

МОДИФІКУВАННЯ ЗОВНІШНЬОЇ ПОВЕРХНІ ЦЕОЛІТНИХ КРИСТАЛІВ – ШЛЯХ ДО ПІДВИЩЕННЯ ЇХ КАТАЛІТИЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ

Ю.Г. Волошина, І.А. Репецький, Л.К. Патриляк, К.І. Патриляк

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії Національної академії наук України
Харківське шосе 50, 02160 Київ, vljjj@mail.ru*

Показано, що шляхом селективного ізоморфного заміщення алюмінію зовнішньої поверхні кристалів цеоліту NaX на силіцій з використанням SiCl_4 як модифікуючого агента вдається істотно збільшити тривалість безрегенераційної роботи зразка HLaCaNaX на основі модифікованого NaX в алкілюванні ізобутану ізобутеном. Модифікування запобігає формуванню зовнішньоповерхневої кислотності при іонному обміні NaX до HLaCaNaX , що має своїм наслідком різке зменшення зовнішньоповерхневого коксоутворення за рахунок сировинного ізобутену і ненасичених фрагментів молекул цільових продуктів, які крекуються на кислотних центрах зовнішньої поверхні. В результаті кокс менше блокує входи до цеолітних порожнин, що сприяє повнішій реалізації внутрішньопорожнинної каталітичної активності цеоліту. $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ виявився менш ефективним модифікуючим агентом.

Вступ

Модифіковані цеоліти є найефективнішими сучасними каталізаторами процесів нафтопереробки та нафтохімії. Найбільше значення мають цеоліти кислотного модифікування, які використовують в ролі каталізаторів таких карбоній-іонних процесів як крекінг нафтових фракцій, ізомеризація та ароматизація парафінових вуглеводнів, алкілювання ароматичних вуглеводнів олефінами, диспропорціонування моноалкілароматичних вуглеводнів до бензолу та диалкілароматики.

Модифікування вихідних, як правило, натрійових форм цеолітів відповідних типів здійснюють шляхом заміни натрію на амоній та катіони полівалентних елементів, прививаючи таким чином цеолітам кислотність Бренстеда (після термолізу амонію з виділенням аміаку) та Льюїса (роль останньої відіграють передусім катіони рідкісноземельних елементів з багатьма електронними вакансіями). Зрозуміло, що у процесі іонного обміну модифікується як внутрішньопориста поверхня цеолітів, так і зовнішня поверхня цеолітних кристалів, тобто і та, й та стають каталітично активними.

Оскільки зовнішня поверхня цеолітних кристалів складає всього кілька квадратних метрів на 1 г цеоліту при величині внутрішньопористої поверхні у 400 – 900 м²/г, здавалось би, роль першої у перебізі тих чи інших перетворень є зникло малою. Насправді ж є реакції, у яких роль зовнішньоповерхневої активності може зростати непропорційно сильно. Серед них можна назвати алкілювання ізобутану бутенами та пара-диспропорціонування толуолу, що лежать в основі відповідних промислових процесів.

Перший з цих процесів утилізує бутан-бутенову фракцію каталітичного крекінгу до алкілату – високооктанового компоненту бензину, світове річне виробництво якого перевищує 80 млн. тонн. Процес використовує висококонцентровані сірчану та фторидоводневу кислоти в ролі каталізаторів із супутніми великими екологічними проблемами. Переведення даного процесу на цеолітні каталізатори типу X чи Y стримується малою тривалістю міжрегенераційних циклів: кислотні цеоліти швидко закоксовуються

в результаті того, що швидкість реакції олігомеризації бутенів приблизно на два порядки перевищує швидкість реакції алкілювання (обидві реакції ідуть на одних і тих же кислотних центрах). Лише за співвідношення ізобутан:бутени в реакційній зоні на рівні 1000÷5000 каталізатор працює без регенерації кілька чи кілька десятків годин. Основна причина швидкої дезактивації – велика доступність активних центрів зовнішньої поверхні цеолітних кристалів для молекул бутенів. Тут вони олігомеризуються, полімеризуються і циклізуються до коксу, який блокує входи до цеолітних пор, в результаті чого не може бути реалізованою внутрішньопориста каталітична активність.

