

## Особенности образования продуктов, сопутствующих крекингу кумола на цеолите Y

Л.К. Патрыляк

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52

Проанализированы условия образования *n*-пропилбензола, толуола и этилбензола в качестве основных продуктов, сопутствующих бензолу и пропилену при крекинге кумола на цеолите Y в зависимости от кислотного спектра цеолита. Предложены механизмы образования каждого из этих продуктов.

Крекинг изопропилбензола (кумола) до пропилена и бензола на протяжении многих десятилетий служит тестовой реакцией [1–3] при исследовании твердых кислотных катализаторов. В процессе изучения самых разнообразных объектов и в меру развития аналитических методов оказалось, что пропилену и бензолу сопутствуют многие продукты, среди которых основным и всегда детектируемым является этилбензол [2]. Значительно реже обнаруживают толуол [3], однако в последнее время в ряде работ при изучении крекинга кумола микроимпульсным методом на цеолитных катализаторах [4–8] толуол выявлен в качестве второго основного сопутствующего компонента. Более того, при контакте кумола с цеолитом NaY в микроимпульсном реакторе на протяжении 5–7 ч при 320 °C и последующем нагреве системы до 450–500 °C толуол является единственным сопутствующим продуктом крекинга. Интересно, что при этом катализат содержит значительные количества термодинамически более устойчивого изомера кумола – *n*-пропилбензола (*n*-ПБ) [9, 10]. Механизмы образования *n*-ПБ, толуола и этилбензола в литературе не обсуждаются.

Цель настоящей работы – изучение образования *n*-ПБ, толуола и этилбензола в связи с природой активности катализатора на основе цеолита NaY, синтезированного *in situ* в каолиновой микросфере.

Цеолитсодержащая микросфера (мас. доля цеолита NaY 39 %, Si/Al = 2,3) была получена в работе [11]. Катализатор готовили декатионированием цеолитной фазы путем трехкратного ионного обмена исходного натрия на аммоний с промежуточными и завершающим прокаливаниями при 550–560 °C. Глубина ионного обмена составила 96 %. Часть свежеприготовленного образца подвергали жесткой термopарообработке (ТПО) при 800 °C в атмосфере чистого водяного пара в течение 2 ч, согласно методике [4]. В дальнейшем свежеприготовленный и термopарообработанный образцы обозначены как 1 и 2. Кислотность образцов исследовали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака в диапазоне температур 200–500 °C, а их каталитические свойства – импульсным методом крекинга кумола при 320 и 400 °C соответственно [4, 6].

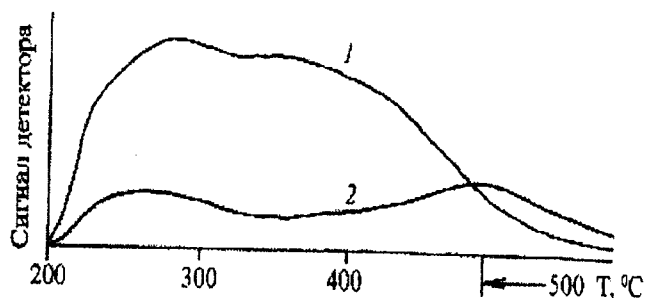


Рис. 1. Спектры ТПД аммиака образцов 1 и 2

На рис. 1 представлены спектры ТПД аммиака обоих образцов. В результате ТПО свежесинтезированного образца общее число кислотных центров падает примерно в 3 раза, однако при этом возрастает доля сильных кислотных центров.

Основными компонентами катализаторов являются пропилен, бензол, толуол, этилбензол, *n*-ПБ и неконвертированный кумол.

Конверсия кумола, содержание толуола и этилбензола, их молярное соотношение, а также содержание *n*-ПБ в катализатах обоих образцов для десяти последовательных импульсов кумола приведены в таблице. Из нее видно преобладание толуола над этилбензолом для первого импульса в случае образца 1, однако с увеличением числа импульсов соотношение толуол/этилбензол (Т/Э) в катализате постепенно падает за счет уменьшения содержания толуола при достаточно стабильном содержании этилбензола. Другая картина наблюдается для образца 2: этилбензол доминирует над толуолом с самого начала, а для импульсов 6–10 превосходит толуол в 5–6 раз.

