

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ БІООРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА НАФТОХІМІЇ**

КОНОВАЛОВ СЕРГІЙ ВІКТОРОВИЧ

УДК 665.64.097.38: 542.973.8: 544.3: 544.77.023.5

**УТВОРЕННЯ КОКСУ В КАРБОНІЙ-ІОННИХ РЕАКЦІЯХ ТА ЙОГО
ПОВЕДІНКА В ДЕЗАКТИВОВАНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ**

02.00.13 – Нафтохімія та вуглехімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2014

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у відділі каталітичного синтезу Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України

Науковий керівник доктор хімічних наук, професор
Патриляк Казимир Іванович
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
провідний науковий співробітник відділу каталітичного синтезу

Офіційні опоненти доктор хімічних наук, професор, член-кор. НАН України
Брей Володимир Вікторович,
Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
заступник директора, завідувач відділу гетерогенного кислотно-основного каталізу

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник
Кочкін Юрій Миколайович,
Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН
України, старший науковий співробітник відділу каталізу
одновуглецевих молекул

Захист відбудеться 31 жовтня 2014 р. о 14 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.220.01 в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, 02660, Київ-94, вул. Мурманська, 1.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, 02160, Київ-160, Харківське шосе, 50.
Автореферат розісланий 23 вересня 2014 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

В.О. Євдокименко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Коксоутворення є основною причиною дезактивації цеолітних каталізаторів у таких карбоній-іонних процесах як крекінг нафтових фракцій та алкілування ізопарафінів олефінами. Меншою мірою дезактивація в результаті відкладення вуглецевих сполук супроводжує ароматизацію легких парафінів, ще меншою – ізомеризацію *n*-парафінів і диспропорціонування моноалкілбензолів до бензолу та діалкілбензолів. Всі перелічені процеси, окрім алкілування, реалізовані в промислових масштабах на каталізаторах на основі кислотних форм фожазиту, пентасилу та морденіту. Щодо алкілування, то саме швидка дезактивація внаслідок коксоутворення стоїть на заваді реалізації даного процесу на твердих каталізаторах, найперспективнішими з яких виглядають кислотні форми фожазиту.

Нові підходи до поглиблення уявлень про механізм коксоутворення та поведінку коксу в дезактивованих зразках заслуговують на особливу увагу з позицій запобігання цьому процесу або, принаймні, його сповільнення – адже подовження міжрегенераційної тривалості роботи каталізаторів рівноцінне підвищенню їх продуктивності.

Карбоній-іонні процеси перетворення вуглеводнів, включаючи супутні їм реакції коксоутворення на кислотних цеолітах, вельми широко вивчаються в науково-дослідницьких центрах. Проте цілий ряд проблем, зокрема тих, які стосуються дезактивації цеолітних каталізаторів, залишається нерозв'язаним. Найважливішими серед них є такі: недостатньо розкрито взаємозв'язок між механізмом перебігу алкілування ізобутану бутенами на цеолітах і дезактивацією останніх; не вивчено особливості поведінки коксових відкладень на дезактивованих кислотних формах цеолітів типу фожазиту, пентасилу та морденіту; невідома залежність поведінки коксових відкладень в дезактивованих зразках від зміни фундаментальних фізико-хімічних характеристик коксу зі зміною дисперсності; не досліджено взаємозв'язку між поведінкою коксу та глибиною дезактивації цеолітних зразків.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Напрямок досліджень дисертаційної роботи тісно пов'язаний з планом науково-дослідних робіт ІБОНХ НАН України, а саме з темами 2.1.10.39-06 «Дослідження дезактивації цеолітних каталізаторів у карбоній-іонних реакціях вуглеводнів» (№ держреєстрації 0106U004310), 2.1.10.39-03 «Вивчення нових явищ у процесах регенерації цеолітних каталізаторів як шлях до вдосконалення останніх» (№ держреєстрації 0111U002824) та 2.1.10.21-08 «Дослідження впливу знекислотнення зовнішньої поверхні цеолітних кристалів на селективність карбоній-іонних перетворень вуглеводнів».

Мета й задачі дослідження. Метою роботи є розширення та поглиблення уявлень про причини дезактивації кислотних цеолітів в карбоній-іонних реакціях та поведінку коксових відкладень в дезактивованих зразках для розвитку підходів до стабілізації активності цеолітних каталізаторів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі задачі:

- синтезувати ряд каталізаторів на основі цеолітів типу фожазиту, морденіту та пентасилу;
- дезактивувати синтезовані зразки;
- зістарити дезактивовані зразки впродовж тривалого часу;
- окиснити коксові відкладення в дезактивованих і зістарених зразках з використанням методу дискретно-послідовного мікроокиснення коксу (ДПМК);
- створити підходи до трактування поведінки коксових відкладень в дезактивованих зразках з позицій залежності фізико-хімічних властивостей коксу від його дисперсності на зовнішній поверхні каталізатора;
- розвинути уявлення про причини дезактивації каталізатора алкілування ізобутану бутенами на основі вивчення механізмів реакції; намітити напрямки стабілізації активності кислотних цеолітів у карбоній-іонних реакціях.

Об'єкт дослідження – коксові відкладення, що утворюються на кислотних цеолітних каталізаторах при перебігу карбоній-іонних реакцій.

Предмет дослідження – дезактивація кислотних цеолітних каталізаторів коксовими відкладеннями та поведінка коксу в дезактивованих зразках.

Методи дослідження – синтетичні, каталітичні, газохроматографічні, гранулометричні, метод інфрачервоної спектроскопії, дискретно-послідовного мікроокиснення коксу, термопрограмованої десорбції (ТПД) аміаку, диференційно-термічного гравіметричного аналізу (ДТГА); термодинамічний аналіз фізико-хімічних властивостей речовини у масивному, дисперсному та кластерному станах з використанням законів Томсона-Кельвіна, Клапейрона-Клаузіуса, Лапласа та ефекту Пойнтінга; аналіз процесів коксоутворення на базі сучасних уявлень про механізми найважливіших карбоній-іонних реакцій вуглеводнів.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше виконано систематичне дослідження дезактивованих і зістарених впродовж різного часу кислотних форм цеолітів типу фожазиту, морденіту та пентасилу; на морденітовому дезактивованому зразку вперше спостережено коливальну динаміку коксу.

На основі розподілу продуктів алкілування ізобутану бутенами запропоновано механізми їх утворення. Висловлено припущення, що, окрім прямого контакту сировинних бутенів з активними центрами каталізатора алкілування, причинами дезактивації останнього може бути утворення олефінів у процесі реакції через виникаючу розбалансованість кислотності Бренстеда та Льюїса в активному центрі внаслідок постійного руху катіонів рідкісноземельних елементів як носіїв льюїсової кислотності, а також нарощування молекулярної маси карбокатионів C_8^+ , утворених внаслідок протонування молекул ізобутану, до прекурсорів коксу.

Вперше встановлено, що коливальна динаміка коксових відкладень має місце у певному діапазоні ступенів закоксованості (мінімум – максимум).

Вперше постульовано екстремальний характер залежності фундаментальних фізико-хімічних властивостей речовини від її дисперсності в широкому розмірному діапазоні, починаючи від найменших кластерів і закінчуючи масивним станом. При цьому найвищим хімічним потенціалом характеризується речовина у вигляді повністю сформованих кристалів мінімальних розмірів або ж у вигляді найкрупніших кластерів. Відтак коливальна поведінка коксу на дезактивованих

каталізаторах спричинена різницею його хімічних потенціалів на зовнішній поверхні цеолітних кристалів у вигляді то суцільного шару, то малих кластерів, і це забезпечує реалізацію коливальності в широкому температурному діапазоні.

Практичне значення одержаних результатів. Одержані результати є науковою основою: пошуку високоефективних каталізаторів з оптимальними розмірами часточок активної фази; оптимізації ступеня дезактивації зразків таким рівнем, за якого утворений кокс проявляє коливальну динаміку, що забезпечує перебіг реакції в режимі періодичних прискорень і затухань та сприяє подовженню тривалості роботи каталізаторів до регенерації; мінімізації виникнення олефінових молекул, як матеріальної основи коксоутворення та причини дезактивації зразків, шляхом стабілізації співвідношення бренстедової та льюїсової складових активних центрів каталізаторів у процесі перебігу реакцій.

