

## Селективація закоксуванням *in situ* цеоліту H-MFI як каталізатора диспропорціонування толуолу

Ю.Г. Волошина, О.П. Пертко, А.В. Яковенко, С.В. Коновалов, Л.К. Патриляк

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02160 Київ, Харківське шосе, 50; тел.: (044) 559-70-93

На закоксованих *in situ* агентами різної природи каталізаторах H-MFI мікроімпульсним методом визначено ефективність *para*-диспропорціонування толуолу. Закоксуванням внутрішнього об'єму пор олефіновим вуглеводнем лінійної структури досягнуто *para*-селективність 50 %. Ізолюванням активних центрів зовнішньої поверхні цеолітних мікрокристалів коксовими відкладеннями, утвореними громіздкими ароматичними молекулами, не отримано селективного щодо *n*-ксилолу каталізатора диспропорціонування толуолу. Висунуто припущення, що при закоксуванні вище від певного рівня кокс починає сприяти перебігу реакції й виступає співкаталізатором, унаслідок чого разом із *para*-селективністю зростає й конверсія толуолу. Встановлено специфічний вплив природи коксуєчих агентів на активність і селективність отриманих каталізаторів диспропорціонування толуолу.

Перетворення вуглеводнів на твердих кислотах, зокрема цеолітах, супроводжується коксуванням, яке має негативним наслідком дезактивацію каталізаторів. Вуглисті відкладення на дезактивованих каталізаторах вивчає широке коло дослідників [1–4] з метою отримання інформації про кількість, склад і локалізацію коксу в структурі. Отримані дані про кокс разом із даними щодо характеру перебігу реакції, що привели до його утворення, дають підставу робити висновки як про механізм реакції, так і про механізм дезактивації каталізатора, а отже – пропонувати шляхи запобігання останній. Тому такі дослідження цікаві як з наукового, так і з практичного погляду.

Вивчення дезактивованих у різних реакціях каталізаторів найпоширеніших цеолітних типів – FAU, MOR, MFI – оригінальним методом дискретно-послідовного мікроокиснення коксу (ДПМК) [5–7] виявило низку закономірностей у залежностях маси випаленого коксу від кількості поданих імпульсів кисню. Зокрема, метод дав змогу розрізнити місця локалізації вуглистих відкладень у структурі дезактивованих в алкілуванні ізобутану ізобутоном неселективно й селективно модифікованих зразків цеоліту FAU, пояснити на основі отриманих даних різке збільшення тривалості роботи останнього.

Проте кокс може відігравати не лише негативну, а й позитивну роль. Так, закоксування у жорстких умовах широко використовують як засіб поліпшення селективності за *n*-ізомерами твердих цеолітних каталізаторів перетворення моноалкілароматичних вуглеводнів до бензолу та діалкілароматики [8–12].

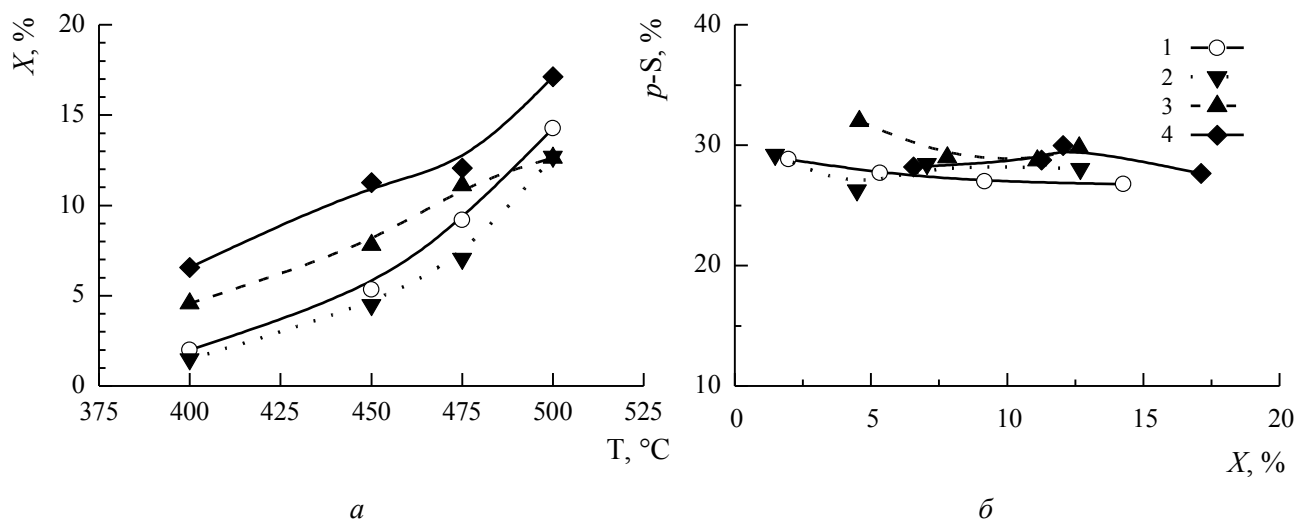
Залежно від природи дезактивуючого агента та умов дезактивації кокс може відкладатися як на зовнішній поверхні кристалів цеоліту, так і всередині цеолі-