У процесі диспропорціонування толуолу до *пара*-ксилолу та бензолу утворюваний всередині каналної структури використововуваного для цієї мети цеоліту типу ZSM-5 *пара*-ксилол ізомеризує на зовнішній поверхні цеолітних кристалів до небажаних *о*- та *м*-ксилолів.

Отже, для обох цих процесів актуальним є модифікування зовнішньої поверхні цеолітних кристалів у напрямку її дезактивації, тобто знекислотнення.

Потенційним носієм кислотності цеолітних каталізаторів є наявність атомів алюмінію в кристалічних ґратках цеолітів, оскільки алюміній, перебуваючи в чотирикоординованому стані в алюмокисневих тетраедрах і створюючи в результаті один негативний заряд на кожному з тетраедрів, вимагає наявності компенсуючих катіонів. Прищеплення цеолітам кислотності здійснюють якраз згаданим вище обміном компенсуючих катіонів на амоній та інші катіони. Отже, достатньо селективно вилучити алюміній із зовнішньої поверхні цеолітних кристалів, щоб позбавити цю поверхню здатності формувати кислотні центри в процедурах іонних обмінів.

Метою даної роботи є селективне деалюмініування зовнішньої поверхні цеоліту типу X, який у полікатіон-декатіонованих формах (наприклад, HLaCaNaX) використовують як каталізатор алкілювання ізобутану бутенами.

Деалюмініування, в свою чергу, реалізують шляхом вилучення атомів алюмінію кислотами, наприклад, етилендіамінтетраоцтовою кислотою [1], або ізоморфним заміщенням алюмінію на кремній [2, 3]. У першому випадку виникають структурні порушення кристалічної ґратки цеоліту, тоді як ізоморфне заміщення вільне від таких порушень. Ми зупинились саме на другому варіанті з використанням SiCl_4 та гексафторсилікату амонію – $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в ролі модифікуючих агентів. Разом з тим одержували зразки порівняння без застосування процедур ізоморфного заміщення.

Експериментальна частина

В ролі вихідного матеріалу використовували порошкоподібний цеоліт NaX ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,3$) виробництва АТ “Сорбент” (Нижній Новгород, Росія) за ТУ 38.102168-85. Статична ємність за парами води – 0,30 $\text{см}^3/\text{г}$, бензолу – 0,29 $\text{см}^3/\text{г}$. Модифікування даного цеоліту здійснювали кальцієм азотнокислим чотириводним, ч.д.а., лантаном азотнокислим 6-водним, ч.д.а., амонієм азотнокислим, ч.д.а.

Каталітичні дослідження проводили з використанням високочистого ізобутану (99,9 %, Zhejiang Chem-Tech Group Co., Ltd, Китай) та ізобутену (99,76 %, домішки ізобутану та *n*-бутану).

На основі охарактеризованого цеоліту одержано шість зразків. Два з них синтезували традиційним набором операцій іонного обміну, а чотири – з попереднім ізоморфним заміщенням алюмінію на кремній.

При одержанні зразків 1 і 2 вихідний натрій обмінювали на інші катіони із водних розчинів відповідних солей за різних температур. Використовували 0,5 – 1,0 М розчини $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і 0,5 М розчин $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, співвідношення твердої та рідкої фаз Т:Р=1:2. Проводили 4 – 5 обмінів на кальцій і 2 обміни на лантан. Послідовність обмінів: Ca-La-NH₄.

Обміни здійснювали як при кімнатній (впродовж 24 год), так і підвищеній (150 °C) температурах (2 год). В останньому випадку використовували обертовий автоклав із нержавіючої сталі [4].

В результаті отримано дві CaLaNaX-основи, одну з яких піддавали частковому декатіонуванню 3М розчином нітрату амонію (Т:Р=1:2) при нагріванні суміші цеоліт-розчин до 60 °C впродовж 10 – 15 хв (зразок 1). Другу ж спочатку прожарювали впродовж 2 год при 380 °C, а відтак декатіонували за таких же умов (зразок 2).