Особистий внесок здобувача. Проведення безперервних дослідів ДПМК тривалістю до кількох діб (основний обсяг експериментальної роботи); синтез зразків каталізаторів; дезактивація синтезованих зразків; дослідження вихідних і дезактивованих зразків різними методами: інфрачервоні дослідження, дослідження свіжих та дезактивованих каталізаторів методом ТПД аміаку, випробування синтезованих каталізаторів в процесі алкілування ізобутану бутенами здобувачем виконано особисто. Ним же проведено обробку основної маси експериментальних результатів. Дисертант висловлює вдячність: к.х.н., с.н.с. Волошиній Ю.Г. – за сприяння у синтезі зразків каталізаторів; к.х.н., с.н.с. Охріменку М.В. та к.х.н., м.н.с. Іваненку В.В. – за допомогу у проведенні тривалих дослідів методом ДПМК; пров. інж. Репецькому І.А. та к.х.н., с.н.с. Манзі І.А. – за допомогу у проведенні дослідів з випробування зразків каталізаторів у алкілуванні та хроматографічного аналізу продуктів алкілування; пров. інж. Інституту фізичної хімії ім. Писаржевського Соломасі В.М. – за виконання експериментів з вивчення дезактивованих зразків методом ДТГА. Постановка задач, обговорення та теоретичне узагальнення результатів, а також формулювання висновків дисертації проводились сумісно з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації. Основний зміст дисертації доповідався на вітчизняних і міжнародних наукових форумах: 6-й науково-технічній конференції «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 25–28 квітня 2012 р.), 15th International Congress on Catalysis (Munich, Germany, July 1–6 2012 р.), XIII Ukrainian-Polish Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application (Kyiv, Ukraine, September 11–14 2012), XXVI–XXVIII наукових конференціях ІБОНХ НАН України з біоорганічної хімії та нафтохімії (2010–2013 рр.).

Публікації. Основні результати дисертації викладено в 7 публікаціях у фахових наукових журналах і тезах 7 доповідей на наукових форумах різних рівнів.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та переліку посилань із 241 найменування. Роботу викладено на 204 сторінках машинописного тексту, вона вміщує 8 таблиць і 45 рисунків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У першому розділі наведено огляд літератури з дослідження різних аспектів процесу коксоутворення на цеолітних катализаторах, вивчення локалізації та поведінки утвореного коксу як об'єкту, що може бути представлений частинками різних розмірів. Залучено також літературні джерела, що стосуються проявів розмірного ефекту в каталізі наночастинками.

Процес коксоутворення в ході карбоній-іонних перетворень на кислотних цеолітних катализаторах реалізується за карбоній-іонним механізмом. Прекурсорами коксових сполук виступають ненасичені чи ароматичні вуглеводні.

Застосування ряду сучасних методів та їх комбінацій дозволяє судити про локалізацію коксу в цеолітній структурі, проте отримувана інформація, як правило, обмежена диференціацією коксу на зовнішньоповерхневий та внутрішньопористий, а трактовка результатів часто є неоднозначною. Наявна в літературі інформація про можливу рухливість коксу в межах структури дезактивованих цеолітів обмежена розрізненими поодинокими згадками.

Із застосуванням оригінального методу ДПМК у поєднанні з вивченням дезактивованого зразка цеоліту типу пентасилу в процесі його старіння виявлено явище поперемінного руху коксових відкладень у межах дезактивованих цеолітних кристалів з вектором, спрямованим поперемінно то на їх зовнішню поверхню, то углиб пор. Тракткування цього явища базується на уявленнях про покриття цеолітної поверхні коксом то суцільним шаром, який розглядається як масивна фаза, то у вигляді дискретно розташованих коксових кластерів.

В літературі приділено недостатньо уваги узагальнюючим, термодинамічним підходам до трактування складних залежностей активності нанокатализаторів від розміру часточок нанофази. Тракткування термодинаміки коксу різної дисперсності може виявитись корисним для трактування згаданих каталітичних залежностей.

Другий розділ присвячено характеристикам вихідних матеріалів і синтезованих катализаторів, опису методів дослідження їх фізико-хімічних і каталітичних властивостей, методів дезактивації синтезованих катализаторів та методів вивчення властивостей та поведінки утвореного коксу.

Було синтезовано п'ять зразків (табл. 1) на основі цеолітів NaM, NaY, NaЦВМ та NaX. Зразки 1 – 3 являли собою натрій-декатіоновані форми відповідних цеолітів. Катализатори алкілування 4 – 5 – це полікатіонні форми цеоліту X. Зовнішню поверхню зразка 5 додатково селективно дезактивували ізоморфним заміщенням алюмінію на кремній з використанням гексафторсилікату амонію та тампонуванням пор цеоліту *n*-тетрадеканом.

ІЧ-спектральні дослідження та аналіз профілів ТПД аміаку зразків 4 і 5 засвідчують відповідність їх кислотних спектрів вимогам до цеолітних катализаторів алкілування.

Проведено седиментаційний аналіз вихідного цеоліту NaЦВМ. Згідно з цим аналізом, розмір ребра мікрочастинки кубічної форми, якими складено цеоліт, для переважаючої фракції складає 5 мкм.

Каталізатори крекінгу та алкілування

№ зразка	Катіонний склад	Особливості синтезу
1	$H_{0,87}NaM$	Обмін на NH_4^+ (3 год, 85 °С); прожарювання при 500 °С
2	$H_{0,63}NaY$	Обмін на NH_4^+ (3 год, 85 °С); прожарювання при 500 °С
3	$H_{0,99}NaЦВМ$	Обмін на NH_4^+ (3 год, 85 °С); прожарювання при 500 °С
4	$(NH_4)_{0,2}La_{0,55}Ca_{0,2}NaX$	5 обмінів на Ca^{2+} (2 год, 150 °С); 2 обміни на La^{3+} (2 год, 150 °С); обмін на NH_4^+ (20 хв, 85 °С)
5	$(NH_4)_{0,15}La_{0,81}Ca_{0,04}NaX$	5 обмінів на Ca^{2+} (2 год, 85 °С); 2 обміни на La^{3+} (2 год, 150 °С); просочування $n-C_{14}H_{30}$; обробка $(NH_4)_2SiF_6$ (3 год, 85 °С); сушка при 150 °С; обмін на NH_4^+ (20 хв, 85 °С)

Деактивацію каталізаторів 1–3 проводили у проточних умовах: дезактивуючий агент – *n*-гексан, 500 °С, масова швидкість подачі – 1 год⁻¹, тиск – атмосферний. Глибину закоксування зразків варіювали зміною тривалості роботи каталізатора в реакційному режимі. Отримано сім зразків з різною глибиною дезактивації по 25–30 г кожного (табл. 2).

Таблиця 2

Деактивовані зразки каталізаторів

№ зразка	Зразок	Час дезактивації, год
1	НМ-1	2
2	НМ-2	7,5
3	НМ-3	0,17
4	НУ	2
5	НЦВМ-1	1
6	НЦВМ-2	2
7	НЦВМ-3	0,42

Деактивовані зразки вивчали методами ДПМК, ТПД аміаку та ДТГА, які в дисертації описано детально.

У розділі 3 наведено розподіл продуктів алкілування, отриманих на зразку 4. Наведено механізми утворення всіх детектованих продуктів, проаналізовано можливі шляхи утворення коксу – навіть за умов алкілування, наближених до ідеальних.

З метою варіювання часу контакту сировинних компонентів та продуктів перетворення з каталізатором, алкілування проводили в двох режимах – проточно-циркуляційному та вакуумному.

Реакцію в проточно-циркуляційній системі вели при 60 °С, тиску 0,85 МПа, масовій швидкості подачі реакційної суміші (ізобутан : ізобутен 7,8) в розрахунку на ізобутен 0,2 год⁻¹. Реальне співвідношення ізобутан : ізобутен в реакційній зоні у проточно-циркуляційній системі сягає значно більших величин (до 5000 і вище), що дозволяє пригнічувати побічні реакції олігомеразиції бутенів та вивчати реакцію власне алкілування. Час роботи каталізатора 4 за таких умов склав 51 год (реакцію вели до проскоку ізобутену за шар каталізатора на рівні 1 % мас.).

Алкілування у вакуумній системі вели в газовій фазі при залишковому тиску на рівні 3 мм. рт. ст. і температурі 250 °С. Масова швидкість подачі реакційної суміші (ізобутан : ізобутен 7,8) за ізобутеном складала 0,37 год⁻¹. Застосування вакууму дозволяє дуже суттєво зменшити тривалість перебування інгредієнтів реакції на шарі каталізатора, завдяки чому вдається фіксувати проміжні продукти перетворення. Тривалість тестування зразка 4 у вакуумній системі складала 5 год.

Полікатион-декатіоновану форму цеоліту X із селективно знекислотненою зовнішньою поверхнею було протестовано в алкілуванні ізобутану ізобутеном в проточно-циркуляційній системі за тих же умов, що й зразок 4 (І.А. Репецький, 2013 р.). Такий каталізатор працював до втрати активності протягом 94 год, а отриманий розподіл продуктів реакції на цьому зразку є близьким до наведеного нижче розподілу для зразка 4.

В таблиці 3 зіставлено розподіл основних продуктів проточно-циркуляційного та вакуумного алкілування на зразку 4 – триметилпентанів (ТМП) та диметилгексанів (ДМГ).

