УДК 665.644 © 2000

Крекінг кумолу на цеоліті

К. І. Патриляк, Р. В. Ліхньовський, Л. К. Патриляк, І. А. Манза

Інститут біоорганічної хімії та нафтохіміїНАН України, Україна, 02094, Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

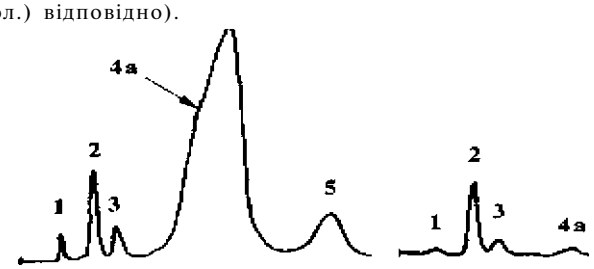
На відміну від кислотних форм цеолітів крекінг кумолу в імпульсному режимі на №У при 400-500 °С крім пропілену та бензолу дає лише слідові кількості толуолу та етилбензолу, але більш значна частина кумолу ізомеризує до н-пропілбензолу. Однак помітна кількість толуолу десорбується з цеоліту при 450-500 °С після попередньої хемосорбції кумолу при 320 °С. Відсутність етилбензолу у продуктах десорбції зумовлена дуже низькою силою центрів Бренстеда на №У - при температурі дослідів вони спроможні протонувати лише ядро молекули кумолу, але не третинний атом ізопропільної групи.

У рамках розробки мікросферичного цеоліт-вмісного каталізатора на основі українського каоліну [1] ми тестували на каталітичну активність в реакції крекінгу кумолу не лише кінцеві та проміжні форми зразків, але й вихідну каолінову мікросферу, а також цеолітвмісну (40 % №У, Бі/А = 2,25) мікросферу і чистий цеоліт №У (Бі/ЛІ = 2,35).

Крекінг кумолу як на цеолітвмісній мікросфері (ЦВМС), так і на чистому №У має дуже цікаві особливості, розгляду яких присвячено дану роботу.

Зразки тестували імпульсним методом [1] при температурі 320, 350, 400, 450, 475 та 500 °С. Наважку (0,1 г) з величиною гранул 0,063-0,1 мм у вигляді шару заввишки приблизно 1 мм, зверху та знизу обмеженого кварцовою кришкою, дегідратували у потоці Не (0,5 л / год) в процесі програмованого підвищення температури до 500 °С і витримували при цій температурі протягом 1 год. Після охолодження реактора до температури тестування у потік гелію подавали 10-15 імпульсів кумолу по 2 мкл кожен. Газопарова суміш продуктів реакції надходила у ловушку з рідким азотом, у якій вона конденсувалась (-196 °С). Відтак температуру різко підвищували з використанням портативної електропечі, внаслідок чого вміст ловушки виносився потоком Не на розділення у хроматографічну колонку і далі - у полум'яно-іонізаційний детектор. Особливість проведення дослідів полягає в тому, що при температурі крекінгу 320-400 °С після подачі останнього імпульсу кумолу та завершення циклу (загальна тривалість досліду становила 5-7 год) температуру реактора підвищували послідовно до 450 та 500 °С, вловлюючи при кожній з цих температур десорбовані продукти, а потім подаючи їх, як звичайно, на хроматографічний аналіз.

Як чистий №У, так і ЦВМС дають практично той самий результат. Кумол першого імпульсу при 320 °С адсорбується зразками майже повністю. Імпульсна подача наступних доз кумолу не виявляє жодних ознак крекінгу останнього: поступово зростає лише його проскок за межі реактора у вигляді єдиного піку на хроматограмі. Але відтак вимальовується надзвичайно цікава картина при згаданому підвищенні температури реактора до 450 °С - зразок десорбує цілий ряд продуктів (рисунок, *а):* пропілен, бензол, толуол, неперетворений кумол (з домішкою неідентифікованого компонента) та н-пропілбензол (2,5; 7.4; 3,0; 78,2 та 8,9 % мол.) відповідно). Подальше підвищення температури до 500 °С дає (рисунок, *б)* ще деяку кількість пропілену, толуолу та неідентифікованого компонента, а також помітну кількість бензолу (6,0; 17,7; 9,4 та 66,9 % мол.) відповідно).



а б

Хроматограма продуктів, десорбованих зі зразка №У при температурі 450 (а) та 500 °С (б) після попередньої подачі на зразок 10 імпульсів кумолу в потоці гелію при 320 °С: *1* - пропілен, *2* - бензол, *3* - толуол, *4* - неконвертований кумол з домішкою неідентифікованого компонента 4а, 5 - н-пропілбензол

При 350 °С починається деякий крекінг кумолу - на хроматограмах з' являються піки пропілену та бензолу. Тепер кінцеве підвищення температури реактора має своїм наслідком помітно меншу загальну кількість десорбованих продуктів, але якісно вони залишаються незмінними при незмінних у цілому співвідношеннях.

