

Caspian Corrosion Control

journal home page: <http://ccc-az.com>

МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ НАФТЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

З.А.Шабанова

НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

Mechanism of Oxidative Dehydrogenation of Naphthenic Hydrocarbons Over Modified Zeolites

Z.A.Shabanova

«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan

Abstract

It has been suggested the general kinetic scheme of mechanism and theoretically based kinetic model of oxidative dehydrogenation of naphthenic hydrocarbons over modified zeolites, which described formation of the main and by-products. Numerical values of kinetic parameters have been calculated.

Keywords:

Mechanism;
Model;
Oxidative dehydrogenation;
Zeolite;
Naphthenes.

Введение

Окислительное дегидрирование нафтен с получением алициклических диеновых углеводородов относится к малоизученным гетерогенно-каталитическим реакциям, протекающим с участием кислорода [1, 2]. Механизм образования диеновых углеводородов в условиях гетерогенного окислительного дегидрирования нафтенных углеводородов уже продолжительное время является предметом дискуссии.

В литературе [3, 4] существует много конфликтов и разногласий относительно кинетического механизма окислительного дегидрирования нафтенных углеводородов в соответствующие диеновые углеводороды. Поэтому возникает необходимость детального и строгого кинетического анализа экспериментальных данных.

В ранее опубликованных работах нами было показано, что активным катализатором для реакции окислительного дегидрирования циклогексана в циклогексадиен – 1.3 является природный клиноптилолит, содержащий; Cu^{2+} - 0.5%, Zn^{2+} - 0.2%, Co^{2+} - 0.1% и Cr^{3+} - 0.1 масс.%, а клиноптилолит содержащий; Co^{2+} - 0.5 масс.% и Cr^{3+} - 0.25 масс.% является активным катализатором для реакции

окислительного дегидрирования метилциклогексана в метилциклогексадиен – 1.3 [5, 6].

Целью настоящей работы является выявление роли компонентов каталитической системы в реакции окислительного дегидрирования циклогексановых углеводородов, изучение кинетики и механизма реакций и разработка общей кинетической модели процесса.

Экспериментальная часть

Опыты по изучению активности приготовленных образцов проводили на точной установке со стеклянным интегральным реактором над стационарным слоем катализатора в температурном интервале 280 - 390 °C, объемной скорости газовой смеси 1000 - 3000 ч⁻¹ и мольном соотношении циклан: $\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:(0.24-1):5.3$.

Были использованы синтетические (NaY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \lambda = 4.2$), NaX ($\lambda=2.9$), NaA ($\lambda = 2.0$)) и природные цеолиты азербайджанского месторождения, (клиноптилотит ($\lambda=8.68$) и морденит ($\lambda=9.6$)) модифицированные различными катионами переходных и непереходных элементов (Zn , Cu , Co , Cr , Mn , Fe , Mg , Mo и т.д.).

Катализаторы были синтезированы ионообменным методом. Перед ионным обменом природные цеолиты были

E-mail: zumrud-042425@mail.ru

обработаны 0.5 N HCl. Количество введенных элементов в состав цеолита было определено ионоспектральным анализом на ICP-MS Agilent 7700 и составляло 0.1-2% от массы цеолита. В работе использовались катализаторы с размером частиц 0.25-0.63 мкм и исходные реагенты с чистотой 99.5%.

Анализ сырья и продуктов реакции осуществлялся на газовом хроматографе, непосредственно соединённом с реакционным узлом. Разделение продуктов реакции осуществляли в колонке длиной 3 м, заполненной паропакетом-Т в условиях линейно-программированного подъёма температуры термостата хроматографа от 50 до 200 °С. Анализ продуктов реакции проводился также на газовом хроматографе «Agilent 7890» с массовым детектором «Agilent-5975» с колонкой HP-5 MS длиной 30 м. Полученные диены были идентифицированы хромато-, ИК и УФ спектроскопией.

Результаты и обсуждение

Было выявлено, что оптимальной для приготовления катализаторов окислительного дегидрирования нафтяных углеводородов является структура клиноптилолита [6]. Плоская молекула циклогексана, представляющая собой шестичленный цикл, прочно адсорбируется на гексагональных плоскостях в структуре клиноптилолита, которые окружены обменными катионами.