Таблиця 3

Розподіл продуктів алкілування ізобутану ізобутеном

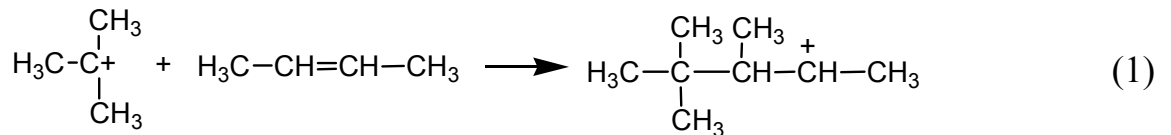
Умови алкілування	Вміст у фракції C ₈ , % мас.				
	2,2,4-ТМП	2,2,3-ТМП	2,3,4-ТМП	2,3,3-ТМП	ΣДМГ
Проточно-циркуляційна система	19,5	0,5	5,2	7,0	67,8
Проточна-вакуумна система	3,6	8,5	18,8	14,5	54,6

Як відомо, на сьогодні існує кілька підходів до механізму алкілування на цеолітних каталізаторах, однак слабким місцем всіх цих підходів є невідповідність прогнозованого та реально отриманого розподілу продуктів реакції. Найбільш продуктивним в цьому відношенні є підхід (2003 р. Л.К. Патриляк та П.І. Бартош), який базується на уявленнях про пряме суперкислотне протонування молекули ізобутану по С–Н-зв'язку метильної групи, про ключову роль первинних карбокатионів на початковій та кінцевій стадіях перетворення та перебіг проміжних

стадій за участі вторинних та третинних карбокатионів. Хоча прогнозований за даним підходом розподіл продуктів відповідає реально отримуваному, авторами не виявлено можливих шляхів утворення 2,2,3-триметилпентану.

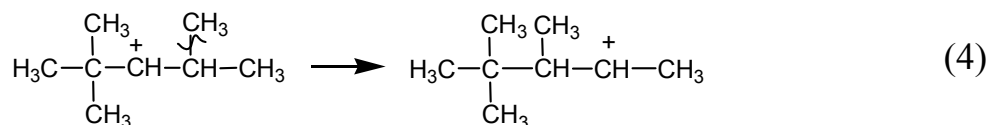
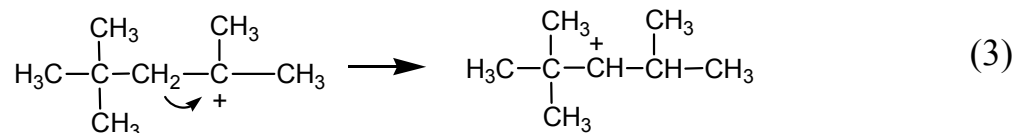
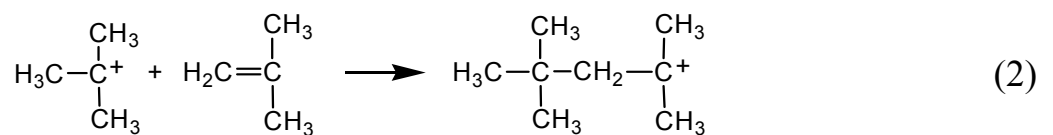
В дисертації наведено механізми утворення всіх реально зафіксованих продуктів алкілування, які базуються на уявленнях про протонування молекул ізобутану по метильній групі, про конкурентний міжмолекулярний та внутрішньомолекулярний гідридний перенос та на правилі β -розпаду при скелетній ізомеризації карбоній-іонів. На основі цього вперше запропоновано можливі шляхи утворення 2,2,3-ТМІ для всіх можливих бутенів в ролі алкілюючих агентів. Даний ізомер незмінно детектується при всіх варіантах реалізації реакції, але в невеликих концентраціях: 3–5 % мас.

За умови достатнього часу перебування інгредієнтів на каталізаторі не можна виключати протонування незначної кількості (3–5 % мас.) ізобутану по третинному атому вуглецю. В результаті виникає неklasичний карбокатион, який, переходячи в класичний, взаємодіє з відповідним бутеном. У випадку бутенів-2 маємо утворення безпосередньо прекурсора 2,2,3-ТМІ в таких же невеликих кількостях:



Бутен-1, як агент алкілування, в умовах кислотного каталізу, скоріш за все, зазнає певної ізомеризації (в більшій чи меншій мірі за даними різних авторів) у бутени-2. Ці бутени і взаємодіють з карбокатионами *трет*-бутилу, даючи 2,2,3-ТМІ. Незначний надлишок бутенів-2, що може виникнути, перетворюється за властивими для останніх маршрутами.

У випадку ізобутену як агента алкілування маємо утворення прекурсора 2,2,4-ТМІ, який може трансформуватися до прекурсора 2,2,3-ТМІ в результаті внутрішньомолекулярного гідридного переносу та наступного зміщення метильної групи:



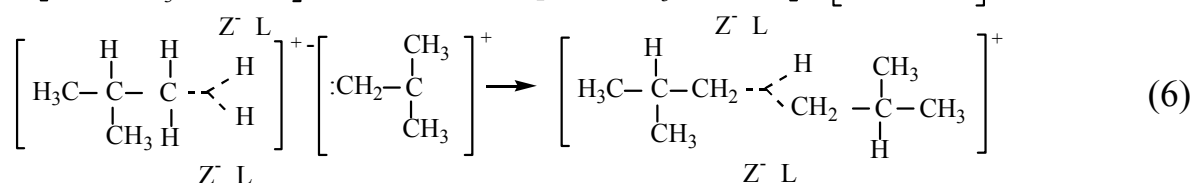
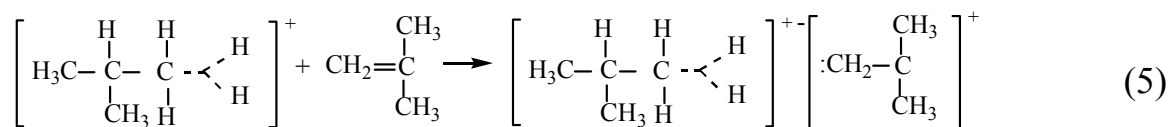
Більш висока концентрації 2,2,3-ТМІ у випадку ізобутену для вакуумного процесу, ніж для прочно-циркуляційного, пояснюється тим, що при вакуумному алкілуванні виявляються всі проміжні продукти перетворення, одним із яких є 2,2,3-ТМІ, оскільки реакція не встигає реалізуватися за своїм головним маршрутом. В проточно-циркуляційному ж варіанті реакція в основному напрямку реалізується

повніше, а 2,2,3-ТМП виникає як продукт побічної реакції утворення карбокатионів *трет*-бутилу за маршрутами (2) – (4).

У ході реалізації всіх наведених в дисертації маршрутів виникають лише насичені продукти. Не видно шляхів формування прекурсорів коксу, тому зроблено висновок про те, що причиною обмеженого часу роботи каталізатора 4 (51 год) є закупорка входів до внутрішньопористого простору цеоліту вуглецевими відкладеннями, утвореними сировинними бутенами.

З цих позицій не зовсім зрозумілими залишаються причини дезактивації зразка 5 з селективно дезактивованою гексафторсилікатом амонію зовнішньою поверхнею, що пропрацював в реакції 94 год та зразка зі ще ретельніше знекислотненою зовнішньою поверхнею (деалюмінування SiCl_4 , тампонування NaCl), термін роботи якого склав 175 год (І.А. Репецький). В цьому разі коксоутворення може мати місце або за рахунок сировинних бутенів, що проникають усередину пор, що мало ймовірно через високе співвідношення ізобутан : бутени (до 5000 : 1), або ж у результаті крекінгу продуктів алкілування. Однак на цьому зразку утворення фракції $\text{C}_5\text{--C}_7$ припиняється після 60-ти год його роботи, а різке посилення дезактивації зразка спостерігалось після 80-ї години роботи. Все сказане настановує на думку про можливу ще нез'ясовану причину коксоутворення.

При розгляді перебігу алкілування в ідеалізованих умовах, які включають в себе максимально високі співвідношення ізобутан : ізобутен на шарі каталізатора та виключно протонування молекул ізобутану, яке веде, як видно з запропонованих в дисертації механізмів, винятково до насичених продуктів, виникло слушне питання: чому карбокатиони на основі олефінових молекул отруюють активні центри, а карбокатиони на основі ізобутану не роблять цього? Відповідь зводиться до наступного: перетворення неklasичного карботакатіона, утвореного в результаті суперкислотного протонування ізобутану, в «чистий» класичний карбокатион не відбувається. Натомість неklasичний карбокатион сходить з кислотного центру, програючи конкуренцію молекулі ізобутену і поляризує її, з утворенням при цьому карбокатиона C_8^+ , пересиченого за воднем по вторинному атому вуглецю:



Утворений карбокатион не може безпосередньо перейти в насичений продукт через неможливість контакту вторинного атома вуглецю з льюїсовим кислотним центром (ЛКЦ). Тому даний комплекс, при збереженні пентакоординного атома вуглецю, зазнає ізомеризації шляхом переміщення протона до термінальної CH_3 -групи і лише після цього, віддавши надлишковий водень ЛКЦ, перетворюється на первинний класичний карбокатион C_8^+ . Останній, набувши гідрид-іон від ЛКЦ, може перетворитись у нейтральний продукт, або зазнати подальших перетворень в

напрямку утворення насичених продуктів алкілування. Однак не можна виключити, що цей карбокатион може далі приєднати молекулу ізобутену з утворенням карбокатиона C_{12} , а останній таким же чином збільшити свою молекулярну масу до C_{16} і т.д., що вже веде до утворення коксу.

