

УДК 544.723.21; 544.478.02; 665.64

Влияние структурных характеристик и кислотности микро-мезопористых алюмосиликатов на их каталитическую активность в реакции крекинга кумола

Р. Ю. Бараков¹, Н. Д. Щербань¹, П. С. Яремов¹, Ю. Г. Волошина²,
М. Н. Крылова², В. В. Цырина¹, В. Г. Ильин¹

¹ Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: barakovchem07@rambler.ru

² Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины
ул. Мурманская, 1, Киев 02660, Украина. E-mail: yule.v444@gmail.com

В битемпературных реакционных средах и в присутствии бифункциональных темплатов получены микро-мезопористые алюмосиликаты на основе цеолита ZSM-5. Показано, что частично цеолитизированные алюмосиликаты (степень цеолитизации 0,15—0,25) проявляют высокую каталитическую активность в реакции крекинга кумола, приближающуюся к активности ZSM-5, и превосходят его в суммарной селективности по основным продуктам (пропилену и бензолу). С увеличением объема микропор и концентрации сильных кислотных центров в алюмосиликатах наряду с увеличением конверсии кумола интенсифицируются реакции олигомеризации пропилена.

Ключевые слова: микро-мезопористый алюмосиликат, битемпературный синтез, бифункциональный темплат, пористость, кислотность, каталитический крекинг кумола.

В последние годы большое внимание исследователей уделяется проблеме создания микро-мезопористых материалов (или так называемых иерархически-пористых материалов), в том числе микро-мезопористых алюмосиликатов (ММАС) [1]. Эти материалы в определенной степени сочетают свойства цеолитов (Цт) и мезопористых молекулярных сит (ММС), в частности содержат сильные кислотные центры, а также мезопоры, наличие которых способствует повышению скоростей диффузионных процессов, увеличению доступности каталитически активных центров для молекул реагентов [2]. Благодаря этому ММАС проявляют высокую каталитическую активность в процессах крекинга и изомеризации углеводородов, конверсии объемных молекул органических веществ, кинетический диаметр которых превышает размер микропор Цт (0,3—1 нм), в том числе в реакциях алкилирования, ацилирования, альдольной конденсации, этерификации [3].

Перспективными подходами к получению ММАС являются битемпературный синтез в присутствии молекулярного и мицеллярного темплатов, ответственных за образование Цт и ММС соответственно [4], а также использование бифункциональных темплатов [5]. Гидрофильная часть бифункционального темплата, состоящая из 2—8 аммонийных групп, выступает в роли структуронаправляющего агента для образования Цт, в то время как гидрофобные «хвосты» этого темплата ограничивают рост кристаллов Цт и способствуют формированию мезоструктуры. Для реализации первого подхода предпочтительны условия синтеза, благоприятные для образования Цт и формирования ММС, а именно: реакционная среда, не содержащая катионов щелочных металлов, невысокий pH, относительно низкая температура (~100 °С), непродолжительная гидротермальная обработка (ГТО) [6]. Поэтому представляется предпочтительным проведение синтеза рентгеноаморфных и частично цеолитизированных ММАС с использованием реакционных

Таблица 1

Условия синтеза и структурные характеристики полученных образцов

Образец	Темплат	ГТО РС		рН РС до ГТО	$V_{\text{микро}} \cdot 10^{-2}$, см ³ /Г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /Г	$D_{\text{мезо}}$, нм	$S_{\text{мезо}}$, м ² /Г	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /Г
		T , °С	τ , сут						
1-100	ТРАОН, СТАСІ	100	3	12,9	—	0,57	2,3 ± 0,4	1240	1245
2-100		100	6	12,9	0,90 ^а	0,50	2,4 ± 0,4	815	960
3-100		100	3	11,7	2,90	0,55	2,6 ± 0,3	770	855
4-100		100	3	11,0	0,30	0,60	2,7 ± 0,2	950	995
1-130	C ₈₋₆₋₈ Br ₂	130	6	11,0	13,5	0,41	11,0 ± 2,0	175	500
2-130	C ₈₋₆₋₈ Br ₂ , СТАВ	130	6	11,2	11,9	0,30	5,6 ± 0,6	250	540
3-130	C ₁₆₋₆₋₆ Br ₂	130	6	10,5	10,8	0,26	2,5 ± 1,0	240	505
4-130	C ₁₆₋₆₋₆ Br ₂ , СТАВ	130	6	10,7	12,3	0,26	3,0 ± 0,7	220	530
ZSM-5	ТРАОН	170	2	11,0	14,3	0,02	—	5 ^б	375
AlSi-MCM-41	СТАВ	100	3	11,0	—	0,76	2,9 ± 0,2	890	950

Примечание. τ — продолжительность ГТО; $V_{\text{микро}}$ — объем микропор; $V_{\text{мезо}}$ — объем мезопор; $D_{\text{мезо}}$ — диаметр мезопор; $S_{\text{мезо}}$ — удельная поверхность мезопор; $S_{\text{ВЕТ}}$ — общая удельная поверхность; ^а диаметр микропор для приведенных в таблице образцов 0,55 нм; ^б внешняя удельная поверхность Цт ZSM-5.

