

В.А. Крылов

Каталитический
риформинг бензинов

(теория и практика)

16+

Валерий Крылов

**Каталитический риформинг
бензинов. Теория и практика**

«ЛитРес: Самиздат»

2019

Крылов В. А.

Каталитический риформинг бензинов. Теория и практика /
В. А. Крылов — «ЛитРес: Самиздат», 2019

В.А. Крылов - заслуженный изобретатель РФ, кандидат технических наук, член Американского института химических инженеров AIChE. Стаж работы в нефтеперерабатывающей промышленности составляет 45 лет. В книге представлен анализ теоретических и практических положений технологии процесса каталитического риформинга бензиновых фракций. Изложен опыт и приведены лучшие практики эксплуатации современных установок риформинга. Книга предназначена для инженерно-технических работников нефтеперерабатывающих заводов, проектных организаций, преподавателей и студентов вузов.

© Крылов В. А., 2019

© ЛитРес: Самиздат, 2019

Содержание

Предисловие	5
Введение	7
Глава 1. ТЕРМИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ БЕНЗИНОВ	9
Глава 2. ГИДРОФОРМИНГ	14
Глава 3. Начало эры платформинга	19
Глава 4. Химические реакции	22
Глава 5. Термодинамика	25
Глава 6. Кинетика реакций платформинга	37
Глава 7. Режимы протекания	42
Глава 8. Механизмы реакций риформинга	48
Конец ознакомительного фрагмента.	75

Валерий Крылов

Каталитический риформинг бензинов. Теория и практика

Предисловие

В отечественной литературе есть несколько основных книг по каталитическому риформингу.

Среди них «Каталитический риформинг бензинов» Маслянского и Шапиро, две книги Сулимова с аналогичным названием, «Промышленные установки каталитического риформинга» под редакцией Ластовкина.

К сожалению, эти книги опубликованы практически 35 лет тому назад.

Классические книги по риформингу, изданные Marcel Dekker в 1995 и 2004 годах под названием *Catalytic naphtha reforming. Science and technology*, на русский язык не переводились и практически остаются недоступными для российских специалистов. То же касается огромного массива текущей информации по каталитическому риформингу, публикуемому в научных и технических журналах *Applied Catalysis*, *Journal of Catalysis*, *Catalysis Today*, *Fuel*, *Hydrocarbon Engineering*, *Chemical Engineering*, *Petroleum Technology Quarterly*, *Oil & Gas* и других зарубежных изданиях.

Особую ценность для практических работников представляют материалы ежегодных сессий «Вопросы и ответы», проводимых Национальной ассоциацией нефтепереработчиков США NPRA, ныне AFPM (*American Fuel & Petrochemical Manufacturers*). К сожалению, сегодня эти материалы также недоступны для большинства специалистов российской нефтепереработки.

В силу своей особой вовлеченности в предмет автор имел возможность доступа к указанным выше источникам и мог использовать их при подготовке рукописи предлагаемой книги.

Публикация этой книги является попыткой восполнить на современном уровне существующий пробел в отечественной литературе по каталитическому риформингу.

Автор не придерживался привычной подачи материала как констатации тех или иных фактов и сведений, предпочитая сопровождать их объяснением на основе так называемых первых принципов, то есть законов физики, химии, химической кинетики и термодинамики.

Примером такого подхода для автора стал в свое время замечательный учебник органической химии Дж. Робертса, опубликованный много лет назад издательством «Мир».

Использование первых принципов, по убеждению автора, обеспечивает более глубокое понимание предмета и дает возможность принятия правильных решений в нестандартных ситуациях, не укладывающихся в рамки существующего опыта. Такие ситуации нередко возникают при эксплуатации промышленных установок.

Большое внимание в книге уделено рассмотрению термодинамики и кинетики реакций риформинга, проанализированы механизмы реакций, режимы их протекания, роль поровой структуры катализатора, причины дезактивации, современные процедуры регенерации и реактивации катализаторов и др.

Особое внимание уделено природе каталитического действия платины, промотирующего эффекта рения и других элементов, используемых в катализаторах риформинга. Это сделано на основе современных представлений о ключевой роли хемосорбции в активировании молекул на поверхности катализатора. С этой целью подробно рассмотрен механизм образования донорно-акцепторной связи между *d*-зоной переходных металлов и молекулярными орбита-

лями адсорбата. Возможно, это наиболее трудная часть книги, которая тем не менее необходима для понимания основных закономерностей гетерогенного катализа.

Во всех случаях при изложении практических вопросов риформинга использовались лучшие практики, известные автору из открытых источников и собственного опыта эксплуатации установок каталитического риформинга.

С целью более глубокого усвоения материала, изложенного в основном тексте, в книгу вошел раздел вопросов и ответов. Читатель найдет в этом разделе ответы на различные вопросы, в том числе:

- почему платина остается до сих пор базовым элементом катализаторов риформинга;
- почему монооксид углерода и сероводород являются сильными ядами для катализаторов риформинга, а диоксид углерода и вода таковыми не являются;
- почему хлор является более сильным окислителем, чем кислород, и без него невозможно проведение редиспергирования платины;
- почему реакции крекинга являются медленными реакциями, а реакции дегидрирования, наоборот, быстрыми реакциями платформинга, несмотря на то что энергия связи C–H выше энергии связи C–C;
- почему невозможно провести процесс риформинга при комнатной температуре;
- почему циклопентан и его гомологи являются сильными коксогенами в условиях риформинга, а циклогексан и его производные таковыми не являются;
- почему нельзя использовать оксид цинка (ZnO) для сероочистки циркуляционного газа риформинга, несмотря на его успешное применение в процессах производства водорода и синтез-газа;
- почему нельзя использовать микросферический катализатор в процессе платформинга, хотя такой катализатор использовался ранее в процессе гидроформинга в кипящем слое;
- почему не удалось осуществить процесс риформинга на иридиевом катализаторе, хотя сегодня иридий входит в состав некоторых полиметаллических катализаторов платформинга и т.д.

Выбор вопросов, включенных в раздел, продиктован желанием автора продемонстрировать еще раз роль и значение так называемых первых принципов.

В этом плане многие вопросы и разделы основного текста представляют интерес и для более широкого круга читателей, например, студентов и преподавателей учебных заведений, которые могут использовать их в курсах химии, гетерогенного катализа, химической термодинамики и кинетики.

Введение

Роль и значение каталитического риформинга. Основные этапы и достижения. Тренды дальнейшего совершенствования процесса

Каталитический риформинг бензинов занимает одно из ключевых мест в технологической структуре современных нефтеперерабатывающих заводов топливного профиля. Мощности процесса составляют более 13 % от мирового объема первичной переработки нефти.

Несмотря на введение ограничений на содержание ароматических углеводородов в автомобильных бензинах, катализаты риформинга остаются базовым их компонентом, и доля катализатов в бензиновых пулах в Европе и Азии достигает 50 %.

Каталитический риформинг сохраняет свое значение и как основной процесс для получения бензола, толуола и параксилола – исходного сырья для производства пластмасс и синтетических волокон.

Наличие ресурсов доступного водорода, вырабатываемого на установках риформинга, обеспечило в свое время широкое внедрение различных гидрогенизационных процессов для производства топлив, масел и других продуктов переработки нефти.

Сегодня риформинг продолжает играть важную роль в формировании водородного баланса на современных нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ).

Рост потребления водорода, обусловленный увеличением добычи тяжелых нефтей, углублением переработки нефти и ужесточением экологических стандартов, повышает роль риформинга как поставщика самого дешевого водорода на НПЗ.

Основные изменения в технологии каталитического риформинга, прошедшие с момента внедрения гидроформинга, включают переход на платиновые бифункциональные катализаторы, применение гидроочистки сырья, позволившие перейти к хлорированным катализаторам и оптимизировать баланс металлической

и кислотной функций, повышение термической стабильности

и улучшение поровой структуры носителя, оптимизацию процедур регенерации катализатора, улучшение дизайна реакторов и т.д.

В числе главных достижений, связанных с развитием процесса каталитического риформинга, необходимо отметить переход к биметаллическим платинорениевым катализаторам и внедрение систем риформинга с непрерывной регенерацией, использующих платиноолювянные катализаторы. Применение этих решений позволило практически в два раза уменьшить содержание платины в катализаторах риформинга и, что более важно, снизить рабочее давление процесса.

Сегодня установки риформинга полурегенеративного типа работают при давлении 1,2–1,5 МПа против 3,5–4,0 МПа ранее, а установки с непрерывной регенерацией катализатора могут работать при очень низком давлении, вплоть до 0,35 МПа. Снижение давления обеспечило значительное увеличение октановых чисел катализаторов риформинга с 80 до 100 пунктов и более по исследовательскому методу при сохранении и даже увеличении выходов целевых продуктов и продолжительности реакционного цикла процесса.

Актуальными задачами дальнейшего развития процесса являются повышение селективности и стабильности катализаторов риформинга, адаптация процесса к изменению сырьевого пула, связанного с увеличением доли бензиновых фракций вторичного происхождения, отличающихся более высокой коксогенностью и трудностью риформирования по сравнению с прямым сырьем.

Для решения этих задач предусматривается проведение работ в области оптимизации кислотной функции, активности в реакции гидрогенолиза, поровой структуры носителя, гомогенизации металлической фазы и др.

Глава 1. ТЕРМИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ БЕНЗИНОВ

Великая депрессия в США открывает дорогу новому процессу переработки нефти.

Химизм и технология термического риформинга.

Генетическая связь процессов термического риформинга и термического крекинга. Непредельный характер бензинов термического риформинга.

Формирование разрыва между возможностями процесса и потребностями рынка в высокооктановых бензинах

Термический риформинг явился первым процессом для облагораживания низкооктановых бензиновых фракций прямой перегонки нефти.

До этого момента производство товарных автомобильных бензинов осуществлялось смешением бензинов прямой перегонки нефти с бензинами термического крекинга нефтяных остатков. На долю последних приходилось 43,9 % бензинов, произведенных в США в 1929 году [21].

Примечательно, что рождение нового процесса было обязано Великой депрессии, охватившей экономику США в начале XX века, что привело к снижению объемов переработки нефти из-за значительного падения промышленного производства.

Попытки рационального использования мощностей установок термического крекинга за счет переработки на них прямогонных бензинов привели к появлению в 1931 году нового процесса получения высокооктановых бензинов.

Технологическая схема термического риформинга представлена на рис. 1.

Процесс термического риформинга фактически являлся термическим крекингом и проводился в нагревательной печи по упрощенной схеме без рециркуляции продуктов и дополнительной реакционной камеры, используемых при переработке тяжелого сырья.

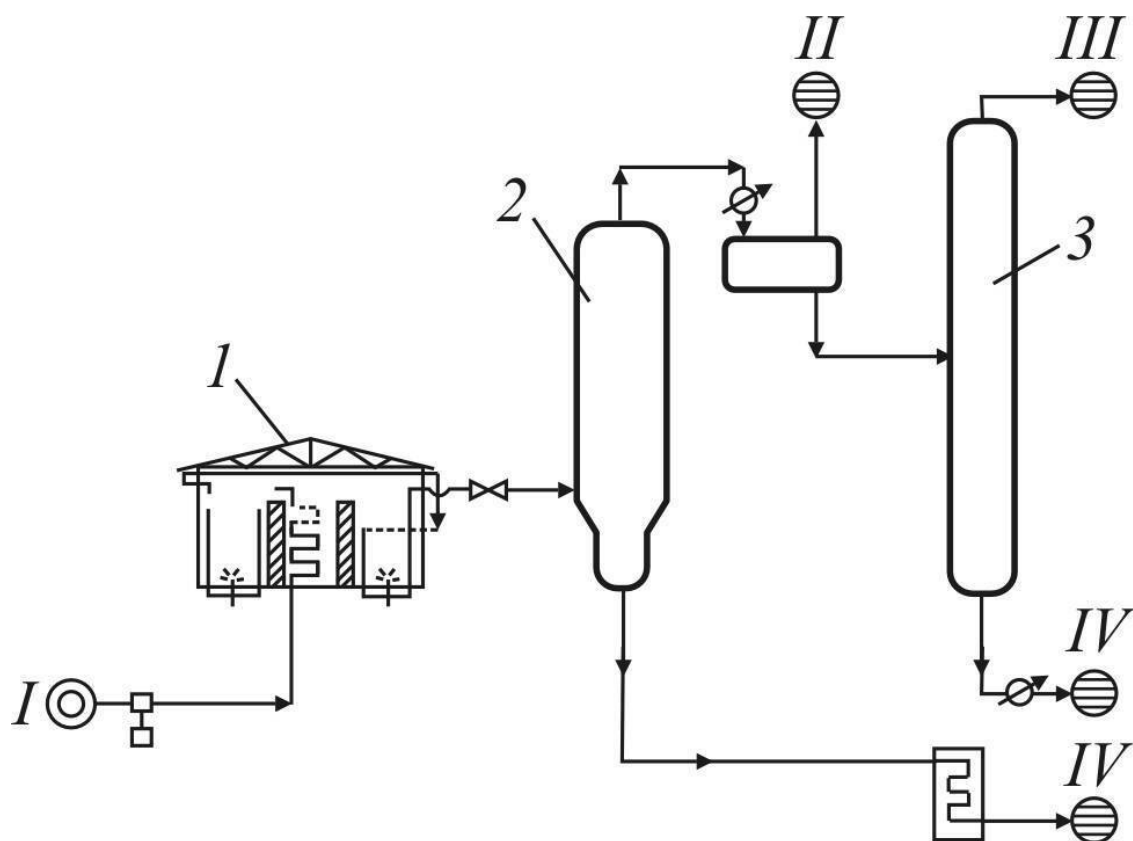


Рис. 1. Технологическая схема термического риформинга:

I – сырье – прямогонная лигроиновая фракция;

II – газ; III – бензин; IV – продукты уплотнения.

Внимание: здесь II и III – это потоки в верхней части рисунка,

IV – внизу. 1 – печь риформинга; 2 – реакционная камера;

3 – ректификационная колонна

Ниже представлены типичные условия проведения промышленного процесса и его результаты [5]:

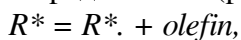
- температура – 563 С;
- давление – 70 атм;
- время контакта – 20–40 секунд в зависимости от температуры процесса.

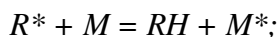
Применение повышенной температуры и отсутствие катализаторов обуславливало протекание процесса термического риформинга по свободнорадикальному механизму.

Основные стадии свободнорадикального механизма крекинга алканов в соответствии со схемой, предложенной Райсом – Косяковым, включают:

– зарождение цепи через гомолитический разрыв наиболее слабой связи в углеводородной молекуле; для алканов такой связью является углерод-углеродная связь, имеющая энергию диссоциации 310 кДж/моль (для н-октана), что на 84 кДж/моль меньше соответствующей энергии С–Н-связи при вторичном атоме углерода [3]: $M = 2R^*$;

– продолжение (развитие) цепи:





– обрыв цепи:



Образующийся свободный радикал R^* подвергается расщеплению с разрывом углерод-углеродной связи, находящейся в β -положении к радикальному центру, в результате чего образуется новый радикал с меньшей молекулярной массой и молекула олефина.

Обе реакции протекают с поглощением тепла и определяют высокую эндотермичность процесса.

Последовательное уменьшение молекулярной массы свободных радикалов в ходе протекания реакции расщепления приводит, в конечном счете, к глубокому крекингу с образованием низкомолекулярных олефинов.

Конкурентной данному превращению является реакция радикала с исходной молекулой, приводящая к насыщению свободного радикала, что блокирует и ограничивает уменьшение молекулярной массы продуктов крекинга. Данная реакция является бимолекулярной, поэтому изменение давления оказывает на нее более сильное влияние, чем на мономолекулярную реакцию расщепления радикала.

Изменение давления является инструментом, позволяющим регулировать отношение скоростей мономолекулярной и бимолекулярной реакций и контролировать показатели термического риформинга.

Высокое давление процесса ограничивает глубину превращения сырья, увеличивает выход жидких продуктов крекинга, но снижает октановое число из-за уменьшения содержания олефинов в продукте крекинга.

Снижение давления приводит к противоположным результатам.

Радикал-радикальные реакции обрыва цепи имеют нулевые или очень небольшие энергии активации (E_a), определяемые диффузией, и поэтому практически не зависят от изменения температуры.

В отличие от них, реакции зарождения цепи и реакции расщепления радикалов, связанные с разрывом углерод-углеродных связей, характеризуются более высокими E_a , и изменение температуры позволяет регулировать скорость этих реакций, контролируя глубину крекинга.

Легкость термического крекинга уменьшается в ряду:

алканы > олефины > нафтенy > циклоолефины >

ароматические углеводороды.

Крекинг нафтенy проходит аналогично реакциям алканов с разрывом углерод-углеродной связи и раскрытием кольца с тем отличием, что продукт разрыва является бирадикалом.

При наличии боковой алифатической цепи в молекуле нафтена она также подвергается крекингу, в результате образуется нафтен с меньшей молекулярной массой и более высоким октановым числом.

Дегидрирование нафтенy с образованием ароматических углеводородов ограничено в связи с необходимостью разрыва более прочной C–H-связи.

Наиболее устойчивыми в условиях термического крекинга являются ароматические углеводороды, делокализованная π -система которых обуславливает существование значительного энергетического барьера для разрыва C–C-связи.

Ароматические углеводороды с боковыми алифатическими радикалами подвергаются деалкилированию и крекингу в боковой цепи.

Что касается бензола, то в условиях термического крекинга происходит его конденсация с образованием бифенила [7].

Изменение углеводородного состава бензина термического риформинга в зависимости от глубины крекинга представлено на рис. 2 [5].

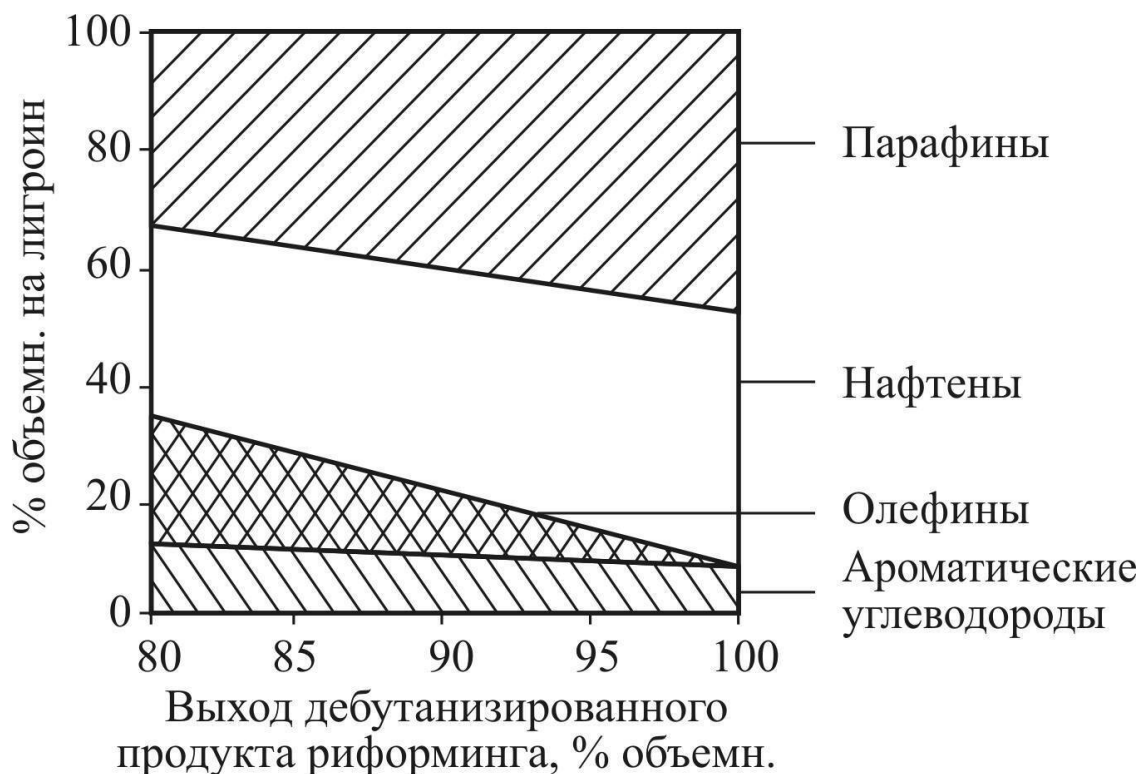


Рис. 2. Выход дебутанизированного

продукта риформинга

Повышение октанового числа бензина достигается за счет образования олефинов и циклоолефинов, а также удаления из бензина длинноцепочечных парафиновых и нафтеных углеводородов.

Побочными продуктами термического риформинга являются газ и продукты уплотнения, образующиеся в результате реакций термической полимеризации, % масс.

– газ – 21,6;

в том числе

– $\text{H}_2 + \text{CH}_4$ – 5,5;

– C_2H_6 – 5,6;

– C_2H_4 – 0,6;

– C_3H_6 – 3,2;

– C_3H_8 – 6,7;

– бензин (конец кипения 205 °C) – 70,6;

– смолы – 7,8;

– октановое число бензина по моторному методу – 80,1.

Простота технологической схемы обеспечила широкое внедрение термического риформинга, однако процесс имел серьезные недостатки.

Возможности увеличения октанового числа бензина были ограничены значительным снижением выхода, сера в продукте снижала приемистость к тетраэтилсвинцу, а присутствие диенов снижало стабильность товарных автомобильных бензинов в процессе хранения.

Определенное улучшение выходов и октановых характеристик бензина было достигнуто за счет комбинирования термического риформинга с процессом каталитической полимеризации пропилена и бутиленов на фосфорной кислоте Catpoly, разработанного в американской компании UOP группой В.Н. Ипатьева и используемого в промышленности с 1935 года [5].

Материальный баланс и качество бензина комбинированного процесса в сравнении с термическим риформингом представлены ниже [5]:

- выход бензина, % объемн. – 74,1/85,2;
- октановое число по моторному методу – 80,3/81,3.

Однако очень скоро ограниченные возможности термического риформинга для повышения октановых характеристик бензинов становятся препятствием для массового внедрения более экономичных и мощных двигателей с повышенной степенью сжатия.

Новые потребности рынка стимулировали разработку и внедрение каталитического процесса риформинга.

Глава 2. ГИДРОФОРМИНГ

Каталитический процесс риформинга как ответ на новые потребности рынка. Немецкие патенты облагораживания бензинов жидкофазной гидрогенизацией угля.

Схема и технология гидроформинга. Химические реакции гидроформинга. Кардинальные отличия от термического процесса. Формирование очередного разрыва между предложением и спросом

Гидроформинг явился первым процессом риформинга бензинов с использованием катализаторов.

Процесс был разработан в короткие сроки совместно Standard Oil of New Jersey, Standard Oil of Indiana и M.W. Kellogg на базе адаптации немецких патентов, успешно использованных ранее в Германии для облагораживания бензина, производимого в процессе жидкофазной гидрогенизации угля Бергиуса – Пира, и являлся аналогом процесса DHD (Druck-H₂-Dehydrierung).

Первая промышленная установка гидроформинга на неподвижном слое алюмомолибденового катализатора введена в эксплуатацию на НПЗ Standard Oil of Indiana в 1940 году [5]. Гидроформинг стал основным источником толуола для производства взрывчатых веществ в годы Второй мировой войны. В качестве сырья использовались узкие фракции с высоким содержанием нафтеновых углеводородов

Условия проведения процесса гидроформинга:

– температура – 490–520 °С, давление – 10–15 атм, рециркуляция Н₂-содержащего газа – 500–750 м³/м³ сырья, объемная скорость подачи сырья – 0,4–0,6 ч⁻¹, содержание Н₂ в циркуляционном газе – 45–70 % объемн.;

– катализатор – 9 % MoO₃/Al₂O₃;

– размер гранул 4,7–9,5 мм.

Материальный баланс представлен в табл. 1.

Таблица 1

Каталитический риформинг на алюмомолибденовом катализаторе при получении толуола

(процесс гидроформинга) [1; 26]

Сырье и продукты реакции

Пределы кипения

исходного сырья, °С

82–110

93–110

Углеводородный состав исходного сырья, % объемн.:

ароматические углеводороды

7

11

нафтеновые углеводороды

53

53

парафиновые углеводороды

40

36

Выход продуктов, % объемн. на сырье:

ароматические углеводороды

37,4

44,9

толуол

28,2

32,6

Количество ароматических углеводородов, образовавшихся из нафтеновых, % объемн.

57

64

Быстрая дезактивация катализатора, связанная с отложением кокса, ограничивала продолжительность реакционного цикла 20 часами, поэтому катализатор подвергался периодической регенерации, которая состояла в выжиге кокса, проводимом в среде инертного газа и воздуха.

Для снижения скорости термической дезактивации катализатора, связанной со спеканием носителя, содержание кислорода ограничивалось на уровне 2–3 %.

Срок жизни катализатора был достаточно коротким и составлял 9–12 месяцев.

Технологическая схема процесса представлена на рис. 3.

Непрерывность процесса обеспечивалась при помощи нескольких реакторов, находящихся попеременно в цикле реакции и на регенерации.

