

Деактивація цеоліту HY із селективно знекислотненою зовнішньою поверхнею в реакції крекінгу пентену-1

Ю.Г. Волошина, О.П. Пертко, М.М. Демиденко,
К.І. Патриляк, І.А. Манза, Л.К. Патриляк

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02660 Київ 94, вул. Мурманська, 1; тел.: (044)559-71-60;
тел./факс: (044)559-98-00

Отримано два зразки цеоліту HY, в одному з яких селективно знекислотнено зовнішню поверхню цеолітних кристалів. Мікроімпульсним методом зразки дезактивовано в реакції крекінгу пентену-1. Знайдено, що зразок зі знекислотненою зовнішньою поверхнею дезактивується значно повільніше, ніж зразок зі збереженою зовнішньоповерхневою кислотністю.

Карбоній-іонні перетворення вуглеводнів на твердих катализаторах кислотної природи супроводжуються паралельним утворенням коксу, який, блокуючи активні (кислотні) центри катализаторів, є негативним фактором щодо цих перетворень. Для зменшення негативного впливу коксу на перебіг відповідних процесів провідні лабораторії світу вивчають процеси дезактивації [1]. В ІБОНХ НАН України розвинуто підходи до підвищення ефективності кислотних цеолітів у реакціях алкілування ізобутану бутенами і диспропорціонування толуолу до бензолу й *para*-ксилолу селективним знекислотненням зовнішньої поверхні цеолітних кристалів. В ідеалі така процедура може дати змогу цілком уникнути формування зовнішньоповерхневих коксових відкладень із сировинних олефінів, а отже, і блокування внутрішньопористої активної поверхні цеоліту для доступу молекул реагуючих речовин у випадку реакції алкілування або ж небажаної зовнішньоповерхневої ізомеризації цільового *para*-ксилолу у разі диспропорціонування толуолу.

Однак найважливішою серед карбоній-іонних реакцій є реакція крекінгу, оскільки вона лежить в основі провідного процесу нафтопереробки – каталітичного крекінгу. В результаті інтенсивного коксоутворення тривалість роботи циркулюючого в системі реактор-регенератор мікросферичного катализатора, активна фаза якого є переважно водневою формою фожазиту HY, становить усього 3-4 с за тривалості регенерації 20-30 хв. З наведеного зрозуміло є значущість подовження тривалості роботи цього катализатора без регенерації.

Мета даної роботи – поширити підхід до підвищення ефективності кислотних цеолітів, як катализаторів карбоній-іонних перетворень вуглеводнів, дезактивацією зовнішньої поверхні цеолітних кристалів на реакцію каталітичного крекінгу.

Об'єктом дезактивації було вибрано цеоліт HY, в ролі дезактивуємого агента – пентен-1, а саму дезакти-

вацію проводили мікроімпульсним експрес-методом, тонко і контрольовано завдяки подачі на цеоліт невеликих доз вуглеводня. Пентен-1 як дезактивуєчий агент є, на наш погляд, оптимальним, оскільки саме олефіни, хоч і представлені в реакційній системі реального процесу крекінгу в порівняно невеликих концентраціях, числяться серед найбільш коксотворних компонентів. А невеликі їх концентрації у реальному реакційному середовищі забезпечуються в мікроімпульсній моделі малим розміром вуглеводневих доз і розбавленням їх газом-носієм. Такі умови здатні забезпечити оптимальну швидкість блокування активних центрів коксом, коли, з одного боку, не втрачається контрольованість процесу, з іншого – дезактивація зразка до належних ступенів досягається в межах розумного часу.

Водневу форму цеоліту Y ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,7$, виробництво АТ "Сорбент", Нижній Новгород, Росія за ТУ 38.102168-85) використовували як таку (зразок 1), так і зі знекислотненою зовнішньою поверхнею мікрочастин (зразок 2).

Зразок 1 отримували одноразовим обміном катіонів Na^+ вихідного цеоліту з поданими вище характеристиками на катіони NH_4^+ із 3М розчину нітрату амонію при 85 °С за співвідношення тверда : рідка фази 1 : 10 з наступним прожарюванням упродовж 3 год при 600 °С. Ступінь декатіонування становить 80 ± 3 % обмінної ємності.