смесей (РС), не содержащих катионов щелочных металлов, цеолитообразование в которых возможно при относительно низких температурах. В свою очередь, использование совместно с бифункциональным темплатом добавок мицеллярного темплата открывает возможность дополнительного, более тонкого, регулирования фазового состава ММАС цеолитного типа (не содержащих аморфной фазы), их структурных характеристик и кислотности, которые в значительной степени определяют каталитическую активность этих материалов.

Целью настоящей работы является выяснение влияния структурных характеристик и кислотности микро-мезопористых алюмосиликатов на основе Цт ZSM-5, полученных битемплатным способом и с использованием бифункциональных темплатов, на их каталитическую активность в тестовой реакции крекинга кумола $C_6H_5C_3H_7 \rightarrow C_6H_6 + C_3H_6$.

Экспериментальная часть

Образцы ММАС 1-100 — 4-100 (табл. 1) получали битемплатным способом с применением золей, содержащих прекурсоры ZSM-5 (Si/Al = 50 в исходной РС). Для синтеза ММАС использовали реакционную смесь состава 1,0SiO₂ : 0,01Al₂O₃ : 0,36ТРАОН : 0,102СТАСІ : 16,27H₂O с тетрапропиламмоний гидроксидом (ТРАОН) и цетилтриметиламмоний хлоридом (СТАСІ) в качестве моле-

кулярного и мицеллярного темплатов соответственно. Тетраэтилортосиликат (ТЕОС) использовали как источник кремния, нитрат алюминия 9-водный — алюминия. Битемплатную РС подвергали ГТО при 100 °С в течение 3 сут (образец 1-100) или 6 сут (образец 2-100) (табл. 1). При получении образцов 3-100 и 4-100 рН золя-прекурсора понижали до 11,5 и 11,0 соответственно добавлением 1,6 М НСІ, затем битемплатную РС подвергали ГТО при 100 °С в течение 3 сут. Подробная методика синтеза образцов 1-100 — 4-100 приведена в работе [6].

Для синтеза ММАС (Si/Al = 50) в присутствии N,N'-диоктил-N,N,N',N'-тетраметил-1,6-диаммонийгексан дибромида $[C_8H_{17}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_8H_{17}](Br^-)_2$ (C₈₋₆₋₈Br₂) и N-гексадецил-N'-гексил-N,N,N',N'-тетраметил-1,6-диаммонийгексан дибромида $[C_{16}H_{33}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13}](Br^-)_2$ (C₁₆₋₆₋₆Br₂) использовали методику, аналогичную приведенной в работах [7, 8]; состав РС 1,0SiO₂ : 0,01Al₂O₃ : 0,60NaOH : 0,10C₈₋₆₋₈Br₂ (C₁₆₋₆₋₆Br₂) : 0,24H₂SO₄ : 40H₂O (источник кремния силиказоль Ludox HS-40, алюминия — Al₂(SO₄)·18H₂O, при использовании C₁₆₋₆₋₆Br₂ H₂SO₄/SiO₂ = 0,18, источник кремния ТЕОС). Для синтеза образцов 1-130 (темплат C₈₋₆₋₈Br₂) и 3-130 (C₁₆₋₆₋₆Br₂) исходную РС подвергали ГТО при 130 °С, 6 сут при перемешивании (вращение автоклава со скоростью

~60 об/мин) (табл. 1). Для получения ММАС с использованием бифункционального темплата и добавки мицеллярного темплата (цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ)) РС готовили растворением $C_{8-6-8}Br_2$ и СТАВ (образец 2-130) или $C_{16-6-6}Br_2$ и СТАВ (образец 4-130) в растворе щелочи (отношение мицеллярный темплат/бифункциональный темплат составляет $1,3 \cdot 10^{-3}$) и далее проводили синтез в соответствии с методикой, описанной в работах [7, 8].

Для получения ЦТ ZSM-5 (Si/Al = 50) использовали методику [9]. ММС AlSi-MCM-41 (Si/Al = 50) получали по общепринятой методике [10].

Все полученные образцы детемплатировали при 550 °С в течение 5 ч. После детемплатирования Na-формы образцов 1-130 — 4-130, ZSM-5, AlSi-MCM-41 переводили в H-форму посредством ионного обмена с 1 М раствором NH_4Cl и последующего прокаливания (550 °С, 5 ч).

