

УДК 544.478

СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ЦЕОЛИТОВ ТИПА MFI И УВЕЛИЧЕНИЯ ОБЩЕГО СРОКА СЛУЖБЫ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2013 г. **Г.В. Ечевский,**
Е.Г. Коденев, Г.Н. Носырева

Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск

Введение

Сравнительно низкая стабильность каталитических систем на основе цеолита типа MFI является одним из основных препятствий на пути создания высокоэффективных катализаторов для таких промышленно значимых процессов, как превращение метанола или углеводородных газов C_2-C_4 в ароматические углеводороды [1–3]. Поэтому повышение стабильности работы цеолитных катализаторов является одной из главных задач на пути повышения эффективности этих процессов.

Остановимся на трех, на наш взгляд, наиболее перспективных подходах к решению проблемы повышения стабильности каталитического действия цеолитных катализаторов.

Первый заключается в увеличении длительности межрегенерационного периода (МРП), определяемой скоростью отравления катализатора коксом. Для катализаторов на основе синтезированных по методикам, описанным в [4–7], цеолитов MFI с мольным соотношением SiO_2/Al_2O_3 в интервале 38–200, в реакции синтеза углеводородов из метанола в зависимости от химического состава и способа синтеза длительность МРП колеблется от 50 до 400 ч [8].

Для цеолитов типа Y (FAU), морденит (MOR), а в некоторых случаях и для цеолитов типа ZSM-5 (MFI) известны способы модификации, основанные на различных методах деалюминирования, приводящие к увеличению активности или изменению

селективности действия цеолитных катализаторов [9–20]. Эти способы включают гидротермальную обработку цеолитов водяным паром [10, 11], деалюминирование парами $SiCl_4$ [9, 12], обработку минеральными кислотами [11, 13, 14], комбинированные обработки водяным паром и кислотами [14–16], водяным паром и щелочью [17], водяным паром и растворами солей [18], деалюминирование этилендиаминтетрауксусной кислотой [19, 20]. Во всех случаях получают деалюминированные цеолиты с измененной по сравнению с исходными образцами селективностью действия. Авторы упомянутых работ не исследовали, каким образом деалюминирование влияет на длительность МРП для цеолитов типа MFI.

Для выявления этой зависимости в данной работе нами проведена обработка цеолитов типа MFI с применением большей части перечисленных выше методов деалюминирования и исследована длительность МРП для полученных образцов в сравнении с исходными.

Ранее нами было показано [21], что обратимая дезактивация коксом цеолитов типа MFI определяется количеством активных центров на внешней поверхности цеолитных кристаллов. Основываясь на этом, мы поставили задачу селективно деалюминировать внешнюю поверхность цеолитных кристаллов, не затрагивая при этом активных центров в их объеме. Поскольку внешняя поверхность цеолитных кристаллов в большинстве случаев составляет всего 0,25–5 % от общей поверхности цеолитов, то количество активных центров на внешней поверхности должно составлять примерно такой же процент от общего количества активных центров. Такое селективное деалюминирование должно привести к значительному снижению скорости обратимой де-

Ечевский Г.В. – д-р хим. наук, зав. лаб. Института катализа СО РАН.
Тел.: (383) 330-98-27. E-mail: egv@catalysis.ru

Коденев Е.Г. – мл. науч. сотрудник того же института.
Тел.: (383) 326-96-79. E-mail: kodenev_e@mail.ru

Носырева Г.Н. – мл. науч. сотрудник того же института.
Тел.: (383) 330-98-27

за активации коксом, практически не изменяя общей активности и селективности катализатора.

Известно [22], что при $pH < 3$ связи Al—O в кремнеалюмоокислородном каркасе цеолитов становятся лабильными и появляется возможность их разрыва и выхода атомов алюминия из каркаса. Следовательно, для селективного деалюминирования внешней поверхности кристаллов цеолитов необходимо:

— создать условия для выхода атомов алюминия из каркаса;

— найти комплексообразователь для атомов алюминия с таким размером молекул, при котором они не смогут проникнуть в цеолитные каналы, т.е. больше $6,5 \text{ \AA}$;

— найти способ «залечивания» образующихся при удалении атомов алюминия дефектов, не создав при этом новых активных центров коксообразования.

