

Izobutén oligomerizációja ionfolyadék alapú katalizátorok jelenlétében

Oligomerisation of Isobutene in the Presence of Ionic Liquid Based Catalysts

Oligomerizarea izobutenei în prezența unor catalizatori bazați pe soluții ionice

FEHÉR Csaba¹, KRIVÁN Eszter², SZÁNTI-PINTÉR Eszter¹,
Dr. HANCSÓK Jenő², SKODÁNÉ Dr. FÖLDES Rita¹

¹ Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Szerves Kémia Intézeti Tanszék,
8200 Veszprém, Egyetem u. 10., Magyarország

² Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék,
8200 Veszprém, Egyetem u. 10, Magyarország

ABSTRACT

Brønsted acidic ionic liquids, supported on silica gel, have been used effectively in oligomerisation of isobutene. The supported catalysts could be used several times without loss of activity or change in selectivity. The ratio of the products could be influenced by the proper choice of the ionic liquid component of the catalyst and the reaction temperature.

ÖSSZEFOGLALÓ

Bizonyítottuk, hogy hordozóra rögzített Brønsted sav típusú ionfolyadékok az izobutén oligomerizációjának alkalmas katalizátorai. A rögzített katalizátorok többször felhasználhatók, aktivitásvesztés, vagy a szelektivitás változása nem tapasztalható. A termékarányok jól befolyásolhatók az ionfolyadék és a reakció hőmérsékletének alkalmas megválasztásával.

Kulcsszavak: oligomerizáció, ionfolyadék, szilikagél hordozó, rögzített katalizátor, újrafelhasználhatóság.

1. BEVEZETÉS

A motorhajtóanyagok összetételére és minőségére vonatkozóan egyre szigorodó környezetvédelmi előírások jelennek meg. Az EU jelenlegi szabályozása szerint a motorhajtó anyagok emisszióját, különösen az üvegházhatást okozó gázok kibocsátását csökkenteni kell. Ennek következtében az utóbbi időben előtérbe kerültek a környezetbarát, tisztán égő, heteroatom- és aromásmentes, nagy normál és izoparaffintartalmú keverőkomponensek előállításával kapcsolatos kutatások. Az elmúlt években a könnyű olefinek oligomerizációjának vizsgálata különösen intenzívvé vált. Az oligomerizáció során keletkező C₈ olefineket hidrogénezés után szagtalan és aromásmentes keverőkomponensként benzín adalékolására, a C₁₂ származékokat szintén hidrogénezés után dízelgázolaj adalékolására, vagy JET hajtóanyagokhoz lehet felhasználni. A triizobutén mellett hasznosítható nagy értékű finomvegyszerek kiindulási anyagként is.

Az oligomerizáció savkatalizált reakció, mely Brønsted vagy Lewis savak jelenlétében akár homogén-, akár heterogén fázisban kivitelezhető [1]. Szilárd hordozóra vitt foszforsav tartalmú katalizátorokat az 1930-as évek óta alkalmaznak már [2].

A fő problémát a megfelelő átalakulás és szelektivitás biztosítása okozza, ezért különböző szerkezetű katalizátorokat próbáltak ki e célra: ioncserélő gyantákat [3-6], zeolitokat [7-9], oxid-katalizátorokat [10,11]. A megfelelő szelektivitás elérésre érdekében a katalizátorokat néhány esetben adalékokkal is módosították. Ilyenek például a Lewis savval [12], vagy nikkel komplexekkel módosított zeolitok [13-17].

Homogén fázisban eredményesen alkalmaztak nikkel komplexeket katalizátorként [18, 19]. A homogén katalitikus reakciók nagy hátránya, hogy a katalizátor nehezen nyerhető vissza, és többszöri felhasználása

általában nem lehetséges. Megoldást kínálhat kétfázisú reakciók alkalmazása, ahol a reakció végén a termék és a katalizátor különböző fázisba kerül. Ezt a módszert eredményesen alkalmazták különféle alkének oligomerizációjánál [20], ahol katalizátorként ionos nikkell komplexeket, oldószerként klóraluminát [21-24] vagy hexafluorfoszfát [25] típusú ionfolyadékot használtak. Később kiderült, hogy a klóraluminát típusú ionfolyadékok önmagukban is alkalmasak az oligomerizáció katalizálására [26].

