

Ш.К.Амерханова, Р.М.Шляпов, А.С.Уали

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова
(E-mail: amerkhanova_sh@mail.ru)

Реакционная способность цеолитных катализаторов, допированных ионами кобальта (II), в процессе переработки углеводородного сырья

Рассчитаны кинетические параметры каталитического крекинга. Показано, что константа скорости процесса зависит от нескольких факторов: таких как состав нефтяных фракций, физико-химические свойства смесей, температура, скорость подачи сырья, вид катализатора. Определены термодинамические параметры процесса каталитической деструкции нефтяной фракции. Показано, что применение цеолитсодержащего катализатора, модифицированного кобальтом, существенно повышает качество бензиновой фракции.

Ключевые слова: ионы кобальта (II), цеолит, нефть, каталитический крекинг, термодинамические параметры, энергия активации, энтропия активации, деструкция, допирование.

Большая часть добываемой в мире нефти (80–90 %) перерабатывается в различные виды топлива и смазочных материалов; не менее важно использование нефти как сырья для органического синтеза. В последние 25–30 лет наблюдается тенденция опережающих темпов потребления нефти на нужды органического синтеза по сравнению с темпами её переработки. В настоящее время около 8 % добываемой в мире нефти используется для химических целей, причём в основном это легкая часть нефти — бензин и газы нефтепереработки. Основную массу полимерных материалов, каучука, синтетических волокон, поверхностно-активных и моющих средств, удобрений, лекарственных препаратов и ядохимикатов производят на основе нефтяного сырья.

Для упрощения и удешевления переработки нефти, увеличения выхода ценных продуктов и повышения их качества, а также для решения проблемы использования тяжелых остатков разработана новая концепция. Сырую нефть подвергают первичной переработке методом гидрогенизации под высоким (4–7 МПа) давлением, без классической подготовки, в том числе без предварительного фракционирования. Образующиеся дистилляты гидрооблагораживают в единой технологической цепочке [1].

К промышленным гидрогенизационным катализаторам предъявляют следующие основные требования: стабильность активности, селективность действия, термическая стабильность, устойчивость к действию контактных ядов, способность к регенерации без заметного снижения активности [2].

Катализаторы в гидрогенизационных процессах выполняют несколько функций — гидрирующую, расщепляющую (крекирующую) и изомеризующую. Гидрирующую функцию обеспечивают металлы в основном VII группы и окислы или сульфиды некоторых металлов VI группы Периодической системы элементов Д.И.Менделеева. Крекирующая функция обеспечивается носителем — оксидом алюминия, алюмосиликатами, магнийсиликатами или активированной глиной. Обычно носители выполняют и изомеризующую функцию. Если хотят повысить активность крекирующего компонента, то катализатор обрабатывают галогенами — фтором или хлором. Если необходимо усилить реакции гидрирования, то увеличивают содержание металла или добавляют промоторы — обычно редкоземельные металлы. Добавление галогенов способствует усилению не только крекирующей, но и изомеризующей способности катализатора. В некоторых случаях обе функции может выполнить одно соединение, например, дисульфид вольфрама. С другой стороны, дальнейшая переработка нефти включает термическое воздействие. В частности, для катализаторов современных крупнотоннажных процессов каталитического крекинга, осуществляемых при высоких температурах (500–800 °С) в режиме интенсивного массо- и теплообмена в аппаратах с движущимся или псевдооживленным слоем катализатора, характерно следующее: они должны не только обладать высокой активностью, селективностью и термостабильностью, но и удовлетворять повышенным к ним требованиям по регенерационным, механическим и некоторым другим эксплуатационным свойствам. Промышленные катализаторы крекинга представляют собой в этой связи сложные многокомпонентные системы, состоящие

из: 1) матрицы (носителя); 2) активного компонента — цеолита; 3) вспомогательных активных и неактивных добавок.

