

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 665.644.444:665.7.032.56

И.А. Ощепков

**О РАЗВИТИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ БЕНЗОЛА
ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ИЗ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ
ПИРОЛИЗА ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ
НА МЕТАЛЛОКСИДНЫХ *Al* – *Co* -, *Mo*-, *Cr*-, *Ni*-, *Pt*-, *Zn*-, *Mg*-, *Na*-КОНТАКТАХ**

**Часть 2. Кинетические исследования получения чистого бензола гидрокрекингом
примесей бензолсодержащих фракций на *Al-Mo* - контакте.
Обсуждение результатов**

Из известных металлоксидных *Al* – *Co* -, *Mo*-, *Cr*-, *Ni*-, *Pt*-, *Zn*-, *Mg*-, *Na*-катализаторов на γ -*Al₂O₃* – подложке, применяемых в процессах получения чистого бензола из бензолсодержащих фракций – жидких продуктов пиролиза твердых топлив, особыми преимуществами, как показано в работе автора [1], обладает алюмомолибденовый (AM), производство которого освоено промышленностью, легко поддающийся активации как предварительной, так и в процессе эксплуатации.

Сырьем для исследования активности AM служили индивидуальные углеводороды, входящие в состав бензолсодержащих промышленных фракций: *n*-гексан и *n*-гептан эталонные, чистотой 99,89%; циклогексан марки ЧДА с содержанием примесей 0,1067%; метилциклогексан чистотой 99,87% (получен гидрокрекингом толуола на никель - хромовом катализаторе при 443 К, 10 ат); толуол марки ЧДА с содержанием примесей

0,07%; стирол марки ХЧ, чистота которого была определена рефрактометрически ($n_D^{20} = 1,5470$). Состав высокосернистой фракции БТКС Енакиевского коксохимзавода – представителя Южных заводов СНГ и фракция БТКС (бензол–толуол–ксилолы–сольвент) Енакиевского коксохимического завода приведен в табл.1 (угли Юга СНГ – высокосернистые, а Востока – низкосернистые).

Катализическая активность АМ – промышленного свежего (СВ), отработавшего в процессе гидрокрекинга промышленной фракции БТКС первые 150 часов (ЗК 150) и 1450 часов непрерывно (ЗК 1450), их регенерированные образы (РГ 150, РГ 1450), а так же после сточасовых «пробегов» последнего в условиях гидрокрекинга (ЗК 1550, ЗК 1650, ЗК 1750) и регенерированных (РГ 1550, РГ 1650, РГ 1750), γ -облученных ⁶⁰*Co* свежих АМ в среде водорода, воздуха и в вакууме

Таблица 1
Состав основных компонентов фракции БТКС

Наименование компонентов	Массовая доля, %	Наименование компонентов	Массовая доля, %
Углеводороды <i>C₅</i> – <i>C₆</i> *	0,001	Этилбензол	0,100
Циклопентан	0,001	м-, п-Ксилолы	4,650
Метилцикlopентан	0,004	о-Ксилол	0,800
н-Гептан	0,045	Мезитилен+стирол	1,550
Циклогексан	0,030	Псевдокумол	0,200
Метилциклогексан	0,070	Гемиллегол	0,100
Углеводороды <i>C₈</i> – <i>C₉</i> **	0,131	Инден+кумарон	0,750
Бензол	72,600	Неидентифицированные	0,068
Тиофен ***	0,800	Итого:	100,000
Толуол	18,100		

* – Углеводороды парафиновые.

** – Углеводороды парафиновые и нафтеновые.

*** – Определен реакцией с изатином.

при мощности доз излучения 300 и 650 р/с, отработавшего 100 часов при гидрокрекинге фракции БТКС одного из них – облученного в водородной среде дозой 650 р/с и регенерированного, характеристика которых приведена в работе [1, табл. 4, 5], была изучена в процессе гидрокрекинга примесей углеводородов, сопутствующих Б в его фракциях. Изучение осуществлено не только в условиях оптимальности процессов «гидрокрекинг–регенерация–гидрокрекинг», но и в условиях малых времени контакта и степеней превращения для объективного установления химизма и механизма реакций, то есть в условиях с максимальным отсутствием диффузионных торможений.