Szintén jó átalakulást és szelektivitást értek el izobutén oligomerizációja során SO_3H funkciós csoportot tartalmazó imidazolium típusú ionfolyadékok mint oldószerek és katalizátorok jelenlétében [27]. A szelektivitást alapvetően befolyásolta az imidazolium kation oldallánca: a rövidebb oldallánc alkalmazása egyértelműen a dimerek képződésének kedvezett.

Bár az ionfolyadékokat mint környezetkímélő oldószereket egyre elterjedtebben alkalmazzák különféle szintézisekben [28], ipari alkalmazásuk kevésbé jellemző. Elválasztásuk és újra felhasználásuk gyakran problémát okoz. A kétfázisú rendszerekhez nagy mennyiségű ionfolyadékot kell használni, melyek ára pillanatnyilag még meglehetősen magas. Megoldást jelenthet az ionfolyadék rögzítése szilárd hordozón [29]. Ekkor nagyobb felületen érintkezhet az ionfolyadék a benne nehezen oldódó apoláris komponensekkel, könnyebben kezelhető, a terméktől való elválasztása egyszerűbb és folyamatos üzemű, átfolyásos reaktorban is könnyen alkalmazható.

A fentiek alapján célul tűztük ki az oligomerizáció katalizálására korábban alkalmasnak talált, SO_3H funkciós csoportot tartalmazó imidazolium típusú ionfolyadékok rögzítését szilárd hordozón, valamint az így kapott katalizátorok tesztelését izobutén oligomerizációja során.

2. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

2.1. Felhasznált anyagok

Az ionfolyadékokat (**IL-1** és **IL-2**) a szakirodalomban leírt módszerek alapján készítettük [30,31]. Rögzítésük a szilikagél hordozón adszorpcióval történt. A szilikagél hordozót (Kieselgel 60 szemcseméret: 0,04-0,063 mm) izzítással (150, 250 vagy 450 °C-on) előkezeltük. Az ionfolyadékot (10 mmol) 25 ml metanolban oldottuk, majd az előkezelt szilikagél (10g) hozzáadása után az elegyet szobahőmérsékleten kevertük 24 órán keresztül. Ezután az oldószert vákuumban eltávolítottuk és a katalizátort vákuumban 60 °C-on egy órán át szárítottuk.

2.2. Izobutén oligomerizációja

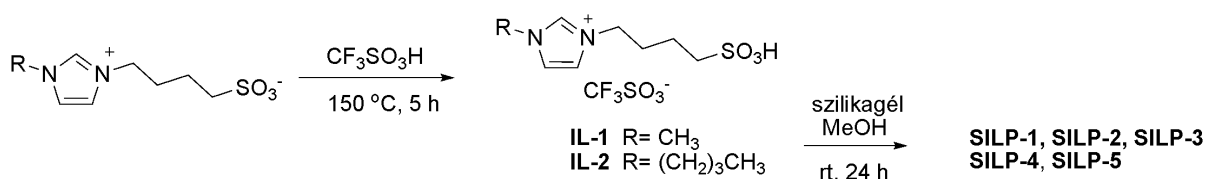
Az oligomerizációt 30 ml-es saválló acél autoklávban végeztük. Az autoklávba bemértük a katalizátort (**IL-1**, **IL-2**: 10 mmol, **SILP-1** —**SILP-5**: 1g). Az autoklávot -15 °C-ra hűtöttük, majd bemértük az izobutént (5 ml). Ezután az autoklávot 20 bar nyomásra töltöttük argon gázzal. A reakcióelegyet 100 °C-on kevertük 5 órán keresztül. Az autoklávot -15°C-ra hűtöttük, a szerves fázist elválasztottuk és gázkromatográfiás módszerrel elemeztük. A rögzített katalizátort 3x5 ml pentánnal mostuk, vákuumban szárítottuk, majd újra felhasználtuk.

2.3. Analitikai módszerek

A reakcióelegyek elemzése Hewlett Packard 4890D típusú gázkromatográfyon, 30 m-es HP-1 kolonnán történt. A GC-MS vizsgálatokat Hewlett Packard 5971A GC-MSD segítségével végeztük.

3. EREDMÉNYEK ÉS KÖVETKEZTETÉSEK

Kétféle Brønsted sav típusú ionfolyadékot készítettünk és rögzítettük őket hőkezelt szilikagél hordozón (1. ábra, 1. táblázat).



