

УДК 544.478,547-311

ВЛИЯНИЕ ТОПОЛОГИИ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЦЕОЛИТОВ СТРУКТУРЫ МТТ И MFI НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ОКСИДА ЭТИЛЕНА В АЦЕТАЛЬДЕГИД

© 2019 г. Л. В. Пирютко¹, С. В. Лазарева¹, *, В. С. Чернявский¹, А. С. Харитонов¹, А. С. Носков¹

¹Институт Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

*E-mail: ksv@catalysis.ru

Поступила в редакцию 18.09.2018 г.

После доработки 04.03.2019 г.

Принята к публикации 14.03.2019 г.

На примере цеолитов структур МТТ (Al-ZSM-23 и Fe-ZSM-23) и MFI (Al-ZSM-5 и Fe-ZSM-5) показано, что среднепористые цеолиты являются эффективными катализаторами газофазной изомеризации оксида этилена (ОЭ) в ацетальдегид (АА). При 300–400°C и полной конверсии оксида этилена селективность его превращения в ацетальдегид (S_{AA}) достигает не менее 90%. Ключевые факторы, определяющими селективность и стабильность катализатора, – топология цеолита и его кислотные свойства. Одномерные цеолиты структуры МТТ демонстрируют более высокую S_{AA} по сравнению с образцами трехмерной структуры MFI. Снижение силы брэнстедовских кислотных центров (БКЦ) путем замены Al на Fe в цеолитах обоих структурных типов также приводит к росту S_{AA} . По убыванию S_{AA} образцы располагаются в последовательности: Fe-ZSM-23 > Fe-ZSM-5 = ZSM-23 > ZSM-5. Основной побочный продукт реакции – кротоновый альдегид, образованию которого способствуют сильные БКЦ. На алюмосиликатных образцах селективность по кротоновому альдегиду составляет более 6%.

Ключевые слова: цеолиты, ZSM-23, ZSM-5, кислотные центры, изомеризация, оксид этилена, ацетальдегид.

DOI: 10.1134/S0028242119040142

Цеолиты структуры МТТ (ZSM-23) и MFI (ZSM-5) – эффективные катализаторы практически важных процессов нефтепереработки и нефтехимии [1–4]. Размеры каналов этих цеолитов близки, но при этом цеолиты структуры МТТ обладают одномерной, а MFI – трехмерной системой пересекающихся каналов [5, 6]. В связи с этим в случае МТТ активность и селективность в различных реакциях в большей степени, чем в MFI, контролируется стерическими ограничениями [7–10]. Кроме структурных особенностей на протекание реакций влияет сила кислотных центров цеолитов, регулируемая их химическим составом. Так, алюмосиликаты обладают более сильными кислотными центрами по сравнению с железосиликатами без влияния на конфигурационную селективность цеолита [11, 12].

Реакция изомеризации ОЭ в АА на цеолитах разного строения является интересным объектом для исследования как с научной, так и с практической точек зрения. Практический интерес к этой реакции обусловлен доступностью ОЭ в качестве исходного сырья. АА находит широкое применение в промышленном органическом –

синтезе, но основной его метод производства – жидкофазное окисление этилена кислородом в присутствии водных растворов хлоридов палладия и меди – считается экологически неблагоприятным. Реакция изомеризации ОЭ в АА при выполнении ряда условий (эффективный катализатор, простота аппаратного оформления, высокая селективность при полной конверсии) может найти применение в промышленности, особенно для получения относительно небольших количеств ацетальдегида непосредственно на месте его потребления.

Из литературных данных известно, что реакция изомеризации ОЭ в АА протекает при температурах 200–400°C в присутствии таких катализаторов как Al_2O_3 , $ZnCl_2$, H_2SO_4 , H_3PO_4 , алюмосиликаты, оксиды железа [13, 14]. Недавно было показано, что цеолиты ZSM-5 и ZSM-23 могут быть основой катализаторов превращения ОЭ в АА [15]. В зависимости от типа цеолита газофазная реакция изомеризации протекает с селективностью от 60 до 90% при 300–400°C. Побочные продукты реакции – продукты альдольной конденсации (кротоновый альдегид и кротоновый

кетоспирт), циклизации (диоксан) и деструкции (легкие углеводороды).

