

Деякі особливості механізму крекінгу кумолу на кислотних формах цеолітів

Л. К. Патріляк

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

Запропоновано механізм крекінгу кумолу, згідно з яким розподіл продуктів реакції зумовлений характером активації молекули кумолу: крім протонування орто-, мета- та парапозицій, що приводить до утворення пропілену й бензолу, а також хемосорбції відповідного карбкатиона, зроблено висновок про імовірність протонування позиції 1 і третинного атома вуглецю ізопропільної групи з утворенням *n*-пропілбензольного карбкатиона, який перетворюється у *n*-пропілбензол або залежно від локалізації протона дає толуол чи етилбензол.

Незважаючи на відносну простоту реакції крекінгу кумолу, її механізм все ще далекий від належного розуміння [1, 2]. При його обговоренні бензол і пропілен розглядають, природно, як найімовірніші продукти крекінгу, етилбензол - як менш імовірний, а утворення толуолу не розглядають зовсім [3].

Розподіл продуктів крекінгу, одержаний нами при тестуванні сотень зразків кислотних цеолітних катализаторів імпульсним методом в потоці гелію, відкриває можливість суттєво нової інтерпретації реакційного механізму.

Окрім основних продуктів - бензолу та пропілену - неодмінними їх супутниками є толуол (Т) та етилбензол (Е) - по кілька процентів кожного у реакційній суміші.

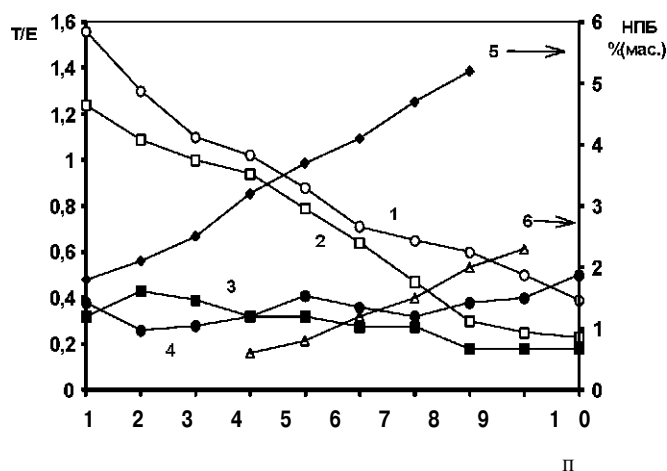
Для прикладу на рисунку подано співвідношення Т/Е залежно від кількості імпульсів (*n*) для двох мікросферичних цеолітмісних (25 % (мас.) цеоліту Y, Si/Al = 2,3) зразків катализаторів, один з яких (4УС) одержано шляхом чотириразового декатіонування, другий (3УС-ЛУС) - триразовим і додатковим введенням лантану, а також для їх термопарооброблених (800 °С, чиста водяна пара, 2 год) аналогів - 4УС-ТПО та 3УС-ЛУС-ТПО [4].

Бачимо, що співвідношення Т/Е для кожної пари зразків різне: якщо для перших імпульсів свіжих зразків спочатку переважає толуол і лише потім - етилбензол (рисунок, 1 і 2), то для другої пари етилбензол переважає із самого початку (рисунок, 3 і 4). Крім того, у продуктах другої пари зразків утворюється певна кількість *n*-пропілбензолу (НПБ) (рисунок, 5 і 6).

Механізм виникнення цих трьох продуктів ми розглядаємо з точки зору протонування молекули кумолу по різних позиціях, спираючись в подальшому на правило β-розщеплення.

Відповідно розподілу електронної щільності в молекулі НПБ [5] можна прогнозувати локалізацію протона в таких позиціях молекули кумолу в порядку зменшення імовірності: 2, 4, 3, 7, 1. У разі його локалі-

зації в ортопозиції можна очікувати розрив зв'язків 1-6 чи 1-7.



Залежності співвідношення толуол/етилбензол (Т/Е) від числа імпульсів кумолу для свіжих (1 - 4УС, 2 - 3УС-ЛУС) і термопарооброблених (3 - 4УС-ТПО, 4 - 3УС-ЛУС-ТПО) зразків та залежності концентрації *n*-пропілбензолу (% мас.) від числа імпульсів для термопарооброблених (5 - 4УС-ТПО, 6 - 3УС-ЛУС-ТПО) зразків катализаторів

сн³

3

Розрив зв'язку 1-6 означав би розкриття циклу, що виключається [3], а тому в даному разі крекінг зведеться до розриву зв'язку 1-7 з утворенням бензолу та пропілену. Локалізація протона у пара- та мета-позиціях допускає лише розкриття циклу, а значить, ці варіанти протонування не матимуть жодних наслідків, за винятком хемосорбції кумолу на активному центрі катализатора.

Таким чином, єдиним наслідком протонування ци-

клу в наведених позиціях повинен бути крекінг кумолу до бензолу та пропілену або хемосорбція кумолу.