1. ábra

Ionfolyadékok előállítása és hordozóhoz rögzítése

Katalizátor	Ionfolyadék	Szilikagél előkezelés hőmérséklete [°C]
SILP-1	IL-1	150
SILP-2	IL-1	250
SILP-3	IL-1	450
SILP-4	IL-2	150
SILP-5	IL-2	250

Első lépésként összehasonlítottuk az ionfolyadékok és a rögzített katalizátorok aktivitását és szelektivitását (2. táblázat). A konverziót és a termékösszetételt gázkromatográfiás méréssel határoztuk meg.

A szokásos reakciókörülmények között az ionfolyadékok jó átalakulást biztosítottak. A reakció szelektivitása a várakozásnak megfelelően alakult: a rövidebb oldalláncot tartalmazó ionfolyadék (**IL-1**, 2. táblázat 1. sor) jelenléte a dimerizációnak kedvezett, míg a másik esetben a trimer volt a fő termék (2. sor). Hasonló ionfolyadékok alkalmazásánál korábban Deng és munkatársai azonos eredményre jutottak [27].

Izobutén oligomerizációja ionfolyadékok és rögzített katalizátorok jelenlétében 2. táblázat

Sorszám	Katalizátor	Konv. [%]	TON	TOF[h ⁻¹]	Termék összetétele [%]			
					C ₈	C ₁₂	C ₁₆	C ₂₀
1	IL-1	98	5,6	1,13	75	24	1	-
2	IL-2	99	5,7	1,14	33	60	7	-
3	SILP-1	100	57,5	11,5	19	46	34	1
4	SILP-2	100	57,5	11,5	16	54	29	1
5	SILP-3	100	57,5	11,5	14	60	24	2
6	SILP-4	100	57,5	11,5	32	48	19	1
7	SILP-5	100	57,5	11,5	54	35	10	1

A rögzített katalizátorok (**SILP-1** —**SILP-5**) szintén aktívnak bizonyultak (2. táblázat, 3-7. sor). Minden esetben teljes átalakulást tapasztaltunk annak ellenére, hogy az ionfolyadék/izobutén arány csupán tizede volt a nem rögzített ionfolyadék esetében alkalmazottnak.

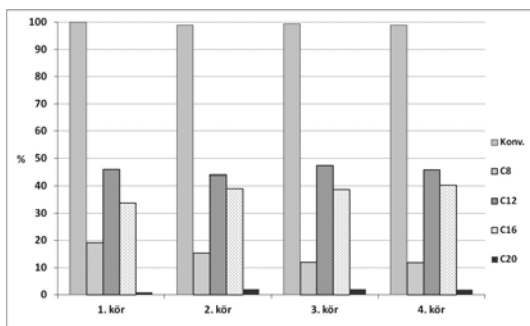
A rögzítés hatására ugyanakkor módosult az oligomerizáció szelektivitása. A metil-imidazol tartalmú katalizátor esetén a fő termékek a trimerek voltak, melyek aránya a szilikagél-előkezelés hőmérsékletének növekedésével kis mértékben nőtt (3-5 sor). Ezzel ellentétben a hosszabb oldalláncot tartalmazó ionfolyadékkal kapott termékegyben csökkent a C₁₂ termékek aránya (6-7. sor).

A továbbiakban vizsgáltuk a katalizátorok többszöri felhasználásának lehetőségét (2-6. ábra). Megállapítottuk, hogy mind az öt katalizátor megőrzi aktivitását négy (**SILP-1** és **SILP-4**), illetve nyolc lépésen (**SILP-2**, **SILP-3** és **SILP-5**) keresztül és nem tapasztalható jelentős változás a szelektivitásban sem.

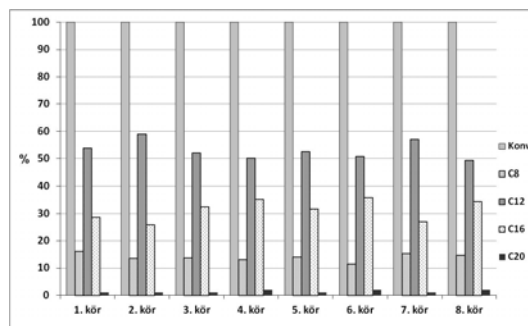
A 150 °C-on hőkezelt szilikagélhez rögzített katalizátorok esetén (**SILP-1** és **SILP-4**) a fő termékek a C₁₂ oligomerek voltak, függetlenül az imidazolium kation oldalláncának hosszától (2. és 5. ábra). A kisebb mennyiségben keletkező termékek tekintetében azonban mutatkozott némi különbség. A **SILP-1** katalizátorral kapott elegyben a C₁₆ termékek a trimerekkel csaknem azonos mennyiségben voltak jelen (2. ábra), míg **SILP-4** jelenlétében a C₈ vegyületek mennyisége meghaladta a tetramerekét (5. ábra).

