

Вплив дезактивації зовнішньої поверхні цеоліту HY на перебіг реакції крекінгу кумолу

Л.К. Патрляк, Ю.Г. Волошина, М.М. Демиденко, І.А. Манза

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; тел./факс: (044)559-98-00,
E-mail: lkr@ukrpost.net

Немодифікований каталізатор крекінгу на основі цеоліту HY та цей самий каталізатор з дезактивованою зовнішньою поверхнею протестовано у крекінзі кумолу в мікроімпульсному режимі. Встановлено позитивний вплив модифікування на тривалість роботи каталізатора. Показано, що величина молярного співвідношення пропілен : бензол у продуктах реакції є найчутливішим показником, який характеризує перебіг перетворення.

Провідне місце серед твердих кислот – найефективніших сучасних каталізаторів процесів нафтопереробки та нафтохімії – посідають кислотні цеоліти. Найпоширенішим серед них є каталізатор крекінгу нафтових фракцій, активною компонентою якого є воднева форма цеоліту типу фожазиту. Підвищення стійкості останнього до дезактивації вуглистами відкладеннями є актуальним завданням дослідників.

Відомо, що зовнішньоповерхневі (екстернальні) центри, тобто центри, розміщені на зовнішній поверхні цеолітних мікрокристалів, становлять незначну частку в загальній кількості кислотних центрів. Однак через підвищену доступність для молекул реагуючих речовин вони спричинюють як неселективний перебіг реакцій, так і швидку дезактивацію каталізатора – останнє внаслідок посиленого зовнішньоповерхневого коксоутворення. В результаті настає закупорювання входів у цеолітні порожнини, а значний ресурс внутрішньопористої активності каталізатора залишається нереалізованим. У зв'язку з цим позбавлення цеолітних каталізаторів зовнішньоповерхневої кислотності, а отже, й відповідної активності сприятиме підвищенню їх ефективності.

У праці [1] показано позитивний вплив селективної дезактивації зовнішньої поверхні цеоліту HY на перетворення пентену-1, тобто олефіну, який по суті не є сировинним вуглеводнем, а утворюється в процесі реакції в результаті розщеплення більших вуглеводневих молекул.

Метою цієї роботи було оцінити характер впливу знекислотнення зовнішньої поверхні цеоліту HY на перебіг дезактивації каталізатора в крекінзі ароматичних сполук на прикладі відомої тестової реакції крекінгу кумолу.

Перевагою крекінгу кумолу при дослідженні активності кислотних каталізаторів перед крекінгом, наприклад парафінів, є простий склад каталізатору [2–4]. Продуктами реакції є пропілен, бензол, толуол, етилбензол. На каталізаторах, що мають ізомеризуючу зда-

тність, додатково можна зафіксувати н-пропілбензол.

Як каталізатор використано зразки цеоліту типу Y ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,7$, АТ “Сорбент”, Нижній Новгород, Росія, ТУ 38,102168–85) у водневій формі [1] з недеактивованою (зразок 1) та дезактивованою (зразок 2) селективним силіціюванням тетрахлоридом кремнію зовнішньою поверхнею. Зразки випробовували в мікроімпульсному режимі при 300 °С з використанням установки на базі хроматографа. Доза кумолу становила 1 мкл.

Серед продуктів реакції зафіксовано пропілен і бензол, тоді як толуол та етилбензол спостерігали лише у слідових кількостях.

На рис. 1 представлено розподіл продуктів крекінгу. Для обох зразків початкова масова частка бензолу та пропілену в продуктах реакції знаходиться на рівні 70 і 30 % відповідно. Однак ця картина достатньо швидко змінюється. В разі немодифікованого зразка вже після 20 імпульсів кумолу зменшується вміст бензолу. На зразку з дезактивованою зовнішньою поверхнею стабільність за бензолом зберігається до 40 імпульсу. Відповідно з 30 і 50 імпульсів відбувається різке зростання в продуктах реакції перетвореного кумолу, який в остаточному підсумку доходить фактично до 100 % вмісту для 60 і 75 імпульсів у разі немодифікованого та модифікованого зразків відповідно.

