

KINETIKA TERMICKEJ REGENERÁCIE ZEOLITU ZSM-5

IVAN HORVÁTH, *KVĚTA NEDOMOVÁ, MÁRIA KUBRANOVÁ

Ústav anorganického chémie Centra chemického výskumu SAV, 842 36 Bratislava

*Ústav fyzikální chemie a elektrochemie J. Heyrovského ČSAV, 121 38 Praha

Došlo 20. 7. 1988

Metódami TG a DSC analýzy boli stanovené niektoré termochémické parametre regenerácie vysokokremičitého zeolitu ZSM-5 deaktivovaného pri konverzii metanolu.

Dynamickými termickými metódami sa zistilo, že hydratačná schopnosť zeolitu se obnovuje až po zahriatí na teploty 600—700 °C, kedy nastáva odstránenie viac ako 80 % z prítomných organických zvyškov.

Odstraňovanie organických zvyškov vo vzdušnej atmosfére je ezotermický proces prebiehajúci vo viacerých stupňoch, čo odzrkadľuje rôzny spôsob ich väzby v zeolite. Izotermickými TG analýzami pri teplotách 444, 460, 473 a 483 °C sa zistilo, že proces rozkladu prebieha podľa mechanizmu reakcii I. poriadku do 60 % konverzie. Zo získaných rýchlostných konštánt boli vypočítané hodnoty aktivačnej energie (142 kJ · mol⁻¹), predexponenciálneho faktoru (10⁶ s⁻¹) a aktivačnej entropie (-144 J · K⁻¹ · mol⁻¹). Z aktivačných parametrov bola vypočítaná približná teplota začiatku reakcie $\Theta_{zav.} = 383$ °C.

■ VOD

Tuhé katalyzátory, používané pri reakciách organických látok, postupne starnú, nastáva ich deaktivácia „zakoksovaním“, t. j. ukladaním uhlíkových zlúčenín v póroch a na povrchu katalyzátora. Pri tvorbe „koku“ vznikajú prevažne polyaromatické alkylované zlúčeniny, pričom priamo v pórovom systéme katalyzátora prebieha cykлизácia, kondenzácia, alkylácia a pod. Zeolity, v porovnaní napr. s katalyzátormi na báze oxidov Al a Si sa deaktivujú rýchlejšie a ľahšie. Veľkosť zeolitických pórov je veľmi blízka veľkosti organických molekúl vznikajúcich pri tvorbe „koku“, čo napomáha procesu deaktivácie.

Kinetika tvorby „koku“ v tuhých katalyzátoroch bola prvýkrát analyzovaná Voorhiesom [1], dokonalejšie modely navrhli Beckman a Froment [2]. Zistilo sa, že tvorba uhlíkových reziduí v pórovom systéme katalyzátora je tvarove selektívny proces, pri ktorom sa najmä pri zeolitoch výrazne uplatňujú ich tvarove selektívne schopnosti. Čím je efektívny prierez pórov menší, tým je náchylnosť katalyzátora k deaktivácii väčšia. Rýchlosť deaktivácie zvyšuje tiež prítomnosť dutín najmä v štruktúre zeolitu.

Starnutie (deaktivácia) zeolitového katalyzátora má nasledovné dôsledky [3]:

- obsah uhlíka v produkte katalyzovanej reakcie postupne klesá;
- znižuje sa katalytická aktivita zeolitu (na základe merania časového priebehu konverzie reaktantu);
- mení sa tvarová selektívnosť katalyzátora (z dôvodov zmien efektívnych pórových otvorov a blokovania pórov uhlíkovými zvyškami).

Regenerácia deaktivovaných zeolitov je významný technologický problém zameraný na odstránenie uhlíkových zvyškov pri zachovaní pôvodných katalytických vlastností. Najužívanejším postupom je termická regenerácia, sprevádzaná desorpciou a pyrolýzou uhlíkatých zvyškov, pričom rozhodujúcim činiteľom je teplotný režim regenerácie.

