

УДК 544.472

## ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЦЕОЛИТОВ В МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ПРОЦЕССАХ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И НЕФТЕХИМИИ

© 2016 г. О. А. Пономарева<sup>1, 2, \*</sup>, И. А. Касьянов<sup>1</sup>, Е. Е. Князева<sup>1, 2, \*\*</sup>,  
С. В. Коннов<sup>2</sup>, И. И. Иванова<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Московский Государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

E-mail: \*oaronomareva@phys.chem.msu.ru, \*\*eknyazeva62@mail.ru

Поступила в редакцию 18.04.2016 г.

Показано, что путем варьирования степени рекристаллизации цеолитов можно получить мезоструктурированные цеолиты (RZEO-1), микро-мезопористые наноконпозиты (RZEO-2) и мезопористые материалы с цеолитными фрагментами (RZEO-3). Установлены основные закономерности влияния глубины рекристаллизации цеолитов MOR, BEA и FER на их каталитические свойства в процессах крекинга 1,3,5-триизопропилбензола, скелетной изомеризации бутена-1, гидроизомеризации *n*-алканов, алкилирования бензола додеценем-1, алкилирования нафталина циклогексеном, диспропорционирования кумола. Показано, что для каждого вида каталитической реакции необходим микро-мезопористый катализатор с оптимальной степенью рекристаллизации. Установлено, что RZEO-1 наиболее эффективны в реакциях, требующих сильной кислотности, использование RZEO-2 наиболее перспективно в последовательных реакциях и в реакциях, протекающих в устьях пор, а для превращения объемных молекул оптимальными являются RZEO-3.

**Ключевые слова:** цеолит, рекристаллизация, микро-мезопористые материалы, иерархические цеолиты, катализ, нефтехимия, нефтепереработка.

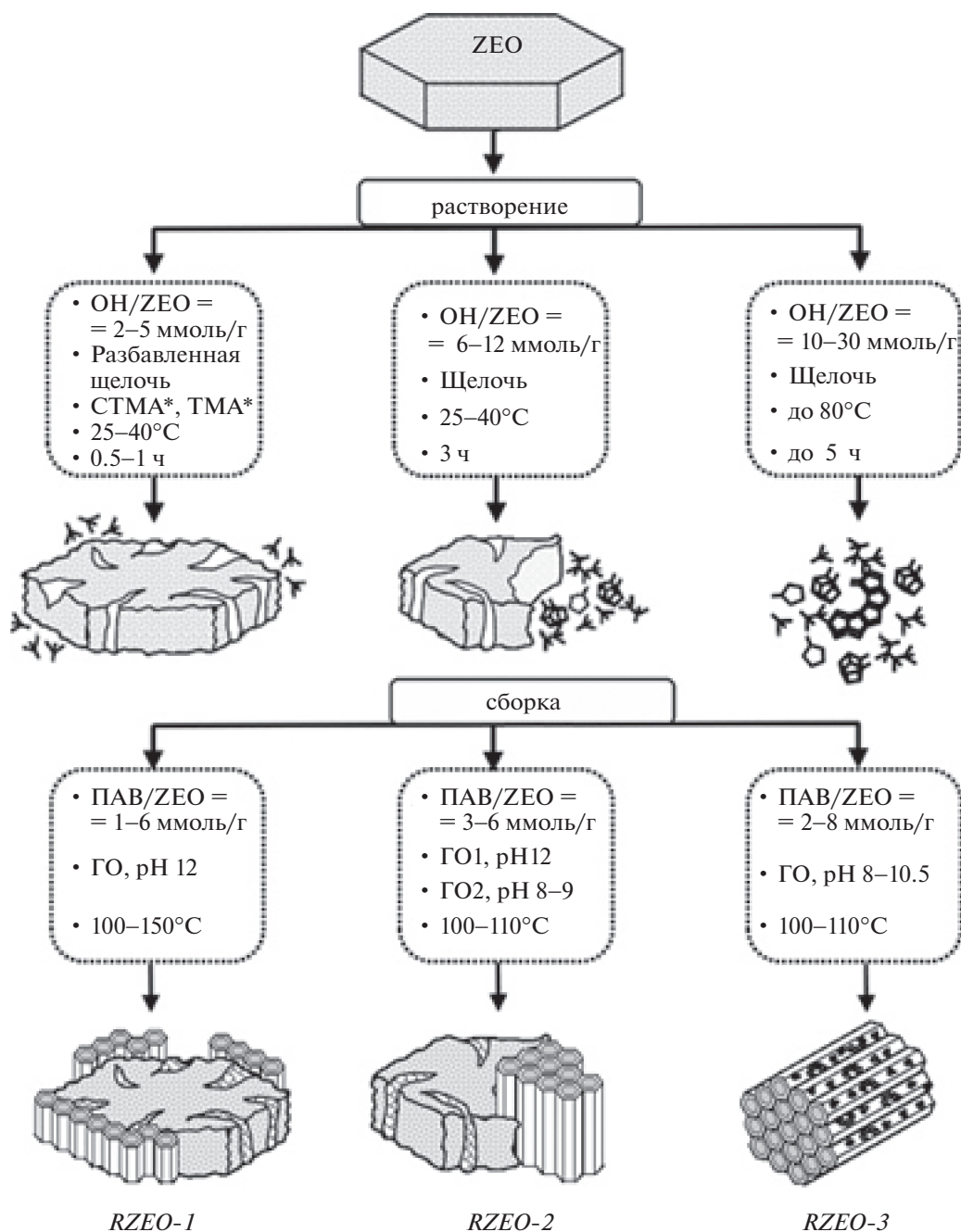
DOI: 10.7868/S0028242116060186

Цеолиты давно зарекомендовали себя как эффективные катализаторы большого количества химических процессов, поскольку обладают большим объемом пор, хорошей ионно-обменной емкостью, высокой кислотностью, хорошей термической и гидротермальной стабильностью, а также молекулярно-ситовыми свойствами, обеспечивающими высокую селективность. Однако существенным недостатком цеолитов являются диффузионные ограничения транспорта крупных молекул реагентов и продуктов реакции в их порах, что приводит к снижению эффективности работы катализатора.

