

УДК 544.47
AGRIS P33

<https://doi.org/10.33619/2414-2948/86/02>

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ СМЕШЕННОГО ЦЕОЛИТА MFI-MORD В УСЛОВИЯХ МИКРОСТРУКТУРИРОВАННОГО РЕАКТОРА В РЕАКЦИИ ТРАНСФОРМАЦИИ МЕТАНОЛА В УГЛЕВОДОРОДЫ

©*Михайлов С. П.*, ORCID: 0000-0002-4545-2006, SPIN-код: 4383-5846,
Тверской государственный университет, г. Тверь, Россия, stefan.oblivion@mail.ru

©*Бровко Р. В.*, ORCID: 0000-0001-9945-566X, SPIN-код: 1638-1220,
Тверской государственный технический университет,
г. Тверь, Россия, Россия, romanvictorovich69@mail.ru

©*Лакина Н. В.*, ORCID: 0000-0002-7293-8781, SPIN-код: 3871-7341, канд. хим. наук,
Тверской государственный технический университет, г. Тверь, Россия, lakina@yandex.ru

©*Долуда В. Ю.*, ORCID: 0000-0002-2865-9945, SPIN-код: 8836-6137, д-р хим. наук,
Тверской государственный технический университет, г. Тверь, Россия, doludav@yandex.ru

MIXED MFI-MORD ZEOLITE REACTIVATION STUDY IN MICRO STRUCTURED REACTOR IN METHANOL TO HYDROCARBONS TRANSFORMATION REACTION

©*Mikhailov S.*, ORCID: 0000-0002-4545-2006, SPIN-code: 4383-5846,
Tver State University, Tver, Russia, stefan.oblivion@mail.ru

©*Brovko R.*, ORCID: 0000-0001-9945-566X, SPIN-code: 1638-1220, Tver State Technical
University, Tver, Russia, romanvictorovich69@mail.ru

©*Lakina N.*, ORCID: 0000-0002-7293-8781, SPIN-code: 3871-7341, Ph.D., Tver State Technical
Technology, Tver, Russia, Russia, lakina@yandex.ru

©*Doluda V.*, ORCID: 0000-0002-2865-9945, SPIN-code: 8836-6137, Dr. habil.,
Tver State Technical University, Tver, Russia, doludav@yandex.ru

Аннотация. Восстановление активности каталитических систем является важной научно-технической задачей. На сегодняшний день разработано большое количество методов регенерации катализаторов включая: обработку ультразвуком, кислотами, щелочами, водородом, воздухом и т.п. Однако для определения необходимых технологических параметров необходимо проведение экспериментов. Катализаторы трансформации метанола в углеводороды характеризуются значительной склонностью к потери своей активности в процессе функционирования. Основным методом восстановления их активности является окисление в токе воздуха, однако при этом возможно восстановление различного количества кислотных центров, как в результате сохранения некоторого количества остаточного углерода, так и в результате термической деструкции кислотных центров. В связи с чем определение оптимальных режимов термоокисления цеолита позволяет обеспечить максимальную остаточную активность регенерируемого катализатора. В статье приводятся результаты изучения восстановления активности цеолита MFI-MORD методом термопрограммируемого окисления при скорости нагрева образцов 5°C/мин, 10°C/мин, 20°C/мин. Нагревание при 5°C/мин приводит к восстановлению минимального количества кислотных центров, а также минимальному значению остаточной активности трансформации метанола в углеводороды 0,121 кг(Ув)/(кг(Кат)×ч). Увеличение скорости нагрева до 10°C/мин приводит к восстановлению максимального количества активных центров и достижению максимальной остаточной активности 0,21 кг(Ув)/(кг(Кат)×ч). А увеличение скорости нагрева до 20°C/мин приводит к снижению количество кислотных центров и уменьшению остаточной

каталитической активности 0,142 кг(Ув)/(кг(Кат)×ч). Уменьшение количества кислотных центров и остаточной активности при наибольшей скорости нагрева образца может быть связано с термической деструкцией активных центров при быстром нагреве.