тних порожнин [13]. Більшість авторів схильна вважати місцем локалізації корисних коксових відкладень саме зовнішню поверхню. Дезактивацією її стерично неселективних активних центрів пояснюють зростання *para*-селективності закоксованих зразків. Проте відомо й інший погляд [8], згідно з яким саме дифузійні перешкоди всередині цеолітних каналів сприяють збільшенню виходу *n*-ізомеру ксилолу порівняно з іншими ізомерами: встановлено [14], що коефіцієнт дифузії *n*-ксилолу в каналах цеоліту H-MFI більш ніж на 3 порядки перевищує цей показник для *m*- й *o*-ізомерів.

Одним із недоліків селективації вважають зниження активності каталізаторів. Останнє спостерігається переважно для коксуєчих агентів із меншим ніж діаметр пор кінетичним діаметром молекул, оскільки в такому разі кокс відкладається переважно в обмеженому просторі цеолітних каналів і може блокувати значні ділянки активної поверхні цеоліту [13].

Проте механістичним підходом не вичерпуються всі можливості пояснення впливу молекул коксу на активність і селективність каталізаторів. Продуктивним із цього погляду, на нашу думку, буде розгляд складу коксу, який також може впливати на перебіг реакції.

З огляду на вищезазначене, а також на потенціал методу ДПМК, цікавим видається його залучення до дослідження вуглистих відкладень у селективованих закоксуванням каталізаторах диспропорціонування толуолу різної активності та різної *para*-селективності, визначення оптимальної кількості, оцінка складу і локалізації утвореного коксу. Метою нашої роботи як першого етапу такого дослідження було визначення ефективності *para*-диспропорціонування толуолу на закоксованих *in situ* агентами різної природи каталіза-



**Рис. 1.** Температурна залежність конверсії толуолу  $X$  (а) і залежність *пара*-селективності  $p-S$  від конверсії (б) у реакції диспропорціонування толуолу на зразках H-MFI, закоксованих імпульсами *n*-гексану за 500 °С: 1 – вихідний зразок, 2 – 7 імпульсів, 3 – 100 імпульсів, 4 – 173 імпульси

торах H-MFI. Коксуючими агентами слугували *n*-гексан, *m*-ксилол, *трет*-бутилбензол, 1-гептен.

За основу каталізаторів брали порошкоподібний цеоліт NaЦВМ ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 42$ ) виробництва АТ “Сорбент” (Нижній Новгород, Росія) за ТУ 38.102168–85. Цеоліт переводили у водневу форму терморозкладанням амонійної форми, отриманої іонним обміном із розчину нітрату амонію. За результатами рентгенофазового аналізу (дифрактометр ДРОН-4-07), кристалічна структура H-форми відповідає структурі ZSM-5 (JCPDS, card # 42-24).