В последнее десятилетие большое внимание уделяется созданию микро-мезопористых цеолитных материалов (МММ), которые имеют ряд преимуществ как перед цеолитами (улучшенная диффузия молекул реагентов внутрь кристалла, увеличение доступности активных центров, уменьшение диффузионного пути молекул реагентов и молекул-прекурсоров кокса), так и перед мезопористыми материалами (высокая стабильность в гидротермальных условиях, высокая кислотность). На сегодняшний день существует несколько типов МММ на основе цеолитов и разработано большое

количество препаративных методов для их получения, которые освещены в обзорах [1–9].

Одним из наиболее перспективных является метод рекристаллизации, достаточно хорошо изученный за последнее десятилетие для многих цеолитов и ставший универсальным методом синтеза МММ. Суть метода состоит в деструкции цеолита с последующей сборкой образующихся фрагментов. Деструкция цеолита может проходить как в щелочной среде, так и в присутствии спиртов, например глицерина. В первом случае она приводит к частичному или полному разрушению цеолитной структуры в результате десилирования, во втором случае – к деполимеризации цеолита. Следующий этап включает в себя повторную сборку образованных в результате деструкции цеолитных фрагментов в мезопористую фазу, которая, в зависимости от степени деструкции цеолита, может покрывать поверхность кристаллов цеолита, входить в состав композита цеолит–мезопористая фаза, либо полностью замещать цеолит. С использованием поэтапного синтеза можно получать мезоструктурированные цеолиты (далее по тексту RZEO-1, где – ZEO структурный тип цеолита), микро-мезопористые наноконпози-



**Рис. 1.** Схема получения ММЦМ на основе рекристаллизованных цеолитов: ZEO – цеолит, ГО – гидротермальная обработка, СТМА<sup>+</sup> – катион цетилтриметиламмония, ТМА<sup>+</sup> – катион тетраметиламмония [10].

ты (RZEO-2) или мезопористые материалы с цеолитными фрагментами в стенках (RZEO-3) [9, 10]. Основные стратегии синтеза, ведущие к образованию трех различных типов рекристаллизованных материалов, представлены на рис. 1.

Несмотря на большое количество исследований, посвященных синтезу МММ, в том числе и методом рекристаллизации, работ по изучению их каталитических свойств немного. Каталитические свойства рекристаллизованных цеолитов изучали в

реакциях крекинга [11–24], ароматизации [25, 26], алкилирования [27, 28], изомеризации [29], дегидратации спиртов [30], пиролиза [31–33]. При этом большинство работ посвящено сравнению мезопористого материала с микропористым и мезопористым. В литературе практически отсутствуют данные о влиянии глубины рекристаллизации на каталитические свойства полученных материалов. Данная работа посвящена анализу наших исследований по влиянию степени рекристал-

лизации цеолитов MOR, BEA и FER на их каталитические свойства в таких нефтехимических процессах как крекинг, изомеризация, алкилирование и диспропорционирование углеводородов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Получение катализаторов.** В качестве исходных цеолитов использовали морденит (MOR) с отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 97$ , BEA с  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 75$  и феррьерит (FER) с  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 55$  производства фирмы Zeolyst. Мезопористый алюмосиликат MCM-41 с  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$  получали гидротермальным синтезом при температуре  $140^\circ\text{C}$  в течение 24 ч из алюмосиликатного геля с использованием бромиды цетилтриметиламмония в качестве темплата.

Степень рекристаллизации варьировали путем изменения концентрации щелочи. Для получения материалов с различным содержанием микро- и мезопор RZEO-1, RZEO-2, RZEO-3 использовали соотношения щелочи и цеолита 3, 5 и 10 ммоль (NaOH)/г(ZEO) в случае MOR, 4,6, 12,5 и 18,8 ммоль (NaOH)/г(ZEO) в случае BEA и 2,4, 7,2 и 10 ммоль (NaOH)/г(ZEO) в случае FER. Модифицирование MOR и RMOR платиной для тестирования в процессе гидроизомеризации проводили методом пропитки по влагоемкости раствором  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  из расчета нанесения 0,7 мас. % металла. Полученные образцы окисляли в воздухе 4 ч при  $500^\circ\text{C}$  и восстанавливали в токе водорода 4 ч при  $400^\circ\text{C}$ .

**Характеристика катализаторов.** Химический состав синтезированных материалов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Thermo Scientific ARL Perform'X с родиевой трубкой 3,5 кВт. Рентгеновские дифрактограммы регистрировали на дифрактометре D2 PHASER фирмы BRUKER (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ) в области углов  $5 < 2\theta < 50$ . Съемку дифрактограмм малоуглового рентгеновского рассеяния проводили в области углов  $1,5 < 2\theta < 5$ . Электронно-микроскопические изображения образцов получали на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2010 с использованием электронного пучка 200 кэВ. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота получали на автоматическом порометре ASAP2000 (Micromeritics, США).

