

Оцінка коксових відкладень у цеолітних каталізаторах різної структури дериватографічним методом

Ю.Г. Волошина¹, В.М. Соломаха², С.В. Коновалов¹, К.І. Патриляк¹, Л.К. Патриляк¹,
М.В. Охріменко¹, В.В. Іваненко¹

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

²Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,
Україна, 03028 Київ, пр. Науки, 31

Деактивовані *n*-гексаном кислотні форми цеолітів типу фожазиту, морденіту і пентасилу досліджено методами дискретно-послідовного мікроокиснення коксу (ДПМК) і дериватографії. Показано, що результати обох методів не є взаємно суперечливими. Навпаки, методом дериватографічного аналізу вдається одержувати дані, що доповнюють результати ДПМК.

Вивчення дезактивації каталізаторів і утворюваного на них коксу відноситься до дуже непростих експериментальних і теоретичних проблем в силу складності як процесу дезактивації, так і утворюваних вуглецевих відкладень. З цією метою застосовують цілий ряд фізичних, хімічних і фізико-хімічних методів, серед яких ядерний магнітний резонанс, електронний парамагнітний резонанс, інфрачервона та раманівська спектроскопія, електронна та оже-мікроскопія, термопрограмоване окиснення коксу, методи хімічної екстракції, адсорбційні методи тощо [1]. В результаті їх застосування вдалось одержати основні відомості про природу коксових структур, в тому числі про їх здатність «витікати» з глибини пористої структури на зовнішню поверхню цеолітних зерен.

У відділі каталітичного синтезу ІБОНХ НАН України накопичено значний досвід у цьому напрямі із застосуванням мікрозважування одиничних зерен формованого цеоліту [2] диференціально-термічного аналізу [3], дискретно-послідовного мікроокиснення коксу (ДПМК) [4–9]. При цьому останній метод дає змогу не лише визначити кількісний і якісний склад коксу, але і його розподіл між окремими структурними елементами цеолітів різних типів, що дозволило виявити рух коксу не лише зсередини цеолітних кристалів назовні, але й у зворотному напрямі, тобто коливальну динаміку коксових відкладень [7].

Будучи з цієї точки зору унікальним, метод має той недолік, що не дозволяє визначити загальну кількість коксу в досліджуваних зразках.

Метою даної роботи є залучення до вивчення дезактивованих каталізаторів дериватографічного аналізу як такого, що може дати цю інформацію.

За основу каталізаторів брали порошкоподібні цеоліти NaY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,7$), NaM ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9,8$) та NaЦВМ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 42$) виробництва АТ “Сорбент”

(Нижній Новгород, Росія) за ТУ 38.102168-85. Цеоліти переводили у водневі форми терморозкладанням відповідних амонійних форм.

Синтезовані зразки (по 30 г, фракція 1–2 мм) активували при 500 °С упродовж 2 год в потоці азоту. Їх дезактивацію здійснювали *n*-гексаном за проточних умов, теж при 500 °С і протягом 2 год, за масової швидкості подачі гексану 1 год⁻¹ за відсутності газуносія.

В результаті одержували дезактивовані НУ, НМ і НЦВМ (зразки 1–3), які вивчали методами як ДПМК, так і диференціально-термічного і гравіметричного аналізу (ДТГА) чи, скорочено, методом дериватографії.

Метод ДТГА дозволяє фіксувати хімічні й фізико-хімічні зміни, які ідуть в досліджуваних зразках за умов програмованої зміни температури. Він дає змогу записувати одночасно чотири залежності: різницю температур зразка й еталону у часі (крива ДТА), зміну маси зразка від температури (крива ТГ), швидкість зміни маси зразка (ДТГ), а також саму температуру.

Методом ДПМК вдалось зафіксувати такі максимальні кількості коксу (% мас.) на зразках 1–3: 7,9; 2,5 і 1,5 відповідно.

Вивчення зразків методом ДТГА здійснювали у повітряно-сухому стані (0,3–0,5 г) на серійному дериватографі Q-1000 (Будапешт) в інтервалі температур 20–1000 °С при нагріванні їх у повітрі зі швидкістю 10 град/хв. Точність вимірювання температури становила ± 2 °С. В ролі зразка порівняння використовували α - Al_2O_3 .

Результати ДТГА-дослідження наведено на рис. 1–3. В цілому залежності 1–3 для всіх трьох зразків є подібними між собою. Зокрема, на кривих 1 і 2 (ТГ і ДТА) чітко виражені дві характерні ділянки.