Але тоді виникає питання про механізм утворення толуолу та етилбензолу. За умов розбавлення кумолу гелієм бімолекулярні реакції виключаються [6], а отже, алкілування бензолу навряд чи можливе, а тому наявність толуолу та етилбензолу в продуктах крекінгу примушує припустити також можливість короточасної локалізації протона у позиції 1. Дестабілізація молекули по вуглецевому атому, який з'єднує цикл з ізопропілним радикалом, може вести до лінеаризації радикалу [3], даючи карбкатіонний інтермедіат НПБ, в результаті розщеплення якого утворюється толуол.

Більш імовірною є локалізація протона в позиції 7, що також має своїм наслідком лінеаризацію радикалу й утворення в даному разі етилбензолу.

Зразки 4УС та ЗУС-ЛУС вміщують значну кількість слабких брэнстедових кислотних центрів (БКЦ) [4], на яких, очевидно, кумол спочатку ізомеризується до інтермедіату НПБ, який крекується з утворенням толуолу. Зниження співвідношення Т/Е від імпульсу до імпульсу (рисунок, 1 і 2) свідчить про те, що ці центри і закоксуються першочергово.

Термічна обробка зразків приводить до зростання сили кислотних центрів за рахунок підвищення співвідношення $\delta I/AI$ цеолітної компоненти зразка, але у кілька разів зменшує їх кількість [4] і одночасно приводить до виникнення позаграткового алюмінію у вигляді оксиду, який є носієм льюїсових кислотних центрів (ЛКЦ). Тепер поведінка каталізатора суттєво змінюється: перерозподіл кислотних центрів на користь сильних веде до протонування відносно більшої частини молекул кумолу по позиції 7 з переважанням етилбензолу у співвідношенні Т/Е (рисунок, 3 і 4).

Ізомеризація кумолу до НПБ, як і будь-яка ізомери-

зація, вимагає наявності БКЦ та ЛКЦ у складі активного центру каталізатора [7]. У разі переходу від свіжих зразків до термопарооброблених співвідношення між БКЦ та ЛКЦ суттєво змінюється: на перших - на користь БКЦ, а тому весь утворений НПБ встигає прокрекуватись, тоді як на других, навпаки, домінують ЛКЦ і значна частина НПБ переходить у продукти реакції.

Таким чином, крім протонування молекули кумолу по орто-, мета-, та парапозиціях, що веде до утворення пропілену та бензолу або хемосорбції відповідного карбкатіона, наявність толуолу, етилбензолу та НПБ у продуктах крекінгу свідчить про певну імовірність протонування молекули по позиції 1, а також по третинному атому вуглецю ізопропільної групи з утворенням н-пропілбензольного карбкатіона, який, відповідно до правила Р-розщеплення дає толуол, етилбензол або переходить у НПБ.

ЛІТЕРАТУРА

1. Corma A., Wojciechowski B. W., *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 1982, **24** (1), 1.
2. Pines H., *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 1982, **24** (4), 599.
3. Asprey S. P., *Wojciechowski B. W. J., Catal.*, 1996, **159**, 246.
4. Патриляк К. И., Назарок В. И., Патриляк Л. К. и др., *Журн. прикл. хим.*, 1999, **72** (3), 798.
5. Липович В. Г., Полубенцева М. Ф., *Алкилирование ароматических углеводородов*, Москва, Химия, 1985.
6. Liu Z., Dadyburjor D. B. *J. Catal.*, 1992, **134**, 583.
7. Patrylak K. I., Bobonych F. M., Voloshyna Yu. G. et al. *Appl. Catal. A: General*, 1998, **174**, 187.

Надійшла до редакції 31 січня 2000р.

Некоторые особенности механизма крекинга кумола на кислотных формах цеолитов

Л. К. Патриляк

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 04094, Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52

Предложен механизм крекинга кумола, согласно которому распределение продуктов реакции обусловлено характером активации молекулы кумола: кроме протонирования орто-, мета- и пара-позиций, что приводит к образованию пропилена и бензола, а также хемосорбции соответствующего карбкатіона сделан вывод о вероятности протонирования позиции 1 и третичного атома углерода изопротильной группы с образованием н-пропилбензольного карбкатіона, который превращается в н-пропилбензол или, в зависимости от локализации протона дает толуол или этилбензол.

Some peculiarities of the mechanism of cumene cracking on acid form of zeolites

L. K. Patrylyak

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NA S of Ukraine,
1 Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

The mechanism of the cumene cracking, according to which the distribution of reaction products is due to the character of cumene molecule activation, has been proposed: except for protonation of orto-, meta-, and para-positions, leading to the formation of propene and benzene as well as to chemisorption of corresponding carbocation, a conclusion has been drawn about the probability of position 1 as well as the isopropyl group tertiary carbon atom protonation resulted in the formation of n-propylbenzene carbocation and subsequent transition of the last either into n-propylbenzene or (depending on the proton localization) into toluene or ethylbenzene..