Ще яскравіше видно різницю між зразками при аналізі зміни конверсії кумолу в часі (рис. 2). Якщо на першому зразку прийнятні для каталітичного крекінгу конверсії (приблизно 80 %) забезпечуються до 20 імпульсу, то на другому зразку така картина зберігається значно довше – до 50-го імпульсу, тобто знекислотнення зовнішньої поверхні істотно (приблизно у 2,5 раза) подовжує життя каталізатора.

На досліджених зразках розраховано молярне співвідношення пропілену до бензолу (рис. 3). Раніше [5] при експериментальному вивченні багатьох зразків кислотних цеолітвмісних каталізаторів було спостережено чимало цікавих особливостей перебігу крекінгу

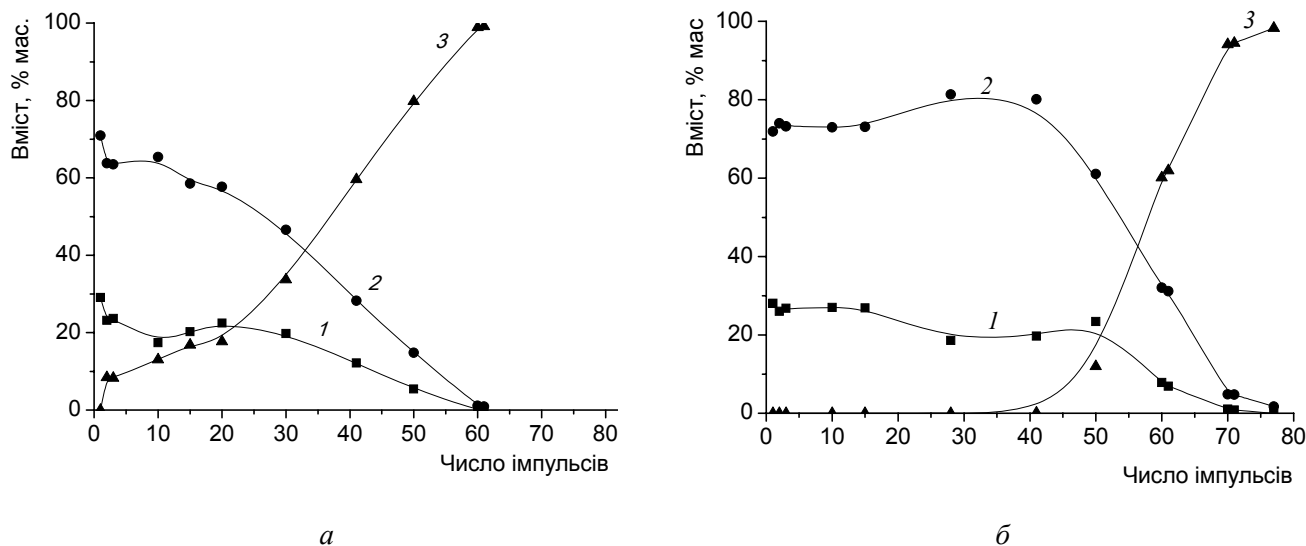


Рис. 1. Залежність розподілу продуктів реакції від числа імпульсів кумолу на катализаторах 1 (а) та 2 (б): 1 – пропілен, 2 – бензол, 3 – кумол

кумолу. Зокрема, незважаючи на те, що кумол, згідно з формальним рівнянням реакції, розщеплюється лише на пропілен і бензол у молярному співвідношенні 1:1, останнє спостерігається дуже рідко: воно коливається в межах від 0,5–1,0 до 1,0–2,5. На досліджених зразках отримано співвідношення пропілен : бензол у межах 0,5–0,8 і 0,38–0,92 для немодифікованого та модифікованого зразків відповідно.

Ці особливості розподілу основних продуктів пов'язані з тим, що аналізовані каталітичні системи є складним поєднанням бренстедової та льюїсової кислотності. Для крекінгу важливішими є, як відомо, бренстедові кислотні центри. Проте останні є не лише активними центрами катализатора. Вони одночасно слугують центрами хемосорбції як вихідного кумолу, так і продуктів його перетворення: пропілену, бензолу, толуолу та етилбензолу, причому хемосорбція перелічених компонентів, особливо пропілену на бренстедових кислотних центрах, це перша стадія подальших його перетворень до коксу. Останній, будучи активною субстанцією, може також поглинати продукти реакції, і серед них насамперед пропілен.

