

ЗАКОКСОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ: МЕХАНИЗМЫ, МОДЕЛИ, ВЛИЯНИЕ

© 2022 г. Н. М. Островский*

Euro Gas d.o.o., Senčanski put 75, Subotica, 24000 Serbia

**e-mail: n-ostr@yandex.ru*

Поступила в редакцию 21.07.2021 г.

После доработки 15.09.2021 г.

Принята к публикации 15.09.2021 г.

Настоящая работа имеет обзорный характер. Представлен механизм полислоного образования кокса на катализаторах различных типов и проанализированы возможные его варианты. Дан детальный вывод уравнений динамики накопления разных видов кокса и кинетики его дезактивирующего действия. Выведены обоснованные зависимости относительной активности катализатора от концентрации кокса. Представлены конкретные примеры таких зависимостей. Они подтверждают преимущества строгих моделей, основанных на механизме явления, по сравнению с формальным описанием экспериментов, не имеющим предсказательной силы.

Ключевые слова: катализаторы, дезактивация, кокс, механизм, кинетика

DOI: 10.31857/S0453881122010063

ВВЕДЕНИЕ

Проблема дезактивации катализаторов коксом всегда была ключевой для процессов нефтепереработки и нефтехимии, являющихся самыми многотоннажными в химической технологии. Это подтверждает множество публикаций, появившихся начиная с 50-х гг. XX в. Среди них особое место занимает монография Р.А. Буянова “Закоксование катализаторов” [1], в которой он не просто суммировал наиболее важные на начало 80-х гг. результаты. Уже в самой структуре монографии были обозначены важнейшие проблемы коксообразования, такие как:

- механизмы образования углеродных структур на катализаторе;
- состав, типы и морфология коксовых отложений;

Сокращения и обозначения: ТРО – температурно-программированное окисление; EM – электронная микроскопия; EELS – спектроскопия потерь энергии электронов; FTIR – Фурье инфракрасная спектроскопия; NMR – ядерный магнитный резонанс; AES – Ожэ электронная спектроскопия; XRD – дифракция рентгеновских лучей; XPS – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; EPR – электронный парамагнитный резонанс; CNT – углеродные нанотрубки; SWCNT – одностенные нанотрубки; MWCNT – многостенные нанотрубки; MCP – метилциклопентан; CH – циклогексан; *n*-C₆ – *n*-гексан; В – бензол; МТО – конверсия метанола в олефины.

– характер дезактивации катализатора при его закоксовании;

- кинетика процесса образования кокса;
- методы борьбы с дезактивацией катализаторов коксом.

Р.А. Буянов сформулировал два основных типа механизмов образования кокса:

- 1) механизм консекутивных реакций ненасыщенных поверхностных соединений;
- 2) механизм карбидного цикла для металлических катализаторов Fe, Co, Ni.

В качестве выводов монографии он определил основные направления исследований, которые должны были бы в будущем охватить следующие важные вопросы [1]:

- механизмы образования кокса на катализаторах разной природы и связь таких механизмов с каталитически активными компонентами катализаторов;
- механизмы формирования разных морфологических видов кокса и топография его отложений;
- природа отравляющего действия кокса на катализаторы;
- кинетика и оптимизация режимов работы катализаторов с учетом целевого процесса и процесса образования кокса.

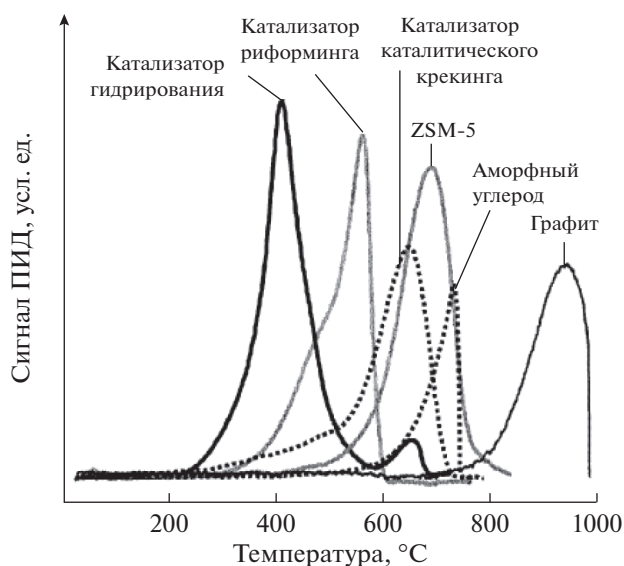


Рис. 1. Кривые ТРО некоторых закоксованных катализаторов [5].

Именно этим вопросам посвящена настоящая статья обзорного характера, представляющая некоторые результаты работ автора с сотрудниками в Омском филиале ИК СО РАН.

Прежде всего, проиллюстрируем характер и масштаб влияния коксообразования в некоторых промышленных процессах. Так, при каталитическом крекинге около 3–5% сырья (вакуумного газойля) превращается в кокс и сжигается во время регенерации катализатора. Только в США это составляет 15–18 млн тонн вакуумного газойля в год, что почти идентично мощности всех установок крекинга в России.

В процессе риформинга бензинов закоксование катализатора обуславливает проведение процесса при высоком давлении и в избытке водорода, т.е. в термодинамически неоптимальных условиях. По этой же причине в реакторы загружается 20–50-кратный запас катализатора, обеспечивающий межрегенерационный период 0.5–1 г. [2].

В процессе паровой конверсии метана образование углеродных нитей на металлических катализаторах до сих пор рассматривается как серьезная проблема из-за дезактивации катализатора и возможных повреждений стенок реактора. Повышенное коксообразование является, кроме того, основным препятствием для создания промышленного катализатора “сухого риформинга”, а также и катализаторов для топливных элементов [3].

Известно, что промышленное применение твердокислотных катализаторов алкилирования изобутана бутенами затруднено очень быстрой дезактивацией из-за образования на катализаторе высоконасыщенных продуктов олигомеризации [4].

Можно сказать, что формирование коксоподобных отложений на катализаторах становится ключевой проблемой современного катализа, главной целью которого является уже повышение не активности катализатора, а его стабильности и селективности. Именно поэтому для идентификации и характеристики углеродистых отложений используется множество методов [5], таких как ТРО, EM, EELS, FTIR, NMR, AES, XRD, XPS, EPR и др.

Исследования структуры кокса создают также основу для целенаправленного синтеза различных углеродных материалов (волокон, “луковиц”, нанопены, нанотрубок и т.п.) с помощью катализаторов. Таким образом, закоксование катализатора из явления, опасного для промышленного катализа, перерождается в нанотехнологию углеродных материалов.