Закоксування отриманих зразків (по 0,1 г, фракція 0,063–0,1 мм) після активації за 500 °С упродовж 1 год проводили в установці мікроімпульсного диспропорціонування на базі хроматографа “Цвет-530” *in situ*. Умови селективності наведено в таблиці. Дезактивуєчий вуглеводень подавали імпульсами по 2 мкл з інтервалом 2 хв. Після закінчення обробки фізично адсорбовані вуглеводневі залишки видаляли продуванням гелієм упродовж 1 год за температури коксування. Диспропорціонування толуолу (імпульс 1,4 мкл) проводили в температурному інтервалі 400–500 °С через кожні 100 °С, витрата газу-носія – 10  $\text{см}^3/\text{хв}$ . Як газ-носії на всіх стадіях використовували гелій. Продукти реакції уловлювали в охолодженій рідким азотом ловущій й аналізували на капілярній хроматографічній колонці з нержавіючої сталі завдовжки 50 м із внутрішнім діаметром 0,25 мм, заповненій нерухомою фазою “Твін-60”, нанесеною з 10%-го розчину в хлороформі. При цьому температура в термостаті колонки становила 75 °С, витрата водню та повітря через полуменево-іонізаційний детектор хроматографа – 30 і 300  $\text{см}^3/\text{хв}$  відповідно, витрата газу-носія через реактор на стадії аналізу – 75  $\text{см}^3/\text{хв}$ .

Виходячи з величини кінетичного діаметра молекул (таблиця), можна припустити, що потрапити всередину

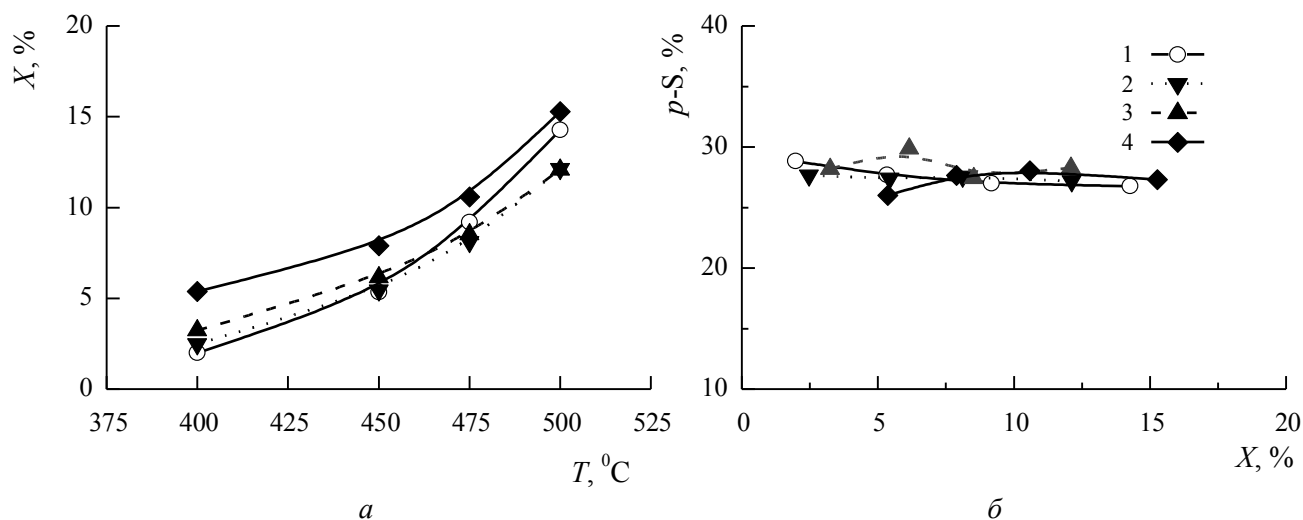
мікропор цеоліту типу MFI (діаметр вхідних вікон 0,51×0,55 і 0,53×0,56 нм [16]) можуть лише *n*-гексан, 1-гептен і *трет*-бутилбензол, *m*-ксилол має коксуватись на зовнішній поверхні мікрокристалів.