В работе изучено влияние топологии и химического состава алюмосиликатов и железосиликатов структуры MFI (типа ZSM-5) и MTT (типа ZSM-23) на каталитические свойства реакции изомеризации ОЭ в АА. С одной стороны, рассмотрена зависимость каталитических характеристик от особенностей структуры цеолитов. С другой стороны, показано, что в зависимости от введения в состав цеолитов двух структурных типов алюминия или железа изменяются кислотные свойства, от которых зависит протекание как целевой, так и побочных реакций. Детальное исследование перечисленных факторов может способствовать разработке более эффективных катализаторов превращения ОЭ в АА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Алюмосиликат структуры MTTAl-ZSM-23 был синтезирован по методике [16] с использованием пирролидина (99+%, Acros, Cas 123-75-1) в качестве структурообразующего агента. Железосиликатный образец Fe-ZSM-23 был синтезирован по методике [17]. Источником кремния для синтеза этих цеолитов являлся диоксид кремния Silica (AldrichCas 112945-52-5), алюминия — $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (Sigma-AldrichCAS 7784-31-8), а железа — $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (CAS 7782-61-8). Al-ZSM-5 и Fe-ZSM-5 были синтезированы в гидротермальных условиях из щелочного алюмосиликатного или железосиликатного гелей в присутствии гидроксида тетрапропиламмония (ТраоН, Fluka) [18]. В качестве источника Si использовали коллоидный диоксид кремния LudoxHS-30 (AldrichCas 7631-86-9).

После гидротермального синтеза все цеолиты подвергали одинаковой обработке: отделяли от маточного раствора, промывали дистиллированной водой и прокаливали при 600°C в токе воздуха в течение 4 ч с целью удаления остатков органического соединения. Далее образцы подвергали процедуре двойного ионного обмена в 1 М растворе NH_4NO_3 для достижения содержания Na, не превышающего 0.04 мас. %. Перед испытанием цеолиты прокаливали при 450°C с целью перевода NH_4^+ -формы в H-форму.

Содержание алюминия, железа и натрия во всех образцах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), используя ICP-спектрометр Optima4300 DV (PerkinElmer, США).

Рентгенофазовый анализ (РФА) был выполнен с помощью дифрактометра высокого разрешения HZG-4C в диапазоне углов $2\theta = 4^\circ - 40^\circ$ (излучение $CuK\alpha$).

Текстурные характеристики цеолитов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на установке ASAP 2010 (Micromeritics Corp., USA). Перед адсорбцией образцы подвергали тренировке в вакууме при 250°C в течение 10 ч.

Морфологию цеолитов исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM 6460LV (JEOL) с ускоряющим напряжением 20 кВ (метод СЭМ).

Кислотные свойства цеолитов структуры MFI и MTT характеризовали методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД NH_3) в адсорбционной установке, снабженной масс-спектрометром, в полуавтоматическом режиме: 1 г цеолита засыпали в зону реактора с контролируемой температурой. Тренировку образца проводили в токе гелия 1 cm^3/c в термопрограммируемом режиме от комнатной температуры до 550°C. После тренировки образец охлаждали до 100°C в токе гелия и проводили адсорбцию аммиака в течение 5 мин. Измерение ТПД аммиака проводили при линейном разогреве (10°C/мин) слоя образца и постоянной скорости подачи гелия 1 cm^3/c .

Каталитические эксперименты проводили в проточной автоматизированной установке с *on line* хроматографическим анализом газовой фазы. Газообразную смесь ОЭ и гелия (10 об. % ОЭ, остальное — гелий) пропускали со скоростью 50 $cm^3/мин$ через реактор из нержавеющей стали диаметром 0.5 см, в который предварительно загружали 0.2 г соответствующего цеолита в виде гранул диаметром 0.25–0.5 мм. Перед подачей реакционной смеси цеолиты прокаливали в токе осушенного воздуха при 500°C в течение 2-х ч, затем реактор охлаждали до требуемой температуры опыта в токе He и выдерживали в течение 10 мин. Температуру в реакторе варьировали от 300 до 400°C. Время контакта, равное отношению объема катализатора (cm^3) к скорости потока смеси (cm^3/c), составляло около 0.5 с. Хроматографический анализ выполняли в термопрограммируемом режиме от 50 до 170°C на капиллярной колонке DB-1701 (J&WScientific) с использованием ПИД.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные и морфологические характеристики. Данные РФА для Al-ZSM-23 и Al-ZSM-5, Fe-ZSM-23 и Fe-ZSM-5 подтвердили наличие соответствующих структур MTTи MFI, а также отсутствие примесных фаз. Исключение составил образец Fe-ZSM-23, в котором обнаружена примесь кристобалита.