Селективне знекислотнення зовнішньої поверхні з тампонуванням внутрішньопористого цеолітного об'єму в процесі синтезу зразка 2 проводили заміною атомів зовнішньоповерхневого алюмінію як потенційного носія кислотності на кремній, вдаючись до процедури силіціювання з використанням пароподібного тетрахлориду кремнію. В ролі тампонуємого агента, який обмежував процес ізоморфного заміщення лише зовнішньою поверхнею кристалів, застосовували хлорид натрію. Масова частка NaCl, що ним заповнювали мікропори цеоліту перед обробкою SiCl_4 , становила 18,6 %.

Силіціювання вихідного NaY з тампонованою пористою структурою проводили за статичних умов у корозійностійкому титановому автоклаві об'ємом 130 см³, в якому окремо встановлювали дві пірексові ємності: одну – об'ємом 18 см³ з SiCl₄, другу – об'ємом 80 см³ з наважкою дегідратованого (380 °С, 2 год) цеоліту. Реагент брали у мольному співвідношенні до числа зовнішньоповерхневих атомів алюмінію 1 : 1. Автоклав швидко герметизували, підвищували в розміщеній вертикально трубчастій електропечі й витримували за кімнатної температури впродовж 24 год. Відтак піднімали температуру до 250 °С зі швидкістю 1–3 град/хв і витримували протягом 2 год, після чого автоклав охолоджували, цеоліт відмивали дистильованою водою від аніонів Cl⁻ і сушили на повітрі. Отриману форму з деалюмінованою зовнішньою поверхнею кристалів переводили у водневу, тобто у зразок 2, так, як описано вище при одержанні зразка 1. При цьому зовнішня поверхня, позбавлена алюмінію, не сприймала катіонів NH₄⁺, а отже, на ній не виникали кислотні гідроксили. Останні прищеплювались лише на внутрішньопористій поверхні зразка.

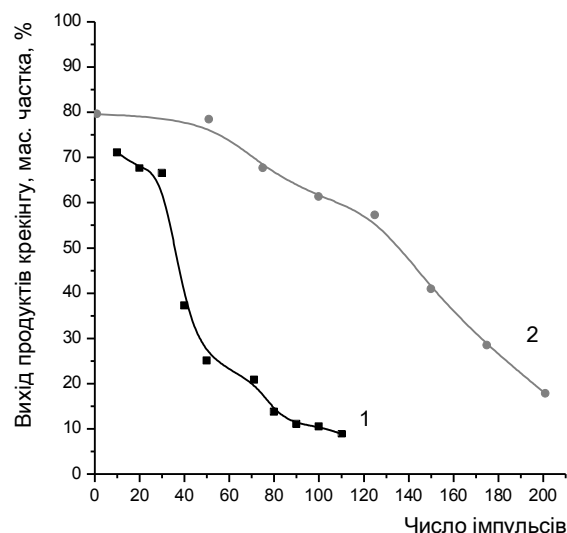
Катіонний склад синтезованих зразків контролювали хімічним аналізом на вміст алюмінію і за результатами спектрофотометрії полум'я на вміст натрію.

Використовуваний в ролі дезактивуючого агента пентен-1 кваліфікації х.ч. вміщував у вигляді домішки ~ 1 % пентену-2.

Синтезовані зразки дезактивували за атмосферного тиску на мікроімпульсній установці, яка складається з реакторного блоку із системами регулювання й контролю температури, з системи подачі водню і вловлювання продуктів перетворення, а також хроматографічного блоку з полум'яно-іонізаційним детектором. Температура дезактивації – 500 °С, швидкість подачі газу-носія (гелію) – 10 мл/хв.

Зразок (100 мг) розміщували в реакторі, активували впродовж 1 год при 500 °С в потоці гелію. Відтак імпульсами по 1 мкл подавали пентен-1 з інтервалом у 5 хв. Через певне число імпульсів (10–25) продукти реакції вловлювали протягом 15 хв при –196 °С і термічним імпульсом переводили на колонку серійного хроматографа "Цвет-104" для аналізу. Аналізували за таких умов: температура колонки – 90 °С, температура випаровувача – 50 °С, швидкість газу-носія – 130 мл/хв.