Таблиця. Параметри термічних перетворень на зразках дезактивованих каталізаторів за даними дериватографічного аналізу (T_1 і T_2 – температури максимальної швидкості втрати води і випалення коксу відповідно, оцінені за кривими ДТГ на рис. 1–3)

Зразок	Загальна втрата маси, % мас.	Вміст води, % мас.	Вміст коксу, % мас.	T_1 , °C	$T_{\text{завершення дегідратації}}$, °C	T_2 , °C	$T_{\text{завершення горіння коксу}}$, °C
1	25,4	9,3	15,6	125	305	540	790
2	16,7	7,9	7,6	115	360	590	695
3	12,9	5,5	6,7	110	340	560	710

Перші, які відбивають ендотермічні ефекти (нижні екстремуми) на кривих 2, характеризують втрату зразками води. Цим екстремумам приблизно відповідають перші впадини на диференційних кривих 3, тобто кривих швидкості втрати маси – ДТГ. Температурні інтервали максимальної швидкості втрати маси в області дегідратації, а також температури завершення процесу дегідратації (таблиця) підтверджують таке віднесення.

Другі, екзотермічні ділянки на кривих 2 відносяться однозначно до горіння основної маси коксу. Температурні показники цих процесів теж наведено в таблиці. Для зразків 1–3 ці кількості (% мас.) склали 15,6; 7,6 і 6,7 відповідно. Звідси випливає, що методом ДПМК для зразків 1–3 визначається всього приблизно 50, 33 і 22 % коксу.

Причина заниження даних із загального вмісту коксу, одержуваних методом ДПМК, полягає в тому, що з використанням даного методу важко досягти повного окиснення коксу через незначне його випалювання при 500 °C тими дозами кисню, які мають порядкові номери 50–60 і вище. Адже відомо, що ефективне випалювання коксу іде лише при температурах порядку 1000K [1]. Можна припустити, що кокс, локалізований у гли-

бині мікрочастінок цеоліту, слабодосяжний для кисню в малих дозах: кисень практично повністю проскакує за межі шару каталізатора, не встигнувши проникнути у глиб цеолітних кристалів, а тому окиснюється кокс лише у їх приповерхневих шарах. Тим не менше, метод ДПМК правильно відбиває розподіл коксу по окремих структурних елементах цеолітів різних типів у цих приповерхневих шарах і на зовнішні поверхні цеолітних кристалів.

Одержані ДТГА-дані становлять також інтерес незалежно від загальної кількості випалюваного коксу, оскільки відбивають до певної міри особливості процесу горіння.

Так, для зразка 1 (рис. 1) перша ділянка на кривій 2 характеризує інтенсивний екзотермічний ефект з чотирма екстремумами, що дозволяє зробити висновок про розгортання горіння в міру послідовного доступу кисню до коксу різної локалізації. Виходячи з визначеної методом ДПМК послідовності горіння коксу в різних структурних елементах зразка 1 [9], знаходимо такий розподіл коксу різної локалізації в цьому зразку за даними дериватографії: зовнішня поверхня – 4,8 % мас., великі порожнини – 5,7 % мас., содалітові комірки – 3,7 % мас., гексагональні призми – 1,4 % мас.

При нагріванні зразка 2 цікавий для нас другий ділянку на кривій ТГ (рис. 2) відповідає значно вужчий і менш інтенсивний, ніж для зразка 1, неструктурований пік. Із дериватографічних даних важко зробити висновок, про розподіл коксу в цьому зразку. Підкреслимо лише, що структура зразка 2 є значно простішою – вона одноканальна, а тому й екзоэффект для даного зразка відбивається простим піком.

Горіння коксу на зразку 3 загалом теж відбивається одним досить вузьким піком порівняно невисокої інтенсивності (рис. 3, крива 2). Структура цього каталізатора – цеоліту типу пентасилу – складається з двох типів взаємоперпендикулярних каналів, що перетинаються. При близькості їх розмірів одні з них (магістральні) дещо більші, інші (з'єднувальні) дещо менші. У зв'язку з цим і екзопік міг би мати складнішу форму. Хоч він і не виявляє явної структурованості, однак деяку нерівність на висхідній його вітці, на відміну від чистої висхідної вітки екзопіку для зразка 2 (рис. 2) все-таки можна побачити. Рискнемо стверджувати, що відзначена нерівність висхідної вітки екзотермічного

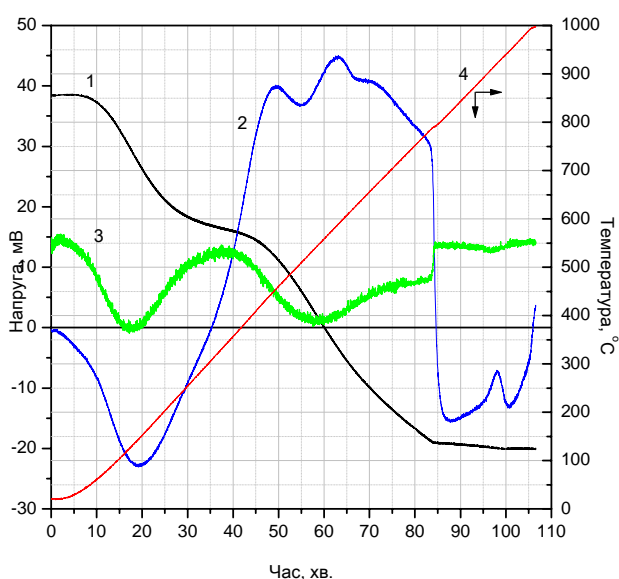


Рис. 1. Дериватографічний аналіз зразка 1 на основі фожазиту. Тут і на рис. 2 і 3: 1 – ТГ, 2 – ДТА, 3 – ДТГ, 4 – температурна крива

