

О МЕХАНИЗМЕ ЗАКОКСОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

А. Е. Битемирова, Г. М. Баймаханова, К. З. Керимбаева
Южно-Казахстанский государственный
педагогический университет,
г. Шымкент, Казахстан

THE MECHANISM CATALYST COKING

A. E. Bitemirova, G. M. Baymahanova, K. Z. Kerimbaeva
South Kazakhstan State Pedagogical University,
Shymkent, Kazakhstan

Summary. The cause of reducing the activity of the catalyst - coking and its mechanism. It can be seen that the process of coke formation begins with a purely catalytic reactions of monomers that are coming into the polymerization reaction and polycondensation form polymers, shielding the active sites of the catalyst. Coking hydrogenation catalysts and decarbonylation of furfural due to thermal instability and the presence of sulfur-containing substances.

Key words: mechanism; coking; catalyst; decarbonylation of furfural.

Уровень современной химической промышленности определяется, прежде всего, совершенством катализаторов и каталитических процессов. Для постоянства активности и селективности катализаторов в течение длительного времени необходимы стабильность, непрерывность и долговечность их работы. Однако существует много причин снижения активности катализаторов в процессе эксплуатации [4, с. 108], и среди них закоксование при переработке углеводородов – наиболее распространенная. Большая часть современных промышленных каталитических реакций сопровождается этим вредным процессом. Под термином «закоксование» подразумеваются продукты уплотнения, углеродистые отложения, уголь, смолы, полимеры и т. д. Все они образуются или как продукты уплотнения на катализаторах, или под воздействием повышенных температур при переработке углеводородов. Закоксование катализаторов вызывает изменение их основных характеристик. Активность и часто селективность катализаторов уменьшаются. На практике это приводит к весьма тяжёлым последствиям. Процесс становится периодическим, циклическим, с отключением реакторов для регенерации катализаторов. При этом увеличивается и расход катализаторов, капитальные и эксплуатационные затраты. История создания современных технологических схем и промышленного аппаратного оформления таких процессов, как каталитическое гидрирование, декарбонилирование, крекинг, реформинг и платформинг, дегидрирование, гидрокрекинг, гидроочистка и т. д., тесно связана с проблемой преодоления отрицательного, порой решающего влияния кокса, образование которого на катализаторе происходит одновременно с основным целевым продуктом.

В монографии Р. А. Буянова [1, с. 207] впервые критически обобщены и систематизированы результаты исследования в области закоксования и изложены современные представления по всему комплексу проблем. Предложена консеквативная схема реакции, которая представляет собой совокупность реакций, приводящих к образованию кокса. Консеквативная схема представляется как ряд последовательных реакций образования мономеров уплотнения и промежуточных продуктов уплотнения на основе их конденсации и полимеризации. Кокс является сложной смесью высокомолекулярных продуктов уплотнения. Все реакций, ведущие к образованию продуктов уплотнения – кокса, можно условно разделить на две группы. К первой группе относятся реакции полимеризации и поликонденсации, т. е. реакции уплотнения, приводящие к образованию высокомолекулярных продуктов уплотнения – кокса.

Ко второй группе следует отнести вторичные реакции, сопутствующие полимеризации и конденсации: дегидрирование, изомеризация, алкилирование и деалкилирование, перегруппировку, деструкцию, дегидроциклизацию и т. д. В

результате этих реакций образуются ненасыщенные и ароматические углеводороды, которые являются мономерами. Они определяют природу, структурные и другие особенности полимеризующихся и конденсирующихся углеводородов и промежуточных продуктов уплотнения, от которых зависят структура и свойства коксов.

Продукты уплотнения по-разному взаимодействуют с катализаторами. Взаимодействие ароматических углеводородов с катализаторами осуществляется переносом протона к углеводороду или электрона на катализатор [8, с. 102]. По данным спектроскопических исследований в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой области [6, с. 9] для случая металлических и окисных катализаторов связь катализатор – углерод поляризована и характеризуется электронным дефицитом у атома углерода. Этот факт говорит в пользу карбонийонного характера полимеризаций [3, с. 218]. Следовательно, коксообразование по такому механизму связано с кислотно-основными характеристиками катализатора и реагирующей молекулы ароматического углеводорода. Промежуточные карбониевые ионы удерживаются на поверхности благодаря взаимодействию с нуклеофильными поверхностными центрами. Затем карбониевые ионы присоединяются к другим ароматическим или ненасыщенным углеводородам, происходит рост полимера. Таким образом, процессы образования кокса начинаются с чисто каталитических реакций образования из мономеров продуктов уплотнения, которые по мере увеличения молекулярного веса ослабляют свои связи с катализатором и всё более экранируют активные места катализатора.

