

## Розподіл продуктів крекінгу кумолу на термо- та термопарооброблених цеолітвмісних каталізаторах

Л.К. Патрляк, О.М. Тарануха, І.А. Манза, Р.В. Ліхнівський, К.І. Патрляк

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

В лабораторних умовах змодельовано процес стабілізації мікросферичних цеолітвмісних каталізаторів крекінгу шляхом їх термопарообробки при 800 °С протягом 2 год. Методом термопрограмованої десорбції аміаку, а також імпульсним методом крекінгу кумолу вивчено кислотність, активність та селективність зразків різної термо- та термопарообробки. Термообробка каталізаторів при 800 °С в атмосфері неосушеного повітря призводить до дегідроксилювання поверхні за рахунок найсильніших кислотних центрів Бренстеда, тоді як термопарообробка при цій же температурі, хоч і викликає значні структурні руйнування цеолітної фази, не спричиняється до суттєвої зміни характеру кислотного спектру, що дуже чітко проявляється у селективності зразків.

Кислотні каталізатори, одержані *in situ* у вигляді як мікросфери, так і крупніших гранул, залежно від хімічного складу мають свої особливості, демонструючи в модельній реакції крекінгу кумолу різні активність, селективність, а також розбаланс між поданим кумолом та одержаними продуктами [1, 2].

Каталізатор крекінгу працює у дуже жорстких умовах, особливо в регенераторі, де температура сягає 700–750 °С при значному парціальному тиску водяної пари [3–7], а тому справжньою активністю каталізатора є так звана стабілізована, або рівноважна, активність, набагато нижча за його початкову.

Метою даної роботи є вивчення кислотності, активності та селективності на термо- та термопарооброблених мікросферичних цеолітвмісних каталізаторах в модельній реакції крекінгу кумолу. Завдання цього дослідження полягає у такому: синтез зразків *in situ* на основі каоліну Просянівського родовища [8]; моделювання в лабораторних умовах процесу стабілізації каталізатора [9]; та дослідження одержаних зразків методом термопрограмованої десорбції аміаку та імпульсним методом крекінгу кумолу [9].

Для порівняння вивчали як власні каталізатори, так і товарні зразки фірм "Грейс", "Енгельгард" та Уфимської каталізаторної фабрики.

З використанням установки, описаної раніше [9], здійснювали або термообробку (ТО) каталізатора, коли останній піддавали термічній дії в атмосфері звичайного неосушеного повітря (приблизно 5 % водяної пари), або термопарообробку (ТПО), коли термічну дію на зразок доповнювали дією чистої водяної пари. Було реалізовано три режими: ТО-550 – термообробка протягом 2 год в атмосферному повітрі при 550 °С; ТО-800 – така ж термообробка при 800 °С; ТПО-800 – термопарообробка протягом 2 год в атмосфері 100%-ї водяної пари при 800 °С.

Шляхом зіставлення показників крекінгу кумолу на

стабілізованому каталізаторі, відібраному з працюючої установки каталітичного крекінгу АТ "Укртатнафта", та на цьому ж каталізаторі, термопаростабілізованому при 800 °С протягом 2 год в лабораторних умовах, встановлено, що режим ТПО-800 моделює процес стабілізації у промисловій крекінг-установці, тобто свіжий промисловий каталізатор, стабілізований в режимі ТПО-800, за своєю активністю та розподілом продуктів реакції стає аналогічним каталізаторові, стабілізованому на установці каталітичного крекінгу в процесі тривалої циркуляції в системі реактор–регенератор.

Після стабілізації як наші зразки, так і каталізатори порівняння різко втрачають кислотність (рис. 1). Їх початкова активність також різко падає (рис. 2, а, б): для того щоб вийти на активність, співмірну активності свіжих зразків, доводиться підвищувати температуру крекінгу з 320 до 400 °С.

Селективність зразків оцінювали за величиною мольного співвідношення пропілен:бензол у продуктах крекінгу, вважаючи їх еквімолярні кількості за найвищу селективність. Однак такий розподіл продуктів крекінгу є швидше винятком, ніж правилом.