Сложность задачи еще и в том, что, во-первых, для создания в суспензиях цеолитов с $pH < 3$ нельзя использовать минеральные кислоты, так как они частично деалюминируют объем цеолитных кристаллов, а, во-вторых, комплексообразователь алюминия (или другого изоморфно замещающего кремний элемента) должен быть устойчив в кислой среде.

Второй подход к повышению стабильности каталитического действия цеолитных катализаторов связан с улучшением регенерируемости цеолитных катализаторов за счет изменения свойств отлагающегося кокса. Для этого авторы [23, 24] предлагают модифицировать катализаторы посредством их пропитки соединениями некоторых поливалентных катионов (V, Mg, Cr). Предполагается, что такие катионы катализируют сгорание кокса, снижая тем самым температуру проведения регенерации.

Нами было показано [25], что перечисленные катионы, введенные в цеолит методом пропитки, действительно понижают температуру выгорания кокса, но не за счет каталитического действия. Такой способ введения катионов приводит к увеличению концентрации активных центров коксообразования на внешней поверхности цеолитных кристаллов (уменьшается расстояние между активными центрами), вследствие чего уменьшается степень конденсации образующегося кокса, а значит, снижается температура его выгорания. Однако при этом длительность МРП уменьшается из-за увеличения скорости дезактивации, что, в свою очередь, увеличивает частоту проведения процесса регенерации катализатора, а это нивелирует эффект от снижения температуры регенерации, в результате

общий срок службы катализатора либо не изменяется, либо даже уменьшается.

Как модифицировать поверхность цеолита, чтобы снизить содержание кокса или степень его конденсации? По-видимому, этого можно достичь, изменив удельную активность центров коксообразования, расположенных на внешней поверхности кристаллов цеолитов MFI. Как было показано нами [21], в цеолитах MFI нет специфических центров, ведущих реакции коксообразования; кокс образуется на всех активных центрах, включающих атомы алюминия на внешней поверхности кристаллов, т.е. там, где отсутствуют стерические ограничения. Удельную активность кислотных центров можно изменить с помощью ионного обмена. Таким образом, чтобы изменить удельную активность центров коксообразования, необходимо провести структурно-селективный ионный обмен на внешней поверхности кристаллов. Известно, что при ионном обмене протонов на поливалентные катионы кислотность активных центров уменьшается. Модификация цеолитов путем ионного обмена с целью изменения их кислотных свойств широко используется, например, при проведении ионного обмена цеолитов типа Y (особенно катализаторов крекинга) в присутствии редкоземельных элементов (РЗЭ) [26, 27]. При этом ионный обмен проходит по всему объему цеолитных кристаллов. Известен ионный обмен катионов натрия на катионы РЗЭ в цеолитах типа MFI [28]; его проводят при повышенных температурах (до $250 \text{ }^\circ\text{C}$, в автоклавах) и давлениях в 2—3 ступени с промежуточной промывкой водой. Во всех случаях катионы РЗЭ при обмене и последующем прокаливании дестабилизируют структуру и снижают каталитическую активность и стабильность цеолитов [29].

Для структурно-селективного ионного обмена мы подбирали такие поливалентные катионы, которые в водном растворе образуют вокруг себя сольватную оболочку, препятствующую проникновению катионов в объем цеолитных кристаллов. Ионный обмен проводили в мягких условиях при низких температурах и атмосферном давлении. Перед проведением структурно-селективного обмена цеолит переводили в H-форму. В этих условиях обмен на поливалентные катионы происходит преимущественно на внешней поверхности кристаллов цеолитов (весь объем цеолита остается в H-форме). Такой структурно-селективный ионный обмен может привести к значительному повышению каталитической стабильности.

Третий подход имеет целью замедлить процесс необратимой дезактивации цеолитных катализаторов, обусловленной действием повышенных температур, путем подбора типа реактора, обеспечивающего оптимальный температурный режим.

Ранее нами было показано [25], что скорость обратимой дезактивации цеолитов коксом зависит только от максимальной температуры в зоне реакции и не зависит от типа используемого реактора; в процессе конверсии метанола в углеводороды скорость обратимой дезактивации цеолита коксом минимальна в области температур $375 < t_{\text{макс}} < 410$ °С.

Если процесс организовать так, чтобы максимальная температура в зоне реакции соответствовала указанному интервалу, то длительность межрегенерационного пробега при прочих равных условиях возрастет до максимально возможного, отвечающего потенциальному ресурсу цеолитного катализатора.

В данной работе выполнена экспериментальная проверка рассмотренных подходов, направленных на повышение стабильности каталитического действия цеолитов типа MF1 и продление срока службы катализаторов на их основе.