A szelektivitásban mutatkozó különbség még szembetűnőbb volt a 250 °C-on előkezelte katalizátoroknál. A **SILP-2** jó C₁₂+C₁₆ szelektivitást mutatott (3. ábra), fő terméként itt is a trimerek keletkeztek. A **SILP-5** katalizátor jelenlétében a dimerek 50%-nál nagyobb arányban képződtek, a C₁₆ termékek mennyisége csak 10% körül volt (6. ábra).

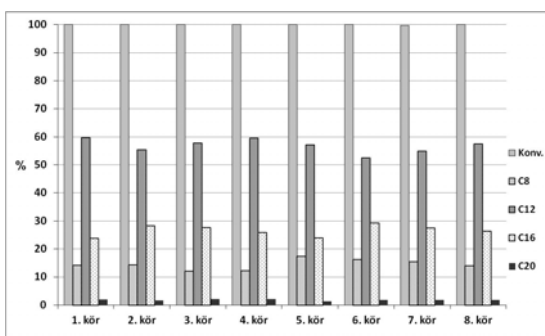
A 250 °C-on (**SILP-2**, 3. ábra) és 450 °C-on előkezelte katalizátorokkal (**SILP-3**, 4. ábra) kapott eredmények között jelentős eltérést nem tapasztaltunk.



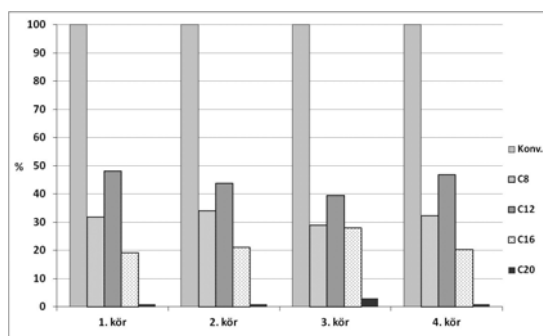
2. ábra
Izobutén oligomerizációja
SILP-1 jelenlétében



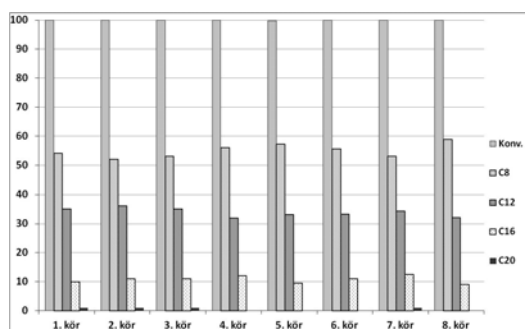
3. ábra
Izobutén oligomerizációja SILP-2 jelenlétében



4. ábra
Izobutén oligomerizációja
SILP-3 jelenlétében

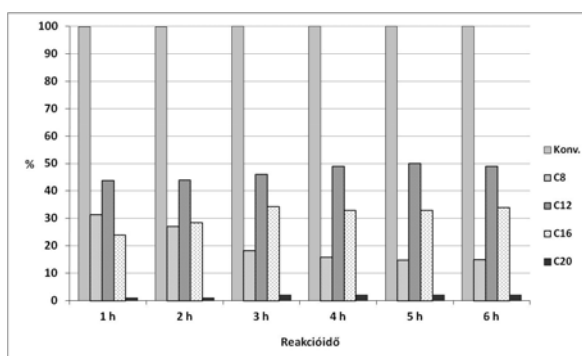


5. ábra
Izobutén oligomerizációja SILP-4 jelenlétében



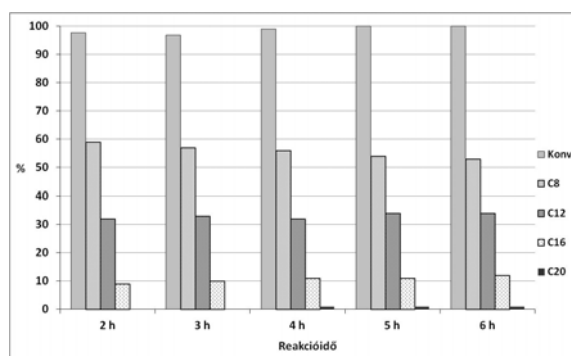
6. ábra
Izobutén oligomerizációja
SILP-5 jelenlétében