З підвищенням температури крекінгу все більшим стає пік н-пропілбензолу. Цікаво також, що при температурі крекінгу 400 °С піки толуолу та етилбензолу практично відсутні на хроматограмі. Більш-менш помітними вони стають лише при температурах крекінгу 475-500 °С, причому толуольний пік чіткіший за етилбензольний.

Викладені експериментальні результати цілком узгоджуються із запропонованим [2] механізмом крекінгу. При 320 °С якщо і має місце якесь розщеплення кумолу, то продукти реакції повністю утримуються слабкими кислотними центрами зразка. Утворення

толуолу відбувається через попередню ізомеризацію кумолу до н-пропілбензольного інтермедіату на активному центрі, що поєднує кислотні центри Бренстеда та Льюїса.

На цеоліті №У наявні слабкі бренстедові центри [3]. Разом з тим натрієві форми фожазитів вміщують також льюїсові кислотні центри [4-6]. Ними є виходи на цеолітну поверхню граткового алюмінію, який, стаючи поверхневим, набуває координаційної ненасиченості, тобто перетворюється у кислотний центр Льюїса.

Ізомеризація кумолу на дуже слабких кислотних центрах №У потребує, очевидно, певного часу, а тому толуол, як зазначено, практично не утворюється у звичайному режимі тестування кислотних каталізаторів, а лише у разі кількагодинного перебування кумолу в адсорбованому вигляді на поверхні зразка, тоді як етилбензол не утворюється навіть за таких умов: сила бренстедових центрів №У настільки мала, що вони неспроможні протонувати третинний атом у молекулі кумолу і при 500 С.

Таким чином, проведення крекінгу кумолу на зразках екстремально низької кислотності та активності, на яких, по суті, "консервуються" первинні процеси, дає винятково цікавий матеріал для обговорення і поглибленого розуміння механізму крекінгу кумолу, а також для виявлення взаємозв'язку між природою каталітичної активності та перебігом реакцій крекінгу.

Література

1. Патриляк К. И., Назарок В. И., Патриляк Л. К. и др., *Журн. прикл. хим.,* 1999, **72** (3), 798.

2. Патриляк Л. К., *Катализ и нефтехимия* , 2000, (4), 16-18.

3. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Под ред. Дж. Рабо., Т.1, Москва., Мир, 1980.

4. Патриляк Л. К., Тарануха О. М., *Вісн. держ. ун-ту "Львівська політехніка", сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування,* 1998, (342), 235.

5. Patrylak L.K., *Adsorpt. Sei. Technol,* 1999, **17** (2), 115.

6. Патриляк Л.К., Тарануха О.М., *Доп.НАН України,* 1999, (6), 163.

Надійшла до редакції 31 січня 2000р.

Крекинг кумола на цеолите NaY

К. И. Патриляк, Р. В Лихневский, Л. К. Патриляк, И. А Манза

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Украина, 02094, Киев, ул. Мурманская,!; факс: (044) 573-25-52

В отличие от кислотных форм цеолитов крекинг кумола в импульсном режиме на NaY при 400— 500 °С помимо пропилена и бензола дает лишь следовые количества толуола и этилбензола, но более значительная часть кумола изомеризует в н-пропилбензол. Однако заметное количество толуола десорбируется из цеолита при 450—500 °С после предварительной хемосорбции кумола при 320 °С. Отсутствие этилбензола в продуктах десорбции обусловлено очень низкой силой центров Бренстеда на NaY - при температуре опытов они способнь протонировать ядро молекуль , но не третичньй атом изопропильной группь .

Cumene cracking on NaY zeolite

K. I. Patrylyak, R. V. Likhniovskyi, L. K. Patrylyak, I. A. Mama

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, !Murmanskay str.,., Kyiv, 02094 Ukraine; Fax: (044) 573-25-52

In contrast to the acid forms of zeolites, NaY at 400 — 500 °C cracks cumene in pulse regime to the propene and benzene with only trace quantity of toluene and ethylbenzene, but essential part of cumene isomerizates to n-propylbenezene. However, a considerable guantity of toluene desorbs from zeolite at 450-500 C, after preliminary chemisorption of cumene at 320 C. Absence of the ethylbenzene in desorption products is due to very low strenght of NaY Broensted acid sites - at the experimental temperatures they are able to protonate cumene molecule ring only, not the tertiary atom of isopropyl group.