Зі збільшенням кількості поданих імпульсів *n*-гексану на закоксованих каталізаторах спостерігається тенденція до зростання конверсії толуолу, за виключенням найменш закоксованого зразка (рис. 1, а). Очевидно, коли коксових відкладень порівняно мало, їх вплив обмежується дезактивацією активних центрів каталізатора, і конверсія толуолу дещо знижується. Подальше її зростання з числом імпульсів ми пояснили сприянням перебігу реакції коксовими агломератами, які можуть виступати як співкаталізатор [1, 17]. У такому разі зростання конверсії свідчить про помітну кількість відкладеного коксу, який, як ми вважаємо з огляду на величину кінетичного діаметра молекул *n*-гексану (таблиця), локалізується переважно всередині каналів цеолітної структури. *Пара*-селективність каталізатора при цьому залишається на рівні вихідного зразка (рис. 1, б).

Таку ж ефективність має і закоксування *m*-ксилолом (рис. 2, б), що, як зазначалось вище, має відбуватись на зовнішній поверхні мікрокристалів каталізатора. Оскільки ми спостерігаємо зміну, а саме – зрос-

#### Умови селективності каталізаторів

Коксуючий агент	Кінетичний діаметр, нм [15]	Температура закоксування, °С
<i>n</i> -Гексан	0,43	500
<i>m</i> -Ксилол	0,68	400
<i>трет</i> -Бутилбензол	0,58	400
1-Гептен	0,43	500



**Рис. 2.** Температурна залежність конверсії толуолу  $X$  (а) і залежність *para*-селективності  $p-S$  від конверсії (б) у реакції диспропорціонування толуолу на зразках H-MFI, закоксованих імпульсами *m*-ксилолу за 400 °C: 1 – вихідний зразок, 2 – 25 імпульсів, 3 – 50 імпульсів, 4 – 100 імпульсів

тання, конверсії толуолу після подачі на каталізатор 100 імпульсів вуглеводню (рис. 2, а), то також можемо припустити утворення помітної кількості коксу.

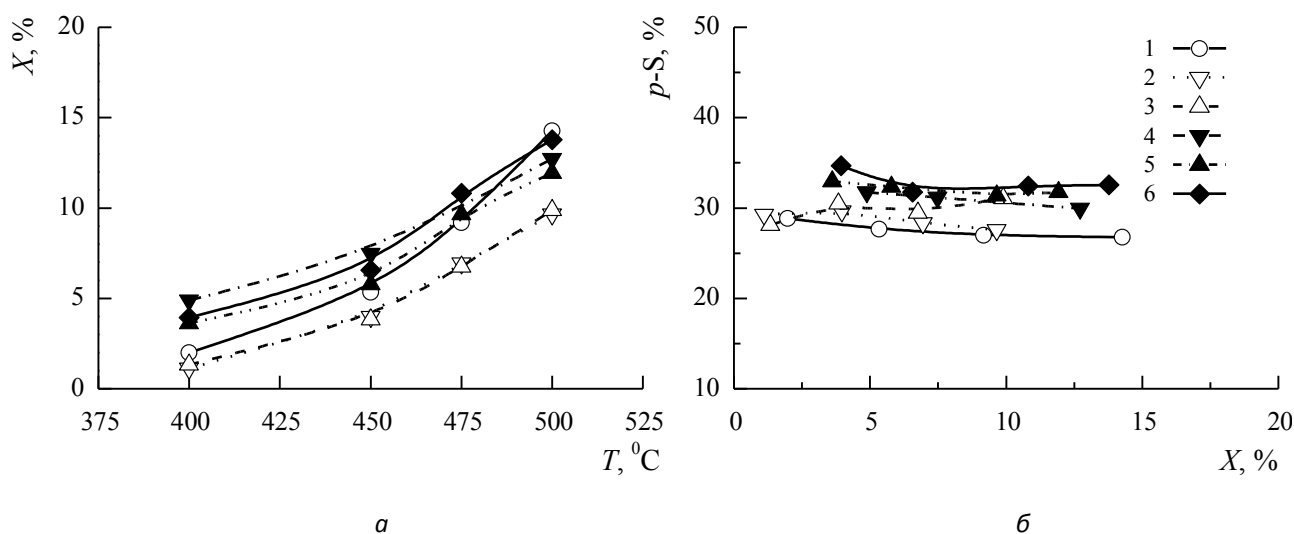
Відсутність впливу модифікування *m*-ксилолом на *para*-селективність диспропорціонування на досліджених каталізаторах може бути наслідком невизначального внеску зовнішньоповерхневої активності у загальний перебіг процесу, принаймні за мікроімпульсних умов дослідження.