В клиноптилолите имеется 4 типа мест локализации обменных катионов: M_1 -в канале А; M_2 -в канале В, M_3 -в канале С, расположенном вдоль оси а около центра шестичленного кольца, и M_4 -место расположения в канале А в центре инверсии. Количество их невелико. M_3 расположено вблизи M_1 [7,8].

Роли компонентов каталитической системы в реакции окислительного дегидрирования циклогексана можно объяснить путем анализа окружения адсорбированных молекул циклогексана обменными катионами с диссоциативно адсорбированным кислородом, учитывая их энергии связи, которые можно определить по формуле [9]:

$$q_0 = 1/2 (q_{адс} + 500),$$

где 500 кДж/моль - энергия диссоциации молекулярного кислорода на атомы, $q_{адс}$ - теплота адсорбции кислорода на чистых поверхностях поликристаллических образцов переходных металлов; $q_{адс}(Cu) = 478$ кДж/моль, $q_{адс}(Zn) = 240$ кДж/моль, $q_{адс}(Co) = 418$ кДж/моль,

$q_{адс}(Cr) = 753$ кДж/моль.

С использованием этих данных можно вычислить энергии связи компонентов катализатора с кислородом по формуле; $q_0(Cu) = 489$ кДж/г-атом, $q_0(Zn) = 370$ кДж/г-атом, $q_0(Co) = 459$ кДж/г-атом, $q_0(Cr) = 612$ кДж/г-атом. В зависимости от прочности этих связей меняется сила оттягивания водородных атомов циклогексана. Наибольшей силой оттягивания водородных атомов циклогексана обладают атомы кислорода, связанные с компонентом катализатора Cr^{3+} .

На основе экспериментальных данных [5, 6], и с учетом энергии связи компонентов катализатора с атомарным кислородом можно сгруппировать активные центры из компонентов катализатора для реакции окислительного дегидрирования циклогексана, которые ответственны за образование циклогексадиена-1,3, циклогексена и бензола. Общая схема окислительного дегидрирования циклогексана на этих активных центрах представлена на рисунке 1.

Для реакции окислительного дегидрирования циклогексана в циклогексадиен-1,3 существуют два типа активных центров: $\{M_1(1), M_2(2), M_3(3)\}$ и $\{M_1(1), M_2(4), M_3(3)\}$. Из-за прочности связей катионов Cr^{3+} , Cu^{2+} и Co^{2+} с атомарным кислородом они сильнее оттягивают водородные атомы, образуя молекулы циклогексадиена-1,3, стабилизируемые оксидом цинка, который обладает относительно меньшей энергией связи, $Zn=0$.

Путём анализа экспериментальных данных и энергий связей компонентов катализатора с атомарным кислородом можно предложить три типа активных центров для реакции окислительного дегидрирования циклогексана в бензол $\{M_1(1), M_2(1), M_3(1)\}$, $\{M_1(2), M_2(2), M_3(2)\}$ и $\{M_1(4), M_2(4), M_3(4)\}$, а также 3 типа активных центров для реакции окислительного дегидрирования циклогексана в циклогексен: $\{M_1(1), M_2(3), M_3(3)\}$, $\{M_1(2), M_2(3), M_3(3)\}$ и $\{M_1(4), M_2(3), M_3(3)\}$.

Экспериментальные данные по изучению кинетических закономерностей реакций окислительного дегидрирования циклогексановых углеводородов на активных каталитических системах свидетельствуют о том, что эти реакции протекают не по последовательному механизму. На рисунках 2 и 3 представлено влияние условного времени контакта на ход протекания реакций окислительного дегидрирования: циклогексана на катализаторе CuCrCoZn-клиноптилолит и

