

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ СО СТРУКТУРОЙ MWW В ПРОЦЕССАХ НЕФТЕХИМИИ (ОБЗОР)

© 2017 г. О. А. Пономарева^{1,2,*}, Е. Е. Князева^{1,2}, А. В. Шкуропатов¹, И. И. Иванова^{1,2},
И. М. Герзелиев², С. Н. Хаджиев²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

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

*E-mail: oaponomareva@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 10.11.2017 г.

Цеолит MCM-22 (структурный тип MWW) – перспективный класс молекулярно-ситовых катализаторов с уникальной морфологией, микропористой структурой и физико-химическими свойствами. В обзоре проанализированы результаты работ по синтезу этих материалов. Оценено влияние особенностей структуры на физико-химические и каталитические свойства. Обсуждены результаты исследования их каталитической активности и селективности в процессах нефтехимии.

Ключевые слова: цеолит структуры MWW, синтез, процессы нефтехимии.

DOI: 10.7868/S0028242117060314

MCM-22 (структурный тип MWW), открытый в 1990 г. компанией Mobil, представляет собой синтетический высококремнистый цеолит, характеризующийся большим объемом пор, высокой кислотностью, хорошей гидротермальной стабильностью, а также молекулярно-ситовыми свойствами, обеспечивающими высокую селективность. Благодаря этим свойствам MCM-22 широко используется как гетерогенный катализатор в процессах алкилирования [11–18], ацилирования [19–22], изомеризации и гидроизомеризации [23–26], крекинга [18–28]. В данной работе систематизированы данные по синтезу MCM-22, его структуре, а также результаты по физико-химическим и каталитическим свойствам.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА MWW

Основой для построения кристаллического каркаса цеолита MWW служат суперячейки (рисунки) и шестигранные призмы. Микропористая структура цеолита MWW образована двумя типами пор: первый тип образован системой зигзагообразных каналов, размер которых ограничен десятичными кремнекислородными кольцами и составляет около 0.55 нм, а второй тип связан с полостями размером 0.7×1.8 нм, вход в которые ограничен десятичными кольцами.

Традиционно цеолит MWW получают при температуре 150°C из реакционных систем, приготовленных на основе источника SiO₂ (силиказоль, силикагель, аэросил), алюмината натрия, гидроксида натрия и темплата гексаметиленимина (ГМИ). Отличительными особенностями ре-

акционных смесей, кристаллизующихся в цеолит MWW, являются высокая концентрация темплата (ГМИ/SiO₂ = 0.35–0.6 моль/моль), высокое разбавление (H₂O/SiO₂ = 20–45 моль/моль) и узкие интервалы мольных отношений SiO₂/Al₂O₃ (30–50) и Na₂O/SiO₂ (0.06–0.09) [1–3]. Из таких реакционных смесей формируются цеолиты MWW, в которых мольное отношение SiO₂/Al₂O₃ составляет 20–50. Согласно данным [3–5], для получения цеолитов MWW с высокой кристаллическостью длительность синтеза должна составлять 120–168 ч. Сокращению этого времени до 48–72 ч способствуют такие факторы, как старение реакционной смеси при температуре 25–50°C в течение 0.5–1 ч [1, 6] и использование кристаллических затравок в количестве 0.1–1 мас. % от реакционной смеси [5]. Уменьшение температуры кристаллизации до 135°C в работе [7] привело к росту длительности синтеза до 288 ч.

