

Коксоутворення у крекінзі кумолу на кислотних цеолітах різних типів

Л.К. Патрисяк, М.В. Охріменко, Р.В. Ліхнівський

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

Вивчено кислотні властивості цеолітів НЦВМ, НМ і HLaCaNaY, свіжих і термопарооброблених у діапазоні температур 200–500 °С, за термопрограмованою десорбцією аміаку. Досліджено динаміку їх дезактивації у крекінзі кумолу мікроімпульсним методом, а також коксоутворення за перші 1–2 с роботи каталізаторів. Встановлено, що маса накопичуваного коксу з підвищенням температури термопарообробки змінюється по-різному: лінійно спадає, носить угнутий чи випуклий характер для серій зразків НЦВМ, НМ і HLaCaNaY відповідно. Знайдено кореляції між еволюцією кислотних спектрів каталізаторів та інтенсивністю коксоутворення.

Карбоній-іонні реакції перетворення вуглеводнів лежать в основі провідних процесів нафтопереробки й нафтохімії. Найуразливішою їхньою стороною є сильне коксоутворення, оскільки крім непродуктивних витрат сировини кокс блокує активні центри, що потребує частих окиснювальних регенерацій каталізаторів. Кокс випалюють за жорстких умов (700–800 °С, середовище водяної пари за парціального тиску до 0,01–0,03 МПа), а тому каталізатор значною мірою втрачає активність. Горіння коксу може спричинити також суттєвий саморозігрів каталізатора, що може призвести до спікання останнього і втрати ним пористої структури.

Оптимізація умов регенерації неможлива без вивчення закономірностей зародження та росту коксу, рівно як і закономірностей його вигорання, через те проблема коксоутворення привертає пильну увагу дослідників [1–3]. Особливо цікавою, але водночас найважчою в експериментальному дослідженні і найменш вивченою є стадія зародження коксу. Її тривалість у процесі каталітичного крекінгу становить від часток секунди до кількох секунд [4, 5], і цим визначається тривалість роботи каталізатора на стадії конверсії сировини. Останнім часом розроблено прецизійну комбіновану крекінгову та коксовипалювальну мікроімпульсну методику, завдяки чому встановлено, що зародження коксу іде за складною закономірністю – має коливальний характер [6, 7]. На цій стадії субстрат ще спроможний ефективно конкурувати з виникаючим на певних активних центрах і плямисто зростаючим навколо них коксом [8, 9]. Вирішальний вплив на інтенсивність коксоутворення для сировини певної природи мають структура та сила кислотності цеолітів.

Метою цієї роботи було вивчення початкової стадії коксоутворення за створеною методикою [7] на цеолітах різних типів залежно від характеру їх кислотних спектрів.

Вихідними матеріалами для одержання каталізаторів

були 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 (аналог ZSM-5) ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 41$) виробництва АТ “Сорбент” (Нижній Новгород, Росія) за ТУ 38.102168-85. В операціях іонного обміну використовували кальцій азотнокислий 4-водний, ч.д.а. (ГОСТ 4142-77), лантан азотнокислий 6-водний, ч.д.а. (ТУ 6-09-4676-78), амоній азотнокислий ч.д.а. (ГОСТ 22867-77).

НЦВМ і НМ синтезували чотириразовим іонним обміном натрію вихідних зразків на катіони амонію із 3 М розчину NH_4NO_3 за 80 °С протягом 2 год за співвідношення твердої та рідкої фаз (Т:Р) 1:2. Водневі форми піддавали термопарообробці (ТПО) [10] у середовищі чистої водяної пари протягом 2 год при 200, 300, 400 і 500 °С. У результаті крім свіжих каталізаторів одержано зразки НЦВМ-ТПО-200, НЦВМ-ТПО-300, НЦВМ-ТПО-400, НЦВМ-ТПО-500 та НМ-ТПО-200, НМ-ТПО-300, НМ-ТПО-400, НМ-ТПО-500 відповідно. Для синтезу полікатіонної форми цеоліту Y вихідний NaY піддавали чотириразовому іонному обміну на Ca^{2+} із 1,5 М розчину $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (80 °С; 1,5 год; Т:Р = 1:2), дворазовому обміну на La^{3+} із 1 М розчину $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ за тих же умов, що і у випадку кальцію, та одноразовому обміну на NH_4^+ , як у випадку NaЦВМ та NaM. Так одержано зразок $0,39\text{NH}_4,0,41\text{La},0,20\text{CaNaY}$, умови термопарообробки якого були дещо м'якшими: 200, 250, 300 і 400 °С.