Якщо бренстедовими кислотними центрами є поверхневі кислотні гідроксили, то льюїсовими центрами у наших системах може слугувати координаційно ненасичений алюміній [6–9], який утворюється у глибоко декатіонованих цеолітних формах і який може виникнути в процесі модифікування цеоліту тетрахлоридом силіцію. Можна припустити, що такий алюміній інтенсивно хемосорбуватиме продукти реакції, передусім теж пропілен як найсильнішу серед усіх реакційних компонентів основу Льюїса.

У зв'язку з цим, чим більше у катализаторі координаційно ненасиченого алюмінію, тим більше пропілену він може сорбувати.

Звичайно, слід враховувати також ту чи іншу полі-

меризацію пропілену на бренстедових кислотних центрах залежно від їх сили, але експериментальні дані показують [10], що хемосорбція на координаційно ненасиченому алюмінії переважає.

Цікаво, що досліджені зразки демонструють (рис. 3) немовби різні тенденції зміни співвідношення пропілен : бензол у ході реакції. Для немодифікованого зразка (1) після початкового зниження воно дещо зростає, а на модифікованому зразку (2), навпаки, після деякого зростання, знижується. Однак різницю цих тенденцій ми не стали б пов'язувати з різним характером зовнішньої поверхні даних зразків. Адже показано [11], що коксові відкладення в цеолітних катализаторах не є іммобілізованими всередині порожнин або на зовнішній поверхні: вони перебувають у постійному русі, в поперемінній динаміці з вектором, спрямованим то в середину цеолітних кристалів, то на їх зовнішню поверхню. Не виключено, що модифікованість чи немодифікованість зовнішньої поверхні не відіграє тут виріша-

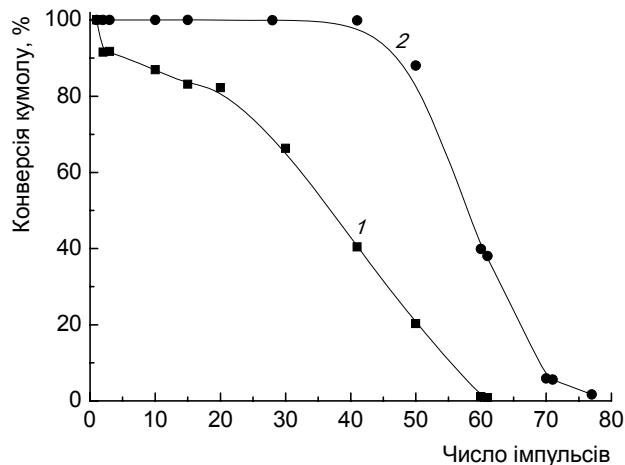


Рис. 2. Зміна конверсії кумолу в часі для зразків 1 та 2

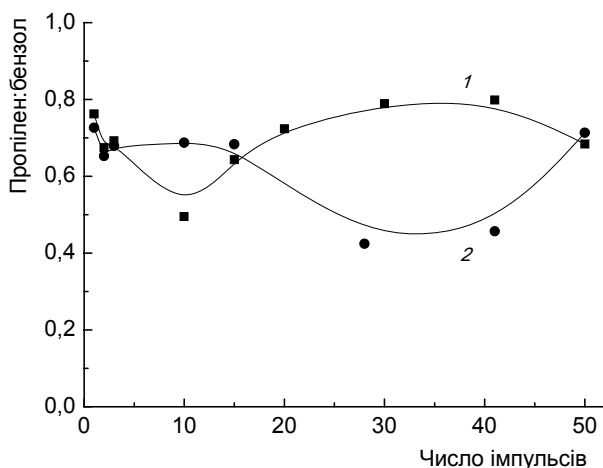


Рис. 3. Молярне співвідношення пропілен:бензол для зразків 1 та 2

льної ролі. Саме поперемінним рухом коксу трактовано [12] коливальний перебіг низки карбоній-іонних реакцій, в тому числі крекінгу кумолу.

