

УДК 544.473;544.478.4;544.478.02

ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА НА РЕКРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ MFI

© 2015 г. Е. Е. Князева^{1,2}, С. В. Коннов², А. А. Тихонова¹,
О. А. Пономарева^{1,2}, И. И. Иванова^{1,2}

¹Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: eknyaseva62@mail.ru

Поступила в редакцию 05.06.2015 г.

Исследованы текстурные, кислотные и каталитические свойства микро-мезопористых материалов на основе цеолита MFI, синтезированных методом рекристаллизации. Показано, что рекристаллизация не влияет на химический состав образцов, но приводит к изменению их пористой структуры и кислотных свойств. В реакции диспропорционирования толуола все полученные материалы продемонстрировали стабильную активность. В присутствии микро-мезопористых материалов, полученных рекристаллизацией в мягких условиях, конверсия толуола увеличивается более чем в три раза по сравнению с исходным цеолитом MFI и достигает 33 мас. %. Различия в текстурных и кислотных свойствах образцов не влияют на состав продуктов диспропорционирования толуола. Предполагается, что рост каталитической активности рекристаллизованных цеолитов MFI связан как с наличием транспортных мезопор, так и с увеличением доступности сильных кислотных центров.

Ключевые слова: микро-мезопористые материалы, рекристаллизованные цеолиты, пористая структура, кислотные свойства, диспропорционирование толуола.

DOI: 10.7868/S0028242115060143

Практическая значимость важнейших ароматических интермедиатов современных процессов нефтехимии и органического синтеза бензола, толуола и ксилолов (БТК) обуславливает интерес исследователей к вопросам их получения и использования. Основными источниками БТК являются процессы каталитического риформинга и пиролиза нефти. Соотношение бензола, толуола и ксилолов, образующихся в этих процессах, в среднем составляет 32 : 36 : 32 [1]. Но толуол не находит эквивалентного бензолу и ксилолам рынка сбыта, в связи с чем актуальной задачей становится его дальнейшая переработка. Основными процессами переработки толуола являются его диспропорционирование с образованием бензола и ксилолов, трансалкилирование с полиалкилароматическими соединениями с образованием диалкилзамещенных бензолов и гидродеалкилирование с образованием бензола и метана. Согласно [1], доля процесса диспропорционирования постоянно растет.

Диспропорционирование толуола протекает с участием кислотных катализаторов, в том числе на основе $AlCl_3$ и $HFBF_3$. Однако разработка современных высокоэффективных технологий этого процесса связана с использованием в качестве катализаторов цеолитов, в том числе FAU, MOR, MFI, MWW и др. [14]. В присутствии цеолитных

катализаторов суммарная селективность образования бензола и ксилолов достигает 91.1–92.5% [1]. Мольное соотношение бензола и смеси ксилолов, образующихся в ходе реакции, близко к единице, состав смеси ксилолов обычно близок к равновесному. Регулирование состава смеси ксилолов для преимущественного образования наиболее ценного пара-изомера проводится пассивированием внешней поверхности цеолитных кристаллов. В результате пассивирования закоксовыванием [1] или модификацией внешней поверхности кристалла SiO_2 [46] и MgO [1], уменьшается размер входного окна цеолита, что приводит к увеличению пара-селективности, одновременно подавляются побочные реакции, что положительно влияет на селективность процесса.

Как показано [7, 8], активность цеолитных катализаторов реакции диспропорционирования толуола может быть увеличена почти в два раза за счет создания мезопор в цеолитном кристалле. Микро-мезопористые цеолитные катализаторы были получены при проведении синтеза цеолита MFI в присутствии наноразмерных углеродных сфер Carbon Black Pearls CBP 2000 [7] и в ходе десилилирования цеолита MCM-22 раствором NaOH [8]. По мнению авторов, наблюдаемый рост активности катализаторов связан со снятием диффузион-

ных ограничений при перемещении толуола и продуктов реакции по цеолитному кристаллу в результате образования транспортных мезопор.

Кроме названных выше способов получения микро-мезопористых цеолитных катализаторов, эффективным оказывается метод рекристаллизации цеолитов [9]. Данный метод позволяет получить три типа материалов: мезоструктурированные цеолиты (RZEO-1), микро-мезопористые наноконпозиты (RZEO-2) и мезопористые материалы с цеолитными фрагментами в стенках (RZEO-3). Суть метода рекристаллизации состоит в частичной или полной деструкции цеолита с последующей сборкой образующихся фрагментов. Данный метод является универсальным для широкого диапазона цеолитных структур и составов и позволяет направленно регулировать структурные, текстурные и кислотные свойства цеолитных материалов и создавать на их основе высокоэффективные катализаторы [9].

