

Локалізація коксових відкладень по окремих структурних елементах дезактивованого цеоліту HY

*К.І. Патриляк, С.В. Коновалов, Л.К. Патриляк,
М.В. Охріменко, В.В. Іваненко, Ю.Г. Волошина, І.А. Манза*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02660 Київ 94, вул. Мурманська, 1, E-mail: patrylak@visti.com
тел./факс: (044)559-98-00*

Каталізатор на основі цеоліту HY дезактивовано в реакції крекінгу *n*-гексану. Методом дискретно-послідовного мікроокиснення вивчено динаміку горіння утвореного коксу і динаміку зміни співвідношення Н/С в залежності від числа поданих імпульсів кисню. Одержано добре структуровану залежність зміни маси коксу від числа імпульсів кисню. Окремі ділянки залежності свідчать про наявність стадій прискорення, максимальної швидкості та сповільнення окиснення коксу різної локалізації. Розраховано кількісний розподіл коксу по окремих структурних елементах цеоліту.

Визначення локалізації вуглецевих відкладень по окремих структурних елементах дезактивованих цеолітних каталізаторів становить дуже важку експериментальну проблему. В літературі такі дані наведено лише для дезактивованого каталізатора на основі цеоліту типу HZSM-5, які одержано з використанням адсорбційних методів, застосовуючи сорбати з молекулами різних розмірів при ступінчастому випалюванні вуглецевих відкладень [1]. Разом з тим, нещодавно запропоновано метод дискретно-послідовного мікроокиснення коксу (ДПМК), який дозволяє значно простіше одержувати такі дані для цеоліту даного типу [2, 3].

Однак цеоліт типу ZSM-5 (пентасил) структурно є порівняно простим об'єктом, оскільки складається із двох систем практично однакових за розмірами каналів, які взаємно перетинаються. А тому було цікаво оцінити можливості методу ДПМК щодо структурно складнішої пористої системи, передусім щодо одного з практично найважливіших цеолітів, а саме, цеоліту типу фожазиту, структура якого складена поєднаними між собою великими порожнинами, содалітовими комірками і гексагональними призмами за суттєво різних розмірів кожного із цих структурних елементів.

Метою даної роботи є спроба кількісного визначення коксу різної локалізації, в тому числі його розподілу по різних структурних елементах для цеоліту типу фожазиту, зокрема його кислотної форми – HY.

Зразок одержували на основі порошкоподібного NaY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,7$) виробництва АТ "Сорбент" (Нижній Новгород, Росія) за ТУ 38.102168-85. Вихідний NaY піддавали одноразовому обміну катіонів Na^+ на NH_4^+ із 3М розчину нітрату амонію при 85 °С за співвідношення тверда:рідка фази 1:10 з наступним прожарюванням впродовж 3 год при 600 °С. Ступінь декатіонування складав 80 ± 3 % від обмінної ємності. Порошкоподібний зразок формували пресуванням без

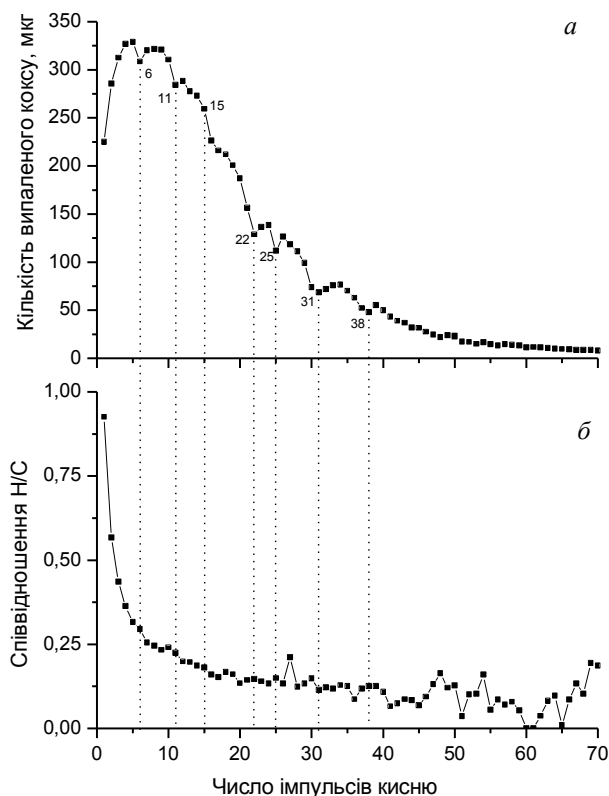
в'язких речовин, дробили і відбирали фракцію 1–2 мм.