Сразу после гидротермального синтеза плоские овальные кристаллы цеолита MWW с поперечником 2–5 мкм и толщиной 150–300 нм представляют собой пластинчатые агрегаты наноразмерных слоев толщиной 2.5 нм, разделенных молекулами ГМИ и связанных друг с другом водородными связями между силанольными группами соседних слоев (рисунок). При прокаливании для удаления темплата эти связи разрушаются и за счет формирования силоксановых связей и “сшивания” нанослоев образуется так называемый “жесткий кристалл”. Специфичность морфологии кристаллов цеолита MWW обуславливает высокие

значения поверхности — от 430 до 550 м²/г, при этом внешняя поверхность кристаллов составляет от 60 до 110 м²/г [7–9]. Особенностью кристаллов цеолита MWW является то, что полуполости (типа полусфер размером 0.7 × 0.9 нм) в своем поперечнике 0.7 нм располагаются на внешней поверхности пластины. Кислотные центры цеолита MWW локализованы как в полуполостях, так и в зигзагообразных каналах [10].

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Каталитические свойства цеолита MCM-22 в процессах нефтехимии систематизированы в таблице.

Процессы алкилирования. Активность цеолита MCM-22 изучали в алкилировании бензола этиленом [11, 12] и пропиленом [11, 13, 14], толуола пропиленом [15], толуола метанолом [16], фенола третбутанолом [17], гидрохинона третбутанолом [18]. Особенностью цеолита MCM-22 является его низкая селективность в олигомеризации низших олефинов, что позволяет проводить алкилирование при пониженных отношениях бензола к олефину [15]. Снижение температуры [11], и отношения бензола к пропилену [11] ведут к увеличению селективности образования целевого продукта, рост времени контакта ведет к увеличению конверсии алкилирующего агента [13]. Увеличение количества кислотных центров способствует протеканию вторичных реакций, при алкилировании бензола пропиленом приводит к росту селективности по *n*-пропилбензолу [11, 13].

Авторы [11, 15] считают, что алкилирование ароматических молекул на цеолите MCM-22 протекает на внешней поверхности, на кислотных центрах, расположенных в полуполостях, тогда как олигомеризация олефинов и образование кокса осуществляются внутри синусоидальных каналов и больших полостей соответственно. Диффузия целевых алкилированных продуктов с поверхности цеолита не затруднена, что приводит к стабильной работе катализатора в течение длительного времени. В отличие от них авторы [16] считают, что при алкилировании толуола метанолом и фенола третбутанолом образование *n*-изомера в основном осуществляется в 10-тичленных каналах и в 12-тичленных полостях, расположенных внутри кристалла MCM-22, в которых ограничено формирование полиалкилированных соединений, ведущих к коксообразованию, тогда как неселективное алкилирование протекает на внешней поверхности.

Процессы ацилирования. Каталитические свойства MWW изучали в ацилировании анизолана [19–22] уксусным ангидридом. Анализ работ показывает, что на MCM-22 ацилирование анизолана уксусным ангидридом протекает с селективностью по целевому продукту *n*-метоксиацетофенону 99%. Авторы [21] считают, что ацилирование осуществляется на кислотных центрах, локализо-

ванных в полуполостях на внешней поверхности кристаллов цеолита. Уникальная микропористая структура цеолита MCM-22 с наличием 12-тичленных полостей на поверхности способствует его стабильной работе за счет быстрой десорбции с поверхности крупных молекул предшественников кокса [21].

Изомеризация ксилолов. Исследование изомеризации ксилолов [23–25] на цеолите MCM-22 позволило определить роль всех типов пор в MWW в этом процессе. M. Guisnet с соавт. [24] установили, что в больших суперячейках структуры MWW все изомеры ксилола претерпевают изомеризацию и диспропорционирование с селективностью по процессу изомеризации близкой к 75% для всех изомеров. Десорбция триметилбензолов сильно затруднена сквозь узкие входы в большие полости (4.0 × 5.5 Å), они претерпевают дальнейшие превращения, образуя кокс. В узких синусоидальных каналах осуществляется изомеризация *m*- и *n*-ксилолов с очень низкой скоростью, но с высокой селективностью по *n*- и *m*-изомерам соответственно, *o*-изомер не может проникать или десорбироваться из этих каналов. На внешней поверхности в больших полуполостях с высокой скоростью протекает неселективная изомеризация ксилолов.