Кислотные свойства образцов изучали методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД  $\text{NH}_3$ ) на универсальном сорбционном газовом анализаторе УСГА-101 [34].

ИК-спектры были получены на Vector 22 (Bruker), оснащенным DTGS детектором с оптическим разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$  в диапазоне  $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ . Катализаторы активировали в ИК-ячейке при  $400^\circ\text{C}$  в течение 2 ч и давлении  $10^{-5}$  Торр. Адсорбцию пиридина (Py) проводили при  $200^\circ\text{C}$  в

течение 30 мин с последующим вакуумированием при  $200^\circ\text{C}$  в течение 15 мин.

**Методики проведения каталитических экспериментов.** Все эксперименты осуществляли в реакторе проточного типа.

Крекинг 1,3,5-триизопропилбензола (ТИПБ) изучали при атмосферном давлении,  $300^\circ\text{C}$ , массовой скорости подачи сырья  $1 \text{ ч}^{-1}$ , мольном отношении ТИПБ :  $\text{N}_2 = 1 : 5$ . Изомеризацию бутена-1 исследовали при атмосферном давлении,  $350^\circ\text{C}$ , массовой скорости подачи бутена  $2,1 \text{ ч}^{-1}$ , мольном отношении 1-бутен :  $\text{N}_2 = 1 : 9$ . Гидроизомеризацию *n*-октана осуществляли при давлении 2 МПа в интервале температур  $330\text{--}200^\circ\text{C}$ , массовой скорости подачи  $2,0 \text{ ч}^{-1}$ , мольном отношении *n*-октан :  $\text{H}_2 = 1 : 5$ .

Алкилирование бензола додеценем-1 изучали при 3 МПа,  $100^\circ\text{C}$ , массовой скорости подачи сырья  $330 \text{ ч}^{-1}$ , мольном отношении бензол : додецен-1 = 8 : 1,  $\text{N}_2$  10 мл/мин, алкилирование нафталина циклогексенем – при 1 МПа,  $160^\circ\text{C}$ , массовой скорости подачи сырья  $0,5 \text{ ч}^{-1}$ , мольном отношении циклогексен : нафталин :  $\text{N}_2 = 1 : 1 : 10$ .

Диспропорционирование кумола проводили при атмосферном давлении,  $200^\circ\text{C}$ , массовой скорости подачи кумола  $2,3 \text{ ч}^{-1}$ , мольном отношении  $\text{N}_2$  : кумол = 1.

Трансалкилирование бифенила 1,4-диизопропилбензолом осуществляли при 1 МПа,  $220^\circ\text{C}$ , массовой скорости подачи бифенила  $0,5 \text{ ч}^{-1}$ , мольном отношении бифенил : диизопропилбензол :  $\text{N}_2 = 1 : 5 : 10$ .

Продукты реакции во всех процессах анализировали с использованием капиллярной колонки с фазой SE-30, в случае изомеризации бутена-1 также с использованием фазы  $\text{KCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Физико-химические свойства катализаторов.** Данные рентгено-фазового анализа (РФА), малоуглового рентгеновского рассеяния, низкотемпературной адсорбции азота и просвечивающей электронной микроскопии полученных образцов RZEO-1, RZEO-2, RZEO-3 аналогичны представленным в [35] для морденита, в [36] для BEA и в [37] для феррьерита (в данной работе не приводятся) и свидетельствуют о том, что материалы, полученные рекристаллизацией исходных цеолитов представляют собой: RZEO-1 – мезопористые цеолитные кристаллы, покрытые мезопористым слоем; RZEO-2 – микро-мезопористые наноконпиты цеолит/MCM-41; RZEO-3 – мезопористый материал, в стенки которого включены цеолитные фрагменты.

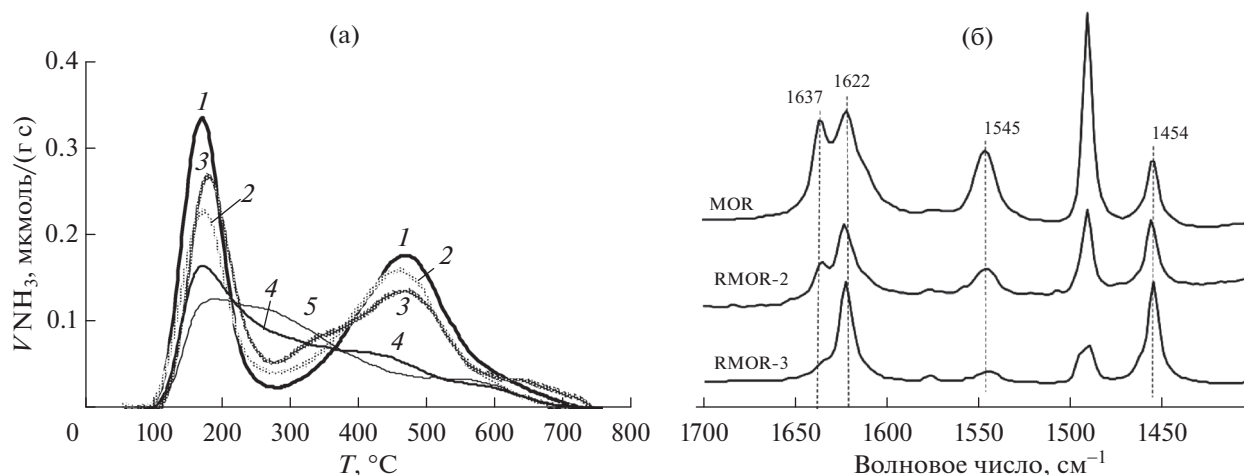


Рис. 2. Кривые ТПД  $\text{NH}_3$  (а) для MOR (1), RMOR-1 (2), RMOR-2 (3), RMOR-3 (4) и MCM-41 (5). ИК-спектры пиридина (б), адсорбированного при  $200^\circ\text{C}$  на мордените и микро-мезопористых образцах RMOR-2 и RMOR-3.