Таким образом, в зависимости от кислотных свойств катализатора и условий проведения опыта пропилену и бензолу могут сопутствовать в качестве продуктов крекинга практически один толуол, смесь толуола и этилбензола с различными соотношениями

## Распределение сопутствующих продуктов крекинга кумола в зависимости от степени конверсии

Характеристика	Номер импульса									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	<i>Образец 1</i>									
Конверсия, мас. доля, %	97,4	92,9	90,8	90,1	86,9	85,5	82,4	81,6	80,8	76,8
Толуол, мас. доля, %	7,0	4,6	4,2	4,4	3,6	2,8	2,8	2,4	2,0	1,6
Этилбензол, мас. доля, %	6,1	8,6	6,9	6,5	7,6	6,2	6,7	6,1	5,8	5,8
T/Э*	1,32	0,62	0,70	0,79	0,55	0,53	0,48	0,46	0,39	0,32
	<i>Образец 2</i>									
Конверсия, мас. доля, %	91,17	87,15	82,77	78,95	75,18	69,61	66,42	62,5	57,84	49,74
Толуол, мас. доля, %	1,14	1,04	0,86	0,87	0,44	0,42	0,46	0,41	0,31	0,16
Этилбензол, мас. доля, %	3,08	2,65	2,49	2,41	1,65	2,22	1,64	2,35	1,98	1,23
n-ПБ, мас. доля, %	—	—	—	—	—	0,63	0,55	0,64	0,86	0,91
T/Э*	0,41	0,45	0,40	0,41	0,31	0,22	0,24	0,20	0,18	0,15

\* Молярное соотношение толуол/этилбензол.

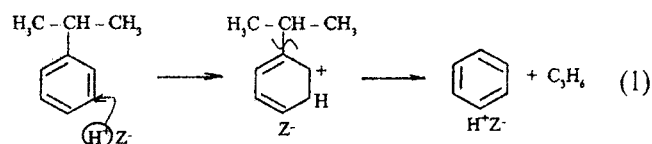
этих компонентов, а также преимущественно этилбензол. К основным сопутствующим продуктам относится также *n*-ПБ как продукт изомеризации кумола.

Можно предположить, что толуол, образующийся при длительном контактировании кумола с NaY [9–11], является вторичным продуктом превращения, однако такое предположение вряд ли правомерно, поскольку толуол неизменно образуется и в импульсном режиме, когда он заведомо первичен [2]. Сказанное справедливо и в отношении *n*-ПБ. В связи с этим все продукты конверсии мы рассматриваем как первичные.

В образце NaY присутствует некоторое число слабых брэнстедовских центров, формирующихся, скорее всего, на стадии промывки синтезированного цеолита [12], тогда как основу кислотного спектра свежеинтегрированного образца 1 составляют слабые и средней силы брэнстедовские центры (рис. 1), а в термопарообработанном катализаторе (образец 2) преобладают слабые и сильные кислотные центры. Следовательно, при переходе от цеолита NaY к катализаторам 1 и 2 кислотные спектры образцов эволюционируют от преобладания в них слабых центров (NaY), через центры широкого диапазона кислотности с доминированием слабых и средних (образец 1) до центров широкого диапазона кислотности, но с доминированием слабых и сильных (образец 2). Кроме того, при ТПО образца 1 в результате дегидроксилирования поверхности и перехода части структурного алюминия в координационно-ненасыщенное состояние [13] усиливается лююисовская составляющая кислотного спектра образца 2.

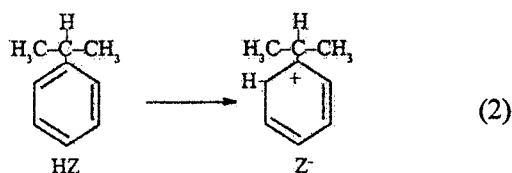
Изложенное дает основание связывать образование толуола и *n*-ПБ со слабыми или средней силы кислотными центрами, а образование этилбензола, наоборот, – с сильными центрами (рассуждая о слабых, средних и сильных кислотных центрах, мы остаемся в диапазоне силы поверхностной кислотности, характерной для цеолитов типа фожазитов с константой Гаммета  $H_0$  в интервале от +2...+3 до –8...–9 [14]).