Abstract. Restoring the activity of catalytic systems is an important scientific and technical problem. To date, a large number of catalyst regeneration methods have been developed, including: treatment with ultrasound, acids, alkalis, hydrogen, air, etc. However, to determine the necessary technological parameters, it is necessary to conduct experiments. Catalysts for the transformation of methanol into hydrocarbons are characterized by a significant tendency to lose their activity during operation. The main method for restoring their activity is oxidation in an air stream, however, it is possible to restore a different number of acid sites, both as a result of the retention of a certain amount of residual carbon, and as a result of thermal destruction of acid sites. In this connection, the determination of the optimal modes of zeolite thermal oxidation makes it possible to ensure the maximum residual activity of the regenerated catalyst. The article presents the results of studying the activity recovery of the MFI-MORD zeolite by the method of temperature-programmed oxidation at a sample heating rate of 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min. Heating at 5°C/min leads to the recovery of the minimum number of acid sites, as well as the minimum value of the residual activity of the transformation of methanol into hydrocarbons of 0.121 kg(Hc)/(kg(Cat)×h). Increasing the heating rate to 10°C/min leads to the restoration of the maximum number of active centers and the achievement of a maximum residual activity of 0.21 kg(Hc)/(kg(Cat)×h). And an increase in the heating rate to 20°C/min leads to a decrease in the number of acid sites and a decrease in the residual catalytic activity of 0.142 kg(Hc)/(kg(Cat)×h). The decrease in the number of acid sites and residual activity at the highest heating rate of the sample may be due to the thermal destruction of active sites during rapid heating.

Ключевые слова: цеолиты, восстановление, углеводороды, катализаторы.

Keywords: zeolites, reduction, hydrocarbons, catalysts.

Введение

Науглероживание поверхности катализаторов[1–3] в процессе функционирования является одной из причин потери их активности в таких процессах как пиролиз и крекинг углеводородов нефти, каталитический синтез углеводородов методом Фишера-Тропша и каталитической трансформации спиртов в углеводороды[4–6]. При этом методы регенерации катализаторов оказывают существенное влияние на восстановление активности и обеспечения их дальнейшей стабильной работы[7–9]. Термическое окисление является наиболее распространенным методом удаления углеродного остатка, способным практически полностью его удалить с поверхности неорганических катализаторов[10–12]. Однако, использование необоснованных режимов проведения реакций может способствовать необратимой потере активности в результате структурной деструкции активных центров катализатора. Таким образом, определение режимов окислительного восстановления активности катализаторов является важно научно-технической задачей, требующей всестороннего изучения.

Материалы и методы

Изучение окисления углеродных отложений на исследуемых катализаторах проводилось методом термоокисления с использованием анализатора AutoChem HP. При проведении

эксперимента образец катализатора помещался в кювету и продувался азотом при температуре 105°C в течение часа. После чего проводился нагрев образца до 1000°C в токе кислорода в азоте с регистрацией кривой образования диоксида углерода, образующиеся пары воды улавливались ловушкой с жидким азотом.

Определение остаточного содержания кислотных центров производилось с методом термопрограммируемой десорбции аммиака с использованием анализатора AutoChem HP. Для чего в кварцевую кювету вносилось 0.3 г цеолита, через который продувался гелий со скоростью 10 мл/мин, при этом кювета нагревалась до 800°C и выдерживалась при заданной температуре в течение часа. В последствии производилось замена гелия на 10 мас.% аммиака в гелии и исследуемый катализатор выдерживался в течение часа смеси аммиака в гелии. Затем проводилось переключение потока газа на гелий и производилась запись, во время которой кювета нагревалась до 800°C.

Проведение процесса каталитической трансформации метанола в углеводороды проводилось с использованием установки с инсталлированным микрореактором. Масса катализатора в реакторе составляла 0.2 г, скорость подачи метанола 0.5 г (MeOH)/(г(Кат)*ч), температура проведения процесса 350°C.

Результаты и обсуждение

При проведении термоокисления образцов цеолитов MFI-MORD наблюдается образование двух пиков (Рисунок 1) с максимумами при 500°C и 650°C. Пик с максимумом 500°C может быть отнесен к адсорбированным полиароматическим углеводородам, а пик с максимумом 650°C может быть отнесен к графитизированным формам углерода. Увеличение скорости нагревания (Рисунок 1) с 5 до 20 °C/мин способствует значительному увеличению количества удаленного углерода с поверхности цеолита MFI-MORD.