Экспериментальная часть

Исследования проводились на образцах катализатора типа MF1, синтезированных по традиционным методикам [4–7] как с использованием в качестве темплатов бутанола, ионов тетрабутиламмония и тетрапропиламмония, так и без темплата.

Для некоторых образцов цеолитов проведено деалюминирование:

- путем гидротермальной обработки цеолитов водяным паром по методике, описанной в [10, 11];
- парами SiCl_4 по методике [9];
- путем обработки соляной кислотой по методике [14];
- деалюминирование этилендиаминтетрауксусной кислотой по методике [19].

Селективное деалюминирование внешней поверхности проводилось 0,2 М растворами циклогександикарбоновой, ортофталевой, сульфосалициловой кислот при температуре 90 °С.

Кроме того приготовлены образцы, модифицированные путем обмена при 90 °С ионами Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , La^{3+} , Eu^{3+} и смеси редкоземельных металлов. Концентрация растворов составляла 0,2 М.

Устойчивость цеолитов к закоксуванию оценивали в реакции превращения метанола в углеводо-

роды при атмосферном давлении в интервале температур от 375 до 410 °С. Объемная скорость подачи составляла 2 ч^{-1} по жидкому метанолу. Процесс проводили в реакторах внутренним диаметром 15 мм двух типов с неподвижным слоем катализатора:

- реактор, приближенный к адиабатическому, с электрообогревом стенок;
- трубчатый реактор с масляной рубашкой для обогрева и теплосъема.

Температуру по длине слоя катализатора систематически определяли автоматически движущейся термопарой. Загрузка катализатора составляла 4 г.

Для регенерации катализатора в реактор подавали поток воздуха. С помощью термопары контролировали температуру в перемещающемся в ходе регенерации узком слое выгорания кокса.

Длительность МРП характеризовали временем работы катализатора от начала пуска метанола до снижения степени его превращения до 98,5 %.

Мольное соотношение Si/элемент на внешней поверхности кристаллов исследуемых образцов определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на ультравысоковакуумном электронном спектрометре VG ESCA—3 с использованием излучения AlK_{α} ($E_{\text{hv}} = 1486,6$ эВ). Порошкообразные образцы закрепляли на держателе с помощью двухсторонней липкой ленты. После вакуумирования до давления 10^{-8} торр регистрировали обзорные спектры поверхности исследуемых образцов в интервале энергий связи от нуля до 1000 эВ, а затем — спектральные районы Al 2p, Si 2p, C 1s, O 1s. Калибровку положения линий осуществляли относительно пика Si 2p, энергия связи которого составляет 103,5 эВ. Методика дает возможность определить соотношение Si/Al на поверхности исследуемых образцов (толщина исследуемого слоя менее 20 Å).

Термический анализ закоксованных образцов проводили на дериватографе Q-1500Д в динамическом режиме. Условия съемок: скорость нагрева 10 °С/мин, тигли платиновые, в атмосфере воздуха.

Результаты и их обсуждение

1. Повышение стабильности каталитического действия цеолитов путем деалюминирования

В табл. 1 приведены результаты испытания модифицированных различными способами образцов цеолитов в реакции превращения метанола. Из них

Таблица 1

Влияние условий проведения деалюминирования цеолитного каркаса на мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите, длительность МРП цеолита и содержание АУ в продуктах превращения метанола

Органическое вещество, использованное в синтезе цеолита	Способ обработки			$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, моль/моль		Длительность МРП, ч		Содержание АУ в продуктах, мас. %	
	Реагент	t , °C	Время, ч	Исходный цеолит	После обработки	Исходный цеолит	После обработки	Исходный цеолит	После обработки
Тетрабутил-аммоний бромистый (ТВАВr)	ЭДТА* быстрое добавление	100	20	90	108	195	205	54,5	46,8
	ЭДТА* медленное добавление	100	24	90	125	195	250	54,5	43,6
		100	24	70	102	400	460	52,0	42,1
	Водяной пар, затем ЭДТА* медленное добавление	570–600	1,5	90	137	195	235	54,5	39,5
		100	16						
Водяной пар	570–600	1,5	70	110	400	480	52,0	40,7	
Бутанол	Водяной пар	То же	1,5	80	95	260	310	56,7	45,0
Без органики	Водяной пар	То же	1,5	38	62	50	85	70,8	52,1
Тетрабутил-аммоний бромистый (ТВАВr)	HCl, разбавление 1 : 4	100	5	90	97	195	210	54,5	47,2
		100	5	78	84	300	350	50,8	43,5
	Пары SiCl_4	500–550	5	55	92	220	240	58,2	42,1
Без органики	Пары SiCl_4	500–550	5	38	110	50	80	70,8	44,5

* ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота.