Крекинг кумола на катализаторах любой силы кислотности идет главным образом через протонирование кольца, в котором электроотрицательные позиции 3 и 4 [15] (рис. 2) стерически наиболее доступны. Протонирование той или иной позиции ведет к ее насыщению по водороду и смещению заряда к следующей позиции. Основными продуктами крекинга всегда являются пропилен и бензол, поэтому из правила  $\beta$ -распада легко вывести, что наиболее результативным является протонирование позиции 3 со смещением заряда в позицию 2:



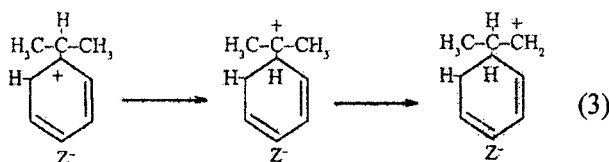
где HZ – брэнстедовский центр цеолита.

Однако вполне вероятно также некоторое протонирование весьма электроотрицательной, но стерически менее доступной позиции 2 со смещением заряда в электроположительную позицию 1:



Маршрут дальнейшего преобразования карбкатиона стадии (2) будет зависеть от силы кислотного центра, на котором хемосорбирован карбкатион. Если эта сила достаточно велика, то в соответствии с правилом  $\beta$ -распада карбкатион должен крекироваться по связи C-CH<sub>3</sub> с образованием этилбензола. В связи с тем что последний действительно образуется на образцах 1 и 2, можно утверждать, что в кислотных спектрах обоих образцов присутствуют кислотные центры достаточной силы. Вместе с тем весьма показательно, что этилбензол не обнаружен в продуктах конверсии на NaY: сила кислотных центров NaY, по-видимому, слишком мала для обеспечения распада карбкатиона по связи C-CH<sub>3</sub>. Образование *n*-ПБ в значительных количествах на NaY свидетельствует, что кислотность последнего достаточна для линейаризации изопротильной группы рассматриваемого карбкатиона.

Для обсуждения механизма линейаризации воспользуемся идеей о сдвиге заряда карбкатиона стадии (2) через отрыв гидрид-ионов от соседних атомов углерода [16, 17]



в результате чего получается первичный карбкатион.

При разработке механизмов алкилирования изобутана бутенами, а также изомеризации *n*-парафинов через суперкислотное протонирование насыщенных структур были развиты представления о терминальности первичных карбкатионов [16, 17]: в качестве следующей стадии рассматривается их превращение в нейтральные продукты.

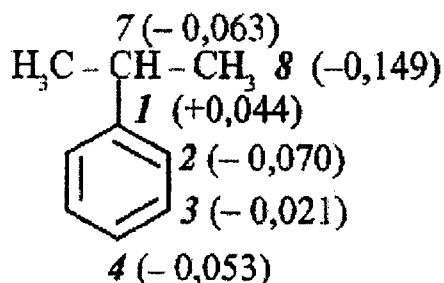
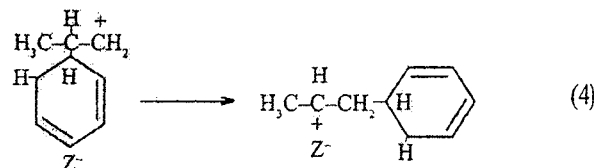
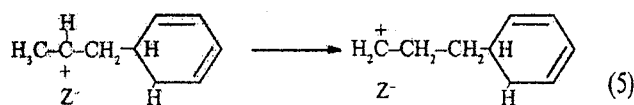


Рис. 2. Распределение электронной плотности на атомах углерода в молекуле кумола [15]