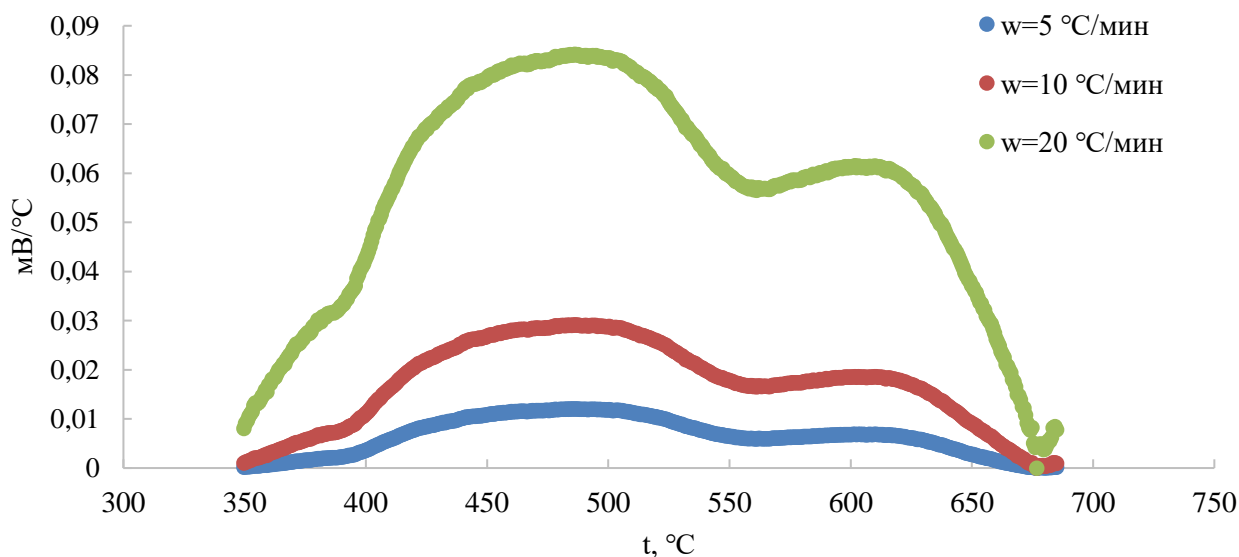


Рисунок 1. Результаты термопрограммируемого окисления образцов цеолитов после реакции каталитической трансформации метанола в углеводороды при различной скорости нагревания катализатора MFI-MORD

Определение остаточного количества кислотных центров (Рисунок 2) показывает, что нагревание при 5°C/мин приводит к восстановлению минимального количества кислотных центров.

Увеличение скорости нагрева до 10°C/мин приводит к восстановлению максимального количества активных центров, в то время как при 20°C/мин количество кислотных центров снижается, вероятно в результате вторичных процессов распада.

