

Деактивація каталізаторів на основі цеоліту X з активною і модифікованою гексафторсилікатом амонію поверхнею у метилуванні толуолу

О.П. Пертко, Ю.Г. Волошина, С.В. Коновалов, Л.К. Патріляк

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

Досліджено метилування толуолу в бічний ланцюг на цеолітних каталізаторах з активною і модифікованою гексафторсилікатом амонію зовнішньою поверхнею. Знайдено, що модифікування знижує зовнішньо-поверхнєве коксоутворення, чим сприяє стабільнішій роботі каталізатора і веде до збереження його селективності за цільовими продуктами. Деактивовані зразки охарактеризовані за допомогою низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту, і методом дискретно-послідовного мікроокиснення коксу оцінено коксоутворення на них. Встановлено визначальну роль коксу “вуглеводневої” природи у деактивації каталізаторів цієї реакції.

Реакція алкілування толуолу метанолом до стиролу, беззаперечно, становить як практичний, так і значний теоретичний інтерес. Цікавими є різні аспекти цієї реакції – розподіл продуктів, маршрути їх утворення, природа і будова активного центра, характеристики кислотності й основності каталізаторів, способи підвищення їх активності та селективності тощо. Не є виключенням і стабільність роботи каталізаторів в цій реакції, а значить, вивчення механізмів їх деактивації.

Деактивація каталізаторів, що працюють у тих чи інших реакціях, є широко розповсюдженим предметом досліджень, оскільки це дає змогу знайти шляхи підвищення їх ефективності. Найпоширенішими каталізаторами процесів нафтохімії та нафтопереробки виступають каталізатори на основі мікропористих матеріалів, для яких проблема деактивації стоїть дуже гостро з огляду на те, що до деактивації самих активних центрів додається зменшення всієї активної поверхні за рахунок відкладання на ній прекурсорів коксу. Найбільш дослідженими були і залишаються на сьогодні кислотні каталізатори [1–4]. Натомість, деактивація основних, зокрема, цеолітних каталізаторів досліджується мало. На них не слід чекати коксоутворення, оскільки воно відбувається внаслідок карбоній-іонних реакцій, проте зниження каталітичної активності таких каталізаторів може відбуватись, наприклад, через полімеризацію або отруєння основних центрів через адсорбцію діоксиду вуглецю і води [5, 6]. В алкілуванні толуолу метанолом на катіонних формах цеоліту FAU “коксом” можуть виступати бідентатно зв’язані з поверхнею цеоліту форміати. Вони утворюються під час цієї реакції, наприклад, на імпрегнованому гідроксидом цезію зразку цеоліту Y вже починаючи з 200 °C, є стабільними навіть при високих температурах і приводять до швидкої деактивації каталізатора [7]. Автори

роботи [8] за допомогою ІЧ-спектроскопії спостерігали також утворення на цеоліті X аліфатичного коксу, коли в сировині не було CO₂, і карбонатних сполук та ароматики у присутності CO₂. Характер карбонатних сполук і кількість ароматичного коксу різнилися для зразків з різними лужними компенсуючими катіонами; знайдено також, що карбонатні сполуки і форміати асоційовані з тими самими лужними катіонами. Загалом же, питанням деактивації основних каталізаторів метилування толуолу присвячено зовсім мало робіт, тож чіткого розуміння природи сполук, що скорочують час роботи каталізаторів у цій реакції, немає.

Метою даної роботи було з’ясування внеску коксу вуглеводневого походження у деактивацію основних каталізаторів метилування толуолу в бічний ланцюг. Для цього за об’єкти дослідження обрано цеолітні каталізатори з активною і модифікованою ізоморфним заміщенням алюмінію на кремній зовнішньою поверхнею, які не містять кислотних центрів Бренстеда. Останнє є важливим фактором, оскільки такі центри можуть суттєво спотворити картину. На наш погляд, оскільки утворення коксу в обмеженому просторі цеолітних мікропор є утрудненим, слід чекати більшої кількості коксу на каталізаторі з активною поверхнею, якщо найбільший внесок в деактивацію каталізатора дає масивніший “вуглеводневий” кокс. І навпаки, у випадку отруєння активних центрів згаданими вище форміатами результат деактивації зовнішньої поверхні, в силу її незначного внеску в загальну площу поверхні каталізатора, не повинен сильно вплинути на кількість утворених коксових сполук.