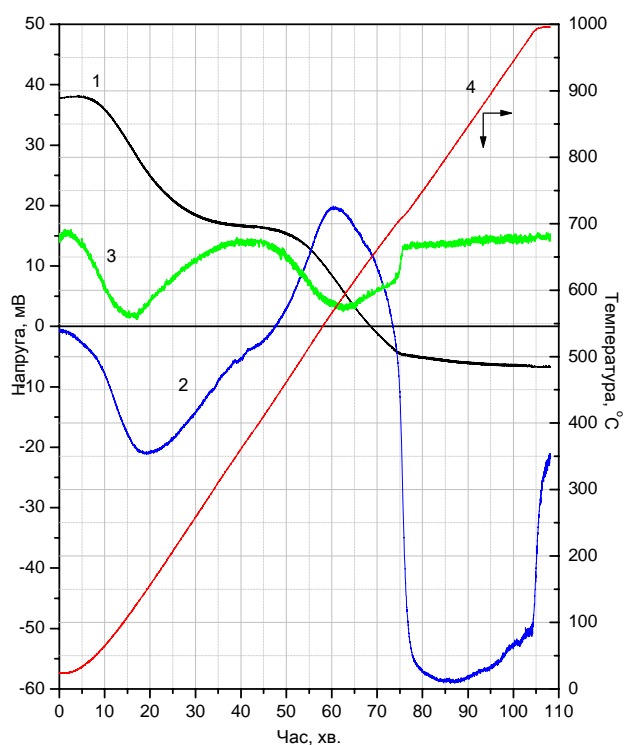


Рис. 2. Дериватографічний аналіз зразка 2 на основі морденіту

піку характеризує не що інше, як деяку різницю в окисненні коксу у магістральних і з'єднувальних каналах, ту різницю, яка вельми чітко проступає на залежностях зміни маси закоксованого зразка НЦВМ від числа імпульсів кисню у вигляді двох чітких піків [7, 8].

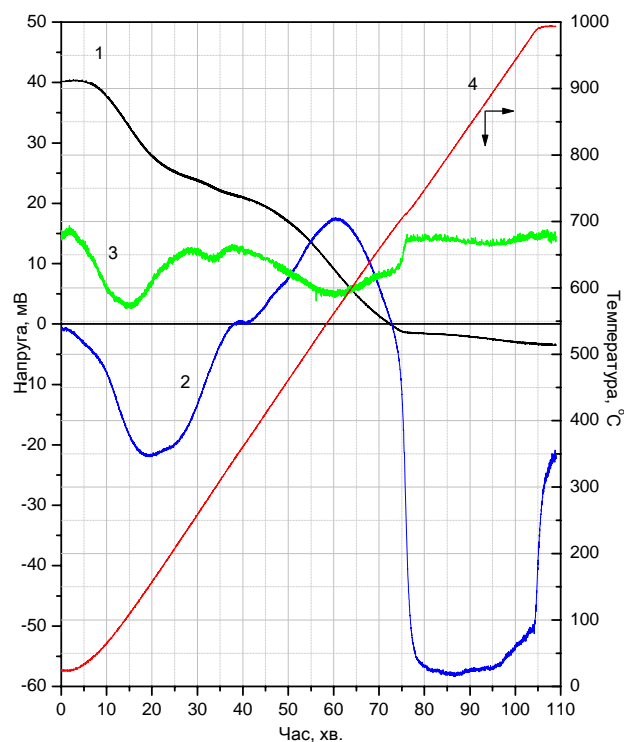


Рис. 3. Дериватографічний аналіз зразка 3 на основі пентасилу

На дериватограмі зразка 3 виступають інші вельми цікаві особливості. Так, на кривій 1 втрати маси спостерігається додаткова ледь намічена ділянка, якій на диференційній кривій 3 відповідає друга, невелика, але чітко окреслена впадина при 295 °С. Цій другій впадині відповідає невеличке плато чи навіть ледь намічений пік на кривій 2 при 360 °С. Не позбавлено також інтересу, що обидві впадини на кривій 3 вирисовуються при дещо нижчих температурах, ніж нижній екстремум і згаданий ледь намічений пік на кривій 2. Це означає, що втрата маси зразком дещо випереджає спричинені нею теплові ефекти. Можна припустити, що таке відставання викликане тепловою інерційністю зразка і системи вимірювання температури. Що ж до віднесення другої впадини на кривій 3 і явно пов'язаного з нею теплового ефекту (скоріше все-таки, екзоефекту), то ця впадина відбиває деяку втрату зразком маси за рахунок низькотемпературного (295 °С) окиснення найбільш реакційноздатного коксу. Здатність коксу до окиснення при порівняно низьких температурах спостережена давно [2].