Недостатком всех цеолитов является их не очень высокая механическая прочность в чистом виде, и поэтому они в качестве промышленного катализатора не используются. Обычно их вводят в диспергированном виде в матрицу катализаторов в количестве 10–20 % масс. Вспомогательные добавки улучшают или придают цеолитсодержащим алюмосиликатным катализаторам (ЦСК) крекинга некоторые специфические физико-химические и механические свойства. ЦСК без вспомогательных добавок не могут полностью удовлетворять всему комплексу требований, предъявляемых к современным промышленным катализаторам крекинга. Так, матрица и активный компонент — цеолит, входящий в состав ЦСК, обладают только кислотной активностью, в то время как для организации интенсивной регенерации закоксованного катализатора требуется наличие металлических центров, катализирующих реакции окислительно-восстановительного типа. Современные и перспективные процессы каталитического крекинга требуют улучшения и оптимизации дополнительно таких свойств ЦСК, как износостойкость, механическая прочность, текучесть, стойкость к отравляющему воздействию металлов сырья и т.д., а также тех свойств, которые обеспечивают экологическую чистоту газовых выбросов в атмосферу [3–5].

Экспериментальная часть

Крекинг проводится при температуре 600 °С в приборе, описанном в работе [6]. В качестве сырья использовалось дизельное топливо, катализатором служил цеолит марки NaA, допированный ионами кобальта (II). Кинетические характеристики оценивались по выходу продуктов крекинга.

Обсуждение результатов

Поскольку в качестве катализатора в процессе крекинга используется цеолит, то необходимо учитывать его состав и физико-химические характеристики. Установлено, что возрастание температуры способствует смещению равновесия вправо, что позволяет судить о повышении выхода легких фракций, а также о стабилизации системы. С другой стороны, увеличение скорости подачи (3 мл/мин) приводит к возрастанию константы скорости процесса, что говорит о более полном протекании реакции [7]. Поэтому были рассчитаны термодинамические параметры (табл. 1–3).

Показано, что величина энергии активации лежит в интервале от 30 до 60 кДж/моль, следовательно, процесс деструкции органической массы протекает в кинетическом режиме. Причем основополагающими характеристиками являются энтальпия и энтропия активации, а также энергия Гиббса активации.

Таблица 1

Влияние скорости подачи реагента и температуры процесса на константы скорости каталитической деструкции углеводородного сырья [цеолит (CoCl₂)]

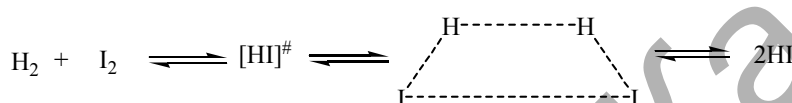
V_{fr} , мл/мин	k , с ⁻¹				
	673 К	723 К	773 К	823 К	873 К
1	0,22	0,38	0,53	0,67	0,82
2	0,19	0,35	0,51	0,65	0,80
3	0,28	0,43	0,58	0,73	0,86
4	0,22	0,38	0,53	0,68	0,82
5	0,21	0,37	0,52	0,67	0,81

Известно, что энтропия активации представляет собой разность между значениями энтропии исходных соединений и переходного состояния данной реакции. Эта разность существенно зависит от ограниченности или степени свободы вращательного и поступательного движений, а также может определяться различиями в сольватации. Если переходное состояние более «компактно», чем исходная система, то будет существовать ограниченность в свободном движении отдельных групп атомов. Этому будет соответствовать более отрицательное значение ΔS^\ddagger , что имеет место в нашем случае для цеолитсодержащего катализатора при скорости подачи сырья 3 мл/мин.

**Изменение термодинамических характеристик
процессов каталитического крекинга дизельного топлива**

V_{fr} , мл/мин	Цеолит (CoCl ₂)						
	E_a , кДж/моль	$\ln A$	ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К)				
			673 К	723 К	773 К	823 К	873 К
1	31,65	1,83	3,02	2,95	2,88	2,82	2,76
2	34,63	2,01	6,37	6,3	6,23	6,17	6,11
3	27,39	1,59	-1,56	-1,64	-1,7	-1,77	-1,8
4	31,81	1,85	3,24	3,17	3,1	3,04	2,98
5	32,61	1,89	4,1	4,02	3,96	3,9	3,84
$-\Delta_r H_T^0$, кДж/моль			35,97	40,97	46,01	51,09	56,21

Образование переходного состояния можно показать на примере реакции образования йодоводорода:



Учитывая особую «роль» энтропии активации переходного состояния, величину A_0 рассчитывали из экспериментальных данных, используя уравнение

$$\lg K = \lg A_0 - E_a / 2,303RT.$$

Затем находили величину ΔS^\ddagger по уравнению

$$\Delta S^\ddagger = R \left[2,303 \lg A_0 - 2,303 \lg \left(\frac{kT}{h} \right) - n \right].$$

Итак, в нашем случае анализ кинетических параметров и расчет ΔS^\ddagger позволяют интерпретировать процесс образования менее насыщенных углеводородов в результате термического воздействия.