В настоящей работе изучено влияние рекристаллизации на физико-химические свойства цеолита MFI, а также исследованы каталитические свойства рекристаллизованных цеолитов MFI в реакции диспропорционирования толуола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза микро-мезопористых материалов на основе цеолита MFI применяли двухстадийную рекристаллизацию в щелочном растворе, содержащем бромид цетилтриметиламмония (ЦТМАБ). В качестве исходного цеолита был использован цеолит со структурой MFI производства компании Zeolyst (США, лот СВВ8014). Процедура рекристаллизации включала две последовательные автоклавные обработки цеолита в щелочном растворе, содержащем 14 мас.%. ЦТМАБ. Для получения образцов RMFI-1, RMFI-2 и RMFI-3 использовали 0.75, 1.5 и 2.5 М растворы NaOH соответственно. Первая обработка проводилась при 110°C в течение 24 ч, щелочную суспензию цеолита охлаждали до комнатной температуры, pH суспензии понижали до 8 раствором 2 М HCl и проводили повторную гидротермальную обработку при 110°C в течение 24 ч. Полученные образцы отмывали от избытка ЦТМАБ, высушивали при 100°C в течение 12 ч, прокаливали при 550°C в течение 16 ч. Для изучения кислотных и каталитических свойств образцы переводили в NH₄-форму трехкратным ионным обменом в 0.1 М растворе NH₄NO₃ (температура 50°C, длительность одного цикла обмена 3 ч) с последующим прокаливанием при 500°C в течение 6 ч.

Химический состав образцов определяли методами пламенной фотометрии и атомной абсорбции. Для этого образцы обрабатывали в платиновой чашке концентрированными H₂SO₄ и HF до полного удаления SiO₂ с последующим упариванием.

Остаток растворяли в 1 М растворе HCl, в полученном растворе определяли содержание натрия (на пламенном фотометре ФПА) и алюминия (на атомно-абсорбционном спектрофотометре Hitachi 180.80).

ИК-спектры образцов регистрировали с использованием ИК-спектрометра Nicolet Protégé 408 в области частот 400–1400 см⁻¹. Перед записью спектра навеску 1 мг образца смешивали и прессовали в таблетку с 150 мг KBr. Обработку полученных ИК-спектров проводили с помощью пакета программ OMNIC E.S.P. фирмы Nicolet.

Характеристики пористой структуры образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Регистрацию изотерм проводили по стандартной методике на порометре ASAP 2010 (Micromeritics, США). Предобработка образца перед анализом включала вакуумирование при 350°C в течение 3 ч.

Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии получали на микроскопе "JEOL 3000F" с энергией электронного пучка 300 кэВ. Исследуемые образцы смешивали с эпоксидной смолой. После застывания смолы полученные образцы разрезали на секции и помещали на сетку. После этого сетку с образцом помещали в камеру микроскопа и производили съемку.

Кислотные свойства образцов изучали методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH₃). Эксперименты проводились на анализаторе хемосорбции УСГА-101 производства компании "УНИСИТ" (Россия). В кварцевый трубчатый реактор помещали 0.15–0.20 г образца; стандартная автоматическая предобработка включала последовательные операции прокаливания образца при 500°C в течение 1 ч в токе гелия, насыщения аммиаком при 60°C в течение 15 мин, удаления физически адсорбированного аммиака в токе гелия при 100°C. ТПД NH₃ проводили в токе гелия (30 мл/мин) со скоростью увеличения температуры 8°/мин, выделяющийся аммиак регистрировали детектором по теплопроводности.

Каталитические свойства синтезированных образцов были изучены в реакции диспропорционирования толуола в проточной каталитической установке при температуре 430°C, объемной скорости подачи сырья 3 ч⁻¹, в токе водорода, мольном отношении водород : толуол 5 : 2. Продукты реакции анализировали на хроматографе "Chrom-5" с ПИД с использованием кварцевой капиллярной колонки с нанесенной жидкой фазой "Карбовакс 20 М" (жидкие продукты, газ-носитель азот) или с нанесенной фазой KCl на Al₂O₃ (газообразные продукты). Обработку хроматограмм проводили с помощью компьютерной программы "Ecochrom".