Гидроизомеризация *n*-алканов. Гидроизомеризацию *n*-гексана исследовали в работе [26], авторы которой считают, что реакция на Pt-MCM-22 протекает по бифункциональному механизму. Оптимальное содержание платины составляет 0.5 мас. %. Увеличению конверсии способствуют увеличение содержания алюминия в цеолите, температуры реакции, уменьшение парциального давления водорода и времени контакта, тогда как увеличению селективности по продуктам изомеризации способствуют рост содержания алюминия, снижение температуры реакции, увеличение парциального давления водорода и увеличение времени контакта.

Крекинг углеводородов. Каталитические свойства MWW изучали в крекинге кумола [18], 1,3,5-триизопропилбензола (ТИПБ) [18, 19, 27], *n*-гексана [28]. Благодаря наличию в цеолите MWW сильных кислотных центров и большой внешней поверхности они являются эффективными катализаторами крекинга как небольших молекул (кумола и *n*-гексана), так и крупных (1,3,5-ТИПБ). Увеличение содержания алюминия в цеолите MCM-22 в два раза (Si/Al с 30 до 15) приводит к росту конверсии кумола с 35 до 70% [18]. Для конверсии объемной молекулы 1,3,5-ТИПБ решающим фактором является площадь внешней поверхности катализатора. Авторы [27] показали, что при одинаковом химическом составе увеличение площади внешней поверхности в 1.75 раза привело к росту конверсии 1,3,5-ТИПБ в 1.8 раза. Стабильность работы MWW в реакциях крекинга обусловлена быстрой десорбцией из больших полу-

Таблица 1. Каталитические свойства MWW

Реакция	Si/Al	Условия реакции	Показатели процесса	Ссылка
Алкилирование бензола этиленом	15	3.5 МПа, 200–220°C, C ₆ H ₆ :C ₂ H ₄ 7.2 (моль)	Конверсия C ₂ H ₄ 85.7–97.5%, селективность по этилбензолу 88.3–89.2%	[6, 12]
Алкилирование бензола пропиленом	15	3.0–3.5 МПа, 125–220°C, C ₆ H ₆ :C ₃ H ₆ 3.5–9.0 (моль), WHSV пропилен 2.7–25 ч ⁻¹	Конверсия пропилена 89–96.3%, селективность по кумолу 58–89.5%	[11, 13, 14]
Алкилирование толуола пропиленом	16.8	0.1 МПа, 200°C, WHSV толуол 35 ч ⁻¹ , C ₇ H ₈ :C ₃ H ₆ 2 (моль)	Конверсия пропилена 86.1%, селективность по <i>n</i> -изопропилтолуолу 80.2%	[15]
Алкилирование толуола метанолом	17.8	0.1 МПа, 250°C, парц. давление толуола = парц. давл. метанола = 9 кПа, WHSV 0.49 ч ⁻¹	Конверсия толуола 5.4%, конверсия метанола 65.8%, селективность по ксилолам 88.1%, по <i>n</i> -ксилолу 40.4%	[16]
Алкилирование фенола <i>трет</i> -бутанолом	27	0.1 МПа, 175°C, WHSV фенол 5.13 ч ⁻¹ , фенол : <i>трет</i> -бутанол 1 : 3 (моль)	Конверсия фенола 85%, селективность по 4- <i>трет</i> -бутилфенолу 76%	[17]
Алкилирование гидрохинона <i>трет</i> -бутанолом	20	Автоклав, 150°C, 4 ч, гидрохинон : <i>трет</i> -бутанол : катализатор 1 : 2 : 0.25 (г)	Конверсия гидрохинона 68%, селективность по 2- <i>трет</i> -бутилгидрохинону 67%	[18]
Ацилирование анизола уксусным ангидридом	27–28	80–100°C, 1 ч, анизол : укс. ангидрид : катализатор 5.2 : 0.5–5.0 : 0.1–0.5 (г)	Конверсия анизола 7–60%, селективность по <i>n</i> -метоксиацетофенону 99%	[19–22]
Изомеризация <i>m</i> -ксилола	10–17	0.1 МПа, 350°C, WHSV 114 ч ⁻¹	Конверсия ксиолов 3–11%, селективность изомеризации 76–100%	[23–25]
Гидроизомеризация <i>n</i> -гексана ¹	28	0.1 МПа, 230°C, WHSV 1.0 ч ⁻¹ , H ₂ : <i>n</i> -гексан 4.5(мол), 60 мин	Конверсия гексана 61.6%, селективность по <i>изо</i> -C ₆ 57%	[26]
Крекинг кумола	15	Микрореактор, 350°C, масса катализатора 20 мг, импульс 1 мкл	Конверсия кумола 70%	[18]
Крекинг 1,3,5-ТИПБ	15–18	Микрореактор, 200–350°C, масса катализатора 10–20 мг, импульс 1–3 мкл; 300°C, 8.5 мл/г·ч	Конверсия 1,3,5-ТИПБ 25–70%, селективность по бензолу 8–10%, ИПБ 25–27%, ДИПБ 63–65%	[18, 19, 27]
Крекинг <i>n</i> -гексана	15.5	0.1 МПа, 350 °C, 8.17 г·ч/моль, H ₂ : <i>n</i> -гексан 4.5(мол), 60 мин	Конверсия гексана 12.8%, селективность по продуктам крекинга 69%	[28]