СТРУКТУРА КОКСОВЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

Углеродистые отложения растут как дети, т.е. под влиянием “родителей” (катализатор и реакция) и “улицы” (температура, давление и концентрация).

Как правило, коксовые отложения различаются по химическому составу (соотношение Н/С); по молекулярной структуре (алифатические, ароматические, графитовые); по морфологии (2D-пятна, 3D-блоки, нити, трубки, оболочки); по локализации (на кристаллите металла, на носителе, внутри или снаружи кристаллитов цеолита). Разнообразие видов кокса проявляется, например, в кривых температурно-программируемого окисления (ТРО) закоксованных катализаторов (рис. 1).

С помощью этой информации можно получить общую формулу C_nH_x кокса (или Н/С) путем измерения общего количества H_2O и CO_2 , выделяющихся в ходе ТРО. Например, при изомеризации бутана на ферриерите [6] было обнаружено, что соотношение Н/С уменьшалось со временем и что в ходе анализа ТРО оно варьировалось от 4 при 300°C до 0 при 600°C.

При дегидрировании *n*-гептана “...в коксе, образованном на различных катализаторах Pt–Re, нанесенных на оксид алюминия, выявлена трехмерная укладка ароматических кольцевых структур размером менее 1 нм, которые могут в дальнейшем образовывать более крупные пористые частицы углерода по мере увеличения коксования” [7].

Никелевые и железные катализаторы хорошо известны своей способностью образовывать “усы” (или нитевидный углерод). В паровом риформинге бутана на катализаторах Ni/Al_2O_3 и Ni/MgO с использованием электронной микроскопии высокого разрешения были обнаружены три вида углеродных отложений: волокна, трубки

и оболочки [8]. Отложения, формирующиеся при низких температурах (ниже 500–600°C), состоят из волокон. При более высоких температурах (600–680°C) образуются трубки со слоями углерода, почти параллельными оси трубки. Слоистые оболочки возникали только на крупных металлических частицах размером около 100 нм.

Некоторые типы углеродных волокон, также известные как “нанотрубки”, были открыты еще в начале 50-х гг. Радушкевичем и Лукьяновичем [9, 10] и широко охарактеризованы в последние пятнадцать лет [10]. Нанотрубки имеют графитовые плоскости, параллельные поперечному сечению волокна, тогда как углеродные “усы” – графитовые плоскости, параллельные оси.

В истории углеродных нанотрубок (CNT) одностенные нанотрубки (SWCNT) следует отличать от многостенных (MWCNT) [10]. О формировании SWCNTS впервые было сообщено в 1993 г. [11, 12], но MWCNTS широко исследуются и используются в течение, по крайней мере, шестидесяти лет [10, 13].

МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ КОКСА

Классификация механизмов дезактивации катализаторов и, в частности, закоксования, а также их анализ подробно изложены в монографии Буянова [1], в ряде обзоров и книг [14, 15] и в многочисленных статьях. Рассмотрим кратко основные механизмы.

1. Механизм “консекутивной схемы”

Механизм предполагает постепенное укрупнение коксовых отложений за счет последовательного присоединения предшественников кокса, которыми являются ненасыщенные углеводороды. Примерами могут служить коксообразование по реакции типа Дильса–Альдера или образование олигомеров, рассмотренные в нескольких обзорах в сборнике [14], для процессов на катализаторах кислотного типа. Этот механизм чаще других используется для интерпретации экспериментов и наиболее вероятен в низкотемпературных процессах (<300°C), где продукты уплотнения имеют полимерное строение. При средних температурах (300–600°C) “консекутивная схема”, по мнению Буянова [16], реализуется на оксидных катализаторах.

2. Механизм “карбидного цикла”

Механизм характерен для металлов подгруппы железа и их оксидов и отличается разнообразием дезактивирующего действия [1, 16]. Образующиеся карбидные структуры иногда сами могут быть активными центрами [17, 18]. Значительная часть центров в результате распада карбидов снова воз-

вращается в исходное активное состояние, что и обуславливает циклический характер механизма [1, 19]. В результате карбидного цикла формируется преимущественно графитоподобный кокс разнообразной формы и структуры [20–22], что существенно влияет на зависимость активности катализаторов от его концентрации.

3. Механизм “компенсированного распада”

Механизм предложен для металлов платиновой группы [23], но до сих пор он изучен недостаточно. Образование кокса здесь проходит через “ряд промежуточных полуразрушенных форм углеводорода” вплоть до углерода, способного внедряться в приповерхностный слой металла или графитизироваться. Слабое растворение углерода в Pt обнаружено и в других работах [24]. Оно происходит при высоких температурах, а после охлаждения углерод выходит на поверхность. Если для Ni и Fe характерна диффузия углерода внутрь кристаллитов металлов, то на Pt наблюдается диффузия углерода [25] и его предшествующая [26] по поверхности. Энергия активации поверхностной диффузии составляет 25–35 ккал/моль [25], что сопоставимо с обычными энергиями активации для многих процессов превращения углеводородов. Существенная особенность углеродных образований на платине – то, что они входят в структуру активных центров некоторых реакций [26]. Другими словами, углерод участвует в формировании активных центров под действием реагирующей смеси.

ПРОСТЕЙШИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Коксообразование – это типичный нестационарный процесс. Поэтому естественной его моделью является дифференциальное уравнение динамики накопления количества или концентрации кокса на катализаторе (C):

$$\frac{dC}{dt} = f_c(\bar{y}, T, C), \quad (1)$$

где \bar{y} – вектор мольных долей реагирующих веществ, T – температура, t – время.

Тем не менее, для катализа важна не столько концентрация кокса на катализаторе, сколько его локализация на активных центрах. Поэтому необходимо еще и уравнение динамики активности катализатора (a), т.е. уравнение кинетики дезактивации:

$$\frac{da}{dt} = f_a(\bar{y}, T, a), \quad a(t) = \frac{r(t)}{r^0}, \quad (2)$$

где a – отношение текущей r и начальной r^0 (на свежем катализаторе) скоростей реакции.

Комбинацией (1) и (2) получаем связь активности с концентрацией кокса:

$$\frac{da}{dC} = \frac{f_a(\bar{y}, T, a)}{f_c(\bar{y}, T, C)} = f_{ac}(\bar{y}, T, a, C). \quad (3)$$

Из (3) легко получаются линейная и экспоненциальная зависимости активности катализатора от концентрации кокса, предложенные в [27] и широко используемые в инженерных расчетах:

$$a = 1 - \gamma C, \quad a = \exp(-\gamma C), \quad (4)$$

где $\gamma = k_d/k_c$ – отношение констант скоростей дезактивации и коксообразования.