Спектры кислотности для цеолита, MCM-41 и микро-мезопористых образцов приведены на рис. 2а для морденита. Аналогичные закономерности наблюдали также в случае ВЕА и феррьерита. Кривая ТПД  $\text{NH}_3$  морденита характеризуется двумя максимумами в области  $170$  и  $460^\circ\text{C}$ . Низкотемпературный максимум соответствует слабым кислотным центрам и физически адсорбированным молекулам аммиака, а высокотемпературный — сильным кислотным центрам. Для мезопористого материала MCM-41 характерно наличие одного пика на кривой при  $290^\circ\text{C}$ , что соответствует кислотным центрам средней силы. Увеличение степени рекристаллизации приводит к снижению общего количества кислотных центров и уменьшению их силы, о чем свидетельствует смещение максимума высокотемпературного пика в область более низких температур.

Природу кислотных центров определяли с помощью ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (Py) (рис. 2б). Результаты указывают на наличие брэнстедовских ( $1545$ ,  $1637\text{ см}^{-1}$ ) и льюисовских ( $1454$ ,  $1622\text{ см}^{-1}$ ) кислотных центров в исходном мордените и рекристаллизованных образцах. Спектр пиридина, адсорбированного на образце RMOR-1, не отличался от аналогичного спектра, полученного для исходного морденита (на рис. 2б не представлен). С увеличением степени рекристаллизации общее количество кислотных центров уменьшается, при этом возрастает доля кислотных центров Льюиса. Вероятно, наличие льюисовских кислотных центров в данном случае обусловлено частичным разрывом связей Si—O—Al.

**Каталитические свойства.** Крекинг 1,3,5-триизопропилбензола. Для успешного осуществления крекинга углеводородов необходимо наличие как сильных кислотных центров, так и хорошей диф-

фузии молекул реагентов внутри кристалла цеолита. В табл. 1 представлены результаты превращения 1,3,5-триизопропилбензола (ТИПБ) на рекристаллизованных морденитах [38]. Поскольку молекула 1,3,5-ТИПБ слишком велика для вхождения в микропоры MOR, то не удивительно, что создание вторичной системы мезопор в цеолите приводит к улучшению каталитических свойств: так, по сравнению с MOR конверсия на RMOR-1 и RMOR-2 увеличивается в 2 раза, а на RMOR-3 — в пять раз. При этом на RMOR-1 с большей селективностью образуются продукты глубокого крекинга бензол и кумол, что связано с наличием сильных кислотных центров в этом образце. Снижение количества и силы кислотных центров в RMOR-2 и RMOR-3 приводит к уменьшению селективности по бензолу и кумолу. Сравнение каталитических свойств RMOR-3 и MCM-41 показывает, что при близкой конверсии 1,3,5-ТИПБ на этих катализаторах, на RMOR-3 значительно выше вклад кумола, что связано с наличием в стенках мезопор материала RMOR-3 цеолитных фрагментов, способствующих протеканию глубокого каталитического крекинга. Высокая каталитическая активность RMOR-3 была достигнута за счет улучшения доступности кислотных центров и снятия диффузионных ограничений при транспорте крупной разветвленной молекулы 1,3,5-ТИПБ в мезопорах катализатора. Вклад глубокого каталитического крекинга связан с оптимальным соотношением микро- и мезопор, обеспечивающим протекание крекинга ТИПБ и диизопропилбензолов (ДИПБ) в мезопорах катализатора и крекинг ДИПБ и кумола в микропорах.

*Скелетная изомеризация бутена-1 в изобутилен.* К перспективным промышленным катализаторам изомеризации *n*-бутена относится FER, характеризующийся высокой активностью и селек-

**Таблица 1.** Крекинг 1,3,5-триизопрропилбензола [38]

Катализатор	MOR	RMOR-1	RMOR-2	RMOR-3	MCM-41
Конверсия 1,3,5-ТИПБ, %	7	13	15	37	34
Селективность, мол. %					
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	28	38	44	39	36
ΣC <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	24	20	11	13	3
Алифатич. C <sub>4+</sub>	1	1	1	1	сл
Бензол	3	4	2	сл	—
Кумол	19	22	22	18	3
<i>m</i> -ДИПБ	6	4	9	18	40
<i>n</i> -ДИПБ	1	1	3	5	4
Др. аром. углеводороды	17	9	10	6	13

**Таблица 2.** Скелетная изомеризация бутена-1 [39]

Катализатор	FER	RFER-1	RFER-2	RFER-3	MCM-41
Конверсия бутена-1, %	52	67	64	64	21
Селективность, мас. %					
Изобутен	46	51	61	53	33
Пропилен + пентены	43	35	27	33	30
Октены	4	4	4	4	14
Др. олефины	7	10	8	10	23