Дезактивацію зразка проводили на проточній установці заводського виготовлення (Тип OL-105/02. Угорщина. Будапешт. ФОК-ДЕМ. Промисловий кооператив точно-механічних та електронних приладів, 1988 р.).

Перед дезактивацією каталізатор масою 30 г, з обох боків обмежений кварцовою кришкою, дегідрували в потоці азоту. З метою запобігання руйнуванню цеолітної структури температуру в ректорі піднімали поступово – спочатку до 100 °С упродовж приблизно 1 год, відтак протягом такого ж часу до 200 °С і лише після цього – до 500 °С і при цій температурі зразок витримували впродовж 2 год. В ролі дезактивуєчого агента використовували *n*-гексан марки „х.ч.". Дезактивацію проводили протягом 2 год при масовій швидкості подачі гексану 1 год⁻¹. По завершенні дезактивації температуру в ректорі впродовж приблизно 3 год понижували до 250 °С, азотний балон міняли на гелійовий і дезактивований каталізатор протягом 1 год продували гелієм для видалення залишків сировини та продуктів крекінгу. Відтак реактор упродовж приблизно 6–7 год охолоджували до температури, що не перевищує 50 °С, і дезактивований зразок вивантажували. Далі готували робочу фракцію (0,063–0,1 мм) для завантаження у реактор установки методу ДПМК.

Роботу установки ДПМК детально описано раніше [2, 3]. Вона зводиться до послідовної подачі при 500 °С на дезактивований зразок (100 мг) імпульсів кисню з хроматографічним визначенням CO_2 і H_2O у продуктах горіння, звідки розраховують втрату маси зразком в результаті окиснення коксу, а також співвідношення Н/С для кожного імпульсу кисню.

На рисунку наведено динаміку кількості випаленого коксу (*a*) та динаміку зміни співвідношення Н/С (*b*) в залежності від числа поданих імпульсів кисню. Су-



Динаміка зміни кількості випаленого коксу (*a*) та зміни співвідношення Н/С (*b*) з числом поданих імпульсів кисню на свіжодезактивованій зразок НУ

муванням маси випаленого коксу для всіх імпульсів встановлено його загальну масу – 7860 мкг. Це доволі високий ступінь закоксованості: раніше [2, 3] розглядалися зразки з вмістом коксу у 2–3 рази нижчим.

Одержані залежності видаються вельми інформативними. Особливо перша із них завдяки чіткому поділу на окремі ділянки. Якщо вилучити із розгляду точку, яка відповідає імпульсу 25, то напрошується така інтерпретація ділянок даної залежності щодо розподілу коксу по окремих структурних елементах катализатора.

Ділянка 1–6 залежності *a* відбиває певний, явно завершений процес і з повним правом може бути віднесена до окиснення коксу, розташованого між окремими мікрочастинами, якими складені цеолітні зерна, а також до коксу на зовнішній поверхні цеолітних кри-

сталів. Цікаво, що після точки 6 видно також порушення плавності ходу залежності *b*.

Для проникнення всередину цеолітної структури кисень повинен спочатку розблокувати входи у великі порожнини. При цьому необхідно зауважити, що на входах в окремі структурні елементи цеолітів сконцентрована основна кількість кислотних центрів, а тому входи до каналів чи порожнин того чи іншого цеолітного типу є каталітично найактивнішими ділянками цеолітних структур.