Линейная зависимость получается при нулевых порядках скоростей по a и по C :

$$da/dt = -k_d, \quad dC/dt = k_c, \quad da/dC = -\gamma. \quad (5)$$

Экспоненциальная зависимость соответствует первому порядку по a и нулевому по C :

$$da/dt = -k_d a, \quad dC/dt = k_c, \quad da/dC = -\gamma a. \quad (6)$$

Из (5) и (6) следует, что оба уравнения (4) формально соответствуют росту концентрации кокса независимо от уровня активности катализатора, в то время как активность падает с ростом C . При этом кокс откладывается либо монослойно, либо “лавинообразно”, т.е. сразу толстым слоем [28].

Несмотря на простоту, формулы (4) часто используются при обработке экспериментов, так как испытания (особенно промышленные) проводятся в узком интервале активности, и не допускается ее падение ниже 60–70% от начальной.

МОДЕЛИ СТАДИЙНЫХ МЕХАНИЗМОВ

Уравнения кинетики дезактивации

Для современного уровня знаний о механизмах катализа и коксообразования недостаточны упрощенные зависимости (4). Все чаще для исследований (и даже для практики) требуются более детальные, чем (5) и (6), уравнения общего вида (1) и (2). Понятно, что они должны выво-

диться на основе стадийных механизмов как основных реакций, так и образования кокса.

Для описания кинетики дезактивации (2) широко используются феноменологические уравнения степенного типа, предложенные в [30] и [31]:

$$\frac{da}{dt} = -k_d y_i^m a^h, \quad \frac{da}{dt} = -f_y(y_i, T) a^d, \quad (7)$$

$$d = 1 + \frac{h-1}{m},$$

где m, h – числа активных центров, участвующих в лимитирующих стадиях реакции и дезактивации; $f_y(y_i, T)$ – функция, отражающая влияние реакции.

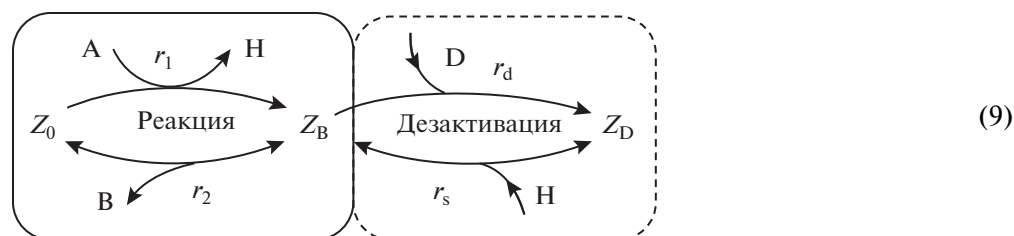
Строгий метод вывода уравнений типа (2) на основе стадийных механизмов реакций и дезактивации, основанный на принципе квазистационарности, предложен в [32, 33], а также детально описан в [2] с многочисленными примерами. В случае линейных механизмов (где скорость любой стадии r_n линейна относительно покрытия Θ_n , т.е. $r_n = k_n y_i \Theta_n$) выведено универсальное уравнение кинетики дезактивации [33]:

$$\frac{da}{dt} = -r^0 \frac{w_d}{w_j} a + w_s(1 - a), \quad a = \frac{r}{r^0}, \quad (8)$$

где $w_n = r_n/\Theta_n = k_n y_i$ – вес стадии, т.е. ее скорость при покрытии $\Theta_n = 1$; w_j – вес стадии, в которой расходуется дезактивирующий интермедиат; w_d, w_s – веса стадий дезактивации и саморегенерации.

Стадия саморегенерации присутствует в большинстве процессов, сопровождающихся коксообразованием. Она предусматривает частичную регенерацию заблокированных центров компонентами самой реакционной среды. Обычно это водород (в процессах гидрирования, изомеризации, риформинга бензинов, гидрокрекинга, гидроочистки) или водяной пар (в паровой конверсии метана, дегидрирования олефинов и т.п.). Именно с целью саморегенерации H_2 и H_2O присутствуют как правило в избытке.

Проиллюстрируем вывод уравнения (8) на примере простого двухстадийного механизма:



Здесь А – исходное вещество; В – продукт; Н – водород; D – дезактивирующая примесь, Z –

промежуточные соединения на поверхности катализатора.

Скорости стадий: $r_1 = k_1 y_A \Theta_0$; $r_2 = k_2 y_B \Theta_0 - k_{-2} \Theta_B$;
 $r_d = k_d y_D \Theta_B$; $r_s = k_s y_H \Theta_D$.

Веса стадий: $w_1 = k_1 y_A$; $w_2 = k_2 y_B$; $w_{-2} = k_{-2}$; $w_d = k_d y_D$;
 $w_s = k_s y_H$.

Согласно принципа квазистационарности скорости реакции намного больше скорости дезактивации. Поэтому реакция всегда успевает подстроиться под изменения, вызванные дезактивацией. Следствием этого являются соотношения:

$$\begin{aligned} \text{при } t = 0: \Theta_0^o + \Theta_B^o &= 1, \\ \text{при } t > 0: \Theta_0 + \Theta_B &= 1 - \Theta_D \end{aligned} \quad (10a)$$

и

$$\Theta_0 = \Theta_0^o (1 - \Theta_D), \quad \Theta_B = \Theta_B^o (1 - \Theta_D). \quad (10b)$$

Если 1-я стадия лимитирующая, то 2-я быстрая и обратимая, а, значит, равновесная. Тогда $r_2 \rightarrow 0$, откуда $\Theta_B = b_B y_B \Theta_0$, где $b_B = k_2/k_{-2}$ – константа адсорбционного равновесия.

Вследствие баланса (10a) $\Theta_0^o + b_B y_B \Theta_0^o = 1$; $\Theta_0 + b_B y_B \Theta_0 = 1 - \Theta_D$, поэтому:

$$\Theta_0^o = \frac{1}{1 + b_B y_B}, \quad \Theta_B^o = \frac{b_B y_B}{1 + b_B y_B}. \quad (11)$$

Общая скорость реакции равна скорости лимитирующей стадии $r = r_1 = k_1 y_A \Theta_0$, тогда вследствие (10b):

$$r^o = k_1 y_A \frac{1}{1 + b_B y_B}, \quad r = k_1 y_A \frac{1}{1 + b_B y_B} (1 - \Theta_D). \quad (12)$$

Поэтому отношение текущей и начальной скоростей реакции (равное активности) пропорционально доле активных центров, что справедливо для линейных механизмов:

$$a = \frac{r}{r^o} = 1 - \Theta_D, \quad da = -d\Theta_D. \quad (13)$$

Соответствующее уравнение для Θ_D запишем на основе схемы механизма (9):

$$\frac{d\Theta_D}{dt} = w_d \Theta_B - w_s \Theta_D = w_d \Theta_B^o (1 - \Theta_D) - w_s \Theta_D. \quad (14)$$