Хоча крива 2 для зразка 2 (рис. 2) в області дегідратації та горіння коксу загалом більш плавна, ніж для зразка 3 (рис. 3), тим не менше і для зразка 2 ця крива при цій же температурі 360 °С виявляє ледь помітне, але порушення плавності, що спричинено, швидше за все, тим же порівняно низькотемпературним горінням найбільш реакційноздатного коксу.

Що ж стосується ефектів, які відбиваються кривими 2–3 для всіх зразків при високих (вище 700 °С) температурах, то вони спричинені руйнуванням цеолітних структур.

Із наведених дериватограм і їх аналізу видно, що метод ДТГА, хоч і менш чутливий щодо відтворення структурних відмінностей закоксованих цеолітів різних типів, тим не менше, він ці відмінності фіксує, а одержані за його допомогою дані ніскільки не суперечать даним, одержуваним методом ДПМК. Але основна його цінність в тому, що він вдало доповнює останній метод щодо визначення загальної кількості коксу на зразках, які вивчаються.

1. Bauer F., Karge H.G., *Mol. Sieves*, 2007, 5, 249–364.
2. Гапоненко О.І., Патриляк К.І., Назарок В.І. та ін., *Доп. АН УРСР, сер. Б, Геологія, геофізика, хімія та біологія*, 1970, (10), 931–934.
3. Гапоненко О.І., Галич П.Н., *Там же*, 1979, (7), 533–536.
4. Охріменко М.В., *Дис. ... канд. хім. наук*, Київ, 2005.
5. Іваненко В.В., Волошина Ю.Г., Охріменко М.В., Патриляк Л.К., Патриляк К.І., *Теор. експ. хім.*, 2009, 45 (3), 185–189.

6. Охріменко М.В., Іваненко В.В., Волошина Ю.Г. та ін., Вісник НАУ, 2009, (1), 150–156.

7. Патриляк К.І., Патриляк Л.К., Іваненко В.В. и др., *Теорет. и эксперимент. химия*, 2010, 46 (4), 245–251.

8. Іваненко В.В., *Дис. ... канд. хім. наук.*, Київ, 2011.

9. Патриляк К.І., Коновалов С.В., Патриляк Л.К., Охріменко М.В., Іваненко В.В., Волошина Ю.Г., Манза І.А., *Катализ и нефтехимия*, 2012, (20), 48–51.

Надійшла до редакції 09.11.2012 р.

Оценка коксовых отложений в цеолитных катализаторах различной структуры дериватографическим методом

Ю.Г. Волошина¹, В.М. Соломаха², С.В. Коновалов¹, К.І. Патриляк¹, Л.К. Патриляк¹, М.В. Охріменко¹, В.В. Іваненко¹

¹Інститут біоорганічної хімії і нефтехімії НАН України, Україна, 02660 Київ, ул. Мурманская, 1, тел./факс: (044)559-98-00

²Інститут фізическої хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Україна, 03028 Київ, пр. Науки, 31

Дезактивированные *n*-гексаном кислотные формы цеолитов типа фожазита, морденита и пентасила исследованы методами дискретно-последовательного микроокисления кокса (ДПМК) и дериватографии. Показано, что результаты обоих методов не противоречат друг другу. Наоборот, методом дериватографического анализа удается получать данные, дополняющие результаты ДПМК.

Estimation of coke deposits in zeolite catalysts of different structure using the derivatography

Yu.G. Voloshyna¹, V.M. Solomakha², S.V. Konovalov¹, K.I. Patrylak¹, L.K. Patrylak¹, M.V. Okhrymenko¹, V.V. Ivanenko¹

¹Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine 1, Murmanska str., 02660 Kyiv, Ukraine, Tel./Fax: (044)559-98-00

²L.V. Pysarzhevskiy Institute of Physical Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine 31, av. Nauky, 03028 Kyiv, Ukraine

Zeolites acid forms of faujasite, mordenite and pentasile type deactivated by *n*-hexane have been investigated by discrete consecutive coke microoxidation (DCCM) method and by derivatography method. It has been shown that the results of both methods are not contradictory in evaluating the distribution of coke among the elements of the zeolite structure. In addition, derivatographic analysis has been shown to provide data complementing the DCCM data.