Така динаміка позначилась не стільки на виходах продуктів перетворення (хоч у разі модифікованого зразка певну коливальність у виходах бензолу й пропілену можна (рис. 1, б) спостерігати), скільки на величинах співвідношення пропілен : бензол – однозначно вони виявляють коливальні тенденції (рис. 3), причому для обох зразків. Не виключено, що це співвідношення є чутливішим індикатором характеру перебігу реакції, ніж інші показники. А залежно від локалізації коксу різною може бути сорбція пропілену на ньому. Той факт, що коливання протилежні за фазою, може бути спричинено різною природою зовнішньої поверхні синтезованих зразків.

Нарешті, хоча тривалість роботи каталізатора з модифікованою зовнішньою поверхнею кристалів у 2,5 раза більша, ніж у немодифікованого зразка, ця різниця є не вельми великою: можна припустити, що, мігруючи назовні, кокс може поступово нівелювати переваги модифікованого зразка.

Тим не менше досягнення якомога повнішого селективного знекислотнення зовнішньої поверхні для максимального переведення перебігу реакції у внутрішньопористий простір цеолітних структур з максимальним виявленням специфіки каталітичної дії цеолітів слід розглядати як перспективний напрям вдосконалення цеолітних каталізаторів.

1. Волошина Ю.Г., Пертко О.П., Демиденко М.М. та ін., *Каталіз и нефтехимия*, 2012, (20), 91.
2. Corma A., Wojciechowski B.W., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1982, **24** (1), 1.
3. Liu Z., Dadyburjor D.B., *J. Catal.*, 1992, **134** (2), 583.
4. Youseff A.M., Ahmed A.J., Samra S.E. et al., *Adsorp. Sci. Technol.*, 1998, **16** (3), 175.
5. Ліхнівський Р.В., Яковенко А.В., Патриляк Л.К. та ін., *Каталіз и нефтехимия*, 2001, (7), 1.
6. Патриляк Л., Тарануха О., *Вісн. Держ. ун-ту "Львівська політехніка", Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування*, 1998, (342), 235.
7. Патриляк Л.К., Тарануха О.М., *Доп. НАН України*, 1999, (6), 163.
8. Patrylak L.K., *Adsorp. Sci. Technol.*, 1999, **17** (2), 115.
9. Патриляк Л.К., Бартош П.І., Кукушкіна А.В., *Доп. НАН України*, 1999, (7), 145.
10. Яковенко А.В., Патриляк Л.К., Лихневський Р.В., Патриляк К.И., *Каталіз и нефтехимия*, 2001, (7), 5.
11. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Иваненко В.В. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 2010, **46** (4), 245–251.
12. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., *Сборник тезисов симпозиума "Современные проблемы нанокатализа"*, Ужгород, 2012, 32.

Надійшла до редакції 29.10.2012 р.

Влияние дезактивации внешней поверхности цеолита HY на протекание реакции крекинга кумола

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

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; тел./факс: (044)559-98-00,
E-mail: lkp@ukrpost.net*

Немодифицированный катализатор крекинга на основе цеолита HY и этот же катализатор с дезактивированной внешней поверхностью протестированы в крекинге кумола в микроимпульсном режиме. Установлено положительное влияние модифицирования на длительность работы катализатора. Показано, что величина молярного соотношения пропилен : бензол в продуктах реакции является наиболее чувствительным показателем, который характеризует протекание преобразования.

Influence of external surface deactivation of zeolite HY on cumene cracking reaction proceeding

L.K. Patrylak, Yu.G. Voloshyna, M.M. Demydenko, I.A. Manza

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., 02094 Kyiv, Ukraine; Tel./ Fax: (044) 559-98-00
E-mail: lkp@ukrpost.net*

Unmodified catalyst on the basis of zeolite HY as well as the same catalyst with deactivated external surface has been tested in cumene cracking in micro pulse regime. Positive influence of modification on catalyst time-on-stream has been stated. It is shown that the value of molar ratio propene:benzene in reaction products may be considered as the most sensitive index, which characterized reaction proceeding.