Фізико-хімічні й каталітичні дослідження проводили з використанням хімічно чистих (х.ч.) газоподібних гелію та аміаку, а також рідкого кумолу (ізопропілбензолу).

Кислотність синтезованих зразків вивчали за термопрограмованою десорбцією (ТПД) аміаку [10, 11], а їх каталітичну активність – мікроімпульсним методом крекінгу кумолу [12] у десяти послідовних дозах. Каталізатори закоксували трьома дозами кумолу з вра-

кумолу з врахуванням того, що мінімальний ступінь коксоутворення спостерігали саме при 2–3 дозах, що еквівалентно першим 1–2 с роботи каталізатора [7]. Каталізатори (100 мг повітряно-сухого зразка) серій НЦВМ і НМ закоксували при 320 °С, серії HLaCaNaY – при 320 і 500 °С. Кокс на дезактивованих зразках (без їх вивантаження з мікрореактора) випалювали при 500 °С послідовною подачею на них десяти доз кисню по 1 см³ кожна [7].

Синтезовані зразки суттєво різнилися як за числом кислотних центрів (площі під відповідними спектрами ТПД аміаку), так і за силою (рис. 1). Повністю завершені спектри, коли програма вимикалася після досягнення останнього температурного максимуму, одержано для зразків серії НЦВМ (рис. 1, а) – високотемпературні максимуми спостерігали при 500–510 °С, тобто перед автоматичним вимкненням програми (550 °С). Незавершеними спектрами характеризувалися усі зразки серії НМ (рис. 1, б): ТПД-профілі обривалися вимкненням програми при 600 °С. Спектри зразків серії HLaCaNaY є завершеними (рис. 1, в, спектри 1–3), частково завершеними (рис. 1, в, спектр 4) і незавершеними (рис. 1, в, спектр 5) у момент автоматичного вимкнення програми при 520 °С.

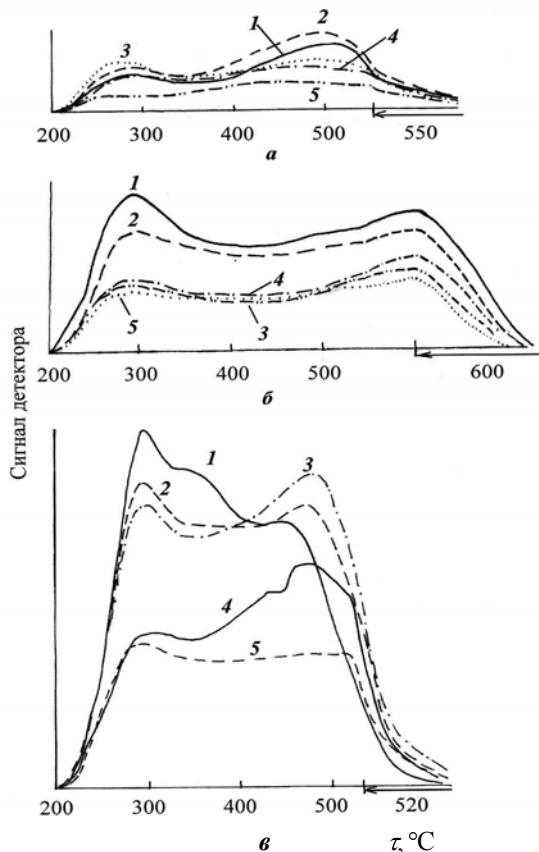
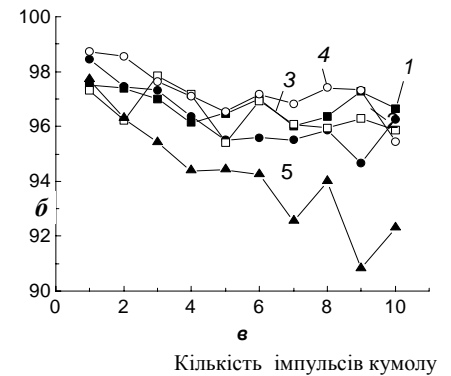
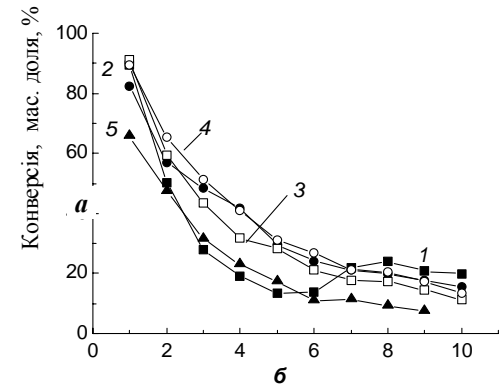
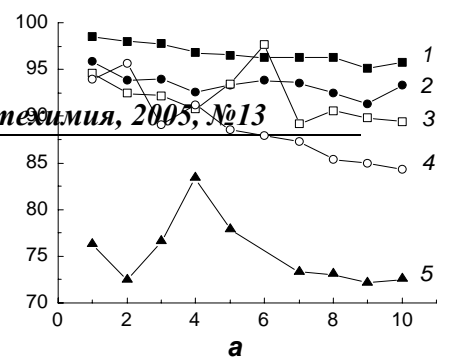