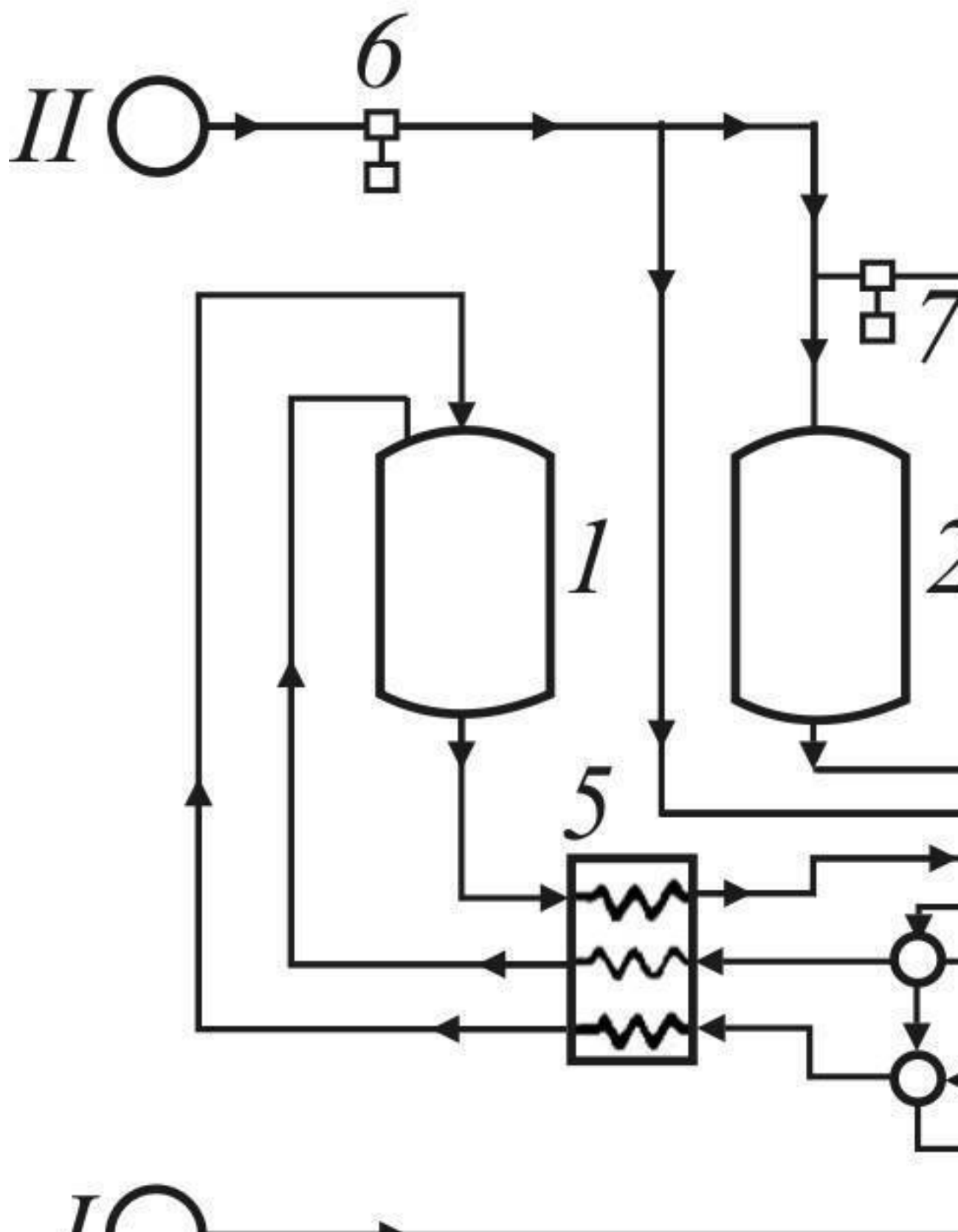


Рис. 3. Схема гидроформинга с неподвижным слоем катализатора:

1 – 1-й реактор; 2 – регенератор с нисходящим перемещением зоны горения; 3 – 2-й реактор; 4 – регенератор с восходящим перемещением поверхности зоны горения; 5 – комбинированная печь; 6 – компрессор; 7 – насос рециркуляции продуктов сгорания; 8 – компрессор рециркулирующего газа; 9 – газосепаратор; 10 – котел-утилизатор. Линии: I – сырье – лигроин; II – воздух; III – теплообменник с системой ректификации; IV – продукты сгорания; V – водяной пар;

VI – питательная вода; VII – избыточный газ (к абсорберу);

VIII – продукты гидроформинга (в систему фракционирования)

Как правило, использовалось четыре реактора, работавших по схеме 2 + 2 (два в работе, два на регенерации).

Нагрев сырья и циркулирующего водородсодержащего газа (ВСГ) производился в комбинированной печи, причем сырье нагревалось отдельно от ВСГ.

В процессе каталитического риформинга DHD [24] использовался аналогичный алюмо-молибденовый катализатор, однако процесс имел более длительные рабочие циклы (120–360 часов), обеспечиваемые за счет применения более высокого рабочего давления и повышенной кратности циркуляции водородсодержащего газа.

Увеличению продолжительности реакционного цикла способствовало также повышенное содержание 6-членных нафтен в бензинах, получаемых при гидрировании угля и смол.

Особенностью схемы являлось применение до пяти реакторов в серии для каталитического риформинга и дополнительного реактора для гидрирования непредельных углеводородов при производстве толуола.

При близких объемных скоростях применение большего количества реакторов в процессе DHD снижало эффект квенчирования реакций ароматизации сырья, обеспечивая более эффективное использование катализатора. Сравнительно длительные рабочие циклы позволили отказаться от регенерации катализатора на режиме и проводить ее во время остановки установки.

Схемы установок DHD в целом были более прогрессивными по сравнению с гидроформингом и явились прототипом современных установок каталитического риформинга полурегенеративного типа.

Альтернативные варианты технологического оформления, обеспечивающие непрерывность процесса (схемы с использованием кипящего слоя катализатора и движущего слоя гранулированного катализатора), заимствованные из технологии каталитического крекинга, не нашли широкого применения в технологии гидроформинга.

Идея непрерывной регенерации с использованием движущегося слоя катализатора позднее была реанимирована и использована в значительно измененном виде в схемах платформинга CCR (continuous catalyst regeneration), разработанных компаниями UOP и IFP.

В отличие от термического риформинга, основными реакциями гидроформинга являются каталитические реакции дегидрирования 6-членных нафтен с образованием ароматических углеводородов.

Для ароматизации 5-членных нафтен требуется предварительное расширение кольца, которое было ограничено из-за недостаточной кислотности алюмомолибденового катализатора.

Основным маршрутом для превращения 5-членных нафтен является крекинг и дегидрирование.

Последнее приводит к образованию цикlopентадиеновых структур, являющихся предшественниками кокса.

Парафиновые углеводороды ароматизируются по схеме, представленной на рис. 4 на примере н-гексана и включающей следующие стадии:

- последовательное дегидрирование до гексатриена;
- термическую циклизацию триена с образованием циклогексадиена;
- каталитическое дегидрирование циклогексадиена до бензола.

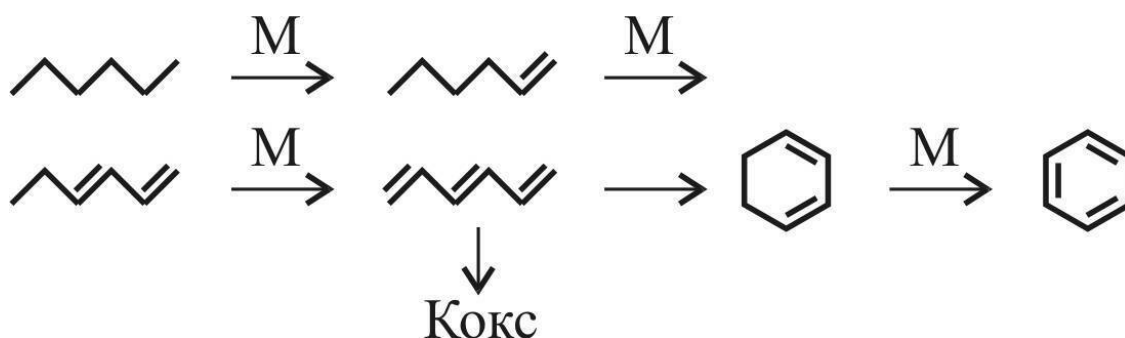


Рис. 4. Схема ароматизации н-гексана [1]

Побочной реакцией является полимеризация триенов с образованием кокса.

Жесткие условия осуществления процесса, необходимые для глубокой ароматизации сырья, приводили к быстрому накоплению кокса и дезактивации катализатора.

Крекинг парафиновых углеводородов играл менее важную роль по сравнению с процессом термического риформинга, его вклад ограничен более низкими температурами процесса, что определяло больший выход бензина и меньшее газообразование.

Увеличение октанового числа бензина в процессе гидроформинга достигалось принципиально другим способом за счет ароматизации сырья.

Практическое отсутствие в продукте гидроформинга олефинов и диенов обеспечивало высокую стабильность при хранении, а обессеривание, проходившее на катализаторе в среде водорода, давало значительное увеличение приемистости к тетраэтилсвинцу (ТЭС), что оказалось существенным преимуществом нового процесса в эпоху широкого применения свинцовых антидетонаторов, начавшуюся с открытия в 1921 году в лаборатории General Motors эффекта ТЭС.

Недостатком гидроформинга, безусловно, были короткие межрегенерационные циклы. Это ограничивало увеличение жесткости режима, которое требовалось для удовлетворения спроса на бензин с повышенным октановым числом, вызванного появлением двигателей с более высокой степенью сжатия.

Попытки увеличения длительности реакционных циклов за счет применения более высоких рабочих давлений и мольного отношения «H₂/сырье», аналогичного процессу DHD, приводили к снижению глубины ароматизации нефтяных углеводородов и октановой характеристики производимого бензина.

Глава 3. Начало эры платформинга

Разработка бифункционального платинового катализатора и первое внедрение платформинга на нефтеперерабатывающем заводе Old Dutch.

Триумф платформинга.

Радикальное изменение компонентного пула для получения автомобильных бензинов

Возникший разрыв между технологическими возможностями НПЗ и потребностью рынка в высокооктановых автомобильных бензинах был преодолен в 1949 году введением процесса каталитического риформинга на платиновом катализаторе, получившего название платформинга.

Необходимо заметить, что каталитические свойства платины в реакциях превращения углеводородов были известны с открытия в 1911 году Н.Д. Зелинским реакции дегидрирования циклогексана на платинированном угле [5].

В 1936 году в СССР на Краснодарском НПЗ был внедрен процесс получения толуола с использованием катализатора, представлявшего собой платину на угле (20 % Pt/C) [4].

В этом же году Б.А. Казанский и А.Ф. Платэ (Институт органической химии АН СССР) при исследовании превращения 2,5-диметилгексана на катализаторе Pt/C обнаружили

образование п-ксилола. Так была открыта реакция дегидроциклизации алканов – одна из ключевых реакций ароматизации алканов, лежащих в основе современного каталитического риформинга.

Нет сомнений, что каталитические свойства платины

и возможность ее применения для повышения октановых чисел бензинов были известны немецким химикам из БАСФ, разработавшим процесс DHD.

Существует несколько причин, объясняющих, почему платина не стала первым катализатором промышленного процесса каталитического риформинга.

Прежде всего, высокая чувствительность платины к отравлению серой в значительной степени нивелировала более высокую активность катализатора в реакциях дегидрирования нафтеновых углеводородов.

Нужно отметить, что процесс гидроочистки появился уже после внедрения платформинга как способ защиты платинового катализатора. В то же время сернистые соединения не были помехой для катализаторов на основе оксида молибдена, гидрирующая активность которых после перевода в сульфиды, наоборот, увеличивалась.

Существенным, вероятно, оказалось и то, что бензиновые фракции процесса жидкофазной гидрогенизации угля были обогащены нафтеновыми углеводородами, дегидрирование которых протекало удовлетворительно и на молибденовом катализаторе.

И, наконец, была еще одна причина, возможно, самая главная, почему платина оказалась невостребованной при выборе катализатора нового процесса.

Соотношение цен «платина/автомобильный бензин» было настолько высоким, что делало саму идею процесса на платиновом катализаторе для подавляющего числа исследователей и промышленников абсолютно бесперспективной, тем более для американских нефтяных компаний, выбиравших уже практически готовую технологию для каталитической переработки бензиновых фракций нефти.

Не удивительно, что просьба В. Хензела, работавшего в компании UOP над совершенствованием гидроформинга, о выделении денег для покупки платины для начала работ в новом

направлении была встречена прохладно. В. Хензел, однако, был учеником и протеже В.Н. Ипатьева, авторитет которого в компании UOP был непререкаемым. Это обстоятельство и настойчивость самого В. Хензела сделали свое дело: он получил платину для экспериментов.

В начале 1947 года был разработан катализатор

3 %Pt/Al₂O₃, при испытании которого получены результаты, превосходящие уровень, достигаемый на катализаторе гидроформинга, однако стоимость нового катализатора выходила за рамки разумного.

Настоящий прорыв произошел при обнаружении эффекта кислотного промотора. Как это бывает, вмешался счастливый случай: образец катализатора, недостаточно тщательно отмытый от ионов хлора, вводимых в катализатор при пропитке платинохлористоводородной кислотой H₂PtCl₆, показал неожиданное увеличение ароматизации сырья.

Это открытие сыграло решающую роль в успехе нового процесса и положило начало развитию бифункционального катализа.

Введение фтора позволило снизить содержание платины в промотированных образцах катализатора до приемлемого уровня – 0,1 %.

Первое промышленное внедрение катализатора R-5 (0,3%Pt/Al₂O₃-F) состоялось в октябре 1949 года на небольшом НПЗ Old Dutch Refinery (Muskegon, Michigan) на базе реконструированной установки термического риформинга. Реконструкция установки, включая установку реакторов и стоимость загрузки катализатора, были сделаны за счет компании UOP [95].

Установка не имела блока гидроочистки по той причине, что самого процесса гидроочистки на тот момент еще не существовало, и работала, как и ее предшественник, при высоком давлении (70 бар).

Подробная история разработки и внедрения платформинга представлена в литературе [95].

Внедрение платинового катализатора на кислотном носителе революционизировало процесс каталитического риформинга.

Высокая дегидрирующая активность платины в сочетании с применением кислотного носителя обеспечили снижение рабочих температур процесса, увеличение выхода и октанового числа целевого продукта C₅₊, значительное сокращение скорости накопления кокса и позволили довести продолжительность реакционного цикла до года и более.

Уже к 1962 году большинство установок гидроформинга в США были реконструированы под процесс риформинга на платиновом катализаторе или переведены на гидроочистку сырья риформинга, при этом доля установок с платиновыми катализаторами составила 95,3 % от суммарной мощности каталитического риформинга [21].

Интересно отметить, что на установках платформинга, работавших на негидроочищенном сырье, регенерация катализатора не производилась, вместо этого осуществлялась его замена после каждого реакционного цикла, что было обусловлено сульфатным отравлением при проведении выжига кокса и отсутствием эффективных способов редиспергирования платины.

Изменение структуры производства автомобильных бензинов в США с внедрением процессов гидроформинга и платформинга представлено на рис. 5 [21].

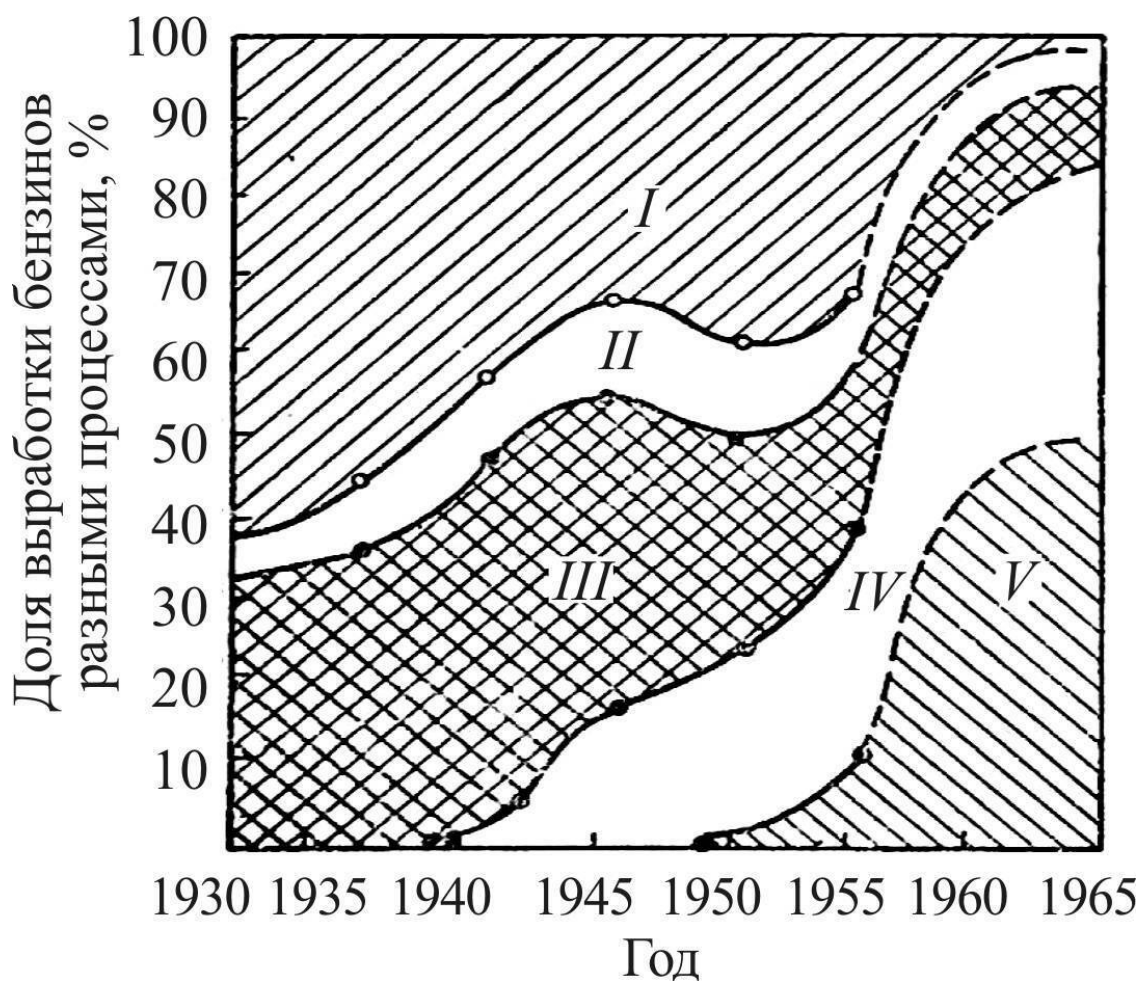


Рис. 5. Удельный объем производства различных бензинов США.

Бензины: *I* – прямой гонки; *II* – термического риформинга;

III – термического крекинга; *IV* – каталитического крекинга;

V – каталитического риформинга

Последующее введение рения в платиновый катализатор явилось еще одним выдающимся событием в развитии процесса каталитического риформинга, обеспечив резкое повышение стабильности катализатора риформинга и улучшение селективности за счет снижения рабочего давления процесса.

Переход от риформинга высокого давления (35–40 бар в продуктовом сепараторе) к процессу при среднем давлении (15–25 бар) позволил организовать рентабельное производство катализата с RON 95–100 пунктов.

Глава 4. Химические реакции

на платиновом катализаторе

Целевые и побочные реакции. Реакции идеального риформинга

Основные отличия в химизме платформинга и гидроформинга обусловлены различиями в металлической и кислотной функциях применяемых катализаторов.

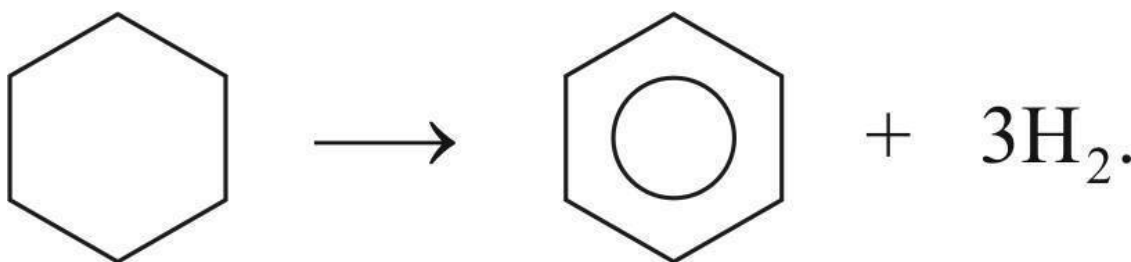
Алюмомолибденовые катализаторы гидроформинга имели слабо выраженную дегидрирующую и изомеризующую активность, связанную с сульфидом молибдена. По существу, это были катализаторы обессеривания, что впоследствии позволило применить их в процессе гидроочистки для защиты катализатора платформинга.

Низкая кислотность катализатора гидроформинга ограничивала протекание реакций C_5 -циклизации парафиновых углеводородов с последующей изомеризацией в циклогексан и его гомологи.

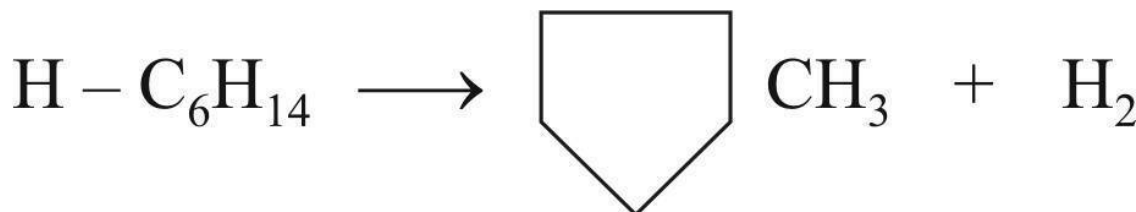
Активность алюмомолибденового катализатора в реакции ароматизации парафиновых углеводородов была в 10 раз, а для Cr_2O_3 , альтернативного катализатора гидроформинга, – в 100 раз меньше, чем для платинового катализатора Pt/Al_2O_3 .

Ниже представлены основные реакции платформинга.

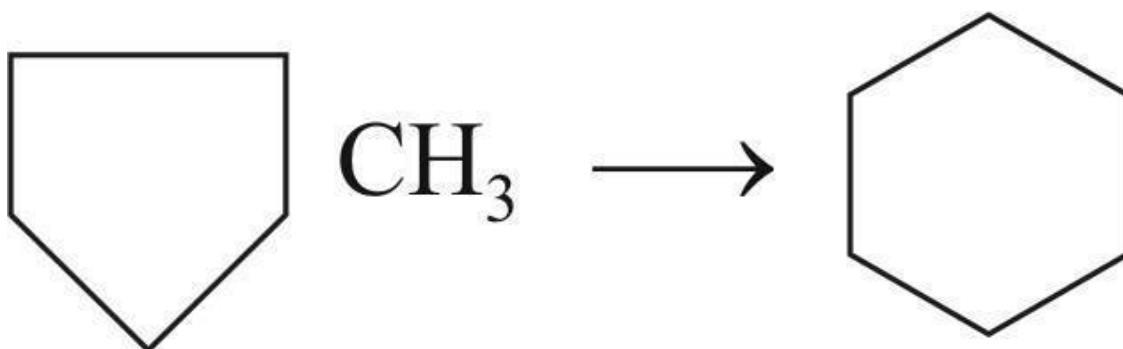
Реакция дегидрирования циклогексана и его гомологов с образованием ароматических углеводородов:



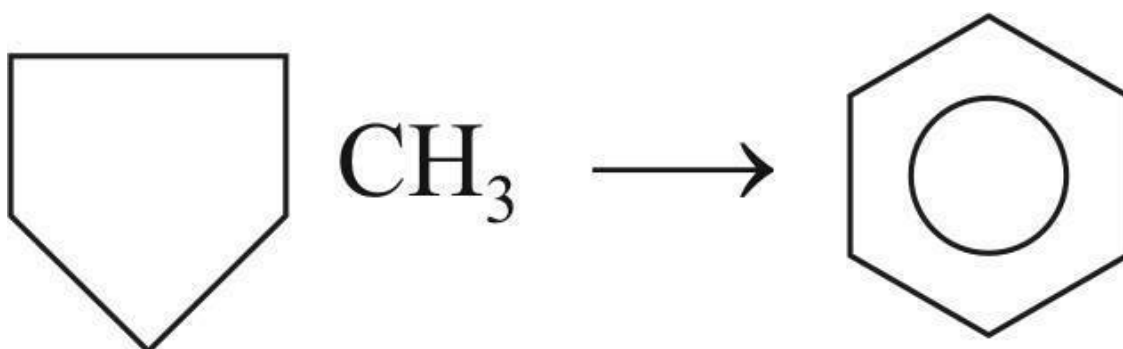
Реакция C_5 -циклизации парафиновых углеводородов с образованием метилциклопентана и его гомологов; иногда используется другое название – дегидроциклизация до нафтенов:



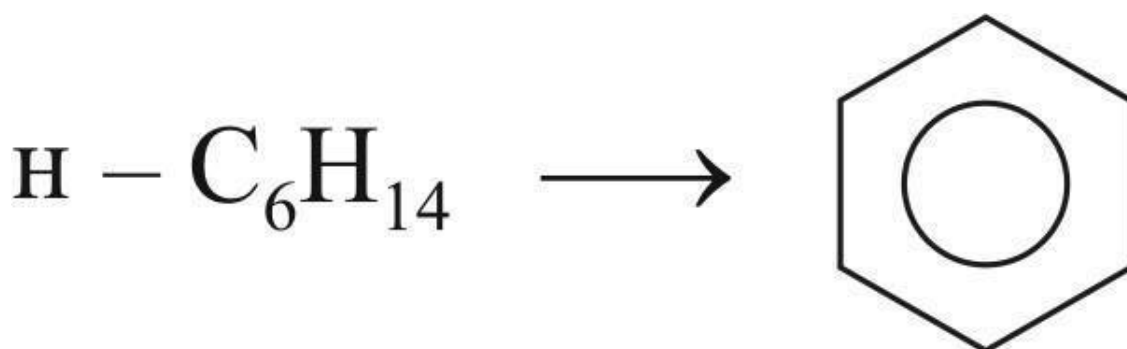
Реакция изомеризации метилциклопентана и его гомологов с образованием соответствующих нафтенов с 6-членным кольцом:



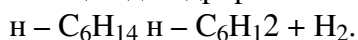
Реакция дегидроизомеризации 5-членных нафтенов с образованием ароматических углеводородов; реакция является комбинацией изомеризации и дегидрирования:



Реакция дегидроциклизации парафиновых углеводородов до ароматических углеводородов; является комбинацией реакций циклизации, изомеризации и дегидрирования:



Реакция дегидрирования парафиновых углеводородов:



Реакция изомеризации парафиновых углеводородов:



Побочными и нежелательными реакциями платформинга являются реакции крекинга и коксообразования.

Реакции крекинга включают гидрокрекинг парафиновых углеводородов на кислотных центрах и гидрогенолиз на металлических центрах катализатора:



реакция гидрокрекинга

Роль отдельных реакций платформинга иллюстрируется на рис. 6: диаграмма построена для риформинга парафинистой бензиновой фракции ближневосточной нефти [9; 68]. На рис. 6 представлены теоретически возможные выходы и октановые числа при условии отсутствия крекинга на платине. Как следует из рисунка, самым эффективным маршрутом для повышения октанового числа является изомеризация и дегидроциклизация парафиновых углеводородов.