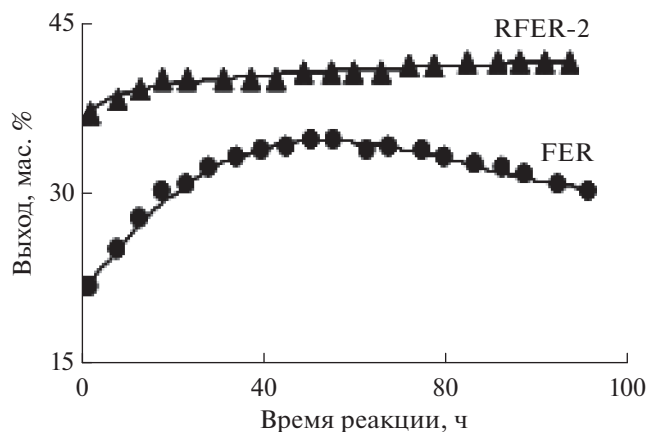
тивностью. Существенный недостаток этого катализатора — быстрая дезактивация вследствие блокирования коксовыми отложениями сначала устьев пор, в которых протекает изомеризация, а затем всей системы узких пор феррьерита. Влияние степени рекристаллизации на каталитические свойства рекристаллизованных феррьеритов в изомеризации бутена-1 представлены в табл. 2 [39]. Рекристаллизация феррьерита увеличивает как конверсию бутена-1, так и селективность образования изобутилена за счет формирования мезопор внутри кристаллов цеолита и в межкристаллическом пространстве, что приводит к созданию новых устьев пор, необходимых для селективной изомеризации.

Наибольший выход изобутилена (39%) был получен на RFER-2 благодаря оптимальному сочетанию в нем мезопористой и цеолитной фаз и высокой доступности активных центров. Кроме увеличения активности и селективности, рекристаллизация также способствует увеличению длительности работы катализатора (рис. 3).

Более высокую устойчивость к дезактивации RFER-2 мы связываем с тем, что в этом образце кристалл феррьерита покрыт слоями мезопористой фазы MCM-41, которые способствуют транспорту молекул реагента и продуктов реакции и препятствуют образованию конденсиро-

ванного полиароматического кокса, способного дезактивировать поверхность катализатора.

**Гидроизомеризация *n*-алканов.** Катализаторы, активные в гидроконверсии углеводородов, обычно являются бифункциональными. При этом для создания оптимального катализатора необходимо сбалансированное сочетание металлических и кислотных центров. Кинетические исследования, выполненные для гидроизомеризации различных

**Рис. 3.** Зависимость выхода изобутилена от времени проведения эксперимента на FER и RFER-2 [39].

**Таблица 3.** Гидроизомеризация *n*-алканов на катализаторах, содержащих 0.7 мас. % Pt [41]

Катализатор	Конверсия, %			Выход, мас. %			Селективность, мас. %		
	<i>n</i> -C <sub>6</sub>	<i>n</i> -C <sub>8</sub>	<i>n</i> -C <sub>16</sub>	<i>изо</i> -C <sub>6</sub>	<i>изо</i> -C <sub>8</sub>	<i>изо</i> -C <sub>16</sub>	<i>изо</i> -C <sub>6</sub>	<i>изо</i> -C <sub>8</sub>	<i>изо</i> -C <sub>16</sub>
Pt/MOR	79	63	32	75	37	7	94	58	21
Pt/RMOR-1	80	67	23	77	36	9	96	54	37
Pt/RMOR-2	79	57	24	66	54	10	84	94	41

алканов и их смесей, позволили установить [40], что для алканов C<sub>5</sub>–C<sub>6</sub> лимитирующей стадией процесса является стадия гидроизомеризации на кислотных центрах, тогда как для алканов, содержащих более 6 атомов углерода, реакция лимитируется диффузией.

Поэтому исследование катализаторов с различными диффузионными свойствами в реакции гидроизомеризации представляло особый интерес. Влияние глубины рекристаллизации на каталитические свойства Pt-содержащих микро-мезопористых MOR изучали в гидроизомеризации *n*-алканов с различной длиной цепи [41]. Так, в случае *n*-гексана максимальный выход изогексанов достигается на Pt/MOR и Pt/RMOR-1, тогда как на Pt/RMOR-2 выход изомеров гексана уменьшается за счет снижения силы и количества кислотных центров в этом образце (табл. 3). В случае *n*-октана создание вторичной мезопористой структуры позволяет почти в 2 раза увеличить выход изооктанов. При гидроизомеризации *n*-гексадекана выход изогексадеканов на микро-мезопористых катализаторах также слегка увеличивается благодаря росту селективности их образования. Создание вторичной мезопористой системы в цеолитных катализаторах приводит не только к снятию диффузионных ограничений для молекул реагентов, но также позволяет регулировать размер частиц Pt и получать частицы металла величиной 3–4 нм, что соответствует оптимальному размеру частиц Pt для селективного проведения гидроизомеризации *n*-алканов. Таким образом, в случае *n*-гексана и алканов с меньшим количеством атомов С применение микро-мезопористых катализаторов не эффективно, т.к. для небольших молекул алканов диффузионные ограничения в порах цеолитов отсутствуют. Для *n*-октана создание вторичной системы мезопор позволяет существенно увеличить активность в гидроизомеризации за счет снятия диффузионных ограничений для *изо*-алканов, увеличения доступности активных центров и оптимизации размера частиц платины. Для алканов с большей длиной цепи, таких как гексадекан, которые не могут диффундировать в пористой системе Pt/MOR, и их конверсия главным образом осуществляется на внешней поверхности кристалла цеолита или в устьях пор; селективность по изомерам на микро-мезопористых катализаторах по

сравнению с цеолитами повышается за счет оптимизации размера частиц платины в них.