Основываясь на результатах качественного

состава катализаторов, превращение парафинов (*n*-гексана, *n*-гептана), наftenов (циклогексана, метилциклогексана), олефинов (стирола), алкилбензолов (толуола) с достаточной достоверностью можно представить по приведенным на рис.1 и 2 схемам реакций.

Микрокаталитическими исследованиями активности образцов АМ при малых степенях превращения сопутствующих бензолу примесей в условиях гидрокрекинга с увеличением температуры от 623 до 823 К установлено, что выход промежуточных продуктов реакций 1, 2 (рис.1) и 1, 2 (рис.2) сокращался, что свидетельствовало в пользу их образования и участия в получении конечных продуктов этих реакций.

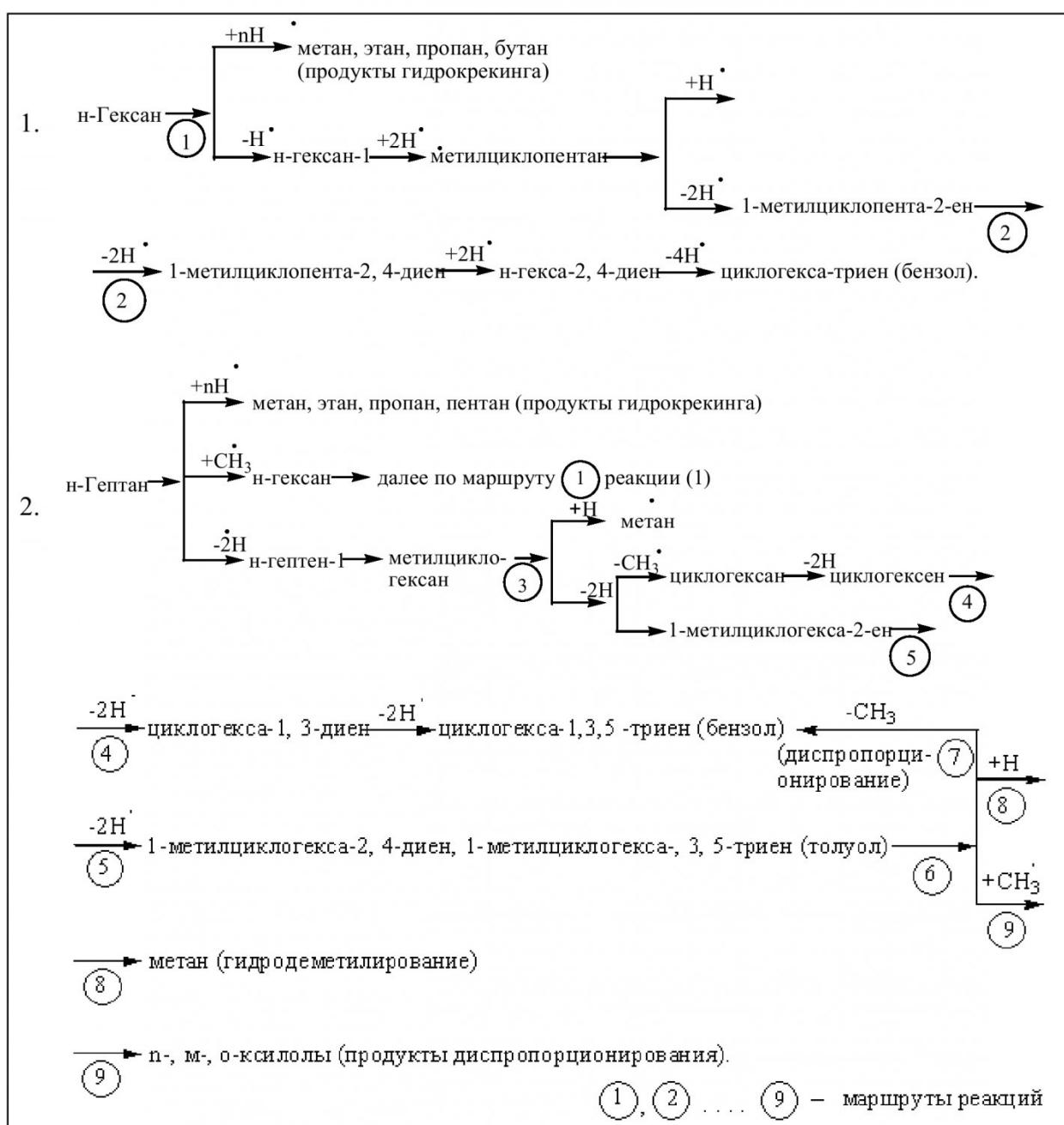


Рис.1. Химизм реакций превращения *n*-гексана (1) и *n*-гептана (2) в условиях гидрокрекинга