З самого початку конверсія пентену-1 проходить у напрямках як крекінгу, так і ізомеризації подвійного зв'язку. Останнє перетворення веде до пентену-2, причому ізомеризація продовжується й тоді, коли катализатор практично втратив крекуючу активність. Воно й зрозуміло: крекінг, тобто розрив хімічного зв'язку, потребує затрати високої енергії на фоні незначної енергії переміщення подвійного зв'язку, а тому в результаті втрати активними центрами кислотної сили з причини блокування їх коксовими молекулами реакція крекінгу



Вихід продуктів крекінгу пентену-1 залежно від числа імпульсів для зразків 1 (крива 1) і 2 (крива 2)

затухає, тоді як ізомеризація продовжується.

На рисунку наведено результати дослідів з дезактивації зразків 1 і 2 у вигляді залежностей виходу продуктів крекінгу від числа поданих імпульсів олефіну.

Якщо для зразка 1 вихід продуктів крекінгу зменшився приблизно від 72 до 10 % в результаті подачі 110 імпульсів пентену-1, а різке зниження його активності мало місце вже після 30-го імпульсу, то для зразка 2 після подачі 110 імпульсів дезактивуючого агента спостерігали доволі плавне зменшення виходу продуктів крекінгу від початкових 80 до 65 %. Лише після подачі 110 імпульсів пентену-1 швидкість зниження активності зразка 2 дещо зросла, але далеко не так катастрофічно, як це має місце для зразка 1 вже після імпульсу 30.

Отримані дані не є достатньо повними: їх необхідно було б поєднати з кількісною оцінкою розподілу утвореного коксу на зовнішній поверхні і всередині пористої структури для обох зразків з використанням методу дискретно-послідовного мікроокиснення коксу [4]. Особливо це стосується зразка 2: в результаті такого дослідження можна було б судити, чи його дезактивація пов'язана з граничним заповненням пористої структури коксовими відкладеннями, чи з недостатнім ступенем знекислотнення зовнішньої поверхні, а тому триваючим на ній коксоутворенням і, як наслідок, блокуванням входів до цеолітних порожнин з нереалізованим ресурсом активності катализатора.

Тим не менш, з наведених даних позитивний вплив дезактивації зовнішньої поверхні цеоліту HY на тривалість його роботи в крекінзі пентену-1 є очевидним, що дає підстави говорити про знекислотнення зовнішньої поверхні цеолітних кристалів як ефективний метод підвищення ефективності цеолітів як катализаторів карбоній-іонних процесів. Проблема полягає в досягненні якомога повнішого селективного знекислотнення

зовнішньої поверхні для максимального переведення реакції у внутрішньопористий простір цеолітних структур з максимальним виявленням специфіки каталітичної дії цеолітів.

1. Bauer F., Karge H.G., in: *Molecular Sieves – Science and Technology. Characterization II*, 2006, Vol. 5, 249.

2. Волошина Ю.Г., Репецький І.А., Патриляк Л.К.,

Патриляк К.І., *Химия, физика и технология поверхности*, 2008, Вып. 14, 429.

3. Волошина Ю.Г., Иваненко В.В., Патриляк Л.К. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 2009, **45** (2), 108.

4. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Иваненко В.В. и др., *Ibid.*, 2010, **46** (4), 245.

Надійшла до редакції 14.11.2011 р.

Деактивация цеолита HY с селективно обескисленной внешней поверхностью в реакции крекинга пентена-1

*Ю.Г. Волошина, А.П. Пертко, М.Н. Демиденко,
К.И. Патриляк, И.А. Манза, Л.К. Патриляк*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02660 Киев, ул. Мурманская, 1; тел.: (044)559-71-60*

Получены два образца цеолита HY, в одном из которых внешняя поверхность цеолитных кристаллов селективно обескислена. Микроимпульсным методом образцы дезактивированы в реакции крекинга пентена-1. Найдено, что образец с обескисленной внешней поверхностью дезактивируется значительно медленнее, чем образец с сохраненной внешнеповерхностной кислотностью.

Deactivation of HY zeolite with selectively deacidified outer surface in pentene-1 cracking reaction

*Yu.G. Voloshyna, O.P. Pertko, M.M. Demydenko,
K.I. Patrylak, I.A. Manza, L.K. Patrylak*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv 02660, Ukraine; Tel.: (044)559-71-60*

Two samples of HY zeolite have been synthesized. Outer surface of one of the zeolite crystals was selectively deacidified. The samples were deactivated in the pentene-1 cracking reaction via micro pulse method. It has been found that the sample with the deacidified outer surface is deactivated considerably slower than the sample with the preserved outer surface acidity.