*Алкилирование ароматических углеводородов.* Цеолиты являются промышленными катализаторами алкилирования бензола легкими олефинами, однако в случае использования больших молекул применение цеолитов проблематично из-за возникновения транспортных ограничений.

Из рис. 4 видно, что в реакции алкилирования бензола додеценем-1 рекристаллизация MOR в RMOR-1 приводит к существенному росту начальной скорости конверсии додецена-1 и увеличению образования продуктов алкилирования за счет уменьшения протекания процессов крекинга и изомеризации [36]. Наблюдаемый эффект связан с более коротким диффузионным путем и большей доступностью активных центров в RMOR-1. На этом образце, также как и на MOR, наблюдали высокую селективность образования среди линейных додецилбензолов 2-фенилдодекана (84%), моющие средства на основе которого обладают наилучшими свойствами, в том числе наибольшей биоразрушаемостью, что связано с сохранением форм-селективных свойств морденита в рекристаллизованном в мягких условиях образце. Увеличение степени рекристаллизации (RMOR-2) ведет к существенному снижению алкилирующей активности благодаря уменьшению кислотности. Наконец, на полностью перекристаллизованных в MCM-41 образцах (RMOR-3) наблюдается только изомеризация додецена-1, протекающая на слабых кислотных центрах.

Другим процессом, изученным на аналогичных системах, было алкилирование нафталина циклогексенем (табл. 4) [42]. В этой реакции, помимо формирования целевого продукта циклогексилнафталина (ЦГН), может протекать дальнейшее алкилирование с образованием дициклогексилнафталинов (ДЦГН). Кроме того, циклогексен может подвергаться изомеризации и олигомеризации с образованием метилциклопентенов и метилциклопентанов и C<sub>12</sub> и C<sub>18</sub> алифатических соединений. На исходном мордените конверсии нафталина и циклогексена очень низки и составляют 10 и 55% соответственно. Основными продуктами на этом катализаторе являются олигомеры C<sub>12</sub>. Селективность по продуктам алкилирования составила 33%, из них 32% – моноалкилированный

продукт. Низкая селективность алкилирования и высокое отношение ЦГН/ДЦГН указывают на наличие сильных стерических ограничений для образования объемных молекул алкилнафталинов в микропорах морденита. Вероятно, алкилирование нафталина протекает в основном на внешней поверхности и в устьях пор кристаллов морденита, тогда как олигомеризация циклогексена идет как на внешней поверхности, так и внутри пор цеолита. Существенное различие в концентрациях кислотных центров на внешней поверхности и внутри пор может быть причиной сильного отличия в конверсиях двух реагентов и более высокой селективности образования продуктов олигомеризации. Рекристаллизация приводит к увеличению конверсии циклогексена и нафталина и селективности по продуктам алкилирования. При этом в случае RMOR-1 селективность по ЦГН и ДЦГН увеличивается за счет уменьшения протекания процессов изомеризации, а в случае RMOR-2 и RMOR-3 – за счет снижения селективности по продуктам олигомеризации. Увеличение алкилирования при подавлении олигомеризации мы связываем с более легкой диффузией объемной молекулы нафталина в мезопорах рекристаллизованных материалов. На RMOR-3 выход ЦГН снижается за счет увеличения вклада вторичного алкилирования до ДЦГН, образование которого не затруднено в мезопорах RMOR-3. Таким образом, наибольший выход ЦГН достигается на композитном микро-мезопористом материале RMOR-2.

*Диспропорционирование ароматических углеводородов.* Цеолитные катализаторы используют в промышленности для трансалкилирования и диспропорционирования алкилароматических молекул, однако их применение для превращения объемных молекул ограничено из-за низкой эффективности и малого времени работы катализатора. Так, диспропорционирование кумола с целью получения диизопропилбензолов сопровождается быстрой дезактивацией цеолитов. Влияние степени рекристаллизации на активность и стабиль-

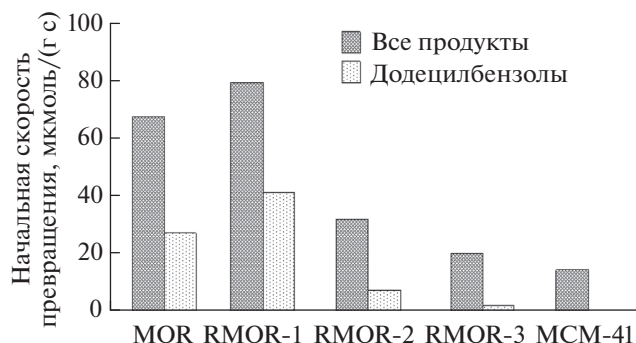


Рис. 4. Начальные скорости превращения додецена-1 в сумму продуктов реакции и в продукты алкилирования на MOR и рекристаллизованных морденитах [36].