Вклад реакции дегидрирования 6-членных нафтенов обычно ограничен в связи с низким их содержанием в бензиновых фракциях нефти.

Гидрокрекинг является нежелательной реакцией, так как приводит к большой потере выхода C_{5+} .



Рис. 6. Вклад отдельных реакций риформинга

в октановое число и выход катализата

Глава 5. Термодинамика

реакций платформинга

Тепловые эффекты, энергии Гиббса и константы равновесия реакций.

Парадоксы равновесия, связанные с протеканием сопряженных реакций.

Влияние температуры и давления на реакции риформинга. Два примера: реакция дегидрирования циклогексана и реакция изомеризации пентана

Основные термодинамические характеристики реакций платформинга включают в себя тепловые эффекты и изменения энтропии, используемые для расчета энергий Гиббса и констант химического равновесия. Ниже, в табл. 2, представлены расчетные значения термодинамических характеристик основных реакций риформинга.

Основные реакции дегидрирования нафтенов и дегидроциклизации парафинов являются сильно эндотермичными. Несколько менее эндотермичны реакции дегидрирования парафинов.

Реакции гидроизомеризации протекают с очень небольшим экзоэффектом.

Умеренно экзотермичны реакции гидрокрекинга и гидрогенолиза парафинов и нафтен, но вклад этих реакций в общий тепловой эффект невелик в связи с ограничением давления процесса и высокими энергиями активации на платиновом катализаторе.

Превалирование реакции дегидрирования нафтен и дегидроциклизации парафинов определяет общую высокую эндотермичность процесса и необходимость разделения объема катализатора на несколько слоев с промежуточным печным подогревом реакционной смеси.

Таблица 2

Термодинамические характеристики реакций платформинга

Реакция

кДж/моль

кДж/моль

K_p^{800}

н-гексан ЦГ + H₂

46,3

11,9

0,17

МЦП ЦГ

-14,5

16,8

0,08

н-гексан н-гексен – 1 + H₂

130,5

20,2

0,05

ЦГ Б + 3H₂

220,5
 -96,6
 1,87E+6

МЦГ Т + 3H₂
 216,5
 -101,2
 3,7E+6

н-гексан 2 – МП
 -6,0
 -1,5
 0,8

н-гексан Б + 4H₂
 266,8
 -84,7
 3,1E+5

МЦП Б + 3H₂
 206,0
 -79,8
 1,19E+5

н-гексан н-бутан + пропан
 -51,5
 -53,4
 2,9E+3

н-гексан + H₂ н-гексан + метан
 -62,2
 -62,3
 11,1E+3

н-гексен – 1 МЦП
 -69,7
 -25,1
 42,6

МЦП-ен ЦГ-ен
 +5,6
 +10,2
 0,218

П р и м е ч а н и е : – энтальпия реакции при температуре 800 К; – изменение энергии Гиббса при температуре 800 К; исходные данные для расчетов взяты в [3].

Эндотермичность риформинга является функцией химического состава сырья и жесткости режима риформирования, задаваемого октановым числом катализатора.

Принципиальные ограничения на направление и максимально возможную глубину химических реакций устанавливаются вторым законом термодинамики. В соответствии с этим законом химическая реакция является самопроизвольной (спонтанной) при условии уменьшения энергии Гиббса:

$$\Delta_r G < 0.$$

При химическом равновесии выполняется условие

$$\Delta_r G = 0,$$

где T – температура реакции; R – газовая постоянная; K_p – константа равновесия химической реакции.

Химическое равновесие является динамическим равновесием системы, при котором существует равенство скоростей прямой и обратной реакций, откуда следует равенство

$$K_p = K_1/K_2,$$

где K_1 , K_2 – константы скорости для прямой и обратной реакции.

В условиях платформинга состояние равновесия достигается для реакций дегидрирования и изомеризации парафиновых и нафтеновых углеводородов.

Не достигают равновесия реакции дегидроциклизации парафиновых углеводородов и реакции гидрокрекинга и гидрогенолиза углеводородов, которые относятся к медленным и очень медленным превращениям соответственно.

Основные химические реакции платформинга протекают с большим уменьшением энергии Гиббса и поэтому имеют высокие значения констант химического равновесия K_p . Исключением являются реакции изомеризации n -алканов и 5-членных нафтен, а также реакции дегидрирования алканов. Для этих реакций константы равновесия оказываются меньше единицы в связи с небольшим положительным значением энергии Гиббса. Несмотря на невысокие константы равновесия, эти реакции играют важную роль в химической трансформации сырья каталитического риформинга. Ниже это показано на примере реакции изомеризации метилциклопентана в циклогексан.

Роль этой реакции определяется тем, что ароматизация парафинов на бифункциональных катализаторах проходит преимущественно по механизму C_5 -дегидроциклизации с промежуточным образованием метилциклопентана и его гомологов, поэтому реакция изомеризации циклопентанов является необходимой стадией для образования бензола и его гомологов.

При температуре 800 К изменение энергии Гиббса для этой реакции положительно, и константа K_p равняется 0,08. Это означает, что в равновесной смеси доля метилциклопентана составляет 92,6 % мол.

Поскольку в реальном сырье риформинга отношение

«циклогексан/метилциклопентан» значительно выше равновесного значения, то термодинамика запрещает протекание реакции в прямом направлении, а это делает принципиально невозможным ароматизацию парафиновых углеводородов, которая тем не менее в реальных условиях успешно осуществляется через механизм C_5 -циклизации. Данное противоречие разрешается при включении в цепочку превращений реакции дегидрирования циклогексана в бензол, которая имеет большое негативное изменение энергии Гиббса. В этом случае суммарное превращение происходит со значительным уменьшением энергии Гиббса (рис. 7).

Действительно, итоговая реакция является суммой реакции изомеризации и дегидрирования.

Поскольку энергия Гиббса является функцией состояния и не зависит от пути перехода, то для итоговой реакции

$$\Delta_r G^0 = +16,8 + (-96,6) = -79,8.$$

Отсюда константа равновесия может быть определена как произведение констант равновесия реакций изомеризации и дегидрирования или как $\exp(-\Delta_r G^\circ/RT)$ и составит $K_p = 1,19 \cdot 10^5$.

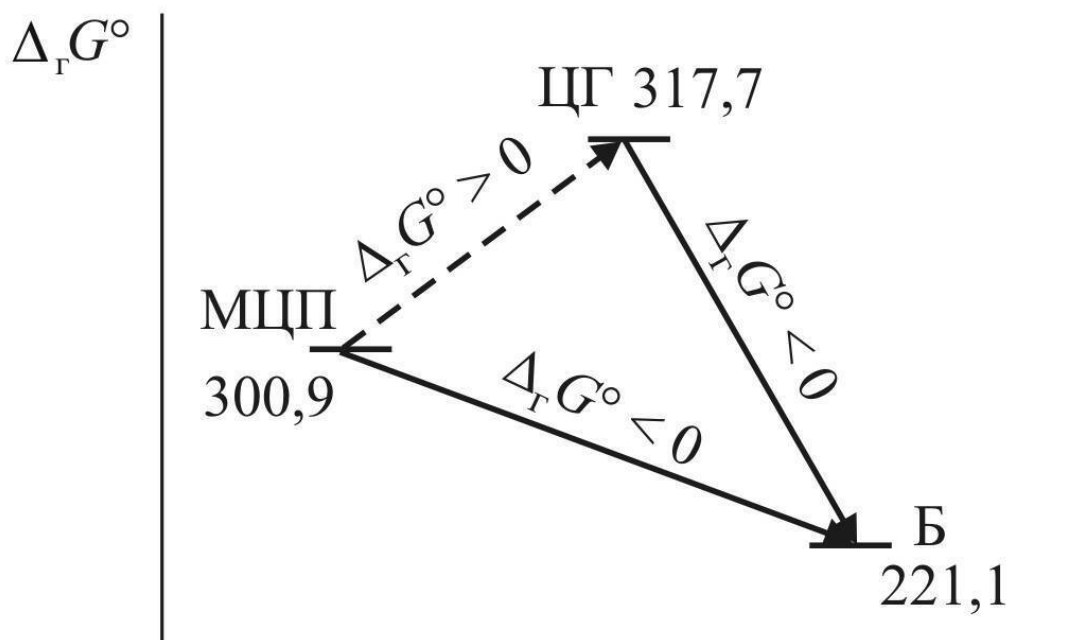


Рис. 7. Изменение энергии Гиббса

в реакции ароматизации метилциклопентана

Механическим аналогом сопряженных химических реакций является устройство, приведенное на рис. 8 [31].

Устройство представляет собой два груза, соединенных канатом.

Сам по себе подъем легкого груза невозможен, это не самопроизвольный процесс, но он становится возможным, если сопровождается опусканием тяжелого груза. Условием, необходимым для сопряжения двух процессов, является наличие механической связи между двумя грузами.

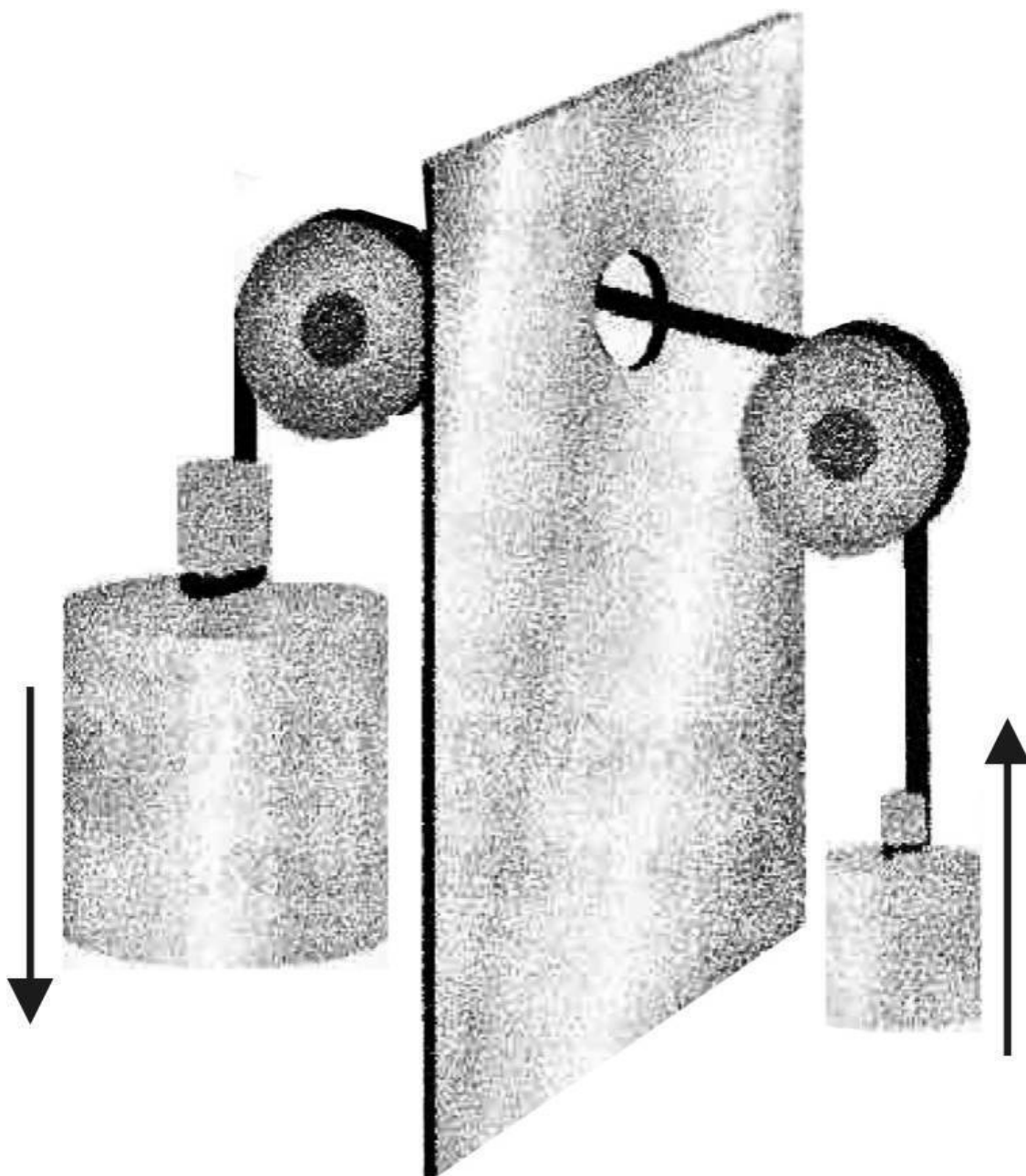


Рис. 8. Механический аналог сопряженных

химических реакций

В химической системе такое сопряжение достигается, если продукт одной химической реакции может расходоваться в другой.

Рассмотренный случай (см. рис. 6) является одним из многих примеров того, как одиночная реакция, невозможная с позиции термодинамики, становится возможной при сопряжении с другой реакцией, обеспечивающей снижение энергии Гиббса для суммарного превращения.

Влияние температуры и давления на константы химического равновесия. Связь изменения температуры и K_p устанавливается уравнением Вант – Гоффа:

$$d \ln K_p / dT = \Delta H / RT^2,$$

где ΔH – тепловой эффект реакции. Характер зависимости определяется знаком и величиной теплового эффекта реакции.

В соответствии с уравнением Вант – Гоффа увеличение температуры приводит к увеличению K_p эндотермических реакций ($\Delta H > 0$) и возрастанию равновесной степени превращения.

Этот же результат вытекает из принципа Ле Шателье: внешнее воздействие на систему, находящуюся в равновесии, приводит к таким изменениям в системе, которые компенсируют эффект внешнего воздействия.

Наибольшее влияние изменение температуры оказывает на реакции дегидрирования нафтенов и дегидроциклизации парафинов, которые имеют самые высокие значения теплового эффекта. Так, при температуре 800 К изменение энергии Гиббса для суммарной реакции превращения метилциклопентана в бензол составляет, по данным табл. 2, $16,8 + (-96,6) = -79,8$ кДж/моль. Этому значению соответствует $K_p 1,52E + 5$.

При снижении температуры до 500 К изменение потенциала становится равным +26,1 кДж/моль, и константа равновесия снижается до 1,29; это означает, что в данных условиях суммарная реакция меняет направление и проходит с образованием метилциклопентана.

Ниже приведены расчетные значения энергии Гиббса для температуры в интервале 500–800 К:

T, K
 $\Delta_r G, \text{кДж/моль}$

800
–79,8

700
–44,2

600
–8,8

500
+26,1

Для наглядности ниже представлены графики изменений потенциалов для двух температур: 800 и 500 К (рис. 9).

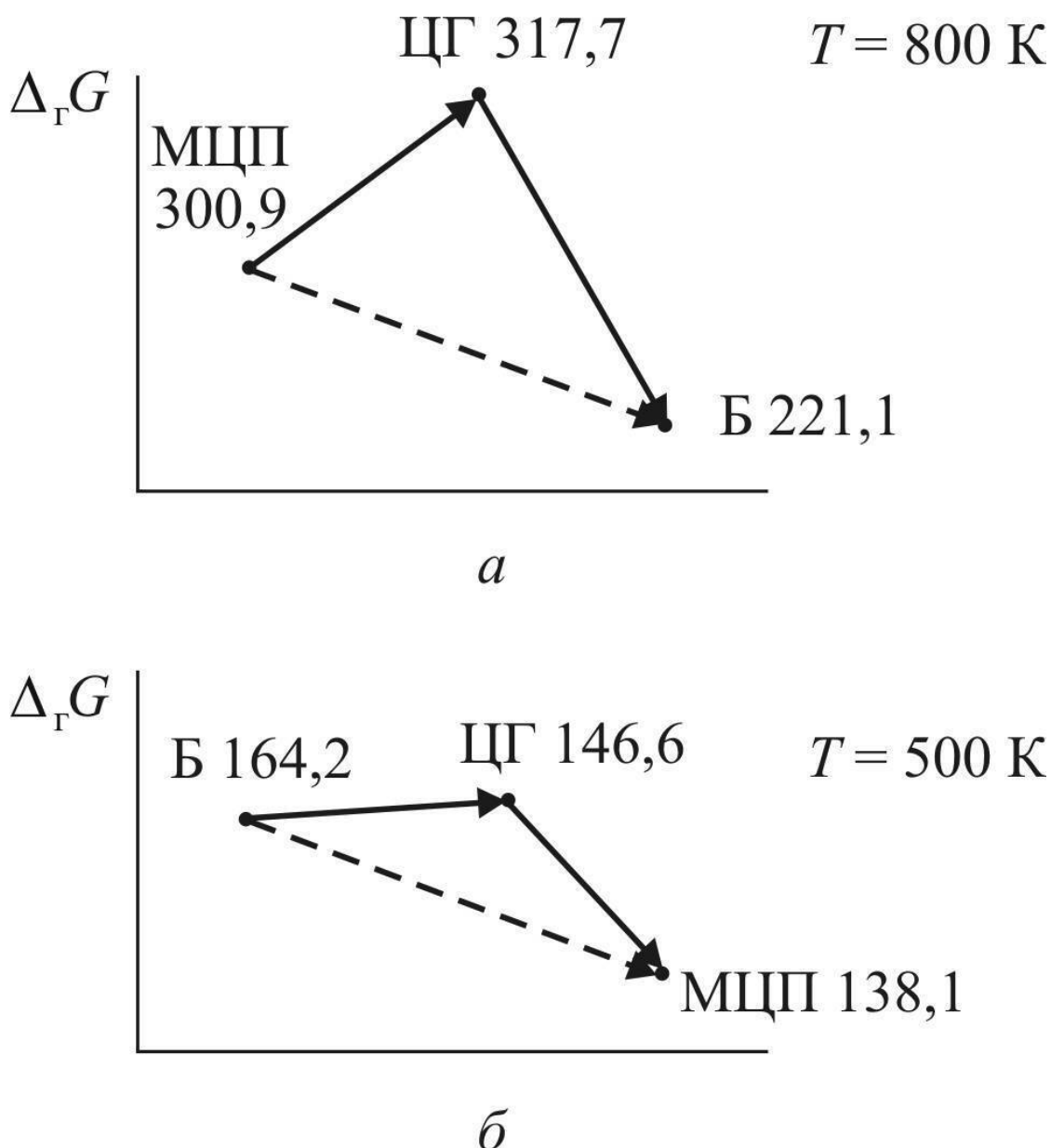


Рис. 9. Изменения потенциалов Гиббса

для двух температур: *а* – 800 К; *б* – 500 К

Константа равновесия реакции дегидрирования алканов при температурах платформинга имеет низкое значение, в связи с этим олефины в заметных количествах появляются в продуктах риформинга только при проведении процесса при очень низком давлении, реализуемом на установках платформинга с непрерывной регенерацией катализатора.

Вместе с тем, поскольку эндотермичность реакции обуславливает увеличение константы равновесия при повышении температуры, при достаточно высоких температурах олефины могут быть основным продуктом превращения. Примерами таких процессов являются процессы дегидрирования и термический риформинг.

В целом повышение температуры процесса благоприятствует протеканию основных реакций дегидрирования и дегидроциклизации, что приводит к более глубокой ароматизации сырья.

Давление и константы равновесия связаны уравнением

где K_y – константа равновесия, выраженная в мольных долях реагирующих веществ; сумма ν – изменение стехиометрических коэффициентов реагирующих веществ.

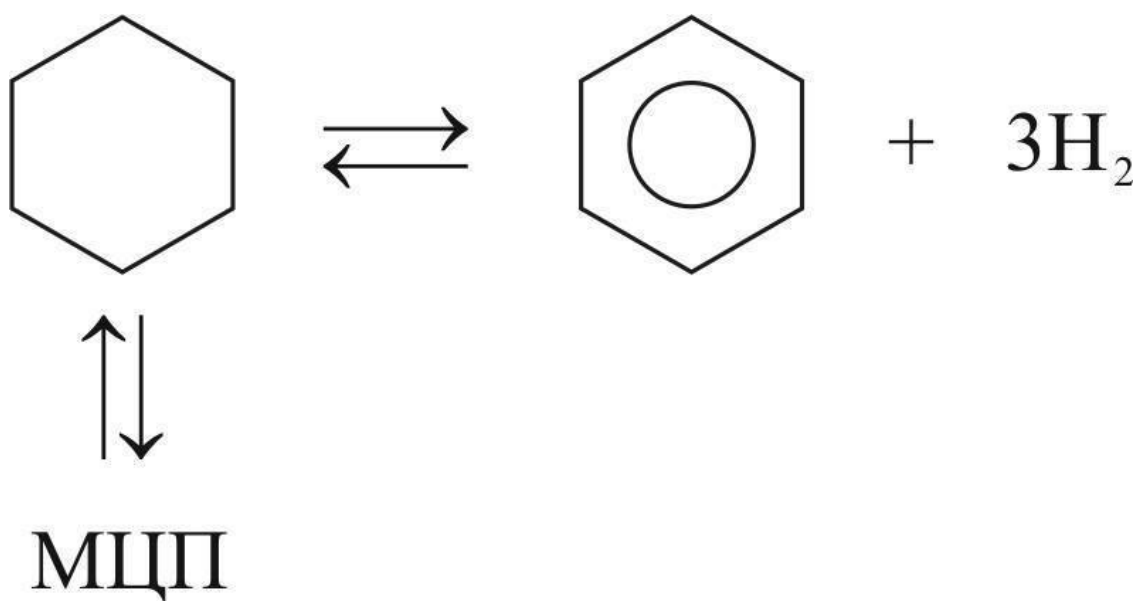
Давление не влияет на величину константы равновесия K_p , которая зависит только от температуры, но может изменять величину K_y , связанную с составом равновесной смеси.

Давление не оказывает влияния на состав равновесной смеси для реакций изомеризации и крекинга, для которых сумма стехиометрических коэффициентов в химическом уравнении равна нулю, в этом случае $K_y = K_p$.

Наиболее чувствительны к изменению давления реакции дегидрирования нафтенов и дегидроциклизации парафинов. Рост давления оказывает негативное влияние на эти реакции и уменьшает термодинамически возможную степень ароматизации сырья платформинга.

Эффект изменения давления показан на примере расчета состава равновесной смеси для превращения циклогексана при давлении 30 и 10 атм (температура 800 К).

Схема реакций:



Для расчета мольных долей четырех компонентов равновесной смеси используется система уравнений

$$Y_{\text{цг}} = Y_6 Y_{\text{H}_2} P^3 / K_{p1},$$

$$Y_{\text{мцп}} = K_{p2} Y_{\text{цг}},$$

$$Y_{\text{H}_2} = 3 Y_6,$$

$$Y_{\text{цг}} + Y_{\text{мцп}} + Y_6 + Y_{\text{H}_2} = 1,$$

где K_{p1} и K_{p2} – константы равновесия для реакции дегидрирования и изомеризации циклогексана соответственно.

После упрощения получаем уравнение для расчета Y_6 :

$$4Y_6 + 9Y_6^3 (P^3 K_{p2} / K_{p1} + P^3 / K_{p1}) = 1.$$

Данное уравнение решается методом подбора.

Результаты расчета в пересчете на смесь углеводородов представлены ниже:

– для давления 30 атм:

$$Y_6 = 0,9056,$$

$$Y_{\text{цг}} = 0,0071,$$

$$Y_{\text{мцп}} = 0,0881;$$

– для давления 10 атм:

$$Y_6 = 0,9968,$$

$$Y_{цг} = 0,0004,$$

$$Y_{мцп} = 0,0036.$$

Как следует из расчетов, конверсия углеводородов в бензол при 30 атм достигает 90 %, снижение давления до 10 атм, уровня, используемого на установках с непрерывной регенерацией катализатора, – увеличивает равновесную конверсию практически до 100 %.

В связи с этим снижение давления процесса является главным инструментом, обеспечивающим более глубокую ароматизацию сырья.

Парафиновые углеводороды составляют основную и самую низкооктановую часть сырья платформинга. Это обусловлено тем, что бензиновые фракции прямой перегонки нефти содержат углеводороды нормального строения и слабо разветвленные изомеры, имеющие небольшие октановые числа.

Ниже представлены октановые числа по исследовательскому методу для изомерных гексанов, гептанов и октанов:

н-гексан – 24,8;
2-метилпентан – 73,4;
3-метилпентан – 74,5;
2,2-диметилбутан – 91,8;
2,3-диметилбутан – 104,3;
н-гептан – 0;
2-метилгексан – 42,4;
3-метилгексан – 56,0;
2,2-диметилпентан – 89,0;
2,3-диметилпентан – 91,4;
2,4-диметилпентан – 83,1;
3,3-диметилпентан – 83,0;
2,2,3-триметилбутан – 112,0;
2-метилгептан – 21,7;
4-метилгептан – 26,7;
3-этилгексан – 33,5;
2,2-диметилгексан – 72,5;
2,4-диметилгексан – 65,2;
2,5-диметилгексан – 55,5;
3,4-диметилгексан – 76,3;
2,2,4-триметилпентан – 100,0;
2,3,3-триметилпентан – 106,1;
2,3,4-триметилпентан – 102,7.

Изомеризация позволяет увеличить октановые числа продукта риформинга, что представляет большой интерес в связи с ограничением содержания ароматических углеводородов в автомобильных бензинах (максимальное текущее значение 35 % объемн.).

В табл. 2 представлены термодинамические данные для расчета реакции изомеризации н-гексана в 2-метилпентан.

Реакция имеет при 800 К небольшое отрицательное значение $\Delta_r G$, что обуславливает величину $K_p = 0,8$, характерную для реакций изомеризации парафинов.

Ниже представлен расчет равновесного состава смеси с учетом образования всех возможных изомеров н-гексана (рис. 10).