В качестве образца сравнения по методике, аналогичной [11], был получен мезопористый алюмо-

Таблица 1. Условия синтеза и характеристики пористой структуры рекристаллизованных цеолитов MFI

Образец	Условия синтеза		Характеристики пористой структуры			
	C_{NaOH} , моль/л	$[\text{OH}^-]/\text{цеолит}$, ммоль/г	объем пор V , см ³ /г	объем микропор $V_{\text{мик}}$, см ³ /г	$V_{\text{мик}}/V$	диаметр мезопор, нм
MFI	—	—	0.194	0.108	0.56	—
RMFI-1	0.75	4.5	0.246	0.102	0.41	2.7
RMFI-2	1.50	9.0	0.404	0.092	0.23	2.7
RMFI-3	2.50	15.0	0.735	0.029	0.04	2.7

силикат Al-MCM-41 со следующими характеристиками: Si/Al = 41, объем пор 0.91 см³/г, диаметр пор 3 нм, концентрация кислотных центров 50 мкмоль/г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из литературных данных известно, что условия щелочной деструкции на первом этапе процедуры рекристаллизации цеолитов являются ключевыми факторами, обеспечивающими образование таких групп микро-мезопористых материалов, как мезоструктурированные цеолиты (RZEO-1), микро-мезопористые наноконкомпозиты (RZEO-2) и мезопористые материалы с цеолитными фрагментами (RZEO-3). Как показывают величины отношений $[\text{OH}^-]/\text{цеолит}$ (табл. 1), образцы RMFI-1, RMFI-2 и RMFI-3 получены в условиях, соответствующих литературным данным [9].

ИК-спектры образцов, представленные на рис. 1, подтверждают сохранение цеолитной природы в полученных материалах. Интенсивность полосы поглощения 550 см⁻¹, являющейся основ-

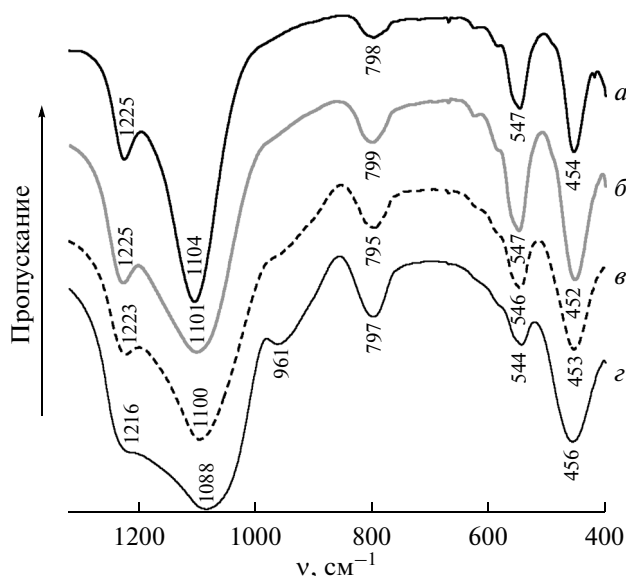


Рис. 1. ИК-спектры образцов: *a* – исходный цеолит MFI, *b* – RMFI-1, *c* – RMFI-2, *d* – RMFI-3.

ной характеристической полосой цеолита MFI и относящейся к колебаниям sdвоенных пятичленных колец в его структуре, в спектре образца RMFI-1 растет по сравнению с исходным цеолитом, а затем уменьшается у образцов RMFI-2 и RMFI-3, что коррелирует с содержанием микропористой цеолитной фазы в образцах, оцениваемым по отношению $V_{\text{мик}}/V$ (табл. 1). Аналогичный рост интенсивности структурно-чувствительных полос поглощения, описанный для материалов типа RZEO-1, где ZEO BEA, MOR и FER, авторы [9] связывали с вымыванием микропримесей аморфной фазы из цеолитных кристаллов. Наличие интенсивной полосы 961 см⁻¹ в спектре образца RMFI-3 указывает на присутствие в этом образце значительных количеств аморфной фазы, составляющей основу стенок мезопор материала со структурой MCM-41, образующегося в ходе рекристаллизации. Рост концентрации щелочного раствора, используемого для рекристаллизации цеолита MFI, приводил к увеличению степени деструкции исходного цеолита и обуславливал заметные различия в пористой структуре рекристаллизованных образцов (рис. 2, табл. 1). Изотерма низкотемпературной адсорбции азота исходного образца MFI относится к изотермам I типа по номенклатуре ИЮПАК. Изменения в пористой структуре образца RMFI-1 по сравнению с исходным образцом фиксируются по изменению наклона изотермы и наличию гистерезиса (рис. 2). Присутствие и положение скачков на изотермах образцов RMFI-2 и RMFI-3 указывает на образование мезопор диаметром около 2.7 нм. Увеличение глубины рекристаллизации в ряду MFI < RMFI-1 < RMFI-2 < RMFI-3 сопровождалось ростом объема пор V за счет образующейся мезопористой фазы и уменьшением объема микропор $V_{\text{мик}}$; доля микропор в образцах $V_{\text{мик}}/V$ при этом уменьшалась.

