

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. В. КЛИМЕНОК и А. Б. ШЕХТЕР

**ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОКСА,
ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ НА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ
ПРИ КРЕКИНГЕ УГЛЕВОДОРОДОВ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 16 I 1952)

При каталитическом крекинге нефти на поверхности алюмосиликатных катализаторов отлагаются высокомолекулярные обедненные водородом углеводороды (^{1, 2}), не совсем правильно называемые коксом. Как известно, кокс играет существенную роль в процессе каталитического крекинга, являясь донором водорода, насыщающего непредельные продукты крекинга (^{1, 2}). В связи с этим выяснение структуры коксовых отложений, образующихся на алюмосиликатных катализаторах при крекинге углеводородов, представляет значительный интерес.

Поэтому нами было предпринято изучение закоксованных алюмосиликатных контактов с применением электронно-микроскопической методики, дающей, как известно, возможность уловить особенности «вторичной» структуры исследуемых объектов. Синтетические алюмосиликатные катализаторы, неоднократно снимавшиеся в электронном микроскопе как нами, так и другими исследователями, обладают сложной и неоднородной вторичной структурой; наряду с очень мелкопористыми частицами встречаются крупные частицы с гладкими краями, а также тонкие полупрозрачные пластинки.

Для обнаружения структурных изменений, происходящих при закоксовании, мы воспользовались разработанным и неоднократно применявшимся ранее в нашем отделе (³) методом повторной съемки в электронном микроскопе одного и того же субмикроскопического участка препарата; при помощи этой методики были сделаны электронные микрофотографии отдельных частиц контакта до работы и на разных стадиях закоксования после работы его в качестве катализатора крекинга углеводородов.

Были исследованы синтетические алюмосиликатные катализаторы, закоксованные при крекинге *n*-гексана и при крекинге изооктана (2, 3, 4-триметилпентана).

Из большого числа электронных микрофотографий, снятых с одного и того же участка катализатора на различных этапах закоксовывания при крекинге углеводородов, здесь, ввиду недостатка места, приведены только две. На рис. 1а показана частица свежего контакта, на рис. 1б — та же частица после крекинга изооктана при 500° в течение 2 час.

Рассмотрение полученных серий микрофотографий показало, что уже после 20-минутной работы контакта в указанных условиях наступает значительное изменение его структуры. Особенно хорошо эти изменения заметны на «воздушных» мелкопористых участках и на тонких высту-

пах: исчезает микропористость, часть пор как бы заполняется посторонним веществом, тонкие выступы «толстеют».

Интересно, что ни в одном случае не было замечено появления новых частиц, а наблюдалось только появление «чехла», равномерно окутывающего всю поверхность катализатора, повторяя ее рельеф. Аналогичный «чехол», как известно, появляется на поверхности препаратов, длительно (несколько часов) облучавшихся мощным электронным пучком в электронном микроскопе (4).

Ранее (4) было показано, что «чехол» этот состоит из углеродсодержащих продуктов крекинга паров замазки, происходящего в электронном микроскопе, повидимому, под действием ударов быстрых электронов.

В этом случае происходит своеобразное «закоксовывание» препаратов, хорошо заметное на мелкодисперсных объектах, вроде дымовых налетов ZnO или MgO . Прогреванием на воздухе при 600° удается вернуть «закоксованным» в электронном микроскопе препаратам их исходную «воздушность», т. е. регенерировать их (4). То же происходит и с закоксованными алюмосиликатными катализаторами.

Ориентировочные подсчеты, сделанные на основании промера электронных микрофотографий, показывают, что после 20-минутной работы контакта при крекинге гексана вся поверхность контакта равномерно покрывается слоем кокса толщиной $\sim 100 \text{ \AA}$. После 2 час. работы контакта при крекинге изооктана толщина слоя кокса (как показывает сравнение рис. 1а и 1б) достигает $\sim 300 \text{ \AA}$.

Для решения вопроса о распределении кокса в зерне катализатора было определено количество кокса, отлагающееся на 1 г катализатора. При крекинге *n*-гексана при 520° за 20 мин. отложилось 2,5 мг кокса, при крекинге изооктана при 500° за 2 часа отложилось 6 мг кокса на 1 г катализатора. Если в качестве первого приближения принять для кокса графитовую упаковку атомов углерода, то 6 мг кокса, отложившихся за 2 часа крекинга изооктана, оказывается достаточно для покрытия только $\sim 10 \text{ м}^2$ мономолекулярным слоем.

Сопоставляя эти цифры с величиной удельной поверхности алюмосилката (определенной по адсорбции метанола) — $400 \text{ м}^2/\text{г}$ — и с фактом полимолекулярной структуры коксовых отложений на внешней поверхности, следует заключить, что кокс расположен полимолекулярным слоем на сравнительно небольшой поверхности легко доступных макропор.