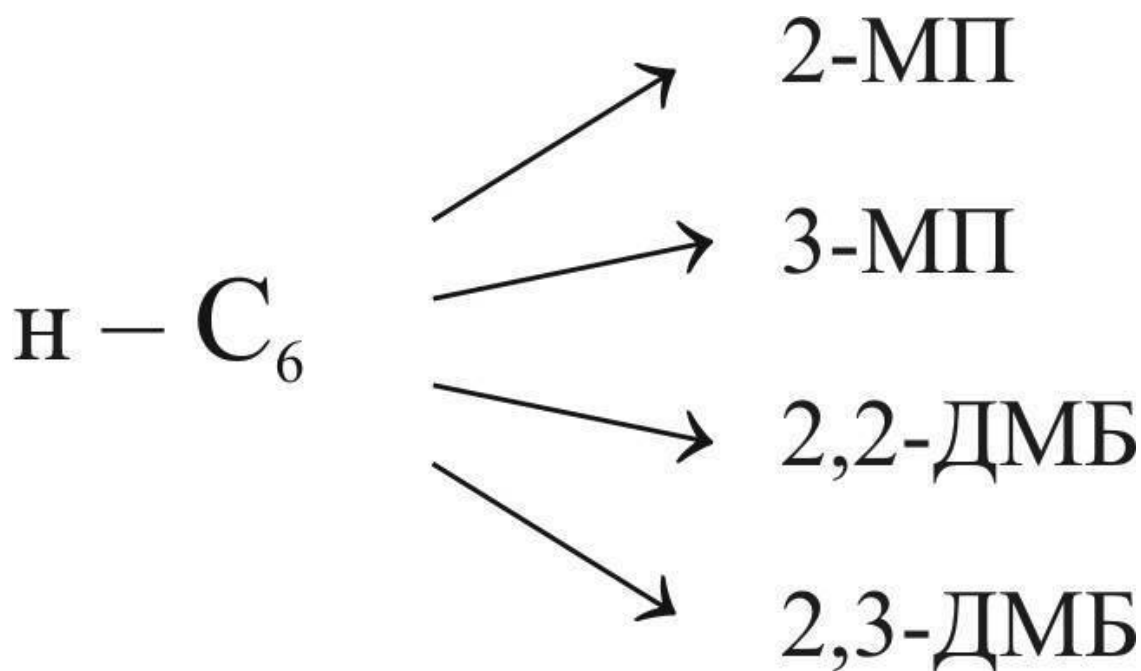


Рис. 10. Схема реакций с образования изомерных гексанов:

2-МП – 2-метилпентан; 3-МП – 3-метилпентан;

2,2-ДМБ – 2,2-диметилбутан; 2,3-ДМБ – 2,3-диметилбутан

В соответствии со схемой реакций в равновесной смеси находится пять компонентов, при этом справедливы следующие соотношения для парциальных давлений компонентов

$$P_{\text{нг}} = P_{2\text{МП}}/K_{\text{р } 2\text{МП}} = P_{3\text{МП}}/K_{\text{р } 3\text{МП}} = P_{2,2\text{ДМБ}}/K_{\text{р } 2,2\text{ДМБ}} =$$

$$= P_{2,3\text{ДМБ}}/K_{\text{р } 2,3\text{ДМБ}};$$

$$P_{\text{нг}} + P_{2\text{МП}} + P_{3\text{МП}} + P_{2,2\text{ДМБ}} + P_{2,3\text{ДМБ}} = P \text{ или}$$

$$P_{\text{нг}} (1 + K_{\text{р } 2\text{МП}} + K_{\text{р } 3\text{МП}} + K_{\text{р } 2,2\text{ДМБ}} + K_{\text{р } 2,3\text{ДМБ}}) = 1.$$

Отсюда мольные доли компонентов:

$$Y_{\text{нг}} = 1/1 + K_{\text{р } 2\text{МП}} + K_{\text{р } 3\text{МП}} + K_{\text{р } 2,2\text{ДМБ}} + K_{\text{р } 2,3\text{ДМБ}};$$

$$Y_{2\text{МП}} = K_{\text{р } 2\text{МП}}/1 + K_{\text{р } 2\text{МП}} + K_{\text{р } 3\text{МП}} + K_{\text{р } 2,2\text{ДМБ}} + K_{\text{р } 2,3\text{ДМБ}};$$

$$Y_{3\text{МП}} = K_{\text{р } 3\text{МП}}/1 + K_{\text{р } 2\text{МП}} + K_{\text{р } 3\text{МП}} + K_{\text{р } 2,2\text{ДМБ}} + K_{\text{р } 2,3\text{ДМБ}};$$

$$Y_{2,2\text{ДМБ}} = K_{\text{р } 2,2\text{ДМБ}}/1 + K_{\text{р } 2\text{МП}} + K_{\text{р } 3\text{МП}} + K_{\text{р } 2,2\text{ДМБ}} + K_{\text{р } 2,3\text{ДМБ}};$$

$$Y_{2,3\text{ДМБ}} = K_{\text{р } 2,3\text{ДМБ}}/1 + K_{\text{р } 2\text{МП}} + K_{\text{р } 3\text{МП}} + K_{\text{р } 2,2\text{ДМБ}} + K_{\text{р } 2,3\text{ДМБ}}.$$

Результаты расчета равновесных составов для двух температур – 800 К и 700 К, являющихся границами рабочих температур платформинга, – представлены в табл. 3.

Таблица 3

Состав равновесных смесей для двух температур

Компонент

700 К

800 К

н-гексан

2МП

3МП
 2,2ДМБ
 2,3ДМБ
 0,2371
 0,3351
 0,1809
 0,1533
 0,0936
 0,2692
 0,3369
 0,1869
 0,1215
 0,0855

Примечание : данные в таблице указаны в мольных долях.

Как следует из полученных данных, введение в реакционную схему дополнительных компонентов снижает мольную долю н-гексана при сохранении прочих параметров, что демонстрирует очень сильную зависимость равновесного состава от реакционной схемы. Этот эффект имеет место даже при включении в реакционную схему компонента, образование которого в отдельности термодинамически неблагоприятно, так как и для такого рода реакций $K_p > 0$, что увеличивает знаменатель в формуле расчета для мольной доли сырьевого компонента.

Интересно отметить, что с увеличением молекулярной массы парафинового углеводорода количество возможных изомеров возрастает, и в связи с этим должно происходить уменьшение равновесной концентрации нормального углеводорода, то есть термодинамическая глубина конверсии парафинов должна увеличиваться с ростом молекулярной массы.

Формально это вытекает из формулы для определения мольной доли компонента, но имеется и более глубокий физический смысл, который состоит в том, что возрастание числа компонентов означает увеличение количества перестановок в химической системе, то есть рост энтропии химической системы в больцмановской интерпретации энтропии. Так, при изомеризации н-гептана (9 компонентов реакционной смеси) равновесное содержание н-гептана при 700 К составляет 0,19 вместо 0,24, полученного для н-гексана (5 компонентов).

Увеличение температуры изомеризации приводит к снижению констант равновесия и равновесной степени превращения в изомеры.

При повышении температуры происходит изменение соотношения между моно-, ди- и триметилзамещенными изомерами с сокращением доли более разветвленных изомеров.

Ниже, на рис. 11, представлено изменение состава реакционной смеси в зависимости от температуры для гептанов.

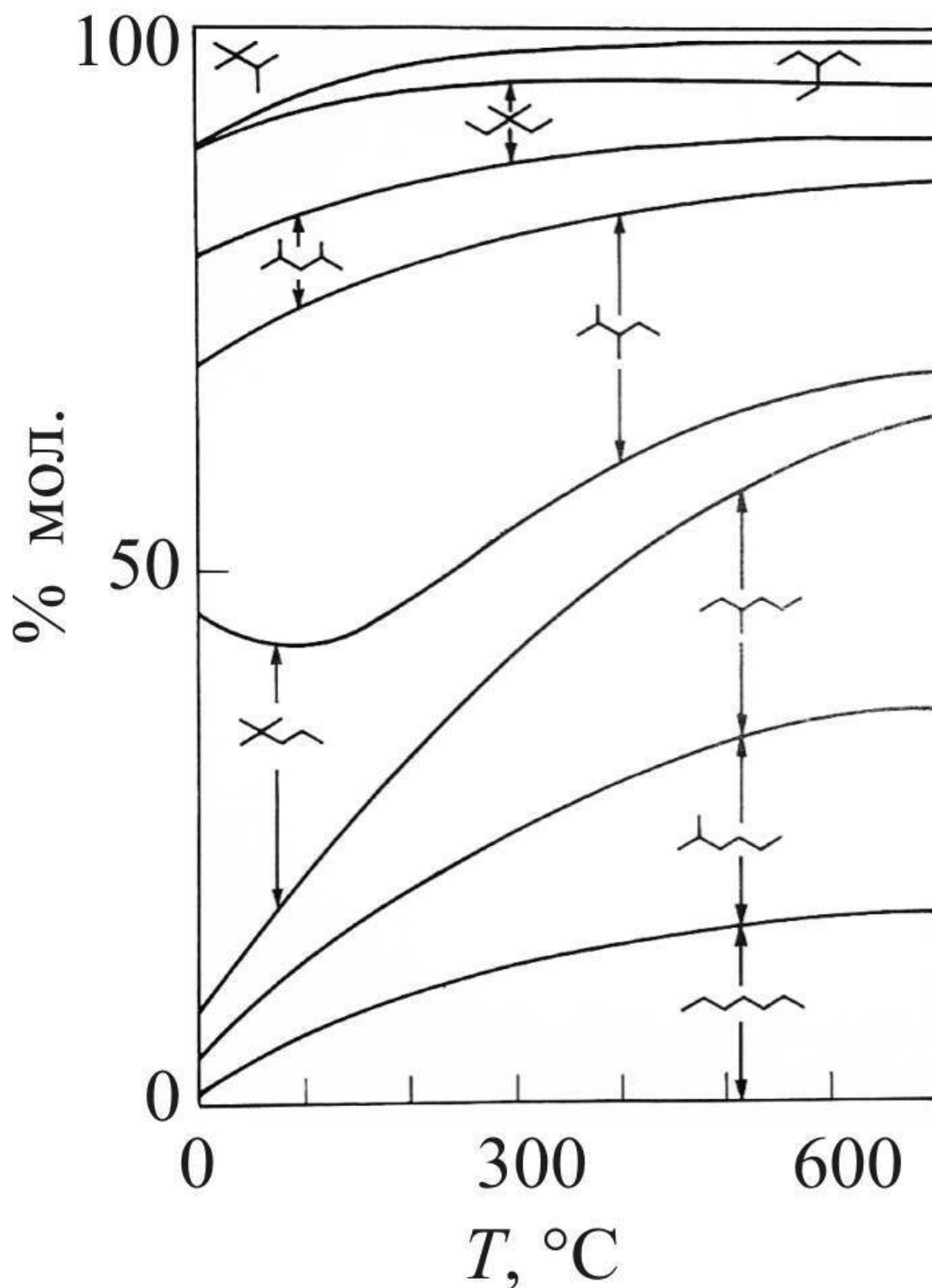


Рис. 11. Состав смеси для реакции изомеризации

для нормального гептана [50]

В целом вклад реакций изомеризации в увеличение октановых чисел катализатора платформинга ограничен из-за высоких температур процесса и является второстепенным фактором, в отличие от промышленных процессов изомеризации *n*-пентана и гексанов, проводимых при существенно более низких температурах.

Глава 6. Кинетика реакций платформинга

Уравнение Аррениуса.

Быстрые и медленные реакции.

Почему происходит увеличение скорости реакции циклизации при переходе от н-гексана к н-гептану.

Кинетический и термодинамический контроль реакций риформинга.

Структурно-чувствительные и структурно-нечувствительные реакции

Термодинамика устанавливает принципиальные ограничения на направление и максимальную глубину химического превращения. Равновесная степень химического превращения является предельно возможной величиной, которая может быть получена при условии достижения химического равновесия при данных давлении и температуре.

Реально достижимая степень превращения может быть ниже, если достижение химического равновесия невозможно из-за существования кинетических барьеров в виде высоких энергий активации реакции.

Зависимость константы скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса, где экспоненциальный множитель представляет собой долю молекул, обладающих кинетической энергией не менее E_a при данной температуре T :

где K_0 – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К.

Значения энергии активации для ряда реакций платформинга, кДж/моль, представлены ниже:

- изомеризация парафиновых и нафтеновых углеводородов – 105,
- дегидрирование парафиновых и нафтеновых углеводородов – 84,
- дегидроциклизация парафинов – 145,
- крекинг – 185,
- коксование – 145 [50].

На рис. 12 приведены значения относительных скоростей реакций платформинга при температуре 500 С для различных парциальных давлений водорода.

Базовым уровнем является скорость дегидрирования, ее значение принято за 100 %.

Крекинг здесь представлен как сумма реакций гидрогенолиза и гидрокрекинга.

Для реакции образования кокса скорость при парциальном давлении водорода 10 бар принята за единицу.

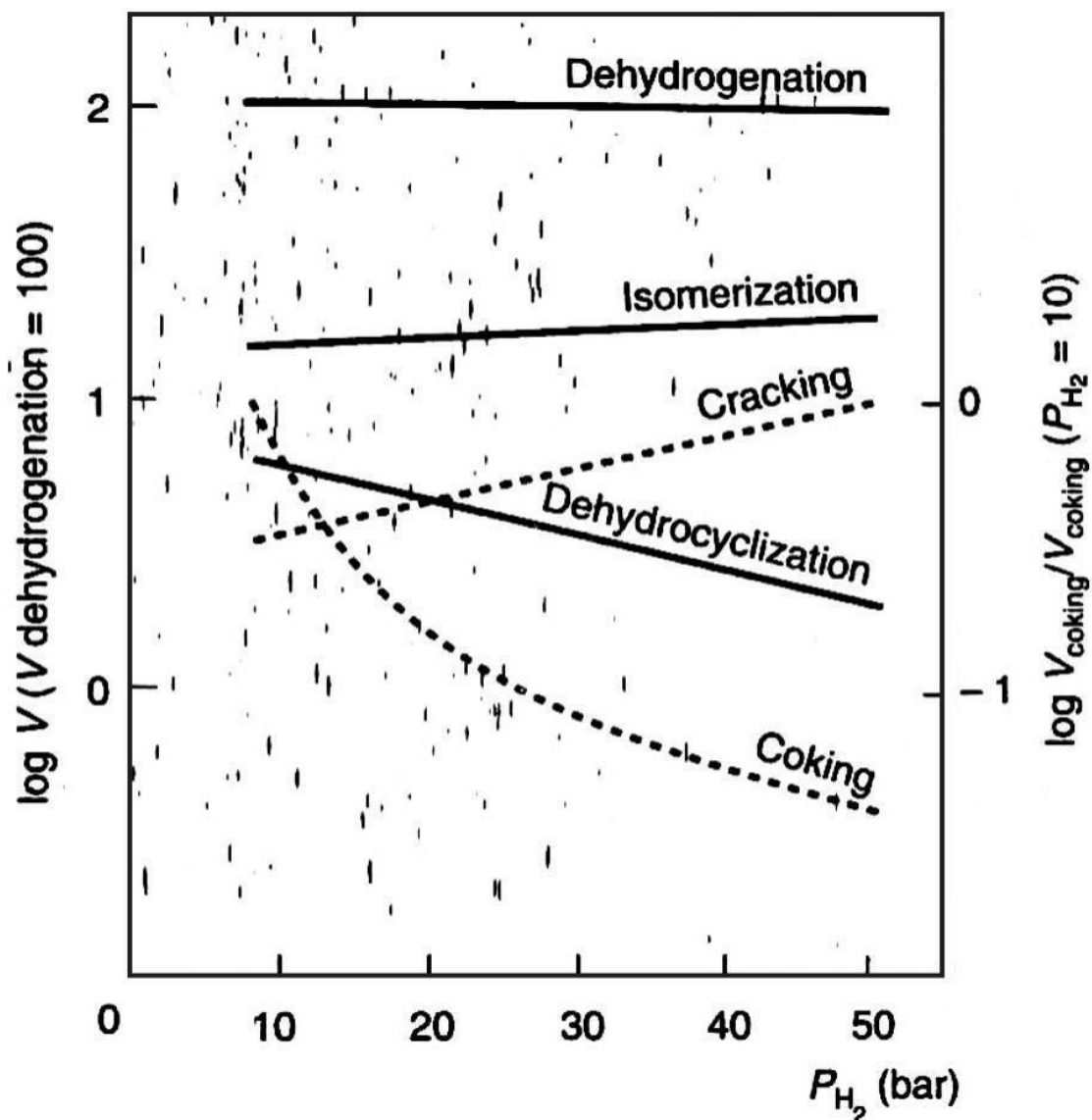


Рис. 12. Скорость реакций платформинга

Дегидрирование нафтенов является самой быстрой реакцией платформинга, ее скорость в 7–8 раз превышает таковую для реакции изомеризации парафиновых и нафтяных углеводородов и примерно в 30 раз скорость реакций крекинга и дегидроциклизации.

Реакция образования кокса является самой медленной реакцией платформинга.

Для реакций дегидроциклизации и крекинга константы скорости зависят также от длины углеродной цепи и увеличиваются при ее росте.

Особенно резкое увеличение констант скорости наблюдается для реакции дегидроциклизации при переходе от н-гексана к н-гептану, что объясняется статистическим фактором, а именно увеличением количества вариантов замыкания цепи.

Дегидроциклизация н-гексана в условиях бифункционального катализа протекает по схеме:

Лимитирующей стадией этих превращений является циклизация олефина с образованием 5-членного кольца.

Природа высокого энергетического барьера этой реакции может быть обусловлена циклической структурой активированного комплекса, являющегося переходным состоянием химической системы на ее пути от реагентов к продуктам реакции.

В соответствии с теорией активированного комплекса константа скорости реакции

где ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger – это изменение энтальпии и энтропии системы при образовании активированного комплекса.

Очевидно, что при образовании циклического комплекса энтропия системы уменьшается. Оценка изменения энтропии может быть сделана по изменению энтропии реакции циклизации.

Результаты представлены ниже в сравнении с изменением энтропии реакции изомеризации н-гексена-1 в 2-метилпентен-1 (табл. 4).

Таблица 4

Изменение термодинамических параметров при 800 К

Параметр
Изомеризация
C₅-циклизация
C₆-циклизация

$\Delta_r G$
 $\Delta_r H$
 $\Delta_r S$
–9500
+9400
+0,2
–15 600
–60 300
–56,0
–8300
–84 200
–94,8

Из данных табл. 4 следует, что при циклизации происходит значительное уменьшение энтропии. Применяя эти цифры для активированного комплекса, найдем отношение констант скорости реакции циклизации и изомеризации – 0,0012. Расчет отношения констант скоростей по энергиям активации дает такие же значение – 0,0012. Совпадение скорее случайное, но даже такой грубый расчет показывает, что вклад энтропии образования активированного комплекса может быть определяющим фактором низкой скорости C₅-циклизации.

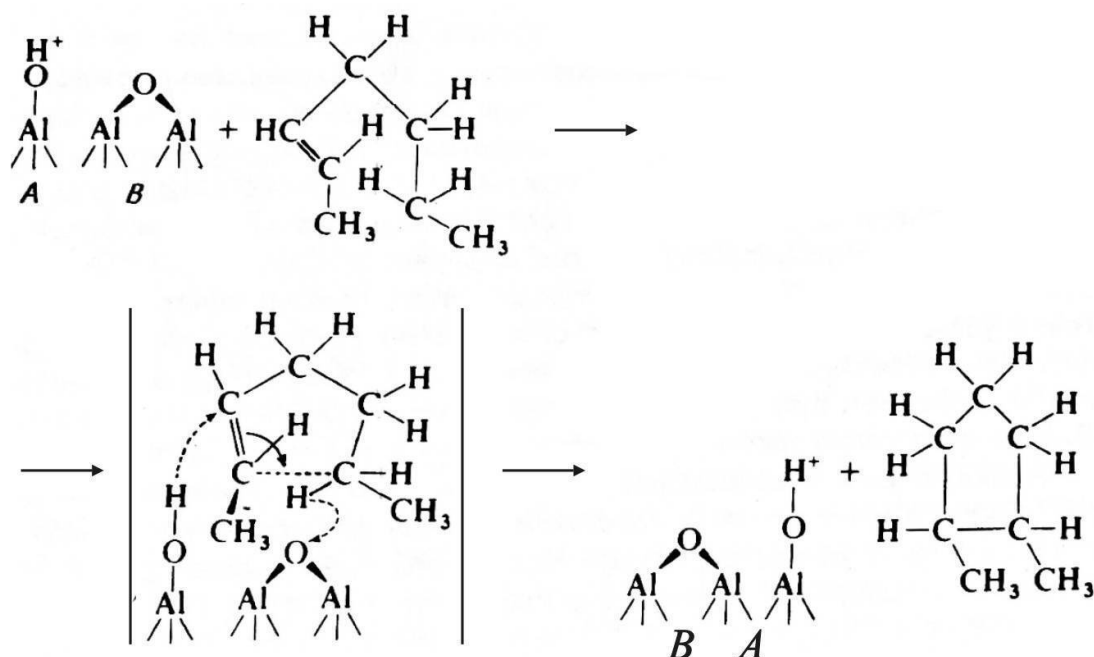
Увеличение скорости циклизации при переходе от н-гексана к н-гептану приводит к существенному увеличению селективности ароматизации алкана.

В табл. 4 представлено также изменение энтропии реакции при C₆-циклизации 2-метилпентена-1: в этой реакции происходит еще более значительное уменьшение энтропии.

Если применить аналогичный подход для оценки отношения констант скорости двух альтернативных маршрутов циклизации, получим величину отношения C₆/C₅, равную 0,01. Это коррелирует с кинетическими данными, в соответствии с которыми C₅-циклизация является главным маршрутом дегидроциклизации парафиновых углеводородов риформинга на бифункциональном катализаторе.

Механизм циклизации достоверно не установлен.

В соответствии с гипотезой Гейтса [2], циклизация протекает по согласованному механизму с участием кислотного брэнстедовского и основного льюисовского центров:



где *A* – кислотный брэнстедовский центр; *B* – льюисовский основной центр.

Альтернативная гипотеза предполагает участие только льюисовских центров и поддерживается рядом экспериментальных фактов: отсутствие эффекта ингибирования азотом реакции циклизации, но ингибирование реакции расширения цикла. Известно также, что реакция циклизации может быть затруднена при увеличении влажности, что связывают с превращением льюисовских центров в брэнстедовские.

При термодинамическом контроле направление и выход продуктов химического превращения определяются величиной и знаком изменения энергии Гиббса.

В случае кинетического контроля основным продуктом превращения является продукт реакции с меньшей энергией активации. Примером может служить превращение олефинов на кислотных центрах катализатора риформинга.

Из двух возможных химических реакций – изомеризации и гидрокрекинга – основным продуктом превращения является олефин, хотя его образование сопровождается меньшим понижением энергии химической системы. Превращение олефинов на кислотных центрах в условиях кинетического контроля обеспечивает высокую селективность процесса риформинга. Увеличение кислотности катализатора, повышение температуры процесса, увеличение времени контакта будет благоприятствовать протеканию реакции гидрокрекинга и снижению селективности ароматизации сырья.

Примером превращения, протекающего под термодинамическим контролем, является реакция изомеризации алканов, рассматриваемая как совокупность параллельных реакций, каждая из которых приводит к образованию определенного изомера. Скорости реакций примерно одинаковы, и состав продуктов суммарного превращения определяется стремлением химической системы минимизировать энергию Гиббса.

В зависимости от того, что контролирует превращение, термодинамика или кинетика, зависит эффект, достигаемый от изменения температуры процесса.

Попытка увеличить скорость реакции изомеризации применением более высокой температуры и получить за счет этого более высокий выход изомеров приводит к обратному результату, так как реакция находится в равновесии, а для равновесной экзотермической реакции увеличение температуры уменьшает K_p .

В случае дегидроциклизации парафиновых углеводородов, еще одного примера кинетического контроля, повышение температуры, наоборот, является основным технологическим приемом интенсификации процесса риформинга парафинистого сырья.

В некоторых случаях желательным является снижение температуры и при осуществлении равновесных эндотермических реакций. Изомеризация метилциклопентена в циклогексен – это равновесная эндотермическая реакция, и для нее

повышение температуры увеличивает конверсию. Однако эта реакция сопровождается крекингом нафтенот, реакцией, контролируемой кинетикой, и для нее увеличение температуры приводит к возрастанию скорости реакции, что означает ухудшение селективности реакции изомеризации. В таком случае снижение температуры в головном реакторе платформинга или проведение процесса при еще более низкой температуре в дополнительном реакторе, устанавливаемом после сырьевого теплообменника или конвекционного змеевика комбинированной печи, позволяет минимизировать нежелательные реакции крекинга и может быть эффективным приемом при переработке нафтенот сырь.

Понятие о структурно-чувствительных и структурно-нечувствительных реакциях риформинга введено Бударом и Тэйлором. К структурно-нечувствительным относят реакции, удельная скорость которых остается постоянной при изменении состава поверхности и размера частиц активной фазы, координационного числа поверхностных атомов, природы носителя.

Реакции гидрирования-дегидрирования алканов и циклоалканов и изомеризации алканов C_6 и выше принято относить к структурно-нечувствительным, а реакции гидрокрекинга, гидрогенолиза углерод-углеродной связи, изомеризации алканов C_4 и меньше, изомеризации метилциклопентана, дегидроциклизации *n*-гептана, а также реакции образования кокса являются структурно-чувствительными [47].

Как правило, структурно-чувствительные реакции связаны с разрывом C–C-связей, активирование которых на платине не так успешно, как C–H-связей. Поэтому эти реакции имеют более высокие энергии активации, что объясняет их предрасположенность к протеканию на ансамблях, состоящих из нескольких адсорбционных центров.

Отнесение реакции к тому или иному типу достаточно условно. Так, в [102] было установлено снижение активности в реакции дегидрирования циклогексана при переходе от $0,3\%Pt/Al_2O_3$ к биметаллическим катализаторам $0,3\%Pt$, $0,3\%Re/Al_2O_3$ и $0,3\%Pt$, $0,3\%Sn/Al_2O_3$.

Для Pt–Sn-катализатора снижение составило 23 %.

Учитывая, что содержание платины в катализаторах не менялось, этот результат можно объяснить разбавлением поверхностных атомов платины вторым металлом и уменьшением размера каталитического ансамбля, то есть структурной чувствительностью реакции, обусловленной проведением тестов на активность при сравнительно низкой температуре (400 С), недостаточной для активирования молекулы на одиночном адсорбционном центре.

Глава 7. Режимы протекания

реакций риформинга

Элементарные стадии химического превращения на пористом катализаторе.

Кинетический и внутридиффузионный режимы химических реакций.