Рис. 1. Спектри ТПД аміаку каталізаторів різної цеолітної основи: а – пентасильної (1 – НЦВМ, 2 – НЦВМ-ТПО-200, 3 – НЦВМ-ТПО-300, 4 – НЦВМ-ТПО-400, 5 – НЦВМ-ТПО-500); б – морденітової (1 – НМ, 2 – НМ-ТПО-200; 3 – НМ-ТПО-300, 4 – НМ-ТПО-400, 5 – НМ-ТПО-500); в – фожазитової (1 – HLaCaNaY, 2 – HLaCaNaY-ТПО-200,

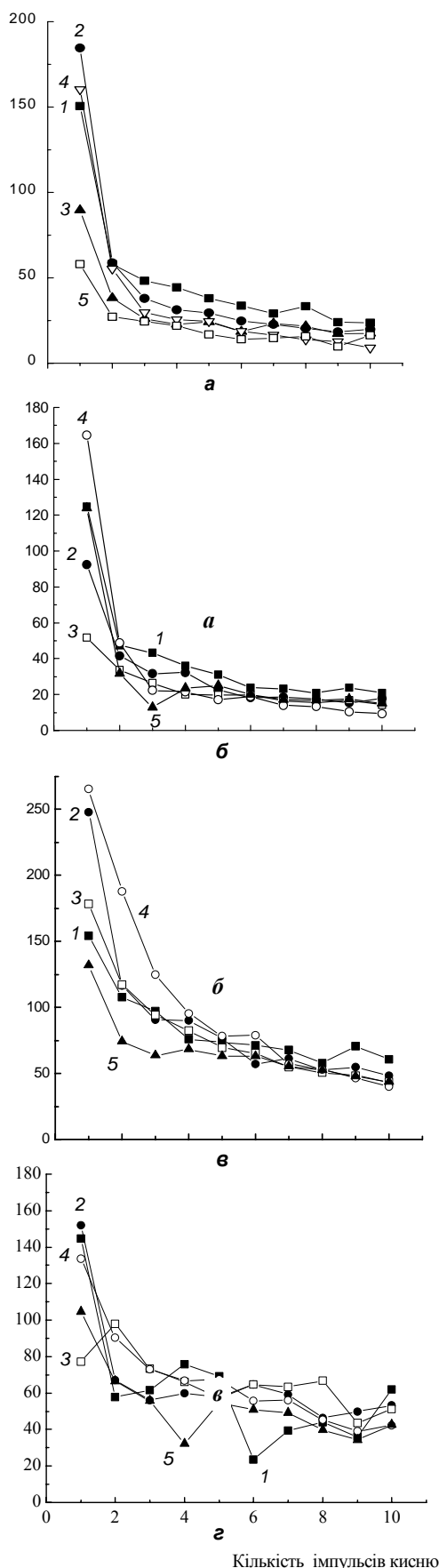


3 – HLaCaNaY-ТПО-250, 4 – HLaCaNaY-ТПО-300, 5 – HLaCaNaY-ТПО-400)

в

Рис. 2. Динаміка зміни каталітичної активності зразків різної цеолітної основи у крекінзі кумолу при 320 °С (літерні та цифрові позначення належать до тих же серій і окремих зразків, що і на рис. 1)

Динаміку зміни каталітичної активності зразків при 320 °С для десяти доз кумолу подано на рис. 2. Відносно різко дезактивувався зразки серії НМ (рис. 2, б), тоді як зразки двох інших серій на фоні помірної