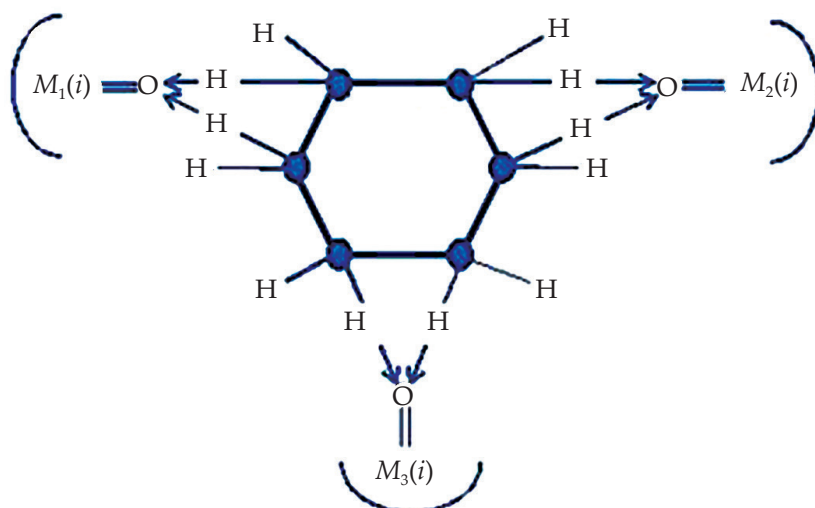


Рис.1. Общая схема окислительного дегидрирования циклогексана на модифицированном клиноптилолите Кл-CuCrCoZn (i - обменный катион, $i = 1-4$; 1 - Cr^{3+} , 2 - Cu^{2+} , 3 - Zn^{2+} , 4 - Co^{2+}) на активном центре

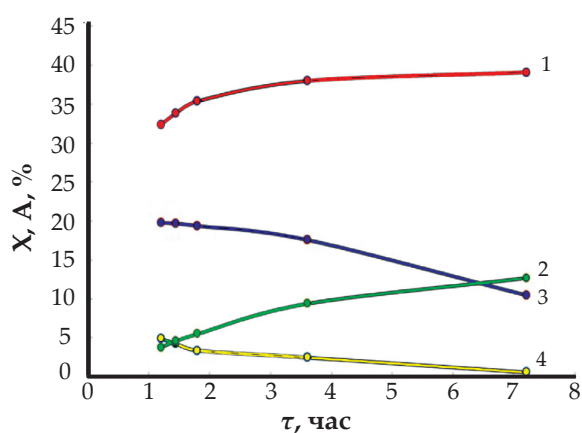


Рис.2. Зависимости конверсии (X) циклогексана (1) и выходов (A) продук-тов реакции циклогексена (2), цикло-гексадиена (3) и бензола (4) от условного времени контакта при мольном соотношении $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:1:5.3$ и $T = 380^\circ\text{C}$

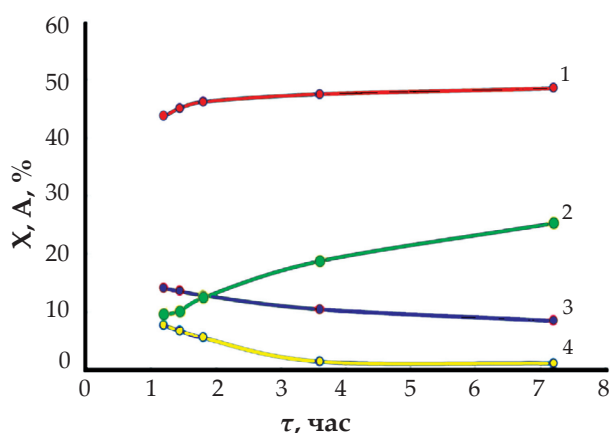


Рис.3. Зависимости конверсии (X) метилциклогексана (1) и выходов (A) продуктов реакции метилциклогексена (2), метилциклогексадиена (3) и толуо-ла (4) от условного времени контакта при мольном соотношении $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:1:5.3$ и $T = 380^\circ\text{C}$

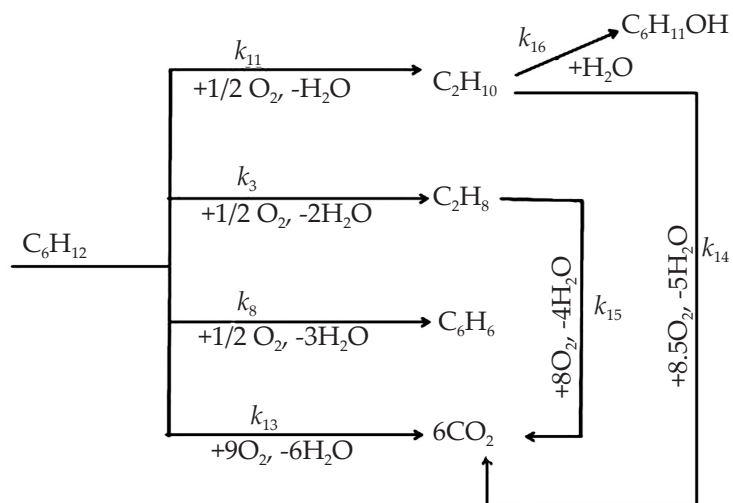
метилциклогексана на катализаторе CoCr-клиноптилолит, соответственно.