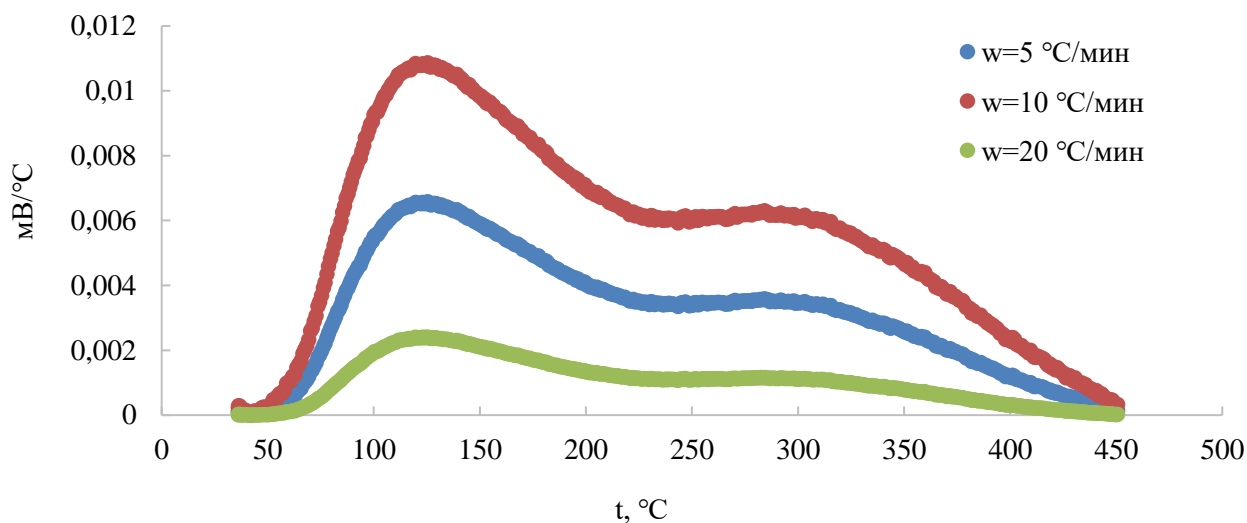


Рисунок 2. Результаты термопрограммируемой десорбции аммиака после восстановления активности при различной скорости нагрева катализатора MFI-MORD

Определение остаточной активности цеолитов после термопрограммируемого окисления (Рисунок 3) показывает, что при скорости нагрева 5 °С/мин остаточная активность составляет 0,121 кг(УВ)/(кг(Кат)*ч), в то время как при скорости нагрева 10 °С/мин остаточная активность достигает 0,21 кг(УВ)/(кг(Кат)*ч), а при скорости нагрева 20 °С/мин остаточная активность снижается до 0,142 кг(УВ)/(кг(Кат)*ч).

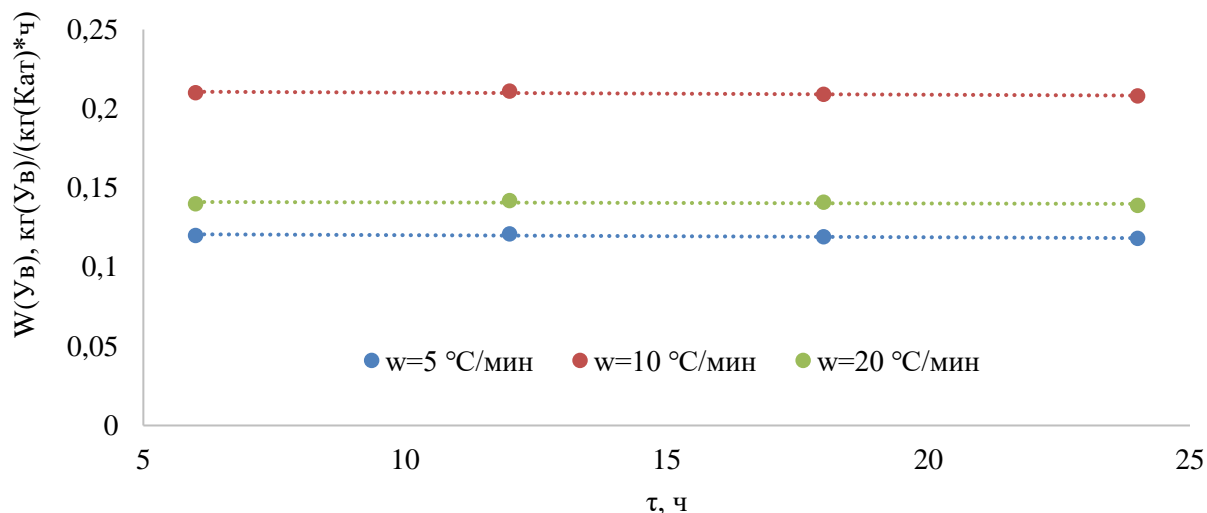


Рисунок 3. Остаточная активность образцов катализаторов после восстановления активности цеолита MFI-MORD

Заключение

Проведено изучение восстановления активности цеолита MFI-MORD методом термопрограммируемого окисления при скорости нагрева образцов 5 °С/мин, 10 °С/мин, 20 °С/мин. Нагревание при 5°C/мин приводит к восстановлению минимального количества кислотных центров, а также минимальному значению остаточной активности трансформации

метанола в углеводороды 0,121 кг(УВ)/(кг(Кат)*ч). Увеличение скорости нагрева до 10°C/мин приводит к восстановлению максимального количества активных центров и достижению максимальной остаточной активности 0,21 кг(УВ)/(кг(Кат)*ч). А увеличение скорости нагрева до 20°C/мин приводит к снижению количество кислотных центров и уменьшению остаточной каталитической активности 0,142 кг(УВ)/(кг(Кат)*ч).