Зразки 3 і 4 одержано ізоморфним заміщенням алюмінію на кремній, використовуючи SiCl₄ як джерело кремнію.

Цеоліт NaX (фракція 2 – 3 мм, ~10 г) прожарювали при 380 °C впродовж 2 год, охолоджували в ексікаторі, додавали розраховану за вологоємністю цеоліту кількість (8 мл) насиченого розчину NaCl і залишали на повітрі до повного випаровування рідини. Вміст NaCl склав 19,15 мас. %. Далі цеоліт знову прожарювали при 380 °C протягом 2 год, після чого його загерметизовували у спеціальному титановому автоклаві разом із SiCl₄ (кожен – у своїй пробірці). Автоклав витримували при кімнатній температурі протягом 24 год, відтак температуру підвищували ступінчасто зі швидкістю 1,5 °C/хв – спочатку до 100 °C, а потім до 250 °C з витримуванням при кожній з цих температур впродовж 1 год. По закінченні силіціювання зразок відмивали дистильованою водою до відсутності іонів Cl⁻ і розпочинали серію іонних обмінів, яка включала 3 обміни нативних катіонів Na⁺ на іони Ca²⁺ при кімнатній температурі, 2 обміни на Ca²⁺ при 85 °C і 2 обміни на La³⁺ при кімнатній температурі. Обміни проводили у 0,5 М розчинах відповідних солей за співвідношення Т/Р=1:2,5. Кожний іонний обмін супроводжувався відмивкою дистильованою водою. Одержану таким чином LaCaNa-форму цеоліту прожарювали при 380 °C протягом 2 год, охолоджували у повітрі і піддавали додатковому короткочасному (10 хв) декатіонуванню 3 М розчином NH₄NO₃ (співвідношення Т/Р=1:2,5) при 85 °C. Зразок знову відмивали дистильованою водою і висушували на повітрі. В результаті одержали зразок 3.

Каталізатор 4 синтезували за аналогією з попереднім зразком, але без стадії просочування розчином NaCl.

Згідно з аналізом фільтратів на кальцій, лантан і натрій, загальні формули зразків 3 і 4 після всіх процедур були такими: 60H30La9CaNaX і 53H38La8CaNaX.

Попереднє введення NaCl перед обробкою SiCl₄ при одержанні зразка 3 мало на меті обмежити процес ізоморфного заміщення лише зовнішньою поверхнею кристалів завдяки заповненню внутрішньої сорбційної ємності хлоридом натрію.

Синтез зразків 5 і 6 з використанням гексафторсилікату амонію як джерела кремнію зводився до таких операцій.

Цеоліт NaX піддавали 2-разовому іонному обміну на кальцій (Т:Р=1:5) при кімнатній температурі та 3-кратному обміну при 85 °C, використовуючи розчин нітрату кальцію (0,5 моль/л). Далі зразок двічі обмінювали на лантан протягом 2 год при 150 °C (Т:Р=1:5, 0,5 моль/л). Одержаний LaCaNaX (5 г) заливали дистильованою водою (50 мл) і поміщали на водяну баню (85 °C), поступово (близько 40 хв) прикапуючи 25 мл 0,1 М розчину (NH₄)₂SiF₆, з подальшою витримкою впродовж 2 год при 85 °C та перемішуванні. В результаті одержано зразок 5, частину якого додатково обробляли нітратом амонію (Т:Р=1:10, 3 моль/л) протягом 20 хв при 85 °C, одержуючи зразок 6.

Згідно з літературними даними [5, 6], при використанні гексафторсилікату амонію в першу чергу заміщується алюміній зовнішньої поверхні цеолітних кристалів.

Кислотність синтезованих зразків досліджували методом ІЧ-спектроскопії з використанням UR-20 (кювета із KBr [7]).

Алкілування ізобутану ізобутеном проводили в проточно-циркуляційній системі [7] при 60 °C (0,85 МПа) або 80 °C (1,3 МПа), швидкість подачі реакційної суміші (зі

співвідношенням ізобутан : ізобутен в межах $7 \div 9$) в розрахунку на ізобутен складала $0,2 \text{ год}^{-1}$. Співвідношення даних компонентів на вході в шар каталізатора за рахунок циркуляції ізобутану знаходилось у межах 2000. Реакцію вели до проскоку ізобутену на рівні 1 %. Рідкі та газоподібні продукти аналізували хроматографічно.

Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведено ІЧ-спектри синтезованих зразків. Спектр зразка 1 є типовим для каталізаторів алкілування загального хімічного складу HLaCaNaX – наявні смуги поглинання при 3550 , 3610 і 3650 см^{-1} [8]. Зразок 2 практично не поглинає при 3650 см^{-1} , тобто має слабшу кислотність [7, 9]. Так само по дві основних смуги мають спектри зразків, одержаних з використанням SiCl_4 (спектри 3 та 4). Однак спектри цих двох зразків є менш інтенсивними, звідки можна припустити, що структура даних зразків дещо зруйнована. Руйнування могло бути спричинене стадією відмивки зразка після обробки SiCl_4 , оскільки як непрореагований SiCl_4 , так і утворений хлорид алюмінію у водному середовищі гідролізують з виникненням соляної кислоти. Остання може спричинити також додаткове деалюмінівання і декатіонування. Тобто після обробки тетрахлоридом кремнію NaX частково декатіонується до водневої форми. Зразки, одержані із застосуванням гексафторсилікату амонію, дають спектри (спектри 5 та 6) з двома чіткими смугами поглинання при 3550 та 3610 см^{-1} , причому їх інтенсивність є вищою для зразка 6, додатково обробленого NH_4NO_3 (спектр 6). Співвідношення інтенсивності двох смуг для цих зразків є різним – у спектрі зразка 5 переважає смуга при 3550 см^{-1} , тоді як для зразка 6 ці смуги мають практично однакову інтенсивність.

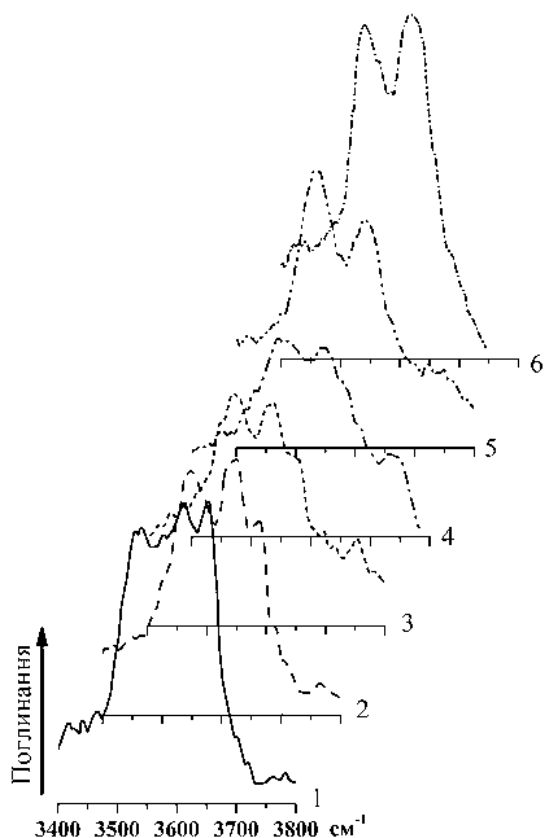


Рис. 1. ІЧ-спектри синтезованих каталізаторів (номери спектрів збігаються з номерами зразків).

За основний показник ефективності алкілювання на синтезованих зразках нами прийнято вихід алкілату за період до досягнення проскоку ізобутену на рівні, як уже говорилося, 1 %, тобто до досягнення певного ступеня дезактивації каталізатора. Додатковим показником вибрано вміст ізопентану в газовій фазі каталізатору, складений переважно надлишковим ізобутаном; даний показник характеризує крекуючу здатність, тобто паразитуючу активність каталізатора по відношенню до цільових продуктів – компонентів алкілату, якими є переважно 2,2,4-, 2,3,3- та 2,3,4-триметилпентани.