Таким чином, отримані результати алкілування за різних умов приводять до висновку про можливість існування додаткових (окрім прямого контакту сировинних бутенів з активними центрами каталізатора) причин дезактивації цеолітних каталізаторів алкілування.

У розділі 4 розглянуто результати вивчення коксу на дезактивованих зразках методами ТПД аміаку та ДТГА та результати мікроокиснення коксових відкладень на свіжодезактивованих та зістарених зразках методом ДПМК (під старінням ми маємо на увазі зберігання закоксованих зразків впродовж тривалого часу без доступу кисню).

Проведено оцінку можливості застосування методу ТПД NH_3 до вивчення поведінки коксу в процесі його старіння *in situ*.

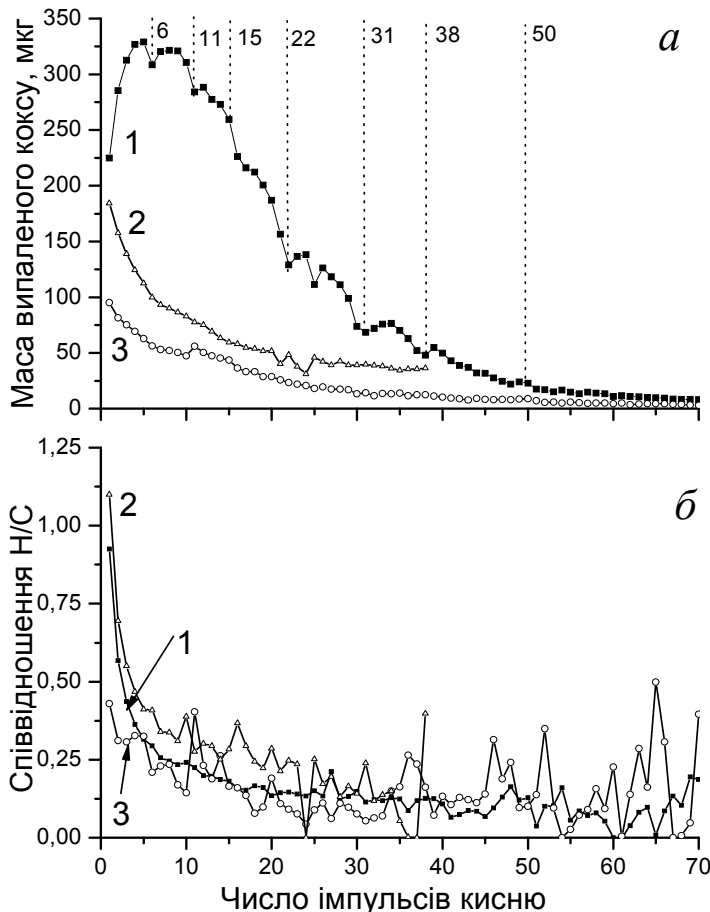


Рис. 1. Динаміка зміни маси випаленого коксу (а) та зміни співвідношення Н/С (б) з числом поданих імпульсів кисню на свіжодезактивовані зразки: 1 – НУ, 2 – НМ-1, 3 – НЦВМ-2.

В цілому, одержані результати є цікавими та інформативними: вони підтверджують коливальну динаміку коксу.

На рис. 1 в координатах «число імпульсів кисню – маса випаленого коксу» та «число імпульсів кисню – співвідношення Н/С» наведено результати ДПМК для свіжодезактивованих зразків НУ, НМ-1, та НЦВМ-2. Незважаючи на однаковий час дезактивації (2 год, табл. 2), маси окисненого на кожному з них коксу суттєво різняться між собою. Так, зі зразків НУ та НЦВМ-2 за 70 імпульсів було випалено 7860 та 1546 мкг вуглецевих відкладень відповідно, а зі зразка НМ-1 за 40 імпульсів – 2490 мкг. Не будемо називати ці цифри ступенем закоксування, – температура у 500 °С, яка досягається в методі ДПМК, є явно недостатньою для повного окиснення коксу. А тому надалі оперуватимемо поняттям «глибина закоксування», яке відбиває тривалість дезактивації зразків.

Така значна відмінність у величинах маси на зразках зумовлена, з одного боку, значно вищою активністю фожазиту в процесі крекінгу, внаслідок чого утворення та накопичення коксу на ньому йде в рази швидше, а, з іншого – кардинальними відмінностями у пористій структурі зразків. Як відомо, вузькопористі цеоліти характеризуються вищою стійкістю до закоксування. Цю тенденцію відображають отримані експериментальні дані: найбільшу кількість коксу зафіксовано на цеоліті з найширшими порами – цеоліті типу фожазиту (основний елемент структури – великі порожнини діаметром порядку 1,3 нм із входами діаметром 0,74 нм), найменшу – на вузькопористому цеоліті пентасилі, пориста структура якого утворена системою практично рівноцінних прямих (0,53x0,56 нм) та зигзагоподібних (0,51x0,57 нм) каналів. На зразку на основі морденіту, основним елементом пористої структури якого є прямі еліптичні канали розміром 0,65x0,7 нм, було окиснено проміжну кількість коксу.

Серед трьох залежностей, наведених на рис. 1, найбільш інформативною виглядає залежність маси випаленого коксу від числа імпульсів кисню для зразка НУ (крива 1а). Залежності для зразків НМ-1 та НЦВМ-2 не вирізняються такою структурованістю, що можна пояснити як відмінностями пористої структури цеолітів типу фожазиту, морденіту та пентасилу, так і в рази меншою кількістю випаленого на цих двох зразках коксу. Якщо вилучити з розгляду точку 25, то напрошується наступна інтерпретація конфігурації залежності 1а з позицій розподілу коксу у фожазитовій структурі. Ділянка 1 – 6 відбиває певний, явно завершений процес і може бути віднесена до окиснення коксу, розташованого між окремими мікрочастинками, якими складені цеолітні зерна та до коксу на зовнішній поверхні цеолітних кристалів. Ділянка 6 – 11, найімовірніше, відбиває окиснення коксу на входах у великі порожнини фожазиту. Ділянку 11 – 22 можна віднести до окиснення коксу у великих порожнинах. Ця ділянка 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 розкупорку входів у содалітові комірки. Тоді ділянка 22 – 31 (точка 25 випадає) відбиває окиснення коксу у содалітових комірках. Ділянка 31 – 38 характеризує, найімовірніше, окиснення коксу на входах із содалітових комірок у гексагональні призми. Нарешті, кінцевою ділянкою 39 – 70 відбито окиснення коксу у його найменш доступних позиціях – гексагональних призмах. Не випадковою є куполовидність окремих ділянок залежності 1а: з причини великої кількості вуглецевих відкладень вони є достатньо щільними, і процес окиснення відкладень кожної локалізації проходить через стадії прискорення горіння (за рахунок, наприклад, розширення фронту), максимальної швидкості горіння і стадії затухання окиснення.

В ході наступних двох дослідів ДПМК на зразку НУ, зістареному впродовж 90 та 99 діб, було випалено 7266 та 7740 мкг коксу відповідно. Залежності вигорання коксу для цих дослідів (рис. 2) практично повністю повторюють залежність для свіжодезактивованого зразка (рис. 1) – наявні лише невеликі зсуви характерних максимумів в межах 1–2 імпульсів та невеликі розходження в кількостях випаленого зі зразка коксу, що вказує на відсутність коливальної динаміки коксу на зразку НУ.

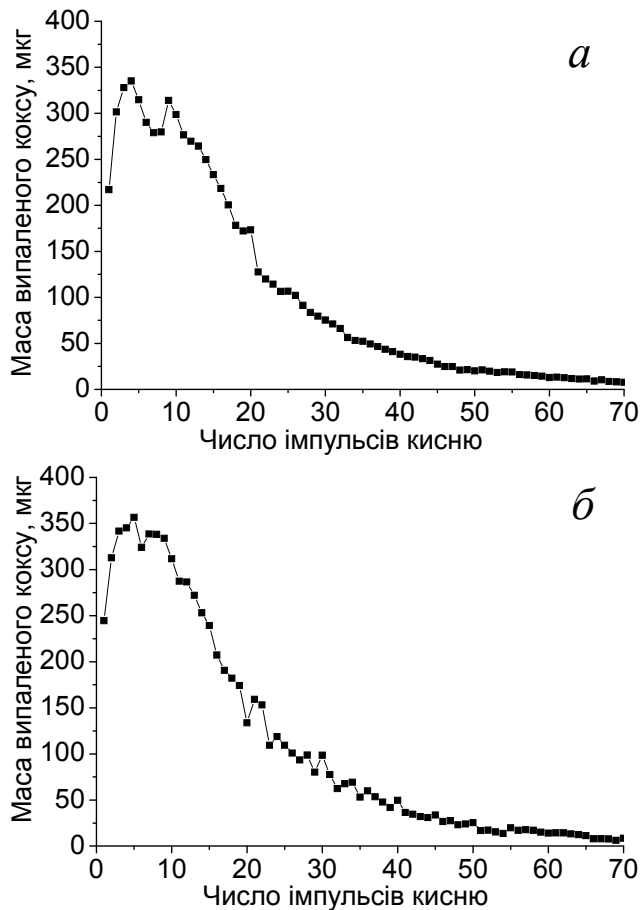


Рис. 2. Динаміка зміни маси випаленого коксу з числом поданих імпульсів кисню на зразок НУ, зістарений впродовж 90 (а) та 99 (б) діб.