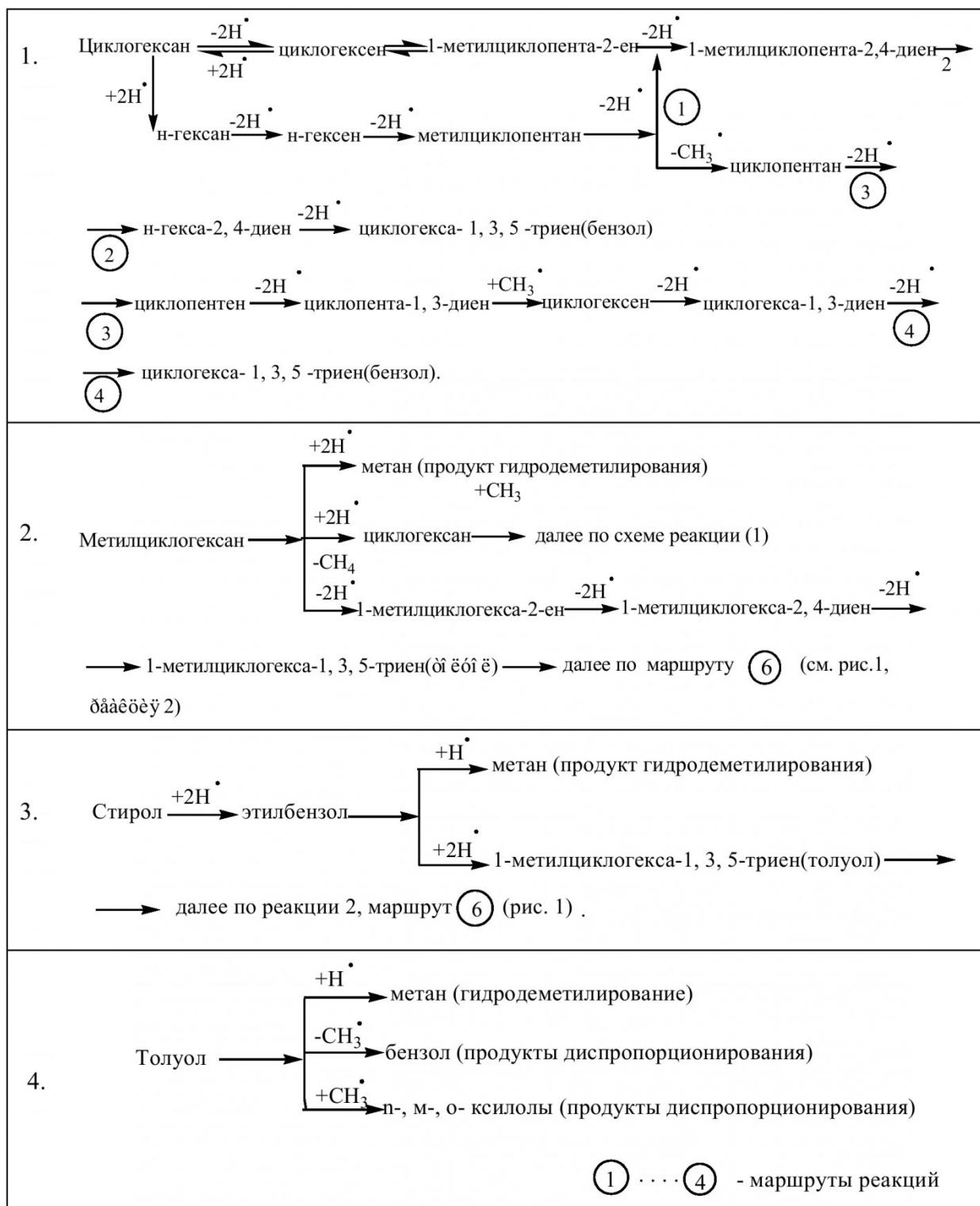


Рис.2. Химизм реакций превращения циклогексана (1), метилциклогексана (2), стирола (3), толуола (4) в условиях гидрокрекинга

Превращение н-гептана изучено на (свежем, закоксованных, регенерированных и γ -облученных образцах АМ.

Были определены суммарные степени его превращения, степени превращения в продукты крекинга, C_5 -дегидроциклизации (C_5 -ДГЦ), C_6 -ДГЦ, энергии активации ($E_{акж}$, кДж/моль), величины

предэкспоненциальных множителей (A , мин^{-1}) по уравнению Аррениуса.

В изученном интервале температур степень превращения существенно повышалась лишь при приближении к 823 К, с максимальным выходом продуктов C_6 -ДГЦ. Величины $E_{акж}$, A свидетельствовали об одинаковом порядке протекания ре-

акций превращения н-гептана на различных образцах АМ. При разбавлении н-гептана (парафина) бензолом до содержания парафина 1,26% масс. степень его превращения уже при 783 К достигала 90%. В этом случае имело место подавление реакции образования олефина из парафина на первой стадии превращения его в ароматический углеводород.

Возникло предположение о влиянии олефина на изменение активности АМ из-за образования прочно удерживаемых продуктов уплотнения – углеродистых отложений (УО). На СВ АМ УО из продуктов превращения н-гептана в смеси с Б образуются по механизму, близкому к консективному [2], подтвержденному в работе [3].

Величины $E_{\text{акж}}$ реакций гидрокрекинга, C_6 -ДГЦ н-гептана на СВ АМ показали [4], что 83,8 и 43,4 кДж/моль характерны осуществлению суммарного его превращения при малых молярных концентрациях водорода поверхностными центрами катализатора преимущественно в продукты крекинга, а ароматизация при этом чрезвычайно была затруднена – константы скорости реакции ДГЦ незначительны и не превышали $0,08 \text{ с}^{-1}$.

Импульсный метод позволил изучить характер изменения теплоты адсорбции водорода при повышении температуры. СВ АМ прочно адсорбировал водород до 723 К, а затем с дальнейшим ростом температуры он постепенно десорбировался в объем. Это подтверждается полученными данными о преимущественном образовании продуктов крекинга на СВ АМ. Реакции гидрирования олефинов на поверхности АМ затормаживались – выход углеводородов триеновой структуры был незначителен.

Возможна и другая, представляющая интерес, интерпретация полученных результатов. Например, для АХ наблюдали миграцию хемосорбированного водорода по поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с фиксацией его участками поверхности, занятой ионами хрома, а затем водород рассеивался и десорбировался в объем [5], что может быть характерно и для других нанесенных катализаторов с высокой активностью.

