

УДК 544.473:544.478.12

МЕХАНІЗМ КАТАЛІТИЧНОГО КРЕКІНГУ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЮ В УМОВАХ ТЕХНОЛОГІЇ АЕРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛІЗУ

Глікін М. А., Кудрявцев С. О., Кашеев О. С.

THE MECHANISM OF THE CATALYTIC CRACKING OF VACUUM GAS OIL IN AEROSOL NANOCATALYSIS TECHNOLOGY

Glikin M. A., Kudryavtsev S. A., Kascheev A. S.

Запропоновано можливий механізм хімічних перетворень на основі відомого механізму крекінгу на гетерогенних катализаторах та з урахуванням базових положень аерозольного нанокаталізу. Визначено, що стадії утворення наночастинок та їх коагуляції впливають на кінетику процесу в цілому. Проаналізовано швидкість процесу каталітичного крекінгу вакуумного газойлю в умовах технології аерозольного нанокаталізу. Проведено порівняння експериментальних і теоретичних даних, отриманих на основі запропонованої схеми механізму процесу. Встановлено, що запропоноване рівняння дозволяє якісно пояснити нелінійне збільшення, максимум і наступне зменшення швидкості реакції при постійному збільшенні частоти вібрації. Рис., Літ. Дж. 7.

Ключові слова: аерозольний нанокатализ, механізм, кінетичне рівняння

Вступ. Здійснення каталітичного крекінгу вакуумного газойлю за технологією аерозольного нанокаталізу є перспективним напрямком досліджень. Розроблення такої технології має два обґрунтування: 1) каталітичний крекінг є найважливішим процесом вторинної переробки, що підвищує глибину перероблення нафти і дозволяє отримувати якісні компоненти автомобільних бензинів та дизельних палив; 2) аерозольний нанокатализ (АпС) має значні технологічні переваги (збільшення швидкості реакції в розрахунку на масу катализатора до 10^7 разів; зменшення необхідного реакційного об'єму в 2-100 разів, зниження необхідної кількості катализатора до 2-5 г/м³ ректора [1]) над гетерогенним катализом.

Одним із базових положень АпС є застосування безперервної механохімічної активації (МХА) катализатора [2], що дозволяє отримати аерозоль гіперактивних наночастинок – каталітично активний компонент з розмірами 8-100 нм. Причому, шляхом варіювання частоти МХА можливо змінювати швидкість хімічних реакцій, тобто частота МХА є специфічним для АпС фактором, за яким можна проводити оптимізацію технологічного процесу.

Експериментальними дослідженнями поведінки різних типів катализаторів крекінгу в умовах АпС встановлено, що прості цеоліти (СаА [3], NaX [4]) в умовах безперервної МХА in situ

здатні значно збільшити швидкість реакції крекінгу та зменшити температуру процесу, навіть в порівнянні із промисловим флюїд-процесом крекінгу на сучасному багатофункціональному катализаторі Nexus-345 зр. Використання катализатора Nexus-345 зр в умовах АпС дозволяє збільшити вихід світлих нафтопродуктів в 1,14 рази і швидкість реакції (в розрахунку на об'єм реактору) – майже в 2,5 рази [4]. Використання Si/Zr-катализатора (лабораторний зразок Л-76, наданий проф. Бреем В. В., Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України) дозволило здійснити процес із промислово вигідним виходом при температурі, що є на 230⁰С нижчою, ніж у промисловості. На цьому ж зразку катализатора були винайдені такі режими МХА каталітичної системи [5], за яких досягався максимальний вихід бензинової та дизельної фракцій і були практично відсутні продукти C₁-C₄ (менше 1% мас).

Таким чином, встановлено, що варіювання частоти МХА можливо змінювати не тільки швидкість процесу, але й впливати на механізм хімічних перетворень з метою підвищення селективності цільових реакцій.

Всі вищезазначені факти роблять актуальним пошук теоретичних обґрунтувань впливу частоти МХА на швидкість реакції крекінгу та селективність хімічних перетворень з метою прогнозування оптимальних режимів в технології АпС, за яких досягнуться максимальні показники технологічного режиму за мінімальних енерговитрат.