**Изменение энтальпии и энергии Гиббса активации
процессов каталитического крекинга дизельного топлива**

V_{fr} , мл/мин	Параметр	Цеолит (CoCl ₂)				
		673 К	723 К	773 К	823 К	873 К
2	ΔH^\ddagger , кДж/моль	23,44	22,61	21,78	20,95	20,12
	ΔG^\ddagger , кДж/моль	19,16	18,06	16,96	15,87	14,78
3	ΔH^\ddagger , кДж/моль	16,2	15,37	14,54	13,71	12,88
	ΔG^\ddagger , кДж/моль	17,25	16,55	15,85	15,16	14,47

Из данных таблицы 3 следует, что энтропия активации уменьшается при повышении температуры, вследствие перегруппировок, включающих процессы отрыва функциональных групп от ароматических и алифатических составляющих фракции. Следовательно, переходное состояние является более компактным по сравнению с исходными веществами. Дальнейшее повышение или снижение скорости подачи сырья приводит к резкому увеличению энтропии активации, что позволяет судить о преобладании реакций деструкции (основной период 723–873 К) углеводородов с большим числом атомов углерода в цепи. Причем переходное состояние имеет более рыхлую структуру вследствие реакций изомеризации и распада соединений [7, 8].

Изменения энтальпии активации отражают степень прочности связей по сравнению с исходными соединениями, — переход в отрицательную область говорит об упрочнении связей, а в положительную, наоборот, — об ослаблении. Наблюдаемое увеличение эндотермичности в области высоких температур свидетельствует о том, что молекулы в переходном состоянии находятся на значительном расстоянии друг от друга, поэтому образование продуктов реакции идет с высокой скоростью [9].

В подтверждение данного факта говорят высокие положительные значения энергии Гиббса активации. Известно, что именно энергия Гиббса активации служит характеристикой протекания реак-

ции, относительно которой необходимо определять скорость реакции. То есть переходное состояние является нестабильным и высокореакционноспособным. Так, для 4 мл/мин величина изменения энтальпии имеет достаточно высокое значение, в данном случае преобладающим процессом является деструкция органической дизельной фракции при термokatалитической обработке. Основными реакционными центрами цеолитсодержащих катализаторов служат кислоты Льюиса, а именно ионы металлов, обладающие протоногенной способностью в результате деструкции молекул воды. Согласно положениям теории Пирсона, более жестким в данном случае является ион алюминия, поэтому он будет обладать более высокой протоногенной активностью [10].

Таким образом, определены кинетические характеристики процессов каталитического крекинга на цеолитсодержащем катализаторе, в зависимости от скорости подачи. При этом увеличение скорости подачи до 3 мл/мин приводит к возрастанию константы скорости процесса, что позволяет судить о более полном протекании реакции.

Проведен расчет основных термодинамических характеристик процессов деструкции сырья с температурой кипения 350 °С. Установлено, что энтропия активации уменьшается при повышении температуры вследствие перегруппировок, включающих процессы отрыва функциональных групп от ароматических и алифатических составляющих фракции. Следовательно, переходное состояние является более компактным по сравнению с исходными веществами.

На основании данных по изменению энтальпии и энергии Гиббса была предложена схема реакций, протекающих на катализаторе с участием ненасыщенных производных алканов, а также аренов. Выявлено, что применение цеолитсодержащего катализатора с добавками ионов металлов, усиливающих протоногенные свойства реакционных центров, приводит к смещению равновесия в сторону образования изомеров алифатического и ароматического характера.