швидкості дезактивації демонстрували навіть сплески активності: вони є значними для НЦВМ-ТПО-300 та НЦВМ-ТПО-500 (рис. 2, а, залежності 3 і 5) та менш значними для серії HLaCaNaY (рис. 2, в). Нерівномірність дезактивації (по суті, її коливальність, яку описано в роботах [8, 9]) пов'язана, вочевидь, саме з коливальністю коксоутворення. Найвищий темп падіння каталітичної активності морденітових зразків (рис. 2, б) спричинений особливостями пористої структури морденіту, яка є системою каналів, що не перетинаються, а тому блокування коксом будь-якого каналу з обох кінців робить недоступними активні центри його ізольованої частини для реагуючих молекул. На відміну від

Рис. 3. Динаміка парціального окиснення коксу на зразках НЦВМ-, НМ- і HLaCaNaY-основи, закоксованих при 320 °С (а-в), та зразках HLaCaNaY-основи, закоксованих при 500 °С (г) (цифрові позначення в межах кожної серії належать до тих же зразків, що і на рис. 1 і 2)

цього структура ЦВМ і фожазиту є системою пор, що взаємно перетинаються, завдяки чому вони значно доступніші для вуглеводневих молекул.

На рис. 3 наведено динаміку випалювання коксу на усіх синтезованих зразках після їх закоксування трьома дозами кумолу при 320 (зразки усіх серій) і 500 °С (зразки серії HLaCaNaY). Загалом залежності є однотипними: основна маса коксу вигоряє в результаті подачі першої дози кисню, внесок подальших доз у процес випалювання значно менший і такий, що плавно спадає. Навіть десять доз кисню не забезпечують повноти окиснення коксу. Найвищою вона є для морденітових зразків (рис. 3, а), найнижчою – для фожазитових, закоксованих при 320 °С (рис. 3, в). Окиснення коксу на фожазитових зразках, закоксованих при 500 °С, є помітно нерівномірним (рис. 3, г). Спостережені коливання пов'язані, очевидно, з розкупоркою содалітових комірок і гексагональних призм фожазитової структури, заблокованих коксом за жорсткіших умов його формування.

Кількість коксу, випаленого десятьма дозами кисню для усіх зразків, просумовано у вигляді гістограм (рис. 4). Попри деякі коливання висоти одержаних стовпчиків із причини певної невідтворюваності стадії коксоутворення у межах трьох доз кумолу [7], наведені результати становлять безсумнівний інтерес. По-перше, кількість коксу на зразках різних серій є різною: найменшою – для морденітових (рис. 4, б), найбільшою – для фожазитових (рис. 4, в, г) і проміжною (але ближчою до морденітової серії) – для пентасильних (рис. 4, а). Цікавим також є те, що коксоутворення на зразках фожазитової серії при 320 °С є помітно вищим, ніж при 500 °С. По-друге, із зростанням температури ТПО коксоутворення на зразках пентасильного типу лінійно спадає (рис. 4, а), на морденітових зразках носить угнутий характер з мінімумом для НМ-ТПО-300 (рис. 4, б, зразок 3), тоді як на зразках фожазитового типу, навпаки, випуклий (рис. 4, в, г), що особливо наочно видно для каталізаторів, закоксованих при 500 °С (рис. 4, г).

Пояснення такої залежності закоксування від режиму ТПО шукатимемо у зміні профілів ТПД аміаку залежно від температури ТПО. Передусім звернемо увагу на те, що катализатори пентасильної основи не містили сильних кислотних центрів, оскільки центри, що десорбують аміак при 500–510 °С (рис. 1, *a*), можна трактувати швидше як центри середньої сили. Для них функцію Гаммета, $-H_0$, знайдено рівною 6,4 [13], тоді як для НУ і НМ вона досягає 11,3 і 13,7 відповідно [14]. Зі зростанням жорсткості ТПО для зразків пентасильної серії число зазначених центрів загалом зменшилося (рис. 1, *a*) (з цієї закономірності дещо випадає лише зразок НМ-ТПО-200). Центри такої сили здатні, очевидно, з рівним успіхом вести як крекінг, так і коксоутворення, але останнє не відбувається інтенсивно лише завдяки невеликим січенням (0,53 x 0,56 нм) пентасильних каналів, що запобігало конденсації молекул ку-

рові позначення належать до тих же серій і окремих зразків, що і на рис. 3)

молу до коксу всередині каналів. Зменшення числа центрів зі зростанням температури ТПО зменшувало коксоутворення.