Метою даної роботи є отримання аналітичного кінетичного рівняння процесу каталітичного крекінгу вакуумного газойлю аерозольним нанокатализом на основі запропонованої схеми механізму хімічних перетворень.

Для досягнення цієї мети необхідно вирішити наступні завдання: проаналізувати відомі дані про механізм каталітичного крекінгу на гетерогенному катализаторі із виявленням тих стадій, що можуть відбуватись і в технології АпС; запропонувати схему механізму каталітичного крекінгу АпС; отримати кінетичне рівняння для швидкості реакції крекінгу на основі запропонованої схеми механізму

процесу; проаналізувати можливість застосування отриманого кінетичного рівняння для пояснення результатів експериментальних досліджень.

Викладення основних матеріалів. Механізм каталітичного крекінгу вакуумного газойлю на гетерогенному каталізаторі є надзвичайно складним внаслідок того, що до складу сировини і продуктів може входити майже 500 індивідуальних речовин. Крім того, дослідження механізму ускладнює неоднорідність активних центрів каталізатору, які складаються із малоактивної алюмосилікатної матриці та високоактивного компоненту – цеоліту.

Всі відомі закономірності механізму крекінгу можна виразити наступними тезами [6]:

- хімічні перетворення сировини здійснюються за карбоній-іонним механізмом та проходять через стадію хемосорбції вуглеводневих молекул на активному центрі каталізатора;

- каталітичні центри неоднорідні за своєю кислотністю, а сировина крекінгу неоднорідна за молекулярною масою та хімічним складом;

- хімічна реакція із утворенням кінцевого продукту не завершується за один акт хемосорбції, а проходить через декілька стадій за ланцюговим механізмом – реакції розвитку ланцюга включають в себе крекінг молекул за С–С- зв'язком, ізомеризацію (де)циклізацію, (де)алкілування, поліконденсацію, полімеризацію тощо;

- реакції початку ланцюгової реакції включають відрив протону (електрону) від активного центру каталізатора, а реакції обриву ланцюга проходять через повернення його на активний центр;

- первинні реакції крекінгу здійснюються переважно на поверхні каталізатора, тому що внутрішня поверхня недоступна для крупних вуглеводневих молекул.

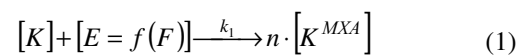
В технології АnC каталітична система складається із каталітично активного компоненту з початковими розмірами до 200 мкм та матеріалу, що диспергує каталізатор до нанорозмірів. Зазвичай, таким матеріалом є скляні кульки із середнім розміром 0,8-1,2 мм. Кількість каталітично активного компоненту не перевищує $5 \cdot 10^{-3}$ кг/м³ реактору, а в промисловості для гетерогенних каталізаторів цей показник становить 700 кг/м³ реактору [4]. За такої різниці концентрації неможливо досягти значних швидкостей хімічного процесу без додаткових факторів впливу, одним із яких є МХА каталітично активного компоненту. Експериментально було доказано, що застосування МХА дозволяє в АnC навіть перевищувати швидкості гетерогенно-каталітичних перетворень в розрахунку на об'єм реактора. Тому необхідно припустити, що каталіз в АnC здійснюється саме активними наночастинками, і каталітичне перетворення починається із механохімічного процесу подрібнення та активації початкового каталітично активного компоненту. Закінчення каталітичної реакції в АnC може відбутися тільки

при зникненні активних наночастинок, наприклад із-за їх коагуляції до мікророзмірів, або із-за припинення МХА.

Так як наночастинки каталізатору в АnC не мають пористої структури і рівномірно розподілені по всьому обсягу реакційного простору, із механізму каталітичного перетворення виключаються внутрішньодифузійні стадії, а стадії зовнішньої дифузії мають настільки велику швидкість, що не впливають суттєво на кінетику процесу в цілому.