Кристаллы цеолита Al-ZSM-23 (рис. 1а) представляют собой агломераты 5–10 мкм — пучки, сложенные из брускоподобных вытянутых кри-

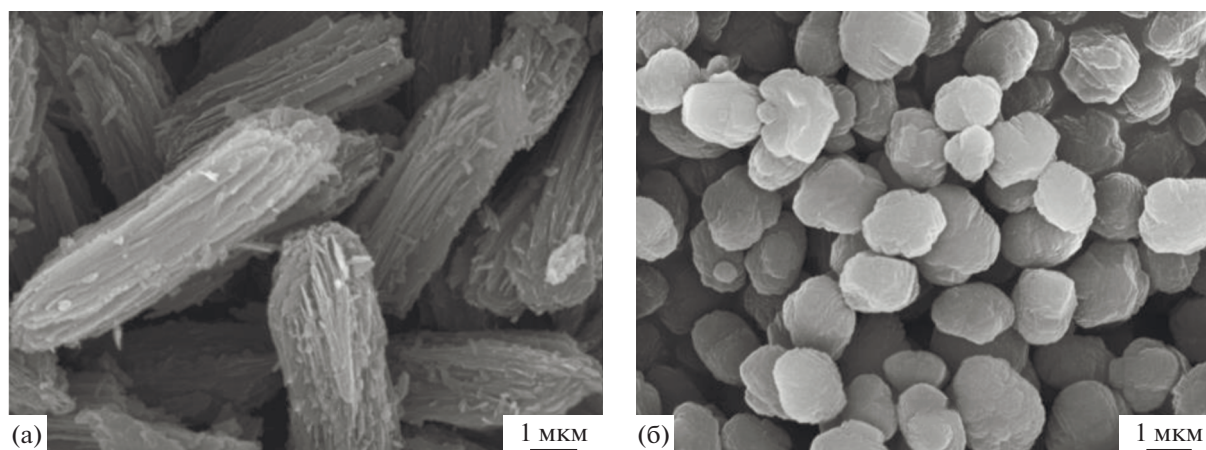


Рис. 1. СЭМ-изображения цеолитов структуры MTT – Al-ZSM-23 (а) и MFI – Al-ZSM-5 (б).

сталлов с высоким аспектным отношением (отношение длины единичного кристалла к его диаметру). Al-ZSM-5 имеет вид шарообразных частиц с размером 2–3 мкм, состоящих из пластинчатых кристаллов (рис. 1б). Морфология полученных цеолитов аналогична морфологии цеолитов этих структур, описанной в литературе [18, 19]. Размеры и форма частиц цеолитов Fe-ZSM-23 и Fe-ZSM-5 не имеют существенных отличий от соответствующих параметров алюмосиликатных образцов.

Текстурные характеристики. В табл. 1 представлены текстурные характеристики образцов цеолитов обеих структур. Видно, что цеолиты структуры MTT обладают значительно меньшим объемом микропористого пространства, по сравнению с цеолитами структуры MFI. Это обусловлено структурными особенностями, т.е. наличием в одномерных цеолитах только одной системы параллельных микроканалов [1, 5]. При этом величина объема микропор ($V_{\text{микро}}$) для цеолитов со структурой MTT заметно ниже расчетной величины – $0.09 \text{ см}^3/\text{г}$. Факт заниженной величины объема микропор в цеолитах ZSM-23 по сравнению с теоретической

величиной отмечается также авторами работы [19]. Это обстоятельство можно объяснить особенностями роста цеолитного кристалла и расположением каналов вдоль длины кристалла: минимальный дефект или примесь аморфного материала приводит к значительной блокировке микропористого канала.

Иерархический фактор (ИФ) характеризует текстурные особенности цеолита, а именно степень развитости внешней поверхности (или ее доли в общей поверхности цеолита) при сохранении объема микропор (или доли микропор в общем объеме пор) [20]. Для алюмосиликатов обеих структур Fe-ZSM-5 ИФ близки и составляют величину около 0.07. Что касается Fe-ZSM-23, то его пониженный ИФ можно объяснить наличием в образце конденсированной непористой фазы кристобалита.

Кислотные свойства. Спектры ТПД аммиака представлены на рис. 2. Можно выделить три области десорбции аммиака, которые наблюдаются для всех исследованных образцов. В низкотемпературной области с температурой максимума де-

Таблица 1. Текстурные характеристики цеолитов

Образец	Si/Al (Fe)*	Текстурные характеристики						
		$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г	V_{Σ} , см ³ /г	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$S_{\text{микро}}$, м ² /г	$S_{\text{внеш}}$, м ² /г	ИФ
Al-ZSM-5	55	0.156	0.092	0.261	402	336	47	0.07
Al-ZSM-23	50	0.073	0.179	0.272	256	162	68	0.071
Fe-ZSM-5	58	0.154	0.09	0.257	365	320	40	0.066
Fe-ZSM-23	60	0.055	0.148	0.226	193	141	27	0.034

*По данным химического анализа образцов; **иерархический фактор.