Ділянка 6–11 залежності *a* відбиває, швидше за все, якраз окиснення коксу на входах у великі порожнини фожазиту.

Ділянку 11–22 слід віднести до окиснення коксу у великих порожнинах, але ця ділянка, у свою чергу, ділиться на дві менших, одну з яких (імпульси 11–15) можна трактувати як окиснення коксу у власне великих порожнинах, а іншу (імпульси 16–22) – як розкупорювання входів у содалітові комірки.

Тоді ділянка 22–31 (точка 25 випадає) відбивала б окиснення коксу у содалітових комірках.

Ділянка 31–38 характеризує, швидше за все, окиснення коксових відкладень на входах із содалітових комірок у гексагональні призми.

Нарешті, кінцевою ділянкою 39–70 відбито окиснення коксу у його найменш доступних позиціях – гексагональних призмах.

У таблиці наведено кількісний розподіл коксу, розрахований по проаналізованих ділянках. Основна його маса (38,9 %), локалізована у міжкристалічному просторі, на зовнішній поверхні цеолітних кристалів та на входах у великі порожнини, дещо менша, але теж значна кількість (32,8 %) розташована у великих порожнинах і на входах у содалітові комірки, значно менша кількість (19,4 %) – у содалітових комірках та на входах у гексагональні призми і найменше (9,1 %) – у самих гексагональних призмах. Наведені дані не дають змоги достовірно судити про послідовність коксування в тих чи інших структурних елементах фожазиту. Тим не менше, впевнено можна стверджувати, що в содалітових комірках і гексагональних призмах кокс безпосередньо виникати не може по причині неможливості проникнення у них молекул *n*-гексану. Настільки ж упевнено можна стверджувати про паралельне утво-

Кількісний розподіл коксу по окремих структурних елементах свіжодезактивованого катализатора НУ

Зразок	Міжкристалічний і зовнішньоповерхневий	Входи у великі порожнини	Внутрішньопористий кокс					Сумарний кокс, мкг
			Великі порожнини	Входи у содалітові комірки	Содалітові комірки	Входи у гексагональні призми	Гексагональні призми	
			мкг %	мкг %	мкг %	мкг %	мкг %	
1	1479 18,8 (1–6)*	1582 20,1 (6–11)	1123 14,3 (11–15)	1458 18,5 (15–22)	1044 13,3 (22–31)	478 6,1 (31–38)	698 9,1 (38–70)	7860

Примітка: * Номери імпульсів на рисунку

рення коксу на зовнішній поверхні та у великих порожнинах.

А тому цілком імовірно видається така картина.

Кокс із великих порожнин, зазнаючи втрат водню на кислотних центрах при входах у содалітові комірки і фрагментуючись до малих осколків, може проникати в ці содалітові комірки. Зазнаючи подальших подібних метаморфоз у содалітових комірках, уже в вигляді елементарного вуглецю і, можливо, механічно захопленого водню, кокс починає локалізуватись у гексагональних призмах. Точно так же міжкристалічний чи зовнішньоповерхневий кокс, скоріш за все, буде заповнювати великі порожнини, оскільки адсорбційний потенціал останніх є вищим за адсорбційний потенціал зовнішньої поверхні цеолітних кристалів.

По причині згаданої вже підвищеної каталітичної активності вхідних вікон у всі структурні елементи цеоліту, кокс, зазнаючи на цих входах втрат водню, буде не лише проникати крізь вхідні вікна, але й певною мірою осідати в них, звужуючи тим самим прохідні січення і в, кінцевому підсумку, закупорюючи самі вікна. В результаті відкритою для накопичення коксу може залишатись лише зовнішня поверхня цеолітних кристалів чи міжкристалічний простір.