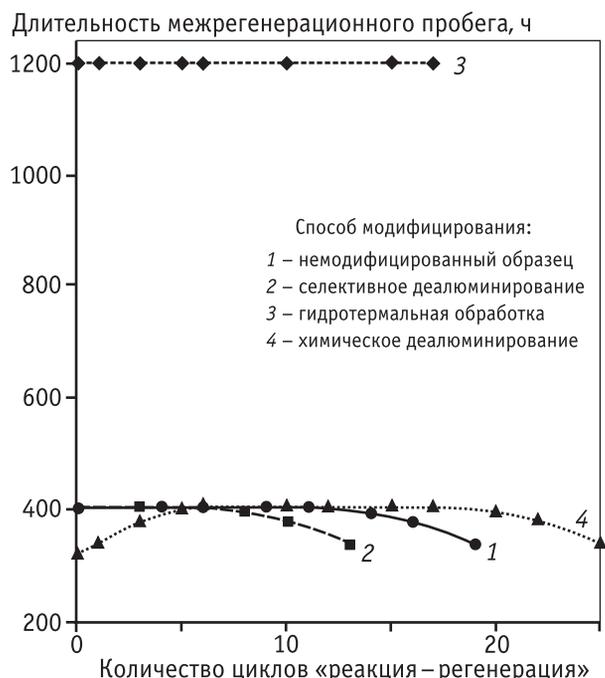
следует, что использованные методы обработки не оказывают существенного влияния на стабильность образцов: длительность МРП возрастает незначительно (в 1,1–1,3 раза). При этом заметно изменяется селективность их действия — выход ароматических углеводородов (АУ) снижается после обработки. Эти способы приводят к объемному деалюминированию цеолитов (что видно из данных химического анализа).

Таким образом, опробованные способы деалюминирования не дают возможности управлять длительностью МРП, не изменяя при этом свойств приготовленных катализаторов, тогда как наша цель — увеличить длительность межрегенерационного каталитического цикла для катализаторов на осно-

ве цеолитов типа MFI без изменения селективности их действия.

Все приведенные в табл. 1 способы снижения скорости дезактивации цеолитов MFI коксом сводятся, в конечном счете, либо к термopаровой обработке, либо к химическому деалюминированию. И тот, и другой способ деалюминирования незначительно увеличивает каталитическую стабильность (МРП) цеолитов, однако при этом значительно уменьшается выход ароматических углеводородов, что зачастую нежелательно.

При химическом деалюминировании, как и при термopаровой обработке, уменьшая скорость дезактивации цеолита коксом, образец выходит на такой уровень стабильности, который достигается на ис-



Изменение общего срока службы катализатора в процессе конверсии метанола в углеводороды в зависимости от способа стабилизации

ходном катализаторе через несколько циклов «реакция — регенерация» (РР), при этом теряется довольно значительная часть общего ресурса работы катализатора (см. рисунок).

Далее были проведены работы по селективному dealюминированию внешней поверхности кристаллов. Из большого числа хелатирующих агентов нами были выбраны два класса соединений: сульфокислоты и органические дикарбоновые кислоты. Во-первых, и те и другие являются сильными кислотами и хорошо растворимы в воде. Во-вторых, среди них имеются вещества, размер молекул которых не позволяет им пройти вглубь цеолитных каналов.

Дефекты структуры, возникающие после удаления алюминия (или другого элемента) с использованием хелатирующих агентов, «залечивали» путем термической обработки в парах воды.

Экспериментально определены мягкие условия обработки, при которых:

- хелатные комплексы разрушаются;
- атомы алюминия образуют неактивную фазу оксида алюминия;
- в каркасе на месте вышедших атомов алюминия образуются гнезда силанольных ОН-групп, практически неактивных в коксообразовании;

— объем цеолитных кристаллов не подвергается dealюминированию.