Виходи алкілату (таблиця), виражені у процентах на пропущений ізобутен, є близькими для всіх зразків – вони лежать у межах 113 – 132 % мас.* Близькими є значення й питомої продуктивності зразків, виражені у вигляді маси алкілату на одиницю маси каталізатора за одиницю часу. Зате зразки сильно різняться між собою за масою алкілату, одержаного на них до вказаного рівня проскоку ізобутену. За цим показником вигідно виділяється зразок 3, на якому алкілату одержано у 2,3 – 4,6 разів більше, ніж на інших каталізаторах.

Таблиця. Результати з алкілювання ізобутану ізобутеном на синтезованих зразках

№ зразка	Тривалість досліду, год	Температура досліду, °C	Вихід алкілату, %	Вихід алкілату, г/г _{кат.}	Питома продуктивність каталізатора, г/(г _{кат.} ·год)
1	41	60	121	8,55	0,21
2	58	60	126	14,06	0,24
3	175	60	114	39,02	0,22
4	71	60	113	16,72	0,25
5	61	80	127	16,62	0,27
6	61	80	132	14,97	0,23

Раніше [9] показано позитивний вплив вилучення із каталізатора кислотних центрів, що характеризуються смугою поглинання при 3650 см^{-1} як надто сильних для реалізації реакції алкілювання. Для зразка, ІЧ-спектр якого не вміщував цієї смуги, тривалість безрегенераційної роботи виявилась помітно більшою (53 год), ніж для зразка зі звичайним ІЧ-спектром. Всі синтезовані зразки, за винятком зразка 3, за цим показником досить близькі до зразка із цитованої роботи, що цілком природно, бо всі вони, крім зразка 1, який за тривалістю безрегенераційної роботи дещо поступається іншим, характеризуються ІЧ-спектром без смуги поглинання 3650 см^{-1} . Таким же ІЧ-спектром характеризується і зразок 3, який, однак, працює без регенерації у 2,5 – 3 рази триваліше, ніж інші синтезовані зразки. Більше того, за чіткістю та інтенсивністю смуг поглинання зразки 5 і 6, одержані з використанням $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, перевершують зразок 3, але, тим не менше, поступаються йому за каталітичною ефективністю. Вони помітно гірші навіть від зразка 4 з вельми невиразним ІЧ-спектром, але одержаного, як і зразок 3, з використанням SiCl_4 для ізоморфного заміщення цеолітного алюмінію.

* Оскільки в реакції ізобутан беруть зі значним надлишком, то в літературі прийнято виражати виходи як відношення маси одержаного алкілату до маси пропущеного ізобутену. Теоретичний вихід алкілату в такому вираженні складає 204 % за рахунок переважання ізобутану над ізобутеном на 2 одиниці за молекулярною масою. Заниженість виходів по відношенню до теоретичних свідчить про неповноту конверсії ізобутену, його димеризацію чи олігомеризацію аж до коксоутворення. Близькість виходів є свідченням близькості характеру реалізації реакції на всіх зразках, а тому особливості її перебігу в даній статті не обговорюються.

Наведений експериментальний матеріал свідчить, по-перше, що SiCl_4 є ефективнішим модифікуючим агентом, ніж $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

По-друге, важливе значення має спосіб застосування SiCl_4 : попереднє насичення цеоліту хлоридом натрію справді веде до значного підвищення ефективності каталізатора, що спричинено, з нашої точки зору, селективнішим ізоморфним заміщенням атомів алюмінію зовнішньої поверхні цеолітних кристалів, ніж це має місце при обробці зразка SiCl_4 без цієї запобіжної процедури.

За тривалістю роботи зразок 3 більш ніж на порядок перевершує (табл., рис. 2, *a*) кращий із відомих з літератури [10]. Однак виникає закономірне питання щодо шляхів можливого подальшого вдосконалення каталізатора алкілування. Певною мірою відповідь на це питання дає вміст ізопентану в газовій фазі каталізаторів усіх зразків (рис. 2, *б*).