Каталізатори синтезували на основі порошкоподібного цеоліту NaX (SiO₂/Al₂O₃=2,3) виробництва АТ “Сорбент” (Нижній Новгород, Росія) за ТУ 38.102168-85 з одержанням цезієвої форми цеоліту із нанесеним

Параметри пористої структури каталізаторів за низькотемпературною ($T = -196\text{ }^\circ\text{C}$) адсорбцією / десорбцією азоту

| Зразок | S^{BET} , м ² /г | S^t , м ² /г | S^t_{micro} , м ² /г | V_{Σ} , см ³ /г | V^t_{micro} , см ³ /г | $V_{\text{micro}}/V_{\Sigma}$, % | R^{DFT} , нм | R , нм |
|---------------------------|---|------------------------------|---|--------------------------------------|--|--------------------------------------|--------------------------|-------------|
| CsX/Cs | 383 | 7,9 | 375 | 0,17 | 0,14 | 82 | 2,64 | 0,90 |
| CsX ^m /Cs | 305 | 20,8 | 284 | 0,19 | 0,12 | 61 | 1,83 | 1,22 |
| CsX/Cs-coke | 106 | 15,8 | 90 | 0,12 | 0,036 | 31 | 0,64 | 2,16 |
| CsX ^m /Cs-coke | 128 | 26,9 | 101 | 0,10 | 0,041 | 41 | 0,64 | 1,55 |

цезієм (CsX/Cs). Для каталізатора з дезактивованою зовнішньою поверхнею (CsX^m/Cs) цеолітну основу (фр. 0,5–1 мм) модифікували ізоморфним заміщенням каркасного алюмінію на кремній у 0,1 М водному розчині гексафторсилікату амонію [9] (молярне співвідношення до каркасного алюмінію 1 : 10, 85 °С, 2 год) з безперервним перемішуванням. За комплексонометричним титруванням фільтратів з трилоном Б із цеоліту вилучено Al 0,26 ммоль/г. Протони, які могли б виникнути в цеоліті під час dealюмінівання, нейтралізували 0,2 М розчином КОН (Т : Р 1 : 10) за кімнатної температури 1 год.

Вихідну і модифіковану основи піддавали дворазовому іонному обміну з 1 М розчину CsNO₃ (Т : Р 1 : 10, 85 °С, 3 год) і просочували за вологості розчином нітрату цезію у кількості в перерахунку на метал, еквівалентній 10 % іонообмінної ємності.

Зразки дезактивували у тривалому (19,2 год, 425 °С) алкілюванні толуолу метанолом за проточних умов (просторова швидкість подачі реакційної суміші з мольним співвідношенням толуолу до метанолу 2 становила 1 год⁻¹) з відбором 4-х послідовних рідких проб, які аналізували хроматографічно на газовому хроматографі Agilent 7890A в режимі розділення потоку (співвідношення 150 : 1) з використанням полуменевоіонізаційного детектора і кварцової капілярної колонки DB-PETRO (128-1056) довжиною 50 м, внутрішнім діаметром 0,200 мм, товщиною нанесеної фази 0,50 мкм. Закоксовані каталізатори (CsX/Cs-coke та CsX^m/Cs-coke відповідно) вивантажували з реактора у герметичну тару для подальшого дослідження в лабораторній установці на базі серійного хроматографа "Цвет 102" методом дискретно-послідовного мікроокиснення коксу (ДПМК) [10] при 600 °С. На дезактивованій каталізатор (0,1 г, фр. 0,063–0,1 мм) подавали мікродози кисню (0,5 см³), продукти горіння CO₂ і H₂O уловлювали й аналізували хроматографічно (носії на колонці – "Полісорб", детектор – за теплопровідністю). Подачу імпульсів кисню продовжували до досягнення "проскоку" O₂ за шар каталізатора, що вказувало на повне випалення коксу з досліджуваного зразка.