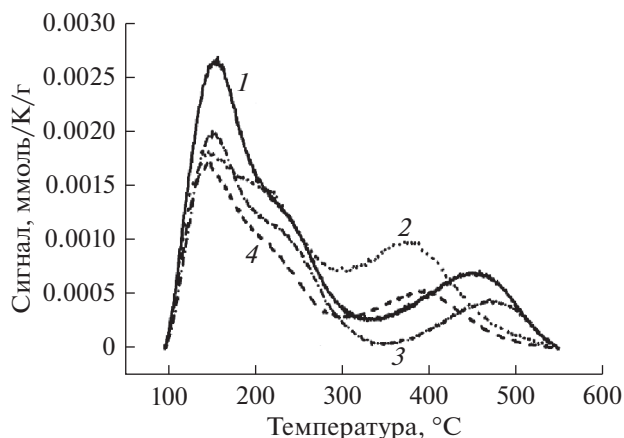


Рис. 2. Спектры ТПД NH_3 для цеолитов структуры MFI (Al-ZSM-5 (1) и Fe-ZSM-5 (2)) и MTT (Al-ZSM-23 (3) и Fe-ZSM-23 (4)).

сорбции ($T_{\text{макс}}$) около 150°C удаляется физически адсорбированный аммиак. Две другие области с $T_{\text{макс}}$ около 200 и 400°C ответственны за десорбцию аммиака с кислотных центров (КЦ) цеолита, различающихся по силе. Как видно из рис. 2 цеолиты структуры MTT, при близком химическом составе матрицы, обладают более сильными КЦ, по сравнению с цеолитами MFI. $T_{\text{макс}}$ пика 3 для MTT цеолитов на $20\text{--}30^\circ\text{C}$ выше, по сравнению с цеолитами структуры MFI. Аналогичные закономерности наблюдали в работе [21]. В то же время замена Al на Fe в матрице цеолита обеих структур снижает силу кислотных центров обоих типов. $T_{\text{макс}}$ десорбции аммиака с сильных кислотных центров уменьшается на $70\text{--}80^\circ\text{C}$, а с центров средней силы на $11\text{--}14^\circ\text{C}$. Концентрация центров десорбции NH_3 и температура, при которых наблюдаются максимумы десорбции NH_3 , приведены в табл. 2.

Концентрация КЦ несколько выше в цеолитах MFI и приближается к величине, рассчитанной,

исходя из количества Al или Fe в образцах. Таким образом, доля Al или Fe в составе КЦ составляет около 100% для цеолитов структуры MFI. Для MTT цеолитов эта величина составляет 63–77%, что может свидетельствовать о недоступности части КЦ. На основании полученных данных образцы можно расположить в следующем порядке:

– по концентрации КЦ: ZSM-5 > Fe-ZSM-5 > Fe-ZSM-23 ≈ ZSM-23;

– по силе самых сильных КЦ: ZSM-23 > ZSM-5 > Fe-ZSM-23 > Fe-ZSM-5.

Каталитические свойства. Термодинамическое равновесие изомеризации ОЭ в АА в области $300\text{--}400^\circ\text{C}$ сдвинуто в сторону образования АА [22, 23]. Процесс должен приводить к полному превращению ОЭ в АА и далее в продукты его дальнейших превращений. Экспериментально нами было показано, что без катализатора такая реакция протекает с низкой скоростью. При 300°C конверсия ОЭ ($X_{\text{ОЭ}}$) составила около 1% при селективности по АА ($S_{\text{АА}}$) = 60%, а при 400°C – эти величины составили 15 и 90% соответственно. В ходе превращения ОЭ в АА наблюдается образование продуктов альдольной конденсации и дегидратации (соответствующий кетоспирт и кротоновый альдегид) [24], циклодимеризации (1,4-диоксан) [25], взаимодействия ОЭ и АА (2-метил-1,3-диоксолан) [26] и деструкции (легкие углеводороды и оксиды углерода) [22].

На рис. 3 показано изменение конверсии ОЭ и селективности превращения ОЭ в АА в ходе опыта на алюмо- и железосиликатных образцах со структурой MFI и MTT при температуре 300 и 400°C . Видно, что Al-ZSM-23 и Al-ZSM-5 обладают высокой активностью в реакции изомеризации ОЭ: на протяжении первых 4-х ч наблюдается практически полная конверсия. Далее при 300°C начинается проявляться дезактивация, причем быстрее дезактивируется цеолит со структурой ZSM-5. Железосиликатные цеолиты демонстрируют также высокую начальную активность, од-