Разработанный метод селективного dealюминирования внешней поверхности не затрагивает активных центров в объеме кристаллов, на что указывает практически одинаковое соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в исходном и обработанном образцах цеолитов, и приводит к значительному увеличению длительности межрегенерационного пробега (табл. 2 и рисунок). При этом общее количество циклов «реакция — регенерация», которые выдерживает цеолитный катализатор до полной необратимой дезактивации, остается без изменений, так как практически не изменяется суммарная концентрация атомов алюминия (активных центров) в объеме цеолитных кристаллов. В результате время жизни (общего срока службы) катализатора увеличивается в 3—5 раз.

2. Повышение стабильности каталитического действия цеолитов методом структурно-селективного ионного обмена

В табл. 3 приведены значения мольного соотношения $\text{Si}/\text{элемент}$ в модифицированных цеолитах и результаты их испытаний на стабильность в конверсии метанола. Видно, что введение трехвалентных катионов Al, Fe, Cr, а также редкоземельных элементов (за исключением церия) приводит к значительному повышению каталитической стабильности.

Результаты исследования катализаторов методом РФЭС подтверждают, что разработанный нами метод обеспечивает протекание ионного обмена только на внешней поверхности кристаллов цеолитов типа MFI, не затрагивая объем, т.е. является структурно-селективным.

Исследования с использованием аргоновой пушки для бомбардировки образцов цеолитов с целью их травления и определения концентрации элементов по глубине кристаллов показали, что РЗЭ, Al, Fe и Cr, вводимые предлагаемым способом, практически отсутствуют в катализаторах уже на глубине 10—20 Å.

Активные центры, образованные с участием введенных катионов, имеют меньшую удельную активность в коксообразовании. Поэтому, как и ожидалось, модифицирование активных центров структурно-селективным ионным обменом приводит к увеличению МРП вследствие снижения количества образующегося на цеолитах кокса, а также степени

Таблица 2

Влияние условий проведения селективного dealюминирования внешней поверхности кристаллов цеолитов на длительность МРП цеолита

№ п/п	Органическое вещество, использованное в синтезе	Способ обработки			SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , моль/моль		Длительность МРП, ч		
		Реагент	t, °C	Время, ч	Исходный цеолит	После обработки	Исходный цеолит	После обработки	
1	ТВАВr	ССК	100	4	90	90	195	250	
2	ТВАВr	ССК	100	10	90	91	195	350	
3	ТВАВr	ССК	100	20	90	91	195	410	
4	ТВАВr	ЦГДКК	100	15	78	78	300	650	
5	ТВАВr	ССК	100	16	70	71	400	1500	
6	ТВАВr	НСК	100	15	70	72	400	2000	
7	ТВАВr	ССК	100	14	85	84	650	2200	
8	Без орг.	ССК	100	10	38	39	50	150	
9	Бутанол	НСК	100	20	50	50	140	450	
10	Бутанол	ССК	100	16	64	65	180	700	
11	Бутанол	ССК	100	15	80	80	260	1300	
12	ТРАОН	ЦГДКК	100	15	200	200	280	570	
13	ТРАОН	ОФК	100	12	200	203	280	850	
14	ТРАОН	НСК	100	15	200	201	280	1200	
15	ТРАОН	ССК	100	14	135	135	420	1600	
16	Бутанол	ССК	90	16	64	64	180	650	
17	Бутанол	ССК	85	16	64	64	180	500	
18	По примеру 15	После проведения одного цикла РР						1600	1600
19	То же	После проведения пяти циклов РР						1600	1600

Примечание. ССК – сульфосалициловая кислота, ЦГДКК – циклогександикарбоновая кислота, НСК – нафталинсульфоновая кислота, ОФК – ортофталевая кислота, ТРАОН – тетрапропиламмоний гидроксид.

его конденсации, что выражается в снижении температуры его выгорания ($t_{\text{ДТА}}$), определенной с помощью дифференциального термического анализа. Данные ДТА приведены в табл. 4.

Таким образом, модифицирование центров коообразования с помощью структурно-селективного ионного обмена позволяет не только значительно увеличить длительность МРП, но и снизить температуру и длительность регенерации, управляя свойствами отлагающегося на цеолите кокса.

3. Увеличение срока службы катализаторов путем оптимизации температурного режима работы катализатора

В табл. 5 приведены результаты термического анализа закоксованного цеолита типа MFI с сили-

катным модулем 80, синтезированного на основе бутанола, а также показатели температурного режима процесса конверсии метанола на этом цеолите в случае использования трубчатого и адиабатического реакторов.