Зразки каталізаторів, як до проведення реакції, так і дезактивовані у 19,2-годинній роботі, досліджували методом низькотемпературної (Т = -196 °С) адсорбції / десорбції азоту. Ізотерми вимірювали на автоматичному сорбтометрі Quantachrome® Autosorb NOVA-2200e

після вакуумування зразків за температури 180 °С 20 год. За ізотермами за допомогою програмного забезпечення ASiQwinTM розраховано такі параметри пористої структури каталізаторів (таблиця): питому площу поверхні S^{BET} – за допомогою багатоточкового методу BET [11]; питому площу поверхні S^t , поверхню мікропор ($S^t_{\text{micro}} = S^{\text{BET}} - S^t$) і об'єм мікропор (V^t_{micro}) – t-методом [12], який застосовується у випадку, коли в зразку є мезо- і макропори разом із мікропорами; сумарний об'єм пор (V_{Σ}) – за об'ємом адсорбованого азоту при $P/P_0 > 0,991$; розподіл пор за розмірами (R^{DFT}) – методом DFT [13]; середній розмір пор (R) – із припущення про їх циліндричну форму за формулою $R = 2V_{\Sigma}/S^{\text{BET}}$.

Аналіз продуктів перетворення толуолу і метанолу на досліджених каталізаторах показав суттєві відмінності в особливостях їх дезактивації. Так, протягом перших 4,8 год роботи CsX/Cs конвертує суттєво більше толуолу порівняно з CsX^m/Cs – 12,23 % мол. проти 7,24 % мол. (рис. 1, а). Однак в ході подальшої роботи зразок CsX/Cs поступово втрачає активність і конверсія толуолу на ньому знижується до 7,44 % мол., тоді як на зразку CsX^m/Cs вона, навпаки, дещо зростає і надалі зберігається майже незмінною (8,40–8,68 % мол.) до кінця досліду. При цьому усереднений за весь час досліду показник конверсії на CsX/Cs залишається вищим порівняно з таким на CsX^m/Cs – 10,43 та 8,19 % мол. відповідно. Наведені величини конверсії розраховано на весь поданий толуол, який міститься в реакційній суміші у подвійному порівняно зі стехіометричним співвідношенням надлишку.

Сумарний вихід цільових продуктів (стиролу й етилбензолу) в ході дезактивації на зразку CsX/Cs знижується у ~2,5 рази, тоді як на зразку CsX^m/Cs – залишається відносно стабільним, дещо зростаючи після перших 4,8 год роботи (рис. 1, б), внаслідок чого на модифікованому каталізаторі наприкінці роботи спостерігається більш ніж у півтора рази вищий вихід цільових продуктів, ніж на вихідному.

Стирол і етилбензол є єдиними рідкими ароматичними продуктами на обох каталізаторах, не рахуючи слідів кількостей бензолу (до 0,5 % мол.) і ксилолів, які виникли в кількості 0,15 % мол. в останній пробі каталізатору лише на зразку CsX/Cs, що свідчить про сприяння застосованої процедури модифікування каркасу збереженню селективності каталізатора в процесі роботи. Відсутність ксилолів в продуктах перетворення