Таблица 2. Данные ТПД NH_3 для цеолитов структур MTT и MFI

Образец	Пик 1		Пик 2		Пик 3		ΣC , мкмоль/г (Пик 2 + Пик 3)	Доля Al (Fe) в составе КЦ (Пик 2 + Пик 3)	Доля Al (Fe) в составе сильных КЦ (Пик 3)
	$T_{\text{макс}}$, $^\circ\text{C}$	C , мкмоль/г	$T_{\text{макс}}$, $^\circ\text{C}^*$	C , мкмоль/г	$T_{\text{макс}}$, $^\circ\text{C}$	C , мкмоль/г			
ZSM-5	150	125	214	174	439	97	271	1.0	0.36
ZSM-23	148	88	215	140	465	48	188	0.63	0.16
Fe-ZSM-5	140	64	203	174	369	75	249	0.96	0.29
Fe-ZSM-23	142	68	201	117	383	73	190	0.77	0.29

* Точность определения $\pm 2^\circ\text{C}$.

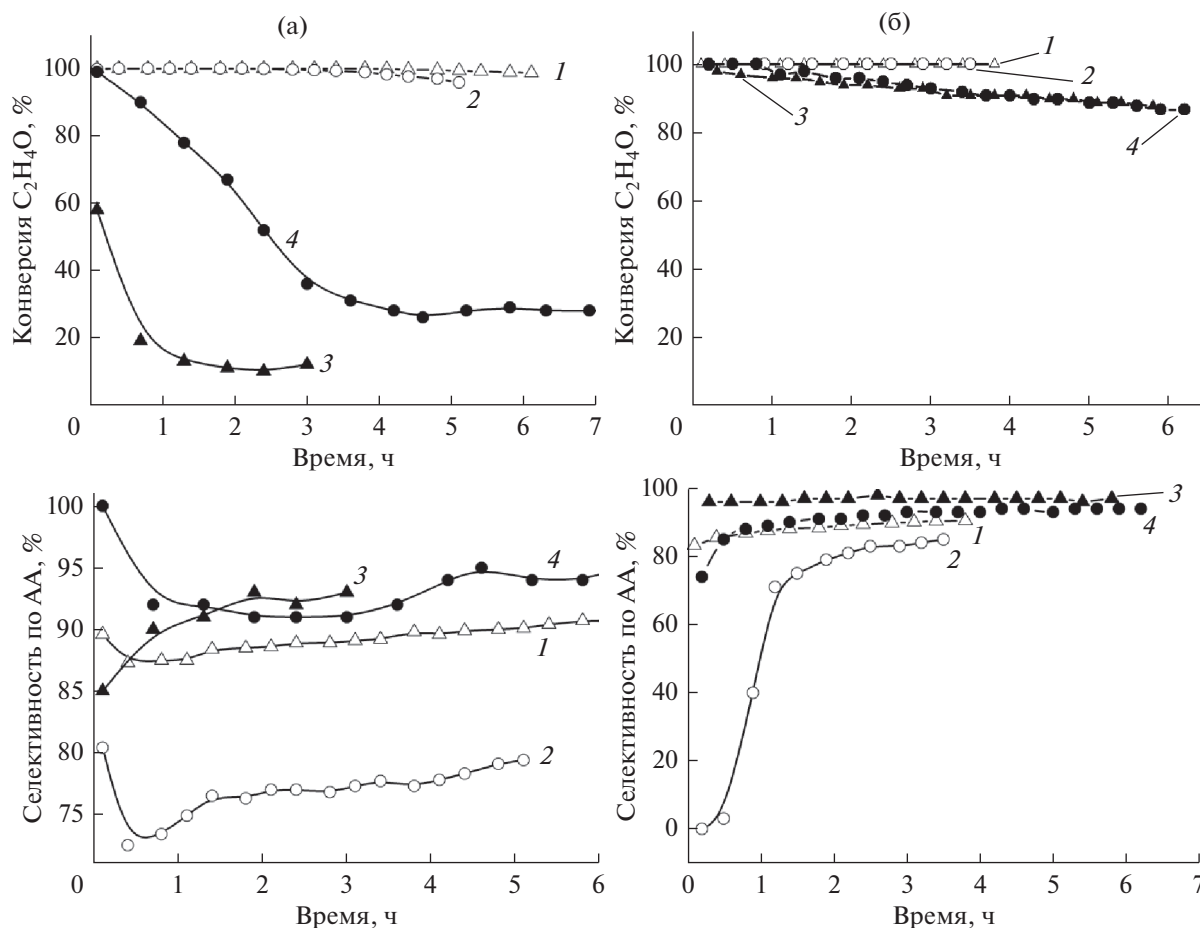


Рис. 3. Зависимость конверсии оксида этилена и селективности образования ацетальдегида от продолжительности работы образцов цеолитов МТТ (ZSM-23 (кривая 1) и Fe-ZSM-23 (кривая 3) и MFI (ZSM-5 (кривая 2) и Fe-ZSM-5 (кривая 4)) при 300°C (а) и 400°C (б). 10 об. % ОЭ в He, время контакта – 0.5 с.