Диффузионный модуль Тиле и коэффициент эффективности катализатора.

Режимы протекания реакций риформинга

В гетерогенном катализе большинство промышленных катализаторов являются пористыми материалами, и реакция протекает на внутренней поверхности катализатора.

Химическое превращение является результатом сочетания процессов массопереноса, адсорбции – десорбции и собственно химической реакции.

Для простой реакции

$$A_1 = A_2$$

можно выделить семь основных стадий, представленных на рис. 13 [58].

Массоперенос внутри гранул обеспечивается за счет кнудсеновской и молекулярной диффузии и описывается первым законом Фика

$$J = -DdC/dx,$$

где J – удельный поток, моль/м²·с; D – коэффициент диффузии компонента; dC/dx – градиент концентрации вдоль поры.

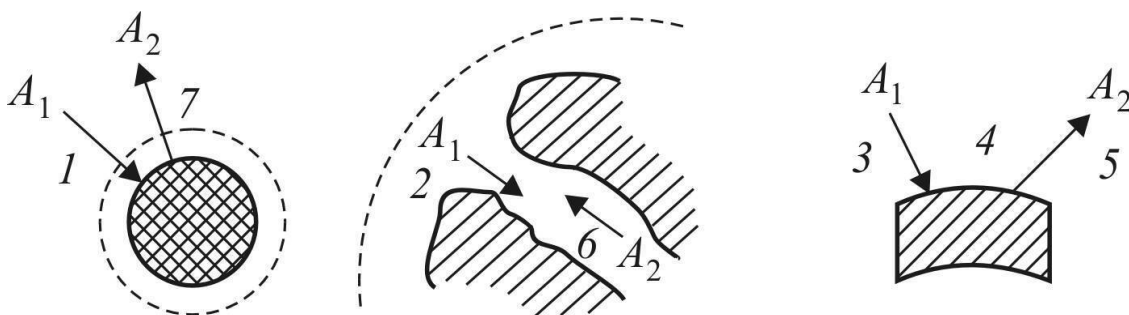


Рис. 13. Основные стадии химического превращения

на гетерогенном катализаторе: 1 – диффузия A1 через пограничный слой, прилегающий к грануле катализатора; 2 – диффузия A1

внутри поры; 3 – адсорбция A1 на активных центрах катализатора;

4 – химическая реакция $A_1 = A_2$; 5 – десорбция A2; 6 – диффузия A2

к устью поры; 7 – диффузия A2 через пограничный слой

в ядро потока

Соотношение между молекулярной и кнудсеновской диффузией зависит от отношения средней длины свободного пробега молекул λ и диаметра поры $d_{\text{п}}$. При ограничении длины

свободного пробега и $\lambda < d_p$ преобладает массоперенос путем молекулярной диффузии. При $\lambda > d_p$ главным механизмом массопереноса становится кнудсеновская диффузия.

В режиме кнудсеновской диффузии средняя длина свободного пробега сравнима с размером поры, в результате молекулы чаще сталкиваются со стенкой, чем между собой. При контакте со стенкой молекула адсорбируется и какое-то время удерживается на поверхности, покидая ее в произвольном направлении, в том числе навстречу потоку.

Оба явления, адсорбция и диффузное отражение, приводят к снижению коэффициента кнудсеновской диффузии по сравнению с молекулярной [16]:

$$d_k = 9700r (T/M)^{1/2},$$

где d_k – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; r – радиус поры, см ;

T – температура, К ; M – молекулярная масса.

Средняя длина свободного пробега может быть определена по формуле

$$\lambda = kT/\sigma P,$$

где k – постоянная Больцмана; T – температура; P – давление; σ – эффективное сечение молекулы.

Используя значение σ для молекулы бензола, равное $0,88 \text{ нм}^2$, найдем длину свободного пробега при 800 К и давлении 10 бар :

$$\lambda = 12,5 \text{ нм}.$$

Для большинства пор, обеспечивающих активность катализаторов риформинга, λ не превышает найденного значения, что позволяет сделать вывод о преобладающей роли кнудсеновской диффузии.

Массоперенос с помощью молекулярной диффузии осуществляется в порах большого диаметра и в ламинарном слое газа, окружающего гранулы катализатора. В зависимости от соотношения скоростей массопереноса и химической реакции реализуются различные режимы протекания химического превращения. В общем случае это кинетический режим, внутридиффузионный режим и внешнедиффузионный режим. В условиях платформинга реализуются первые два режима.

В кинетическом режиме скорость превращения определяется скоростью химической реакции (стадии 3–5) (см. рис. 13).

В этом режиме концентрации и температуры внутри гранулы катализатора остаются постоянными, реакция происходит на всей внутренней поверхности гранулы, температурная зависимость превращения определяется энергией активации химической реакции.

При увеличении скорости химической реакции или снижении скорости диффузии кинетический режим переходит во внутридиффузионный, в котором скорость превращения контролируется как химической реакцией, так и диффузией в порах.

При протекании реакции во внутридиффузионном режиме температурная зависимость превращения определяется эффективной энергией активации, представляющей среднее арифметическое действительной энергии активации химической реакции и энергии активации диффузии. В первом приближении, учитывая небольшое значение энергии активации диффузии, эффективная энергия активации примерно равна половине энергии активации химической реакции.

Диффузионный режим характеризуется наличием градиентов температуры и концентраций по сечению гранулы катализатора и по длине поры.

Причиной диффузионных затруднений могут быть повышение температуры каталитического процесса или уменьшение размера пор, или увеличение размера гранулы катализатора.

В зависимости от причины, вызвавшей переход в диффузионный режим, возникают различные последствия.

В первом случае сохраняется зависимость скорости химического превращения от температуры, и более высокой температуре соответствует большая скорость превращения.

Во втором случае при постоянной температуре реакции диффузионные затруднения приводят к уменьшению скорости химического превращения.

Оценка вклада внутридиффузионных эффектов производится при помощи коэффициента эффективности η и диффузионного модуля Тиле φ .

Коэффициент эффективности – отношение фактической скорости химического превращения к скорости, которая могла быть, если бы температура и концентрация реагента на внутренней поверхности равнялась бы температуре и концентрации на внешней поверхности.

Значение η для изотермической реакции, протекающей во внутридиффузионном режиме, находится в интервале $1 > \eta > 0$.

При $\eta = 1$ существует кинетический режим, при $\eta = 0$ внутридиффузионный режим переходит в режим, когда химическое превращение не зависит от размера и поровой структуры частицы и лимитируется внешней диффузией.

Диффузионный модуль Тиле для химической реакции первого порядка находится по формуле

$$\varphi = V_p/S_p(K/D_e)^{1/2},$$

где V_p и S_p – объем и внешняя поверхность частицы катализатора; K – константа скорости реакции, отнесенная к объему частицы; D_e – коэффициент эффективной диффузии.

Зависимость коэффициента эффективности от модуля Тиле для изотермической реакции представлена на рис. 14 [58].

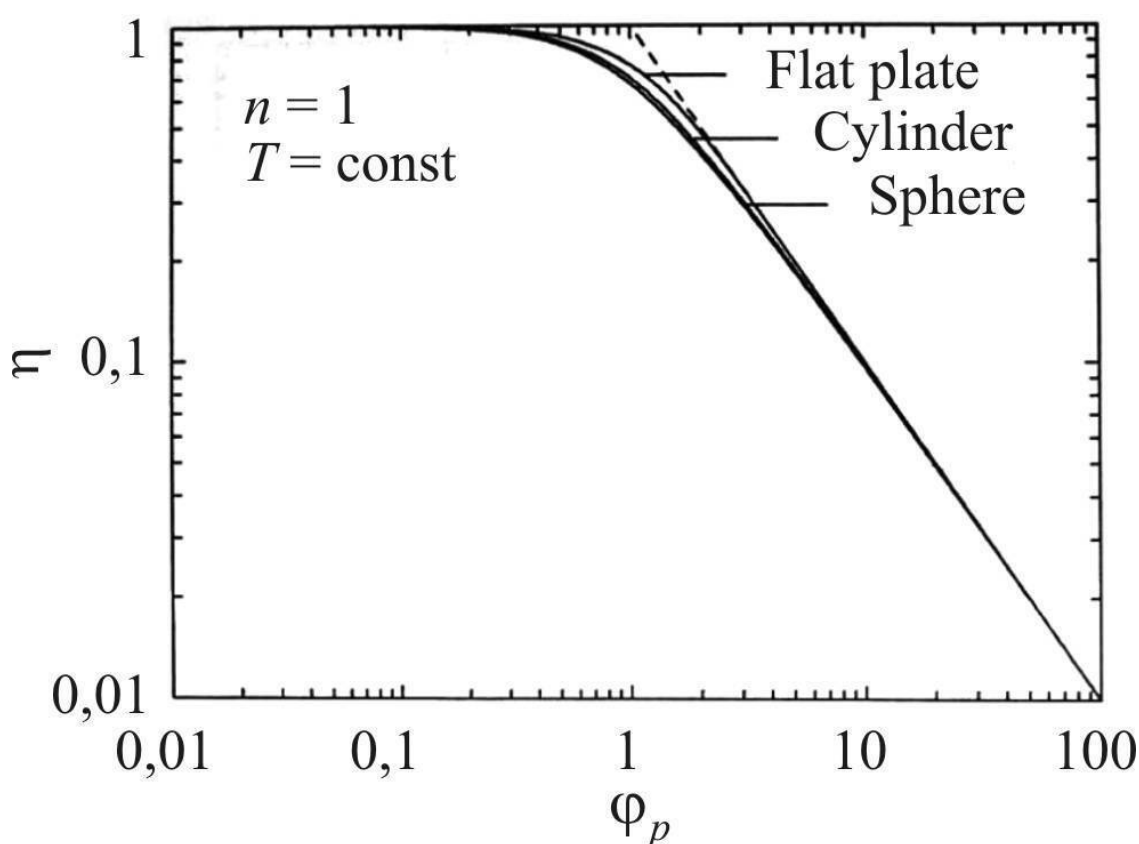


Рис. 14. Зависимость коэффициента

эффективности от модуля Тиле

Основные реакции платформинга являются эндотермическими.

Эндотермичность приводит к снижению температуры в грануле катализатора и уменьшению скорости реакции по сравнению с таковой на поверхности гранулы. Это приводит к дополнительному снижению коэффициента эффективности, что демонстрируется на рис. 15.

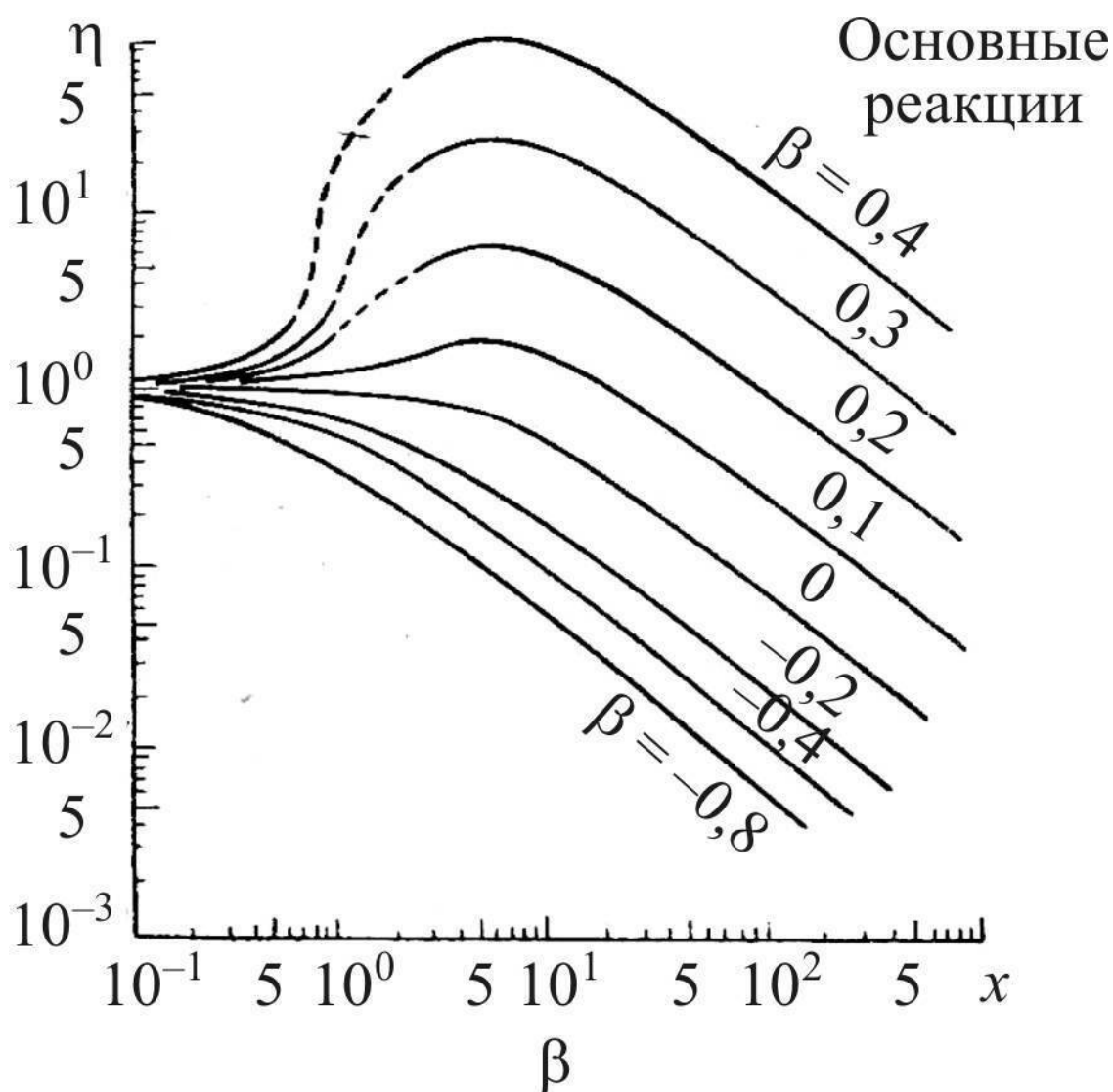


Рис. 15. Изменение коэффициента эффективности в зависимости от β :

$$\beta = (-\Delta H) D_e C_s / \lambda T_s; \Delta T = \beta T_s, \text{ где } \Delta H - \text{энтальпия химической}$$

реакции, D_e – коэффициент диффузии, C_s – концентрация реагента на поверхности гранулы, λ – коэффициент теплопроводности материала гранулы, T_s – температура на поверхности гранулы,

ΔT – градиент температуры по сечению гранулы, $\beta < 0$ для эндотермических реакций и $\beta > 0$ для экзотермических реакций

С учетом небольшого размера молекул, участвующих в реакциях риформинга, можно было ожидать, что диффузионные затруднения будут отсутствовать, однако использование катализаторов с высокой удельной поверхностью и, следовательно, с узкими порами, с одной стороны, и высокие скорости реакций, связанные с применением платины и повышенных температур, с другой стороны, объективно создают условия для протекания реакций риформинга во внутридиффузионном режиме.

По данным [17], дегидрирование циклогексана уже при температуре 430 °C на платиновом катализаторе с диаметром гранулы 3 мм (размер гранул монометаллических катализаторов риформинга первого поколения) протекает в условиях сильного диффузионного контроля: коэффициент эффективности η составил 0,38. Это означает, что более 60 % удельной поверхности катализатора используется неэффективно из-за сильного падения концентрации циклогексана в центральной части гранулы.

Снижение размера гранулы с 3,0 до 1,6 мм, применяемых в современных катализаторах, позволяет уменьшить модуль Тиле в 1,9 раза и за счет этого увеличить эффективность использования внутренней поверхности катализатора.

В связи с тем что зависимость константы скорости химической реакции от температуры является экспоненциальной, а температурная зависимость коэффициентов диффузии представляет степенные функции ($T^{3/2}$ для молекулярной диффузии и $T^{1/2}$ для кнудсеновской диффузии), при рабочих температурах платформинга коэффициент эффективности будет еще ниже.

Оценка с учетом изменения размера гранулы и температуры дает значение η для реакции дегидрирования циклогексана в условиях риформинга, равное 0,31.

Как было показано ранее, реакция замыкания кольца является самой медленной стадией дегидроциклизации и контролирует скорость ароматизации парафиновых углеводородов. Скорость реакции дегидроциклизации примерно в 30 раз меньше, чем скорость дегидрирования циклогексана.

Поскольку модуль Тиле изменяется пропорционально квадратному корню из величины скорости реакции, его значение для реакции циклизации будет в первом приближении в 5,5 раза меньше – около 0,06. Это означает, что циклизация может проходить в кинетическом режиме, и ее ускорение возможно за счет уменьшения размера пор и увеличения удельной поверхности носителя.

Снижению диффузионных затруднений способствует также экзотермичность реакции циклизации.

Вместе с тем необходимо учитывать, что быстрые реакции расширения кольца и последующего дегидрирования, являющиеся промежуточными стадиями в ароматизации, будут испытывать все большее диффузионное торможение при уменьшении размера пор, и при определенном размере пор будут снижать общее превращение.

Оптимальная поровая структура должна обеспечивать баланс между реакциями, контролируемые кинетикой, и реакциями, находящимися под диффузионным контролем.

В работе [46] приведены результаты исследования реакции дегидроциклизации н-гептана на платинорениевых катализаторах в зависимости от величины удельной поверхности и распределения пор носителя. В работе использовался катализатор с размером частиц 0,3–0,75 мм. Целью исследования

было определение поровой структуры катализатора риформинга, обеспечивающей максимальную конверсию н-гептана

в толуол.

Некоторые выводы по материалам исследования представлены ниже. В частности, было показано, что активность катализаторов, имеющих одинаковое содержание металлов, но различную поровую структуру, может отличаться в несколько раз.

1. Отсутствует прямая корреляция между активностью

и величиной удельной поверхности катализатора; при оценке активности должна учитываться поровая структура катализатора.

2. При увеличении температуры процесса различие в активности между катализаторами возрастает, этот эффект противоположен тому, что наблюдается при протекании реакции в кинетическом режиме.

3. Кроме того меняются лидеры: так, катализатор, показавший максимальную активность при 470 С, не является таковым при температуре 510 С, и, наоборот, катализатор-аутсайдер становится лидером при более высокой температуре.

4. Увеличение температуры приводит к росту диффузионных затруднений, и реакция перемещается в поры большего размера. Так, при температуре 470 С реакция протекает в порах с радиусом 3 нм и выше, а при 510 С доступными для реакции становятся поры с радиусом 5 нм и более.

5. При увеличении радиуса пор диффузионные затруднения уменьшаются, процесс сдвигается в сторону кинетического режима, и эффективная константа скорости химического превращения приближается к величине действительной константы скорости, достигаемой в отсутствие диффузионных ограничений; это приводит к более эффективному использованию поверхности поры: удельная активность (моль/с), отнесенная к поверхности поры, увеличивается с ростом радиуса поры.

6. Необходимо иметь в виду, что в исследовании использовался катализатор с размером гранул 0,3–0,75 мм. Очевидно, что на промышленном катализаторе, имеющем средний радиус пор 5 нм, но больший размер частиц (1,6 мм), реакция дегидроциклизации н-гептана протекает во внутридиффузионном режиме.

Глава 8. Механизмы реакций риформинга

Схема Миллса для реакций на бифункциональном катализаторе риформинга. C_5 - и C_6 -дегидроциклизация алканов.

Скелетная изомеризация. Карбениевые и карбониевые ионы

Обнаружение роли кислотного промотора привело к разработке концепции бифункционального катализа, предложенной впервые G. Mills, H. Heineman, T. Milliken, A. Oblad из лаборатории Houdry Process Corporation. Концепция оказалась плодотворной и полезной также для понимания механизмов превращений и разработки эффективных катализаторов для процессов изомеризации *n*-бутана и *n*-пентана, гидроизомеризации дизельных фракций, гидрокрекинга различных нефтяных фракций и др.

Основная идея этой концепции – ускорение химических реакций за счет синергизма, обусловленного одновременным присутствием кислотных и металлических центров.

Схема реакций платформинга с участием металлических (*M*) и кислотных (*A*) активных центров представлена ниже (рис. 16).

Современная схема дополнена реакциями изомеризации и C_6 -циклизации на металлических центрах.

В соответствии с предложенной схемой ряд реакций может протекать без участия кислотных центров, и для них необходимы только металлические центры, образованные платиной. К таковым относятся реакции дегидрирования и гидрирования, гидрогенолиза и C_6 -циклизации.

Изомеризация олефинов, циклоолефинов, гидрокрекинг олефинов и циклоолефинов и C_5 -циклизация, наоборот, не требуют наличия металлических центров и осуществляются на кислотных центрах катализатора.

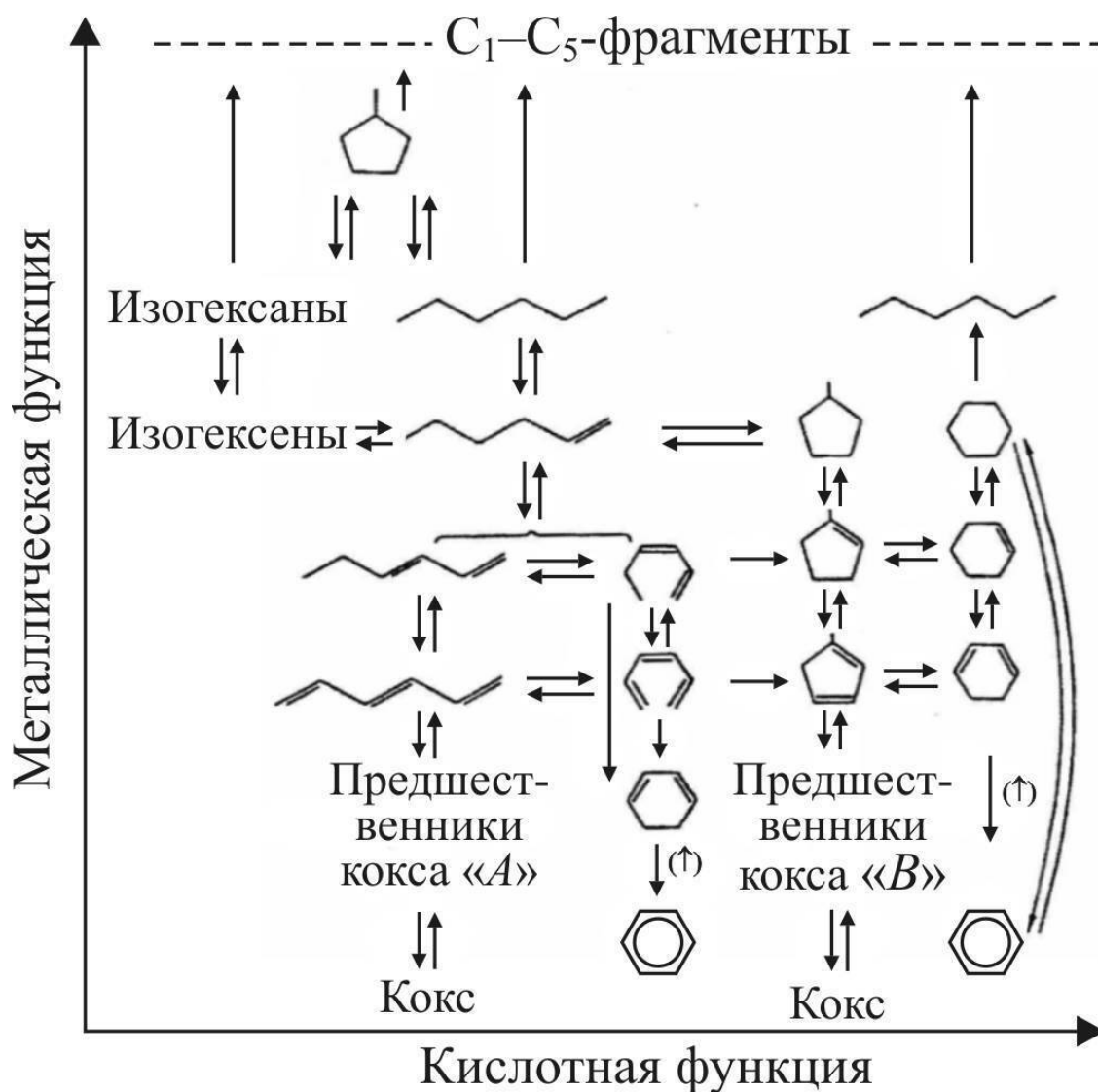


Рис. 16. Схема реакций платформинга по Миллсу

Более сложные реакции проходят с участием активных центров того и другого типа. Например, C₅-дегидроциклизация

н-парафинов включает следующие стадии: дегидрирование и образование н-олефина (М), изомеризацию с образованием изоолефина (А), циклизацию изоолефина с образованием алкилциклопентана (А), дегидрирование алкилциклопентана до циклического олефина (М), расширение цикла с образованием 6-членного циклопарафина (А), дегидрирование циклопарафина с получением ароматического углеводорода (М).

Медленными стадиями превращения являются реакции циклизации олефина с образованием 5-членного кольца и последующая реакция расширения цикла. Обе реакции проходят с участием кислотных центров.

Тот факт, что при риформинге н-гексана введение н-бутиламина приводит к снижению концентрации циклогексана при одновременном накоплении метилциклопентана, может свидетельствовать о том, что для осуществления превращений требуются разные кислотные центры [47], в частности, для реакции циклизации кислотные центры Льюиса, представленные ионами Al + 3.

Снижение содержания хлора и, следовательно, бренстедовской кислотности приводит к накоплению молекул циклического олефина (метилциклопентена в случае ароматизации гексана) на поверхности платины и более глубокому дегидрированию с образованием производных цикlopentadiена, легко полимеризующегося с образованием предшественников кокса.

Альтернативный маршрут C_6 -дегидроциклизации, протекающий на катализаторе Pt/C и Pt/KL-цеолит (катализатор RZ-100), в условиях платформинга на кислотном носителе является второстепенным механизмом ароматизации алканов.

Изомеризация *n*-парафиновых углеводородов включает в себя дегидрирование на металлических центрах с образованием олефинов нормального строения, изомеризацию полученных олефинов на кислотных центрах с образованием олефинов изостроения и гидрирование на металлических центрах до изопарафина. На примере этого превращения становятся понятными преимущества бифункционального катализатора.