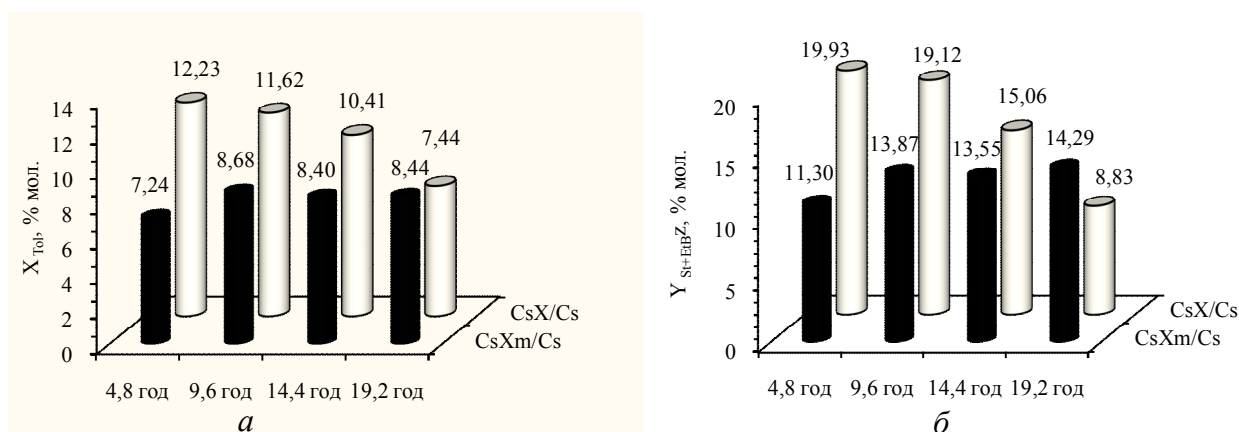


Рис. 1. Конверсія толуолу X_{Tot} (а) і сумарний вихід стиролу й етилбензолу $Y_{\text{St+EtBz}}$ у розрахунку на поданий метанол (б) в алкілюванні толуолу метанолом на катализаторах CsX/Cs та CsX^m/Cs

ня опосередковано вказує на відсутність на обох зразках кислотних центрів Бренстеда, які є набагато активнішими в алкілюванні толуолу в кільце, ніж льюїсові кислотно-основні центри в алкілюванні толуолу в бічний ланцюг (температури реакцій 210 °C [14] і 425 °C [15] відповідно). Ароматичні сполуки C₈⁺ фіксували у слідових кількостях.

Зниження конверсії толуолу на зразку CsX/Cs за весь час досліджу становить 1,64 раза (рис. 1, а), тоді як сумарний вихід рідкої ароматики зменшується значно більше – у 2,26 раза (рис. 1, б). Найочевиднішим поясненням даного факту є інтенсивне нецільове перетворення вихідного толуолу чи продуктів алкілювання до коксових сполук, які відкладаються на поверхні катализатора та призводять до його поступової дезактивації. Діаметрально протилежна картина спостерігається для зразка CsX^m/Cs. Протягом досліджу конверсія толуолу на ньому зростає в 1,17 раза, а вихід цільової ароматики дещо відчутніше – в 1,27 раза.

Такі особливості каталітичних перетворень на досліджуваних зразках можуть свідчити про значно менш інтенсивне коксоутворення на CsX^m/Cs. Причини настільки відмінного перебігу дезактивації зразків з немодифікованою та модифікованою поверхнею, на нашу думку, можуть бути зумовлені відмінностями у характері формування коксу, зокрема, у різному співвідношенні інтенсивностей зовнішньоповерхневого та внутрішньопористого коксоутворення. Відзначимо, що термін “дезактивація” для зразка CsX^m/Cs нами вживається суто умовно, адже дезактивації катализатора як такої ми не спостерігали – його каталітичні властивості в ході реакції, навпаки, дещо покращувалися.

Аналіз адсорбційних даних (рис. 2, таблиця) показує, що пориста структура обох катализаторів складається переважно з мікропор. Внаслідок закоксування питома поверхня S^{BET} як немодифікованого, так і модифікованого зразка суттєво знижується. Для обох катализаторів це відбувається виключно за рахунок мікропор – спостерігається зменшення величин площі

їх поверхні, об’єму і частки в загальному об’ємі пор.