Своєрідним виявився, наприклад, розподіл продуктів крекінгу залежно від умов стабілізації зразка 0,95HNaY (таблиця). Свіжий зразок, що вміщує 39 % цеолітної фази, показує співвідношення пропілену та бензолу на рівні одиниці, яке не змінюється при реалізації режиму ТО-550. Зате перехід до режиму ТО-800 викликає аномальне, надстехіометричне збільшення вмісту пропілену в продуктах реакції, дуже подібне до того, що спостерігалось на свіжому зразку CaNaY [2]. Навпаки, режим ТПО-800 дає співвідношення пропілену та бензолу, також близьке до одиниці. Причиною порушення стехіометрії є хемосорбція кумолу та продуктів його перетворення на кислотних центрах Льюїса [2] – трьохкоординованих атомах алюмінію та обмінних катіонах [10–12] – і полімеризація пропілену на

кислотних центрах Бренстеда, що має наслідком складний баланс між цими двома основними групами процесів і, залежно від хімічного складу зразка та хімії його поверхні, виливається в ту чи іншу сумарну картину.

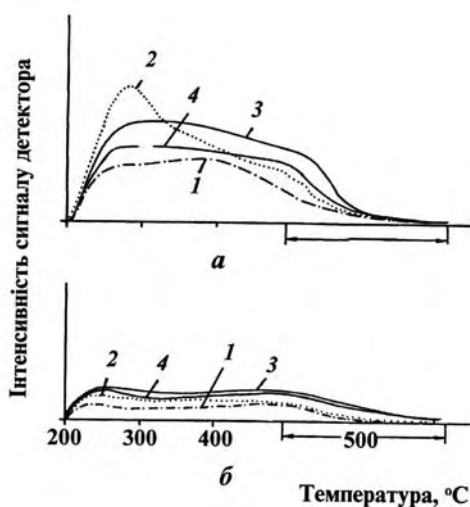


Рис. 1. Кислотність свіжих (а) та стабілізованих у режимі ТПО-800 (б) зразків за термопрограмованою десорбцією аміаку: 1 – каталізатор фірми Енгельгард, 2 – уфимський каталізатор, 3 – 0,96H<sub>0</sub>,02LaNaY, 4 – 0,95HNaY

**Молярне співвідношення пропілену та бензолу в продуктах крекінгу кумолу на зразку 0,95HNaY залежно від умов термо- та термопарообробки та кількості імпульсів кумолу**

Умова	Номер імпульсу				
	2	4	6	8	10
Без ТО та ТПО	1,01	1,15	1,07	0,92	1,07
ТО-550	1,03	0,95	0,93	1,08	1,06
ТО-800	1,63	1,21	1,24	1,35	1,39
ТПО-800	1,09	1,09	1,01	0,95	1,04

Зокрема, різке зменшення кислотності зразків у процесі стабілізації може бути викликано як руйнуванням цеолітної структури, так і дегідроксилуванням поверхні зразків. У режимі ТО-800, очевидно, переважає дегідроксилування [13]: передусім втрачаються, центри полімеризації пропілену – найсильніші кислотні центри, тобто гідроксильні групи з найрухливішими протонами. Найбільш наочно це проявляється на прикладі зразка фірми "Грейс", що у свіжому вигляді має явно переважаючу сильну кислотність (рис. 3), яка практично повністю втрачається після режиму ТО-800. Крекінг кумолу забезпечується і слабшими кислотними центрами, співмірними, можливо, за силою з центрами зразка CaNaY [2]. У режимі ТПО-800 100%-на водяна пара, призводячи до значного руйнування цеолітної структури з великою втратою загальної кислотності, водночас є достатньо ефективним чинни-

ком, протидіючим аномальній втраті сильних кислотних центрів. Тому співвідношення між сильними та слабкими кислотними центрами у спектрі кислотності в цілому особливих змін не зазнає (рис. 1), і, як результат, розподіл продуктів реакції залишається близьким до стехіометрії, тобто до їх розподілу на свіжому зразку.

