

Научная статья
УДК 549.6:547.1:544.4
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.012

ВЛИЯНИЕ МЕЖСЛОЕВОГО КАТИОНА В СТРУКТУРЕ ТИТАНОСИЛИКАТА АМ-4 НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В СИНТЕЗЕ 1-МЕТОКСИ-2-ПРОПАНОЛА ИЗ МЕТАНОЛА И ПРОПИЛЕНОКСИДА

**Иван Андреевич Лукоянов¹, Галина Олеговна Калашникова²,
Мария Николаевна Тимофеева³, Валентина Николаевна Панченко⁴**

^{1, 3, 4}Федеральный исследовательский центр «Институт катализа имени Г. К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук», Новосибирск, Россия

^{1, 2}Центр наноматериаловедения Федерального исследовательского центра «Кольский научный
центр Российской академии наук», Апатиты, Россия

¹lukoyanov@catalysis.ru

²galka27_89@mail.ru

³timofeeva@catalysis.ru

⁴panchenko@catalysis.ru

Аннотация

Приведены результаты влияния замещения Na в каркасном титаносиликате (АМ-4) с выраженным слоистым мотивом кристаллической структуры на катионы Li⁺, Zn²⁺, Cs⁺, Sr²⁺, Rb⁺ на каталитические свойства в синтезе 1-метокси-2-пропанола из метанола и пропиленоксида в условиях СВЧ-нагрева. Методами рентгенофазового анализа и спектральными методами (ИКС, ЭСДО) показано, что замещение катиона Na не влияет на структурные характеристики. Обнаружена связь между активностью в реакции получения 1-метокси-2-пропанола и основностью катализатора. Наибольшей активностью обладает Cs-АМ-4.

Ключевые слова:

каркасный титаносиликат АМ-4, 1-метокси-2-пропанол, пропилен оксид, метанол

Благодарности:

работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН «ФИЦ «Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН»» FWUR-2024-0035 и государственного задания ЦНМ ФИЦ КНЦ РАН FMEZ 2025-0051.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FWUR-2024-0035 и № FMEZ 2025-0051.

Для цитирования:

Влияние межслоевого катиона в структуре титаносиликата АМ-4 на каталитические свойства в синтезе 1-метокси-2-пропанола из метанола и пропиленоксида / И. А. Лукоянов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 72–75. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.012.

Original article

EFFECT OF THE INTERLAYER CATION IN THE AM-4 TITANOSILICATE STRUCTURE ON CATALYTIC PROPERTIES IN THE SYNTHESIS OF 1-METHOXY-2-PROPANOL FROM METHANOL AND PROPYLENE OXIDE

Ivan A. Lukoyanov¹, Galina O. Kalashnikova², Maria N. Timofeeva³, Valentina N. Panchenko⁴

^{1, 3, 4}Boraskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

^{1, 2}Center for Nanomaterials Science, Kola Science Center RAS, Apatity, Russia

¹lukoyanov@catalysis.ru

²galka27_89@mail.ru

³timofeeva@catalysis.ru

⁴panchenko@catalysis.ru

Abstract

This study investigates the effects of Na⁺ substitution with Li⁺, Zn²⁺, Cs⁺, Sr²⁺, and Rb⁺ cations in layered framework titanosilicate AM-4 on its catalytic performance in microwave-assisted synthesis of 1-methoxy-2-propanol from methanol and propylene oxide. Structural characterization by XRD and spectroscopy (IR, EPR) confirmed the preservation of the framework upon cation exchange. The catalytic activity was found to correlate with material basicity, with Cs-AM-4 demonstrating superior performance.

Keywords:

framework titanosilicate AM-4, 1-methoxy-2-propanol, propylene oxide, methanol

Acknowledgments:

This work was carried out within the state assignment of the Boreskov Institute of Catalysis SB RAS (FWUR-2024-0035) and the state assignment of the Center for Nanomaterials Science, Kola Science Center RAS (FMEZ 2025-0051).

Funding:

State research assignments No. FWUR-2024-0035 and No. FMEZ 2025-0051.

For citation:

Effect of the interlayer cation in the AM-4 titanosilicate structure on catalytic properties in the synthesis of 1-methoxy-2-propanol from methanol and propylene oxide / I. A. Lukoyanov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 72–75. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.012.

Введение

1-метокси-2-пропанол (II) представляет собой важное соединение класса метиловых эфиров пропиленгликоля, которое широко применяется в химической промышленности в качестве универсального растворителя для лакокрасочных материалов, клеевых составов и печатных красок, а также как промежуточный продукт для синтеза различных органических соединений [1]. Его промышленное значение обусловлено существенно более низкой токсичностью и уменьшенным воздействием на окружающую среду по сравнению с традиционными растворителями [2].