¹ Содержание Pt в образце 0.5 мас. %.

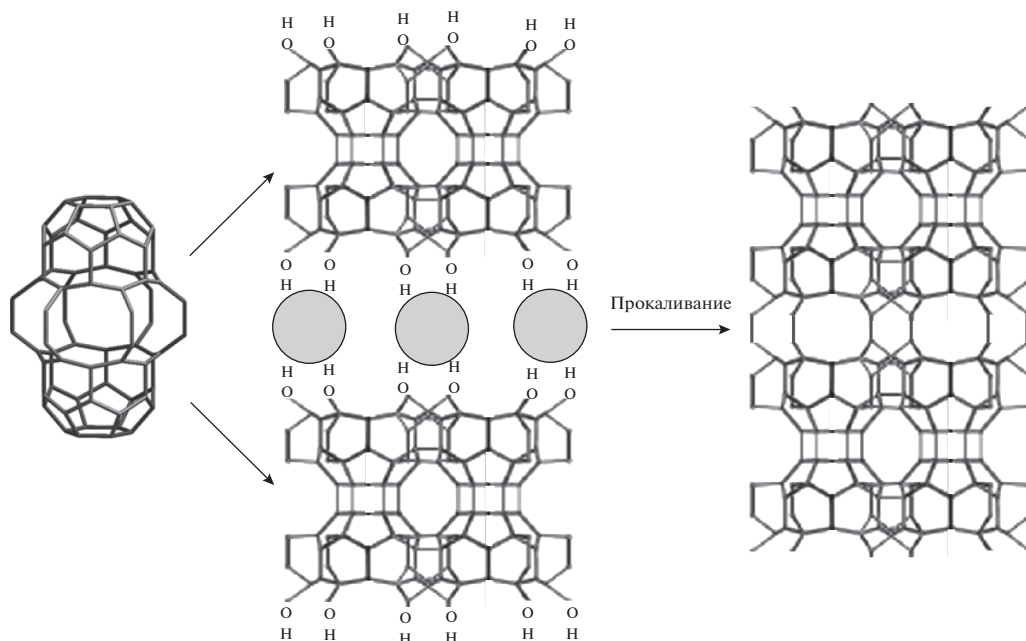


Рис. 1. Формирование структуры цеолита MWW.

полостей продуктов реакции и продуктов предшественников кокса [28].