Результати досліджень. Схему механізму каталітичного крекінгу вакуумного газойлю АnC можна представити наступним чином:

- початок ланцюгової реакції (створення активного каталізатору) (k_1)



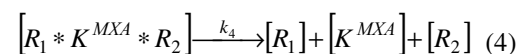
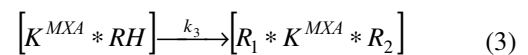
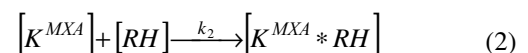
$[K]$ – концентрація аерозолу мікрочасток каталізатору;

$[E = f(F)]$ – енергія, що підведена до мікрочасток каталізатору шляхом його МХА (енергія є функцією від частоти вібрації каталітичної системи);

$[K^{MXA}]$ – концентрація активних наночасток каталізатору, що утворилися внаслідок МХА;

n – кількість активних наночасток каталізатору, що утворились внаслідок одного акту МХА ($n \geq 1$);

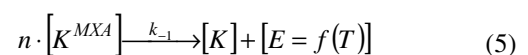
- реакції продовження ланцюгового каталітичного процесу (адсорбція сировини на активній наночастинці каталізатору (k_2), загальна реакція хімічних перетворень (k_3), десорбція продуктів з наночастинки (k_4))



$[K^{MXA} * RH]$ та $[R_1 * K^{MXA} * R_2]$ – активовані комплекси хемосорбованої сировини та продуктів на наночастинці каталізатору відповідно;

$[RH]$, $[R_1]$, $[R_2]$ – концентрація сировини (вакуумного газойлю) та продуктів крекінгу;

- обрив ланцюгової реакції внаслідок коагуляції наночастинок каталізатора до мікророзмірів та вивільнення енергії (k_{-1})



$[E = f(T)]$ – енергія, що вивільнилась при коагуляції наночастинок каталізатора та перейшла в теплову (Броунівську) енергію.

На основі запропонованої схеми механізму процесу можна зробити висновок, що каталітичні перетворення в АnC можуть відбуватися, коли швидкість стадії (1) перевищує швидкість стадії (5).

Визначимо швидкість реакції, припустивши, що стадією, яка лімітує швидкість процесу в цілому, є хімічне перетворення сировини в продукти крекінгу за рівнянням (3). Визначення проведемо методом квазістаціонарних концентрацій (метод Боденштейна-Семенова).

$$r = -\frac{d[RH]}{d\tau} \quad (6)$$

$$\frac{d[RH]}{d\tau} = -k_2 \cdot [K^{MxA}] \cdot [RH] \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[K^{MxA}]}{d\tau} = n \cdot k_1 \cdot [K] \cdot [E = f(F)] - \\ - k_2 \cdot [K^{MxA}] \cdot [RH] + \\ + k_4 \cdot [R_1 * K^{MxA} * R_2] - n \cdot k_{-1} \cdot [K^{MxA}]^n = 0 \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[K^{MxA} * RH]}{d\tau} = k_2 \cdot [K^{MxA}] \cdot [RH] - \\ - k_3 \cdot [K^{MxA} * RH] = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[R_1 * K^{MxA} * R_2]}{d\tau} = k_3 \cdot [K^{MxA} * RH] - \\ - k_4 \cdot [R_1 * K^{MxA} * R_2] = 0 \end{aligned} \quad (10)$$

Шляхом складання рівнянь (8-10) отримаємо

$$n \cdot k_1 \cdot [K] \cdot [E = f(F)] - n \cdot k_{-1} \cdot [K^{MxA}]^n = 0, \quad (11)$$

з якого знаходимо вираз для визначення концентрації активованих наночастинок каталізатора

$$[K^{MxA}] = n \sqrt[n]{\frac{k_1}{k_{-1}} \cdot [K] \cdot [E = f(F)]}. \quad (12)$$

Рівняння швидкості реакції приймає вигляд

$$-\frac{d[RH]}{d\tau} = k_2 \cdot n \sqrt[n]{\frac{k_1}{k_{-1}}} \cdot \sqrt[n]{[K] \cdot [E = f(F)]} \cdot [RH] \quad (13)$$

$$r = k_{ef} \cdot n \sqrt[n]{[K] \cdot [E = f(F)]} \cdot [RH] \quad (14)$$

$$k_{ef} = k_2 \cdot n \sqrt[n]{\frac{k_1}{k_{-1}}} \quad - \quad \text{ефективна константа}$$

швидкості процесу каталітичного крекінгу в умовах АnC.