Водночас, незважаючи на припущення про помітне коксоутворення для цих двох вуглеводнів, ми поки не маємо прямих даних щодо кількості утвореного ними коксу, а ступеня закоксування, за якого конверсія сягає максимуму і починає знижуватись, не досягнуто. Отже, для *n*-гексану і *m*-ксилолу не виключено, що кількості коксових відкладень виявилось недостатньо для

ефективної селективізації каталізатора.

У разі закоксування *трет*-бутилбензолом спостерігається дещо інша картина (рис. 3). Після 100 поданих імпульсів з'являється тенденція до зростання *para*-селективності. На відміну від *m*-ксилолу, *трет*-бутилбензол здатний проникати в пори каталізатора (таблиця), а отже закоксування ним може зачіпати внутрішній простір цеолітних каналів. Водночас можна припустити, що в разі крекінгу молекули *трет*-бутилбензолу, розгалужений *трет*-бутильний радикал і "ароматична" складова утворюватимуть прекурсори коксу, які більше обмежують вільний об'єм каналів, ніж у випадку *n*-гексану з його лінійною структурою. Як наслідок, посилюється дія стеричного фактора і *para*-селективність каталізатора починає зростати.

Ефект не надто виражений, очевидно, з причини



**Рис. 3.** Температурна залежність конверсії толуолу  $X$  (а) і залежність *para*-селективності  $p-S$  від конверсії (б) у реакції диспропорціонування толуолу на зразках H-MFI, закоксованих імпульсами *трет*-бутилбензолу за 400 °C: 1 – вихідний зразок, 2 – 25 імпульсів, 3 – 50 імпульсів, 4 – 100 імпульсів, 5 – 150 імпульсів, 6 – 200 імпульсів