Анализ литературных данных по синтезу и каталитическим свойствам цеолитов структуры MWW показал, что они являются многообещающими перспективными катализаторами различных процессов нефтехимии. Наиболее интересно их использование в процессах алкилирования бензола олефинами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60717X0167).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Liu Z., Shen S., Tian B., Sun J., Tu B., Zhao D. // *Chin. Sci. Bull.* 2004. V. 49. № 6. P. 556.
- Güray I., Warzywoda J., Baç N., Sacco A. Jr. // *Microporous Mesoporous Mater.* 1999. V. 31. P. 241.
- Corma A., Corell C., Pérez-Pariente J. // *Zeolites.* 1995. V. 15. P. 2.
- Rubin M.K., Chu P. // US patent №. 4954325. 1990.
- Wang B., Wu J., Yuan Z.-Y., Li N., Xiang S. // *Ultrason. Sonochem.* 2008. V. 15. P. 334.
- Cheng M., Tan D., Liu X., Han X., Bao X., Lin L. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2001. V. 42. P. 307.
- Díaz U., Fornés V., Corma A. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2006. V. 90. P. 73.
- Marques A.L.S., Monteiro J.L.F., Pastore H.O. // *Microporous Mesoporous Mater.* 1999. V. 32. P. 131.
- Wu Y., Ren X., Lu Y., Wang J. // *Mater. Lett.* 2008. V. 62. P. 317.
- Li Y., Guo W., Fan W., Yuan S., Li J., Wang J., Jiao H., Tatsumi T. // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2011. V. 338. P. 24.
- Corma A., Martínez-Soria V., Schnoefeld E. // *J. Catal.* 2000. V. 192. P. 163.
- Xing E., Shi Y., Xie W., Zhang F., Mu X., Shu X. // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 8514.
- Zhao F., Zhang Y., Geng S., Chen L., Wang W. // *Adv. Mater. Res.* 2012. V. 549. P. 283.
- Tempelman C.H.L., Portilla M.T., Martínez-Armero M.E., Mezari B., de Caluwé N.G.R., Martínez C., Hensen E.J.M. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2016. V. 220. P. 28.
- Rigoreau J., Laforge S., Gnep N.S., Guisnet M. // *J. Catal.* 2005. V. 236. P. 45.
- Inagaki S., Kamino K., Kikuchi E., Matsukata M. // *Appl. Catal., A.* 2007. V. 318. P. 22.
- Satish Kumar G., Saravanamurugan S., Hartmann M., Palanichamy M., Murugesan V. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2007. V. 272. P. 38.
- Wang J., Tu X., Hua W., Yue Y., Gao Z. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2011. V. 142. P. 82.
- Xu L., Ji X., Li S., Zhou Z., Du X., Sun J., Deng F., Che S., Wu P. // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. № 12. P. 4512.
- Fan W., Wei S., Yokoi T., Inagaki S., Li J., Wang J., Kon-do J.N., Tatsumi T. // *J. Catal.* 2009. V. 266. P. 268.
- Guidotti M., Coustard J.-M., Magnoux P., Guisnet M. // *Pure Appl. Chem.* 2007. V. 79. № 11. P. 1833.
- Yokoi T., Mizuno S., Imai H., Tatsumi T. // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 10584.
- Goergen S., Fayad E., Laforge S., Magnoux P., Rouleau L., Patarin J. // *J. Porous Mater.* 2011. V. 18. P. 639.
- Laforge S., Martin D., Guisnet M. // *Appl. Catal., A.* 2004. V. 268. P. 33.
- Laforge S., Martin D., Guisnet M. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2004. V. 67. P. 235.
- Ravidhankar R., Sivasanker S. // *Appl. Catal., A.* 1996. V. 142. P. 47.
- Inagaki S., Kamino K., Hoshino M., Kikuchi E., Matsukata M. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2004. V. 77. P. 1249.
- Saha S.K., Pusparatu, Komura K., Kubota Y., Sugi Y. // *Mater. Trans.* 2005. V. 46. № 12. P. 2651.