Промежуточным соединением в реакции скелетной изомеризации является карбениевый ион, имеющий структуру с трехкоординированным атомом углерода.

В случае олефина образование карбениевого иона происходит достаточно легко при атаке протона, предоставляемого кислотным центром Бренстеда, на π -связь. При этом π -связь разрывается и образуется новая C–H-связь.

Если же исходным углеводородом является алкан, то

образование карбениевого иона включает атаку протона на

C–H-связь. При этом вначале образуется промежуточный карбониевый ион, представляющий катион с пятикоординированным атомом углерода. Например, при протонировании 2-метилпентана образуется карбониевый ион (рис. 17, б). Распад этого катиона приводит к образованию карбениевого иона и молекулы H_2 (см. рис. 17, а).

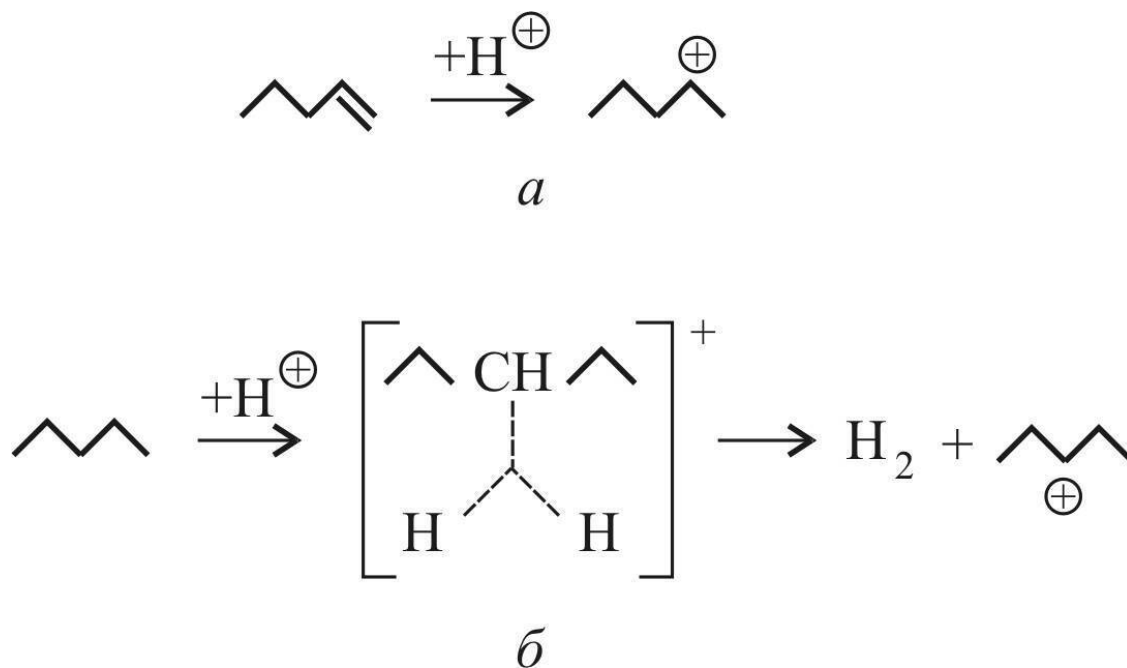


Рис. 17. Схема образования:

a – карбениевого иона; *б* – карбониевого иона

В этом случае разрывается более прочная С–Н-связь.

Значительная разница в энергиях связи ($394 - 239 = 155$ кДж/моль) делает возможным образование карбениевого иона из алкана лишь при использовании твердых суперкислот, например, Н-морденитов с силикатным модулем около 20, в условиях же платформинга подобный механизм не реализуется.

Глава 9. Катализ на

d

-металлах

Природа каталитических свойств *d*-металлов. Связь с координационной ненасыщенностью поверхностных атомов металлов.

Донорно-акцепторная и дативная связи в металлоорганических комплексах. Модель Дьюра – Чата – Дункансона.

Механизм образования связей на примере молекулы СО.

Ослабление связей в молекуле СО как результат образования донорно-акцепторной и дативной связи.

Как образуются *d*-зоны в металлических катализаторах.

Почему происходит химическая адсорбция.

Активация молекул как результат хемосорбции.

Принцип Сабатье и вулканообразные кривые Баландина.

Почему платина является базовым элементом катализаторов риформинга.

Почему реакции дегидрирования являются быстрыми реакциями, а реакции гидрогенолиза медленными: каталитический эффект платины

Каталитическая активность *d*-металлов обусловлена координационной ненасыщенностью атомов, образующих поверхностные грани металлических частиц.

Координационное число (КЧ) платины, формирующей гранецентрированную кубическую решетку (ГЦК), равно 12.

КЧ для поверхностных атомов зависят от типа поверхности и составляют 9 для граней (111), 8 для (100) и 7 для (110).

Атомы на ступенях и изломах, ребрах и углах частиц имеют еще меньшие КЧ – от 7 до 5 [54].

Вывод атома из объема металла на поверхность является сильно эндотермическим процессом, связанным с разрывом связей с соседними атомами.

Энергия, необходимая для образования поверхностного атома, прямо пропорциональна энергии когезии металла и координационной ненасыщенности поверхностного атома.

Уменьшение размера частицы также приводит к увеличению поверхностной энергии за счет увеличения доли поверхностных атомов.

Переход системы в более устойчивое состояние с меньшей энергией Гиббса достигается путем коалесценции частиц при повышенных температурах или за счет адсорбции молекул окружающей среды. Из двух видов адсорбции, физической и химической, последняя имеет ключевое значение для гетерогенного катализа, так как связана с активацией молекулы, обусловленной изменениями ее электронной структуры при адсорбции на поверхности твердого тела.

В основе современного понимания механизма химической адсорбции и катализа на *d*-металлах лежат идеи о координационно-донорной и дативной связях и *d*-зоне, которые были заимствованы из металлоорганической химии и физики твердого тела соответственно.

Дьюар в 1951 году предложил модель образования соли Цейзе и ее палладиевого аналога, комплекса Караша, представляющих собой комплексы этилена и металла (рис. 18) [37].

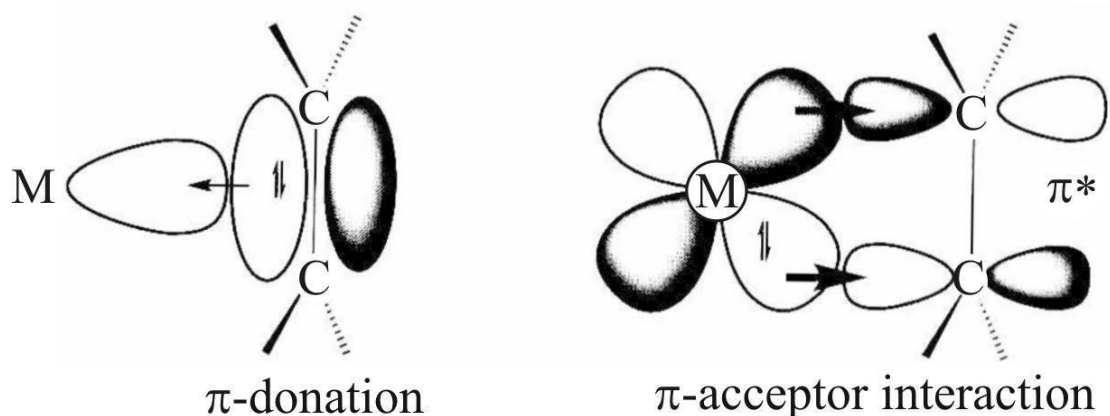


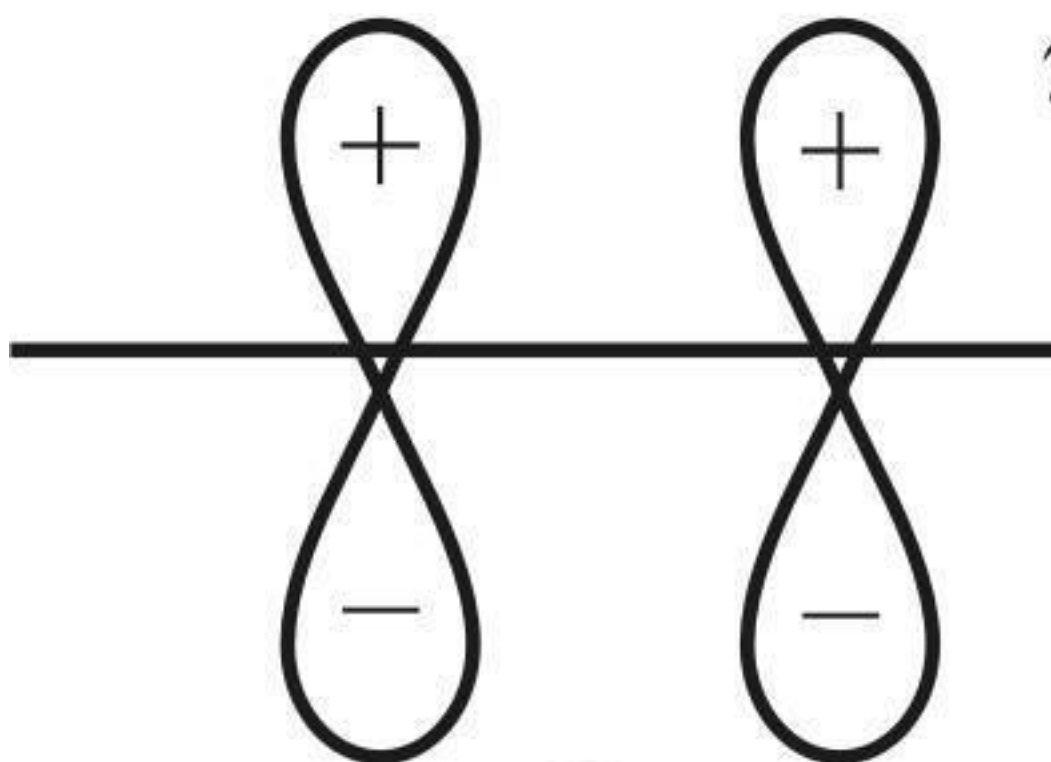
Рис. 18. Структура комплексов Pt(Pd) с этиленом

В соответствии с этой моделью, в доработанном виде носящей название модели Дьюара – Чата – Дункансона, в образовании комплекса принимают участие два типа связей: донорно-акцепторная связь, образуемая за счет передачи электронной плотности π -связи молекулы этилена на вакантную d -орбиталь атома платины, и дативная связь, которая возникает за счет перекрытия заполненной d -орбитали атома металла с разрыхляющей орбиталью молекулы этилена. Заметим, что обе связи являются примером донорно-акцепторного взаимодействия, так что выделение дативной связи сделано для удобства, это указание на то, что донором в этом случае является металл.

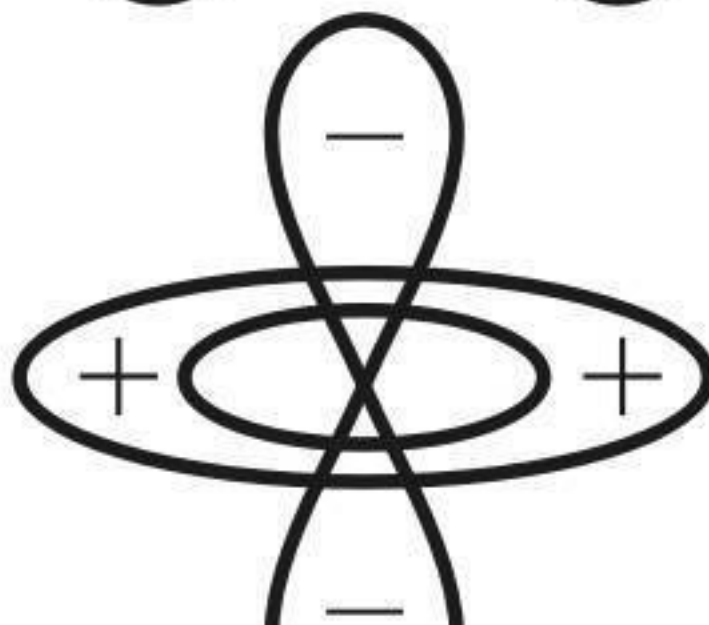
Атомными орбиталями, удовлетворяющими этому требованию, являются dz^2 - и dxz -орбитали переходного металла.

Ниже представлены схемы образования донорно-акцепторной и дативной связей d -металла и молекулы этилена (рис. 19). Донорно-акцепторная связь образуется при перекрывании π -МО этилена с dz^2 -АО металла. В образовании дативной связи участвуют разрыхляющая π^* -МО этилена и dxz -АО металла.

σ-СВЯЗЬ



π -Мо



dz^2

Рис. 19. Схема образования – и π -связей:

стрелками показаны направления смещения электронной плотности

Образование донорно-акцепторной связи осуществляется по σ -типу, а дативной связи – по π -типу.

Для образования дативной связи возможны два варианта перекрывания орбиталей.

Из-за небольших стерических затруднений, возникающих при боковом перекрывании, в рассмотренных комплексах реализуется схема с расположением иона металла над или под плоскостью, в которой находятся sp^2 -орбитали молекулы этилена.

При отсутствии таких ограничений может реализовываться схема с боковым перекрыванием, например, при образовании связи с молекулой СО, где такому перекрыванию способствует также несимметричное распределение электронной плотности в лепестках разрыхляющей орбитали, связанное с поляризацией связи.

Прочность донорно-акцепторной и дативной связи увеличивается с уменьшением различия в энергии донорной и акцепторной орбиталей в соответствии с величиной энергии стабилизации [106; 107]:

$$\Delta E_{\text{стаб}} \sim S^2 / \Delta \epsilon,$$

где S – интеграл перекрывания; $\Delta \epsilon$ – разница в энергии исходных орбиталей.

При переносе электронной плотности с π -орбитали этилена происходит накопление положительного заряда в молекуле, что ограничивает перенос электронов, в то же время обратный перенос с занятых орбиталей металла нейтрализует этот заряд, и позволяет продолжить формирование более прочной донорно-акцепторной связи.

В свою очередь передача электронной плотности с молекулы на металл увеличивает донорные свойства металла.

В итоге имеет место синергизм, который приводит к образованию более прочной связи металла и молекулы и более значительному ослаблению связи в молекуле.

Для комплексов Цейзе и Караша связывание является слабым из-за пониженного дативного потенциала положительно заряженных ионов платины и палладия.

Результатом рассмотренных взаимодействий является уменьшение порядка и прочности углерод-углеродной связи в молекуле, что коррелирует с увеличением длины связи и со смещением пиков инфракрасного поглощения в длинноволновую область спектра.

Так, длина связи С–С увеличивается со 133,7 пм в свободной молекуле этилена до 137,0 пм в комплексе платины и этилена и до 148,0 пм в комплексе этилена и никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$ [37].

Квантово-механический анализ взаимодействия на примере связывания молекулы СО и переходных металлов первой серии ($3d$ -металлы) представлен в [106].

Электронная структура молекулы СО представлена на рис. 20.

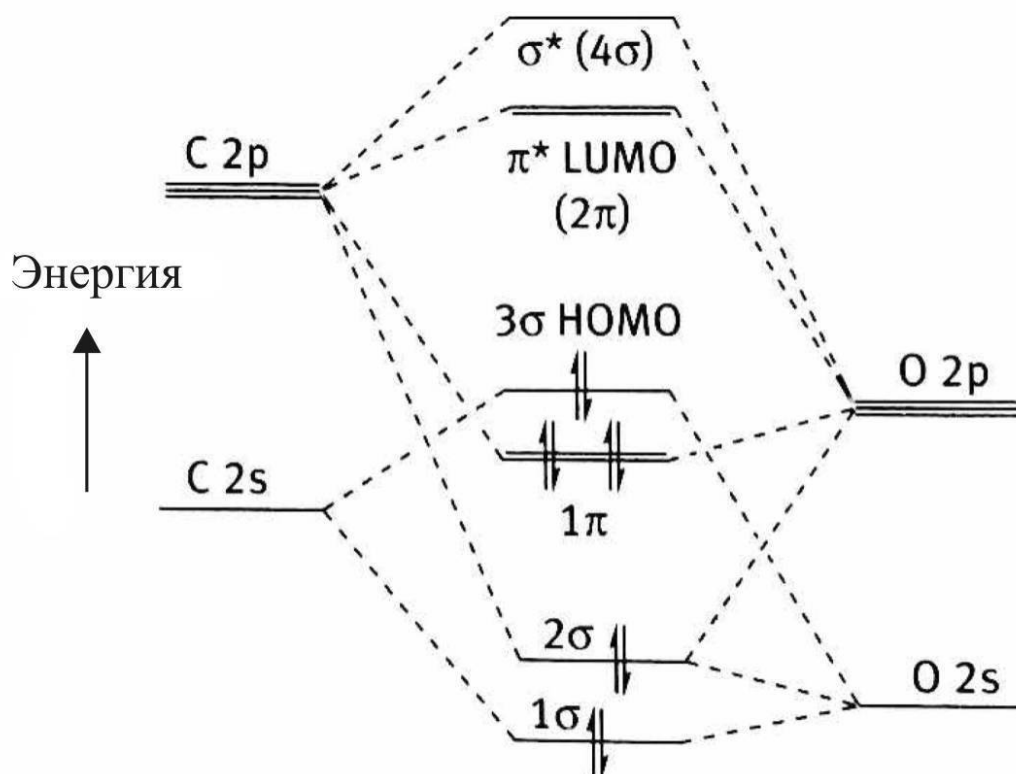


Рис. 20. Электронная структура молекулы CO:

HOMO – high occupied molecular orbital;

LUMO – low unoccupied molecular orbital

В образовании связей в молекуле принимают участие

1σ-орбиталь и две 1π-орбитали.

Молекулярные орбитали 2σ и 3σ не вносят вклада в связывание и являются фактически не поделенными электронными парами кислорода и углерода соответственно.

На самом деле орбиталь 3σ является слегка разрыхляющей орбиталью для молекулы. Эта орбиталь участвует в донорно-акцепторном связывании с *d*-металлом в качестве донора электронов.

Особенностью электронного строения молекулы CO является несимметричное распределение электронной плотности между лепестками π- и π*-МО. Несимметричность обусловлена различиями в электроотрицательности и в уровнях энергии атомов углерода и кислорода, образующих молекулу.

π-МО является связующей в молекуле, и по энергии она ближе к энергии *p*-АО кислорода, в связи с чем электронная плотность смещена в лепесток у атома кислорода.

π*-орбиталь как разрыхляющая орбиталь молекулы ближе по энергии к *p*-орбитали атома углерода, что обуславливает концентрацию электронной плотности орбитали в лепестке у атома углерода (рис. 21).

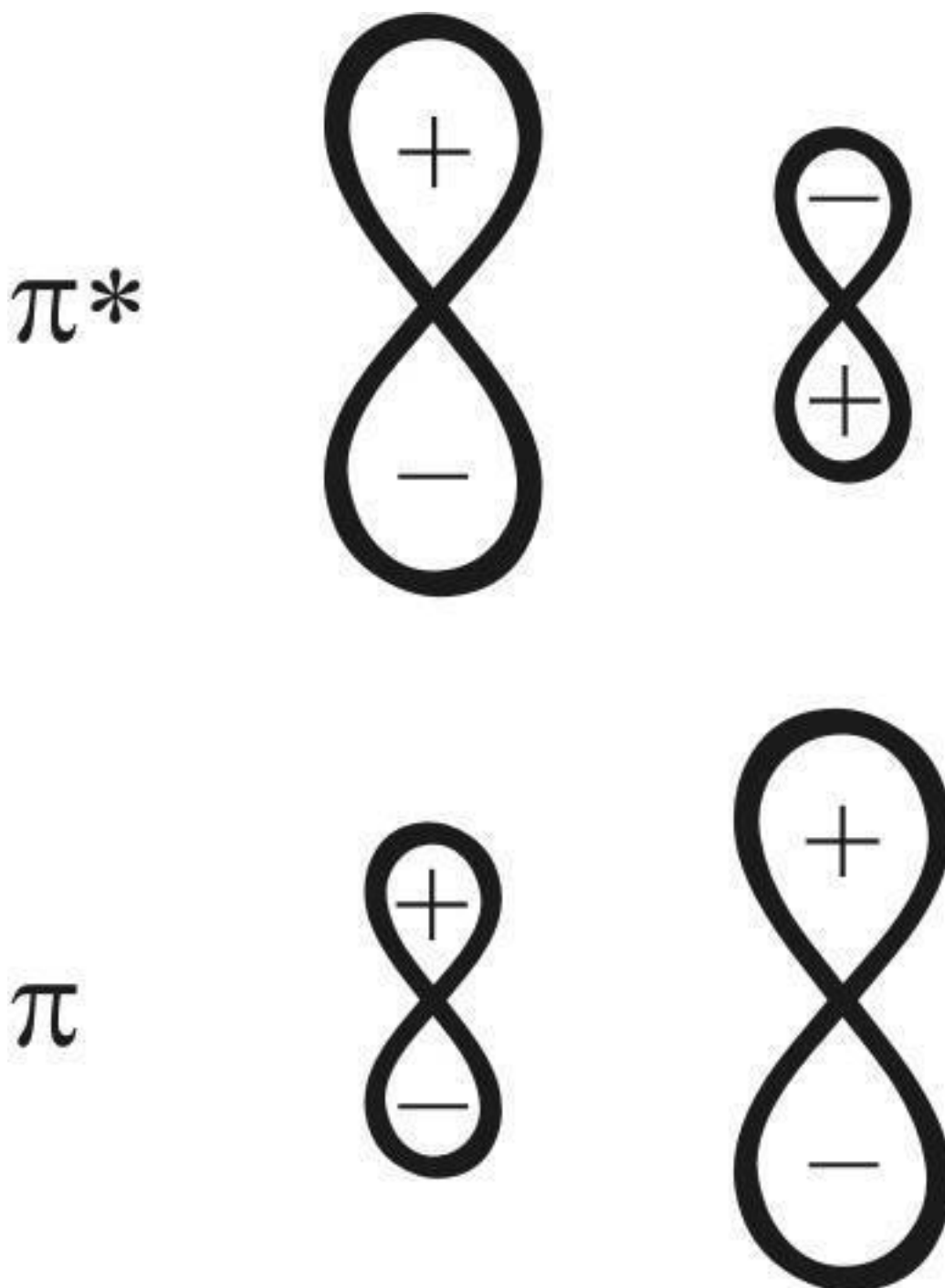


Рис. 21. Электронные схемы π^* -, π -орбитали

В связи с тем что σ -связывание с металлом происходит через атом углерода, подобное несимметричное распределение π -электронной плотности более благоприятно для связывания dxz -орбитали металла с π^* -орбиталью (рис. 22).

Расчетное отношение интегралов перекрывания для π - и π^* -орбиталей составляет 1,78 в пользу π^* -орбитали.

Поскольку энергия стабилизации при образовании связи пропорциональна квадрату интеграла перекрывания, то выигрыш в энергии при образовании связи с π^* -орбиталью больше в 3,2 раза. Такой выигрыш благоприятен для проявления π -акцепторного характера π^* -МО. Вместе с тем необходимо учитывать различие в энергиях орбиталей $\Delta\epsilon$.

Значения $\Delta\epsilon$ представлены в табл. 5.

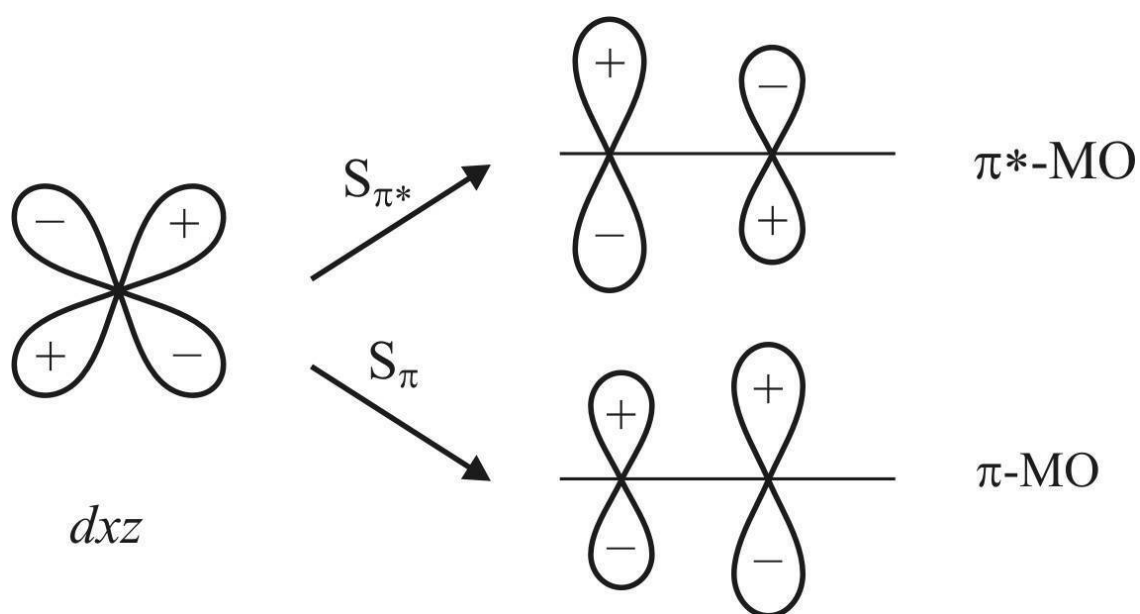


Рис. 22. Схема dxz -орбиталей атома металла

с π^* -МО и π -МО молекулы CO

Таблица 5

Энергетические уровни d -металлов

и орбиталей молекулы CO [106]

Энергия

Sc

Ti

V

Cr

Mn

Fe

Co

Ni

Cu

d

-8,5

-10,8

-11,0

-11,2

-11,7

-12,6

-13,2

-13,5

-14,0

7,2
4,9
4,7
4,5
4,0
3,1
2,5
2,2
1,7

*

–0,6
1,7
1,9
2,1
2,6
3,5
4,1
4,4
4,9

Примечание: ϵ_d – энергия d -электронов в атоме металла.

Напомним, что нулевому энергетическому уровню соответствует состояние электрона, находящегося на таком удалении от ядра, когда можно пренебречь электростатическим взаимодействием электрона и ядра атома.