З наведених на рис. 3 залежностей найчіткішою структурованістю вирізняється залежність 3, що дозволяє встановити кількісний розподіл коксу по окремих елементах морденітової структури, в подробиці чого не будемо тут вдаватися.

На рис. 4–6 наведено залежності зміни маси випаленого коксу з числом імпульсів кисню для трьох зразків пентасильної основи з різною глибиною закоксування – свіжодезактивованих та зістарених. На кожному з них метод ДПМК у кожному з дослідів фіксував щораз різний розподіл коксу в цеолітній структурі, що засвідчує, на нашу думку, наявність коливальної його динаміки на цих зразках. Величини загальної маси випаленого у кожному з дослідів коксу суттєво різняться між собою. Так, зі свіжодезактивованого зразка НЦВМ-1 його випалено 959 мкг, зі зістареного впродовж 66 діб – 481 мкг; зі свіжодезактивованого та зістареного впродовж 115 та 137 діб зразка НЦВМ-2 – по 1546 мкг, 788 і 1086 мкг відповідно. Зразок НЦВМ-3 має найнижчий ступінь закоксування: на свіжодезактивованому та зістареному впродовж 14 та 33 діб зразку було окиснено по 349, 387 та 224 мкг коксу.

Дезактивовані зразки НУ, НМ-1 та НЦВМ-2 вивчали також методом ДТГА.

Серед зразків морденітової основи на предмет поведінки коксових відкладень в ході старіння вивчали зразок НМ-1 (середньої глибини закоксування). Зразки НМ-2 і НМ-3 методом ДПМК досліджували одноразово. На рис. 3 наведено залежності зміни маси випаленого коксу від числа імпульсів кисню для свіжодезактивованого та зістареного впродовж 7 та 137 діб зразка НМ-1. Зі свіжодезактивованого зразка за 39 імпульсів випалено 2490 мкг коксу, що в 2,5 рази більше ніж для зістареного протягом семи діб – 1052 мкг (за 40 імпульсів). При переході до зістареного протягом 137 діб зразка кількість випаленого коксу зростає до 2008 мкг за 70 імпульсів. Не менш суттєво різняться і маси зафіксованого зовнішньоповерхневого коксу (1457, 408 та 977 мкг відповідно). Таким чином, всі три досліди показали різну дислокацію коксу в структурі дезактивованого зразка НМ-1, що вказує, з нашої точки зору, на наявність коливальної динаміки вуглистих відкладень на даному зразку.

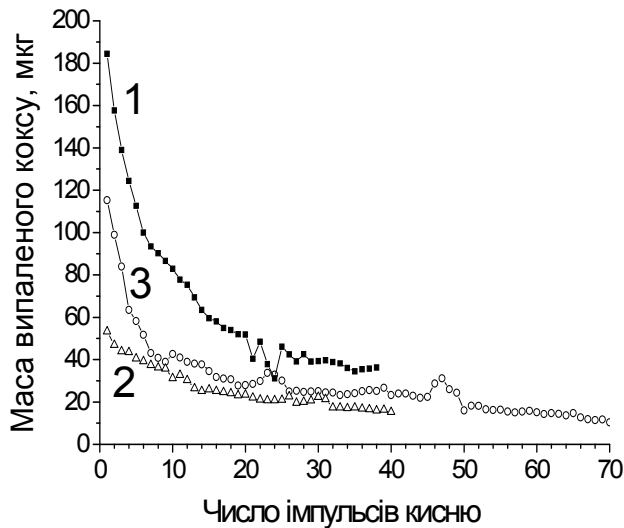


Рис. 3. Динаміка зміни маси випаленого коксу з числом поданих імпульсів кисню на свіжодезактивований (1) та зістарений впродовж 7 (2) та 137 (3) діб зразок НМ-1.

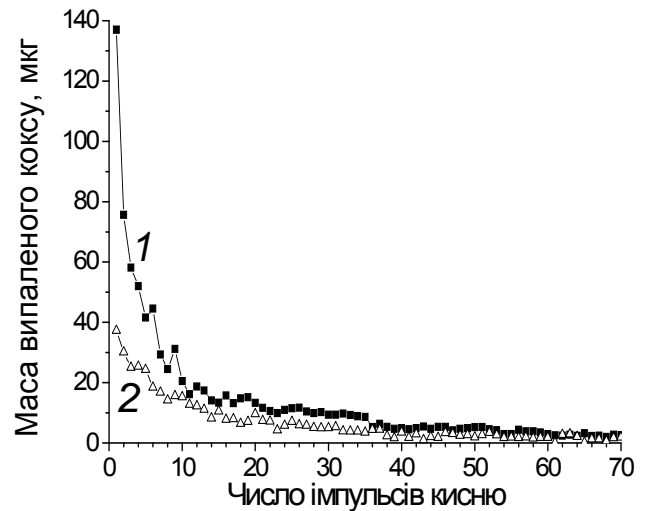


Рис. 4. Динаміка зміни маси випаленого коксу з числом поданих імпульсів кисню на свіжодезактивований (1) та зістарений впродовж 66 діб (2) зразок НЦВМ-1.

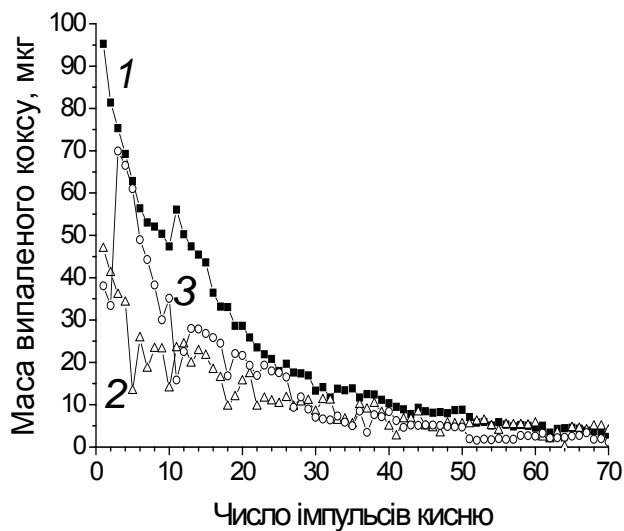


Рис. 5. Динаміка зміни маси випаленого коксу з числом поданих імпульсів кисню на свіжодезактивований (1) та зістарений впродовж 115 (2) та 137 діб (3) зразок НЦВМ-2.

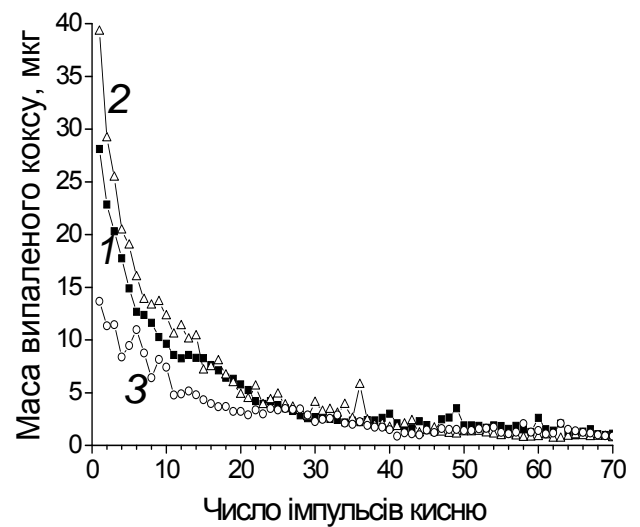


Рис. 6. Динаміка зміни маси випаленого коксу з числом поданих імпульсів кисню на свіжодезактивований (1) та зістарений впродовж 14 (2) та 33 діб (3) зразок НЦВМ-3.

Метод дозволяє термопрограмовано піднімати температуру до 1000 °С, а досліджуваний зразок при цьому знаходиться в безперервному потоці повітря. Структура зразка за таких жорстких умов значною мірою руйнується, але при цьому вдається повністю випалити кокс, чого не досягається в методі ДПКМ.

Результати ДТГА для трьох вивчених зразків зведено в таблицю 4. Маса випалених вуглецевих відкладень зі зразків НУ, НМ-1 та НЦВМ-2 (% мас.) склала 15,6, 7,6 і 6,7, в той час як максимальні кількості коксу, зафіксовані для цих зразків методом ДПМК, склала 7,9, 2,5 і 1,55 % мас. відповідно. Звідси випливає, що методом ДПМК для цих зразків визначається всього приблизно 50, 33 і 22 % коксу.