ность MOR в диспропорционировании кумола представлено на рис. 5 [43]. Полученный в мягких условиях RMOR-1 более активен и стабилен в этой реакции по сравнению с исходным цеолитом. Высокая каталитическая активность микро-мезопористого материала обусловлена наличием однородных по размеру и гомогенно распределенных мезопор в кристалле морденита, что обеспечивает более высокую доступность активных центров в рекристаллизованном материале. Увеличение времени стабильной работы RMOR-1 связано с двумя основными причинами: (1) создание транспортных мезопор внутри кристалла, способствующих диффузии объемных продуктов и препятствующих формированию “легких” продуктов уплотнения внутри микропор цеолита; (2) покрытие кристаллов цеолита тонкими мезопористыми слоями, предотвращающими образование “тяжелого” полиароматического кокса на внешней поверхности кристалла и в устьях пор. Более глубокая рекристаллизация MOR в RMOR-2 и RMOR-3 приводит к существенному снижению активности в диспропорционировании кумола за счет уменьшения количества сильных брэнстедовских кислотных центров.

Таблица 4. Алкилирование нафталина циклогексеном [42]

Катализатор	MOR	RMOR-1	RMOR-2	RMOR-3
Конверсия циклогексена, %	55	73	100	100
Конверсия нафталина, %	10	19	37	48
		Селективность, мол. %		
Продукты изомеризации	24	11	7	6
Продукты олигомеризации	43	41	14	9
Продукты алкилирования (ЦГН + ДЦГН)	33	48	79	85
		Выход, мол. %		
ЦГН	17	32	57	48
ДЦГН	1	3	22	37

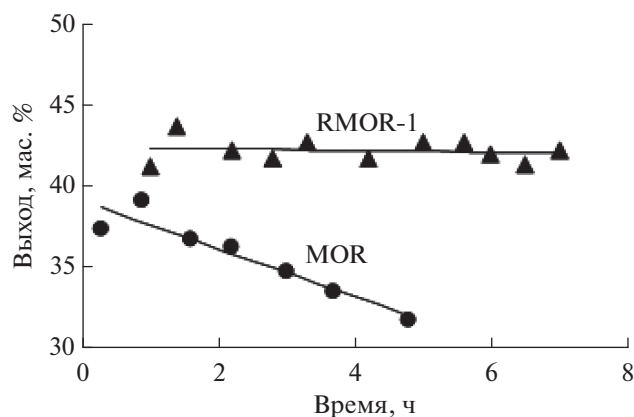


Рис. 5. Зависимость выхода диизопропилбензолов от времени проведения эксперимента на MOR и RMOR-1 в диспропорционировании кумола [43].

Таким образом, исследование микро-мезопористых катализаторов с различной степенью рекристаллизации в процессах нефтепереработки и нефтехимии показало, что в зависимости от типа каталитической реакции необходимо использовать катализатор с оптимальной глубиной рекристаллизации, при этом при подборе катализатора определяющими факторами являются размеры молекул реагентов или продуктов, а также сила кислотных центров, необходимая для протекания реакции. Так, в процессах, требующих сильной кислотности, но имеющих некоторые ограничения для диффузии реагентов или продуктов в цеолитных порах, а также для реакций, ведущих к быстрой дезактивации цеолита, наиболее эффективны RZEO-1. Для последовательных реакций, требующих преобразования крупных реагентов в мезопорах и меньших по размеру промежуточных продуктов в микропорах; реакций, протекающих в устьях пор цеолитов; а также процессов, идущих на бифункциональных металлсодержащих катализаторах с контролируемой дисперсностью металла, оптимальными будут RZEO-2. Для превращения объемных молекул реагентов, для синтеза крупных молекул, а также для процессов, требующих высокой гидротермальной стабильности катализатора следует выбирать MMM RZEO-3.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение влияния степени рекристаллизации на каталитические свойства MMM в различных нефтехимических процессах показало, что в диспропорционировании кумола, алкилировании бензола додеценем-1, гидроизомеризации *n*-гексана наиболее эффективны RZEO-1; в изомеризации бутена-1, алкилировании нафталина циклогексаном и гидроизомеризации *n*-октана и *n*-гексаде-