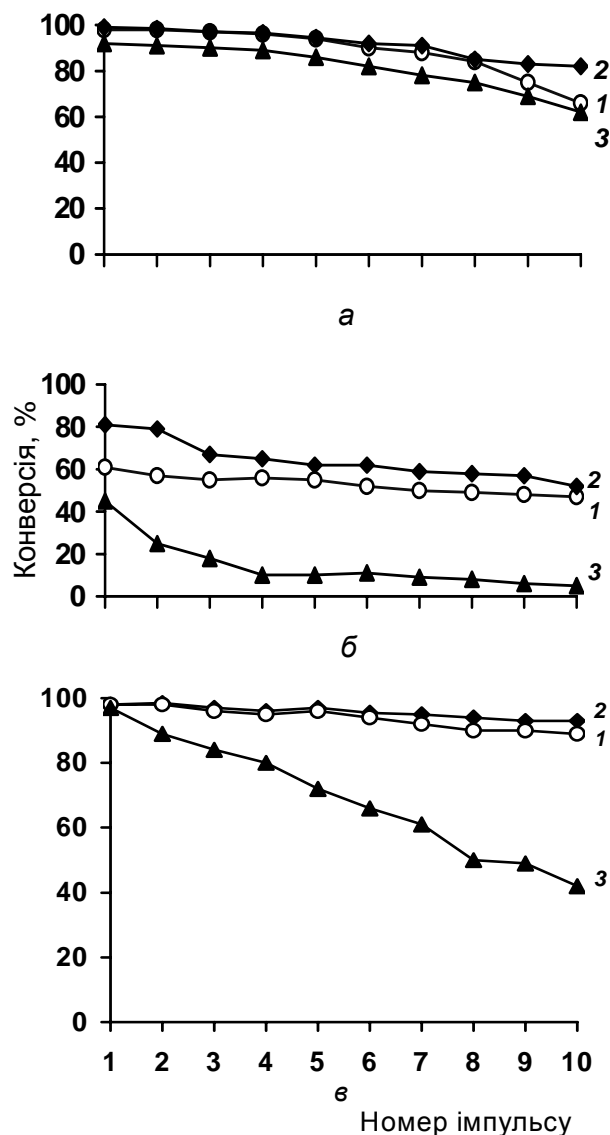
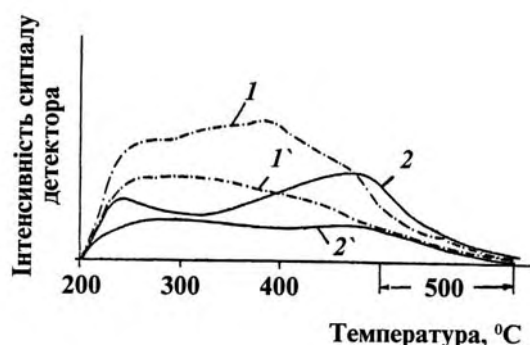


Рис. 2. Залежність конверсії кумолу від числа імпульсів для свіжих (а) зразків (температура випробування 320 °С), ТПО-зразків (б) і ТО-зразків (в) (температура випробування 400 °С): 1 – каталізатор фірми "Енгельгард", 2 – 0,95HNaY, 3 – каталізатор Уфимської каталізаторної фабрики

Після стабілізації, як вже зазначалося, виникає необхідність підвищення температури крекінгу з 320 до 400 °С для одержання активності, співмірної з активністю свіжих зразків для каталізаторів фірми "Енгельгард" та нашого. Уфимський же зразок втрачає активність настільки різко, що й цієї температури для нього недостатньо (рис. 2, а, в). Найбільших спустошень він

зазнає після режиму ТПО-800 (рис. 2, а, б), тобто його термопарова стабільність є значно нижчою.



**Рис. 3.** Зміна кислотного спектра каталізаторів у результаті реалізації режиму ТПО-800: 1 – свіжий каталізатор фірми "Енгельгард", 2 – свіжий каталізатор фірми "Грейс", 1' – каталізатор фірми Енгельгард після ТПО-800, 2' – каталізатор фірми "Грейс" після режиму ТПО-800

Таким чином, термо- та термопарообробка мікросферичних каталізаторів крекінгу призводить до різних ступенів руйнування цеолітної фази та принципово різних змін у спектрі кислотності каталізаторів, що має своїм наслідком не лише значне падіння активності зразків, але й дуже суттєві зміни їх селективності.

## Література

1. Ліхнівський Р.В., Яковенко А.В., Патриляк Л.К. та ін., *Катализ та нафтохімія*, 2001, (7), 1–4.
2. Яковенко А.В., Патриляк Л.К., Ліхнівський Р.В., Патриляк К.І., *Там же*, 5–8.
3. Rowlands G., Konuk A., Kleinschrodt F., *Akzo Catalysts Symposium. Fluid Catalytic Cracking*, B. van Keulen (Ed.), Amersfort, Netherlands, Akzo Chem. Div., 1991, 139.
4. Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р., *Катализаторы процессов углубленной переработки нефти*, Москва, Химия, 1992.
5. *Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах*, Под ред. С.Н. Хаджиева, Москва, Химия, 1982.
6. Roelofsen J.W., *Akzo Catalysts Symposium. Fluid Catalytic Cracking*, B. van Keulen (Ed.), Amersfort, Netherlands, Akzo Chem. Div., 1991, 235.
7. Войцеховский Б.В., Корма А., *Каталитический крекинг. Катализаторы, химия, кинетика*, Москва, Химия, 1990.
8. Патриляк К.И., Назарок В.И., Патриляк Л.К. и др., *Журн. прикл. химии*, 1999, **72** (5), 798.
9. Patrylak L., *Adsorp. Sci. Technol.*, 2000, **18** (5), 399.
10. Патриляк Л., Тарануха О., *Вісн. Держ. ун-ту "Львівська політехніка". Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування*, 1998, (342), 235.
11. Patrylak L.K., *Adsorp. Sci. Technol.*, 1999, **17** (2), 115.
12. Патриляк Л.К., Тарануха О.М., *Доп. НАН України*, 1999, (6), 163.
13. Якобс П.А., *Карбонийонная активность цеолитов*, Москва, Химия, 1983

Надійшла до редакції 19 лютого 2001 р.