Cieľom tejto práce bolo získať niektoré termochemické a kinetické údaje o reaktívácii vysokokremičitého zeolitu ZSM-5, ktoré by umožnili rozšíriť poznatky o možnostiach riadenej termickej regenerácie deaktivovaných zeolitov.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na-forma zeolitu ZSM-5 bola syntetizovaná vo Výskumnom ústave ropy a uhlíkovodíkových plynov Bratislava. Jej východiskové zloženie v hm. % bolo: $\text{SiO}_2 = 93,68\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,90\%$, $\text{Na}_2\text{O} = 0,117\%$, $\text{CaO} = 0,30\%$. H-forma bola pripravená iónovou výmenou pôsobením $0,5\text{ M HNO}_3$ po dobu 24 h.

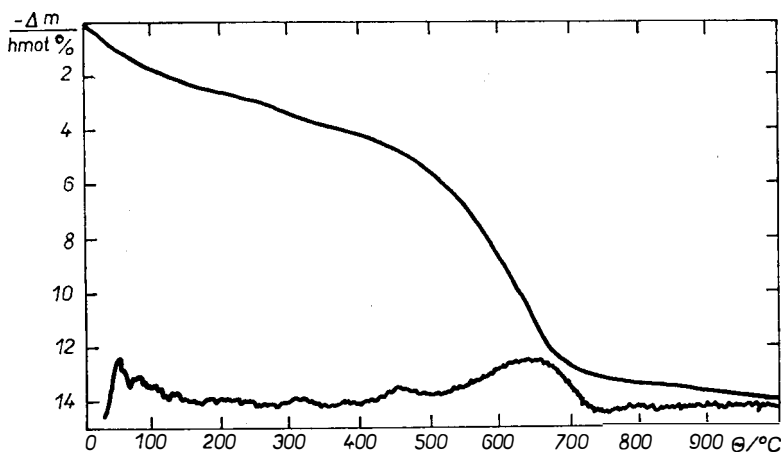
Zeolit bol deaktivovaný pri 5 h konverzii metanolu pri teplote 450°C , $\text{WHSV}_{\text{CH}_2} = 4\text{ h}^{-1}$, $p = 103,325\text{ kPa}$. Po reakcii bola vzorka preplachovaná prúdom Ar_2 po dobu 0,5 h, aby sa odstránili reverzibilne adsorbované produkty reakcie.

Termoanalytické merania sa robili na termoanalyzátoze DuPont 990 a jeho moduloch (termováhy TGA 951 a DSC cela do 725°C). Dynamické merania (TG a DSC) prebiehali vo vzdušnej atmosfére pri rýchlosti zohrevu $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Štúdium mechanizmu a kinetiky tepelného rozkladu uhlíkatých zvyškov vychádzalo z izotermických meraní v teplotnom intervale $444\text{--}483^\circ\text{C}$. Hmotnosť vzoriek bola 12–18 mg (TG analýzy) resp. 8 mg (DSC analýza). Priamo v termováhach bola tiež meraná rehydratácia čiastočne, alebo úplne reaktivovaného zeolitu v prúde N_2 ($1\text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) sýteného vodnou parou pri teplote miestnosti.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

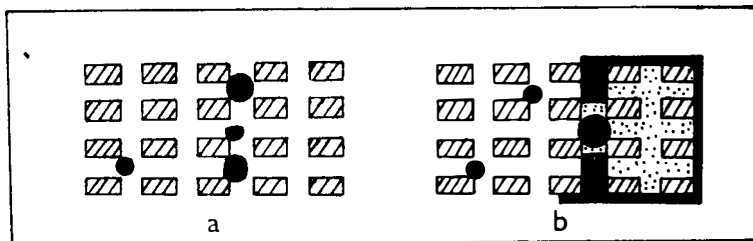
Priebeh tepelného rozkladu deaktivovanej vzorky znázorňuje TG a DTG krivka na obr. 1. Prvý stupeň úbytku hmotnosti ($\sim 4\text{ hm. \%}$) do teploty cca 300°C reprezentuje únik zvyškov zeolitickej vody. Ďalšie 3 stupne indikujú desorpciu a pyrolýzu uhlíkatých látok v teplotných intervaloch $300\text{--}400^\circ\text{C}$, $400\text{--}500^\circ\text{C}$ a $550\text{--}720^\circ\text{C}$. Posledný stupeň je najvýraznejší a predstavuje únik viac ako 70% hm. organickej hmoty z jej celkového množstva. Stupňovitost uvoľňovania organickej hmoty z deaktivovaného zeolitu svedčí o energetickej rozdielnosti väzby



Obr. 1. TG a DTG krivka tepelného rozkladu deaktivovaného zeolitu ZSM-5.

organických molekúl v zeolitovom skelete. Príčiny sú zrejme v odlišnosti chemického zloženia organických molekúl ako i v odlišnosti spôsobu väzby a jej lokalizácie (väzba na povrchu, alebo v póroch).

