

Динаміка коксоутворення за невеликих ступенів заповнення активної поверхні коксом

К.І. Патриляк, М.В. Охріменко, Л.К. Патриляк, Р.В. Ліхнівський, А.З. Кондратюк

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

Із застосуванням нового крекінг-регенераційного імпульсного методу вивчено динаміку коксоутворення на цеолітвмісній мікросфері для ступенів закоксування у мас. долях від 0,07 до 0,6 %. Виявлено коливальний характер перебігу процесу, який обговорюється з нерівноважних термодинамічних позицій коливальної конкурентної адсорбції.

Процеси коксоутворення на поверхні кислотних катализаторів привертають значну увагу дослідників, оскільки блокування активних центрів коксом є основною причиною дезактивації катализаторів у реакціях карбоній-іоного типу [1–4]. Для вивчення коксоутворення використовують різноманітні методи: зважування за Мак-Беном [5], ІЧ-спектроскопію з Фур'є-перетворенням [6], ультрафіолетову Раман-спектроскопію [7], протонний магнітний резонанс [8, 9], моделювання ліфт-реактора процесу каталітичного крекінгу [10, 11] тощо. Найцікавішим, але водночас найменш дослідженим є початковий етап коксоутворення – процес зародження коксу на поверхні катализатора.

У цьому відношенні виділяються роботи M.A. den Hollander та співавт. [10, 11], у яких коксоутворення на товарному мікросферичному цеолітвмісному катализаторі крекінгу на реальній вуглеводневій сировині вивчали протягом перших 5 с з доведенням ступеня закоксованості катализатора до мас. долей 1–2 %. Спостережено цікаве явище: для співвідношення катализатор:сировина 6, 4 і 2 відповідно ступінь закоксованості у перші 0,15 с становив приблизно мас. долей 0,9; 1,4 і 1,5 %. Далі впродовж 5 с перша та друга величини залишалися більш-менш постійними (залежності були паралельні осі абсцис), коливаючись з амплітудою близько $\pm 0,1$ %, тоді як за цей проміжок часу третя величина зростала до 1,9 %.

Досконала експериментальна техніка авторів робіт [10, 11], максимально наближена до реальних умов крекінгу, не дала змоги, проте, оцінити характер накопичення коксу при ступенях закоксування, нижчих за мас. долю 0,9 %.

Разом з тим створено прецизійну мікроімпульсну крекінг-регенераційну установку [12], яка, на нашу думку, дає змогу детальніше вивчати якраз початкову стадію коксоутворення при значно нижчих ступенях закоксування досліджуваного об'єкта. Особливістю установки є те, що на ній можна проводити окиснення утворених на поверхні катализатора вуглецевих відкладень з хроматографічним визначенням продуктів згоряння – CO_2 та H_2O , звідки розраховують величину

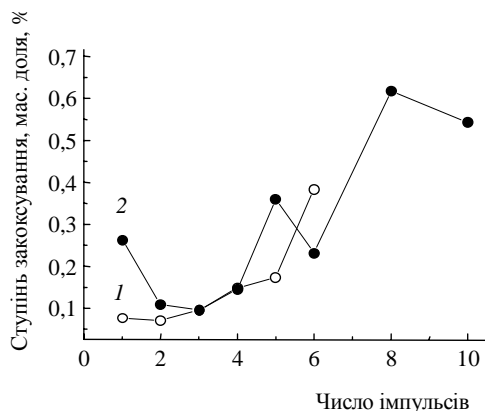
цих відкладень. Подача крекованої сировини імпульсним методом, штучно пригальмовуючи процес коксоутворення, розтягує його у часі, а можливість аналітичного визначення коксу після будь-якого імпульсу подачі сировини дає змогу оцінювати характер перебігу процесу залежно від числа імпульсів, починаючи з дуже низьких ступенів закоксування зразка.

Отже, метою роботи було вивчення динаміки початкової стадії коксоутворення з використанням нової, крекінг-регенераційної імпульсної установки.