Таблиця 4

Параметри термічних перетворень на зразках дезактивованих катализаторів за даними дериватографічного аналізу (T_1 і T_2 – температури максимальної швидкості втрати води і випалення коксу відповідно)

Зразок	Загальна втрата маси, % мас.	Вміст води, % мас.	Вміст коксу, % мас.	T_1 , °C	Температура завершення дегідратації, °C	T_2 , °C	Температура завершення горіння коксу, °C
НУ	25,4	9,3	15,6	125	305	540	790
НМ-1	16,7	7,9	7,6	115	360	590	695
НЦВМ-2	12,9	5,5	6,7	110	340	560	710

ДТГА-дані на зразку НУ (рис. 7) відбивають окремі особливості процесу горіння. Інтенсивний екзотермічний пік на кривій 2 характеризує окиснення вуглецевих відкладень. Наявність на цій ділянці чотирьох екстремумів дозволяє зробити висновок про розгортання горіння в міру послідовного доступу кисню до коксу різної локалізації, що певною мірою підтверджує встановлену методом ДПМК послідовність горіння коксу в різних структурних елементах зразка НУ.

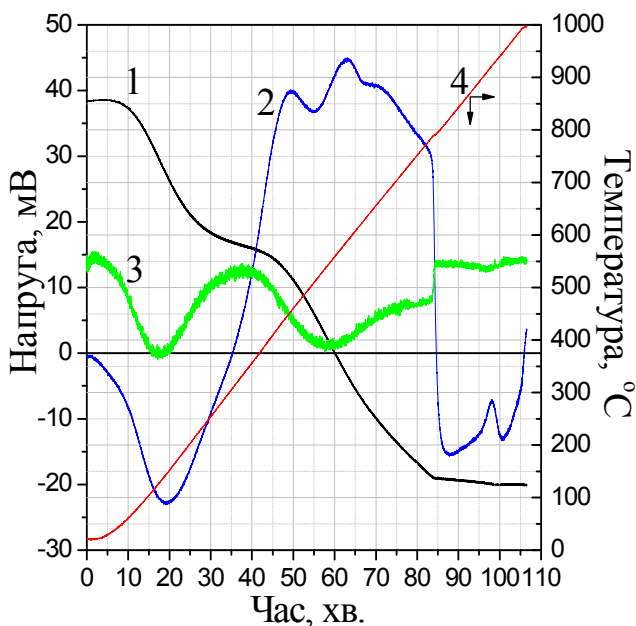


Рис. 7. Дериватограма закоксованого зразка НУ: 1 – ТГ, 2 – ДТА, 3 – ДТГ, 4 – температурна крива.

Розділ 5 присвячено обговоренню експериментальних результатів роботи. Одна з нез'ясованих причин дезактивації цеолітних катализаторів алкілування, на нашу думку, може бути пов'язана із розбалансуванням активного центру катализатора. Ці активні центри являють собою, як відомо, ансамблі бренстедових і льюїсових кислотних центрів – БКЦ та ЛКЦ. Якщо взяти до уваги можливість руху катіонів рідкісноземельних елементів (РЗЕ), які є носіями льюїсової кислотності (зокрема, катіонів лантану), то це може викликати розбаланс активних центрів катализатора алкілування, що призводить до утворення олефінів безпосередньо в процесі реакції: після протонування молекули ізобутану та відриву льюїсовим кислотним центром двох атомів водню від утвореного

карбонійового іона катіон РЗЕ разом з утримуванням ним воднем може відходити від БКЦ. При цьому активний центр каталізатора розпадається, а виникаючі в ході подальших перетворень карбокатиони інтермедіатів не можуть перейти в нейтральні молекули, але можуть шляхом віддачі ними протона основному залишку центра Бренстеда перетворюватися у олефіни, які ініціюють коксоутворення за вторинним маршрутом.

Наступний розгляд алкілування за ідеальних умов реалізації потребує додати до двох окреслених в розділі 3 умов ще дві: збереженість ансамблю БКЦ та ЛКЦ упродовж усього процесу перебігу реакції та ґрунтовну дезактивацію зовнішньої поверхні цеолітних кристалів. В розділі 3 показано, що навіть за цих ідеальних умов, зберігається можливість нарощування карбокатиона, утвореного суперкислотним протонуванням молекули ізобутану. Це має означати, що одна з причин дезактивації цеолітного каталізатору алкілування є внутрішньо притаманною даній реакції навіть за ідеальних умов її реалізації, тобто закладена в самому реакційному механізмі.

Новий підхід до трактування коливальної динаміки коксу базується на твердженні, що тіло мікронних розмірів – це ще далеко не масивна фаза, а мала часточка з притаманною їй термодинамічною специфікою, зумовленою наявністю у неї сформованої поверхні. Для пошуку відповіді на питання про фундаментальні фізико-хімічні властивості таких проміжних часточок в залежності від їх розміру продуктивною вихідною позицією є діаграма, зображена на рис. 8, на якій в координатах $\ln p - 1/T$ представлено температурні залежності тиску насиченої пари над речовиною в масивному стані та у вигляді кластерів різних розмірів. В міру збільшення розмірів, залежності для кластерів розташовуються все вище і стають все крутішими. Доповнимо діаграму, подану на рис. 8, аналогічними залежностями для дисперсного стану (рис. 9, залежності 6–8). Останні залежності розташуються ще вище і будуть ще крутішими. В міру збільшення розміру кластерів у них наступатиме диференціація між глибинними та зовнішніми шарами атомів та матиме місце процес поступового формування поверхні – поіменуємо її протоповерхнею. Остання продовжує формуватись в міру збільшення

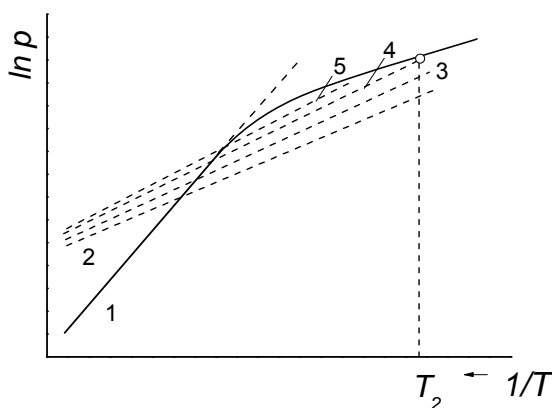


Рис. 8. Температурна залежність тиску насиченої пари над речовиною в масивному стані (1) та у вигляді кластерів різного розміру (2 – 5). Розмір кластерів зростає в напрямі від 2 до 5

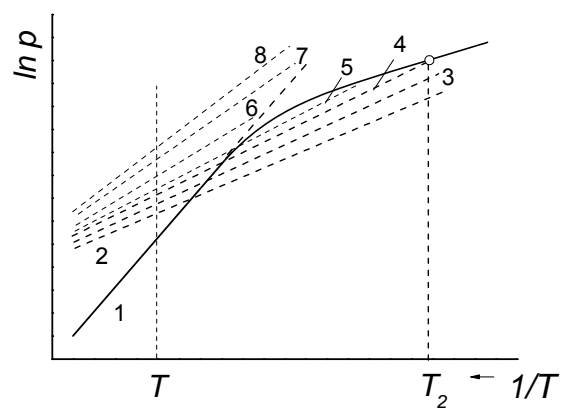


Рис. 9. Температурна залежність тиску насиченої пари над речовиною в масивному стані (1), у вигляді кластерів різного розміру (2 – 5) та у вигляді дисперсних часток (6 – 8). Розмір часток зростає в напрямі від 2 до 8

розміру кластерів, однак, можна припустити, що їй будуть притаманні деякі властивості сформованої поверхні. Зокрема, поступово ростиме внутрішній тиск у кластерах – аж до формування повноцінної поверхні з кінцевим значенням поверхневого натягу. Для таких часток внутрішній тиск і тиск насиченої пари зростуть до максимуму. Подальше збільшення часток буде супроводжуватися зменшенням у них внутрішнього тиску в силу закону Лапласа, а, отже, і зменшенням тиску пари над ними у відповідності до ефекту Пойнтінга аж до досягнення значення, властивого масивній фазі речовини. Таким чином, залежність тиску насиченої пари над малими часточками від їх розміру буде екстремальною (рис. 10), з максимумом для часточок певної величини. На основі запропонованих підходів можна зробити важливий практичний висновок для каталізу: найвища каталітична активність притаманна речовині у вигляді повністю сформованих кристалів найменших розмірів, але з повністю організованою поверхнею.