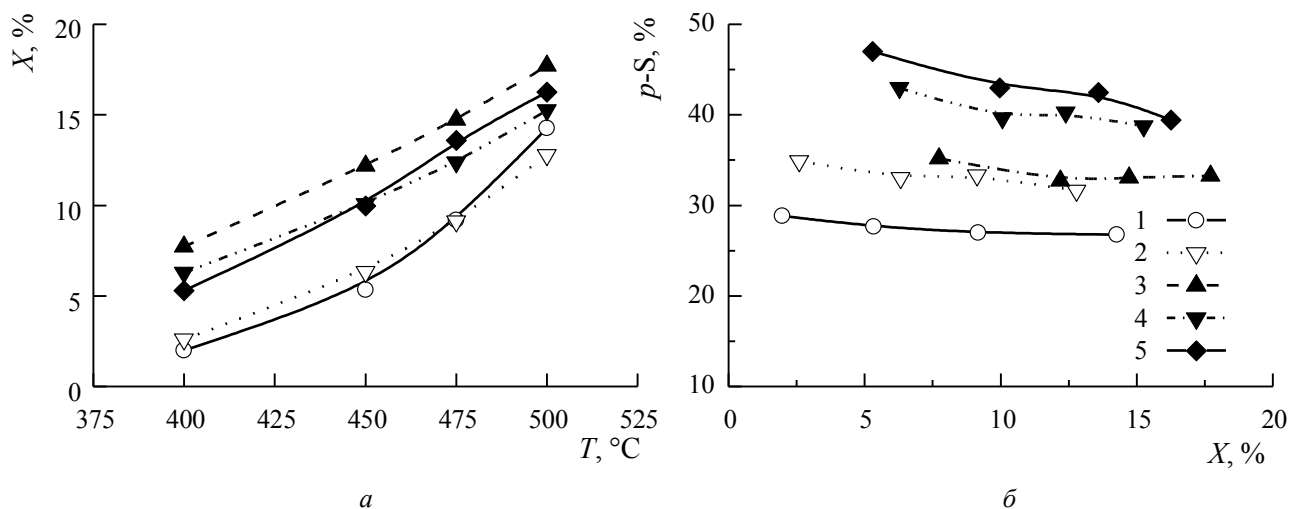


Рис. 4. Температурна залежність конверсії толуолу  $X$  (а) і залежність *para*-селективності  $p$ -S від конверсії (б) у реакції диспропорціонування толуолу на зразках H-MFI, закоксованих імпульсами 1-гептену за 500 °С: 1 – вихідний зразок, 2 – 50 імпульсів, 3 – 75 імпульсів, 4 – 150 імпульсів, 5 – 200 імпульсів

громіздкості молекули *трет*-бутилбензолу – ароматичний кокс може не лише обмежувати простір всередині каналів, а й ізолювати там окремі ділянки, і внаслідок вилучення з участі в реакції цих “формселективних” ділянок позитивний вплив закоксування нівелюватиметься як для активності, так і для селективності.

Нарешті, останній випробований нами вуглеводень – 1-гептен – має подвійний зв'язок у молекулі, що повинно посилювати коксування. Виходячи з величини кінетичного діаметра його молекул (таблиця), можна прогнозувати утворення коксу на основі 1-гептену головним чином всередині пор каталізатора. Проте, зважаючи на високу реакційну здатність молекул олефіну, слід очікувати також часткової дезактивації зовнішньої поверхні мікрочастин.

Конверсія толуолу (рис. 4, а) після 50 поданих імпульсів 1-гептену залишається незмінною, а після подачі наступних 25 імпульсів різко зростає. Але при доведенні загального числа імпульсів до 100, очевидно, коксу вже стає забагато – через високу здатність олефіну до коксування така кількість імпульсів дезактивує занадто багато активних центрів, і в міру подальшого коксування конверсія дещо зменшується й далі залишається на одному рівні.

*Para*-селективність каталізатора (рис. 4, б), на відміну від конверсії, не має екстремальної залежності від кількості поданих імпульсів, а навпаки, демонструє чітку тенденцію до збільшення й сягає від рівноважного значення для вихідного зразка до 40–50 % для зразків, закоксованих 150–200 імпульсами. Позитивний вплив модифікування цим вуглеводнем, на нашу думку, зумовлений переважно звуженням внутрішньокристалічних каналів унаслідок коксування. Особливо це стосується зменшення розмірів їхніх перетинів і (або) вхідних отворів. Меншу роль відіграє дезактивація кислотних центрів зовнішньої поверхні цеолітичних мікрочастин.

Отже, в результаті ізолювання активних центрів зовнішньої поверхні цеолітичних мікрочастин коксовими відкладеннями, утвореними громіздкими ароматичними молекулами (агенти – *m*-ксиліл, частково *трет*-бутилбензол), не отримано селективного щодо *n*-ксилілу каталізатора диспропорціонування толуолу. При переході до закоксування внутрішнього об'єму пор (1-гептен) досягнуто *para*-селективності 50 %, а отже, запорукою ефективної селективності є застосування як коксувальних агентів олефінових вуглеводнів. Висунуто також припущення, що при закоксуванні вище від певного рівня кокс починає сприяти перебігу реакції й виступає співкаталізатором, унаслідок чого разом із *para*-селективністю зростає і конверсія толуолу. Встановлено специфічний вплив природи коксувальних агентів на активність і селективність отриманих каталізаторів диспропорціонування толуолу. Для з'ясування механізму цього впливу в кожному окремому випадку необхідно мати інформацію про реакції коксування і продукти цих реакцій.

Автори щиро вдячні старшому науковому співробітнику кандидату хімічних наук О.І. Оранській і провідному інженеру Ю.І. Горнікову (ІХП ім. А.А. Чуйко НАН України) за проведення рентгенофазового аналізу водневої форми вихідного цеоліту.