Анализ химического состава образцов (табл. 2) показал, что рекристаллизация практически не влияла на отношение Si/Al. В то же время концентрация кислотных центров $a_0(\text{NH}_3)$ в образцах, определенная с использованием ТПД NH_3 , уменьшалась с ростом степени рекристаллизации (табл. 2). Такое несоответствие с брутто-формулой микро-мезопористых материалов связано с

тем, что часть алюминия в результате рекристаллизации оказывается в материале стенок мезопор и становится недоступной для молекул аммиака.

На спектрах ТПД NH_3 (рис. 3) присутствуют два выраженных максимума, свидетельствующих о наличии слабых (с максимумом термодесорбции около 180°C) и сильных (с максимумом термодесорбции около 350°C) кислотных центров, доли которых в спектрах образцов близки и составляют $0.35\text{--}0.43$ и $0.57\text{--}0.65$ соответственно (табл. 2). Положение максимумов на кривых ТПД NH_3 с увеличением глубины рекристаллизации смещается: для пика, соответствующего слабым кислотным центрам, в сторону более высоких температур, а для пика, соответствующего сильным центрам, в сторону более низких температур (рис. 3, табл. 2). Наблюдаемые смещения максимумов, а также уширение пиков на кривых для образцов RMFI-2 и RMFI-3 могут свидетельствовать о том, что рекристаллизация приводит не только к количественным, но и качественным изменениям кислотных свойств образцов. Аналогичные процессы наблюдали авторы [12] для рекристаллизованных цеолитов BEA. Согласно [9], это может быть связано с частичной деструкцией локального окружения атомов алюминия и кремния, происходящей в ходе щелочной обработки на начальном этапе рекристаллизации цеолита.

Результаты каталитических испытаний рекристаллизованных цеолитов MFI в реакции диспропорционирования толуола приведены на рис. 4 и в табл. 3. Основными продуктами реакции на всех катализаторах были бензол и смесь ксилолов, протекание побочных реакций приводило к образованию полиалкил (триметил- и тетраметил-) бензолов. Как показывают зависимости конверсии толуола от времени реакции (рис. 4), образцы работали стабильно в течение всего времени проведения эксперимента; активность катализаторов увеличивалась в ряду $\text{MFI} \approx \text{RMFI-3} < \text{RMFI-2} < \text{RMFI-1}$.

В выбранных условиях каталитического эксперимента исходный цеолит MFI показал очень низкую конверсию толуола (около 10%), что, по-

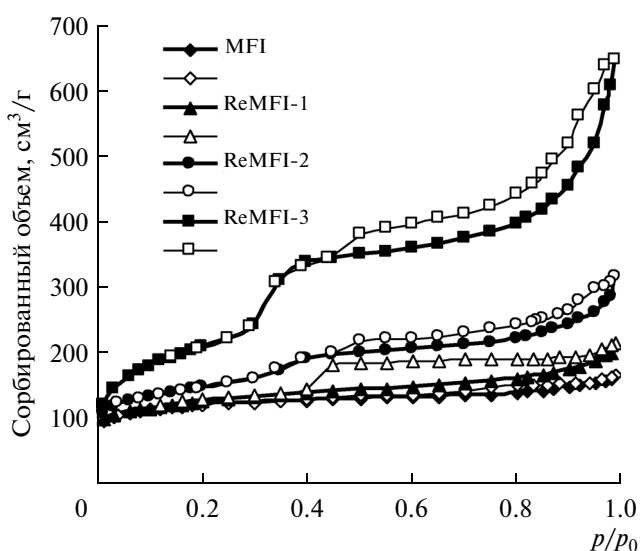


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота исходного и рекристаллизованных образцов; заполненные символы – адсорбция, незаполненные символы – десорбция.

видимому, связано с низкой доступностью кислотных центров в порах цеолита, имеющих размеры, близкие к размерам молекул реагента.