1-метокси-2-пропанол получают путем каталитического алкоголиза пропиленоксида метанолом в присутствии гомогенных основных катализаторов (NaOH, Na₂CO₃ и др.) (рис. 1), для которых характерны ряд существенных ограничений, включая низкую селективность процесса, образование значительного количества побочного продукта — 2-метокси-1-пропанола (I) — и сложность отделения продукта (II) от реакционной массы. В связи с этим особый интерес представляет поиск альтернативных гетерогенных каталитических систем, способных обеспечить высокую эффективность синтеза целевого продукта.

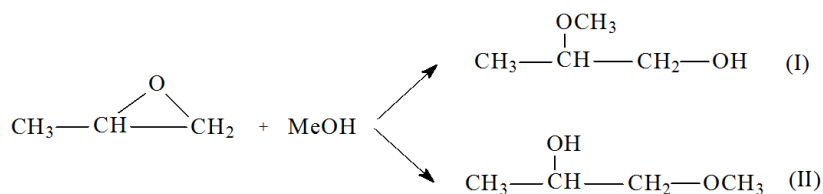


Рис. 1. Реакция между пропиленоксидом с метанолом

Ранее нами была показана возможность использования каркасного титансиликата (AM-4) с выраженным слоистым мотивом кристаллической структуры, синтетического Na-аналога минералов семейства линтисита в качестве гетерогенного катализатора для данной реакции [3]. Было показано, что активность реакции зависит от основности AM-4, обработанного 0,0625–0,25 М HNO₃. С увеличением основности наблюдается рост активности катализатора. В данной работе предложен новый способ формирования основных центров на поверхности AM-4 путем замещения катионов Na.

Целью данной работы являлось исследование влияния замещения катиона Na на Li⁺, Zn²⁺, Cs⁺, Sr²⁺, Rb⁺ на физико-химические и каталитические свойства AM-4.

Результаты

Пропитками водными растворами LiCl, CsCl, RbCl, ZnSO₄, SrCl₂ образца Na-AM-4 были получены образцы M-AM-4 (где M = Li, Zn, Cs, Sr, Rb), которые были изучены комплексом физико-химических методов (РФА, ИКС, ЭСДО). Физико-химические исследования показали, что замена катионов Na⁺ не вызывает изменений параметров кристаллической решетки.

Каталитические свойства M-AM-4 образцов изучали в реакции синтеза (II) при мольном отношении MeOH/PO, равном ≈ 8, 2,8 мас. % катализатора (в расчете на массу PO) при 90 °С в течение 4 ч с использованием СВЧ-системы “PreeKem Nova 2S”. Согласно полученным данным, в присутствии всех изученных материалов селективность реакции по (II) не зависела от природы обменного катиона и составляла 88–92 %.

Природа обменного катиона влияла на каталитическую активность A_M (ммоль/ммоль), которая рассчитывалась по формуле (1).

$$A_M = (\Delta PO) / M_{\text{количество}}, \quad (1)$$

где ΔPO — количество превращенного РО (ммоль); $M_{\text{количество}}$ — содержание обменного катиона (ммоль). Полученные данные показывают, что величина A_M снижается в рядах:

для M^+ : Cs-AM-4 > Rb-AM-4 > Na-AM-4 > Li-AM-4;

для M^{2+} : Sr-AM-4 > Zn-AM-4.

Стоит отметить, что данные ряды коррелируют с изменением ионного радиуса катиона (рис. 2).

Известно [3], что активности образцов AM-4 обусловлены изменением кислотно-основных характеристик катионов. Для количественной оценки этих свойств образцов M-AM-4 была использована шкала электроотрицательности катионов по Полингу (χ_i). Как видно из рис. 2, Б, увеличение электроотрицательности катионов (χ_i) приводит к снижению каталитической активности (A_M).