Однако эти представления относились к варианту наличия льюисовской кислотной компоненты в составе суперкислотного центра катализатора с элиминированным от пентакоординированной карбоний-ионной структуры водородом. Последний в виде гидрид-иона и протона распределяется между первичным карбкатионом и отрицательно заряженной позицией цеолита Z<sup>-</sup>, ведя к образованию нейтрального продукта превращения и восстановлению брэнстедовского центра. Активация же молекулы кумола через ядро на стадии (1) не происходит по суперкислотному механизму, поэтому в данном случае на эти представления опереться невозможно. Более того, цеолит NaY с ненарушенной кристаллической решеткой не содержит льюисовских кислотных центров вообще. Теоретически, безусловно, возможно превращение карбкатиона стадии (3) обратно в кумол за счет внутреннего перераспределения водорода, однако такой маршрут не является продуктивным. Поэтому первичный карбкатион стадии (3) вряд ли можно рассматривать как терминальный: вполне вероятно смещение фенильной группы, находящейся в  $\beta$ -положении по отношению к заряженному C-атому, наподобие соответствующего смещения молекулярных фрагментов при изомеризации линейных структур [17]

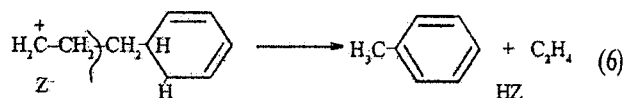


Очередное смещение заряда ведет к образованию первичного карбкатиона – прекурсора *n*-ПБ



Превращение карбкатиона данной стадии в нейтральный продукт, в противовес карбкатиону стадии (3), обусловлено более высокой термодинамической устойчивостью *n*-ПБ по сравнению с таковой для кумола. Значительные количества *n*-ПБ в продуктах превращения свидетельствуют, на наш взгляд, о реализации данного маршрута.

Однако карбкатион стадии (4) может также крекироваться за правилом  $\beta$ -распада с образованием толуола

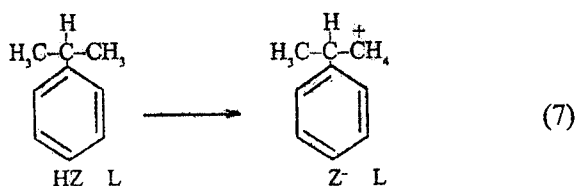


Можно предположить, что кислотные центры цеолита NaY также не являются однородными по силе:

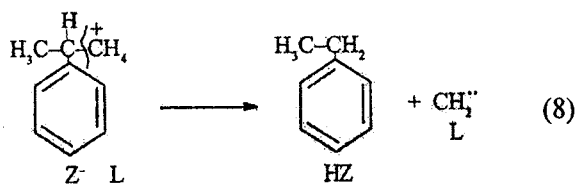
более слабые из них способны вести лишь изомеризацию кумола до термодинамически более устойчивого *n*-ПБ, а более сильные – не только изомеризацию, но и крекинг *n*-ПБ с образованием толуола. Центров же такой силы, которые были бы способны расщеплять кумол до этилбензола, цеолит NaY, по-видимому, не содержит. Можно предположить также, что отщепление фрагмента C<sub>2</sub> от карбокатиона стадии (5) происходит легче, чем отщепление фрагмента C<sub>1</sub> от карбокатиона стадии (2).

Основная масса кислотных центров образца 1 характеризуется, как видно из рис. 1, слабой и средней силой кислотности, поэтому вполне закономерно значительное образование толуола на данном образце.

Иная картина наблюдается в случае сильной брэнстедовской кислотности при наличии льюисовской компоненты в составе активного центра, т. е. для образца 2. Теперь помимо бензольного кольца могут протонироваться соответствующие связи изопротильной группы по механизму Ола. Можно было бы ожидать протонирования C–H-связи при третичном атоме углерода. Однако эта связь подобно аналогичной связи в молекуле изобутана одновременно наименее доступна для протонирования стерически [16], поэтому более вероятно протонирование C–H-связей метильных групп



Далее возможен  $\alpha$ -распад карбокатиона данной стадии с непосредственным образованием этилбензола, восстановлением брэнстедовского центра и хемосорбцией метиленового радикала CH<sub>2</sub><sup>•</sup> льюисовским центром



Из двух молекул кумола, крекирующихся по данному механизму, возникает одна молекула этилена.

Постепенное уменьшение соотношения Т/Э по мере увеличения числа импульсов кумола на этих образцах связано, скорее, с образованием кокса, который как продукт ненасыщенный рассматривают в качестве льюисовской компоненты активных центров [18], а она способствует образованию этилбензола. К тому же кокс возникает главным образом на кислотных центрах средней силы [19], которые таким образом дезак-

тивируются, в результате чего уменьшается их вклад в образование толуола.