Если принять, что эти реакции протекают по последовательному механизму с образованием бензола и толуола соответственно, то для реакции окислительного дегидрирования циклогексана – циклогексен и циклогексадиен-1,3, а для реакции окислительного дегидрирования метилциклогексана-метилциклогексен и метилциклогексадиен-1,3 явля-

ются промежуточными продуктами. Из рисунков 4 и 5 видно, что характеры кривых зависимостей выходов промежуточных и конечных продуктов от условного времени контакта не соответствуют последовательному механизму протекания реакции. Таким образом, на основе этих экспериментальных данных можно заключить, что на поверхности катализаторов имеются разные активные центры, состоящие из их компонентов, которые

ответственны за образование продуктов реакции, что согласуется с вышеприведенными активными центрами.

Таким образом, можно предположить следующую кинетическую схему протекания реакции окислительного дегидрирования циклогексана на вышеуказанном катализаторе:



Предполагая элементарность стадий в условиях стационарности $r_1=r_2=r_3=r_4$ и постоянства общего числа поверхностных участков $\sum \theta_i=1$, уравнения для скорости образования продуктов реакции имеют следующий вид:

$$r = r_{C_6H_8}^1 = k_3 P_{C_6H_{12}} \cdot \left[\frac{- \left(\sqrt{\frac{k_3 P_{C_6H_{12}}}{k_1 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_3 P_{C_6H_{12}}}{k_2 P_{O_2}}} \right) + \sqrt{\left(\sqrt{\frac{k_3 P_{C_6H_{12}}}{k_1 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_3 P_{C_6H_{12}}}{k_2 P_{O_2}}} \right)^2 + 4 \frac{k_3 P_{C_6H_{12}}}{k_4}}}{2 \frac{k_3 P_{C_6H_{12}}}{k_4}} \right]^2$$

$$r = r_{C_6H_6}^1 = k_8 P_{C_6H_{12}} \cdot \left[\frac{- \left(\sqrt{\frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_5 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_6 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_7 P_{O_2}}} \right) + \sqrt{\left(\sqrt{\frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_5 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_6 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_7 P_{O_2}}} \right)^2 + 4 \frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_9}}}{2 \frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_9}} \right]^2$$

$$r = r_{C_6H_{10}}^1 = k_{11} P_{C_6H_{12}} \cdot \left[\frac{- \sqrt{\frac{k_{11} P_{C_6H_{12}}}{k_{10} P_{O_2}}} + \sqrt{\left(\sqrt{\frac{k_{11} P_{C_6H_{12}}}{k_{10} P_{O_2}}} \right)^2 + 4 \left(\frac{k_{11} P_{C_6H_{12}}}{k_{12}} + 1 \right)}}{2 \left(\frac{k_{11} P_{C_6H_{12}}}{k_{12}} + 1 \right)} \right]^2$$

$$r_{CO_2}^1 = \frac{k_{13} K_1 P_1 K_6 P_2}{\left(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_2 \right)^2}$$

$$r_{CO_2}^2 = \frac{k_{14} K_3 P_3 K_6 P_2}{\left(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_2 \right)^2}$$

$$r_{CO_2}^3 = \frac{k_{15} K_4 P_4 K_6 P_2}{\left(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_2 \right)^2}$$

$$r_{C_6H_{11}OH}^1 = \frac{k_{16} K_3 P_3 P_6}{\left(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_2 \right)}$$

$$r_{C_6H_{10}} = r_{C_6H_{10}}^1 - r_{CO_2}^2 - r_{C_6H_{11}OH}^1 \tag{1}$$

$$r_{C_6H_8} = r_{C_6H_8}^1 - r_{CO_2}^3 \tag{2}$$

$$r_{C_6H_6} = r_{C_6H_6}^1 \tag{3}$$

$$r_{CO_2} = r_{CO_2}^1 + r_{CO_2}^2 + r_{CO_2}^3 \tag{4}$$

$$r_{C_6H_{11}OH} = r_{C_6H_{11}OH}^1 \tag{5}$$

Уравнения (1)-(5) составляют кинетическую модель процесса окислительного дегидрирования циклогексана. Разработанная кинетическая модель подвергнута статистическому анализу на осно-