Фазовый состав полученных образцов анализировали, используя рентгеновский дифрактометр «D8 ADVANCE» («Bruker AXS») с CuK_{α} -излучением. Средний размер кристаллитов ZSM-5 рассчитывали по уравнению Шеррера. Степень цеолитизации оценивали по изменению соотношения интенсивностей характеристичных рефлексов при $2\theta = 23,0^\circ$; $23,8^\circ$; $24,2^\circ$ исследуемых образцов 1-100 — 4-100 и ЦТ ZSM-5. ИК-спектры образцов (таблетки с KBr, 1 : 100) записывали на фурье-спектрометре «Spectrum One» («Perkin Elmer»). Микрофотографии образцов получены на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100F («JEOL»). Содержание Si и Al в полученных образцах определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (приставка к ПЭМ JEM-2100F). Спектры твердотельного ЯМР на ядрах ^{27}Al записывали на спектрометре «Avance III 400WB» («Bruker»). Химические сдвиги определяли относительно $Al(H_2O)_6Cl_3$ (1 М водный раствор), $\delta = 0$ м. д. Адсорбцию азота измеряли объемметрическим методом (77 К, до 1 атм) на анализаторе пористых материалов «Sorptomatic 1990» («Thermo Electron Corp.»). Образцы предварительно вакуумировали ($p \leq 0,7$ Па) при 350 °С в течение 5 ч. Общую удельную поверхность ($S_{ВЕТ}$) оценивали по уравнению BET; размер микропор рассчитывали по методу Saito — Foley, размер мезопор — по методу ВЖН; объем микропор и мезопор, а также удельную поверхность мезопор, которая для образцов 1-130 — 4-130 включает также внешнюю удельную поверхность, определяли сравнительным методом *t-plot*. Объем микропор цеолита ZSM-5 определяли по уравнению Дубинина — Радускевича.

Кислотные свойства образцов исследовали стандартным методом термопрограммированной десорб-

ции аммиака (ТПДА) [11]. Для характеристики природы, силы и концентрации кислотных центров использовали общепринятый при исследовании ЦТ и ММС метод ад(де)сорбции пиридина с ИК-спектроскопическим контролем [7, 12].

Каталитический крекинг кумола на полученных образцах проводили при атмосферном давлении в температурном интервале 300—400 °С (шаг 25 °С) в микроимпульсном режиме (газ-носитель гелий). Предварительно образцы активировали при 500 °С в течение 1 ч в потоке гелия. Для анализа продуктов крекинга использовали газовый хроматограф «Цвет-104» с пламенно-ионизационным детектором и набивной колонкой, заполненной твердой фазой Inerton AW-10-диметилдихлорсилан, на которую нанесена активная фаза ХЕ-60 в количестве 5 % мас.

Выход продукта реакции Y_i (% мас.) рассчитывали по формуле

$$Y_i = \frac{A_i}{\sum A_i} \cdot 100,$$

где A_i — площадь *i*-го пика; $\sum A_i$ — суммарная площадь пиков всех продуктов. Полученную величину пересчитывали в мольную:

$$Y_i^{\text{mol}} = \frac{Y_i / M_i}{\sum \frac{Y_i}{M_i}} \cdot 100,$$

где Y_i^{mol} — выход продукта, % мол.; M_i — молярная масса продукта, г/моль.

Конверсию кумола (X) рассчитывали как сумму выходов продуктов реакции (% мол.). Селективность по каждому из продуктов реакции (% мол.) рассчитывали по формуле

$$S_i = \frac{Y_i^{\text{mol}}}{X} \cdot 100.$$

Результаты и обсуждение

Исходя из данных рентгенофазового анализа (РФА), ГТО РС на основе TEOS и нитрата алюминия, содержащей ТРАОН и СТАС1, при 100 °С в течение 3—6 сут приводит к образованию рентгеноаморфного образца 1-100 (табл. 1) и частично цеолитизированных образцов 2-100 (степень цеолитизации 0,15), 3-100 (0,25) и 4-100 (0,05), обладающих пространственно упорядоченной мезоструктурой (рис. 1, *a, б*). Структура образца 1-100 включает вторичные строительные единицы ZSM-5, о чем свидетельствует наличие полосы поглощения при