Аналіз рівнянь (13-14) показує, що на загальну швидкість реакції впливають швидкості стадій: утворення активних наночастинок каталізатора шляхом підведення МХА до мікрочастинок каталізатора (k_1); адсорбції сировини на наночастинок каталізатора (k_2); втрати активності наночастинок каталізатора внаслідок їх коагуляції до мікророзмірів (k_{-1}). Швидкість реакції крекінгу в АnC залежить не тільки від концентрації сировини, але ще і від концентрації аерозолу каталізатора і від кількості енергії, підведеної шляхом механохімічної активації.

Застосуємо рівняння (14) для аналізу експериментальних даних залежності швидкості реакції від частоти МХА, отриманих при 300°C на Si/Zr- каталізатору (лабораторний зразок Л-76) за концентрації каталізатору 3 г/м³ реактору, що наведені в роботі [5] і відображені на рисунку.

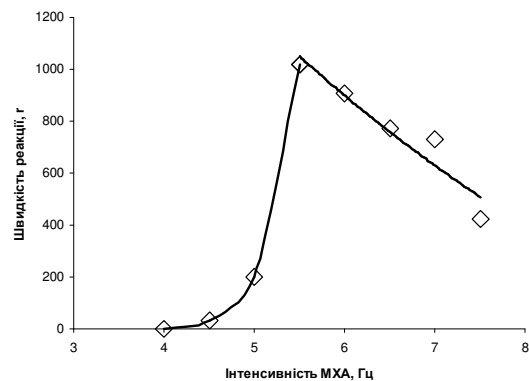


Рис. 1. Швидкість реакції крекінгу вакуумного газойлю в АnC від інтенсивності МХА каталітичної системи при 300°C на Si/Zr- каталізаторі (лабораторний зразок Л-76) .

Графічну залежність швидкості реакції можна проаналізувати наступним чином. При відсутності частоти вібрації кількість енергії, підведеної до каталітичної системи шляхом МХА, дорівнює нулю і хімічні перетворення в системі відсутні:

$$[E = f(F)] = 0 \Rightarrow r = 0 \quad (15)$$

Нульове значення швидкості реакції зберігається до тих пір, доки кількість енергії, підведеної шляхом МХА, є недостатньою для утворення активних наночастинок – для наведених даних це частота від 0 до 4,5 Гц.

При досягненні деякої критичної частоти вібрації каталітичної системи кількість енергії становиться достатньою для перебігу стадії (k_1) в запропонованій схемі механізму, причому швидкість стадії утворення активних наночастинок каталізатору значно перевищує швидкість стадії їх коагуляції. Тому навіть невелике збільшення

частоти вібрації призводить до значного збільшення швидкості процесу в цілому. Збільшення інтенсивності (частоти) МХА призводить до збільшення кількості енергії, підведеної до каталітичної системи і до збільшення долі каталітично активного матеріалу, що одночасно підлягає МХА. Швидкість процесу нелінійно зростає (частина кривої на рисунку в інтервалі 4–5,5 Гц) до деякого значення, коли хімічному перетворенню підлягає максимальна кількість сировини:

$$k_1 \gg k_{-1} \Rightarrow \sqrt[n]{\frac{k_1}{k_{-1}}} > 1 \Rightarrow r \rightarrow \max \quad (16)$$

При досягненні максимального значення швидкості процесу подальше зростання частоти МХА є недоцільним, бо збільшення енерговитрат не буде призводити до інтенсифікації процесу крекінгу. Але збільшення МХА в цьому випадку призводить до появи надлишкової концентрації наночастинок каталізатору та до відповідного пришвидшення стадії механізму процесу, де відбувається їх коагуляція (k_{-1}). При деякій частоті МХА швидкість коагуляції наночастинок зрівнюється і навіть перевищує швидкість стадії їх утворення. В практиці це відображається через зменшення швидкості реакції крекінгу при подальшому підвищенні частоти вібрації каталітичної системи (частина кривої на рисунку в інтервалі 5,5–7,5 Гц):

$$k_1 \ll k_{-1} \Rightarrow \sqrt[n]{\frac{k_1}{k_{-1}}} \leq 1 \Rightarrow r \rightarrow \min \quad (17)$$