Используя (13), получим уравнение для активности:

$$\frac{da}{dt} = -w_d \Theta_B^o a + w_s (1 - a). \quad (15)$$

Выразим Θ_B^o через r^o , используя (11) и (12). Легко видеть, что после подстановки Θ_B^o в уравнение (15) оно будет соответствовать уравнению (8), в котором $w_j = w_1/b_B y_B$:

$$\frac{da}{dt} = -k_d y_D \frac{b_B y_B}{1 + b_B y_B} a + k_s y_H (1 - a). \quad (16)$$

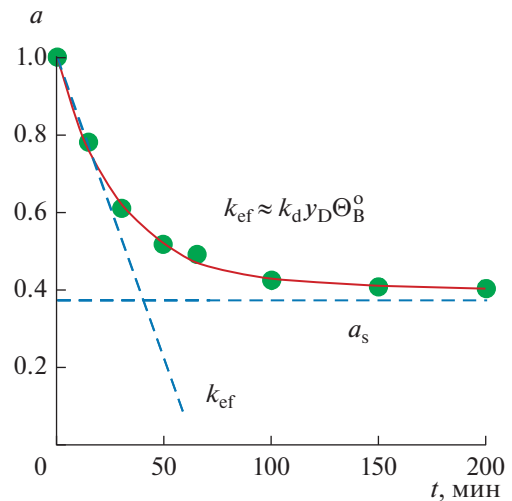


Рис. 2. Пример обработки эксперимента.

Наличие саморегенерации обеспечивает падение активности не до нуля, а до некоторого установившегося значения a_s при $t \rightarrow t_s$, когда скорости r_d и r_s сравниваются: $k_d y_D \Theta_B = k_s y_H \Theta_D$.

Тогда, при $t \rightarrow t_s$, правые части уравнений (15) и (16) становятся равными нулю:

$$w_d \Theta_B^o a_s = w_s (1 - a_s),$$

откуда

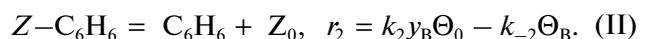
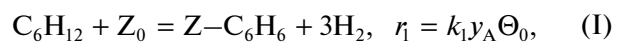
$$w_s = w_d \Theta_B^o \frac{a_s}{1 - a_s}.$$

Если теперь подставить w_s в (15), то получим уравнение дезактивации в виде:

$$\frac{da}{dt} = -w_d \Theta_B^o \frac{a - a_s}{1 - a_s} = -k_d y_D \frac{b_B y_B}{1 + b_B y_B} \frac{a - a_s}{1 - a_s}. \quad (17)$$

В такой форме уравнение становится удобнее для обработки экспериментов, так как a_s более наглядный параметр, чем w_s , потому что является асимптотой на графике $a = f(t)$, рис. 2.

Механизм (9) применим для реакций дегидрирования, например, для дегидрирования циклогексана в бензол. Эта реакция широко используется как модельная для изучения различных катализаторов риформинга бензинов Pt/ γ -Al₂O₃ или Pt–Re/ γ -Al₂O₃, Pt–Sn/ γ -Al₂O₃ [34–36]:



В типичных условиях протекания этой реакции, т.е. при температуре 300–350°C и разбавлении сырья водородом 3–5 моль/моль, дезактивация катализатора практически не наблюдается. Она становится заметной либо при замене большей части водорода на инертный газ, либо при

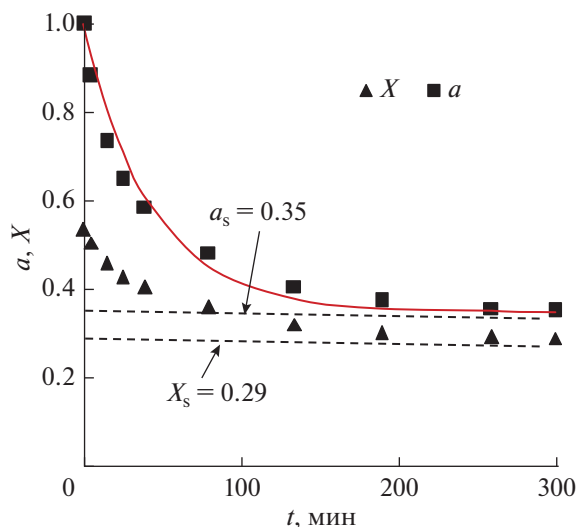


Рис. 3. Деактивация катализатора Pt/Al₂O₃ в реакции дегидрирования циклогексана [2]. Точки – эксперимент, сплошная линия – расчет по уравнению (22).

добавлении в сырье других углеводородов, таких как метилциклопентан (МСП), парафины или олефины. Последнее соответствует процессу риформинга бензинов, состоящих, в основном, из парафинов и нафтенов. Кроме того, деактивацию исследуют при повышенной температуре 350–380°C.

Так, например, в [37, 38] использовали смесь состава: циклогексан (СН) – 65%, метилциклопентан (МСП) – 25%, *n*-гексан (*n*-С6) – 7.5%, бензол (В) – 2.5%, Н₂/сырье = 5 моль/моль. Испытания проводили в проточном безградиентном реакторе, при температуре 360°C. В этих условиях влияние обратной реакции, а также адсорбционного равновесия, незначительно [36]. Поэтому уравнение скорости реакции (12) сводится к уравнению первого порядка:

$$r^0 \approx k_1 y_A, \quad r = r^0 (1 - \Theta_D) \approx k_1 y_A a, \quad (18)$$

а уравнение деактивации (17) приобретает вид:

$$\frac{da}{dt} = -k_d y_D \frac{a - a_s}{1 - a_s}. \quad (19)$$

Наконец, уравнение материального баланса в лабораторном безградиентном реакторе дает возможность выразить активность катализатора через измеряемые концентрации:

$$y_A - y_A^0 = -\tau k_1 y_A a, \quad \frac{y_A^0 - y_A}{y_A^0} = \tau k_1 \frac{y_A}{y_A^0} a, \quad (20)$$

$$X = \tau k_1 (1 - X) a,$$

где y_A – концентрация циклогексана; X – степень превращения; τ – время контакта.

На свежем катализаторе, т.е. при $t = 0$: $a = 1$, $X = X^0$ и, следовательно:

$$\frac{X^0}{1 - X^0} = \tau k_1, \quad a = \frac{1 - X^0}{X^0} \frac{X}{1 - X}, \quad (21)$$

$$a_s = \frac{1 - X^0}{X^0} \frac{X_s}{1 - X_s}.$$

Формулы (21) позволяют преобразовать экспериментальную зависимость изменения конверсии во времени $X(t)$ в экспериментальную зависимость изменения активности во времени $a(t)$, рис. 3.