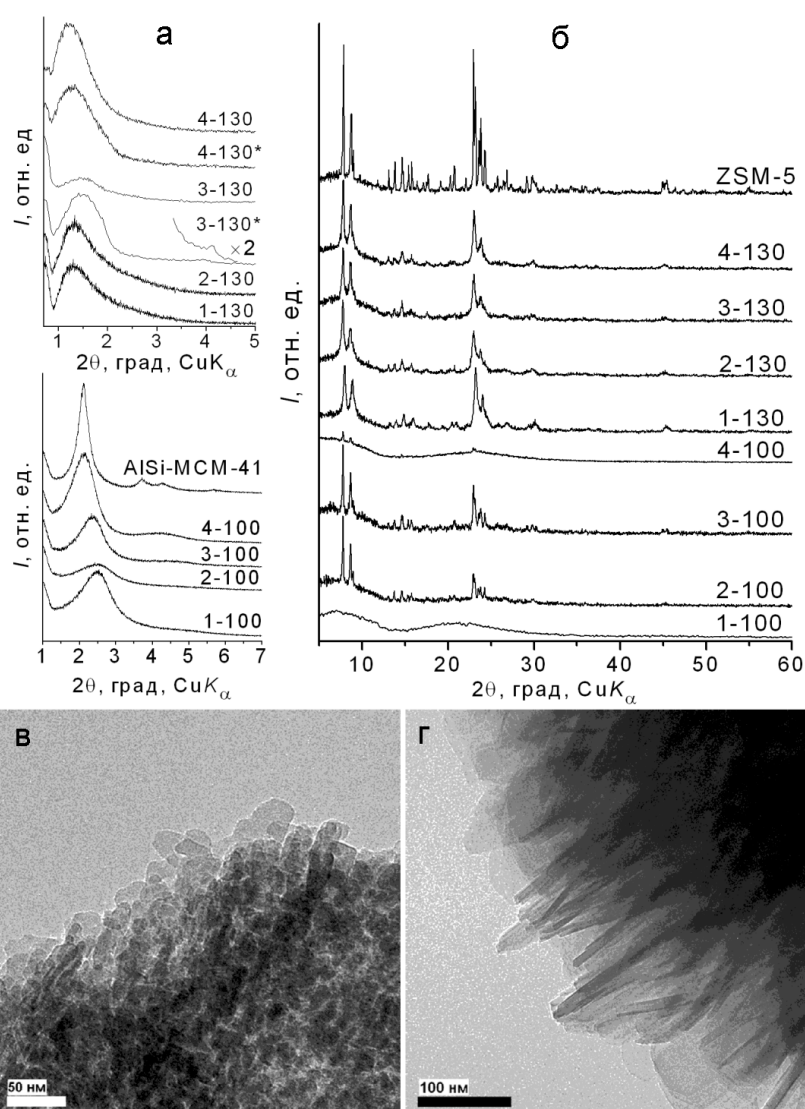


Рис. 1. Дифрактограммы образцов ММАС (звездочками отмечены недетемплатированные образцы), ZSM-5 и AlSi-MCM-41 в малоугловой (а) и среднеугловой (б) областях и ПЭМ-микрофотографии образцов 1-130 (в) и 3-130 (г).

$\sim 550 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре, относящейся к асимметричным валентным колебаниям (алюмо)силоксановых связей пятичленных колец тетраэдров $\text{Si}(\text{Al})\text{O}_{4/2}$ [13].

В РС с бифункциональным темплатом $\text{C}_{8-6-8}\text{Br}_2$ (ГТО $130 \text{ }^\circ\text{C}$, 6 сут) образуются агрегаты наночастиц Цт ZSM-5 (рис. 1, а, б, образец 1-130) размером $\sim 35 \text{ нм}$ (по уравнению Шеррера и данным ПЭМ (рис. 1, в)). Наличие малоуглового рефлекса на дифрактограмме этого образца (рис. 1, а) свидетельствует о высокой однородности по форме и размеру наночастиц Цт, что согласуется с данными работы [14]. Использование $\text{C}_{8-6-8}\text{Br}_2$ и добавки СТАВ (концентрация СТАВ в РС $0,18 \text{ ммоль/л}$, что в 5 раз меньше первой критической концентрации

мицеллообразования (ККМ_1)), ограничивающей рост цеолитных кристаллов, приводит к уменьшению размера наночастиц ZSM-5 (от 35 до 27 нм , по уравнению Шеррера) в полученном алюмосиликате (образец 2-130).

Использование бифункционального темплата $\text{C}_{16-6-6}\text{Br}$ (ГТО РС $130 \text{ }^\circ\text{C}$, 6 сут) позволяет получить образец 3-130 (рис. 1, а, б), состоящий из хаотично ориентированных чешуйкообразных частиц, которые представляют собой пакеты слоев Цт ZSM-5 (толщина слоя $\sim 2 \text{ нм}$ в направлении кристаллографической оси b) общей толщиной $10\text{--}40 \text{ нм}$ (данные ПЭМ (рис. 1, г)). Слоистая мезоструктура этого образца разупорядочивается после удаления темплата (рис. 1, а). Добавление СТАВ в РС,

Таблица 2

Отношение Si/Al в полученных образцах и их кислотность по ТПДА и ад(де)сорбции пиридина с ИК-спектроскопическим контролем

Образец	Si/Al в образце	Кислотность по ТПДА		К.ц. Б., мкмоль/г (мкмоль/м ²)*	К.ц. Л., мкмоль/г (мкмоль/м ²)*
		Температура максимума десорбции NH ₃ , °С	C, мкмоль/г (мкмоль/м ²)*		
1-100	33	210	60 (0,05)	74 (0,06)	149 (0,12)
		320	154 (0,12)		
2-100	27	200	102 (0,11)	46 (0,05)	95 (0,10)
		350	81 (0,08)		
		450	17 (0,02)		
3-100	40	225	120 (0,14)	48 (0,06)	91 (0,11)
		440	38 (0,04)		
4-100	44	205	47 (0,05)	70 (0,07)	97 (0,10)
		320	90 (0,09)		
1-130	34	210	200 (0,40)	148 (0,29)	52 (0,10)
		440	196 (0,39)		
2-130	36	195	145 (0,27)	74 (0,14)	20 (0,04)
		425	173 (0,32)		
3-130	41	215	185 (0,37)	129 (0,25)	51 (0,10)
		440	159 (0,31)		
4-130	44	195	100 (0,19)	71 (0,13)	25 (0,05)
		425	145 (0,27)		
ZSM-5	40	210	170 (0,45)	113 (0,30)	14 (0,04)
		440	136 (0,36)		
AlSi-MCM-41	37	275	34 (0,04)	30 (0,03)	44 (0,05)
		320	26 (0,03)		

Примечание. к.ц. Б. — концентрация кислотных центров Бренстеда; к.ц. Л. — концентрация кислотных центров Льюиса;
* — в скобках указана концентрация кислотных центров, отнесенная к единице S_{ВЕТ};

содержащую C₁₆₋₆₋₆Br₂ (концентрация СТАВ в 5 раз меньше ККМ₁), способствует образованию алюмосиликата 4-130 (рис. 1, б) с неупорядоченной и стабильной к детемплатированию слоистой мезоструктурой (в малоугловой области проявляется рефлекс при 2θ = 1,3°, d₀ = 6,7 нм (рис. 1, а)), в которой слои Цт (толщина 2—3 нм) расположены под некоторым углом.