Применительно к АМ адсорбированный водород, мигрируя по поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, фиксировался участками поверхности, занятой ионами Mo^{6+} (от MoO_3), Mo^{4+} (от MoO_2), а также Mo^{5+} (от Mo_2O_5), наличие которого было максимальным при температуре 773 К.

Максимальное количество адсорбированного водорода достиглось уже в первые 15 минут обработки регенерированных и γ -облученных образцов АМ при конкретной температуре опытов при гидрокрекинге примесей Б в области температур 723-823 К. В области температур вблизи 773 К преимущественное с практической точки зрения направление приобретали реакции с образованием

продуктов C_5 - и C_6 -ДГЦ парафинов, приводящих к их ароматизации (рис.1: схемы реакций 1, 2,), повышающие выход Б от его ресурсов во фракциях БТКС.

Перестройкой структуры АМ – образование Mo_2O_5 , в котором Mo^{5+} проявил себя как новый каталитический центр, можно объяснить «всплеск» каталитической активности в области 773 К, обнаруженной, но не нашедшей объяснения и обоснования в работах Баландина с сотрудниками [6], Борескова с сотрудниками [7].

Важный вклад в повышение каталитической активности АМ в реакциях превращения примесей Б, в частности парафинов, наряду с ПМЦ Mo^{5+} вносят одновременно и ПМЦ УО, частично специально сохраняемые в результате циклов гидрокрекинга и окислительной регенерации, как показано в части 1 работы автора статьи [1].

Положительный вклад в повышение активности СВ АМ оказалось предварительное его облучение γ -лучами ^{60}Co в среде водорода, воздуха и вакууме при различной мощности дозы – 300 и 650 р/с, кроме образца, облученного в воздухе дозой 300 р/с, активность которого была меньше активности необлученного образца. По повышению активности в реакциях превращения н-гептана при оптимальной температуре гидрокрекинга 773 К образцы γ -облученных АМ можно расположить в ряд: при мощности дозы

300 р/с – в среде воздуха, водорода, в вакууме; при мощности дозы 650 р/с – в среде водорода при Р = 650 р/с и отработанном 100 часов при гидрокрекинге фракции БТКС на пилотной установке, на нем же регенерированном, а также в воздушной среде и в вакууме.

В опытах по изучению превращения примесей Б на облученных АМ в импульсном режиме адсорбцию (хемосорбцию) водорода образцами катализатора наблюдали в интервале температур 723-823 К с максимумом типа «всплеска» при 773 К.

На образцах АМ, облученных в среде водорода, такой «всплеск» был незначителен в силу того, что хемосорбция водорода, очевидно, осуществлялась в период облучения и не утратила своего влияния на активность в процессе 100 ч «пробега» гидрокрекинга промышленной (низкосернистой) фракции БТКС Кемеровского коксохимзавода, состав которой приведен в работе [1, табл.6] и последовавшей после этого окислительной регенерации.

На облученных образцах АМ после пропускания первых импульсов индивидуальных примесей бензола в условиях гидрокрекинга при 723-823 К были зафиксированы более ощутимые, чем на необлученном образце, сигналы от Mo^{5+} .

Гамма - лучевая активация АМ изменила направления реакций гидрокрекинга парафинов в

сторону реакций C_5 -ДГЦ. Селективность образцов АМ в образовании продуктов C_5 -ДГЦ при 773 К составила (% масс.): на облученном в среде воздуха при Р = 650 р/с (образец 13) – 97, на облученном в среде водорода при Р = 650 р/с и отработанном 100 часов гидрокрекинга фракции БТКС (образец 17) – 95, на облученном в вакууме при Р = 650 р/с (образец 15) – 91 и при Р = 300 р/с (образец 14) – 89, на облученном в среде водорода при Р = 300 р/с (образец 16) – 87, а при Р = 650 р/с, отработанном 100 часов гидрокрекинга и регенерированном (образец 18) – 86, облученном в среде воздуха при Р = 300 р/с (образец 12) – 75.