Исследование выполнено в рамках проекта МД-903.2021.4.

Список литературы:

1. Huang M., Yasumura S., Li L., Toyao T., Maeno Z., Shimizu K. I. High-loading Ga-exchanged MFI zeolites as selective and coke-resistant catalysts for nonoxidative ethane dehydrogenation // *Catalysis Science & Technology*. 2022. V. 12. №3. P. 986-995. <https://doi.org/10.1039/D1CY01799C>
2. Emdadi L., Mahoney L., Lee I. C., Leff A. C., Wu W., Liu D., Tran D. T. Assessment of coke deposits on lamellar metal-modified MFI zeolites in ethylene transformation to aromatic liquids // *Applied Catalysis A: General*. 2020. V. 595. P. 117510. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117510>
3. Bazyari A., Khodadadi A. A., Hosseinpour N., Mortazavi Y. Effects of steaming-made changes in physicochemical properties of Y-zeolite on cracking of bulky 1, 3, 5-triisopropylbenzene and coke formation // *Fuel processing technology*. 2009. V. 90. №10. P. 1226-1233. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.06.002>
4. Zhang Y. S., Owen R. E., Shearing P. R., Maskell W. C., Brett D. J., Manos G. A study of coke formed by heavy oil volatilization/decomposition on Y-zeolite // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2019. V. 141. P. 104630. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104630>
5. Vela F. J., Palos R., García J. R., Sedran U., Bilbao J., Arandes J. M., Gutiérrez A. Enhancing the performance of a PtPd/HY catalyst for HDPE/VGO hydrocracking through zeolite desilication // *Fuel*. 2022. V. 329. P. 125392. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125392>
6. Chen Z., Zhang X., Yang F., Peng H., Zhang X., Zhu S., Che L. Deactivation of a Y-zeolite based catalyst with coke evolution during the catalytic pyrolysis of polyethylene for fuel oil // *Applied Catalysis A: General*. 2021. V. 609. P. 117873. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117873>
7. Guerra P., Zaker A., Duan P., Maag A. R., Tompsett G. A., Brown A. B., Timko M. T. Analysis of coke formed during zeolite-catalyzed supercritical dodecane cracking: Effect of supercritical water // *Applied Catalysis A: General*. 2020. V. 590. P. 117330. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117330>
8. Díaz M., Epelde E., Valecillos J., Izaddoust S., Aguayo A. T., Bilbao J. Coke deactivation and regeneration of HZSM-5 zeolite catalysts in the oligomerization of 1-butene // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021. V. 291. P. 120076. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120076>
9. Xian X., He M., Gao Y., Bi Y., Chu Y., Chen J., Zhao S. Acidity tuning of HZSM-5 zeolite by neutralization titration for coke inhibition in supercritical catalytic cracking of n-dodecane // *Applied Catalysis A: General*. 2021. V. 623. P. 118278. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118278>
10. Mohamed H. O., Parsapur R. K., Hita I., Cerrillo J. L., Ramírez A., Huang K. W., Castaño P. Stable and reusable hierarchical ZSM-5 zeolite with superior performance for olefin oligomerization when partially coked // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2022. P. 121582. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121582>
11. Ma Z., Hou X., Chen B., Zhao L., Yuan E., Cui T. Experiment and modeling of coke formation and catalyst deactivation in n-heptane catalytic cracking over HZSM-5 zeolites // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2022.04.017>

12. Xian X., Ran C., Nai C., Yang P., Zhao S., Dong L. Characterization of the location of coke deposited on spent HZSM-5 zeolite by special temperature-programmed oxidation and isothermal oxidation methods // *Applied Catalysis A: General*. 2017. V. 547. P. 37-51. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.08.023>

References:

1. Huang, M., Yasumura, S., Li, L., Toyao, T., Maeno, Z., & Shimizu, K. I. (2022). High-loading Ga-exchanged MFI zeolites as selective and coke-resistant catalysts for nonoxidative ethane dehydrogenation. *Catalysis Science & Technology*, 12(3), 986-995. <https://doi.org/10.1039/D1CY01799C>