Активация происходит благодаря адсорбции олефина на ионе переходного металла и координации олефина с активным центром катализатора. При координации образуются π комплексы, в которых связь олефина с атомом переходного металла осуществляется посредством σ – донорно-акцепторного или π - дативного взаимодействий. В связи принимают участие s-, p- и d - орбитали переходного металла и молекулярные π - орбитали олефина. В результате координации олефина происходит увеличение длины и ослабление двойной связи: C=C.

σ - связь C–Me обладает малой прочностью и относительно малой полярностью, что объясняет ее высокую лабильность, склонность к реакциям гомолитического и гетеролитического разрыва. Полимеризация по такому механизму называется координационно-анионной. В [1, с. 207] приводится также карбидный механизм коксообразования на катализаторах.

Обычно при закоксовании катализаторов их активность быстро падает под действием первых порций кокса в результате их химической физической дезактивации.

Используемые в производстве фурана палладиевые катализаторы быстро дезактивируются вследствие прочной адсорбции фурфурола. В связи с этим автором [2, с. 2719] рассматриваются причины дезактивации промышленных катализаторов декарбонилирования фурфурола. Установлено, что закоксование катализаторов обусловлено низкой термостойкостью фурфурола, а наличие в нём примесей серосодержащих веществ вызывает отравление палладия.

Авторы [7, с. 54] выясняют дезактивации и её математическое описание Pd/C катализатора. Используются кинетический, изотопный обмен, ИК-спектры адсорбированных молекул, термический анализ. Термоаналитическое исследование дезактивированного катализатора указало на наличие на поверхности двух форм отравляющей плёнки, характеризующихся температурами сгорания 290 и 425°C. Водородная регенерация удаляет низкотемпературную форму, чем высокотемпературную форму, что связано с различной природой этих форм. По мнению авторов, первая составляющая представляет собой адсорбированный 5-метилфурфурол, а вторая – заподимеризованный. Результаты исследования ИК-спектров полимеризованных форм адсорбции 2-метилфурана и 5-метилфурфурола показывают, что последний адсорбируется с большими степенями покрытия поверхности катализатора. Кинетика процесса дезактивации выявила корреляцию между падением активности и концентрацией 5-метилфурфурола:

$$\frac{d\tau}{dt} = -\frac{kP_1}{P_{H_2}^{0,5} + k'P_1} \cdot \tau \quad (1.1)$$

где τ – доля неотравленной поверхности;

$P_1 / (P_{H_2}^{0,5} + k'P_1)$ – пропорциональная концентрация адсорбированного 5-метилфурфузола;

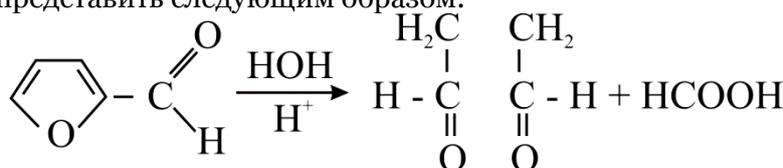
$$K = 1,6 \cdot 10^{-4} e^{x-250T} \text{ ч}^{-1} \text{ гПа}^{-0,5}$$

$$K = 8,8 \cdot e^{-750/T} \text{ гПа}^{-0,5}.$$

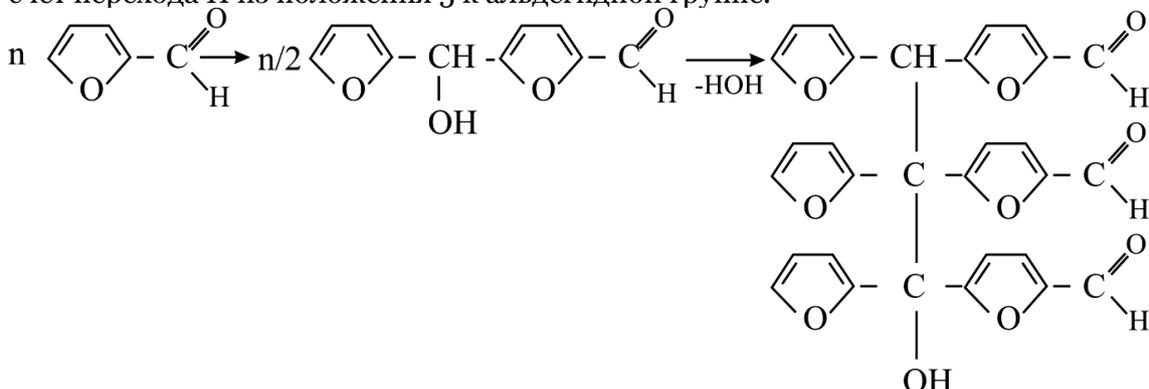
Аналогично действует H_2O_2 . Эти реакции катализируются кислотами. Для снижения интенсивности окислительных реакций авторы рекомендуют вакумировать гидролизаппараты.