кана — RZEO-2; в крекинге 1,3,5-триизопропилбензола — RZEO-3.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60715X0112).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cheika J., Mintova S. // *Cat. Rev.* 2007. V. 49. P. 457.
2. Zhang K., Ostraat M.L. // *Catalysis Today.* 2016. V. 264. P. 3.
3. Li X., Sun M., Rooke J.C., Chen L., Su B-L. // *Chinese Journal of Catalysis.* 2013. V. 34. P. 22.
4. Na K., Choi M., Ryoo R. // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2013. V. 166. P. 3.
5. Silaghi M-C., Chizallet C., Rayband P. // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2014. V. 191. P. 82.
6. Na K., Somorjari G.A. // *Catal. Lett.* 2015. V. 145. P. 193.
7. Mu X., Wang D., Wang Y., Lin M., Cheng M., Shu X. // *Chinese J. of Catalysis.* 2013. V. 34. P. 69.
8. Li K., Valla J., Garcia-Martinez J. // *Chem.Cat.Chem.* 2014. V. 6. P. 46.
9. Ivanova I. I., Knyazeva E.E. // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 3671.
10. Иванова И.И., Князева Е.Е., Маерле А.А., Касьянов И.А. // *Кинетика и катализ.* 2015. Т. 56. № 4. С. 556.
11. Carcia-Martinez J., Li K., Krishniah G. // *Chem. Commun.* 2012. V. 48. P. 11841.
12. Carcia-Martinez J., Johnson M., Valia J., Li K., Ying J.Y. // *Catalysis Science & Technology.* 2012. V. 2. P. 987.
13. Qi J., Zhao T., Xu X., Li F., Sun G. // *Science China.* 2010. V. 53. P. 2279.
14. Qi J., Zhao T., Xu X., Li F., Sun G. // *J. Porous Materials.* 2011. V. 18. P. 69.
15. Qi J., Zhao T., Xu X., Li F., Sun G., Miao C., Wang H. // *Cat. Commun.* 2009. V. 10. P. 1523.
16. Wang H., Liu Y., Pinnavaia J. // *J. Phys.Chem.B.* 2006. V. 110. P. 4524.
17. Goto Y., Fukushima Y., Ratu P., Imada Y., Kubota Y., Sugi Y., Ogura M., Matsukata M. // *J. Porous Materials.* 2002. V. 9. P. 43.
18. Na J., Liu G., Zhou T., Ding G., Hu S., Wang L. // *Catal.Lett.* 2013. V. 143. P. 267.
19. Diao Z., Wang L., Zhang X., Liu G. // *Chem. Eng. Science.* 2015. V. 135. P. 452.
20. Li Z., Diao Z., Na J., Wang L. // *Chinese J. of Chem. Engineering.* 2015. V. 23. P. 1655.
21. Wang S., Dou T., Li Y., Zhang Y., Li X., Yan Z. // *J. of Solid State Chemistry.* 2004. V. 17. P. 4800.
22. Wang S., Dou T., Li Y., Zhang Y., Li X., Yan Z. // *Cat. Commun.* 2005. V. 6. P. 87.
23. Wang S., Dou T., Li Y., Dou Z., Zhang Y., Li X., Yan Z. // *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42. P. 401.
24. Li Y., Zhang W., Wang X., Zhang Y., Dou T., Xie K. // *J. Porous Materials.* 2008. V. 15. P. 133.



25. *Al-Yassir N., Akhtar M.N., Ogunronbi K., Al-Khataff S.* // J. Molecular Catalysis A: Chemical. 2012. V. 360. P. 1.
26. *Ogunronbi K.E., Al-Yassir N., Al-Khataff S.* // J. Molecular Catalysis A: Chemical. 2015. V. 406. P. 1.
27. *Song K., Guan J., Wu S., Yang Y., Liu B., Kann Q.* // Catal. Lett. 2008. V. 126. P. 333.
28. *Gao N., Xie S., Liu S., Xin W., Gao Y., Li X., Wei H. Liu H., Xu L.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2015. V. 212. P. 1.
29. *Liu S., Ren J., Zhng H., Lv E., Yang Y., Li Y-W.* // J. of Catalysis. 2016. V. 335. P. 11.
30. *Tang Q., Xu H., Zheng Y., Wang J., Li H., Zhang J.* // Applied Catalysis A: General. 2012. V. 413–414. P. 36.
31. *Lee H.I., Park H.J., Park Y-K., Hun J.Y., Jeon J-K., Kim J.M.* // Catalysis Today. 2008. V. 132. P. 68.
32. *Park H.J., Heo H.S., Jeon J-K., Kim J., Ryou R., Jeong K-E., Park Y-K.* // Applied Catalysis B: Environmental. 2010. V.95. P. 365.
33. *Gao N., Xie S., Liu S., An J., Zhu X., Xu L., Li X., Xu L.* // Catal. Lett. 2014. V. 144. P. 1296.
34. *Belova M.V., Ponomareva O.A., Ivanova I.I.* // Petroleum Chemistry. 2014. V. 54. P. 438.
35. *Ordonsky V.V., Ivanova I.I., Knyazeva E.E., Yuschenko V.V., Zaikovskii V.I.* // J. Catal. 2012. V. 295. P. 207.
36. *Ponomareva O.A., Timoshin S.E., Monakhova Yu.V., Knyazeva E.E., Yuschenko V.V., Ivanova I. I.* // Petroleum Chemistry. 2010. V. 50. P. 427.
37. *Khitev Yu.P., Kolyagin Yu.G., Ivanova I.I., Ponomareva O.A., Thibault-Starzyk F., Gilson J.-P., Fernandez C, Fajula F.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2011. V. 146. P. 201.
38. *Ivanova I.I., Kuznetsov A.S., Ponomareva O.A., Yuschenko V.V., Knyazeva E.E.* // Stud. Surf. Sci. Catal. A. 2005. V. 158. P. 121.
39. *Khitev Yu.P., Ivanova I.I., Kolyagin Yu.G., Ponomareva O.A.* // Applied Catalysis A: General. 2012. V. 441–442. P. 124.
40. *Hollo A., Hancsok J., Kallo D.* // Applied Catalysis A: General. 2002. V. 229. P. 93.
41. *Konnov S.V., Ivanova I.I., Ponomareva O.A., Zaikovskii V.I.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2012. V. 164. P. 222.
42. *Ivanova I.I., Kuznetsov A.S., Knyazeva E.E., Fajula F., Thibault-Starzyk F., Fernandez C., Gilson J.-P.* // Catalysis Today. 2011. V. 168. P. 133.
43. *Ordonsky V.V., Ivanova I.I., Knyazeva E.E., Yuschenko V.V., Zaikovskii V.I.* // J. Catal. 2012. V. 295. P. 207.
44. *Ivanova I.I., Kuznetsov A.S., Yuschenko V.V., Knyazeva E.E.* // Pure Appl. Chem. 2004. V. 76. P. 1647.