Зазвичай, метод квазістаціонарних концентрацій застосовується для опису схеми механізму періодичних процесів [7], але він дозволяє добре пояснити характер впливу частоти МХА на швидкість процесу крекінгу в технології аерозольного нанокаталізу і якісно описати: підвищення швидкості при збільшенні частоти вібрації каталітичної системи, нелінійне зростання швидкості реакції, виникнення максимуму швидкості та наступне її зменшення при подальшому збільшенні частоти МХА.

Висновки:

- згідно запропонованої схеми, механізм процесу каталітичного крекінгу вакуумного газойлю аерозольним нанокаталізом має ланцюговий характер, де початком каталітичної реакції є стадія підведення механохімічної активації до каталітичної системи і генерації активних наночастинок каталізатору *in situ*, а обрив ланцюгу відбувається шляхом коагуляції наночастинок до мікророзмірів;

- стадіями, що визначають швидкість процесу в цілому, є стадія генерування наночастинок (k_1), стадія хемосорбції сировини на активній наночастиці (k_2), стадія коагуляції наночастинок (k_{-1}), причому збільшення швидкості стадії (k_2) призводить до лінійного зростання загальної швидкості процесу, збільшення (k_1)

призводить до нелінійної залежності швидкості від частоти вібрації каталітичної системи, а збільшення (k_{-1}) – до зменшення швидкості процесу в цілому;

- запропонована схема механізму дозволяє якісно пояснити нелінійне збільшення, максимум та наступне зменшення швидкості реакції при постійному збільшенні частоти вібрації, що підтверджується експериментальними даними.

Література

1. Гликин М. А. Аэрозольный катализ / М. А. Гликин // Теоретические основы химической технологии. – 1996. – Т. 30 (№ 4). – С. 430 – 435.
2. Гликina И. М. Исследование аэрозольного нанокатализа в виброожигненном слое / И. М. Гликina, В. С. Новицкий, Н. Ф. Тюпало, М. А. Гликин // Хімічна промисловість України. – 2003. – № 3. – С. 24 – 29.
3. Изучение каталитических свойств NaX, CaA, CuO для процесса каталитического крекинга по технологии AnC // Технологія - 2010 : матеріали XIII всеукр. наук.-практ. - конф. студ., асп. та молод. вчен. з міжнар. участю, 22-23 квіт. 2010 р., м. Северодонецьк. – Северодонецьк, 2010. – Ч. 2. – С. 37 – 40.
4. Кудрявцев С. О. Основы технологии одержання бензинової фракції та етилену аерозольним нанокаталізом : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук / С. О. Кудрявцев. - Львів, 2007. – 24 с.
5. Гликina И. М. Исследование активности Si/Zr катализатора в процессе крекинга вакуумного газойля аэрозольным нанокатализом / И. М. Гликina, С. А. Кудрявцев, А. С. Кашеев, Б. Б. Мамедов // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 1. – С. 85 – 89.
6. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов. – Уфа : Гилем. – 2002. – 672 с.
7. Потехин В. М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки : учебник для вузов / Потехин В. М., Потехин В. В. – СПб : Химиздат, 2005. – 912 с.