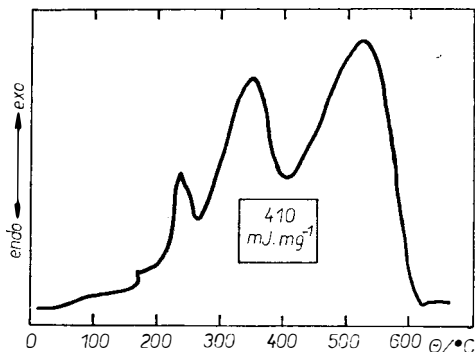
Na obr. 2 sú schematicky znázornené možnosti usadzovania uhlíkatých zvyškov v zeolite ZSM-5 podľa predstáv Magnouxa et al. [4]. Možno predpokladať, že najskôr budú desorbované molekuly usadené na povrchu kryštálov zeolitu, ktoré



Obr. 2. Spôsob tvorby a usadzovania sa uhlíkatých zvyškov v pórovom systéme a na povrchu kryštálov zeolitu ZSM-5 pri katalyzovaní konverzie *n*-heptánu podľa [4]. a — počiatočné štádium tvorby uhlíkatých zvyškov najmä v oblastiach priesečníkov pórov; b — pokročilé štádium deaktivácie katalyzátora.

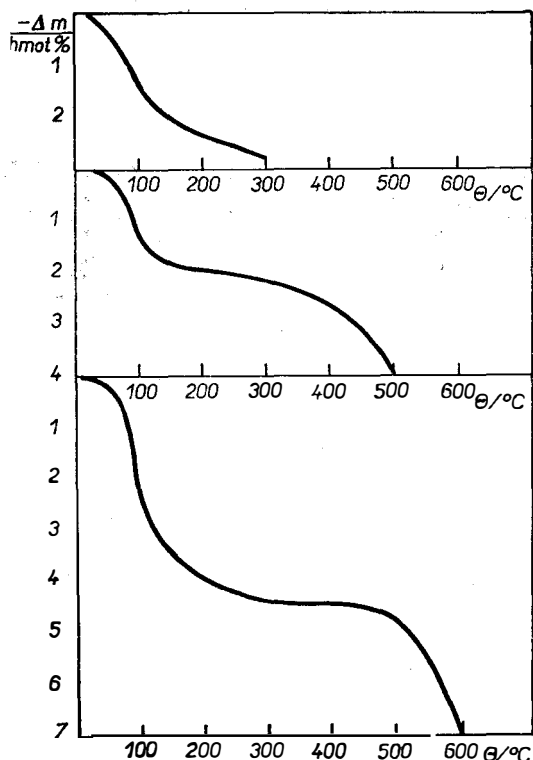
blokujú prístup reaktantu (pri katalyzovanej reakcii) do pórového systému. Najpevnnejšie viazané a z chemického hľadiska zrejme zložité molekuly možno očakávať v miestach priesečníkov kanálových systémov. V týchto miestach je najväčšia hustota katalyticky aktívnych centier [3], čo spôsobuje už spomínanú cyklizáciu, kondenzáciu a iné premeny uhlíkových zvyškov priamo v pórovom systéme zeolitu. Tieto molekuly, rozmerovo najväčšie, sa pri tepelnom rozklade dostávajú z pórového systému najťažšie a únik produktov ich rozkladu prebieha v treťom stupni pri teplotách nad 550 °C.

Analýza DSC (obr. 3) potvrdzuje, že odstránenie organickej hmoty zo študovanej vzorky v prítomnosti vzdušného kyslíka je exotermický proces už od teploty cca 230 °C. Podobne ako pri TG analýze i DSC krivka má trojstupňový charakter.



Obr. 3. DSC krivka tepelného rozkladu deaktivovaného zeolitu ZSM-5 (návažok 8,8 mg).

Teplotné údaje pri kalorimetrických meraniach sú posunuté k nižším hodnotám v porovnaní s TG meraniami (rozdíly v spôsobe merania teploty, rozdiely v charaktere meraných veličín).