Площа питомої поверхні без урахування мікропор S^t при цьому, навпаки, дещо зростає. Поява вузького гістерезису на ізотермах закоксованих зразків свідчить про те, що зростання S^t відбувається за рахунок розвинення мезопористості під дією коксу.

Зменшення поверхні мікропор і зростання поверхні мезопор є більш вираженим для немодифікованого зразка CsX/Cs. На це вказує і характер зміни величини середнього розміру пор. Зміна параметрів пористої структури катализаторів після дезактивації зумовлена як безпосереднім заповненням коксом цеолітичних мікропор, так і відкладанням його на зовнішній поверхні мікрочастин з блокуванням входів до мікропор, що в обох випадках перешкоджає проникненню в них молекул азоту. Водночас, нарощування коксу на зовнішній поверхні в просторі між цеолітичними мікрочастинками у найбільш вузьких ділянках, на нашу думку, може сприяти розвитку мезопористості зразків за рахунок своєрідного часткового “зрощування” коксовими відкладеннями сусідніх мікрочастин цеоліту.

Таким чином, особливості змін структурно-адсорбційних характеристик катализаторів внаслідок закоксування, як і каталітичні дані, вказують на вищу інтенсивність зовнішньоповерхневого коксоутворення на зразку CsX/Cs порівняно з CsX^m/Cs. Таке трактування виглядає цілком правомірним, оскільки поверхня зразка CsX^m/Cs зазнала дезактивації в результаті обробки (NH₄)₂SiF₆. За інформацією з літературних джерел, даний деалюмінуючий агент забезпечує більшою чи меншою мірою селективне ізоморфне заміщення саме зовнішньоповерхневих атомів алюмінію на атоми кремнію [16, 17]. Очевидно, що вилучення алюмінію з зовнішньої поверхні цеолітичних мікрочастин має наслідком часткову чи повну втрату нею каталітичної активності в перетвореннях сировинних компонентів, а отже і утворенні небажаних коксових сполук, які дезактивують катализатор.

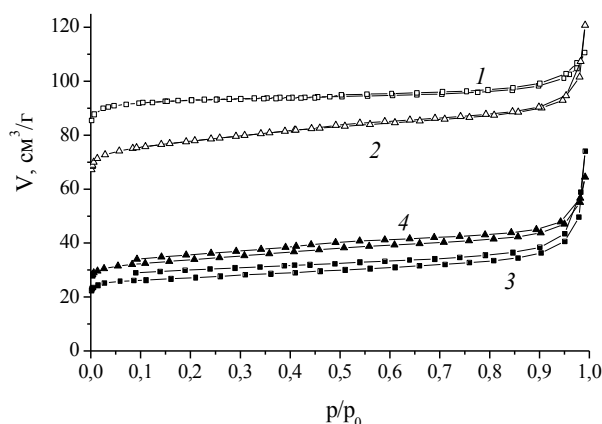


Рис. 2. Ізотерми низькотемпературної ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) адсорбції/десорбції азоту на зразках CsX/Cs (1), CsX^m/Cs (2), CsX/Cs-coke (3) і CsX^m/Cs-coke (4)

Про кількісний розподіл коксу в межах цеолітної структури дозволяють судити експериментальні результати, одержані методом ДПМК (рис. 3).