Що ж стосується характеру окремих ділянок закономірності, поданої на рис. а, то не випадковою є куполовидність більшості з них. Очевидно, по причині великої кількості вуглецевих відкладень вони є достатньо щільними, і процес горіння відкладень кожної локалізації складається зі стадій прискорення (за рахунок, наприклад, розширення фронту горіння), проходження через стадію максимальної швидкості і стадії затухання окиснення відкладень даної локалізації з подальшим проходженням через такі ж стадії окиснення вуглецевих відкладень чергової локалізації.

Окрім міжкристалічного, зовнішньоповерхневого, а також розташованого на входах до великих порожнин і у самих цих порожнинах коксу, коли співвідношення

С/Н падає досить плавно від одиниці до 0,1 (залежність б), це останнє значення витримується як середнє практично до кінця процесу окиснення, хоча в самому кінці окиснення явно проглядається сплеск водню, що може відбивати горіння його механічно захопленої різновидності, яка виділяється у процесі коксоутворення. Найсильніше такий водень утримується, очевидно, гексагональними призмами з їх найвищим серед інших структурних елементів цеоліту типу фожазиту адсорбційним потенціалом.

У випадку правильності зроблених припущень щодо розподілу коксу по різних елементах структури фожазиту, можна зробити один вельми цікавий висновок про послідовність окиснення коксу в содалітових комірках і гексагональних призмах: кисень із великих порожнин фожазиту може проникнути у гексагональні призми лише через содалітові комірки, а не безпосередньо.

Отже, метод ДПМК дозволяє кількісно визначати кокс різної локалізації, в тому числі його розподіл по різних структурних елементах не лише для структурно порівняно простого цеоліту типу пентасилу, але й для значно складнішого цеолітного типу – фожазиту. Наскільки нам відомо, такі дані поки що ніхто не одержував. Більше того, не існує експериментальних методів визначення розподілу коксових відкладень у структурі цеолітів типу фожазиту.

1. Bauer F., Karge H.G., *Science and Technology. Characterization II*, 2006, **5**, 249.
2. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Иваненко В.В. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 2010, **46** (4), 245.
3. Иваненко В.В., Дис. ... канд. хім. наук, Київ, 2011.

Надійшла до редакції 06.12.2011 р.

Локализация коксовых отложений по отдельным структурным элементам дезактивированного цеолита HY

*К.И. Патриляк, С.В. Коновалов, Л.К. Патриляк,
М.В. Охрименко, В.В. Иваненко, Ю.Г. Волошина, И.А. Манза*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02660 Киев, ул. Мурманская, 1, E-mail: patrylak@visti.com
тел./факс: (044)559-98-00*

Катализатор на основе цеолита HY дезактивирован в реакции крекинга *n*-гексана. Методом дискретно-последовательного микроокисления изучена динамика горения образовавшегося кокса и динамика изменения соотношения H/C в зависимости от числа поданных импульсов кислорода. Получена хорошо структурированная зависимость изменения массы кокса от числа импульсов кислорода. Отдельные участки зависимости свидетельствуют о наличии стадий ускорения, максимальной скорости и замедления окисления кокса различной локализации. Рассчитано количественное распределение кокса по отдельным структурным элементам цеолита.

Localization of coke deposits within the separate structure elements of deactivated HY zeolite

*K.I. Patrylak, S.V. Konovalov, L.K. Patrylak,
M.V. Okhrimenko, V.V. Ivanenko, Yu.G. Voloshyna, I.A. Manza*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine
1, Murmanska str., 02660 Kyiv, Ukraine. E-mail: patrylak@visti.com
Tel./Fax: (044)559-98-00*

Catalyst on HY zeolite base has been deactivated in the reaction of *n*-hexane cracking. Dynamics of formed coke combustion as well as dynamics of H/C ratio change depending on the number of given oxygen impulses have been investigated by discrete consecutive coke microoxidation method. A well structured dependence of coke mass change on the number of oxygen impulses has been obtained. Particular areas of the dependence indicate stages of accelerating, maximum speed and decelerating of coke oxidation in different localization. The quantitative coke distribution within the separate zeolite structure elements has been calculated.