Морденітові зразки характеризувалися переважанням сильних кислотних центрів (рис. 1, *b*) за помірної кількості центрів, що десорбували аміак у області 500 °С. Зі зростанням температури ТПО число останніх центрів загалом теж зменшувалося. Здавалось би, залежність ступеня коксоутворення від режиму ТПО для морденітових зразків має бути аналогічною розглянутій залежності для зразків пентасильної серії (рис. 1, *a*). Тим не менше вона є не лінійною, а угнутою. Різниця пов'язана з тим, що з підвищенням температури термопарообробки морденітових зразків частка сильних кислотних центрів з температурним максимумом десорбції аміаку вище 600 °С (за винятком НМ-ТПО-500, рис. 1, *b*, залежність 5) зростала. Чим нижча частка кислотних центрів середньої сили і вища частка сильних кислотних центрів, тим слабше коксоутворення й інтенсивніший крекінг, оскільки у разі неолефінової сировини саме кислотні центри середньої сили є відповідальними за коксоутворення [15].

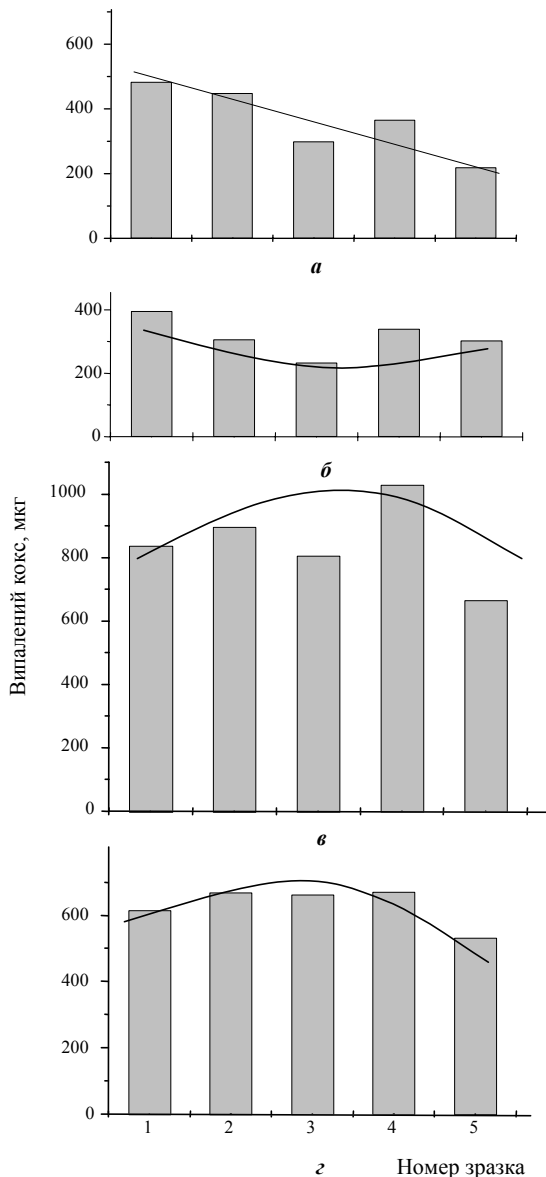


Рис. 4. Маса коксу, випаленого подачею 10 імпульсів кисню, на зразках різної цеолітної основи (літерні та циф-

Під цим кутом зору легко витлумачити випуклий характер залежності інтенсивності коксоутворення від температури ТПО для зразків фожазитової основи (рис. 4, в, з). У свіжому зразку HLaCaNaY переважали слабкі кислотні центри за помірного вмісту кислотних центрів середньої сили (рис. 1, в, зразок 1). Кислотні спектри каталізаторів, термопарооброблених при 200 і 250 °С (рис. 1, в, зразки 2 і 3), суттєво змінилися на користь кислотних центрів середньої сили: коксоутворення на них загалом зростало порівняно зі свіжими зразками (рис. 4, в, з, відповідні зразки). Особливо це помітно для зразка, термопарообробленого при 300 °С (рис. 1, в, зразок 4), який виявляє найсильніше коксоутворення. Подальше підвищення температури ТПО до 400 °С призводить до різкого зменшення числа кислотних центрів середньої сили (рис. 1, в, зразок 5), а сам спектр виходить за межі програмованої до 520 °С температури, тобто у зразка з'явилися сильні кислотні центри, завдяки чому падає інтенсивність коксоутворення (рис. 4, в, з, зразок 5). Зменшення інтенсивності коксоутворення на цьому зразку при 500 °С порівняно з інтенсивністю цього процесу при 320 °С пов'язано з тим, що зі збільшенням температури від 320 до 500 °С частина кислотних центрів середньої сили, відповідальних за утворення коксу, переходить у розряд сильних кислотних центрів, інтенсифікуючи реакцію крекінгу. Разом з тим наведені на рис. 4 гістограми можуть вказувати на синусоїдальний характер накопичуваного коксу залежно від режиму термопарообробки зразків, природу чого, можливо, вдасться витлумачити в процесі подальшого дослідження.