Гидрокрекинг промышленной фракции БТКС Кемеровского коксохимзавода в пилотном реакторе объемом 0,15 л провели на образцах 14, 15, 16, 17 АМ. Бензол, выделенный из гидрогенизаторов, содержал *n*-гептан в количествах (% масс.): следы (15 АМ), 0,008 (14 АМ), 0,005 (17 АМ), 0,001 (16 АМ).

Предпочтение было отдано образцу 17 АМ, который как и в случае реакций C_5 -ДГЦ индивидуального *n*-гептана показал в реакциях гидродеметилирования индивидуального толуола при импульсном микрокаталитическом исследовании наибольшую селективность (% масс.): 58 (свежий необлученный АМ), 26 (необлученный, отработанный первые 150 часов гидрокрекинга и регенерированный образец 3 АМ), 50 (14 АМ), 0 (15 АМ), 70 (17 АМ), 75 (18 АМ). Сведения об образцах АМ приведены в работе [1, табл. 4, 5].

Предпочтительность выбора образца 17 АМ для гидрокрекинга фракции БТКС обуславливается еще и тем, что после 100 ч гидрокрекинга и последующей окислительной регенерации с сохранением УО на поверхности регенерированного

АМ в количестве 0,5% (масс.) от первоначального их содержания на отработанном 100 ч при последующем изучении превращения индивидуального *n*-гептана в импульсном режиме показал селективность в реакциях C_5 -ДГЦ в 3 раза превышающую селективность регенерированного после 150 часов гидрокрекинга необлученного образца АМ. При этом продолжительность контакта составляла 5 с вместо 20 с, как это ранее считали оптимальным [8], когда не были изучены кинетика и механизм реакций гидрокрекинга на АМ примесей Б – парафинов и нафтенов.

Отработанный облученный АМ регенерировался с более высокой скоростью, чем необлученный, и по величине относительной активности – коэффициенту адсорбции модельной смеси бензол + тиофен (отношение теплоты адсорбции на отработанных АМ к исходному) – сохранил первоначальные свойства (табл. 2).

Тиофен в составе модельной смеси выбран в связи с его присутствием во фракциях БТКС как представляющий проблему получения чистого бензола на металлоксидных катализаторах различными методами, приведенными в работе [1].

Результатами исследования процесса гидрокрекинга получения бензола с минимальным содержанием примесей насыщенных углеводородов из его промышленных фракций на промышленном АМ (γ - $Al_2O_3 \cdot MoO_3$) показано:

- активность катализатора значительно возрасла при организации технологии с попаренным воздействием на катализатор восстановительной и окислительной сред, названной «тренировкой», либо с предварительным его γ -облучением на начальных стадиях его эксплуатации;

- активация катализатора способствовала из-

Таблица 2

Влияние условий окислительной регенерации отработанных катализаторов на интенсивность окисления (выжига) углеродистых отложений и относительный коэффициент адсорбции модельной смеси бензол + тиофен

Показатели	Образцы катализатора			
	Необлученный		Облученный	
	Исходный (свежий)	Отработанный	Исходный (свежий)	Отработанный
Температура регенерации, К	723		723	
Концентрация кислорода в газе для регенерации, % (об.)	10		10	
Скорость газа, л / (кг ч)	800		700	
Интенсивность выжига углеродистых отложений, мкг/ (м ³ ×ч)	38		48	
Относительный коэффициент адсорбции модельной смеси бензол + тиофен: до регенерации после регенерации	1,0 –	0,65 0,98	7,0 –	4,3 4,4

менению механизма превращения *n*-гептана в направлении преимущественного протекания реакции C₅ –дегидроциклизации и обеспечения высокой степени превращения и других примесей – *n*-гексана, циклогексана, метилциклогексана, стирола, тиофена;