нако дезактивируются они быстрее. Уже через 2 ч реакции $X_{OЭ}$ падает от 100 до 60% и 10% при 300°C и до 90% при 400°C. Особенно быстрая дезактивация наблюдается на цеолите Fe-ZSM-23 при 300°C.

Что касается изменения селективности превращения ОЭ в АА в ходе опыта (рис. 3), то во всех образцах эта величина имеет тенденцию к росту по мере постепенной дезактивации катализаторов. Алумосиликаты обладают меньшей селективностью в отношении образования АА. Так, для Al-ZSM-5 S_{AA} при 400°C в первый момент реакции составляет 5% и увеличивается только до 80% через 2 ч реакции. Таким образом, характерной особенностью образца Al-ZSM-5 является интенсивное протекание побочных реакций в начале процесса. По мере отложения кокса в пористом пространстве цеолита происходит экранирование активных центров и некоторое сужение микропористых каналов. Это создает в трехмерной структуре MFI пространственные ограничения для протекания реакций олигомеризации и

конденсации с образованием массивных молекул. Как следствие, уменьшается вклад реакций, ведущих к образованию побочных продуктов, и увеличивается селективность по основному продукту (S_{AA}). Уменьшению вклада побочных реакций способствует и снижение температуры. Так, начальная селективность превращения ОЭ в АА на образце Al-ZSM-5 при 400°C близка к 0, в то время как при 300°C находится на уровне 75%. О влиянии структуры цеолита на S_{AA} говорит тот факт, что в одномерных цеолитах типа ZSM-23 продукты дальнейшего превращения АА наблюдаются в гораздо меньших количествах, а селективность превращения ОЭ в АА обычно превышает 90% (табл. 3).

Железосиликатные цеолиты демонстрируют высокую S_{AA} , но, как отмечалось ранее, в данных условиях эти катализаторы постепенно дезактивируются в ходе процесса. Наибольшую S_{AA} проявляет Fe-ZSM-23 при 400°C, она составляет 96–97% без заметного падения в течение 4 ч.

Таблица 3. Каталитические свойства в реакции изомеризации ОЭ в АА (10 об. % ОЭ, остальное – Не, время контакта 0.5 с, 400°C). КА – кротоновый альдегид, ДО – диоксан, ЛУВ – легкие углеводороды

Цеолит	Конверсия ОЭ, %		Селективность, %									
			0.5 ч					4 ч				
	0.5 ч	4 ч	АА	КА	ДО	ЛУВ и СОх	баланс	АА	КА	ДО	ЛУВ	баланс
Al-ZSM-5	100	100	3	1	39	53	96	85	6.2	0	6.6	98.6
Fe-ZSM-5	100	92	85	4.7	2.3	7.8	99.8	93	2.7	1.5	2.5	99.7
Al-ZSM-23	100	100	85.5	9.1	0.3	3.6	98.5	90.5	6.8	0.7	1.4	99.4
Fe-ZSM-23	97	91	96	2.5	1.7	0.2	100.4	97	0.7	2.2	0.1	100
Без катализатора	17	6	93	1.3	5.6	0	99.9	91	2.0	5.2	0	98.2

Итак, с целью получения АА реакцию целесообразно проводить при 400°C. Как видно из табл. 3, эта температура позволяет обеспечить более стабильную работу всех катализаторов при сохранении высокой селективности превращения ОЭ в АА.

При близком химическом составе матрицы в одномерных цеолитах структуры МТТ (ZSM-23 и Fe-ZSM-23) реакция протекает с большей S_{AA} , по сравнению с трехмерными цеолитами типа MFI (ZSM-5 и Fe-ZSM-5). Эти два типа цеолитов различаются не только геометрией цеолитных каналов, но и величиной объема микропористого пространства.

Согласно теоретическим расчетам и экспериментальным наблюдениям, объем микропор цеолитов МТТ не превышает 0.1 см³/г [5], а для цеолита

MFI эта величина может достигать и 0.2 см³/г. На рис. 4 проведено сопоставление относительных величин объема микропор и селективности превращения ОЭ в АА. В качестве стандарта взят образец Al-ZSM-5. Как объем микропор, так и селективность для этого образца приняты за 1. Видно, что независимо от структуры цеолита и его химического состава, наблюдается закономерное снижение S_{AA} с ростом объема микропор в диапазоне от 0.055 до 0.154 см³/г.