При приближении электрона к ядру его потенциальная энергия падает, поэтому чем больше по величине отрицательное значение ϵ_d , тем ниже энергия электрона.

Для металлов в левой части периода d – π^* -взаимодействие оказывается сильнее d – π -взаимодействия, и для этих металлов молекула СО выступает как акцептор электронов.

Для металлов в правой части периода разница в энергии благоприятствует проявлению донорного характера π -связи, однако больший интеграл перекрывания с π^* -связью приводит все же к тому, что молекула остается π -акцептором электронов.

При переходе к металлам второго и третьего периодов происходит подъем энергетического уровня d -электронов, что приводит к сближению π^* -МО и d -электронов и увеличению

π -акцепторного характера молекулы СО (табл. 6).

Таблица 6

Энергетические уровни d -орбиталей первого, второго

и третьего переходного периодов [106]

Первый период

Sc

Ti

V

Cr

Mn

Fe

Co
Ni
Cu
Zn

3d

–7,92
–9,22
–10,11
–10,74
–11,14
–11,65
–12,12
–12,92
–13,46
–17,29

4d

–6,60
–7,11
–7,32
–7,45
–7,83
–7,90
–8,09
–8,22
–8,42
–9,39

Второй период

Y
Zr
Nb
Mo
Tc
Ru
Rh
Pd
Ag
Cd

4d

–6,48
–8,30
–8,85
–9,14
–9,25
–9,31
–9,45

–9,58
–12,77
–17,85

3d
–6,70
–7,31
–7,22
–7,24
–7,21
–7,12
–7,28
–7,43
–7,57
–8,99

Третий период

Lu
Hf
Ta
W
Re
Os
Ir
Pt
Au
Hg

5d
–5,28
–6,13
–7,58
–8,76
–9,70
–10,00
–10,21
–10,37
–11,85
–15,58

6d
–7,04
–7,52
–8,45
–8,51
–8,76
–8,81
–8,83
–8,75

–9,22
–10,43

П р и м е ч а н и е : приведенные значения энергий рассчитаны на базе спектроскопических данных.

Формально образование связей с атомом металла может быть представлено уравнением с использованием структур Льюиса:

Структура образующегося комплекса является резонансом двух указанных структур. Обе структуры имеют меньшую энергию, чем исходные реагенты: первая за счет образования новой связи, а вторая стабилизирована дополнительно, потому что в ней отсутствует разделение зарядов.

Порядок связи в результирующей структуре находится между 3 и 2, то есть меньше, чем в исходной молекуле, что также свидетельствует, что образование связей с атомом металла приводит к ослаблению связи в молекуле СО. При переходе от концевых к мостиковым группам связь в молекуле СО ослабевает еще больше, что проявляется в смещении ИК-поглощения в длинноволновую часть спектра (рис. 23) [37].

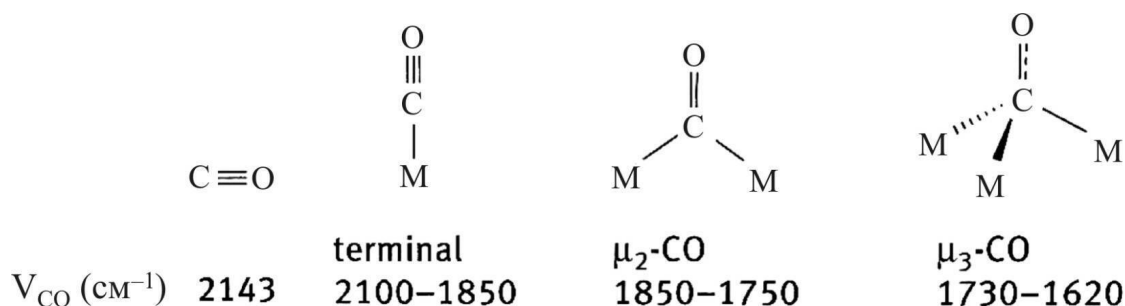


Рис. 23. Структура адсорбционных комплексов

молекулы СО и атомов металлов

Этот пример из металлоорганической химии имеет прямую аналогию в гетерогенном катализе и позволяет понять, почему увеличение размера активного ансамбля приводит к более легкому протеканию структурно-чувствительных реакций.

Сказанное выше не означает, что молекула СО не может быть донором электронов для атома металла.

Наличие в молекуле 3σ -орбитали, имеющей характер неподеленной электронной пары, причем обладающей небольшим разрыхляющим эффектом, позволяет молекуле СО выступать в качестве σ -донора по отношению к элементам, имеющим незаполненные d -орбитали.

Необходимо учитывать, что преобладающий вклад дативного взаимодействия обусловлен поляризацией связи С–О, являющейся причиной высокого значения интеграла перекрытия $d-\pi^*$.

Для молекул с меньшей поляризацией связей этот эффект будет меньше или вообще отсутствовать, например, дипольный момент связи С–С равен нулю. Вместе с тем связь С–Н существенно поляризована: дипольный момент связи составляет 0,3 дебая (Д), что почти в три раза больше, чем дипольный момент молекулы СО (0,11 Д).

Такие различия в поляризации, как будет показано далее, вполне могут быть причиной различных скоростей реакций дегидрирования и гидрогенолиза углеводородов, протекающих на катализаторе платформинга.

После рассмотрения координационной связи в металлоорганических соединениях перейдем к анализу взаимодействия молекул с поверхностью металла. Это взаимодействие лежит в основе химической адсорбции и определяет каталитическое действие переходных металлов.

Основным отличием взаимодействия с поверхностью является то, что молекула образует связи не с орбиталями отдельного свободного атома металла, а с энергетическими зонами, возникающими при перекрывании орбиталей отдельных атомов. Это создает дополнительные возможности для образования химической связи, как мы увидим далее.

Формирование энергетических зон может быть описано двумя различными способами.

В приближении свободных электронов (ПСЭ) или модели электронного газа, используемых в физике твердого тела, зоны формируются аналогично тому, как происходит квантование энергетических уровней электрона, помещенного в прямоугольную потенциальную яму [11; 25].

Наличие периодической решетки, образованной атомами, приводит к расщеплению континуума энергий электронов на серию зон Бриллюэна.

В приближении сильной связи (ПСС) зоны формируются при перекрывании орбиталей атомов аналогично тому, как это происходит при образовании молекулы.

На рис. 24 представлено образование s -зоны для n атомов лития. Аналогичным образом формируются s -, p - и d -зоны для d -элементов.

Атомные
орбитали

Молекулярные
орбитали

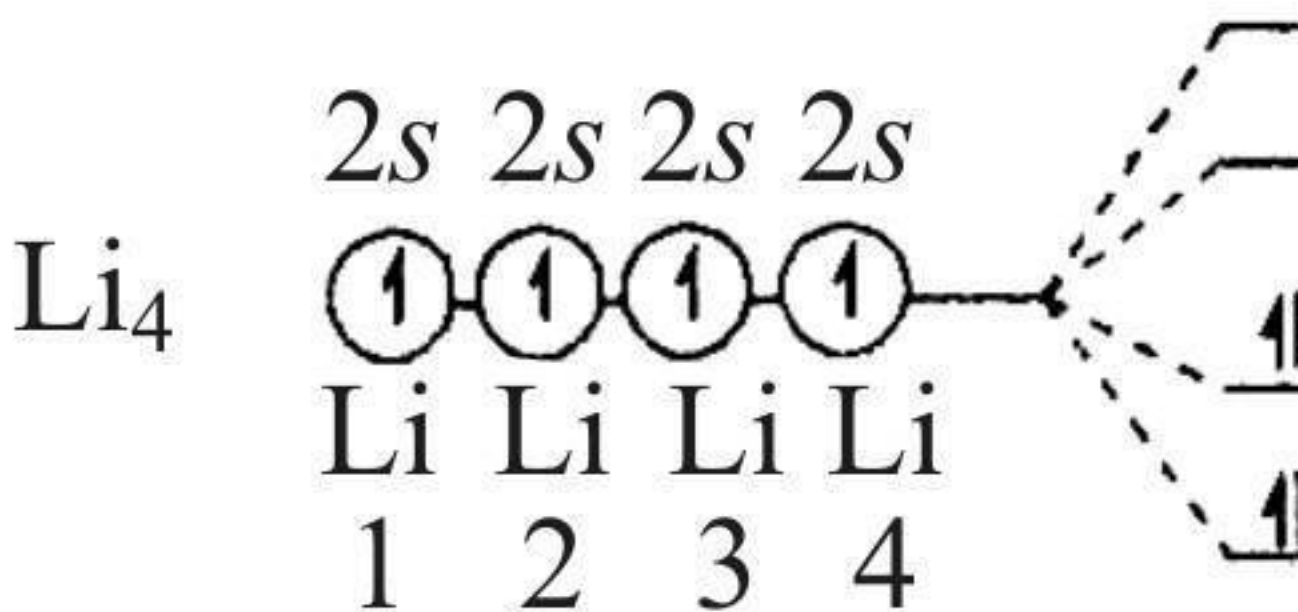
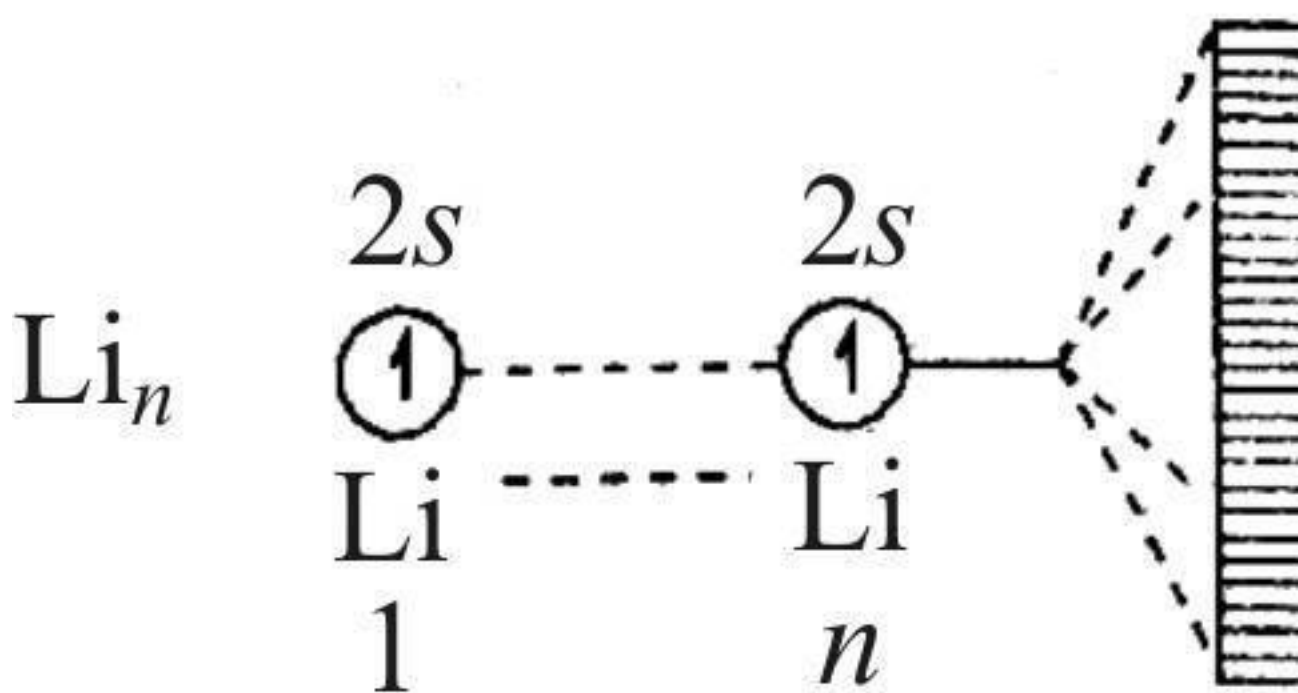
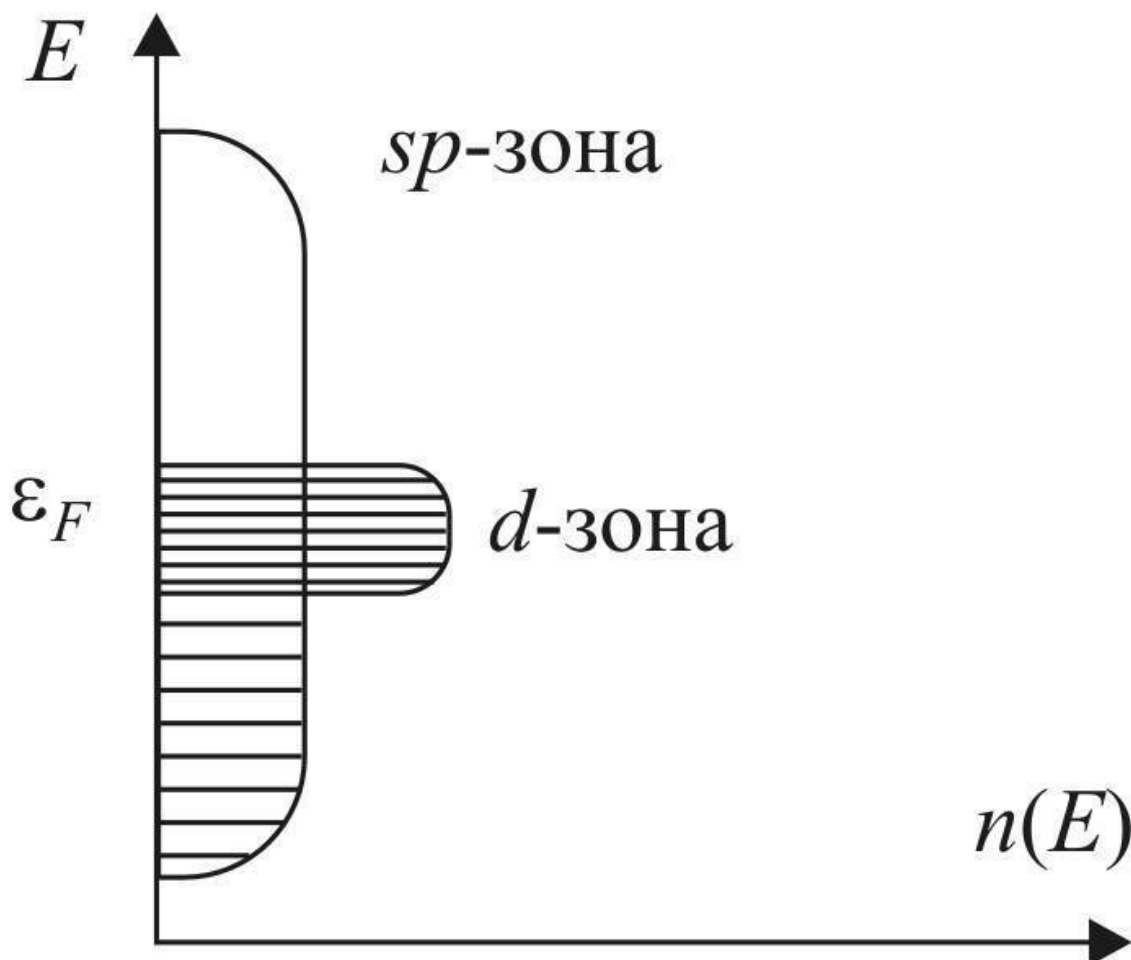


Рис. 24. Схема образования s -зоны для n атомов лития

Вследствие небольшого различия в энергиях s - и p -атомных орбиталей происходит гибридизация АО, в результате образуется одна гибридная sp -зона, как показано ниже (рис. 25).

Рис. 25. Схема образования sp - и d -зон металла

50%-ный s -характер sp -орбиталей обеспечивает сильное перекрытие и расщепление энергетических уровней образующихся орбиталей, что приводит к формированию широкой зоны, правда, с маленькой плотностью электронных состояний из-за ограниченного количества s и p -электронов – максимум два электрона на атом переходного металла. Sp -зона играет важную роль в начальном взаимодействии молекулы с поверхностью, обеспечивая снижение энергии адсорбата, однако это взаимодействие не приводит к расщеплению энергетических уровней и активации молекулы и не является причиной различий каталитических свойств металлов. Эти различия обусловлены структурой d -зон переходных металлов.

В формировании d -зоны участвуют все пять атомных d -орбиталей, каждая из которых образует свою зону, состоящую из набора связующих, несвязующих и разрыхляющих орбиталей.

Наибольшее расщепление с формированием зоны самой большой ширины происходит при образовании σ -связей, в котором по соображениям симметрии могут участвовать только dz^2 -орбитали.

Остальные d -орбитали участвуют в менее эффективном

π -связывании (dyz и dzx) и еще менее эффективном δ -связывании (dxu и dx^2-y^2). Энергии связующих σ -, π -, δ -МО соотносятся как 1:0,8:0,1. Схема образования σ -, π -, δ -МО-зон представлена на рис. 26.

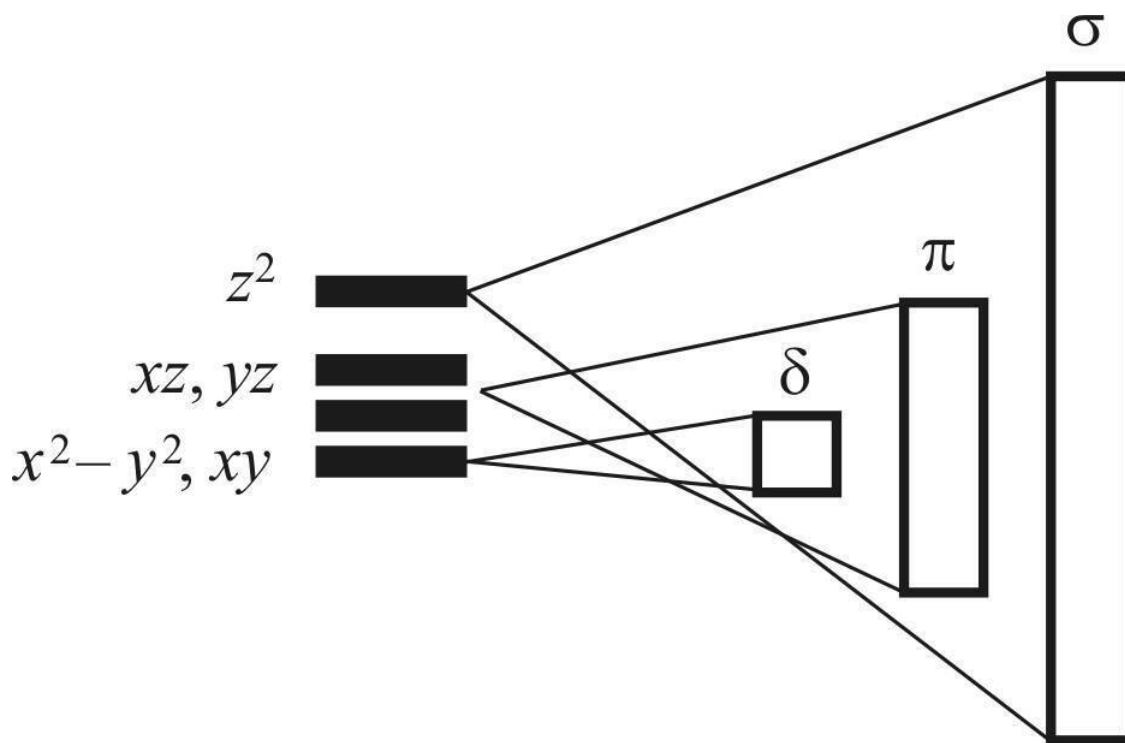


Рис. 26. Схема образования σ -, π -, δ -МО-зон [25]

Для наглядности уровни АО орбиталей разнесены. Фактически все они имеют одинаковый уровень энергии, так как являются вырожденными орбиталями с одинаковым главным квантовым числом n . В середине зоны находятся несвязывающие МО, уровень энергии которых близок к таковой атомных орбиталей. Ниже этого уровня находятся связующие МО, энергия которых увеличивается с ростом числа узловых плоскостей. Низ зоны занимают полностью связующие МО, не имеющие узловых плоскостей, разделяющих соседние атомы металла.

Связующие орбитали имеют низкий уровень энергии и являются аналогом внутренних электронов атома, не принимая участия в хемосорбции.

Верхняя часть зоны после несвязующих орбиталей занята разрыхляющими орбиталями, которые, по существу, и представляют собой валентные электроны металла, ответственные за формирование хемосорбционных связей с молекулами адсорбата.

Самые верхние орбитали зоны представлены полностью разрыхляющими σ - и π -орбиталями, образованными dz^2 -, dxz - и dyz -атомными орбиталями.

Молекулярные орбитали, образованные x^2-y^2 и xy -АО, находятся в центральной части зоны и не участвуют в хемосорбции.

Разница в энергиях самой верхней и самой нижней МО называется шириной зоны и вычисляется по формуле

$$W = E_n - E_1.$$

Важной характеристикой зоны является плотность состояний ρ — это отношение числа энергетических уровней в интервале энергии ΔE к этому интервалу. Максимальная плотность состояний достигается в центральной части зоны, минимальная — на краях зоны, где суще-

ствует единственный способ образования полностью разрыхляющих и полностью связующих орбиталей.

Заполнение зоны происходит в соответствии с принципом Паули, то есть на каждой молекулярной орбитали независимо от ее протяженности может находиться максимум два электрона. Степень заполнения зоны зависит от количества d -электронов атома. Верхний уровень энергии, занятых МО при температуре 0 К, носит название уровня Ферми (ϵ_f).

При $T > 0$ электроны занимают более высокие уровни,

и заселенность орбиталей определяется распределением Ферми – Дирака.

Очевидно, что энергия орбиталей, находящихся выше середины зоны, будет ближе к уровням акцепторных орбиталей молекул, чем у орбиталей свободных атомов металла.

Таким образом, образование d -зоны обеспечивает более сильное дативное взаимодействие, которое увеличивается при подъеме уровня Ферми.

Компактность d -зоны и высокая плотность состояний позволяют рассматривать d -зону как одну молекулярную орбиталь, взаимодействующую с молекулой адсорбата с образованием связующей и разрыхляющей орбиталей. Подробное описание модели сильной связи приведено в [26; 54].

Современные представления об образовании химической связи между адсорбатом и поверхностью d -металла разработаны Хофманом и доступно изложены в его книге [25].

Рассмотрим, что происходит, когда молекула адсорбата, в нашем случае молекула СО, подходит к поверхности переходного металла.

Электронная структура молекулы рассмотрена ранее. Верхней заполненной орбиталью в молекуле является 3σ .

Эта орбиталь в основном локализована на атоме углерода и может рассматриваться как неподеленная электронная пара

углеродного атома. Указанные свойства 3σ -МО позволяют участвовать в образовании σ -связи с молекулярными орбиталями аналогичной симметрии, локализованными в верхней части d -зоны переходного металла. Такими МО являются орбитали, образованные из атомных dz^2 .

Вакантной орбиталью с самой низкой энергией в молекуле СО является разрыхляющая 2π -МО. 2π -орбиталь имеет узловую плоскость и способна к π -перекрыванию с МО d -зоны, которые образованы атомными орбиталями dxz и dyz , также имеющими узловую плоскость.

Особенностью 2π -орбитали является неравномерное распределение электронной плотности в лепестках орбитали.

Поскольку большая часть электронной плотности сконцентрирована в лепестке орбитали, локализованном у атома углерода, то максимальное перекрытие с орбиталями металла достигается в случае, когда приближающаяся молекула СО своей осью ориентирована перпендикулярно поверхности металла.

Схема взаимодействия орбиталей молекулы и металла при образовании донорно-акцепторной и дативной связи представлена на рис. 27.

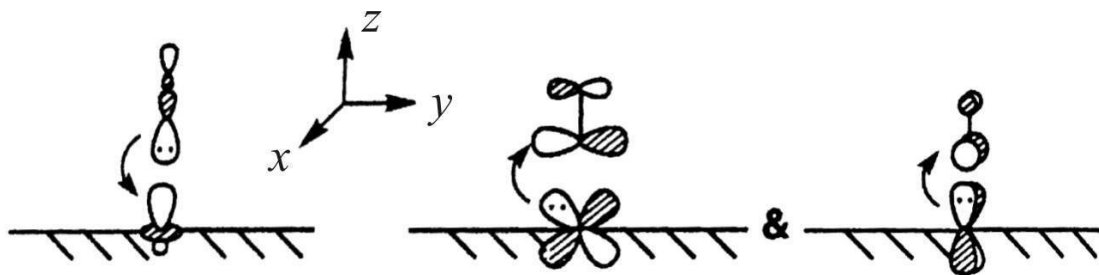


Рис. 27. Схема взаимодействия орбиталей молекулы и металла

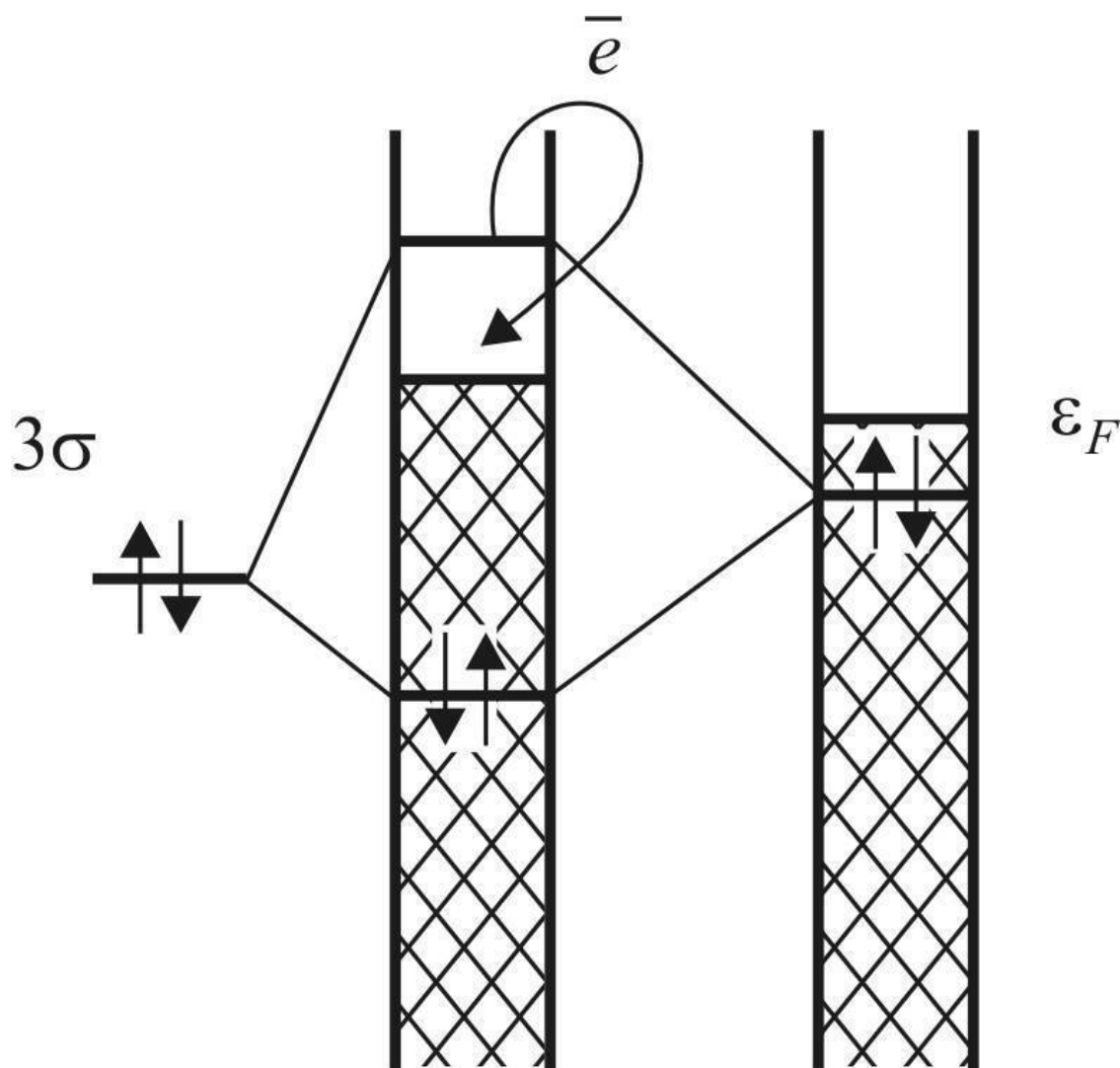
при образовании донорно-акцепторной и дативной связи

Существенным при рассмотрении взаимодействия является то, что 3σ -МО имеет уровень энергии ниже уровня Ферми и поэтому может перекрываться только с заполненными d_{z^2} -орбиталями металла.