Ezután vizsgáltuk a reakciókörülmények (hőmérséklet és reakcióidő) változtatásának hatását az oligomerizációra a rögzített ionfolyadékok jelenlétében. A **SILP-2** katalizátor használatakor már 1 óra után is teljes átalakulást tapasztaltunk ($\text{TOF}=57,5 \text{ h}^{-1}$) (7. ábra). **SILP-5** katalizátor jelenlétében ugyan a konverzió 98% felett volt már 1 óra elteltével is, teljes átalakulást csak 5 óra után kaptunk (8. ábra). Hosszabb reakcióidő alkalmazásakor mindkét esetben változott kissé a reakció szelektivitása a magasabb szénatomszámú oligomerek javára.



7. ábra

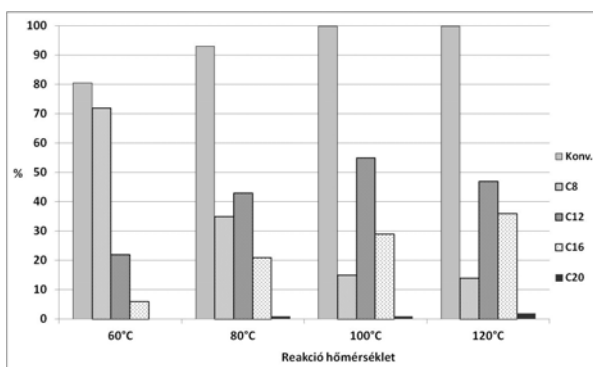
Izobutén oligomerizációja **SILP-2** jelenlétében különböző reakcióidők mellett



8. ábra

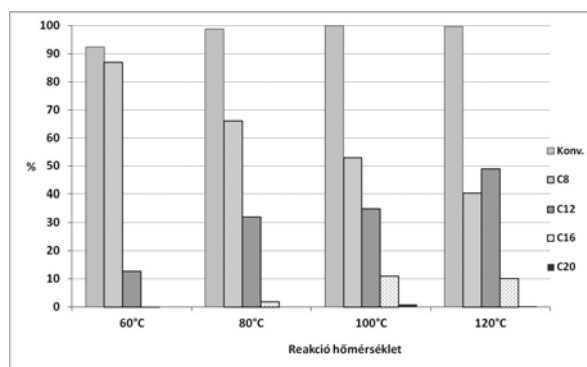
Izobutén oligomerizációja **SILP-5** jelenlétében különböző reakcióidők mellett

A hőmérséklet változtatásának hatását a 9. és 10. ábra mutatja. Mindkét katalizátorral teljes átalakulást sikerült elérnünk 100 °C-on, de a butil-imidazol tartalmú katalizátorral már 60 °C-on is 90% felett volt a konverzió. Ezen a hőfokon mindkét esetben jó C₈ szelektivitást tapasztaltunk. A hőmérséklet növekedésével a magasabb szénatomszámú oligomerek aránya nőtt.



9. ábra

Izobutén oligomerizációja **SILP-2** jelenlétében különböző hőmérsékleten



10. ábra

Izobutén oligomerizációja **SILP-5** jelenlétében különböző hőmérsékleten

ÖSSZEFOGLALÁS

Az eredmények alapján a szilikagél hordozóhoz rögzített Brønsted sav típusú ionfolyadékok az izobutén oligomerizációjának alkalmas katalizátorai. A rögzítés következtében a katalizátor kezelése lényegesen egyszerűbb, szükséges mennyisége kisebb.

Az oligomerizáció szelektivitását több tényező is befolyásolja: függ az imidzolium kation N-alkil láncának hosszától, a hordozó előkezelésének hőmérsékletétől valamint az oligomerizáció hőmérsékletétől. A reakciókörülmények és a katalizátorok alkalmas megválasztásával juthatunk a kívánt termékekhez. Kiváló C₈ szelektivitás érhető el a **SILP-5** katalizátorral 60 °C-on, míg a **SILP-2** használata 100 °C-on jó eredményeket ad a C₁₂₊ termékek előállításában.