Качественный и количественный состав смолистых веществ, осаждающихся на тарелках фурфурольных колонн гидролизных заводов, изучали в работе [5, с. 8]. Авторы разделяли осадки на экстрагируемые вещества и твёрдый осадок, содержание которых колеблется соответственно 22,0–30,0 и 20–40 %. Твёрдый осадок состоит из 94–98 % органического вещества. Спектральный анализ золы показал наличие в ней таких элементов, как Ti, Mn, Ni, Cu, Cr, которые могут поступать в колонну за счёт растворения металлической поверхности оборудования.

Механизм осмоления фурфузола окончательно не выяснен, однако, объединив гипотезу и предположения, химизм смолообразования фурфузола можно схематично представить следующим образом:

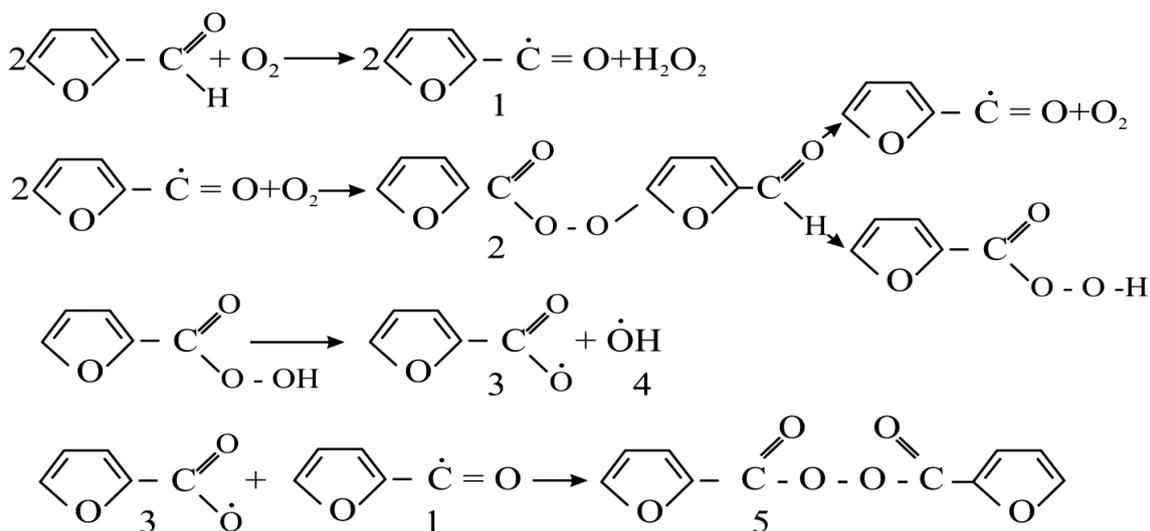


Образование кардинола с последующей его дегидратацией проходит за счёт перехода H из положения 5 к альдегидной группе.



Разложение фурфузола в присутствии молекулярно растворимого кислорода сопровождается образованием перекисных соединений, разрушение которых приводит к появлению кислот, смолообразных веществ. Автоокисление фурфузола развивается как по радикально-цепному, так и по ионно-молекулярному механизму и осложняется процессами уплотнения смолистых веществ.