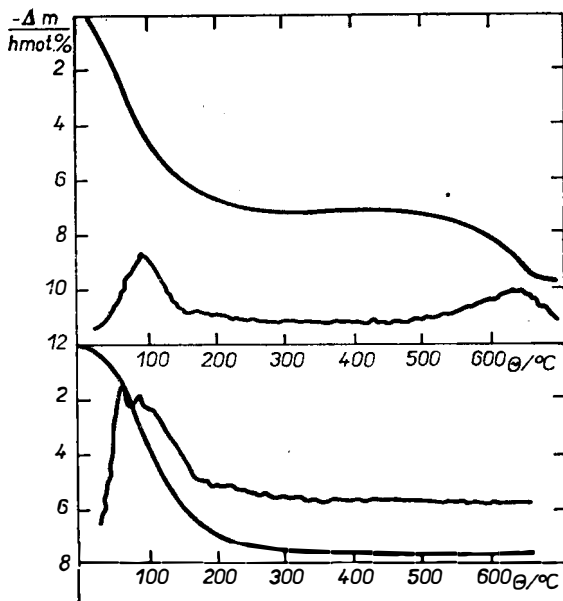


Obr. 4. Priebeh reaktívácie zeolitu po zázehve na 300, 500 a 600 °C (TG krivky po zázehve a následnej rehydratácii pri chladení v N₂ syténom vodnou parou).

Na obr. 4 a 5 je znázornená postupná regenerácia hydratačných schopností deaktivovanej vzorky v závislosti od výšky zázehvu resp. množstva odstránených uhlikatých zvyškov. Priebeh regenerácie možno znázorniť tiež tabuľkou:

výška zázehvu, °C	300	500	600	700
množstvo odstráneného „koku“, % hm.*)	0	27	37	82
obsah H ₂ O po rehydratácii, % hm.	2,0	4,5	7,0	7,9

* % hm. z celkového množstva prítomných uhlikatých zvyškov

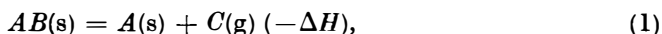


Obr. 5. TG a DTG krivky po zahreve deaktivovaného zeolitu na 600 a 700 °C (po vychladení v N₂ sýtenom vodnou parou).

Z výsledkov vyplýva, že výraznejšia regenerácia hydratačných schopností pri dynamickom zahreve nastáva až pri teplotách okolo 600 °C a vyšších, pričom už vzniká nebezpečie čiastočnej deaktivácie niektorých katalytických centier (napr. OH skupín) v štruktúre zeolitu.

Z toho dôvodu sme ďalším výskum zamerali na štúdium možnosti odstránenia uhľikátých reziduí izotermickým zahrevom pri nižších teplotách.

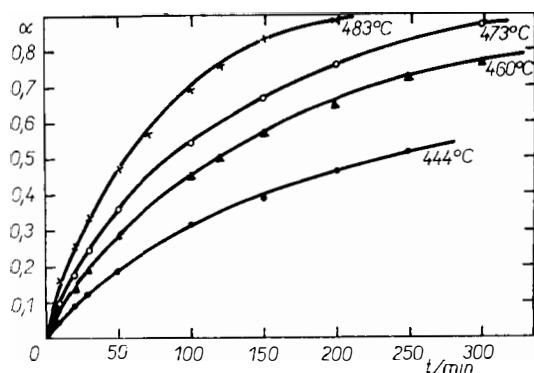
Termický rozklad uhľikátých zvyškov možno pokladať za rozkladný, tepelne aktivovaný proces, charakterizovaný reakčnou schémou:



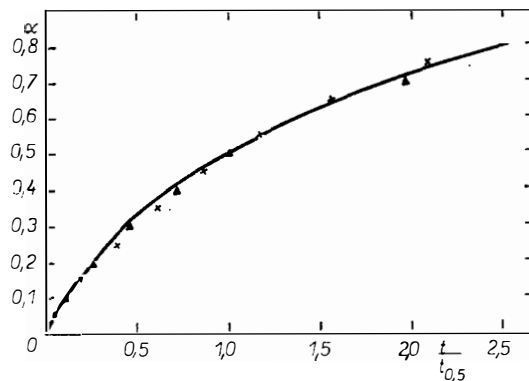
kde A je východiskový zeolit, u ktorého nepredpokladáme zmenu v priebehu reakcie, B sú adsorbované uhľikaté zvyšky a zložka C sú unikajúce plynné produkty reakcie vzniklé oxidáciou uhľikátých zvyškov vzdušným kyslíkom. $(-\Delta H)$ je reakčné teplo exotermického procesu.