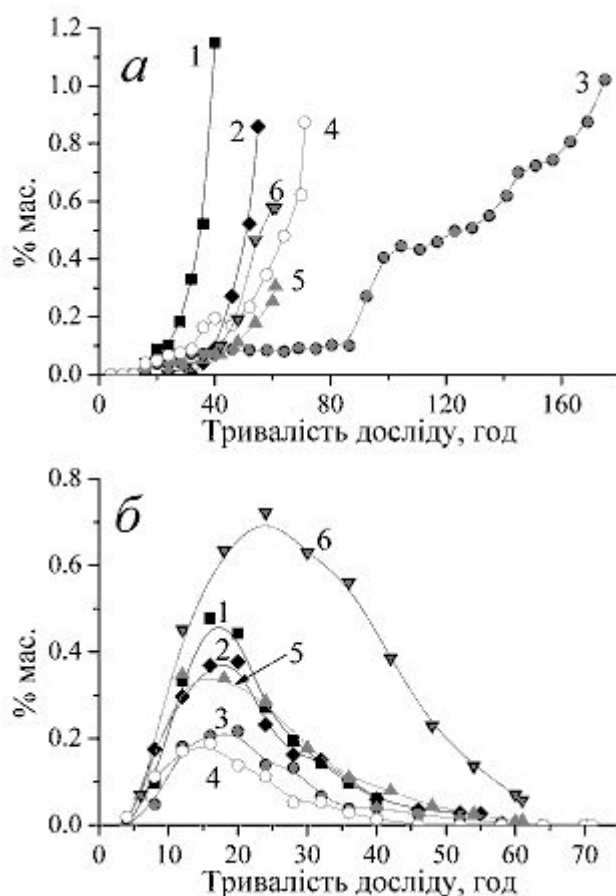


Рис. 2. Динаміка зміни ізобутену (*a*) та ізопентану (*б*) в газоподібних пробах каталізаторів для зразків 1 – 6.

Найнижчу і, по суті, однакову крекуючу здатність демонструють зразки 3 та 4. Суттєва різниця в тривалості їх роботи спричинена, скоріш за все, неповним знекислотненням зовнішньої поверхні цеолітних кристалів зразка 4, оскільки SiCl_4 витрачався частково також на ізоморфне заміщення алюмінію внутрішньопористої поверхні. А це призводило до сильнішого зовнішньоповерхневого коксоутворення на цьому зразку і спричиняло передчасну його дезактивацію в результаті блокування входів до цеолітних порожнин і невикористання внутрішньоповерхневого ресурсу активності зразка. Крім того, цей ресурс знижено в процесі деалюмінівання без захисту NaCl .

Найвищою крекуючою здатністю характеризується зразок 6, який додатково до гексафторсилікату амонію оброблено NH_4NO_3 , в результаті чого, мабуть, проявляються некісневмісні сильні кислотні центри, не фіксовані ІЧ-спектром. Як наслідок можна припустити інтенсивніше коксоутворення і, відповідно, малу тривалість безрегенераційної роботи.

Проміжне положення займають зразки 1, 2 і 5: і тут видно, що чим нижча крекуюча здатність зразка, тим триваліший час його безрегенераційної роботи.

Таким чином, можна стверджувати, що навіть найефективніший зразок 3 не характеризується оптимальною, з точки зору забезпечення реакції алкілування, кислотністю: його кислотні центри є сильнішими, ніж це необхідно для селективного перебігу алкілування. Звідси – крекінг цільових продуктів з утворенням ненасичених фрагментів їх молекул як коксоутворних чинників і передчасна дезактивація каталізатора. Отже, шляхи вдосконалення цеолітних каталізаторів алкілування, крім селективного знекислотнення зовнішньої поверхні кристалів цеолітної основи каталізаторів, пролягають через оптимізацію їх кислотних центрів в напрямку подальшого послаблення кислотності.

Висновки

1. Зроблено спробу селективного модифікування зовнішньої поверхні кристалів цеоліту NaX шляхом ізоморфного заміщення атомів алюмінію на кремній з використанням SiCl_4 та $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в ролі модифікуючих агентів.

2. Знайдено умови модифікування, які дозволили суттєво підвищити тривалість безрегенераційної роботи каталізатора алкілування ізобутану бутенами.