При виборі крекованої сировини ми зупинились на кумолі, оскільки за коксоутворною здатністю він знаходиться посередині ряду біадерна ароматика–олефіні–легка моноядерна ароматика–парафіни–нафтени [13]. В ролі об'єкта закоксування вибрали цеолітвмісну мікросферу (ЦВМС), синтезовану *in situ* [14], з міркувань її зниженої крекуючої здатності для додаткового забезпечення низьких ступенів коксоутворення. Величина наважки повітряно-сухої ЦВМС становила 100 мг, що відповідало 87 мг після дегідратації ЦВМС у реакторі. Доза кумолу (кваліфікації "х.ч.", додатково очищеного від можливих пероксидних сполук) в кожному імпульсі становила 2 мкл. Час перебування кумолу на шарі катализатора оцінено як 0,4 с [12]. Кумол на дегідратовану ЦВМС подавали при 320 °С послідовними дозами. За цих умов ознак крекінгу на ЦВМС не виявлено – має місце лише більший чи менший проскок кумолу, який після кожного імпульсу вловлювали у ловушці (-196 °С), а відтак, після різкого нагріву ловушки портативною пічкою до 250–300 °С його визначали хроматографічно. Після подачі певного числа доз кумолу в межах 1–10 та виходу на хроматограмі неутриманої частки кумолу останньої дози температуру реактора підвищували до 520 °С, в результаті чого наважка ЦВМС віддавала цілу гаму продуктів [14–16]. Частина ж кумолу утримувалась наважкою у вигляді вуглецевих відкладень, які відтак окиснювали при 520 °С з хроматографічним визначенням CO_2 та H_2O [12].

На рисунку представлено кількість випаленого коксу залежно від числа імпульсів кумолу. З рисунка видно, що початкові та кінцеві ступені закоксування

ЦВМС у 13 разів і відповідно у 3,5 раза нижчі, ніж подані у роботах [10, 11]. Одержані залежності не є паралельними осі абсцис: якщо перша з них має характер, близький до експоненціального, то друга є явно коливальною.



Залежність ступеня закоксування ЦВМС від числа імпульсів кумолу у двох паралельних дослідів

Характер залежності 1 (рисунок) є більш-менш зрозумілим і прогнозованим: деяке відхилення точок від математично плавної експоненти можна було б пов'язати зі звичним експериментальним розкидом. Розташування точок на залежності 2 явно виходить за межі можливих похибок, величину яких для розробленої установки оцінено у $3 \pm 0,5$ % [12]. А тому з погляду залежності 2 можна вбачати певну закономірність і у розташуванні точок на залежності 1. Зокрема, паралельність відрізків між точками імпульсів 5 і 6 залежності 1 та точками імпульсів 4 і 5 залежності 2, з одного боку, а також тенденція до зменшення ступеня закоксування у випадку двох імпульсів порівняно зі ступенем закоксування для одного імпульсу залежності 1 (як і однозначне зменшення ступеня закоксування у випадку двох імпульсів порівняно з одним імпульсом на залежності 2), з іншого боку, дає змогу розглядати обидві залежності як такі, що зсунуті за фазою (розташування точки для імпульсу 4 залежності 1 демонструє тенденцію до зсуву у бік вищих ступенів закоксування). А тому процес коксоутворення ми схильні розглядати як коливальний [17].

Отже, коксоутворення на ЦВМС іде винятково нерівномірно. На своїй початковій стадії (до 10 доз кумолу або сумарно за перші 4–5 с роботи зразка) кумол, який є у великому дефіциті по відношенню до величини загальної цеолітної поверхні, утримується лише дуже тонким приповерхневим шаром кожного мікрочастиці цеоліту. Можна стверджувати, що великі цеолітні порожнини цього приповерхневого шару, товщина якого збільшується зі зростанням числа доз кумолу, загалом заповнені кумолом. На найсильніших кислотних центрах починається утворення коксу, при цьому точкові зародки останнього починають розростатись у плями. До певного моменту цьому поверхне-

вому процесу протидіє неконвертований кумол, але з часом його молекули частково теж переходять у прекурсор коксу, а частково десорбуються і виносяться потоком гелію у ловушку. Кокс у вигляді ізольованих одна від одної плям того чи іншого діаметра залишається на поверхні.

Цілком імовірно, що у разі плям великого діаметра (на грані їх взаємного злиття) наступна доза кумолу може потіснити цей кокс з периферійної частини плям, призводячи до десорбції певної частини порівняно слабо утримуваних периферійних прекурсорів коксу. Кумол, перебуваючи на поверхні зразка у проміжках найсильніших центрів, може, не даючи додаткового коксу, десорбуватись з поверхні. В результаті кількість коксу може зменшитись, що ми і спостерігаємо на експериментальних залежностях. У кінцевому підсумку протягом певного часу на поверхні каталізатора може проявитись конкурентна коливальна адсорбція між прекурсорами коксу та кумолом, коли поверхня під коксом у вигляді плям розростається, витісняючи кумол аж до злиття коксових плям і різкої зміни конфігурації поверхні під коксом: поверхневий шар "кокс у кумолі" переходить у шар "кумол у коксі".