Концентрация метилциклопентана практически не менялась в ходе опыта $y_D = 25 \pm 2\%$ [37, 38],

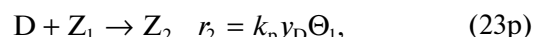
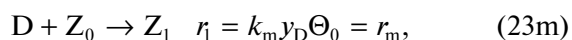
поэтому в (19) $k_d y_D \approx \text{const} = k_d^*$, а уравнение (19) решается аналитически:

$$a(t) = a_s + (1 - a_s) \exp \left\{ -\frac{k_d^*}{1 - a_s} t \right\}. \quad (22)$$

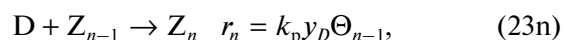
Для большинства промышленных процессов уравнения материального баланса и кинетики деактивации не сводятся к простым уравнениям типа (19) и (20). Тем не менее, ряд типичных моделей (включая и нелинейные) для реакторов идеального смешения и идеального вытеснения выведены в [2, 39] и продемонстрировано их применение.

Уравнения кинетики коксообразования

Рассмотрим модель полислоистого образования кокса [2, 28], которая может быть применена как для консекутивной схемы, так и для механизма компенсированного распада. Она состоит из скоростей стадий, соответствующих скоростям роста (расширения) слоев кокса:



.....



где r_m – скорость образования первого слоя (монослоя) кокса; r_n – скорости образования всех последующих слоев; y_D – концентрация углеводорода – источника кокса; k_m и k_p – константы скоростей моно- и полислоистого отложения.

Для наглядности представим механизм (23) в виде схемы образования и расширения слоев, рис. 4.

Очевидно, что доли активной и закоксованной поверхностей выражаются формулами:

$$\Theta_0 = 1 - \Theta_D, \quad \Theta_D = \sum_{n=1}^N \Theta_n. \quad (24)$$

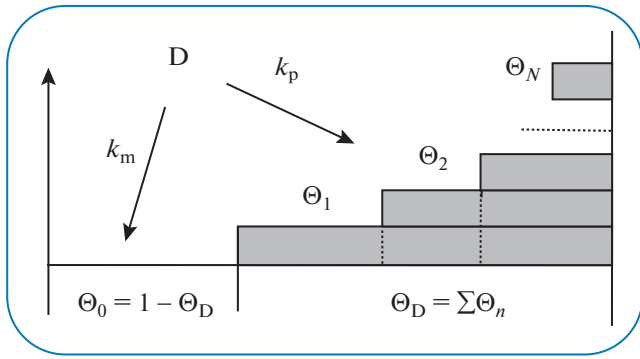


Рис. 4. Схема полислоного коксообразования [28].

Общая скорость накопления кокса складывается из скорости образования “монослоя” и суммы скоростей отложения кокса на последующих слоях:

$$\frac{1}{\xi} \frac{dC_c}{dt} = k_m y_D \Theta_0 + k_p y_D \sum_{n=2}^N \Theta_{n-1}, \quad (25)$$

где C_c – концентрация кокса на катализаторе (г/г); ξ – количество кокса, образующееся из 1 моля углеводорода, или его коксогенная способность (г/моль).

С учетом (24) уравнение (25) принимает вид:

$$\frac{1}{\xi} \frac{dC_c}{dt} = k_m y_D (1 - \Theta_D) + k_p y_D (\Theta_D - \Theta_N). \quad (26)$$

Изменение активности катализатора $a = 1 - \Theta_D$ вызывается образованием только первого слоя, а остальные влияют лишь на концентрацию кокса. Поэтому уравнение для Θ_D запишется как:

$$\begin{aligned} \frac{C_m}{\xi} \frac{d\Theta_D}{dt} &= k_m y_D (1 - \Theta_D), \text{ или} \\ \frac{C_m}{\xi} \frac{da}{dt} &= -k_m y_D a, \end{aligned} \quad (27)$$

где C_m – емкость монослоя, т.е. максимальная концентрация кокса при монослойном его образовании (г/г). Будем считать, что емкость остальных слоев такая же. Тогда $C_{max} = N C_m$.

Из сравнения уравнений (19) и (27) следует, что $k_d = \xi k_m / C_m$. Связь активности катализатора с концентрацией кокса можно получить при совместном решении уравнений (26) и (27). Этому мешает входящее в (26) Θ_N – доля поверхности, занятой N слоями кокса. Простейший способ обойти эту проблему заключается в предположении, что последнего слоя не существует, $\Theta_N = 0$. Это кажется не совсем физичным, но вполне реально при конечном времени работы катализатора. На практике процесс обычно останавливают, если активность снизилась больше чем на 50%.

Поделив (26) на (27), имеем:

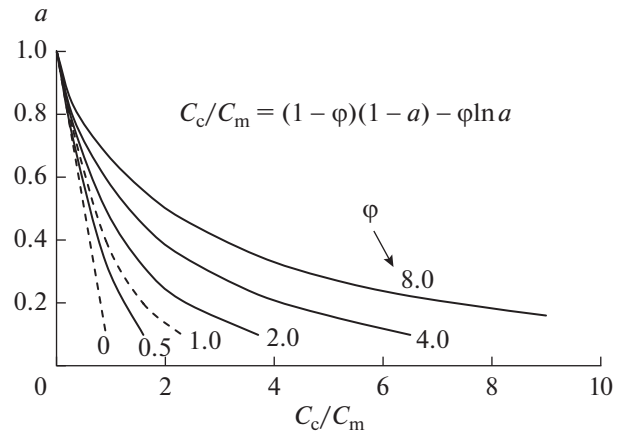


Рис. 5. Графики решений уравнения (29) при различных значениях ϕ [28].

$$\begin{aligned} \frac{1}{C_m} \frac{dC_c}{d\Theta_D} &= 1 + \frac{k_p}{k_m} \frac{\Theta_D}{1 - \Theta_D}, \text{ или} \\ -\frac{1}{C_m} \frac{dC_c}{da} &= 1 + \frac{k_p}{k_m} \frac{1 - a}{a}. \end{aligned} \quad (28)$$

После интегрирования получаем уравнение, связывающее активность с концентрацией кокса в предположении бесконечного его накопления:

$$\frac{C_c}{C_m} = (1 - \phi)(1 - a) - \phi \ln a, \text{ где } \phi = \frac{k_p}{k_m}. \quad (29)$$

Вывод и анализ уравнения (29) опубликованы в [2, 28], а графики представлены на рис. 5. Пример его использования для описания экспериментальных данных приведен на рис. 6.