Список литературы

- 1 *Добрянский А.Ф.* Химия нефти. — Л.: Гостоптехиздат, 1961. — 320 с.
- 2 *Левинтер М.Е., Ахметов С.А.* Глубокая переработка нефти. Учеб. пособие. — М.: Химия, 1992. — 213 с.
- 3 *Хаджиева С.А.* Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах. — М.: Химия, 1982. — 449 с.
- 4 *Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р.* Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. — М.: Химия, 1992. — 52 с.
- 5 *Суханов В.П.* Каталитические процессы в нефтепереработке. — М.: Химия, 1973. — 11 с.
- 6 *Соколов В.А.* Практикум по химической технологии. — М.: Химия, 1985. — 78 с.
- 7 *Панченков Г.М., Лебедев В.П.* Химическая кинетика и катализ. — М.: Недра, 1973. — 311 с.
- 8 *Жоров Ю.М.* Изомеризация углеводородов: Химия и технология. — М.: Химия, 1983. — 567 с.
- 9 *Оспанов Х.К.* Термодинамика и кинетика гетерогенных (неравновесных) химических процессов. — Алматы: Комплекс, 2006. — 328 с.
- 10 *Днепровский А.С., Темникова Т.И.* Теоретические основы органической химии. — Л.: Химия, 1979. — 520 с.

Ш.К.Эмерханова, Р.М.Шляпов, А.С.Уэли

Көмірсутекті шикізатты өңдеу процесіндегі кобальт (II) иондарымен түрленген цеолитті катализаторлардың реакциялық қабілеттілігі

Крекинг процесінің кинетикалық параметрлері есептелді. Крекинг процесінің жылдамдық константасы мұнай фракцияларының құрамы, қоспалардың физика-химиялық қасиеттері, температура, шикізатты жіберу жылдамдығы, катализатор түрі сияқты факторлар әсер ететіні көрсетілді. Мұнай фракциясының катализдік деструкциясы процесінің термодинамикалық параметрлері есептеліп, кобальтпен түрлендірілген цеолитқұрамды катализаторды қолдану бензин фракциясының сапасын айтарлықтай жоғарылатады.

Sh.K.Amerkhanova, R.M.Shlyapov, A.S.Uali

Reactivity of zeolite catalysts doped with cobalt (II) ions in hydrocarbon processing

The kinetic parameters of the catalytic cracking are calculated. It is shown that the rate constant for cracking depends on several factors such as the composition of oil fractions, physical and chemical properties of mixtures, temperature, feed rates, the type of catalyst. The thermodynamic parameters of the catalytic decomposition process of the oil fraction are calculated. It is shown that the use of a zeolite-containing catalyst modified by cobalt significantly improves the quality of the gasoline fraction.

References

- 1 Dobryansky A.F. *Petroleum chemistry*, Leningrad: Gostoptekhizdat, 1961, 320 p.
- 2 Levinter M.E., Akhmetov S. *Deep processing of oil: the manual*, Moscow: Khimiya, 1992, 213 p.
- 3 Khadzhieva S.A. *Cracking of petroleum fractions over zeolite catalysts*, Moscow: Khimiya, 1982, 449 p.
- 4 Nefedov B.K., Radchenko E.D., Aliev R.R. *Catalyst for the deep processing of oil*, Moscow: Khimiya, 1992, 52 p.
- 5 Sukhanov V.P. *Catalytic processes in refining*, Moscow: Khimiya, 1973, 11 p.
- 6 Sokolov V.A. *Workshop on chemical technology*, Moscow: Khimiya, 1985, 78 p.
- 7 Panchenkov G.M., Lebedev V.P. *Chemical kinetics and catalysis*, Moscow: Nedra, 1973, 311 p.
- 8 Zhorov Yu.M. *Isomerization of hydrocarbons: Chemistry and Technology*, Moscow: Khimiya, 1983, 567 p.
- 9 Ospanov Kh.K. *Thermodynamics and kinetics of heterogeneous (nonequilibrium) chemical processes*, Almaty: Complex, 2006, 328 p.
- 10 Dniprovsky A.S., Temnikova T.I. *Theoretical basis of organic chemistry*, Leningrad: Khimiya, 1979, 520 p.