Слабые кислотные центры содержатся в кислотных спектрах любых образцов цеолитных катализаторов на основе фожазита, поэтому изомеризация кумола до *n*-ПБ возможна всегда, однако она наиболее выражена для NaY, слабокислотного изначально, а также для образца 2 после существенной его дезактивации (таблица, импульсы 6–10), когда доля слабых кислотных центров возрастает. Оставшиеся в небольшом числе сильные кислотные центры неспособны превратить весь кумол, поэтому заметная его часть линейаризуется на слабых кислотных центрах до *n*-ПБ, а часть последнего превращается по стадии (6) с образованием толуола. Недезактивированные кислотные центры помимо крекинга кумола до бензола и пропилена продолжают крекировать кумол по суперкислотному механизму с образованием этилбензола в соответствии со стадией (8). Что же касается образца 1 с большим числом кислотных центров средней силы, то на нем весь возникший *n*-ПБ конвертирует, скорее, с образованием толуола.

Таким образом, предложенные механизмы образования сопутствующих компонентов согласуются с представлениями о природе активности синтезированных катализаторов крекинга, с экспериментально найденным общим числом кислотных центров и их распределением по силе.

1. Corma A., Wojciechowski B.W., *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 1982, **24** (1), 1.
2. Liu Z., Dadyburjor D.B., *J. Catal.*, 1992, **134** (2), 583.
3. Małecka A., *Ibid.*, 1997, **165** (2), 121.
4. Patrylak L.K., *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2000, **18** (5), 399.
5. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Тарануха О.М. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 2000, **36** (5), 313.
6. Ліхньовський Р.В., Яковенко А.В., Патриляк Л.К. та ін., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (7), 1.
7. Яковенко А.В., Ліхньовський Р.В., Патриляк К.И., *Там же*, 2001, (7), 5.
8. Бобонич Ф.М., Патриляк К.И., Ильин В.Г. и др., *Там же*, 2001, (9/10), 93.
9. Патриляк К.И., Ліхньовський Р.В., Патриляк Л.К., Манза І.А., *Там же*, 2000, (4), 19.
10. Patrylak L., Likhnyovskyi R., Vypryaylenko V. et al., *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2001, **19** (7), 525.
11. Патриляк К.И., Назарок В.И., Выпирайленко В.И. и др., *Журн. прикл. хим.*, 1999, **72** (5), 798.
12. Рабо Дж., *Химия цеолитов и катализ на цеолитах*, Т. 1, пер. с англ., Москва, Мир, 1980.
13. Якобс П., *Карбонийонная активность цеолитов*, пер. с англ., Москва, Химия, 1983.
14. Танабе К., *Твердые кислоты и основания*, пер. с англ., Москва, Мир, 1973.

15. Липович В.Г., Полубенцева М.Ф., *Алкилирование ароматических углеводородов*, Москва, Химия, 1985.

16. Патриляк Л.К., Бартош П.И., *Теорет. и эксперим. химия*, 2003, **39** (3), 172.

17. Патриляк Л.К., Манза И.А., Выпирайленко В.И. и др., *Там же*, 2003, **39** (4), 255.

18. Corma A., Orchilles A.V., *Microp. Mesop. Mater.*, 2000, **35/36**, 21.

19. Патриляк Л.К., *Автореферат дис. ... канд. хім. наук*, Київ, 2001.

Поступила в редакцію 12.11.2003 г.

## Особливості утворення продуктів, супутніх крекінгу кумолу на цеоліті Y

*Л.К. Патриляк*

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

Проаналізовано умови утворення *n*-пропілбензолу, толуолу та етилбензолу як основних продуктів, супутніх бензолу та пропілену під час крекінгу кумолу на цеоліті Y залежно від кислотного спектру цеоліту. Запропоновано механізми утворення кожного із цих продуктів.

## The peculiarities of the formation of the products accompanying cumene cracking over zeolite Y

*L.K. Patrylak*

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

Conditions of emerging of *n*-propylbenzene, toluene as well as ethylbenzene as the main products, accompanying benzene and propene during the cumene cracking over Y zeolite, depending on the zeolite acidity spectrum have been analyzed. Emergence mechanisms of each of above products components have been proposed.