Образцы ММАС 1-100—4-100 содержат достаточно однородные по размеру мезопоры (объем V_{мезо} = 0,50—0,60 см³/г, диаметр D_{мезо} = 2,3—2,7 нм,

удельная поверхность S_{мезо} = 770—1240 м²/г (табл. 1)). Частично цеолитизированные ММАС 2-100—4-100 дополнительно обладают незначительной долей микропор (табл. 1). ММАС 1-130—4-130 характеризуются более высокими значениями объема микропор (V_{микро} = 0,11—0,14 см³/г, D_{микро} = 0,55 нм (табл. 1)) в отличие от 2-100—4-100 и содержат относительно однородные по размеру межчастичные мезопоры (V_{мезо} = 0,26—0,41 см³/г, D_{мезо} = 2,5—11,0 нм, S_{мезо} = 500—540 м²/г), соответствующие пространству между наночастицами Цт, агломерированными в

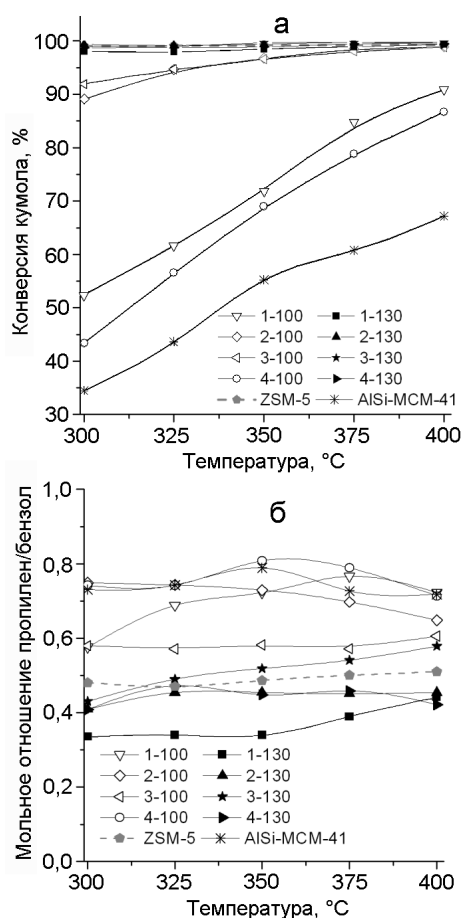


Рис. 2. Температурные зависимости конверсии кумола (а) и мольного отношения пропилен/бензол (б) для образцов ММАС, ZSM-5 и AlSi-MCM-41.

процессе синтеза. Использование в РС добавки мицеллярного темплата СТАВ способствует увеличению $S_{\text{ВЕТ}}$ и $S_{\text{Мезо}}$ в продуктах (образцы 2-130, 4-130), а также повышению однородности размеров мезопор (табл. 1).

По данным ТПДА рентгеноаморфный образец 1-100 ($\text{Si}/\text{Al} = 33$), содержащий прекурсоры ZSM-5, и ММАС 4-100 ($\text{Si}/\text{Al} = 44$) с невысокой степенью цеолитизации (0,05) содержат кислотные центры средней силы (концентрация 90—154 мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}$ или при отнесении к единице $S_{\text{ВЕТ}}$ 0,09—0,12 мкмоль $\text{NH}_3/\text{м}^2$, плечо с максимумом десорбции NH_3 при 320 °C (табл. 2)). Образец ММАС 2-100 ($\text{Si}/\text{Al} = 27$) со степенью цеолитизации 0,15 помимо кислотных центров средней силы (максимум десорбции аммиака при 350 °C) содержит также сильные кислотные центры (температура максимума десорбции NH_3 450 °C). Повышение степени цеолитизации до 0,25 (образец 3-100, $\text{Si}/\text{Al} = 40$) приводит к увеличению концентрации сильных кислотных центров в ММАС (табл. 2). По данным метода

ад(де)сорбции пиридина с ИК-спектроскопическим контролем (табл. 2) концентрация кислотных центров Льюиса в образцах 1-100—4-100 в 1,5—2 раза превышает концентрацию кислотных центров Бренстеда (пиридин практически полностью десорбируется с этих центров при 350 °C). ММАС цеолитного типа 1-130—4-130 ($\text{Si}/\text{Al} = 34$ —44) содержат сильные кислотные центры (табл. 2, по данным ТПДА) подобно Цт ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 40$). Для этих образцов характерны более высокие сила и концентрация кислотных центров Бренстеда (пиридин полностью десорбируется с этих центров при 450 °C), а также отношение концентраций кислотных центров Бренстеда к кислотным центрам Льюиса (2,6—3,7) по сравнению с 1-100—4-100 (табл. 2).