## Распределение продуктов крекинга кумола на термо- и термопарообработанных цеолитсодержащих катализаторах

*Л.К. Патриляк, О.М. Тарануха, И.А. Манза, Р.В. Лихневский, К.И. Патриляк*

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

В лабораторных условиях смоделирован процесс стабилизации микросферических цеолитсодержащих катализаторов крекинга путем их термопарообработки при 800 °С в течение 2 ч. Методом термопрограммированной десорбции аммиака, а также импульсным методом крекинга кумола изучены кислотность, активность и селективность образцов различной термо- и термопарообработки. Термопарообработка катализаторов при 800 °С в атмосфере неосушенного воздуха приводит к дегидроксилированию поверхности за счет самых сильных кислотных центров Бренстеда, тогда как термопарообработка при этой же температуре, хотя и вызывает значительные структурные разрушения цеолитной фазы, не вызывает существенного изменения характера кислотного спектра, что весьма четко проявляется в селективности образцов.

## Cumene Cracking Product Distribution over the Thermotreated and Steamed Zeolite-Containing Catalysts

*L.K. Patrylak, O.M. Taranookha, I.A. Manza, R.V. Likhnyovskyi, K.I. Patrylak*

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

Under the laboratory conditions the stabilization process of microspherical zeolite-containing cracking catalysts has been modelled by means of their steaming at 800 °C for 2 h. By the method of ammonia thermodesorption as well as by pulse cumene cracking method acidity, activity and selectivity of the samples of different thermotreating and steaming have been studied. Thermotreating of samples at 800 °C in a dried air leads to the surface dehydroxylation at the expense of the strongest Brønsted acid sites, whereas the steaming at the same temperature, despite the considerable destruction of zeolite phase, does not give rise to the substantial change of acid spectrum character, what is clearly reflected by the selectivity of the samples.

### **НАЙСУЧАСНІШІ СЕРТИФІКАЦІЙНІ ПОСЛУГИ – ГАРАНТ УСПІШНОГО БІЗНЕСУ!**

**Орган з сертифікації “СЕПРОНАФТОТЕРМ” ІБОНХ НАН України  
Атестат акредитації в Системі УкрСЕПРО № UA4.001.109 від 02.08.99 р.**

“СЕПРОНАФТОТЕРМ” працює на ринку сертифікаційних послуг протягом 5 років. Орган проводить сертифікацію:

- ◆ нафтопродуктів (моторних олів, автомобільних бензинів, дизельного палива, пластичних мастил, бітумів);
- ◆ хімічної продукції технічного призначення (автохімії);
- ◆ лакофарбових матеріалів і розчинників до них;
- ◆ миючих засобів (рідких, порошкоподібних, піноміючих і т. д.);
- ◆ шампунів, мил, відбілювачів;
- ◆ засобів для укладання волосся, барвників;
- ◆ парфюмерно-косметичної продукції і т. д.

“СЕПРОНАФТОТЕРМ” у своєму розпорядженні має власні лабораторії на базі Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України. В органі з сертифікації працюють провідні спеціалісти в галузі нафтопереробки та біоорганічної хімії. Все це дозволяє керівництву “СЕПРОНАФТОТЕРМ” проводити гнучку цінову політику під час роботи з замовниками. У разі заявки на сертифікацію широкого асортименту продукції ціни обговорюються додатково.

На сертифікацію можуть бути заявлені як окремі партії продукції, так і продукція, що випускається серійно. Оптимальна схема сертифікації вибирається, виходячи з інтересів замовника з урахуванням останніх змін в Системі УкрСЕПРО.

Орган з сертифікації “СЕПРОНАФТОТЕРМ” запрошує підприємства, організації, фірми, що займаються виробництвом та імпортом продукції, до взаємовигідного співробітництва.

Сучасне лабораторне устаткування, кваліфікований персонал, неупередженість у виконанні робіт і їх об'єктивність роблять “СЕПРОНАФТОТЕРМ” Вашим надійним партнером!

Телефон: 552 -70 -59