Наблюдаемую корреляцию между объемом микропор и селективностью можно объяснить различием в значениях индексов проницаемости для этих двух структур [27], что в конечном счете позволяет обеспечить и более высокую конфигурационную селективность по переходному состоянию и продуктам реакции в структуре МТТ.

Принимая во внимание размеры и структуру молекул исходного ОЭ и получающегося АА, можно полагать, что карбокатион, образующийся в ходе протонирования ОЭ на БКЦ цеолита, не имеет пространственных ограничений для перехода в АА. Образующийся продукт может десорбироваться и относительно свободно диффундировать к внешней поверхности цеолита в случае цеолитов обоих типов. При этом снижению селективности по АА в цеолитах, и прежде всего в цеолитах структуры МТТ могут способствовать процессы, происходящие на внешней поверхности и в газовой фазе без участия катализатора. К этим процессам можно отнести образование более крупных, чем ОЭ и АА молекул диоксанов, кротонового альдегида, предшественников кокса, а также процессы деструкции. Все эти процессы, вероятнее всего, протекают с участием сильных кислотных центров. Снижение силы кислотных центров (табл. 2) может способствовать снижению вклада побочных реакций, что мы и на-

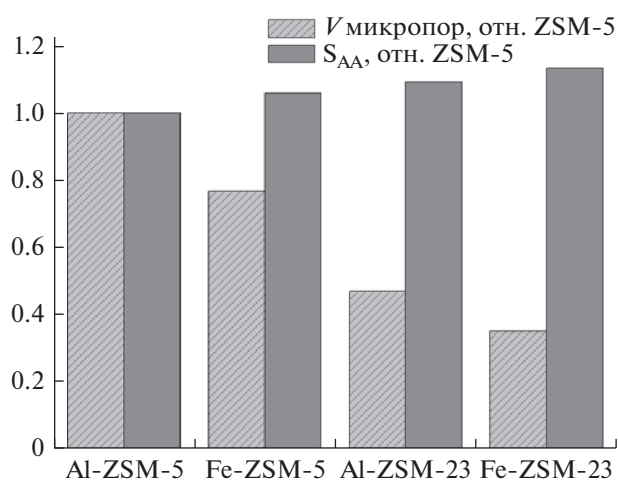


Рис. 4. Относительные величины объемов микропор и селективности превращения оксида этилена в ацетальдегид для алюмо- и железосиликатных образцов со структурой MFI и МТТ.

блюдаем при замене Al на Fe – селективность превращения ОЭ в АА (рис. 2, табл. 3) повышается.

Таким образом, изменение химического состава оказывает непосредственное влияние на селективность реакции изомеризации ОЭ в АА. Дальнейшее совершенствование цеолитных катализаторов может быть связано с оптимизацией их кислотных свойств.

В цеолитах со структурой MFI геометрия пористого пространства вполне допускает образование в пересечении каналов более массивных молекул – например, продуктов альдольной конденсации АА. Для образования КА нужны сильные кислотные центры, на которых происходит дегидратация образовавшегося кетоспирта. Одновременно на этих центрах происходит образование предшественников кокса и рост коксовых отложений. Частичная блокировка пересечений каналов приводит к стерическим ограничениям, а также к дезактивации в первую очередь сильных кислотных центров. При этом с увеличением продолжительности эксперимента селективность превращения ОЭ в АА растет. Итак, можно полагать, что отсутствие пространственных ограничений для образования продуктов конденсации и непредельных альдегидов является ключевым фактором, отвечающим за пониженную селективность цеолитов структуры MFI по сравнению с цеолитами MTT.

ВЫВОДЫ

Проведено исследование каталитических свойств цеолитов MTT и MFI в реакции изомеризации ОЭ в АА. Показано, что эти катализаторы способны при полной конверсии ОЭ обеспечить селективность превращения в АА на уровне 90–97%. Принимая во внимание доступность ОЭ, достигнутые результаты открывают широкие возможности для разработки новой технологии получения АА.

Установлено, что каталитические свойства цеолитов зависят как от топологии, так и от химического состава цеолитной матрицы. Все исследованные цеолиты, изучаемые в данной работе, демонстрировали одинаково высокую начальную конверсию ОЭ при 400°C (около 100%). При этом цеолиты MFI показали более низкую начальную селективность превращения ОЭ в АА по сравнению с цеолитами MTT. В ходе опыта железосиликатные катализаторы вне зависимости от топологии цеолита дезактивируются быстрее, чем алюмосиликатные образцы, причем по мере их дезактивации селективность превращения в АА растет, достигая величины не менее 90%. Замена Al на Fe в цеолитах обоих типов позволила увеличить селективность по АА на 6 и 8% соответственно для цеолитов MFI и MTT. Рост селективности