References

1. Glikin M. A. Ajerazol'nyj kataliz / M. A. Glikin // Teoreticheskie osnovy himicheskoj tehnologii. – 1996. – Т. 30 (№ 4). – С. 430 – 435.
2. Glikina I. M. Issledovanie ajerozol'nogo nanokataliza v vibroozhizhenom sloe / I. M. Glikina, V. S. Novickij, N. F. Tjupalo, M. A. Glikin // Himichna promislovist' Ukraini. – 2003. – № 3. – С. 24 – 29.
3. Izuchenie kataliticheskikh svojstv NaX, CaA, CuO dlja processa kataliticheskogo krekinga po tehnologii AnC // Tehnologija - 2010 : materialy XIII vseukr. nauk.-prakt. - konf. stud., asp. ta molod. vchen. z mizhnar. uchastju, 22-23 kvit. 2010 r., m. Severodonec'k. – Severodonec'k, 2010. – Ch. 2. – S. 37 – 40.
4. Kudrjavcev S. O. Osnovi tehnologii oderzhannja benzinovoi frakcii ta etilenu aerazol'nim nanokatalizom : avtoref. dis. na zdobuttja nauk. stupenja kand. tehn. nauk / S. O. Kudrjavcev. - L'viv, 2007. – 24 s.
5. Glikina I. M. Issledovanie aktivnosti Si/Zr katalizatora v processe krekinga vakuumnogo gazojlja ajerozol'nym nanokatalizom / I. M. Glikina, S. A. Kudrjavcev, A. S. Kashheev, B. B. Mamedov // Voprosy himii i himicheskoj tehnologii. – 2012. – № 1. – С. 85 – 89.

6. Ahmetov S. A. Tehnologija glubokoj pererabotki nefiti i gaza : ucheb. posobie dlja vuzov. – Ufa : Gilem. – 2002. – 672 s.
7. Potehin V. M. Osnovy teorii himicheskikh processov tehnologii organicheskikh veshhestv i neftepererabotki : uchebnyk dlja vuzov / Potehin V. M., Potehin V. V. – SPb : Himizdat, 2005. – 912 s.

**Гликін М. А., Кудрявцев С. А., Кашеев А. С.
Механізм каталітичного крекінга вакуумного газойля в умовах технології аерозольного нанокаталіза**

Предложен возможный механизм химических превращений на основе известного механизма каталитического крекинга на гетерогенных катализаторах и с учетом базовых положений аерозольного нанокаталіза. Аналитически определено, что стадии образования наночастичек катализатора и их коагуляции определяют кинетику процесса в целом. Проанализирована скорость процесса каталитического крекинга вакуумного газойля в условиях технологии аерозольного нанокаталіза. Полученное на основании предложенной схемы механизма процесса кинетическое уравнение сравнили с экспериментальными результатами зависимости скорости реакции крекинга от частоты механохимической активации. Уравнение позволяет качественно пояснить нелинейное увеличение, максимум и последующее уменьшение скорости реакции при непрерывном увеличении интенсивности механохимической активации, что подтвердилось экспериментальными данными. Рис., Лит. ист. 7.

Ключевые слова: аерозольный нанокаталіза, механизм, кинетическое уравнение

Glikin M. A., Kudryavtsev S. A., Kascheev A. S. The mechanism of the catalytic cracking of vacuum gas oil in aerosol nanocatalysis technology

The possible mechanism of chemical reactions on the basis of the known mechanism of catalytic cracking on the

heterogeneous catalysts with the basic provisions of the aerosol nanocatalysis is proposed. Analytically determined, that the stages of formation of the nanoparticles of catalyst and their coagulation determines the kinetics of the overall process. The rate of the catalytic cracking of vacuum gas oil in aerosol technology nanocatalysis was analyzed. Obtained on the basis of the proposed scheme of mechanism kinetic equation is compared with the experimental results of the reaction rate depends on the frequency of mechanical activation of catalyst. The process has a chain mechanism, in which chain reaction starts via the generation of nanoparticles and termination of the chain reaction occurs due to the coagulation of the catalyst nanoparticles. These stages, as well as a stage of chemisorption of raw and the catalyst active center, determines the kinetics of process in general. The equation can qualitatively explain the nonlinear increase, the maximum and the subsequent decrease in the rate of reaction when the intensity of mechanical activation increases, which was confirmed by experimental data. Fig., Literature 7.

Keywords: aerosol nanocatalysis mechanism, the kinetic equation

Глікін Марат Аронович - д.т.н., професор, завідувач кафедри технології органічних речовин, палива і полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Северодонецьк). maratglik@rambler.ru

Кудрявцев Сергій Олександрович - к.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин, палива і полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Северодонецьк). koodryavthev@mail.ru

Кашеев Александр Сергійович - інженер ПрАТ «Хімпроект» (м. Северодонецьк)

Рецензент: **Захаров І. І.** - д.х.н., доцент

Стаття подана 04.11.2013