Варианты уравнения (29) выведены также и для нелинейных механизмов как основной реакции, так и (или) дезактивации [28].

Уравнение (29) включает в себя как частные случаи линейную и экспоненциальную зависимости (4). Если на закоксованной поверхности кокс образуется незначительно, т.е. $k_p \rightarrow 0$, то $\phi \rightarrow 0$, и получаем линейную зависимость $C_c/C_m = 1 - a$ или $a = 1 - C_c/C_m$. Экспоненциальная зависимость получается при равенстве констант скоростей монослойного и полислоного образования кокса $k_p = k_m$, т.е. $\phi \rightarrow 1$. Тогда из (29) получаем $a = \exp(-C_c/C_m)$.

Другой способ решения уравнения (26) состоит в замене максимального количества слоев N на максимальную концентрацию кокса C_{max} , которая доступна для измерения. Для этого в уравнении (25) предполагаем, что Θ_{n-1} пропорционально $(C_m - C_n)/C_m$.

Путем дополнительных преобразований, представленных в [28], приходим к уравнению:

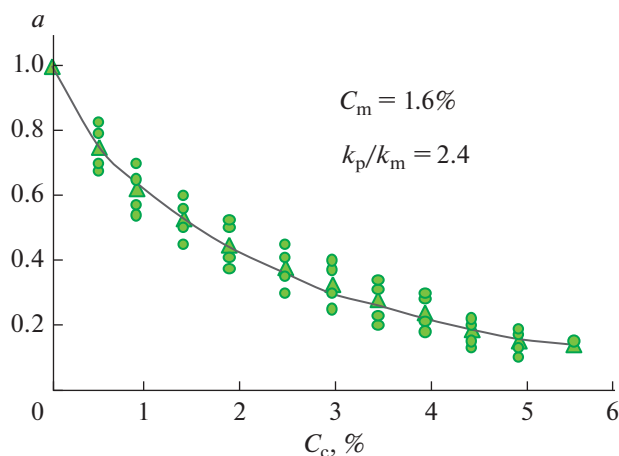


Рис. 6. Дезактивация катализатора $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ в реакции дегидрирования бутена-1. Точки – реконструкция эксперимента из [40], сплошная линия – расчет по уравнению (29).

$$\frac{1}{\xi} \frac{dC_c}{dt} = (k_m y_D - k_p y_D)(1 - \Theta_D) + k_p y_D (C_{\max} - C_c)/C_m. \quad (30)$$

Поделив (30) на (27) получаем:

$$-\frac{1}{C_m} \frac{dC_c}{da} = \left(1 - \frac{k_p}{k_m}\right) C_m + \frac{k_p}{k_m} \frac{C_{\max} - C_c}{a}. \quad (31)$$

После интегрирования и некоторых преобразований получаем уравнение, связывающее активность с концентрацией кокса с учетом максимального его накопления:

$$\frac{C_c}{C_{\max}} = 1 - \frac{C_m}{C_{\max}} a - \left(1 - \frac{C_m}{C_{\max}}\right) a^\varphi, \text{ где } \varphi = \frac{k_p}{k_m}. \quad (32)$$

Его можно представить и в другом виде, удобным для сопоставления с уравнением (29):

$$\frac{C_c}{C_m} = \frac{C_{\max}}{C_m} - a - \left(\frac{C_{\max}}{C_m} - 1\right) a^\varphi. \quad (33)$$

Кроме того, соотношение $C_{\max}/C_m = N$, т.е. равно числу слоев кокса, следовательно:

$$C_c/C_m = N - a - (N - 1) a^\varphi. \quad (34)$$

Графики зависимостей, описываемых уравнением (33), представлены на рис. 7.

Видно, что здесь предельными случаями являются две линейные зависимости:

– при $\varphi = 0$, из (33): $a = 1 - C_c/C_m$;

– при $\varphi = 1$, из (32): $a = 1 - C_c/C_{\max}$.

Линия $\varphi = 1$ делит область рис. 7 на две принципиально различные зоны. В первой зоне (при $\varphi < 1$) падение активности замедляется с ростом концентрации кокса, что характерно и для моде-

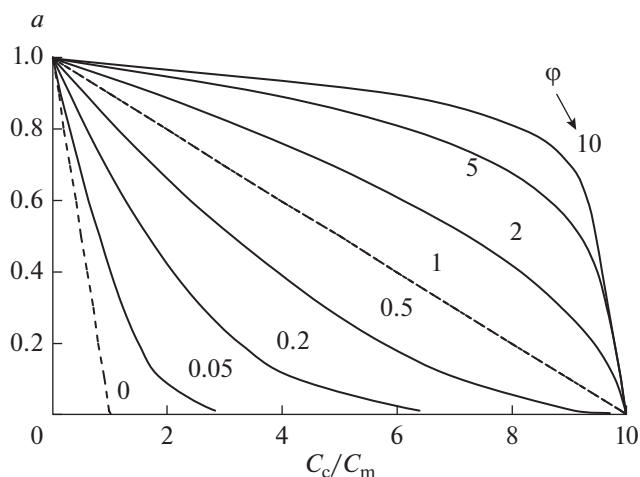


Рис. 7. Графики зависимостей уравнения (33) при различных значениях φ [28].

ли (29), рис. 5. Такие зависимости преобладают в большинстве реальных процессов.

В другой зоне (при $\varphi > 1$), наоборот, с ростом концентрации кокса дезактивация ускоряется. Это происходит потому, что с приближением C_c к C_{\max} снижается не только доля активной поверхности, но и ее доступность, причем тем быстрее, чем больше φ . Экспериментальных наблюдений таких зависимостей очень мало и они ограничиваются цеолитными катализаторами.

Примером может служить конверсия метанола в олефины (процесс МТО), на катализаторе SAPO-34 [41]. Эксперимент проводили в реакторе ТЕОМ (tapered element oscillating microbalance), который формально можно считать проточным безградиентным реактором, так как навеска катализатора была 5 мг, а весовая удельная скорость сырья WHSV составляла 385 ч^{-1} [41]. Результаты опытов в виде зависимости конверсии метанола X от концентрации кокса C_c представлены на рис. 8 вместе с результатами расчета по уравнению (33). Так как уравнение (33) выведено для активности a , а экспериментально измерялась конверсия X , то выполнялся пересчет a в X по формулам (21), справедливым для проточного безградиентного реактора. X^0 в (21) соответствует начальной точке $C_c = 0$.

Уравнения (29) и (32), (33), а также их комбинации применялись для описания влияния кокса на оксидных [28] и нанесенных металлических катализаторах [29] и на некоторых цеолитах [42].

КОМПЛЕКСНАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ
НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Закоксование нанесенных металлических катализаторов имеет ряд специфических особенностей, влияющих на кинетику их дезактивации и зависимость активности катализатора от концентрации кокса. Это наиболее ярко проявляется в низкопроцентных металлических катализаторах, используемых в риформинге бензинов (Pt, Pt-Re, Pt-Sn на Al₂O₃), дегидрировании легких парафинов (Pt-Sn на Al₂O₃), селективном гидрировании алкинов (Pd-Cu, Pd-Au на Al₂O₃), изомеризации парафинов (Pt-Cl на Al₂O₃ и цеолитах).

Имеется множество работ (обзоров и статей), в которых анализируются особенности дезактивации коксом таких катализаторов. Отметим только некоторые, касающиеся механизмов отравляющего воздействия кокса [43, 44], типов коксовых структур, таких как “полиены” [45], “полиарены” [46], графитоподобный кокс [44, 47]. Они отличаются не только структурой, но и характером дезактивирующего действия.

“Полимерный” кокс легко удаляется водородом и поэтому назван в [44] “обратимым”, а графитоподобный – “необратимым”. Это свойство “обратимого” кокса делает возможной частичную саморегенерацию катализатора водородом, обеспечивая длительную его работу в процессах риформинга, изомеризации, гидрирования и дегидрирования [46, 48, 49]. Важной является информация о том, что кокс на платине составляет <1 вес. %, образуется в первый час работы катализатора и далее его количество не увеличивается [44, 48]. В то же время общая концентрация кокса на катализаторе растет, достигая 20–30 вес. % к концу межрегенерационного периода [44, 48]. Ясно, что это происходит за счет отложения кокса на носителе. Подобный механизм “поведения” кокса описан также в [23, 47] под названием механизма компенсированного распада, а также в [43] под названием механизма миграции. Авторы [44] предложили математическую модель накопления “обратимого” и “необратимого” кокса, однако без учета состава реагирующей смеси, кокса на носителе и природы образования графитизированного кокса.

Схема и соответствующая модель, учитывающая эти особенности, предложены в [2, 29].

Здесь Θ_i – доли поверхности: свободной – Θ_0 ; занятой полимерным коксом – Θ_p ; занятой графитизированным коксом – Θ_g ; занятой коксом на носителе – Θ_z ; k_i – константы скоростей образования кокса; y_D , y_H – мольные доли коксообразующего вещества и водорода.

Общая концентрация кокса C_c равна сумме концентраций $C_c = C_p + C_g + C_z$, для каждой из ко-

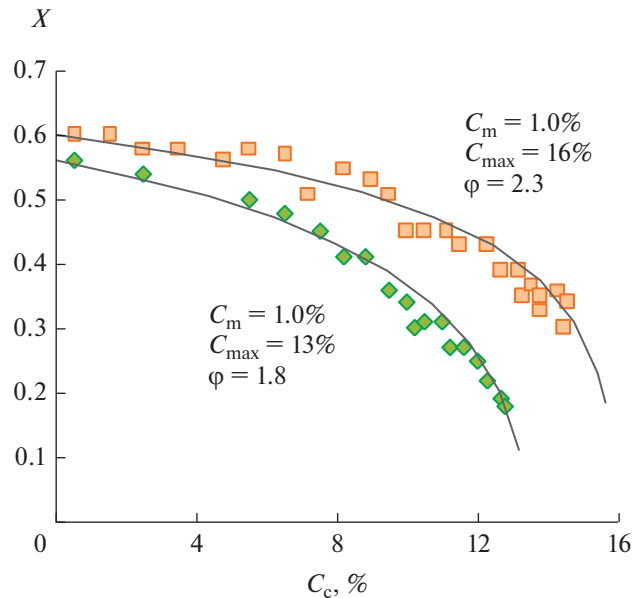


Рис. 8. Дезактивация катализатора SAPO-34 в реакции конверсии метанола в олефины. Размер кристаллитов катализатора: (■) – 0.25 мкм; (◆) – 2.5 мкм. Точки – реконструкция эксперимента из [41], сплошные линии – расчет по уравнениям (21), (33).

торых, в соответствии со схемой (рис. 9) и аналогично (25) и (26), можем записать:

$$\frac{1}{\xi_p} \frac{dC_p}{dt} = k_p y_D (1 - \Theta_p - \Theta_g) - k_s y_H \Theta_p - k_g \Theta_p, \quad (35)$$

$$\frac{1}{\xi_g} \frac{dC_g}{dt} = k_g \Theta_p, \quad (36)$$

$$\frac{1}{\xi_z} \frac{dC_z}{dt} = k_z y_D (1 - \Theta_z). \quad (37)$$

Для вывода уравнений, связывающих концентрацию кокса и доли активной поверхности Θ_0 , необходимо учесть три важные особенности рассматриваемой схемы, рис. 9:

- 1) кокс на носителе образуется независимо, если нет миграции прекурсоров с металла;
- 2) стадии схемы (рис. 9) имеют различные характеристические времена;
- 3) стадия графитизации влияет на количество полимерного (“обратимого”) кокса на металле, но не влияет на долю активной поверхности Θ_0 , т.е. на активность.

Прежде всего, из рис. 9 ясно, что активность a пропорциональна $\Theta_0 = 1 - \Theta_p - \Theta_g$. На этапе $t < t_s$ медленным процессом графитизации можно пренебречь, тогда правая часть уравнения для C_p (35)

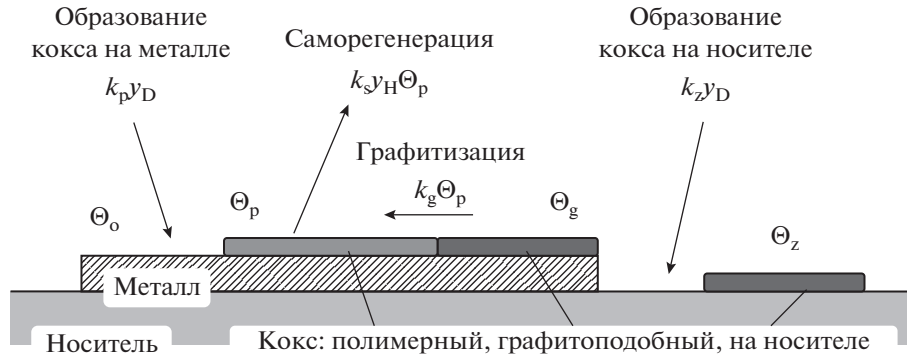


Рис. 9. Схема коксообразования на нанесенных катализаторах [29].