1. Bauer F., Karge H.G., *Mol. Sieves.*, 2007, **5**, 249–364.
2. Guisnet M., Costa L., Ribeiro F.R., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2009, **305**, 69–83.
3. Müller S., Liu Y., Vishnuvarthan M. et al., *J. Catal.*, 2015, **325**, 48–59.
4. Lakiss L., Ngoye F., Canaff C. et al., *Ibid.*, 2015, **328**, 165–172.
5. Охріменко М.В., Іваненко В.В., Волошина Ю.Г.,

- Патриляк Л.К., Патриляк К.И., *Вісн. НАУ*, 2009, **38** (1), 150–156.
6. Иваненко В.В., Волошина Ю.Г., Охрименко М.В., Патриляк Л.К., Патриляк К.И., *Теорет. и эксперим. химия*, 2009, **45** (3), 185–189.
7. Патриляк К.И., Коновалов С.В., Патриляк Л.К., Охрименко М.В., Иваненко В.В., Волошина Ю.Г., Манза І.А., *Катализ и нефтехимия*, 2012, (20), 48–51.
8. Sejka J., Zilkova N., Wichterlova B. et al., *Zeolites*, 1996, **17**, 265–271.
9. Fang L.Y., Liu S.B., Wang I., *J. Catal.*, 1999, **185**, 33–42.
10. Bauer F., Chen W.H., Zhao Q. et al., *Micropor. and Mesopor. Mater.*, 2001, **47**, 67–77.
11. Bauer F., Chen W.-H., Ernst H. et al., *Ibid.*, 2004, **72** (1–3), 81–89.
12. Bauer F., Chen W.H., Bilz E. et al., *J. Catal.*, 2007, **251**, 258–270.
13. Guisnet M., Magnoux P., Martin D., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, **111**, 1–19.
14. Corma A., *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 559–614.
15. Брек Д., *Цеолитовые молекулярные сита*, Москва, Мир, 1976.
16. Atlas of Zeolite Structures, [WWW документ], <http://www.iza-structure.org/>.
17. Guisnet M., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, **182–183**, 367–382.

Надійшла до редакції 30.05.2016 р.

## Селективация закоксованием *in situ* цеолита H-MFI как катализатора диспропорционирования толуола

Ю.Г. Волошина, А.П. Пертко, А.В. Яковенко, С.В. Коновалов, Л.К. Патриляк

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02160 Киев, Харьковское шоссе, 50; тел.: (044) 559-70-93*

На закоксованных *in situ* агентами различной природы катализаторах H-MFI микроимпульсным методом определена эффективность *para*-диспропорционирования толуола. Закоксованием внутреннего объема пор олефиновым углеводородом линейной структуры достигнута *para*-селективность 50 %. Изоляцией активных центров внешней поверхности цеолитных микрокристаллов коксовыми отложениями, образованными крупными ароматическими молекулами, не получен селективный к *n*-ксилолу катализатор диспропорционирования толуола. Высказано предположение, что при закоксовании выше определенного уровня кокс начинает способствовать протеканию реакции, выступая сокатализатором, вследствие чего вместе с *para*-селективностью растет и конверсия толуола. Установлено специфическое влияние природы коксующих агентов на активность и селективность полученных катализаторов диспропорционирования толуола.

## Selectivation by coking *in situ* of H-MFI zeolite as a catalyst of toluene disproportionation

Yu.G. Voloshyna, O.P. Pertko, A.V. Yakovenko, S.V. Kononov, L.K. Patrylak

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
50, Kharkiv's'ke shosse, 02160 Kyiv; Tel.: (044) 559-70-93*

Efficiency of toluene *para*-disproportionation has been determined by a micro pulse technique on H-MFI catalysts coked *in situ* by agents of various nature. 50 % *para*-selectivity has been achieved by inner pore volume coking with linear olefinic hydrocarbon. We haven't obtained the catalyst of toluene disproportionation that is selective to *para*-xylene by isolating active sites of the external surface of zeolite microcrystals using coke deposits formed by large aromatic molecules. It has been assumed that under coking above the defined level coke starts to promote the reaction acting as a co-catalyst. As a result of this process, toluene conversion increases together with *para*-selectivity. A specific effect of the nature of coking agents on the activity and selectivity of the resulting catalysts of toluene disproportionation has been determined.