– в условиях гидрокрекинга происходила перестройка структуры АМ – Mo⁶⁺ (в MoO₃) восстановливается до Mo⁵⁺ (в Mo₂O₅), являющегося носителем неспаренных электронов, а углеродистые (коксовые) отложения так же приобретали парамагнитные свойства и вместе с Mo⁵⁺ образовывали новую каталитическую систему «Mo⁵⁺ + ПМЦ УО», активно влияющую на дегидроциклизацию парафинов и дегидрирование нафтенов, которые по данным кинетических параметров – констант скоростей реакций и энергий активации осуществляются на тех же активных центрах;

– в процессе γ-облучения в среде водорода и в вакууме при дозах облучения 300 и 650 р/с АМ

приобретал новые поверхностные и структурные свойства, приводящие к повышению его селективного действия и количественному превращению парафинов и нафтенов;

– на активированном АМ получен бензол чистотой более 99,99% (масс.) при температуре 773–783 К, давлении водородосодержащего газа в системе 5ат, времени контакта 5с, отношении водорода к сырью в циркуляционном газе 1100 л/кг;

– активация АМ «тренировкой», а также предварительным γ-облучением способствовала усилению обменного взаимодействия между промотирующей компонентой катализатора Mo⁵⁺, системой «Mo⁵⁺ + ПМЦ УО», примесями бензола и продуктами их превращения, что обеспечивало товарному бензолу более высокое качество в сравнении с известными за рубежом и в России каталитическими процессами его получения из жидких продуктов пиролиза твердых топлив.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ощепков И.А. О развитии каталитических процессов получения бензола для органического синтеза из жидких продуктов пиролиза твердых топлив на металлоксидных Al – Co -, Mo-, Cr-, Ni-, Pt-, Zn-, Mg-, Na-контактах. Часть 1: Состояние проблемы. Методология исследований и выбора катализатора / Вестн. КузГТУ. 2006. – №2. – С.66-77.
2. Панченков Г.М. В сб.: Кинетика и катализ./ Тр. МИНХ и ГП // Г.М.Панченков, М.Е.Левинтер, М.А.Танатаров. 1967. –Т.69. –С.116.
3. Исследование влияния гамма-облучения на каталитическую активность катализаторов платформинга и гидрокрекинга / Отчет о НИР // Кузн.Ф ВУХИН, ИрГУ, ВНИИНП / Ответств. исп. И.А.Ощепков. М.–Новокузнецк–Ангарск. Фонд ВНИИНП. 1972. –63 с.
4. Ощепков И.А. Исследование и разработка процесса получения чистого бензола на активированном алюмомолибденовом катализаторе / Кандидатская диссертация. Томск. ТПИ. 1977. –140 с.
5. Сельвуд П.В. Труды 4-го Международного конгресса по катализу. М.: Наука. 1970. –Т.2. –С. 295.
6. Баландин А.А. и др. ИАН СССР, ОХН. 1959. –Т.11. –С. 1889 / РЖХим. 1960. –№10. –38018.
7. Музыкантов В.С. Доклады АН СССР / В.С. Музыкантов, К.П.Чешкова, Г.К.Боресков. 1972. – Т.207. –№2. –С.374.
8. Испытание гидрокрекинга фракций сырого коксохимического бензола при низком давлении водорода на опытной установке Ангарского нефтехимического комбината / Отчет о НИР: (Фонд ИНХС РАН) // Рук-ли работы Э.И.Эльберт (Кузн.Ф ВУХИН), Л.Е.Карлинский (ВУХИН), Я.Р.Кацобашвили (ИНХС РАН), Д.Б.Оречкин (АНХК). -М. –Свердловск, – Новокузнецк, –Ангарск. 1971.

□ Автор статьи:

Ощепков

Иван Аввакумович

– канд.техн. наук, с.н.с., доц. каф.
технологии основного органиче-
ского синтеза, научный руководи-
тель научно-исследовательской
лаборатории охраны окружающей
среды