Mindez azt mutatja, hogy e katalizátorok rugalmasan alkalmazhatók a piaci igényeknek megfelelően.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Jelen cikk a TAMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-projekt keretében készült. A projekt a Magyar Állam és az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] G. A. Olah, A. Molnár, Hydrocarbon Chemistry (2nd edition). John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2003, pp. 723.
- [2] J. H. Coetzee, T. A. Mashap, N. M. Prinsloo, J. D. Rademan, An improved solid phosphoric acid catalyst for alkene oligomerization in a Fischer–Tropsch refinery, *Appl. Catal. A*, 2006, 308, 204-209.
- [3] M. L. Honkela, A. Root, M. Lindblad, A. O. I. Krause, Comparison of ion-exchange resin catalysts in the dimerisation of isobutene, *Appl. Catal. A*, 2005, 295, 216-223.
- [4] J. W. Yoon, S. H. Jhung, J. S. Chang, Trimerization of isobutene over solid acid catalysts: comparison between cation-exchange resin and zeolite catalysts, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, 2008, 29, 339-341.
- [5] K. Hauge, E. Bergene, D. Chen, G. R. Fredriksen, A. Holmen, Oligomerization of isobutene over solid acid catalysts, *Catal. Today*, 2005, 100, 463-466.
- [6] M. Di Girolamo, M. Marchionna, Acidic and basic ion exchange resins for industrial applications, *J. Mol. Catal. A*, 2001, 177, 33-40. (b) R. Alcántara, E. Alcántara, L. Canoira, M. J. Franco, M. Herrera, A. Navarro, Trimerization of isobutene over Amberlyst-15 catalyst, *React. Funct. Polym.* 2000, 45, 19-27.
- [7] M. Golombok, J. D. Bruijn, *Appl. Catal. A*, Catalysts for producing high octane-blending value olefins for gasoline, 2001, 208, 47-53.
- [8] J. W. Yoon, J. H. Lee, J. S. Chang, D. H. Choo, S. J. Lee, S. H. Jhung, Trimerization of isobutene over zeolite catalysts: Remarkable performance over a ferrierite zeolite, *Catal. Commun.* 2007, 8, 967-970.
- [9] M. Bjørgen, K. P. Lillerud, U. Olsbye, S. Bordiga, A. Zecchina, *J. Phys. Chem. B*, 1-butene oligomerization in Brønsted acidic zeolites: Mechanistic insights from low-temperature in situ FTIR spectroscopy, 2004, 108, 7862-7870.
- [10] J. S. Lee, J. W. Yoon, S. B. Halligudi, J. S. Chang, S. H. Jhung, *Appl. Catal. A*, Trimerization of isobutene over WO_x/ZrO_2 catalysts, 2009, 366, 299-303.
- [11] F. Tzompantzi, A. Mantilla, G. Del Angel, J. M. Padilla, J. L. Fernández, J. A. I. Díaz-Góngora, R. Gómez, NiO–W2O3/Al2O3 catalysts for the production of ecological gasoline: Effect of both NiO and the preparation method on the isobutene oligomerization selectivity, *Catal. Today*, 2009, 143, 132-136.
- [12] J. W. Yoon, J. S. Lee, S. H. Jhung, K. Y. Lee, J. S. Chang, Oligomerization of isobutene over aluminum chloride-loaded USY zeolite catalysts, *J. Porous Mater.*, 2009, 16, 631-634.
- [13] B. Nkosi, F. T. T. Ng, G. L. Rempel, The oligomerization of 1-butene using NaY zeolite ion-exchanged with different nickel precursor salts, *Appl. Catal. A*, 1997, 161, 153-166.
- [14] A. Brückner, U. Bentrup, H. Zanthoff, D. Maschmeyer, The role of different Ni sites in supported nickel catalysts for butene dimerization under industry-like conditions, *J. Catal.*, 2009, 266, 120-128.
- [15] X. Zhang, J. Zhong, J. Wang, L. Zhang, J. Gao, A. Liu, Catalytic performance and characterization of Ni-doped HZSM-5 catalysts for selective trimerization of n-butene, *Fuel Proc. Techn.*, 2009, 90, 863-870.
- [16] J. K. Jeon, S. K. Park, Y. K. Park, Effects of phosphorous promoters on catalytic performance for oligomerization of butene over Ni-based catalysts, *Catal. Today*, 2004, 93-95, 467-470.
- [17] G. G. Podrebarac, F. T. T. Ng, G. L. Rempel, The effect of butadiene and reaction conditions on the dimerization of 1-butene over NiY zeolite, *Appl. Catal. A*, 1996, 147, 159-173.
- [18] G. A. Foulds, A. M. A. Bennet, M. L. Niven, D. A. Thornton, K. J. Cavell, S. Desjardins, E. J. Peacock, Catalytic olefin oligomerization activity of a series of trialkylphosphine and triphenylphosphine derivatives of the nickel (ii) complexes of 4-thioxo-2-pentanoate and 2,4-pentanedithionate, *J. Mol. Catal.* 1994, 87, 117-136.
- [19] K. Nomura, M. Ishino, M. Hazama, G. Suzukamo, Efficient synthesis of 2,3-dimethylbutenes by dimerization of propylene using nickel-phosphine catalyst in the presence of strong sulfonic acids and/or dialkyl sulfates. Remarkable effect of strong sulfonic acids and/or dialkyl sulfates Oligomerization of isobutene over aluminum chloride-loaded USY zeolite catalysts, *J. Mol. Catal. A*, 1997, 126, L93-L97..
- [20] F. A. Nasirov, F. M. Novruzova, A. M. Aslanbeili, A. G. Azizov, Ionic liquids in catalytic processes of transformation of olefins and dienes, *Petroleum Chemistry*, 2007, 47, 309-348.
- [21] Y. Chauvin, H. Olivier, C.N. Wyrvalski, L.C. Simon, R.F. de Souza, Oligomerization of n-butenes catalyzed by nickel complexes dissolved in organochloroaluminate ionic liquids, *J. Catal.* 1997, 165, 275-278.
- [22] D. Thiele, R. F. de Souza, The role of aluminum species in biphasic butene dimerization catalyzed by nickel complexes, *J. Mol. Catal. A*, 2007, 264, 293-298.
- [23] M. Eichmann, W. Keim, M. Haumann, B. U. Melcher, P. Wasserscheid, Nickel catalyzed dimerization of propene in chloroaluminate ionic liquids: Detailed kinetic studies in a batch reactor, *J. Mol. Catal. A*, 2009, 314, 42-48.