достигается прежде всего за счет снижения вклада реакций альдольной конденсации и деструкции образующихся продуктов. После выхода катализаторов на стабильный режим работы все образцы цеолитов можно расположить в следующем порядке по мере убывания селективности по АА: Fe-ZSM-23 > Fe-ZSM-5 ≈ ZSM-23 > ZSM-5. Таким образом, в рамках одной цеолитной структуры предпочтительно использовать цеолит с более слабыми кислотными центрами, в данном случае железосиликат. В то же время, при одинаковом химическом составе наиболее предпочтительны катализаторы на основе одномерных цеолитов структуры MTT.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kubu M., Millini R., Zilkova N. // Catal. Today. 2019. № 324. P. 3.
2. Konno H., Ohnaka R., Nishimura J., Tago T., Nakasaka Y., Masuda T. // Catal. Sci. Technol. 2014. № 4. P. 4265.
3. Герасимов Д.Н., Фадеев В.В., Логинова А.Н., Лысенко С.В. // Катализ в промышленности. 2015. № 1. С. 27.
4. Maxwell I.E., Minderhoud J.K., Stork W.H.J., Veen J.A.R. Hydrocracking and Catalytic Dewaxing. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Eds. Ertl G., Knozinger H., Weitkamp J.. Weinheim: VCH, 2008. P. 3153.
5. Baerlocher C., McCusker L.B., Olson D.H. Atlas of Zeolite Framework Types (6th ed.) New York: Elsevier Inc., 2007. <http://www.iza-structure.org/databases>
6. Rohrman A., LaPierre R., Schlenker J., Wood J., Valyocsik E., Rubin M., Higgins J., Rohrbaugh W. // Zeolites. 1985. № 5. P. 351.
7. Corma A., Llopis F.J., Martinez C., Sastre G., Valencia J. // J. Catal. 2009. № 268. P. 9.
8. Kumar R., Ratnasamy P. // J. Catal. 1989. № 116. P. 440.
9. Oyoung C.L., Pellet R.J., Casey D.G., Ugolini J.R., Sawicki R.A. // J. Catal. 1995. № 151. P. 467.
10. Kubu M., Zilkova N., Zones S.I., Chen C.Y., Al-Khattaf, Cejka J. // Catal. Today. 2015. V. 259. P. 9.
11. Li C., Wu Z. Microporous Materials Characterized by Vibrational Spectroscopies // Handbook of Zeolite Science and Technology. Eds. Auerbach S.M., Carrado K.A., Dutta P.K. Marcel: Dekker Inc., 2003. P. 445.
12. Wakabayashi F., Kondo J.N., Domen K., Hirose C. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 10573.
13. Зимаков П.В., Дымент О.Н., Богословский Н.А. // Окись этилена. М.: Химия, 1967. С. 57.
14. Dever J.P., George K.F., Hoffman W.C., Soo H. Ethylene Oxide. In Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Wiley, 2000. V. 10. P. 639.
15. Харитонов А.С., Чернявский В.С., Пирютко Л.В., Носков А.С., Парфенов М.В. // Патент РФ

- № 2600452. 2016. Бюл. № 29, опубликован 20.10.2016.
16. *Ernst S., Kumar R., Weitkamp J.* Zeolite Synthesis. Eds. Occelli M.L., Robson H.E. // Am. Chem. Soc. Symposium Series. 1989. № 398. P. 560.
17. *Kumar R., Ratnasamy P.* // J. of Catalysis. 1990. № 121. P. 89.
18. *Romannikov V.N., Mastikhin V.M., Hočevar S., Držaj B.* // Zeolites. 1983. № 3. P. 311.
19. *Möller K., Bein T.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2011. № 143. P. 253.
20. *Pérez-Ramírez J., Verboekend, Bonilla A., Abelló S.* // Adv. Funct. Mater. 2009. № 19. P. 3972.
21. *Герасимов Д.Н.* Дис. ... канд. хим. наук. РГУ Нефти и газа им. Губкина. М. 2014.
22. *Bernardini O.O., Cherniak E.A.* // Can. J. Chem. 1973. № 51. P. 1371.
23. *Kenson R.E., Lapkin M.* // J. Phys. Chem. 1970. № 74. P. 1493.
24. *Nielsen A., Houlihan W.* // Org. React. 1968. № 16. P. 1.
25. *Юрьев Ю.К., Новицкий К.Ю.* // ДАН СССР. 1948. № 63. С. 285.
26. *Физер Л., Физер М.* Реагенты для органического синтеза. Под ред. Кнунянца И.Л. М.: Мир, 1975. Т. 6. С. 197.
27. *Vogt E.T.C., Whiting G.T., Chowdhury A.D., Weckhuyzen B.M.* // Advances in Catalysis. 2015. V. 58. P. 157.