3. Найвищу ефективність показав зразок, внутрішньопориста структура якого була захищена від дії SiCl_4 хлоридом натрію, що дозволило зберегти внутрішньопористий алюміній як потенційний носій цеолітної активності при одночасному ізоморфному заміщенні алюмінію зовнішньої поверхні цеолітних кристалів з позбавленням її каталітичної активності.

4. Гексафторсилікат амонію виявився менш придатним модифікуючим агентом ізоморфного заміщення алюмінію на кремній, ніж тетрахлорид кремнію.

5. Шляхи вдосконалення цеолітних каталізаторів алкілування пролягають в напрямі подальшого зменшення сили кислотних центрів, з тим щоб вона, залишаючись достатньою для реалізації алкілування, не сягала порогу їх крекуючої здатності з утворенням олефінових фрагментів крекованих молекул цільових продуктів, супутнім коксоутворенням і дезактивацією каталізаторів.

Література

1. Kerr G.T. Chemistry of crystalline aluminosilicates. V. Preparation of aluminum-deficient faujasites // J. Phys. Chem. – 1968. – V. 72. – P. 2594 – 2596.
2. Beyer H.K., Belenykaja I.M., Hange F. et al. Preparation of high-silica faujasites by treatment with silicon tetrachloride // J. Chem. Soc., Farad. Trans. – 1985. – V. 81, № 11. – P. 2889 – 2903.
3. Garralon G., Fornes V., Corma A. Faujasites dealuminated with ammonium hexafluorosilicate: Variables affecting the method of preparation // Zeolites. – 1988. – V. 8. – P. 268 – 272.
4. Патриляк Л.К. Каталізатор крекінгу на основі цеолітвмісної мікросфери: фізико-хімічні та каталітичні властивості // Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.13. – Київ, 2001.
5. Han S., Shihabi D.S., Chang C.D. Selective removal of surface acidity in ZSM-5 zeolite using $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ treatment // J. Catal. – 2000. – V. 196, № 2. – P. 375 – 378.
6. Canizares P., Carrero A. Dealumination of ferrierite by ammonium hexafluorosilicate treatment: characterization and testing in the skeletal isomerization of *n*-butene // Appl.

- Catal. A: Gen. – 2003. – V. 248, № 1-2. – P. 227 – 237.
7. Патриляк Л.К., Ионин В.А., Волошина Ю.Г. Взаимосвязь между ИК-спектральными характеристиками фожазитов и их эффективностью в алкилировании изобутана бутенами // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2005. – Т. 41, № 3. – С.180 – 184.
 8. Патриляк К.И., Сидоренко Ю.Н., Бортышевский В.А. Алкилирование на цеолитах. – К.: Наук., 1991. – 176 с.
 9. Patrylak K.I., Patrylak L.K., Ionin V.O. et al. Zeolites as the Modern Catalysts for the High Octane Gasoline Component Production // Polish J. Chem. – 2008. – V. 82. – P. 101 – 106.
 10. Крылов О.В. Новое в алкилировании // Катализ в промышленности. – 2005. – № 4. – С. 9 – 13.

MODIFICATION OF THE OUTER SURFACE OF ZEOLITE CRYSTALS – A WAY TOWARDS THE INCREASE OF THEIR CATALYTIC EFFICIENCY

Yu.G. Voloshyna, I.A. Repetskyi, L.K. Patrylak, K.I. Patrylak

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry
of National Academy of Sciences of Ukraine
Kharkivske Shosse 50, 02160 Kyiv, vljjj@mail.ru*

Selective isomorphous substitution of silicon for outer surface aluminum of NaX zeolite crystals with silicon using SiCl_4 as modifying agent has been shown to succeeds to increase essential by the regeneration- free work duration of HLaCaNaX sample on the base of modified NaX in isobutene with isobutene alkylation. Modification prevents forming the outer surface acidity during the ion exchange of NaX towards HLaCaNaX what results in the sharp decreasing the outer surface coke formation at the expense of raw isobutene as well as at the expense of unsaturated fragments of alkylation product molecules which crack on the outer surface acid sites. As a result the coke less blockades the entries to the zeolite cavities what favours more complete realizing the inner cavity zeolite catalytic activity. $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ was found to be a less efficient modifying agent.