Приведенные данные о структуре и толщине слоя кокса, отлагающегося на поверхности алюмосиликатных катализаторов при крекинге углеводородов, показывают ошибочность гипотез о мономолекулярной структуре кокса (5) и о свободной миграции частиц кокса по поверхности контакта (6).

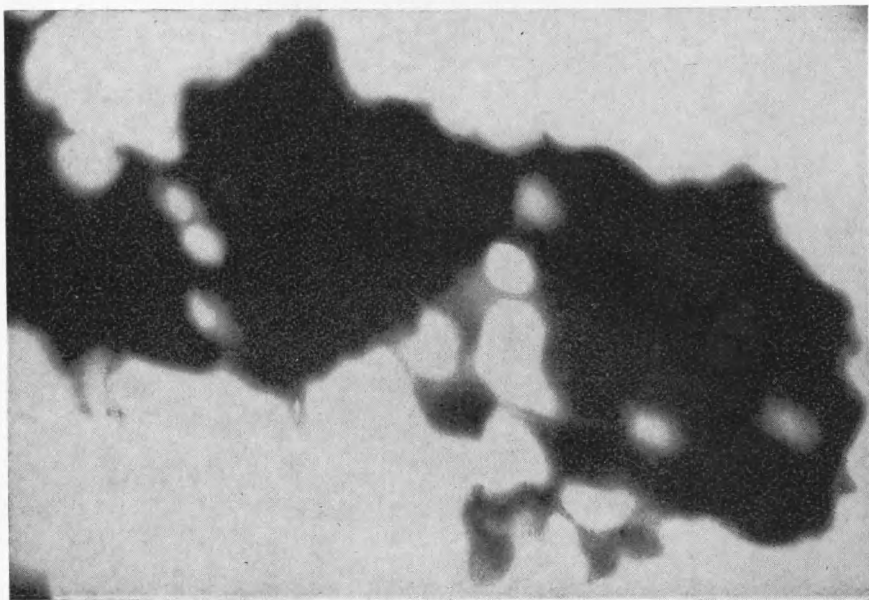
Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
13 XII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Михновская и А. В. Фрост, ДАН, 37, 252 (1942). ² С. L. Thomas, Journ. Am. Chem. Soc., 66, 1586 (1944). ³ А. И. Ечеистова и А. Б. Шехтер, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 13 (1948). ⁴ А. И. Ечеистова и А. Б. Шехтер, там же, № 3, 238 (1949). ⁵ С. Н. Обрядчиков, Механизм и химизм каталитического крекинга, 1946. ⁶ А. В. Фрост, ЖФХ, 14, 1313 (1940).

a



б

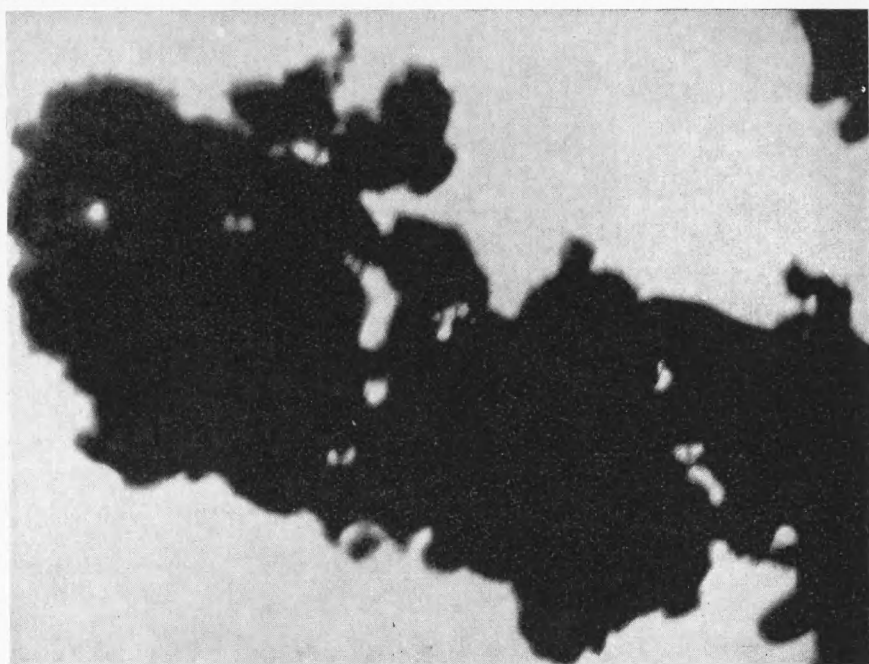


Рис. 1