Образец RMFI-1, полученный рекристаллизацией в мягких условиях, по активности превосходил исходный цеолит MFI более чем в три раза, конверсия толуола на нем составила до 33%. Можно предположить, что высокая активность образцов RMFI-1 и RMFI-2 связана с увеличением доступности кислотных центров для реагирующих молекул: как показано в [9], для материалов RZEO-1 и RZEO-2 характерно резкое возрастание доступности брэнстедовских центров, оцениваемой по адсорбции объемных молекул-зондов.

Интересно отметить, что активность образца RMFI-3 идентична активности исходного цеолита MFI, хотя концентрация кислотных центров в нем в два раза меньше (табл. 2). Активность образца сравнения – мезопористого алюмосилика-

Таблица 2. Химический состав и кислотные свойства рекристаллизованных цеолитов MFI

Образец	Химический состав		Кислотные свойства				
	Si/Al	C_{Al} , мкмоль/г	$a_0(\text{NH}_3)$, мкмоль/г	$\alpha_{\text{сл}}^{\text{a}}$	$\alpha_{\text{ср}}^{\text{б}}$	$T_{\text{сл}}^{\text{в}}$	$T_{\text{ср}}^{\text{г}}$
MFI	36	450	350	0.35	0.65	190	390
RMFI-1	40	410	265	0.38	0.62	190	390
RMFI-2	39	420	260	0.43	0.57	200	370
RMFI-3	38	430	175	0.40	0.60	210	300

а, б – соответственно доли слабых и сильных кислотных центров по данным ТПД NH_3 ,

в, г – температурные максимумы, соответствующие слабым и сильным кислотным центрам на спектрах ТПД NH_3 .

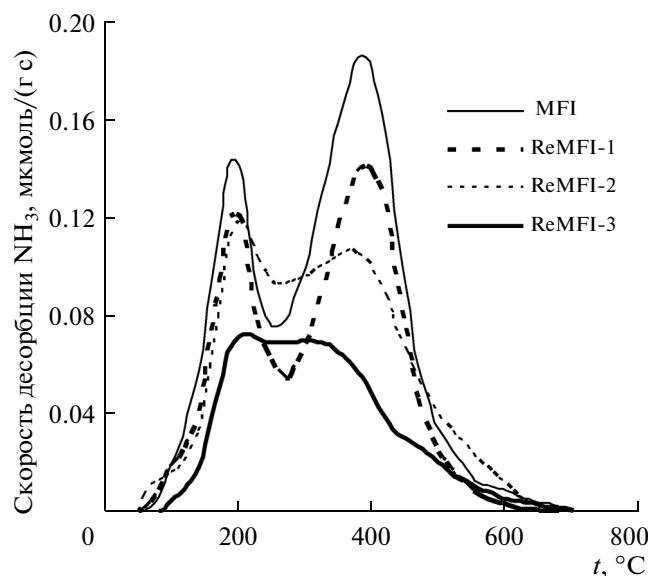


Рис. 3. Спектры термопрограммированной десорбции аммиака исходного и рекристаллизованных образцов.

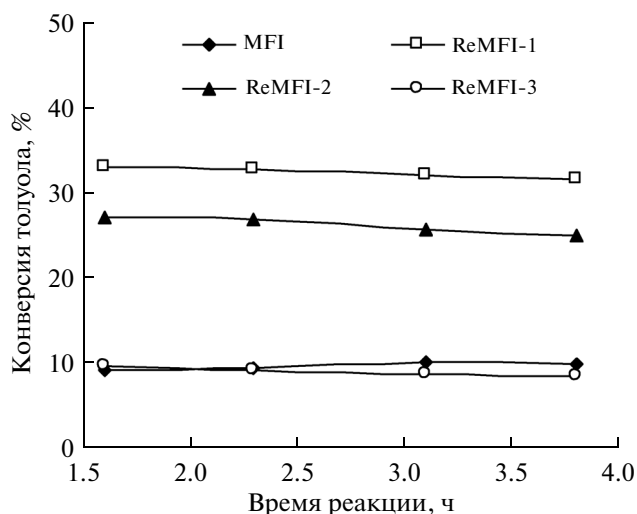


Рис. 4. Зависимости активности катализаторов от времени реакции.

та Al-MCM-41 (обладающего развитой пористой структурой, но низкой концентрацией кислотных центров) в аналогичных условиях оказалась гораздо ниже, чем у цеолита MFI и рекристаллизованных материалов: конверсия толуола на этом образце не превысила 2%. Вероятно, наличие только большого количества кислотных центров у образца MFI или только транспортных мезопор у образцов RMFI-3 и Al-MCM-41 не является достаточным условием для обеспечения высокой каталитической активности в реакции диспропорционирования толуола.