При приближении молекулы к поверхности возникает взаимодействие между 3σ -орбиталью и заполненными орбиталями d -зоны, которое приводит к расщеплению исходных уровней энергии с образованием двух новых энергетических уровней, соответствующих связующей и разрыхляющей орбиталям.

Поскольку это взаимодействие заполненных орбиталей, то новые орбитали будут также заполнены (рис. 28).

В случае взаимодействия молекул нетто-результат 4-электронного 2-орбитального взаимодействия однозначен – отсутствие связывания из-за заполнения образующейся разрыхляющей орбитали. При взаимодействии с d -зоной этот результат зависит от того, насколько сильным будет расщепление уровней энергии. Чем ближе уровни энергии орбиталей и чем ближе молекула подходит к поверхности, тем больше интеграл перекрывания орбиталей и энергия стабилизации, определяющая расщепление.

Рис. 28. Взаимодействие 3σ -орбиталей

и электронной d -зоны [25]

При достаточно сильном расщеплении уровень новой разрыхляющей орбитали достигает уровня Ферми, и тогда электроны с этой орбитали могут быть сброшены в d -зону, где они займут пустые уровни.

Рассмотренные 4-электронные взаимодействия показаны на рис. 29, где a соответствует взаимодействию двух молекул, b – молекулы с поверхностью металла.

Эти пустые орбитали локализованы на поверхности металла и являются разрыхляющими орбиталями. Заполнение их приводит к ослаблению связей между поверхностными атомами металла и является причиной часто наблюдаемой реконструкции поверхности при хемосорбции.

В результате взаимодействие в системе «молекула – поверхность» из отталкивающего переходит в связующее с образованием связи молекулы с металлом.

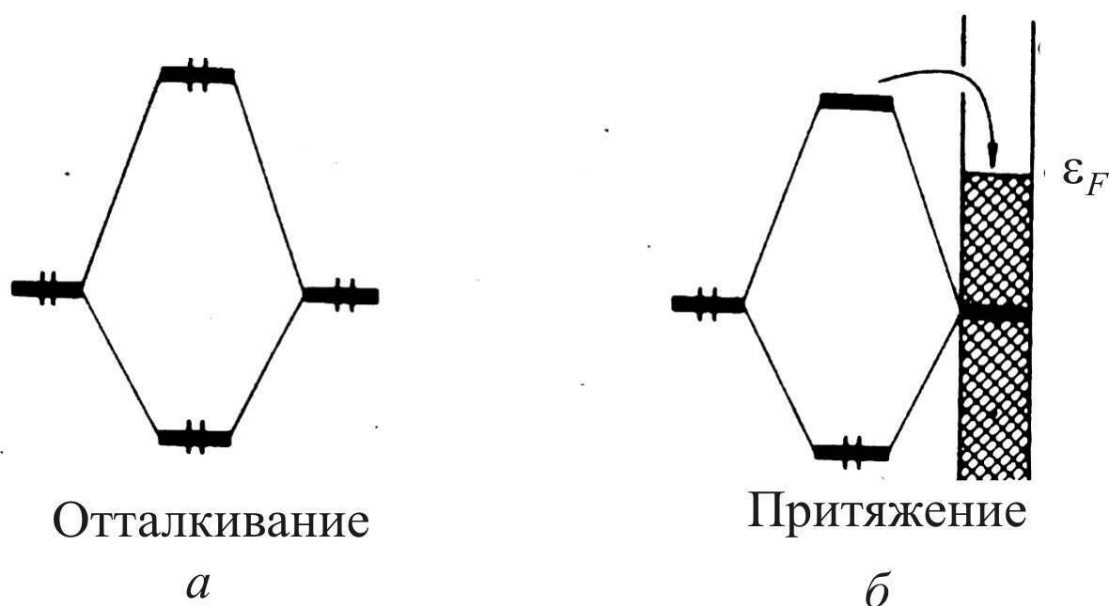


Рис. 29. Схема 4-электронных взаимодействий:

a – двух молекул; *б* – молекулы с поверхности металла [25]

Расчеты с использованием расширенного метода Хюккеля для адсорбции СО на поверхности никеля показывают, что молекула СО теряет 0,38 электрона. В итоге заселенность 3σ -орбитали снижается с 2,0 до 1,62.

Выигрыш энергии при образовании связи зависит от параметров d -зоны металла и пропорционален выражению

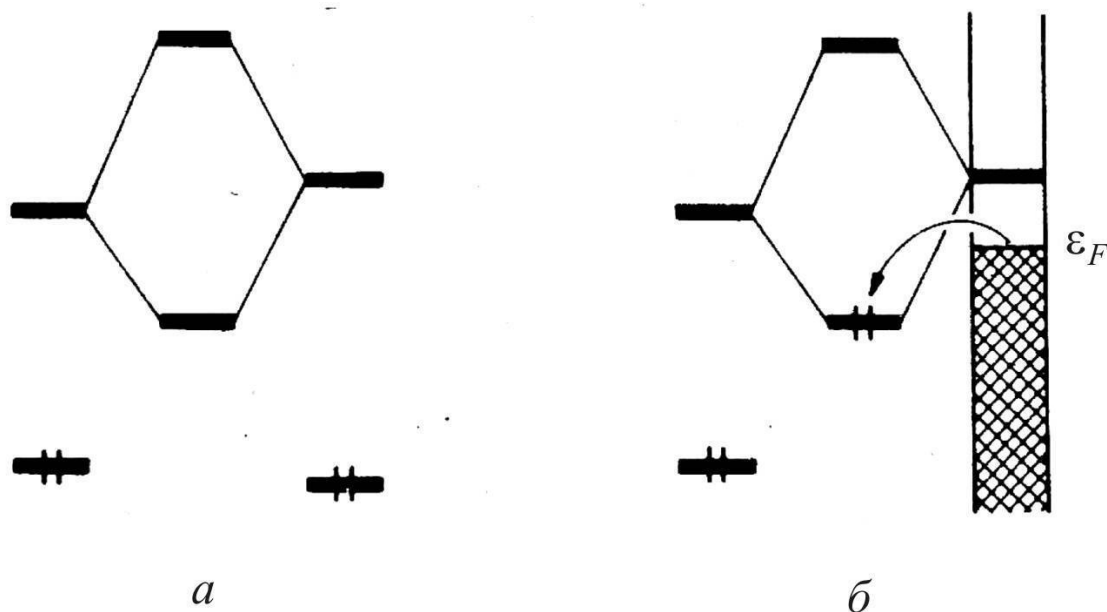
где f – степень заполнения d -зоны; ϵ_d и $\epsilon_{3\sigma}$ – уровни энергии центра d -зоны и 3σ -орбитали молекулы СО; β – резонансный интеграл [26].

Как следует из данного выражения, выигрыш энергии увеличивается при сближении уровней энергии орбиталей и уменьшения степени заполнения d -зоны.

Схема образования дативной π -связи представлена на рис. 30.

Поскольку уровень энергии 2π -орбитали выше уровня Ферми, то максимальное расщепление будет наблюдаться в случае перекрывания орбитали с одной из вакантных МО d -зоны, расположенной над уровнем Ферми.

Заметим, что при взаимодействии молекул новые орбитали останутся незаполненными, и связь не образуется. В случае связывания молекулы с поверхностью металла d -зона играет роль резервуара, из которого происходит заполнение меньшей по энергии орбитали с образованием химической связи. При этом на разрыхляющую орбиталь молекулы СО поступает 0,74 электрона. Расчеты показывают, что эти электроны поступают на 2π -орбиталь с внутренних xz - и yz -орбиталей зоны, при этом эти донорные орбитали не остаются пустыми, а заполняются электронами с поверхности металла.

Рис. 30. Образование дативной π -связи:

a – эффект отсутствует; *б* – притяжение [25]

Выигрыш энергии при формировании дативной связи зависит от параметров d -зоны металла и пропорционален выражению

где $\epsilon_{2\pi}$ – уровень энергии 2π -орбитали молекулы CO; β – резонансный интеграл [26].

Из этого выражения еще раз следует, что выигрыш энергии при образовании дативной связи увеличивается при сближении уровней энергий орбиталей металла и адсорбата и возрастания степени заполнения d -зоны.

Суммарным результатом рассмотренных взаимодействий является образование хемосорбционной связи молекулы с поверхностью металла и ослабление связей в молекуле и в металле (компенсационный эффект хемосорбции по Хофману).

Ослабление связи активирует молекулу, снижает энергию активации и является причиной каталитического действия d -металлов.

Для d -металлов, расположенных в правой части периода, образование σ -связи в большинстве случаев является второстепенным фактором активации адсорбируемой молекулы в связи с более полным заполнением зоны, основным же является образование дативной связи.

Как было показано в предыдущем рассмотрении хемосорбции молекулы CO на никеле, вакантная орбиталь адсорбата имеет более высокую энергию, чем уровень Ферми. Это справедливо и для других молекул, включая углеводороды.

В связи с этим подъем уровня Ферми приводит к сближению энергий перекрывающихся орбиталей металла и адсорбата и, следовательно, к образованию более прочной адсорбционной связи и более сильному ослаблению связи в молекуле.

Понижение уровня Ферми будет приводить к обратному результату.

Закономерности изменения характеристик d -зон переходных металлов рассмотрены ниже.

Квантово-механические расчеты положения уровня Ферми для металлов первой переходной серии ($3d$ -металлы) проведены впервые О. Андерсеном (рис. 31).

Описание происходящих изменений приведено по [25]: центр d -зоны и уровень Ферми при смещении вправо по переходному периоду опускаются в связи с увеличением положительного заряда атомного ядра.

Поскольку атомные d -орбитали становятся компактнее, то это приводит к уменьшению степени перекрывания, приводящему к сужению зоны. В то же время увеличивается заполнение зоны, что поднимает уровень Ферми. В конечном счете первый фактор перевешивает, что приводит к опусканию уровня Ферми.

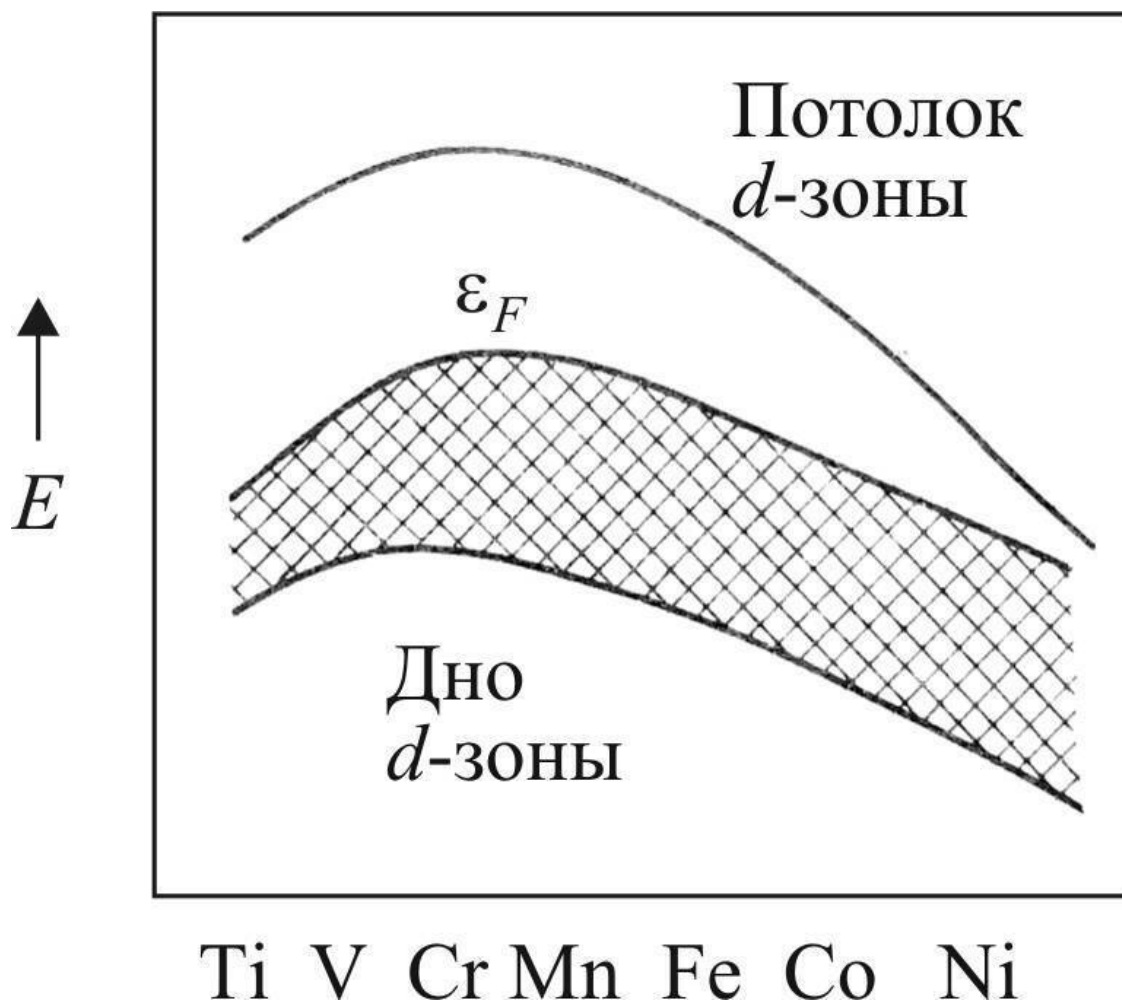


Рис. 31. Энергетические уровни d -зоны металлов

первого переходного периодов

Полученные закономерности справедливы и для металлов второй и третьей переходных серий d -металлов, а также при перемещении внутри группы сверху вниз, что представлено на графике ниже для положения центра d -зоны [26].

Как следует из рис. 32, центр зоны смещается вниз внутри периода при движении слева направо и при перемещении вниз внутри группы.

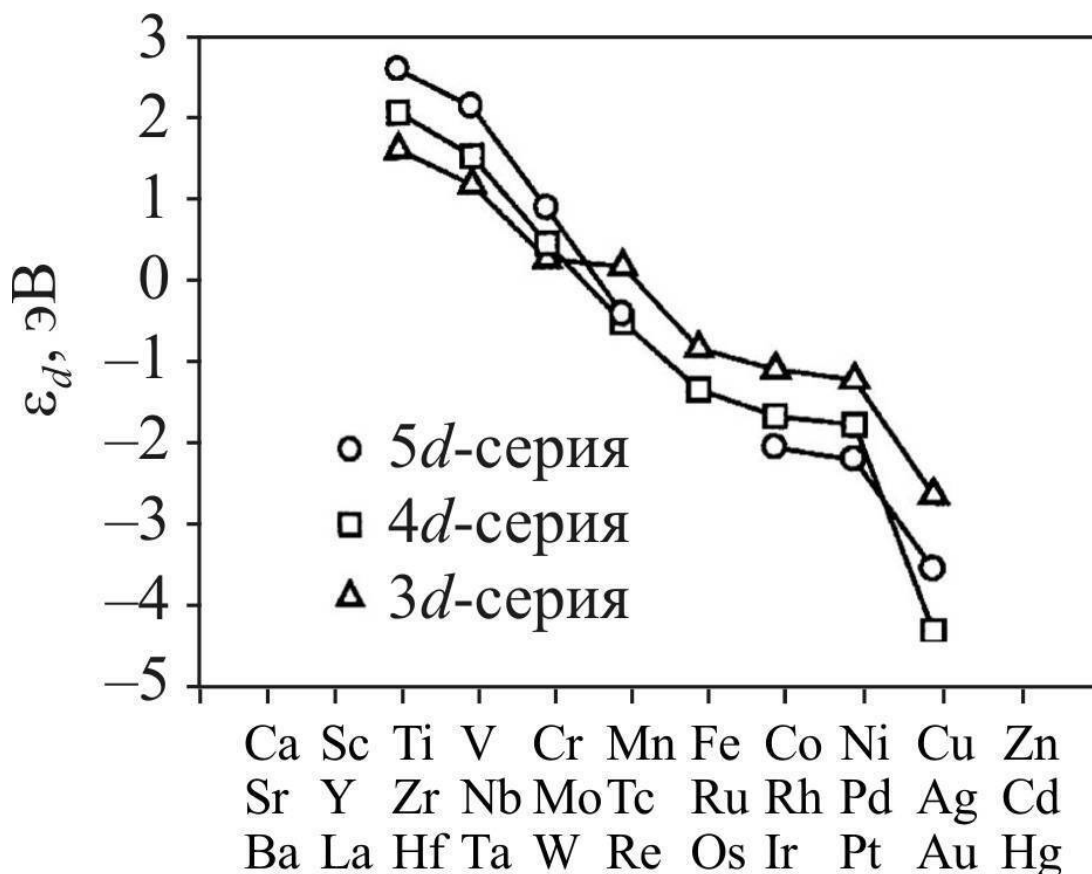


Рис. 32. Положение центра d -зоны для трех серий переходных металлов. Заметим, что центр d -зоны смещается вниз при движении вправо

по Периодической таблице. При полном заполнении d -зоны смещение ее центра вниз продолжается, и она превращается во внутренний уровень, не влияющий на химическое поведение металла [26]

При переходе от $4d$ -металлов к $5d$ -металлам наблюдается небольшое изменение по сравнению с переходом от $3d$ -металлов, причиной которого является заполнение f -АО, происходящее на этом переходе.

Слабое экранирование ядерного заряда f -электронами приводит к лантаноидному сжатию в третьем переходном периоде.

Атомные, ковалентные и ионные радиусы $5d$ -металлов лишь немногим больше, чем у $4d$ -металлов, несмотря на увеличение электронной оболочки на 14 электронов.

С учетом изложенного следует важный для понимания гетерогенного катализа вывод о том, что энергия связывания адсорбата с поверхностью металла и, следовательно, степень активации молекулы уменьшаются в периоде слева направо и по группе сверху вниз. Так, металлы, расположенные в левой части переходного периода, такие как железо, рутений и уран ($6d$ -элемент), способны активировать такую прочную и инертную молекулу, как N_2 , и являются катализаторами синтеза аммиака.

Fe, Co и Ru адсорбируют CO диссоциативно и являются катализаторами синтеза Фишера – Тропша, проходящем через образование и гидрирование C-фрагментов.

В отличие от них, Pd, Pt, Ir и Cu адсорбируют CO без диссоциации и не могут быть катализаторами этого процесса.

В ряде случаев это может быть преимуществом. Например, при синтезе метанола, где диссоциация СО не требуется, меднохромовые катализаторы нашли широкое промышленное применение и являются основными катализаторами получения метилового спирта.

Платина находится внизу группы и в конце третьего переходного периода. Оба фактора приводят к понижению уровня Ферми и обуславливают более слабое связывание с молекулами адсорбата и, следовательно, более низкую активность платины в активации реагентов по сравнению с другими переходными металлами. К примеру, никель является более активным катализатором в реакциях дегидрирования циклогексана и гидрогенолиза н-гексана, причем активность в последней реакции выше, чем в дегидрировании.

Фактором, дополнительно понижающим активность платины, является практически полное заполнение зоны, что ограничивает образование σ -связей с молекулами-донорами электронов и не позволяет реализовать синергизм, возникающий при π - и σ -взаимодействии. Однако это не означает, что платина является не лучшим выбором в качестве катализатора риформинга. Для ответа на этот вопрос необходимо рассмотреть такие не менее важные характеристики катализатора, как селективность, стабильность и чувствительность к отравлению.

Не секрет, что гетерогенные катализаторы имеют худшую селективность по сравнению с гомогенными катализаторами, что обусловлено неоднородностью поверхности и существованием на ней различных реакционных центров. В связи с этим на гетерогенных катализаторах проходят как целевые, так и побочные реакции реагентов.

Селективность металлической функции катализатора риформинга – это его способность осуществлять основные реакции дегидрирования-гидрирования без заметного протекания побочной реакции гидрогенолиза углерод-углеродной связи, которая приводит к снижению выхода C_{5+} и водорода.

Упрочнение дативной σ -связи при использовании более активных переходных металлов ускоряет оба превращения, но гидрогенолиз сильнее и, таким образом, приводит к снижению селективности. Так, к примеру, никель по сравнению с платиной является более активным катализатором в реакциях дегидрирования циклогексана и гидрогенолиза н-гексана, причем активность в последней реакции выше, чем в дегидрировании.

В качестве другого примера ниже приведены данные Синфельта [36] по активности и селективности конверсии метилциклопентана, полученные на монометаллических катализаторах Pt/ Al_2O_3 и Ir/ Al_2O_3 с одинаковым содержанием металла. Иридиевый катализатор является значительно более стабильным и за счет этого обеспечивает более высокую конверсию МЦП, однако имеет худшую селективность по бензолу (39 % против 66 % на платине) в связи с повышенной активностью в гидрогенолизе.

Композиции Ir/ Al_2O_3 были запатентованы в 1972 и 1975 годах, однако промышленное внедрение нового процесса, разработанного как конкурента платформинга, так и не состоялось, и позднее был внедрен менее радикальный вариант платиноиридиевого катализатора с улучшенной селективностью.

Платина обеспечивает лучшее сочетание активности и селективности по сравнению с другими металлами. Определенная гидрогенолизующая активность платины даже полезна и необходима, так как позволяет контролировать молекулярную массу олигомеров и предотвращать образование графитизированных отложений на поверхности кластеров активного металла, которые являются основной причиной снижения стабильности катализатора.

Чувствительность катализатора к отравлению сероводородом также связана с прочностью дативной связи, образуемой между металлом и атомом серы.

Сильное связывание, реализуемое с Re, Ir, Ni или Pd, дезактивирует металлическую функцию катализатора, слабое связывание минимизирует ингибирующий эффект сероводорода.

Указанные преимущества позволяют понять причины столь долгого сохранения монопольного положения платины как базового металла катализатора риформинга.

Принцип Сабатье и вулканообразные кривые Баландина. Принцип Сабатье устанавливает качественный критерий для того, чтобы та или иная субстанция могла быть хорошим катализатором химической реакции.

По Сабатье взаимодействие субстанции и субстрата должно быть just right, в самый раз, то есть и не очень слабым, и не очень сильным.

При очень слабом взаимодействии субстрат не образует связи с катализатором, и каталитической реакции не происходит.

При очень сильном взаимодействии продукт реакции остается связанным с катализатором.

Баландин сформулировал принцип энергетического соответствия, продемонстрированный на примере разложения муравьиной кислоты на различных переходных металлах.

Баландин показал, что при изменении энтальпии образования формиата металла, являющегося промежуточным веществом в реакции разложения, скорость реакции проходит через максимум. График такой зависимости имеет вулканообразную форму. При небольших значениях энтальпии образования скорость реакции низкая, поскольку адсорбция муравьиной кислоты является лимитирующей стадией превращения. При высоких значениях энтальпии лимитирующей становится десорбция продуктов разложения. Максимум скорости соответствует промежуточному значению энтальпии, достигаемому на платине и иридии.

В настоящее время разработаны расчетные методы построения вулканообразных кривых, основанные на применении известного соотношения Бренстеда – Эванса – Поляни (БЭП), предложенного ранее для гомогенных реакций.

Соотношение представляет линейную зависимость энергии активации элементарной стадии от теплоты реакции

$$E_a = E_0 + \alpha \Delta H,$$

где E_0 – константа; α – коэффициент, принимающий значения от нуля до единицы и зависящий от структуры переходного состояния реакции; α приближается к единице для реакций, для которых характерно позднее переходное состояние со структурой, близкой к продукту реакции.

В соответствии с данным соотношением энергия активации эндотермической реакции, имеющей позднее переходное состояние, увеличивается при возрастании теплового эффекта.

Конец ознакомительного фрагмента.

Текст предоставлен ООО «ЛитРес».

Прочитайте эту книгу целиком, [купив полную легальную версию](#) на ЛитРес.

Безопасно оплатить книгу можно банковской картой Visa, MasterCard, Maestro, со счета мобильного телефона, с платежного терминала, в салоне МТС или Связной, через PayPal, WebMoney, Яндекс.Деньги, QIWI Кошелек, бонусными картами или другим удобным Вам способом.