Meraním časovej zmeny hmotnosti fázy $AB(s)$ pri konštantnej teplote metódou TG analýzy možno výhodne študovať rýchlosť uvoľňovania plynného produktu $C(g)$.

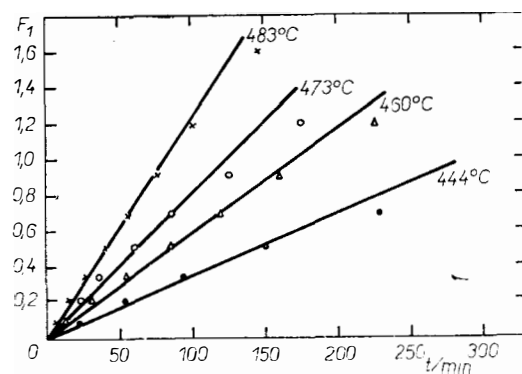
Študovali sme izotermický rozklad deaktivovaného zeolitu pri teplotách 444, 460, 473 a 483 °C. Získané izotermie vo forme závislosti $\alpha = f(t)$, kde α je stupeň premeny vyjadrený vzťahom $\alpha = \frac{Z_t}{Z_f}$ (Z_t – strata hmotnosti v čase t , Z_f – celková strata hmotnosti po ukončení reakcie) sú na obr. 6. Zo závislosti vyplýva, že napr. pri teplote 483 °C sa z celového množstva prítomných uhľikátých zvyškov odstráni cca 80 % za 200 minút zahrevu a pod. Pre stanovenie rýchlost-



Obr. 6. Izotermy tepelného rozkladu deaktivovaného zeolitu ZSM-5.



Obr. 7. Porovnanie experimentálnych výsledkov s modelovým mechanizmom reakcií I. poriadku (plná čiara) v relatívnej časovej stupnici.



Obr. 8. Linearizácia izotermických závislostí z obr. 6 pomocou rýchlostnej rovnice reakcií I. poriadku.

ných konštánt procesu je potrebné závislosti $\alpha = f(t)$ linearizovať podľa najpravdepodobnejšieho rýchlostného modelu reakcie. Zistilo sa, že najlepšia zhoda v intervale premeny $\exists \alpha \langle 0; 0,6 \rangle$ sa dosahuje s rýchlostným modelom reakcií I. poriadku (obr. 7) definovaným známym vzťahom:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha), \quad (2)$$

označovaným v literatúre [5] ako model F_1 . Linearizácia izotermických kriviek pomocou modelu F_1 je na obr. 8.

Zo smerníc lineárnych závislostí sa získali rýchlostné konštanty, ktoré boli použité pre výpočet aktivačných parametrov podľa Arrheniovoho vzťahu:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

resp. Eyringovej rovnice:

$$\ln\left(\frac{kh}{k_B T}\right) = \left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) + \left(\frac{\Delta S^*}{R}\right), \quad (4)$$

v ktorých k — rýchlostná konštantka pre teplotu T , E — aktivačná energia, A — predexponenciálny faktor, h — Planckova konštantka, k_B — Boltzmannova konštantka, ΔH^* — zmena aktivačnej entalpie, ΔS^* — zmena aktivačnej entropie, R — plynová konštantka. Výsledky kinetických meraní sú uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka I

Výsledky kinetických meraní tepelného rozkladu organických látok v deaktivovanom zeolite ZSM-5

$\Theta/^\circ\text{C}$	k/min^{-1}	E (kJ . mol ⁻¹)	A/s^{-1}	ΔH^* (kJ . mol ⁻¹)	ΔS^* (J . K ⁻¹ . mol ⁻¹)
444	0,003 48	142*)	10 ⁶	135	-144**)
460	0,005 88				
473	0,008 08				
483	0,012 31				