Таким чином, новий методичний прийом відслідковування динаміки коксоутворення і горіння коксу на поверхні цеолітних каталізаторів, незважаючи на складність визначення цеолітної кислотності, складність реакції крекінгу і ще більшу складність процесу формування коксу, дав змогу встановити статистично задовільні кореляції між початковою стадією коксоутворення та кислотністю зразків пентасильної, морденітової та фожазитової основ.

1. Bernard J.R., Rivault P., Nevicato D. et al., *Fluid Cracking Catal.*, Ed. by M.L. Occelli, P. O'Connor, New York, Marcell Dekker, Inc., 1999, 143–158.

2. Brills A.A., Manos G., *Catal. Let.*, 2003, **91** (3/4), 185.

3. Grams J., Góralski J., Paryjczak T., *XLVI Zjazd Naukowy Polskiego Tow. Chem., Materiały Zjazdowe.*, T. 2., Lublin, 2003, 869.

4. Den Hollander M.A., Makkee M., Moulijn J.A., *Catal. Today.*, 1998, **46** (1), 27.

5. Kissin Y.V., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 2001, **43** (1), 85.

6. Ліхнівський Р.В., Автореф. дис. ... канд. хім. наук, Київ, 2001.

7. Патриляк К.І., Охріменко М.В., Патриляк Л.К та ін., *Каталіз і нефтехімія*, 2003, (11), 13.

8. Патриляк К., Патриляк Л., Тарануха О. *Вісн. держ. ун-ту "Львівська політехніка", сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування*, 2000, (388), 189.

9. Патриляк К.І., Патриляк Л.К., Тарануха О.М. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 2000, **36** (5), 313.

10. Patrylak L.K., *Adsorpt. Sci. and Technol.*, 1999, **17** (2), 115.
11. Patrylak L., Likhnyovskyi R., Vyuraylenko V. et al., *Ibid*, 2001, **19** (7), 525.
12. Патриляк Л.К., Лихновський Р.В., Патриляк Л.К та ін., *Катализ и нефтехимия*, 2000, (4), 19.
13. Umansky B.S., Hall W.K., *J. Catal.*, 1990, **124**, 97.

14. Haw J.F., Hall M.B., Alvarado-Swaisgood A.E. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 7308.
15. Патриляк Л.К., Автореф. дис. ... канд. хім. наук, Київ, 2001.

Надійшла до редакції 12.08.2004 р.

Коксообразование в крекинге кумола на кислотных цеолитах различных типов

Л.К. Патриляк, М.В. Охрименко, Р.В. Лихневский

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

Изучены кислотные свойства цеолитов H₂ZSM, HM и HLaCaNaY, свежих и термopарообработанных в интервале температур 200–500 °С, по термопрограммированной десорбции аммиака. Исследована динамика их дезактивации в крекинге кумола микроимпульсным методом, а также коксообразование в первые 1–2 с работы катализаторов. Установлено, что масса накапливаемого кокса с повышением температуры термopарообработки изменяется по-разному: линейно снижается, носит вогнутый или выпуклый характер для серий образцов H₂ZSM, HM и HLaCaNaY соответственно. Найдены корреляции между эволюцией кислотных спектров катализаторов и интенсивностью коксообразования.

Coke-forming over the acid zeolites of different types in cumene cracking

L.K. Patrylak, M.V. Okhrimenko, R.V. Likhnevskyi

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

Acid properties of HZSM-5, HM and HLaCaNaY zeolites, fresh and steamed in the range of 200–500 °C, have been studied by means of the ammonia temperature programmed desorption. Dynamics of their deactivation in cumene cracking using the micro pulse method as well as the coke-forming for the first 1–2 s of catalyst performance have been investigated. It has been established that the mass of coke formed changes differently with the steaming temperature increase: it descends linearly, has concave or convex character for HZSM-5, HM and HLaCaNaY series of samples, respectively. Correlations between the evolution of catalyst acid spectra and coke-forming intensity have been found.