2. Emdadi, L., Mahoney, L., Lee, I. C., Leff, A. C., Wu, W., Liu, D., ... & Tran, D. T. (2020). Assessment of coke deposits on lamellar metal-modified MFI zeolites in ethylene transformation to aromatic liquids. *Applied Catalysis A: General*, 595, 117510. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117510>

3. Bazyari, A., Khodadadi, A. A., Hosseinpour, N., & Mortazavi, Y. (2009). Effects of steaming-made changes in physicochemical properties of Y-zeolite on cracking of bulky 1, 3, 5-triisopropylbenzene and coke formation. *Fuel processing technology*, 90(10), 1226-1233. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.06.002>

4. Zhang, Y. S., Owen, R. E., Shearing, P. R., Maskell, W. C., Brett, D. J., & Manos, G. (2019). A study of coke formed by heavy oil volatilization/decomposition on Y-zeolite. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 141, 104630. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104630>

5. Vela, F. J., Palos, R., García, J. R., Sedran, U., Bilbao, J., Arandes, J. M., & Gutiérrez, A. (2022). Enhancing the performance of a PtPd/HY catalyst for HDPE/VGO hydrocracking through zeolite desilication. *Fuel*, 329, 125392. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125392>

6. Chen, Z., Zhang, X., Yang, F., Peng, H., Zhang, X., Zhu, S., & Che, L. (2021). Deactivation of a Y-zeolite based catalyst with coke evolution during the catalytic pyrolysis of polyethylene for fuel oil. *Applied Catalysis A: General*, 609, 117873. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117873>

7. Guerra, P., Zaker, A., Duan, P., Maag, A. R., Tompsett, G. A., Brown, A. B., ... & Timko, M. T. (2020). Analysis of coke formed during zeolite-catalyzed supercritical dodecane cracking: Effect of supercritical water. *Applied Catalysis A: General*, 590, 117330. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117330>

8. Díaz, M., Epelde, E., Valecillos, J., Izaddoust, S., Aguayo, A. T., & Bilbao, J. (2021). Coke deactivation and regeneration of HZSM-5 zeolite catalysts in the oligomerization of 1-butene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 291, 120076. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120076>

9. Xian, X., He, M., Gao, Y., Bi, Y., Chu, Y., Chen, J., ... & Zhao, S. (2021). Acidity tuning of HZSM-5 zeolite by neutralization titration for coke inhibition in supercritical catalytic cracking of n-dodecane. *Applied Catalysis A: General*, 623, 118278. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118278>

10. Mohamed, H. O., Parsapur, R. K., Hita, I., Cerrillo, J. L., Ramírez, A., Huang, K. W., ... & Castaño, P. (2022). Stable and reusable hierarchical ZSM-5 zeolite with superior performance for olefin oligomerization when partially coked. *Applied Catalysis B: Environmental*, 121582. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121582>

11. Ma, Z., Hou, X., Chen, B., Zhao, L., Yuan, E., & Cui, T. (2022). Experiment and modeling of coke formation and catalyst deactivation in n-heptane catalytic cracking over HZSM-5 zeolites. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2022.04.017>

12. Xian, X., Ran, C., Nai, C., Yang, P., Zhao, S., & Dong, L. (2017). Characterization of the location of coke deposited on spent HZSM-5 zeolite by special temperature-programmed oxidation and isothermal oxidation methods. *Applied Catalysis A: General*, 547, 37-51. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.08.023>

Работа поступила
в редакцию 13.12.2022 г.

Принята к публикации
20.12.2022 г.

Ссылка для цитирования:

Михайлов С. П., Бровко Р. В., Лакина Н. В., Долуда В. Ю. Исследование методов восстановления активности смешенного цеолита MFI-MORD в условиях микроструктурированного реактора в реакции трансформации метанола в углеводороды // Бюллетень науки и практики. 2023. Т. 9. №1. С. 17-23. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/86/02>

Cite as (APA):

Mikhailov, S., Brovko, R., Lakina, N., & Doluda, V. (2023). Mixed MFI-MORD Zeolite Reactivation Study in Micro Structured Reactor in Methanol to Hydrocarbons Transformation Reaction. *Bulletin of Science and Practice*, 9(1), 17-23. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/86/02>