- [24] K. M. Song, H. Y. Gao, F. S. Liu, J. Pan, L. H. Guo, S. B. Zai, Q. Wu, Ionic liquid-supported bis-(salicylaldimine) nickel complexes: Robust and recyclable catalysts for ethylene oligomerization in biphasic solvent system, *Catal. Lett.*, 2009, 131, 566-573.
- [25] P. Wasserscheid, C. Hilgers, W. Keim, Ionic liquids—weakly-coordinating solvents for the biphasic ethylene oligomerization to α -olefins using cationic Ni-complexes, *J. Mol. Catal. A*, 2004, 214, 83-90.
- [26] A. K. Abdul-Sada, P. W. Ambler, P. K. G. Hodgson, K. R. Seddon, N. J. Stewart, *Ionic Liquids*, WO9521871, 1995 (BP Chemicals Ltd).
- [27] Y. Gu, F. Shi, Y. Deng, SO₃H-functionalized ionic liquid as efficient, green and reusable acidic catalyst system for oligomerization of olefins, *Catal. Comm.*, 2003, 4, 579-601.
- [28] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications, *Appl. Catal. A*, 2010, 373, 1-56.
- [29] A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, P. Wasserscheid, Supported ionic liquids: versatile reaction and separation media *Top. Catal.*, 2006, 40, 91-102.
- [30] K. Funabiki, T. Komeda, Y. Kubota, M. Matsui, *Tetrahedron*, Brønsted acid ionic liquid-catalyzed direct benzylation, allylation and propargylation of 1,3-dicarbonyl compounds with alcohols as well as one-pot synthesis of 4H-chromenes, 2009, 65, 7457-7463
- [31] T. L. T. Bui, W. Korth, S. Aschauer, A. Jess, Alkylation of isobutene with 2-butene using ionic liquid as catalyst, *Green Chem*, 2009, 11, 1961-1967.