вании кинетических данных. Рассчитаны численные значения констант кинетической модели представлены в таблице.

Аналогичные исследования по разработке кинетической модели были проведены для реакции окислительного дегидрирования метилциклогексана в 1-метил-1,3-циклогексадиен [5].

Таким образом, кинетический метод поддерживает существующие на поверхности различные активные центры металлоцеолитных катализаторов для реакции окислительного дегидрирования циклогексана в 1,3-циклогексадиен и метилциклогексана в 1-метил-1,3-циклогексадиен, которые состоят из вышеуказанных групп обменных катионов, ответственные за образование продуктов реакций.

Таблица			
Численные значения констант кинетических моделей процесса окислительного дегидрирования циклогексана			
$\ln k_i^0(\ln K_i^0)$		$E_i(Q_i), \text{ kcal/mole}$	
$\ln k_1^0$	15.71	E_1	8.30
$\ln k_2^0$	4.56	E_2	11.0
$\ln k_3^0$	-0.16	E_3	10.99
$\ln k_4^0$	-2.63	E_4	6.73
$\ln k_5^0$	7.10	E_5	4.46
$\ln k_6^0$	11.9	E_6	6.06
$\ln k_7^0$	29.72	E_7	7.67
$\ln k_8^0$	3.93	E_8	4.00
$\ln k_9^0$	-2.39	E_9	3.99
$\ln k_{10}^0$	12.44	E_{10}	8.39
$\ln k_{11}^0$	16.37	E_{11}	4.00
$\ln k_{12}^0$	6.94	E_{12}	7.37
$\ln k_{13}^0$	20.86	E_{13}	35.15
$\ln k_{14}^0$	-10.51	E_{14}	39.79
$\ln k_{15}^0$	41.52	E_{15}	21.55
$\ln k_{16}^0$	23.17	E_{16}	17.82
$\ln K_1^0$	23.16	Q_1	2.49
$\ln K_2^0$	1.02	Q_2	11.00
$\ln K_3^0$	8.75	Q_3	8.57
$\ln K_4^0$	6.84	Q_4	11.00
$\ln K_5^0$	25.48	Q_5	3.19
$\ln K_6^0$	3.027	Q_6	2.49

Литература

1. В.Д.Ягодовский, З.В.Псху, Н.Ю.Исаева и др. // Журнал физической химии. -2009. -Т. 83. -№ 5. -С. 847.
2. E.K.Bruce, A.B.David, A.C.Emily. Thermochemistry of the selective dehydrogenation of cyclohexane to benzene on Pt surfaces //J. of Molecular Catalysis A. -1998. .Vol. 131 (1-3). -P. 39.-53.
3. B.B.Rajesh, K.Nobuko, I.Masaru. Dehydrogenation of Cyclohexane Over Ni Based Catalysts Supported on Activated Carbon using Spray-pulsed Reactor and Enhancement in Activity by Addition of a Small Amount of Pt //Catalysis Letters. -2005. -№ 105. -P. 83-87.
4. Д.Б.Тагиев, Х.М.Миначев. Каталитические свойства цеолитов в реакции окисления //Успехи химии, -1981. -Т. 50 (11). -С.1929-1959.
5. А.М.Алиев, З.А.Шабанова, А.И.Керимов. Синтез и исследование цеолитов, модифицированных катионами металлов, в качестве катализаторов в реакции окислительного дегидрирования нафтяных углеводородов //Журнал прикладной химии, -2017. -Т. 90. -№ 5. -С. 591-597.
6. А.М.Алиев, З.А.Шабанова, У.М.Наджаф-Кулиев и др. Селективное окислительное дегидрирование циклогексана в циклогексадиен-1.3 на модифицированных цеолитных катализаторах //Нефтепереработка и нефтехимия. -2013. -№ 5. -С.27-31.
7. K.Koyama, Y.Takeushi. Clinoptilolite: the distribution of Potassium atoms and its role in thermal stability //Z. Kristallogr. -1977. -№145. -С. 216-239.
8. Th.Armbruster. Dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandite: Single-crystal X-ray study of. Na-poor or Ca, K, Mg-rich clinoptilolite at 100 K // American Mineralogist. -1993. -№ 78. -P. 260-264.
9. Г.К.Боресков. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986.