У відповідності до нерівноважної моделі коливальної конкурентної адсорбції [18, 19] можна стверджувати, що у цей момент хімічний потенціал коксу різко зростає (починається його десорбція з поверхні), тоді як кумол, у свою чергу, оформляється на поверхні у вигляді плям, і його хімічний потенціал, навпаки, різко зменшується, кумольні плями починають збільшуватись (за рахунок адсорбції з парової фази), теж аж до злиття і т. д. Але настає період, коли кумол уже не може продовжувати чинити опір натискові коксу, який поступово розповсюджується на всю поверхню зовнішнього шару мікрочастиці цеоліту, внаслідок чого інтенсивність закоксування приповерхневого шару різко зростає.

Таким чином, нам вдалось вивчити процес коксоутворення на початковій його стадії зі ступенями закоксування у 3,5–13,0 разів нижчими за відомі з літератури. Динаміка зародження коксу на активній поверхні цеолітних мікрочастиці є дуже нерівномірною і складною. Після певного відпрацювання їх приповерхневого шару "в гру" поступово втягуються більш глибокі шари. Тепер одночасно з безперешкодним дозаповненням приповерхневого шару коксом конкуренція між останнім та кумолом переноситься у глибші шари мікрочастиці. Природно, що при цьому коливання все більше втрачати виразність. Не виключено, що при ступенях закоксування мас. долей 1–2 % можна досягти горизонтальних участків залежностей, як це має місце у роботах [10, 11].

Література

1. Cumming K.A., Woiciechowski B.W., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1996, **38** (1), 101.

2. Guisnet M., Magnoux P., Martin D., *Catalyst Deactivation. Studies in Surface Science and Catalysis*, 1997, **111**, 1.
3. Wojciechowski B.W., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1998, **40** (3), 209.
4. Bartholomew C.H., *Appl. Catal. A: General*, 2001, **212** (1/2), 17.
5. Liu Z., Dadyburjor D.B., *J. Catal.*, 1992, **134** (2), 583.
6. Karge H.G., Niessen W., Bludau H., *Appl. Catal. A: General*, 1996, **146** (2), 339.
7. Li C., Stair P.C., *Catal. Today*, 1997, **33** (1-3), 353.
8. Dominiconi T., Bonardet J.-L., Springuel-Huet M.-A. et al., *Catalyst Deactivation. Studies in Surface Science and Catalysis*, 1997, **111**, 647.
9. Gladden L.F., Cheah K.Y., Alexander P., *Appl. Catal. A: General*, 1997, **148** (2), 387.
10. M.A. den Hollander, Makkee M., Moulijn J.A., *Catalyst Deactivation. Studies in Surface Science and Catalysis*, 1997, **111**, 295.
11. M.A. den Hollander, Makkee M., Moulijn J.A., *Catal. Today*, 1998, **46** (1), 27.
12. Ліхнівський Р.В., Дис. ... канд. хім. наук, Київ, 2001.
13. Cerqueira H.S., Magnoux P., *Appl. Catal. A: General*, 2001, **208** (1/2), 359.
14. Patrylak L., Likhnyovskyi R., Vupraylenko V. et al., *Adsorpt. Sci. and Technol.*, 2001, **19** (7), 525.
15. Patrylak K.I., Likhnyovskyi R.V., Patrylak L.K., *Abstracts of Dutch-Ukrainian Int. Colloquium on Catalysis*, Kyiv, 2000, 85.
16. Patrylak K., Likhnyovskyi R., Patrylak L. et al., *Abstracts of 5th Ukrainian-Polish Symp. "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Application"*, Odessa, 2000, 149.
17. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Тарануха О.М. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 2000, **36** (5), 313.
18. Patrylak K.I., Taranookha O.M., *Adsorpt. Sci. and Technol.*, 1998, **16** (10), 867.
19. Patrylak K., Patrylak L., Taranookha O., *Ibid.*, 2000, **18** (1), 15.

Надійшла до редакції 26 лютого 2002 р.

Динамика коксообразования при небольших степенях заполнения активной поверхности коксом

К.И. Патриляк, М.В. Охрименко, Л.К. Патриляк, Р.В. Лихневский, А.З. Кондратюк

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

С применением нового крекинг-регенерационного импульсного метода изучена динамика коксообразования на цеолитсодержащей микросфере для степеней закоксования в мас. долях от 0,07 до 0,6 %. Обнаружен колебательный характер протекания процесса, который обсуждается из неравновесных термодинамических позиций колебательной конкурентной адсорбции.

Dynamics of coke formation for the small grades of the active surface coke filling

K.I. Patrylak, M.V. Okhrimenko, L.K. Patrylak, R.V. Likhnyovskyi, A.Z. Kondratyuk

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

Dynamics of the coke formation on the zeolite-containing microspheres for the coking grades from 0,07 to 0,6 wt % has been studied, using a new, cracking-regeneration pulse method. The oscillating character of process proceeding has been revealed, considering from the irreversible thermodynamical oscillating competitive adsorption positions.