Звісно, навряд чи можна говорити, що випалення коксу із каталізаторів кожним наступним імпульсом O_2 є строго послідовним в міру доступності окремих елементів цеолітної структури. Ймовірніше, за час контакту з шаром дезактивованого зразка деяка частина кисню встигає дифундувати і вглиб цеолітних порожнин, взаємодіючи на шляху як прямої, так і зворотної дифузії із локалізованим в них коксом. Дійсно, з адсорбційних даних випливає, що значна частина внутрішнього об'єму цеолітних мікропор зразків CsX/Cs-coke і CsX^m/Cs-coke залишається доступною для молекул N_2 . Зважаючи на близькість кінетичних діаметрів молекул O_2 та N_2 ($3,46\text{ \AA}$ та $3,64\text{ \AA}$ відповідно [18]), можна впевнено стверджувати, що цей об'єм має бути доступним і для кисню вже на початковому етапі дискретно-послідовного окиснення коксу на дезактивованих зразках. В літературі також можна знайти свідчення про здатність молекул кисню дифундувати всередину заповнених коксом мікрокристалів, зокрема у великі порожнини цеоліту HY [19].

Проте, не викликає сумніву, що фактор доступності окремих елементів цеолітної структури залишатиметься ключовим, і в першу чергу його дії піддаватимуться коксові відкладення на зовнішній поверхні мікрокристалів цеоліту чи розташовані в безпосередній близькості до неї. Тому залежності, наведені на рис. 3, на нашу думку, правомірно розглядати як такі, що відбивають послідовність горіння коксу в структурі дезактивованих зразків, а отже дають змогу розмежувати кокс на зовнішній поверхні мікрокристалів і в глибині мікропор.

Зміна маси випаленого коксу та маси непрореагованого кисню з числом поданих імпульсів повинна була би відбуватися строго антибатно, даючи у сумі за-

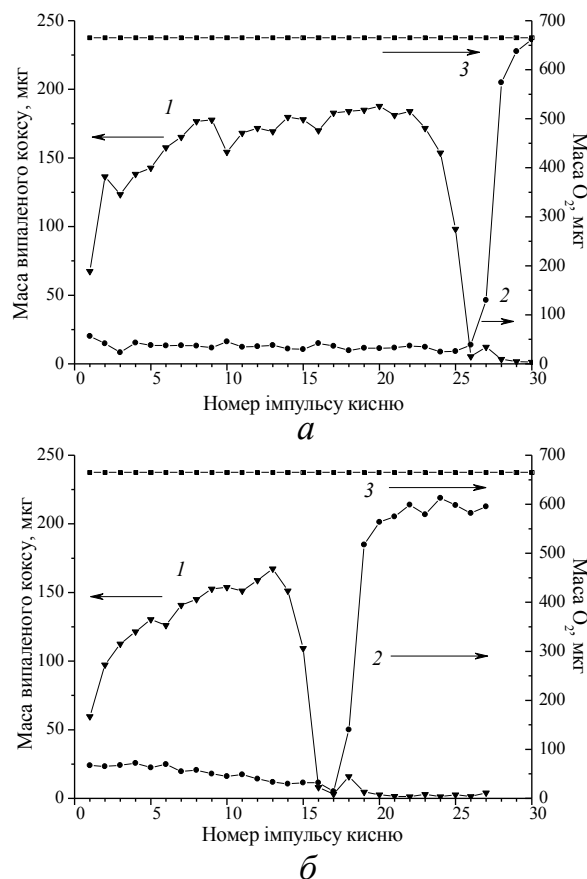


Рис. 3. Динаміка зміни маси випаленого коксу (1), маси непрореагованого (2) та поданого (3) O_2 з числом поданих імпульсів кисню для зразків CsX/Cs-coke (а) і CsX^m/Cs-coke (б)

гальну масу поданого кисню. Але на практиці (рис. 3) поруч з варіюванням маси випаленого коксу (криві 1) в широких межах фіксується фактично стабільна у часі дуже мала кількість непрореагованого O_2 (криві 2), яка зростає лише після зниження інтенсивності випалення коксових відкладень практично до нуля. Це зниження інтенсивності випалення коксу випереджає збільшення маси непрореагованого кисню, причому для обох каталізаторів наявні імпульси (26–27 для зразка CsX/Cs-coke та 16–18 для зразка CsX^m/Cs-coke), для яких зафіксовані близькі до нуля значення як одного, так і другого параметра.