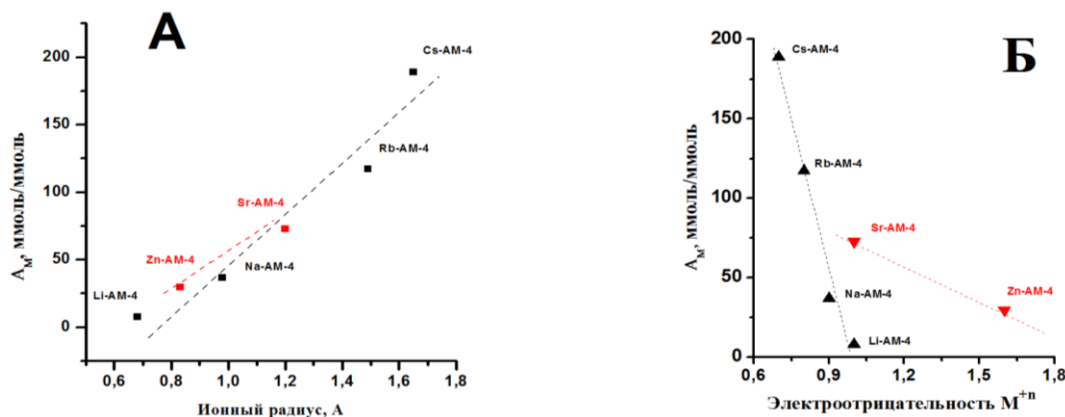


Рис. 2. Корреляция между ионным радиусом обменного катиона M^+ , M^{2+} и активностью образцов M-AM-4 (А); электроотрицательностью обменного катиона и активностью образцов M-AM-4 (Б)

Согласно данным ИК-спектроскопии основность образцов, измеренная с применением $CDCl_3$ в качестве молекулы зонда, уменьшается в следующей последовательности:

Cs-AM-4 (914 кДж/моль) > Rb-AM-4 (891 кДж/моль) > Na-AM-4 (864 кДж/моль);

Sr-AM-4 (893 кДж/моль) > Zn-AM-4 (890 кДж/моль).

Изменение силы основных центров коррелируют с изменением активности образцов M-AM-4.

Выводы

Проведенные исследования показали, что замещение обменных катионов Na в AM-4 на катионы Li^+ , Zn^{2+} , Cs^+ , Sr^{2+} , Rb^+ не влияет на структурные характеристики образцов и приводит к образованию поверхностных сильных основных центров. Каталитические свойства M-AM-4 в реакции получения (II) зависят от силы основных центров. С увеличением силы основных центров активность катализаторов M-AM-4 возрастает.

Список источников

1. Chen S., Liu R., Li Y., Zhang R., Zhao C., Tang H., Zhang S. Relationship of basicity and hydrogen bond properties of ionic liquids with its catalytic performance: Application to synthesis of propylene glycol methyl ether // Catal. Commun. 2017. V. 96. P. 69–73.

2. Timofeeva M. N., Panchenko V. N., Matrosova M. M., Andreev A. S., Tsybulya S. V., Gil A., Vicente M. A. Factors affecting the catalytic performance of Zr, Al-pillared clays in the synthesis of propylene glycol methyl ether // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53, No. 35. P. 13565–13574.
3. Timofeeva M. N., Kurchenko J. V., Kalashnikova G. O., Panchenko V. N., Nikolaev A. I., Gil A. A layered titanosilicate AM-4 as a novel catalyst for the synthesis of 1-methoxy-2-propanol from propylene oxide and methanol // *Appl. Catal. A: Gen.* 2019. V. 587. P. 117240.

References

1. Chen S., Liu R., Li Y., Zhang R., Zhao C., Tang H., Zhang S. Relationship of basicity and hydrogen bond properties of ionic liquids with its catalytic performance: Application to synthesis of propylene glycol methyl ether. *Catal. Commun.*, 2017, vol. 96, pp. 69–73.
2. Timofeeva M. N., Panchenko V. N., Matrosova M. M., Andreev A. S., Tsybulya S. V., Gil A., Vicente M. A. Factors affecting the catalytic performance of Zr, Al-pillared clays in the synthesis of propylene glycol methyl ether. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, vol. 53, no. 35, pp. 13565–13574.
3. Timofeeva M. N., Kurchenko J. V., Kalashnikova G. O., Panchenko V. N., Nikolaev A. I., Gil A. A layered titanosilicate AM-4 as a novel catalyst for the synthesis of 1-methoxy-2-propanol from propylene oxide and methanol. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2019, vol. 587, p. 117240.

Информация об авторах

И. А. Лукоянов — кандидат химических наук, научный сотрудник;
Г. О. Калашникова — кандидат технических наук, заведующая лабораторией;
М. Н. Тимофеева — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник;
В. Н. Панченко — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

I. A. Lukoyanov — PhD (Chemistry), Researcher;
G. O. Kalashnikova — PhD (Engineering), Head of the Laboratory;
M. N. Timofeeva — DSc (Chemistry), Leading Researcher;
V. N. Panchenko — PhD (Chemistry), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 01.07.2025; одобрена после рецензирования 22.07.2025; принята к публикации 05.08.2025.
The article was submitted 01.07.2025; approved after reviewing 22.07.2025; accepted for publication 05.08.2025.