Рентгеноаморфный образец 1-100 проявляет более высокую каталитическую активность в реакции крекинга кумола во всем исследованном интервале температур (300—400 °C, конверсия кумола 52—91 % мол. (рис. 2, а)) по сравнению с AlSi-MCM-41 (34—67 % мол.). Это обусловлено тем, что образец 1-100, содержащий прекурсоры Цт ZSM-5, обладает более высокой концентрацией кислотных центров средней силы (табл. 2, по ТПДА), чем AlSi-MCM-41. Образец 4-100 с невысокой степенью цеолитизации (0,05), содержащий кислотные центры средней силы (табл. 2), также характеризуется более высокой каталитической активностью в интервале температур 300—400 °C в сравнении с AlSi-MCM-41 (рис. 2, а). При увеличении степени цеолитизации ММАС от 0,05 (образец 4-100) до 0,15 (образец 2-100) конверсия кумола резко возрастает, что особенно выражено при более низких температурах реакции (рис. 2, а). Это связано с тем, что частично цеолитизированный образец 2-100 обладает более сильными кислотными центрами (табл. 2) в сравнении с образцами 4-100 и 1-100. При дальнейшем увеличении степени цеолитизации ММАС до 0,25 (образец 3-100) и, как следствие, концентрации сильных кислотных центров от 17 до 38 мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}$ наблюдается повышение конверсии кумола при 300 °C (рис. 2, а). При более высоких температурах (325—400 °C) каталитическая активность частично цеолитизированных образцов 2-100 и 3-100 сравнима с Цт ZSM-5 (рис. 2, а). Образцы 1-130—4-130, обладающие сильными кислотными центрами (табл. 2), проявляют высокую активность в реакции крекинга кумола в интервале температур 300—400 °C (рис. 2, а) подобно Цт ZSM-5 и частично цеолитизированным образцам 2-100 и 3-100.

Основными продуктами крекинга на всех исследуемых образцах являются пропилен и бензол,

которые образуются при деалкилировании кумола с участием кислотных центров Бренстеда [15]. Для образцов 1-100, 2-100, 4-100 и AlSi-MCM-41 селективности по пропилену (39—45 % мол.) и бензолу (55—60 % мол.), а также мольные отношения пропилен/бензол (0,70—0,80 (рис. 2, б)) имеют близкие значения во всем исследованном интервале температур. При повышении степени цеолитизации от 0,15 (образец 2-100) до 0,25 (3-100) увеличивается селективность по бензолу (например, при температуре 300 °С — от 57 до 63 % мол.) и уменьшаются селективность по пропилену (от 42 до 36 % мол.) и мольное отношение пропилен/бензол (от 0,75 до 0,58 (рис. 2, б)). Эти данные свидетельствуют о более активной олигомеризации пропилена на ММАС 3-100, продукты которой остаются на образце в виде прекурсоров кокса [16, 17]. Это можно объяснить тем, что образец 3-100 обладает более высокой концентрацией сильных кислотных центров (табл. 2, по ТПДА), которые могут способствовать образованию кокса [18], и большей долей микропор в общем сорбционном объеме ($V_{\text{микро}}/(V_{\text{микро}} + V_{\text{мезо}}) = 0,05$) в сравнении с образцом 2-100 (доля микропор 0,02). В микропорах, относящихся к Цт-фазе, пропилен удерживается сильнее, чем в мезопорах, вследствие более высоких адсорбционного потенциала и концентрации сильных кислотных центров. Цеолитные ММАС 1-130 — 4-130, обладающие значительной долей микропор (0,25—0,32) и высокой концентрацией сильных кислотных центров Бренстеда (табл. 2), подобно ZSM-5, проявляют более высокую селективность по бензолу (67—72 % мол. при температуре 300 °С) и более низкую селективность по пропилену (24—29 % мол., мольное отношение пропилен/бензол 0,34—0,43) в сравнении с образцами 1-100 — 4-100, AlSi-MCM-41.

Среди побочных продуктов крекинга кумола на полученных образцах ММАС зафиксированы этилбензол, толуол, а также стирол. Толуол и этилбензол могут образовываться при диспропорционировании кумола [15, 16, 19] с участием кислотных центров Льюиса. Стирол образуется в результате диспропорционирования кумола на кислотных центрах Льюиса [19]. Возможно также образование толуола и этилбензола по мономолекулярному механизму при протонировании кумола по углеродному атому, соединяющему цикл с изопропильным радикалом, и по третичному атому углерода этого радикала соответственно [20, 21].

Рентгеноаморфный образец 1-100, частично цеолитизированные образцы 2-100 — 4-100, а также AlSi-MCM-41, проявляют меньшую суммарную селективность по побочным продуктам реакции (0—2 % мол.) в сравнении с образцами ММАС

цеолитного типа 1-130 — 4-130 и ZSM-5 (5—6 % мол.). Это свидетельствует о том, что селективность по побочным продуктам повышается с увеличением концентрации и силы кислотных центров в полученных образцах ММАС (табл. 2, по данным ТПДА), что подтверждается результатами, полученными в работе [22].