“Проскоку” доз кисню за шар каталізатора досягнуто тільки на зразку CsX/Cs-coke під кінець досліду; у випадку ж каталізатора CsX^m/Cs-coke навіть після випалення основної маси коксу кількість непрореагованого O_2 тільки починає наближатися до рівня поданого (криві 3). Оскільки повне окиснення коксу до CO_2 та H_2O відбувається через утворення оксигенатних похідних, а швидкість окиснення залежить не від кількості коксових молекул, а лише від їх доступності для кисню [19], така картина для каталізатора з модифікованою

поверхнею, в якому частка мікропор знижена внаслідок модифікування (таблиця), виглядає досить логічно. Проте, розбаланс за киснем змушує припустити існування на досліджених катализаторах досить стабільного недоокисненого коксу, який міцно утримується зразком навіть при 600 °C (прийнята у цьому дослідженні температура досліду). Надане пояснення добре узгоджується зі спостереженнями нами раніше фактом, коли нетривале випадкове підвищення температури від 500 °C (температура тогочасного досліду) до 600 °C спровокувало інтенсивне виділення CO₂ зі зразка після наступної подачі імпульсу кисню, слід вважати, внаслідок подальшого горіння згаданих вище оксигенатних інтермедіатів.

Як би там не було, для обох досліджуваних катализаторів результати ДПМК засвідчують випалення помітних кількостей коксу, водночас криві випалювання мають характерні структурні особливості (рис. 3). Маса випаленого на зразку CsX/Cs-coke коксу (4029 мкг) виявилась вдвічі більшою, ніж на зразку CsX^m/Cs-coke (2027 мкг). Зважаючи на все вищезазначене, абсолютні значення цих величин не варто розглядати як цілком достовірні, однак вони повністю підтверджують значно вищу інтенсивність коксоутворення на зразку з немодифікованою поверхнею. Характерні початкові ділянки кривих випалення, що даються імпульсами 1–10 для зразка CsX/Cs-coke та імпульсами 1–6 для зразка CsX^m/Cs-coke, можна розглядати як такі, що відбивають горіння коксу на зовнішній поверхні цеолітичних мікрокристалів. Розрахована за цими ділянками маса зовнішньоповерхневого коксу є набагато нижчою для зразка з дезактивованою поверхнею – 647 мкг проти 1440 мкг для зразка CsX/Cs-coke. Куполоподібність аналізованих ділянок ми пояснюємо поступовим розростанням фронту горіння зовнішньоповерхневого коксу з подальшим зниженням інтенсивності випалення, коли горіння переходить до коксу на входах у великі порожнини фожазиту. Наступні ділянки кривих випалення характеризують, на нашу думку, поступове поширення процесу горіння на простір великих порожнин, де також спостерігаються окремі куполоподібні інтервали горіння. Навряд чи можна розглядати межі таких інтервалів як такі, що відбивають чітко виокремлений етап горіння коксу в дрібніших структурних елементах фожазиту. Скоріше, це вказує на нерівномірність розподілу коксу вже у внутрішньопористому просторі цеоліту. Незначний стрибок інтенсивності випалення, що припадає на імпульс 27 для CsX/Cs-coke та імпульс 18 для CsX^m/Cs-coke можна віднести на рахунок допалення частки найменш стійких оксигенатних утворень.

Загалом, результати ДПМК узгоджуються з адсорбційними і каталітичними даними. Їх аналіз підтверджує більш інтенсивне як загальне, так і зовнішньоповерхнє відкладання коксу на зразку CsX/Cs під час

його роботи, що не виключає, однак, безпосереднього отруєння активних центрів продуктами перетворення метанолу. Можна припустити, що останнє може навіть сприяти формуванню “вуглеводневого” коксу.

Сукупність одержаних даних свідчить на користь активної участі ароматики в дезактивації цеолітичних катализаторів алкілування толуолу метанолом у бічний ланцюг і дає підстави зробити загальний висновок про визначальну роль в цьому процесі саме коксу, утвореного за участі молекул толуолу і/або ароматичних продуктів перетворення.