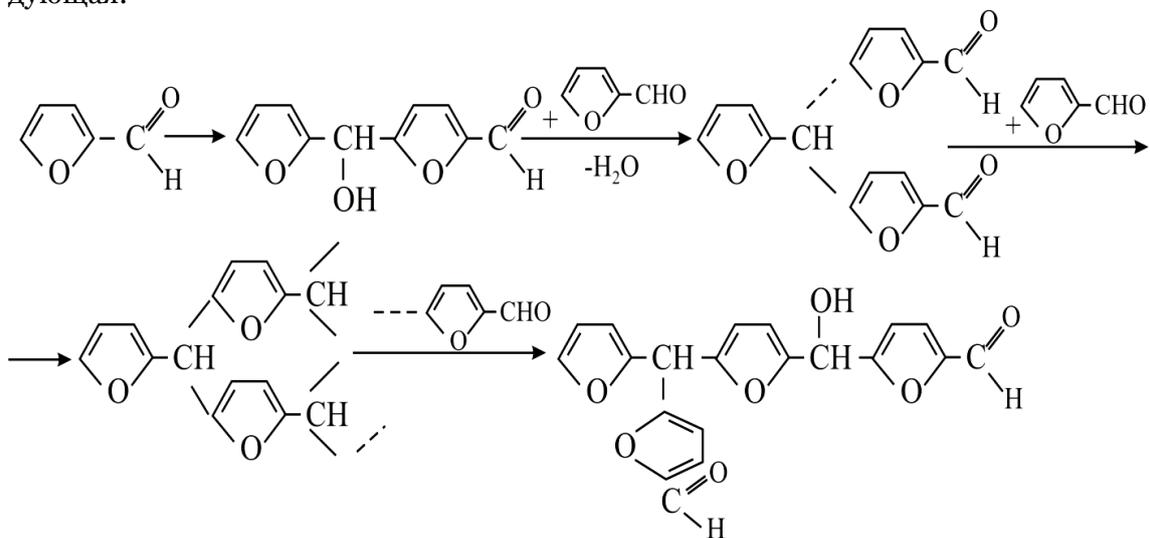
Первая стадия автоокисления фурфузола, по мнению авторов, цепные гомолитические реакции:



В результате взаимодействия молекул фурфурола с кислородом образуется фуруильный радикал 1, ведущий в дальнейшем цепь окисления, единственный продукт которой – гидроперекись фууроила (надпироксиливая кислота). Часть последней распадается на радикалы 3 и 4, которые инициируют новые цепи окисления. Обрыв цепей возможен за счёт рекомбинации радикалов 3 и 1 с образованием перекиси дифууроила 5.

Надпироксиливая кислота является сильным окислителем. Она легко реагирует с фурфуролом с образованием пироксилиевой, β -формил-акриловой, муравьиной, малеиновой, фумаровой и янтарной кислот.

Схема реакции поликонденсации фурфурола с образованием смолы следующая:



Промышленный меднохромитовый катализатор получения фурфурилового спирта (ФС) очень чувствителен к температуре и скорости подачи сырья. При 110–120°C катализатор селективно восстанавливает карбонильную группу до спиртовой, а при более высокой температуре начинается образование силвана, гидрогенолиз фуранового цикла, что объясняется уменьшением селективности и повышением активности катализатора. ФС в кислой среде легко полимеризуется с образованием смолы.

Из вышеизложенного следует, что коксообразование начинается с чисто каталитических реакций образования мономеров, которые, вступая в реакции полимеризации и поликонденсации, образуют полимеры, экранирующие активные центры катализатора. Закоксование катализаторов гидрогенизации и декарбонилирования фурфурола обусловлено термической неустойчивостью фурфурола и наличием в нём серосодержащих веществ. Смолообразование из фурфу-

рола и продуктов его превращения происходит как по радикальному, так и ионному механизмам, катализирующим кислородом и кислотой.

Библиографический список

1. Буянов Р. А. Закоксование катализаторов. – Новосибирск : Наука, 1983. – 207 с.
2. Крамерова Г. Е. Закономерности регенерации катализаторов декарбонирования фурфурола // Журн. прикладной химии. – 1988. – № 12. – 2719 с.
3. Плеш П. Катионная полимеризация. – М. : Мир, 1966. – 218 с.
4. Самахов А. А., Зайдман А. М. и др. Об изменениях активности катализаторов в процессе эксплуатации. – Новосибирск : Наука, 1976. – 108 с.
5. Федотова С. А., Цирмин Ю. А. О природе отложений на тарелках фурфурольных колонн // ГЛХП. – 1975. – № 8. – 8 с.
6. Эйшенс В., Плискин В. В. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул // Катализ. Исследование поверхности катализаторов. – М. : ИЛ, 1960. – 9 с.
7. Юсковец Ж. Г., Некрасов И. В. и др. Дезактивация палладиевого катализатора декарбонирования 5-метилфурфуrolа // Дезактивация гетерогенных катализаторов компонентами реакционной среды. – Уфа, 1985. – 54 с.
8. Appleby W. G., Gibson J. V., Good G. M., Coke Formation in Catalytic Cracking // 2nd. End. Chem. – 1962. – V. I. – № 2. – P. 102–110.

© Битемирова А. Е., Баймаханова Г. М., Керимбаева К. З.