References

1. V.D.Yagodovskij, Z.V.Pshu, N.Yu.Isaeva i dr. // Zhurn. fizicheskoy himii. -2009. -Т. 83. -№ 5. -S. 847.
2. E.K.Bruce, A.B.David, A.C.Emily. Thermochemistry of the selective dehydrogenation of cyclohexane to benzene on Pt surfaces //J. of Molecular Catalysis A. -1998. .Vol. 131 (1-3). -P. 39.-53.
3. B.B.Rajesh, K.Nobuko, I.Masaru. Dehydrogenation of Cyclohexane Over Ni Based Catalysts Supported on Activated Carbon using Spray-pulsed Reactor and Enhancement in Activity by Addition of a Small Amount of Pt //Catalysis Letters. -2005. -№105. -P. 83-87.
4. D.B.Tagiev, H.M.Minachev. Kataliticheskie svoystva ceolitov v reakcii okisleniya //Uspehi himii, -1981. -Т. 50 (11). -S.1929-1959.
5. A.M.Aliev, Z.A.Shabanova, A.I.Kerimov. Sintez i issledovanie ceolitov, modificirovannyh kationami metallov, v kachestve katalizatorov v reakcii okislitel'nogo degidrirovaniya naftenovyh uglevodorodov //Zhurnal prikladnoj himii, -2017. -Т. 90. -№ 5. -С. 591-597.
6. А.М.Алиев, З.А.Шабанова, У.М.Наджаф-Кулиев и др. Selektivnoe okislitel'noe degidrirovanie ciklogeksana v ciklogeksadien-1.3 na modificirovannyh ceolitnyh katalizatorah //Neftepererabotka i neftehimiya. -2013. -№ 5. -С.27-31.
7. K.Koyama, Y.Takeushi. Clinoptilolite: the distribution of Potassium atoms and its role in thermal stability //Z. Kristallogr. -1977. -№145. -S. 216-239.
8. Th.Armbruster. Dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandite: Single-crystal X-ray study of. Na-poor or Ca, K, Mg-rich clinoptilolite at 100 K // American Mineralogist. -1993. -№ 78. -P. 260-264.
9. G.K.Boreskov. Geterogenyj kataliz. M.: Nauka, 1986.

Механизм окислительного дегидрирования нафтовых углеводородов на модифицированных цеолитных катализаторах

З.А.Шабанова

НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

Реферат

Предложена общая кинетическая схема механизма и разработана теоретически обоснованная кинетическая модель окислительного дегидрирования нафтовых углеводородов на модифицированных цеолитных катализаторах, описывающая скорость образования основных и побочных продуктов реакций. Рассчитаны численные значения констант кинетической модели.

Ключевые слова: механизм; модель; окислительное дегидрирование; цеолит; нафты.

Modifikasiya olunmuş seolit katalizatorları üzərində naften karbohidrogenlərinin oksidləşdirici dehidrogenləşmə mexanizmi

Z.A.Şabanova

«Neftqazəlmətdəqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Modifikasiya olunmuş seolit katalizatorları üzərində naften karbohidrogenlərinin oksidləşdirici dehidrogenləşmə mexanizminin ümumi kinetik sxemi təklif olunmuş, əsas və əlavə reaksiya məhsullarının əmələ gəlməsini təsvir edən və nəzəri cəhətdən əsaslandırılmış kinetik model işlənib hazırlanmışdır. Kinetik modelin parametrlərinin ədədi qiymətləri hesablanmışdır.

Açar sözlər: mexanizm; model; oksidləşdirici dehidrogenləşmə; seolit; naften.