1. Liu Ye., Zou Ya., Jiang H., Gao H., Chen R., *Chin. J. Chem. Eng.*, 2017, **25** (9), 1195–1201.
2. Jun Yo., Lee S., Lee K., Choi M., *Microporous Mesoporous Mater.*, 2017, **245**, 16–23.
3. Cordero-Lanzac T., Aguayo A.T., Gayubo A.G., Castaño P., Bilbao J., *Chem. Eng. J.*, 2018, **331**, 818–830.
4. Park H., Yun Ya.S., Kim T.Yo., Lee K. R., Baek J., Yi J., *Appl. Catal., B*, 2015, **176–177**, 1–10.
5. Barthomeuf D., *Catal. Rev.: Sci. Eng.*, 1996, **38** (4), 521–612.
6. Davis R.J., *J. Catal.*, 2003, **216**, 396–405.
7. Hunger M., Schenk U., Weitkamp J., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1998, **134**, 97–109.
8. King S.T., Garces J.M., *J. Catal.*, 1987, **104**, 59–70.
9. Волошина Ю.Г., *Катализ и нефтехимия*, 2011, **19**, 92–100.
10. Иваненко В.В., Волошина Ю.Г., Охрименко М.В., Патриляк Л.К., Патриляк К.И., *Теорет. и эксперим. химия*, 2009, **45** (3), 185–189.
11. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60** (2), 309–319.
12. Lippens V.C., de Boer J.H., *J. Catal.*, 1965, **4** (3), 319–323.
13. Evans R., Marconi U.M.B., Tarazona P.J., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1986, **82** (10), 1763–1787.
14. Сидоренко Ю.Н., Галич П.Н., *Нефтехимия*, 1991, **31** (1), 54–65.
15. Сидоренко Ю.Н., Галич П.Н., Гутыря В.С., Ильин В.Г., Неймарк И.Е., *Докл. АН СССР*, 1967, **173** (1), 132–134.
16. Cañizares P., Carrero A., *Appl. Catal., A*, 2003, **248** (1–2), 227–237.
17. Han S., Shihabi D.S., Chang C.D., *J. Catal.*, 2000, **186**, 375–378.
18. Брек Д. *Цеолитовые молекулярные сита*, Москва, Мир, 1976.
19. Magnoux P., Guisnet M., *Appl. Catal.*, 1988, **38** (2), 341–352.

Надійшла до редакції 15.11.2017

Деактивация катализаторов на основе цеолита X с активной и модифицированной гексафторсиликатом аммония поверхностью в метилировании толуола

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

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

Исследовано метилирование толуола в боковую цепь на цеолитных катализаторах с активной и модифицированной гексафторсиликатом аммония внешней поверхностью. Обнаружено, что модифицирование снижает коксообразование на внешней поверхности, что способствует более стабильной работе катализатора и ведет к сохранению его селективности по целевым продуктам. Деактивированные образцы охарактеризованы с помощью низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, и методом дискретно-последовательного микроокисления кокса оценено коксообразование на них. Установлена определяющая роль кокса “углеводородной” природы в деактивации катализаторов этой реакции.

Deactivation of zeolite X based catalysts with active and ammonium hexafluorosilicate modified external surface in toluene methylation

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

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

Side-chain methylation of toluene on zeolite catalysts with active and ammonium hexafluorosilicate modified external surface has been investigated. It has been found that modification reduces outer surface coking, which contributes to a more stable work of the catalyst, and leads to the preservation of its target products selectivity. The deactivated samples have been characterized by the low-temperature adsorption/desorption of nitrogen, and the formation of coke on them has been estimated by means of discrete-sequential microoxidation method. The leading role of “hydrocarbonic” coke in degradation of the catalysts in this reaction has been shown.