Такая же тенденция наблюдается и для серии частично цеолитизированных образцов. Образец 4-100 с невысокой степенью цеолитизации (0,05), а также AlSi-MCM-41, содержащие кислотные центры Бренстеда и Льюиса средней силы (табл. 2), селективно превращают кумол в пропилен и бензол (лишь при температурах 375—400 °С в присутствии AlSi-MCM-41 образуются следовые количества толуола и этилбензола). Для рентгеноаморфного образца 1-100, обладающего более высокой концентрацией кислотных центров средней силы по сравнению с 4-100 и AlSi-MCM-41 (табл. 2, по ТПДА), а также образцов ММАС 2-100 и 3-100, содержащих кроме кислотных центров средней силы также сильные, селективности по толуолу и этилбензолу увеличиваются, но не превышают в сумме 2 % мол. во всем исследованном интервале температур.

С другой стороны, образцы ММАС цеолитного типа 1-130 — 4-130 проявляют несколько более низкую селективность по толуолу в интервале 300—400 °С (1—2 % мол.) в сравнении с ZSM-5 (до 3 % мол.), что может быть связано с меньшей концентрацией в них кислотных центров Бренстеда (0,13—0,29 мкмоль Ру/м², для ZSM-5 — 0,30 мкмоль Ру/м² (табл. 2)).

В определенных интервалах температур крекинга частично цеолитизированные образцы (2-100, 3-100) и ММАС цеолитного типа (1-130 — 4-130) проявляют более высокую селективность по стиролу (до 2 % мол.) в сравнении с Цт ZSM-5 (меньше 1 % мол.). Это обусловлено наличием в этих образцах ММАС мезопор (табл. 1) с развитой удельной поверхностью, что способствует протеканию реакции диспропорционирования кумола, в которой образуются стирол и цимол, с участием кислотных центров Льюиса (акцептора гидрид-иона) [19]. Протекание этой реакции в микропорах ZSM-5 пространственно затруднено.

Особый интерес вызывает то, что рентгеноаморфный образец 1-100, полученный с использованием золя-прекурсора Цт, обладает более высокой концентрацией кислотных центров Бренстеда и Льюиса средней силы в сравнении с AlSi-MCM-41 с близким отношением Si/Al (табл. 2) и, как следствие, проявляет более высокую каталитическую активность в крекинге кумола (рис. 2, а), чем ММС. Это

подтверждается данными работы [23], в которой показано, что рентгеноаморфный алюмосиликат, выделенный из РС ВЕА, а также ММС на основе золя-прекурсора этого Цт содержат кислотные центры средней силы (максимум десорбции аммиака при 360 °С) и характеризуются более высокой каталитической активностью (конверсия кумола 70—90 % мол.), чем AlSi-MCM-41 (50 % мол.). Можно предположить, что более высокая кислотность и, как следствие, каталитическая активность алюмосиликата 1-100 обусловлены более высокой концентрацией тетраэдрически (ТЭ) координированного алюминия в прекурсорах Цт, содержащихся в этом алюмосиликате (доля атомов алюминия в образце 1-100, находящихся в ТЭ-координации, 72 %, в октаэдрической — 28 % по данным спектроскопии ЯМР на ядрах ²⁷Al), чем в аморфном каркасе AlSi-MCM-41 (доля Al в ТЭ-координации 40 %).

Таким образом, частично цеолитизированные ММАС на основе цеолита ZSM-5 (степень цеолитизации 0,15—0,25), содержащие кислотные центры Бренстеда и Льюиса средней силы и сильные, а также незначительную долю микропор, проявляют высокую каталитическую активность в реакции крекинга кумола, приближающуюся к активности ZSM-5, и превосходят его в суммарной селективности по основным продуктам (пропилену и бензолу). Показано, что активность в этой реакции растет с увеличением доли микропор в общей пористости алюмосиликата и ростом концентрации сильных кислотных центров Бренстеда. При этом снижается мольное отношение пропилен/бензол в продуктах реакции, что указывает на более интенсивную олигомеризацию олефина в ММАС цеолитного типа и ZSM-5 по сравнению с AlSi-MCM-41, рентгеноаморфным алюмосиликатом, содержащим прекурсоры цеолита, и частично цеолитизированными ММАС.