*) korelačný koeficient pre vzťah (3) $r_1 = 0,995$

***) korelačný koeficient pre vzťah (4) $r_2 = 0,994$

Hodnoty aktivačnej energie a predexponenciálneho faktoru bolo možné použiť pre posúdenie tzv. kinetickej stability deaktivovaného zeolitu charakterizovanej vypočítanou približnou teplotou začiatku termického rozkladu $\Theta_{\text{zač.}}$ podľa Logvinenka [6]. Pri predpokladanej hraničnej citlivosti použitých termováh vyjadrenej vo forme rýchlostnej konštanty (citlivosť termováh možno posúdiť z obr. 8) možno $\Theta_{\text{zač.}}$ vypočítať pomocou vzťahu:

$$\ln 4 \cdot 10^{-5} = \ln A - \frac{E}{R\Theta_{\text{zač.}}}, \quad (5)$$

kde $4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ je predpokladaná najmenšia hodnota rýchlostnej konštanty. Pri známých hodnotách A a E (tab. I) $\Theta_{\text{zač.}} = 383 \text{ }^\circ\text{C}$.

ZÁVERY

Termochemický výskum deaktivovaného zeolitu ZSM-5 ukázal, že uhlíkaté zvyšky je možné odstrániť dynamickým zánrevom v atmosfére statického vzduchu do teplôt 700–720 °C, pričom sa regeneruje jeho hydratačná schopnosť. Zvýšené teploty zánrevu však môžu spôsobiť ireverzibilné zmeny v jeho štruktúre z hľadiska narušenia katalyticky aktívnych centier (najmä OH skupín). Pri izotermickom zánreve možno zeolit regenerovať pôsobením podstatne nižších teplôt (400–450 °C i nižších), pri ktorých nevzniká nebezpečie jeho katalytickej degradácie. Získané kinetické údaje o tepelnom rozklade uhlíkatých zvyškov je možné využiť pri optimalizácii teplotných a časových parametrov termickej regenerácie.

Literatúra

- [1] Voorhies A.: *Ind. Engn. Chem.* **37**, 318 (1945).
- [2] Beckman J. W., Froment G. F.: *Ind. Eng. Chem. Fund.* **18**, 245 (1979).
- [3] Dejaifve P., Auroux A., Gravelle P. C., Védrine J. C., Gabelica Z., Derouane E. G.: *J. Catal.* **70**, 123 (1981).
- [4] Magnoux P., Cartraud P., Mignard S., Guisnet M.: *J. Catal.* **106**, 242 (1987).
- [5] Sharp J. H., Brindley G. W., Narahari Achar B. N.: *J. Amer. Ceram. Soc.* **49**, 379 (1966).
- [6] Logvinenko V. A.: *Termičeskij analiz koordinacionnych sojedinenij*, str. 34. Nauka, Novosibirsk 1982.

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ ЦЕОЛИТА ZSM-5

Иван Горват, *Квета Недомова, Мария Кубранова

Институт неорганической химии Центра химического исследования САН, 842 36 Братислава

**Институт физической химии и электрохимии им. Я. Гейровского ЧСАН, 121 38 Прага*

Регенерация твердых катализаторов представляет собой весьма важную технологическую проблему, заключающуюся прежде всего в удалении углеродистых остатков из пористой системы и из поверхности катализатора таким образом, чтобы первоначальные каталитические свойства катализатора остались без изменения. Цеолиты оказывают небывалую склонность к образованию „кокса“, так как размер пор в их структуре близок размеру органических молекул, образующих углеродистые остатки. Наиболее пригодным способом при регенерации дезактивированных цеолитов является их термическая обработка.

С помощью методов ТГ и ДСЦ анализа исследовали термохимические параметры термической регенерации дезактивированного цеолита ZSM-5 (цеолит дезактивировали при конверсии метанола) в условиях динамического и изотермического нагрева. В присутствии кислорода воздуха данный процесс является экзотермическим и протекает в нескольких ступенях (рис. 1 и 3) в зависимости от способа и устойчивости связи органических молекул с алюмосиликатным скелетом цеолита. Было установлено, что более резкая регенерация гидратационных способностей цеолита получается при нагреве до температур 600–700 °C после удаления больше чем 50 % из присутствующего количества органических остатков (рис. 5).

При изотермическом нагреве, напр. при температуре 483 °C удалили приблизительно 80 % органических остатков во время 200 мин. (рис. 6). Далее на основании изотермических анализов было установлено, что процесс разложения управляется механизмом реакций первого порядка до 60 % конверсии (рис. 8). Из полученных констант скорости рассчитали величины энергии активации (142 кДж·мол⁻¹), доэкспоненциального фактора (10⁶ с⁻¹) и активационной энтропии (–144 Дж·К⁻¹·Мол⁻¹).