Из данных таблицы следует, что при одинаковой максимальной температуре реакции ($t_{\text{макс}}$) температура входа сырья в слой катализатора ($t_{\text{входа}}$) при использовании трубчатого реактора во всех случаях ниже, чем в адиабатическом реакторе.

В результате в трубчатом реакторе на катализаторе накапливается меньшее количество кокса, он имеет менее конденсированную структуру. Это приводит к уменьшению температуры и времени регенерации катализатора и снижению в целом степени dealюминирования цеолита.

Таблица 3

Влияние условий проведения структурно-селективного ионного обмена на длительность МРП цеолита

№ п/п	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , моль/моль	Способ обработки				Si/элемент, моль/моль	Длительность МРП, ч		
		Реагент	Концентрация, г/л	t, °C	Время, ч		Исходный цеолит	После обработки	
1	70	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	3,0	60	1,5	40	500	1100	
2	80	Al(CH ₃ COO) ₃	3,0	60	1,0	42	600	1300	
3	80	Fe(NO ₃) ₃	3,0	60	3,0	45	600	1700	
4	80	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	3,0	60	2,0	40	600	3000	
5	75	Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	3,0	60	1,5	40	450	3300	
6	75	Промышленный раствор РЗЭ	3,0	60	2,0	Не определялось	450	3000	
7	40	То же	3,0	60	2,0	–	50	130	
8	80	То же	3,0	60	1,0	–	600	2000	
9	80	То же	6,0	60	2,0	–	600	2400	
10	80	То же	1,5	60	1,0	–	600	1100	
11	80	Промышленный раствор РЗЭ	0,5	60	2,0	–	600	700	
12	80	То же	3,0	20	3,0	–	600	900	
13	80	То же	3,0	90	1,0	–	600	2100	
14	80	То же	3,0	100	1,0	–	600	2000	
15		Цеолит по примеру 1, регенерация при 530 °C, 2 ч						1100	1100
16		Цеолит по примеру 2, одна регенерация при 530 °C, 2 ч						1300	1300
17		Цеолит по примеру 3, три регенерации при 530 °C, 2 ч						1700	1700

Таблица 4

Результаты термического анализа кокса, отложившегося на цеолитах, – исходном и модифицированных методом структурно-селективного ионного обмена

Образец	Длительность МРП, ч	Количество кокса, мас. %	t _{ДТА} , °C
Исходный цеолит	600	7,5	525
Модифицирован Fe ³⁺	1700	5,0	475
Модифицирован La ³⁺	3000	5,8	515

Заключение

Суммируя результаты исследования обратимой и необратимой дезактивации цеолитов MF1 и путей ее замедления, можно резюмировать следующее.

Известные способы гидротермального и химического dealюминирования цеолитов MF1 не явля-

Таблица 5

Показатели температурного режима конверсии метанола в трубчатом и адиабатическом реакторах и результаты термического анализа отложившегося на катализаторе кокса

Тип реактора	t _{макс} , °C	t _{входа} , °C	Количество кокса, мас. %	t _{ДТА} , °C
Трубчатый	380	330	2,2	470
Адиабатический	380	365	2,4	530
Трубчатый	420	360	3,0	520
Адиабатический	420	405	8,6	570
Трубчатый	460	410	7,0	550
Адиабатический	460	445	14,3	580
Трубчатый	490	425	15,8	555
Адиабатический	490	475	25,4	590

ются оптимальными для снижения скорости обратимой дезактивации коксом, так как значительно сокращают общий срок службы катализатора (с учетом регенераций), увеличивая степень/скорость его необратимой дезактивации.

Замедлить процесс необратимой дезактивации цеолитов MFI возможно:

— уменьшив скорость обратимой дезактивации цеолитов коксом за счет свойств самого цеолита, что приводит к увеличению длительности межрегенерационного периода работы катализатора и, соответственно, к более редкому проведению регенераций;

— смягчив режим регенерации за счет управления свойствами и структурой отлагающегося на цеолите кокса;

— увеличив длительность межрегенерационного периода за счет технологических параметров проведения процесса.

Проведение каталитического процесса в оптимальном температурном интервале, в котором скорость обратимой дезактивации цеолита коксом минимальна, дает возможность при прочих равных условиях максимально использовать потенциальный ресурс цеолитного катализатора.