Различия в текстуре и кислотных свойствах образцов не повлияли на состав продуктов превращения толуола. Как следует из представленных в табл. 3 данных, в выбранных условиях превращения основными продуктами реакции являлись бензол и смесь ксилолов. Все образцы продемонстрировали очень близкий состав продуктов превращения и одинаковый состав смеси изомеров ксилолов, который соответствовал термодинамически равновесному. Низкое содержание побочных продуктов (полиалкилбензолов) свидетельствует о том, что реакция протекала, главным обра-

Таблица 3. Селективности образования и выходы продуктов диспропорционирования толуола в присутствии рекристаллизованных цеолитов MFI

	MFI	RMFI-1	RMFI-2	RMFI-3
Конверсия, %	9.2	33.1	27.2	9.8
Селективность, мас. %				
<C ₆	0.5	0.5	1.1	0.5
Бензол	50.5	50.3	48.7	50.0
o-Ксилол	11.5	11.4	11.2	11.4
m-Ксилол	25.3	23.8	24.9	25.3
n-Ксилол	11.2	10.7	10.9	11.1
Полиалкилбензолы	1.0	3.3	3.2	1.7
Состав смеси ксилолов, %				
o-Ксилол	23.9	24.8	23.8	23.8
m-Ксилол	52.7	51.9	53.0	52.9
n-Ксилол	23.4	23.3	23.2	23.3
Выходы смеси ксилолов, мас. %				
Ксилолы	4.4	15.2	12.8	4.7

зом, по пути диспропорционирования толуола. В присутствии наиболее активных образцов RMFI-1 и RMFI-2 селективность образования полиалкилбензолов возросла до 3.3 мас. %. Наблюдаемые различия в активности образцов обусловили различия в выходах ксилолов (табл. 3), наибольший выход — 15.2 мас. % получен на образце RMFI-1.

Полученные результаты указывают на то, что для обеспечения высокой активности материалов в реакции диспропорционирования толуола необходимо как присутствие транспортных пор, так и наличие сильных кислотных центров. Процедура рекристаллизации не повлияла на химический состав образцов, но привела к изменению их пористой структуры и кислотных свойств. В реакции диспропорционирования толуола активность микро-мезопористых материалов RMFI-1 и RMFI-2 более, чем в 3 раза превосходила активность исходного цеолита MFI, при этом состав продуктов диспропорционирования для исходного и рекристаллизованных образцов был практически одинаковым. Полученные результаты позволяют предположить, что рост каталитической активности рекристаллизованных цеолитов MFI связан как с наличием транспортных мезопор, так и с высокой доступностью сильных кислотных центров в этих образцах.

Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00094).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsai T.-Ch., Liu Sh.-B., Wang I. // Appl. Catal. A: General. 1999. V. 181. P. 355.
2. Bhavani A.G., Karthekayen D., Rao A.S., Lingappan N. // Catal. Lett. 2005. V. 103. № 12. P. 89.
3. Baduraig A., Odedairo T., Al-Khattaf S. // Top. Catal. 2010. V. 53. № 1920. P. 1446.
4. Ren X., Liang J., Wang J. // J. Porous Mater. 2006. V. 13. № 3–4. P. 353.
5. Das J., Halgeri A.B. // Catal. Surv. Asia. 2003. V. 7. № 1. P. 3.
6. Das J., Bhat Y., Halgeri A.B. // Ind. Eng. Chem. Res. 1994. V. 33. № 2. P. 246.
7. Musilová Z., Žilková N., Park S.-E., Čejka J. // Top. Catal. 2010. V. 53. № 1920. P. 1457.
8. van Miltenburg A., Pawlesa J., Bouzga A.V., Žilková N., Čejka J., Stocker M. // Top. Catal. 2009. V. 52. № 9. P. 1190.
9. Ivanova I.I., Knyazeva E.E. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 9. P. 3671.
10. Ordonsky V.V., Ivanova I.I., Knyazeva E.E., Yuschenko V.V., Zaikovskii V.I. // J. Catal. 2012. V. 295. P. 207.
11. Meynen V., Cool P., Vansant E.F. // Micropor. Mesopor. Mater. 2009. V. 125. № 3. P. 189.
12. Пономарева О.А., Тимошин С.Е., Монахова Ю.В., Князева Е.Е., Ющенко В.В., Иванова И.И. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 6. С. 438. [Petrol. Chem. 2010. V. 50. № 6. P. 427].