Рис. 1. ТГ и ДТГ кривая термического разложения дезактивированного цеолита ZSM-5.

Рис. 2. Способ образования и оседания углеродистых остатков в системе пор и на поверхности кристаллов цеолита ZSM-5 при катализировании конверсии n-гептана

согласно [4]. а — первоначальные стадии образования углеродистых остатков прежде всего в областях точек пересечения пор, б — высокая стадия дезактивации катализатора.

Рис. 3. ДСЦ кривая термического разложения дезактивированного цеолита ZSM-5 (навеска 8,8 мг).

Рис. 4. Ход реактивации цеолита после нагрева до 300, 500 и 600 °С (ТГ кривые после нагрева и последующей регидратации при охлаждении в N₂, насыщенном водяным паром).

Рис. 5. ТГ и ДТГ кривые после нагрева дезактивированного цеолита до 600 и 700 °С (после охлаждения в N₂, насыщенном водяным паром).

Рис. 6. Изотермы термического разложения дезактивированного цеолита ZSM-5.

Рис. 7. Сопоставление экспериментальных результатов с отдельным механизмом реакции первого порядка (сплошная линия) в относительной шкале времени.

Рис. 8. Линеаризация изотермических зависимостей из рис. 6 с помощью скоростного уравнения реакцией первого порядка.

THE KINETICS OF THERMAL REGENERATION OF ZSM-5 ZEOLITE

Ivan Horváth, *Kvĕta Nedomová, Mária Kubranová

*Institute of Inorganic Chemistry, Centre of Chemical Research, Slovak Academy of Sciences,
842 36 Bratislava*

**Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Czechoslovak Academy of Sciences,
121 38 Prague*

Regeneration of solid catalysts is a significant technological problem aimed at eliminating carbonic residues from the porous system and from the catalyst surface, while the original catalytic properties of the catalyst should be retained. Zeolites are particularly sensitive to the formation of "coke", as the size of pores in their structure is close to that of organic molecules producing the carbonic residues. Thermal treatment is the most suitable process used in the regeneration of deactivated zeolites.

The TG method and DSC analysis were used to study the thermochemical parameters during thermal regeneration of deactivated ZSM-5 zeolite (the zeolite was deactivated by methanol conversion) under the conditions of dynamic and isothermic heating. In the presence of atmospheric oxygen, the process was exothermal and proceeded in several stages (Figs. 1 and 3) in dependence on the type and strength of bond between the organic molecules and the aluminium silicate skeleton of the zeolite. Extensive regeneration of the hydration properties of zeolite was found to take place during heating at 600—700 °C following the elimination of more than 50 % of the amount of organic residues present (Fig. 5).

About 80 % of the organic residues were eliminated during isothermal heating at 483 °C for 200 minutes (Fig. 6). Isothermal analyses further revealed that the decomposition process was controlled by the 1st order reaction mechanism up to 60 % conversion (Fig. 8). The rate constants obtained were used to calculate the activation energy (142 kJ mol⁻¹), the pre-exponential factor (10⁶ s⁻¹) and the activation entropy (—144 J K⁻¹ mol⁻¹).

Fig. 1. TG and DTG curves of thermal decomposition of the ZSM-5 deactivated zeolite.

Fig. 2. Formation and deposition of carbonic residues in the porous system and on the surface of zeolite ZSM-5 crystals during catalyzed conversion of n-heptane according to [4]. a — initial stage of formation of carbonic residues particularly at the pore intersections; b — a progressed stage of catalyst deactivation.

Fig. 3. DSC curve of thermal decomposition of deactivated ZSM-5 zeolite (weight 8.8 mg).

Fig. 4. Reactivation of zeolite during heating at 300, 500 and 600 °C (TG curves after heating and subsequent rehydration by cooling in N₂ saturated with water vapour).

Fig. 5. TG and DTG curves following the heating of deactivated zeolite at 600 and 700 °C (after cooling in N₂ saturated with water vapour).

Fig. 6. Isotherms of thermal decomposition of deactivated ZSM-5 zeolite.

Fig. 7. Comparison of experimental results with the model mechanism of 1st order reactions (full line) in relative time scale.

Fig. 8. Linearization of isothermal relationships from Fig. 6 by means of the rate equation for 1st order reactions.