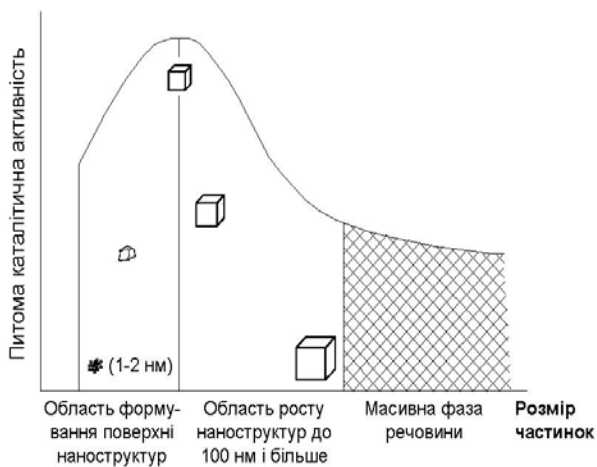


Рис. 10. Залежність тиску насиченої пари речовини при певній температурі T (рис. 9) від розміру частинок, з яких вона складена, в діапазоні $T < T_0$

запропонованої трактовки рушійної сили коливального руху коксу має пошук відповіді на питання про існування меж заповнення цеолітичних структур вуглецевими відкладеннями, у яких проявляється динаміка останніх.

Із одержаних раніше у відділі даних про наявність коливальної динаміки коксових відкладень в дезактивованому цеоліті типу фожазиту X (2,5 % мас. коксу за ДПМК) та відсутності такої динаміки у зразку НУ (7,9 % мас. коксу за ДПМК та 15,6% мас. за ДТГА) впливає існування згаданої верхньої межі. При таких високих ступенях закоксування пориста структура неспроможна увібрати в себе достатню кількість коксу, щоб відбулася дезінтеграція його суцільного шару на зовнішній поверхні монокристалу до окремих коксових кластерів з різким зменшенням величини хімічного потенціалу. За таких умов відсутня рушійна сила коливального руху коксу, а отже, немає і самих коливань.

Оптимальними умовами роботи цеолітного каталізатора алкілування ізобутану бутенами є коливальний режим перебігу реакції, який ми пов'язуємо саме

Розглядаючи закоксовані цеолітні мікрочастинки при суцільному обгортанні їх коксом як дисперсні частки, внесемо корективи в трактовку попереминої динаміки коксових відкладень. Відповідно до діаграми стану (рис. 9), тиск насиченої пари над дисперсними частками в області $T < T_0$ (T_0 – температура перетину залежностей $\ln p - 1/T$ для кластерів і масивної фази) буде вищими за тиск над кластерною фазою. Отже, дисперсна фаза в низькотемпературній області буде термодинамічно нестабільною і прагнучиме до переходу в кластерний стан з нижчим значенням хімічного потенціалу.

Кінцева різниця хімічних потенціалів коксу у цих двох станах є рушійною силою його попереминої динаміки.

Принципове значення з точки зору

з попереми́нним рухом коксу в ході реакції. Періодичне переміщення значної маси коксових відкладень із пористої структури на зовнішню поверхню має своїм позитивним наслідком деблокування основної кількості активних центрів каталізатора, а самі коксові утворення можуть видалятися із зовнішньої поверхні реакційним потоком.

Зрозуміло, що існування нижньої межі дезактивації, коли кокс не проявлятиме коливальної динаміки, перебуває поза межами очевидного практичного інтересу.

ВИСНОВКИ

1. У дисертації наведено теоретичне узагальнення та нове вирішення наукової проблеми, які полягають у розширенні та поглибленні уявлень про механізм дезактивації кислотних цеолітів різних типів внаслідок коксоутворення, про особливості поведінки коксових відкладень в дезактивованих зразках залежно від дисперсності коксу, про екстремальну розмірну залежність активності каталізаторів у широкому температурному і всеохопному розмірному діапазонах.

2. Вперше з єдиних методичних позицій проведено систематичні дослідження кислотних каталізаторів на основі цеолітів типу морденіту, фожазиту та пентасилу, дезактивованих на різну глибину. На каталізаторах морденітової та пентасильної основи із вмістом коксу до 7,6 % мас. виявлено коливальну поведінку останнього, тоді як на фожазитовому зразку з кількістю коксу 15,6 % мас. коливання відсутні.

3. Висловлено припущення, що, окрім прямого контакту сировинних бутенів з активними центрами каталізатора алкілування, причинами дезактивації останнього може бути утворення олефінів в процесі реакції через виникаючу розбалансованість кислотності Бренстеда та Льюїса в активному центрі внаслідок постійного руху катіонів рідкісноземельних елементів як носіїв льюїсової кислотності, а також нарощування молекулярної маси початково утвореного протонуванням молекули ізобутану карбокатиона C_8 до прекурсорів коксу внаслідок тривалого утримування активним центром каталізатора проміжних продуктів перетворення. Відповідно, подовження служби таких каталізаторів можливе стабілізацією ансамблю бренстедової та льюїсової складових в активному центрі каталізатора – це мінімізуватиме утворення коксу шляхом ефективної трансформації карбокатиона C_8 на активному центрі й запобігання нарощуванню ним молекулярної маси до прекурсорів коксу в результаті подальшого приєднання молекул бутенів.

4. Постульовано екстремальний характер залежності фундаментальних фізико-хімічних властивостей речовини від її дисперсності в широкому розмірному діапазоні, починаючи від найменших кластерів і закінчуючи масивним станом. Коливальна поведінка коксу на дезактивованих каталізаторах спричинена різницею його хімічних потенціалів на зовнішній поверхні цеолітних кристалів у вигляді то суцільного шару (дисперсна фаза коксу – найвищий потенціал), то малих кластерів (найнижчий потенціал), і це забезпечує реалізацію коливальності в широкому температурному діапазоні.

5. Одержані експериментальні та теоретичні результати є науковою основою пошуку високоефективних каталізаторів з оптимальними розмірами часточок активної нанофази – найменших розмірів, але з повністю сформованою поверхнею.

Список опублікованих праць за темою дисертації

1. Волошина Ю.Г. Кислотність цеолітних каталізаторів алкілування ізобутану бутенами із селективно дезактивованою зовнішньою поверхнею / Ю.Г. Волошина, В.К. Меркотун, **С.В. Коновалов**, І.А. Манза, К.І. Патриляк // Катализ и нефтехимия. – 2010. – № 18. – С. 6–9.
2. Патриляк К.И. Распределение продуктов алкилирования изобутана бутенами на цеолитном катализаторе и механизм реакции / К.И. Патриляк, Л.К. Патриляк, Ю.Г. Волошина, И.А. Манза, **С.В. Коновалов** // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2011. – Т. 47, № 4. – С. 199–207.
3. Патриляк К.И. Локалізація коксових відкладень по окремих структурних елементах дезактивованого цеоліту HY / К.И. Патриляк, **С.В. Коновалов**, Л.К. Патриляк, М.В. Охріменко, В.В. Іваненко, Ю.Г. Волошина, І.А. Манза // – Катализ и нефтехимия. – 2012. – № 20. – С. 48–50.
4. Patrylak K.I. Driving forces of coke alternate dynamics in zeolite deactivated / K.I. Patrylak, L.K. Patrylak, **S.V. Konovalov**, V.V. Ivanenko, M.V. Okhrimenko, Yu.G. Voloshyna // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2012. – Т. 3, № 4. – С. 401–404.
5. Волошина Ю.Г. Оцінка коксових відкладень у цеолітних каталізаторах різної структури дериватографічним методом / Ю.Г. Волошина, В.М. Соломаха, **С.В. Коновалов**, К.І. Патриляк, Л.К. Патриляк, М.В. Охріменко, В.В. Іваненко // – Катализ и нефтехимия. – 2012. – № 21. – С. 59–62.
6. Патриляк К.И. Термодинамический подход к прогнозированию влияния размерного фактора на свойства наноструктур / К.И. Патриляк, Л.К. Патриляк, **С.В. Коновалов** // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2013. – Т. 49, № 1. – С. 32–36.
7. Коновалов С.В. Особливості поведінки коксових відкладень в дезактивованих цеолітних каталізаторах / **С.В. Коновалов**, К.І. Патриляк, Л.К. Патриляк, В.В. Іваненко, М.В. Охріменко, Ю.Г. Волошина // Хімія, фізика і технологія поверхні. – 2013. – Т. 4., № 4. – С. 450–456.
8. Коновалов С.В. Проблеми вивчення вуглецевих відкладень на дезактивованих цеолітних каталізаторах / **С.В. Коновалов**, К.І. Патриляк, Л.К. Патриляк, В.В. Іваненко, М.В. Охріменко // Тези доповідей ХХVI наукової конференції з біоорганічної хімії та нафтохімії. – Київ. – 2011 (30–31 березня). – Катализ и нефтехимия. – 2011. – № 19. – С. 106.
9. Коновалов С.В. Оцінка коксових відкладень на дезактивованих у перетворенні *n*-гексану цеолітах / **С.В. Коновалов**, К.І. Патриляк, М.В. Охріменко, В.В. Іваненко, Л.К. Патриляк // – Тези доповідей ХХVII наукової конференції з біоорганічної хімії та нафтохімії. – Київ. – 2012 (21–22 березня). – Катализ и нефтехимия. – 2012. – № 21. – С. 172.
10. Патриляк К.И. Поведінка коксу в дезактивованих цеолітних каталізаторах в процесі їх старіння / К.И. Патриляк, Л.К. Патриляк, **С.В. Коновалов**, В.В. Іваненко, М.В. Охріменко, І.А. Манза, Ю.Г. Волошина // Збірник тез доповідей VI науково-технічної конференції «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». – Львів. – 2012 (квітень 25–28). – С. 45.