Литература

1. *Prasomsri T., Jiao W., Weng S. Z., Garcia Martinez J.* // Chem. Commun. — 2015. — **51**, N 43. — P. 8900—8911.
2. *Щербань Н. Д., Ильин В. Г.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2015. — **51**, № 6. — С. 331—349. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **51**, N 6. — P. 339—357 (Engl. Transl.)].
3. *Na K., Somorjai G. A.* // Catal. Lett. — 2014. — **145**, N 1. — P. 193—213.
4. *Liu Y., Pinnavaia T. J.* // J. Mater. Chem. — 2002. — **12**, N 11. — P. 3179—3190.
5. *Choi M., Na K., Kim J. et al.* // Nature. — 2009. — **461**, N 7261. — P. 246—249.
6. *Barakov R., Shcherban N., Yaremov P. et al.* // J. Mater. Sci. — 2016. — **51**, N 8. — P. 4002—4020.
7. *Kim K., Ryoo R., Jang H.-D., Choi M.* // J. Catal. — 2012. — **288**. — P. 115—123.
8. *Na K., Choi M., Park W. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. — 2010. — **132**, N 12. — P. 4169—4177.
9. *Laugel G., Nitsch X., Ocampo F., Louis B.* // Appl. Catal. A. — 2011. — **402**, N 1/2. — P. 139—145.
10. *Pat. 0232841 USA, C 01 B 33/20, B 32 B 9/00.* Mesoporous silica, mesoporous silica composite material, and processes for production thereof / N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama. — Publ. 20.10.05.
11. *Hu S., Shan J., Zhang Q. et al.* // Appl. Catal. A. — 2012. — **445/446**. — P. 215—220.
12. *Emeis C. A.* // J. Catal. — 1993. — **141**, N 2. — P. 347—354.
13. *Kirschhock C. E. A., Ravishankar R., Verspeurt F. et al.* // J. Phys. Chem. B. — 1999. — **103**, N 24. — P. 4965—4971.
14. *Liu B., Tan Y., Ren Y., et al.* // J. Mater. Chem. — 2012. — **22**, N 35. — P. 18631—18638.
15. *Corma A., Wojciechowski B. W.* // Catal. Rev. — 1982. — **24**, N 1. — P. 1—65.
16. *Malecka A.* // J. Catal. — 1997. — **165**, N 2. — P. 121—128.
17. *Ліхнівський П. В., Яковенко А. В., Патрляк Л. К. та ін.* // Каталіз та нафтохімія. — 2001. — № 7. — С. 1—4.
18. *Huang J., Jiang Y., Marthala V. R. R. et al.* // J. Catal. — 2009. — **263**, N 2. — P. 277—283.
19. *Best D., Wojciechowski B. W.* // J. Catal. — 1977. — **47**, N 1. — P. 11—27.
20. *Патрляк Л. К.* // Каталіз и нефтехимия. — 2003. — № 12. — С. 16—20.
21. *Патрляк Л. К.* // Каталіз та нафтохімія. — 2000. — № 4. — С. 16—18.
22. *Bielanski A., Malecka A.* // Zeolites. — 1986. — **6**, N 4. — P. 249—252.
23. *Huang J., Li G., Wu S. et al.* // J. Mater. Chem. — 2005. — **15**, N 10. — P. 1055—1060.

Поступила в редакцию 19 июля 2016 г.

В окончательном варианте 25 июля 2016 г.

Вплив структурних характеристик та кислотності мікро-мезопористих алюмосилікатів на їх каталітичну активність у реакції крекінгу кумолу

Р. Ю. Бараків¹, Н. Д. Щербань¹, П. С. Яремов¹, Ю. Г. Волошина²,
М. М. Крилова², В. В. Циріна¹, В. Г. Ільїн¹

¹ Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: barakovchem07@rambler.ru

² Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
вул. Мурманська, 1, Київ 02660, Україна. E-mail: yule.v444@gmail.com

У бітемплатних реакційних середовищах та в присутності біфункціональних темплатів одержано мікро-мезопористі алюмосилікати на основі цеоліту ZSM-5. Показано, що частково цеолітизовані алюмосилікати (ступінь цеолітизації 0,15—0,25) проявляють високу каталітичну активність у реакції крекінгу кумолу, що наближається до активності ZSM-5, і перевершують його в сумарній селективності за основними продуктами (пропілену та бензолу). Зі збільшенням об'єму мікропор і концентрації сильних кислотних центрів в алюмосилікатах разом із збільшенням конверсії кумолу інтенсифікуються реакції олігомеризації пропілену.

Ключові слова: мікро-мезопористий алюмосилікат, бітемплатний синтез, біфункціональний темплат, пористість, кислотність, каталітичний крекінг кумолу.

Influence of Structural Characteristics and Acidity of Micro-Mesoporous Aluminosilicates on Their Catalytic Activity in the Cumene Cracking Reaction

R. Yu. Barakov¹, N. D. Shcherban¹, P. S. Yaremov¹, Yu. G. Voloshyna²,
M. M. Krylova², V. V. Tsyryna¹, V. G. Ilyin¹

¹ L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine, E-mail: barakovchem07@rambler.ru

² Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Vul. Murmanska, 1, Kyiv 02660, Ukraine, E-mail: yule.v444@gmail.com

Micro-mesoporous aluminosilicates based on ZSM-5 zeolite were obtained in dual-template reaction media and in the presence of dual-functional templates. It was shown that partially zeolitized aluminosilicates (the degree of zeolitization 0.15-0.25) exhibit high catalytic activity in the cumene cracking reaction oncoming to activity of ZSM-5 and exceeds it in total selectivity towards major products (propylene and benzene). The propylene oligomerization reactions are intensified together with an increase of the cumene conversion with an increase in micropore volume and concentration of strong acid sites in aluminosilicates.

Key words: micro-mesoporous aluminosilicate, dual-template synthesis, dual-functional template, porosity, acidity, catalytic cracking of cumene.