Использование трубчатого реактора в случае экзотермических процессов при прочих равных условиях приводит к накоплению на цеолитном катализаторе меньшего количества кокса, менее конденсированной структуры по сравнению с адиабатическим реактором. Это дает возможность снизить температуру регенерации катализатора и уменьшить ее длительность, что, в свою очередь, замедлит необратимую дезактивацию цеолита.

Разработанные способы модификации поверхности цеолитов позволяют снизить скорость обратимой дезактивации коксом, не затрагивая при этом суммарной активности катализатора, что в целом увеличивает срок службы цеолитного катализатора. Так, например, в процессе конверсии метанола в углеводороды суммарный срок службы катализатора на основе цеолита MFI может быть увеличен в 3—4 раза без изменения активности и селективности последнего.

Литература

1. *Guisnet. M.J.* Mol. Catal. A: Chem., 182—183 (2002). P. 367.
2. *Schultz H.* Catalysis. Today, 154, Iss. 3—4 (2010). P. 183—194.
3. *Hagen A., Roessner F.* Catal. Rev. Sci. Eng., 42(4) (2000). P. 403—437.
4. Patent US 3.709.979 (1970). Crystalline ZSM-11 / Chu P., Woodbury N.J., 1972.
5. Патент ФРГ 2.643.929, 1977.
6. Патент Великобритании 1.567.948, 1980.
7. А.С. 1111418 (СССР), (1984).
8. *Ione K.G., Echevskii G.V., Nosyreva G.N.* J. Catal. 1984. Vol. 85. P. 287.
9. *Beyer H.K., Belenykaja I.M.* Catalysis by Zeolites. Amsterdam — Oxford — N.Y. 1980. P. 203—210.
10. *Mc Daniel C.V., Maher P.K.* Conf. Mol. Sieves 1967, Soc. of Chem. Ind. — London, Monogr. 186. 1968; US Patent 3.293.192, 1966.
11. *Dwyer J., Fitch F.R., Machado F., Qin G., Smith S.M., Vickerman J.C.* J.C.S. Chem. Comm. 1981. P. 422.
12. *Klinovski J., Thomas J.M., Anderson M.W., Fyve C.A., Gobbi G.C.* Zeolites. 1983. Vol. 3. № 5.
13. *Беленькая И.М., Дубинин М.М., Кристофори И.И.* Изв. АН СССР, сер. хим. 1967. С. 2164.
14. *Dwyer J., Fitch F.R., Qin G., Vickerman J.C.* J. Phys. Chem. 1982. Vol. 86. P. 4574.
15. *Scherzer J.* J. Catal. 1978. Vol. 54. P. 285.
16. *Kranch W.L., Ma Y.H., Sand L.B., Weiss A.H., Zwiebel I.* Adv. Chem. Ser. 1970. Vol. 101. P. 502.
17. *Kerr G.T.* J. Phys. Chem. 1967. Vol. 71. P. 4155.
18. *Breck D.W., Skeels G.W.* Proc. 6th Intern. Congr. on Catalysis. London, 1976. Vol. 2. P. 645.
19. *Kerr G.T.* J. Phys. Chem. 1968. Vol. 72. P. 2594.
20. *Kerr G.T., Miale J.M., Mikovsky.* US Patent 3.493.519. 1970.
21. *Echevsky G.V., Ayupov A.B., Paukshtis E.A., O'Rear D.J., Kibby C.L.* Coke deactivation of acid sites on ZSM-5 zeolite. 9-th International Symposium on Catalyst Deactivation, Lexington, Kentucky, USA, 2001, 8 pages.
22. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 780 с.
23. *Pine L.A.* (Exxon Research and Engineering). U.S. Patent 4,148,750 (Cl. 252.416; BolJ29/38) 10 Apr. 1979.
24. *Pennline H.W., Pollack S.S.* Deactivation and regeneration of a promoted transition-metal-zeolite catalyst. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 25. P. 11—14.
25. *Ечевский Г.В.* Закономерности коксообразования на цеолитах в реакциях синтеза и превращения углеводородов. Создание стабильного катализатора. Дис. ... д-ра хим. наук. 1996 г.
26. Патент США 3.677.698, 1972.
27. Патент США 4.459.271, 1984.
28. *Волков В.Ю., Калико М.А., Липкинд Б.А., Задымов В.В.* // Химия и технология топлив и масел. 1982. № 6. С. 8—10.
29. *Волков В.Ю., Калико М.А.* Сб. научных трудов ВНИИ по переработке нефти. 1986. № 50. С. 96—100.