11. Патриляк Л.К. Дискретно-послідовне мікроокиснення коксу в дезактивованих цеолітах як шлях до вивчення його розподілу по окремих елементах цеолітних структур / Л.К.Патриляк, К.І. Патриляк, В.В. Іваненко, М.В. Охріменко, **С.В. Коновалов**, І.А. Манза, Ю.Г. Волошина // Збірник тез доповідей VI науково-технічної конференції «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». – Львів. – 2012 (квітень 25–28). – С. 162.

12. Patrylak K.I. Driving Force and Switching Mechanism of Oscillatory Coke Movement in the Deactivated HZSM-5 During the Aging / K.I. Patrylak, L.K. Patrylak, **S.V. Konovalov**, M.V. Okhrimenko, V.V. Ivanenko, Yu.G. Voloshyna // 15th International Congress on Catalysis. – Munich. – 2012. (July 1 – 6) – PS.02 1.01_1106.

13. Patrylak L.K. Oscillatory Dynamics of Coke Deposits in Zeolite Structures and its Nature / L.K. Patrylak, **S.V. Konovalov**, V.V. Ivaneneko, M.V. Okhrimenko, Yu.G. Voloshyna // Proceedings of XIII Ukrainian-Polish Symposium «Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application». – Kyiv. – 2012 (September 11-14). – P. 102.

14. Коновалов С.В. Термодинамічний підхід до прогнозування впливу розмірного фактора на прогнозування фундаментальних властивостей наноструктур / **С.В. Коновалов**, К.І. Патриляк, Л.К. Патриляк // Тези доповідей XXVIII наукової конференції з біоорганічної хімії та нафтохімії. – Київ. – 2013 (березень 28–29) – Катализ и нефтехимия. – 2013. – № 22. – С. 58.

Коновалов С.В. Утворення коксу в карбоній-іонних реакціях вуглеводнів та його поведінка в дезактивованих каталізаторах. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.13 – нафтохімія та вуглехімія. – Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ, 2014.

У результаті систематичного дослідження дезактивованих на різну глибину цеолітних каталізаторів виявлено коливальну динаміку коксу на зразках морденітової та пентасильної основи зі вмістом коксу до 7,6 % мас. та відсутність такої динаміки на фожазитовому зразку із вмістом коксу 15,6 %. Коливальна динаміка коксу спричинена різницею його хімічних потенціалів на зовнішній поверхні цеолітних кристалів у вигляді то суцільного шару (дисперсної фази – найвищий хімічний потенціал), то малих кластерів (найнижчий хімічний потенціал).

Вперше висловлено припущення, що причиною дезактивації цеолітного каталізатора алкілування може бути утворення олефінів в процесі реакції через виникаючу розбалансованість кислотності Бренстеда та Льюїса в активному центрі внаслідок постійного руху катіонів рідкісноземельних елементів, або нарощування всередині великих фожазитових порожнин молекулярної маси початково утвореного протонуванням молекули ізобутану карбокатиона C₈ до прекурсорів коксу при тривалому утримуванні активним центром каталізатора проміжних продуктів перетворення.

Ключові слова: цеоліти, дезактивація, коксоутворення механізм, каталізатора алкілування активний центр, коксу локалізація, динаміка коксу коливальна, малі частинки, властивості фундаментальні фізико-хімічні, підхід термодинамічний.

Коновалов С.В. Образование кокса в карбоний-ионных реакциях углеводородов и его поведение в дезактивированных катализаторах. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – нефтехимия и углехимия. – Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Киев, 2014.

В результате систематического исследования дезактивированных на различную глубину цеолитных катализаторов обнаружена колебательная динамика кокса на образцах пентасильной и морденитовой основы с содержанием кокса до 7,6 % масс. и отсутствие таковой на фожазитовом образце с содержанием кокса 15,6 % масс. Колебательная динамика кокса обусловлена разностью его химических потенциалов на внешней поверхности цеолитных кристаллов в виде то сплошного слоя (дисперсной фазы – максимальный химический потенциал), то малых кластеров (минимальный химический потенциал).

Впервые высказано предположение, что причиной дезактивации цеолитного катализатора алкилирования может быть образование олефинов в процессе реакции в результате возникающей разбалансированности кислотности Бренстеда и Льюиса в активном центре вследствие постоянного движения катионов редкоземельных элементов, либо наращивание внутри больших фожазитовых полостей молекулярной массы изначально образованного протонированием молекулы изобутана карбокатиона C_8 до прекурсоров кокса при длительном удержании активным центром катализатора промежуточных продуктов превращения.

Ключевые слова: цеолиты, дезактивация, коксообразования механизм, катализатора алкилирования активный центр, кокса локализация, динамика кокса колебательная, малые частички, свойства фундаментальные физико-химические, подход термодинамический.

Konovalov S.V. Coke formation in carbonium-ion reactions of hydrocarbons and its behaviour in catalysts deactivated. – A manuscript.

Thesis for a candidate's degree in chemical science on speciality 02.00.13 – petrochemistry and coal chemistry. – Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2014.

Formation of coke is the main reason of zeolite catalysts deactivation in such carbonium-ion processes as cracking of petroleum fractions and alkylation of isoparaffins with olefines. To a lesser extent deactivation with carbonaceous compounds accompanies the aromatization of light paraffins, and even less – the processes of *n*-paraffins isomerization and monoalkylbenzenes disproportionation to benzene and dialkylbenzenes. All this processes are carried out or, as in case of alkylation, are tried to be carried out on catalysts, based on faujasite, mordenite and ZSM-5 zeolites.

New approaches to extending of ideas about coke formation mechanism and behavior of coke in samples deactivated deserve especial attention from the standpoint of preventing, or, at least, slowing of this process.

Therefore, the topic of thesis is urgent. The aim of present thesis was the extending and broadening of ideas about reasons of acid zeolites deactivation and about coke

deposits behavior in samples deactivated for the purpose of development of approaches to stabilizing the activity of zeolite catalysts.

Five catalyst samples, based on ZSM-5, mordenite and faujasite X and Y zeolite types, were synthesized. The acidity of samples were studied using methods of IR-spectroscopy and ammonia temperature-programmed desorption (TPD). Samples 1–3 were deactivated to a different depth in flowing conditions with *n*-hexane, when samples 4–5 in isobutane with isobutene alkylation were studied. The study of coke properties on samples deactivated was carried out using the methods of discrete-successive coke microoxidation (DSCM), of ammonia TPD as well as of differentially-thermal gravimetric analysis (DTGA).

In terms of experimental distributing the products of flowing-circulating and flowing-vacuum alkylation the mechanism of all reaction products formation were given. But all analyzed reaction pathways conduce purely to saturated compounds and cannot explain how coke precursors formed. The assumption was made, that the reason of zeolite catalyst of alkylation deactivation, besides the direct contact of feed butenes with catalyst active sites, may consist in olefins formation in arising incipient imbalance in Bronsted and Lewis acidity in active sites due to the constant movement of rare-earth cations. Such another reason may be the raising of molecular weight of carbocation C₈, firstly formed by protonation of isobutane molecule, to coke precursors, occurring during long-time retention of intermediates on active site of catalyst.

Zeolite catalysts deactivated to a different depth were systematically studied during their ageing. It was revealed the availability of oscillatory coke dynamics on samples, based on ZSM-5 and mordenite, with coke content up to 7.6 wt%. and its absence on faujasite sample with coke content of 15.6 wt%.

The extreme dependence of fundamental physico-chemical properties of substance on its dispersion degree over a wide dimensional range, from smallest clusters to the massive state, was postulated. Herewith the highest chemical potential has a substance in a form of completely formed crystals of minimal size or in a form of largest clusters. This dependence is a scientific basis for finding highly efficient catalysts with optimal particle size of the active nanophase.

New approaches to the treating of oscillatory coke dynamics consist in idea of participating in the alternate movement the cluster as well as dispersion coke phases. Thus, oscillatory behavior of coke is caused by the difference of its chemical potential on the external surface of zeolite crystals in the form of a continuous layer (dispersion phase) and small clusters, which ensures the implementation of oscillations in a wide temperature range.

The conclusion has been made, that it's reasonably to restrict the deactivation of catalysts within such limits when coke formed demonstrates oscillatory dynamics. This provides reaction proceeding in conditions of periodical accelerations and attenuations favoring the extension of the duration of catalyst work before regeneration.

Another conclusion is that such extension for alkylation zeolite catalysts is possible through stabilizing the ensembles of Bronsted and Lewis acid centers in catalyst active sites.

Key words: zeolites, deactivation, mechanism of coke formation, alkylation catalyst active sites, coke localization, oscillatory coke dynamics, small particles, fundamental physico-chemical properties, thermodynamic approach.