формально соответствует правой части уравнения для Θ_o :

$$-\frac{C_m}{\xi_p} \frac{d\Theta_o}{dt} = k_p y_D (1 - \Theta_p - \Theta_g) - k_s y_H \Theta_p. \quad (38)$$

Так как $a = \Theta_o$ и $da = d\Theta_o$, то поделив (35) на (38) получаем $dC_p/da = -C_m$ и, следовательно,

$$a = 1 - C_p/C_m, \text{ при } t < t_s. \quad (39)$$

При этом уравнение для активности аналогично (19):

$$\frac{C_m}{\xi_p} \frac{da}{dt} = -k_p y_D \frac{a - a_s}{1 - a_s}, \quad a_s = k_s y_H / (k_p y_D + k_s y_H). \quad (40)$$

После установления равновесия между образованием “обратимого” кокса и саморегенерацией, т.е. при $t > t_s$, активность медленно меняется за счет графитизации $d\Theta_g = -d\Theta_p$, которая смещает это равновесие. Так как при этом $a_s = 1 - \Theta_{ps}$, $a = a_s - \Theta_g$ и $da = -d\Theta_g$, то

$$\frac{C_m}{\xi_g} \frac{da}{dt} = -k_g a \text{ при } t \geq t_s. \quad (41)$$

Концентрация кокса C_c при этом растет за счет его образования на носителе $dC_c \approx dC_z$, т.е. согласно уравнению (37), в котором Θ_z можно выразить как $\Theta_z = C_c/C_{max}$:

$$\frac{1}{\xi_z} \frac{dC_c}{dt} \approx k_z y_D (1 - C_c/C_{max}). \quad (42)$$

Поделив (42) на (41) и проинтегрировав, получаем для небольших концентраций (1–10%):

$$a = a_s \exp\left(-\frac{C_c - C_s}{C_m} \varphi_1\right), \quad \varphi_1 = \frac{\xi_g k_g}{\xi_z k_z y_D}. \quad (43)$$

Рассмотрим, наконец, уравнения динамики накопления кокса (35)–(37). Они не обязательны для описания дезактивации катализатора, для этого достаточны уравнения (16)–(21), (40), (41). Тем не менее, описания кривых накопления кок-

са во времени служат дополнительной проверкой обоснованности предполагаемых механизмов дезактивации. Для этого правые части уравнений (35)–(37) необходимо выразить не через покрытия Θ_i , а через концентрации кокса C_i .

Простейший пример – уравнение (42) на интервале $t \geq t_s$, решение которого имеет вид:

$$C_c = C_{max} (1 - e^{-\gamma t}), \quad \gamma = \xi_z k_z y_D / C_{max}. \quad (44)$$

Решение уравнений для “полимерного кокса” (C_p) и суммарного его содержания (C_c) значительно облегчается если воспользоваться той особенностью, что первые два слагаемых в уравнении (35) равны правой части уравнения (40), см. [2]:

$$k_p y_D (1 - \Theta_p - \Theta_g) - k_s y_H \Theta_p = k_p y_D \frac{a - a_s}{1 - a_s}.$$

Тогда уравнения для (C_p) и (C_c) приобретают вид:

$$\frac{dC_p}{dt} = \xi_p k_p y_D \frac{a - a_s}{1 - a_s} - \xi_g k_g \Theta_p, \quad (45)$$

$$\frac{dC_c}{dt} = \xi_p k_p y_D \frac{a - a_s}{1 - a_s} + \xi_z k_z y_D (1 - \Theta_z). \quad (46)$$

Воспользуемся решением уравнения (40) в следующей форме:

$$\frac{a - a_s}{1 - a_s} = e^{-\beta t}, \quad \beta = \xi_p k_p y_D / C_m. \quad (47)$$

Выразим также Θ_p и Θ_z через концентрации кокса $\Theta_p = C_p/C_m$, $\Theta_z = C_c/C_{max}$.

С учетом этих преобразований уравнения (45) и (46) принимают вид:

$$\frac{dC_p}{dt} = \xi_p k_p y_D e^{-\beta t} - \xi_g k_g \frac{C_p}{C_m}, \quad (48)$$

$$\frac{dC_c}{dt} = \xi_p k_p y_D e^{-\beta t} + \xi_z k_z y_D \left(1 - \frac{C_c}{C_{max}}\right). \quad (49)$$

Они решаются аналитически, в результате чего мы получаем уравнения динамики накопления “полимерного” (C_p) и общего кокса (C_c), которые выведены в [2, 29]:

$$C_p = \frac{C_s}{1 - \alpha/\beta} (e^{-\alpha t} - e^{-\beta t}), \quad \alpha = \xi_p k_g / C_m, \quad (50)$$

$$C_c = \frac{C_m}{1 - \gamma/\beta} (e^{-\gamma t} - e^{-\beta t}) + \gamma C_{\max} (1 - e^{-\gamma t}), \quad (51)$$

$$\gamma = \xi_z k_z y_D / C_{\max}.$$

Здесь C_s соответствует a_s , а параметры α , β и γ пропорциональны скоростям графитизации ($\alpha \sim k_g$), отложения кокса на металле ($\beta \sim k_p y_D$) и на носителе ($\gamma \sim k_z y_D$).

Для обоснования применимости предложенных уравнений желательно использовать эксперименты, в которых измерены одновременно отдельные виды кокса. Такие работы очень редкие. Здесь использованы эксперименты, опубликованные в [44], где определяли абсолютный привес кокса (мг). Поэтому данные реконструированы в измененных координатах весовых концентраций, рис. 10. Из рисунка видно, что модель (35)–(37) в виде конечных уравнений (50), (51) качественно и количественно описывает эксперимент.

Модель также позволяет связать концентрации различных видов кокса с активностью катализатора в отношении реакций, протекающих как на металле, так и на носителе.

ВАРИАНТ МОДЕЛИ ДЛЯ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Закоксование цеолитных катализаторов также имеет ряд специфических особенностей. Прежде всего, установлена тесная взаимосвязь скорости образования и удаления углеродистых отложений со структурой и размерами каналов цеолитов [50]. Особенно наглядно это было показано в реакции конверсии метанола на ZSM-5, оффретите и мордените [50].

Комплексное исследование природы коксовых отложений в цеолитах, их структуры и закономерностей формирования выполнены группой авторов [51–53]. Они установили, что в цеолитах нет специфических центров коксообразования, однако модуль цеолита оказывает влияние на структуру кокса. Доказана решающая роль внешней поверхности кристалла цеолита в коксообразовании, найдены условия формирования кокса внутри каналов и установлена необычная структура углеродистых отложений.

Эти работы не были направлены на создание моделей дезактивации, однако в них получены важные соотношения. Так, установлено, что ско-

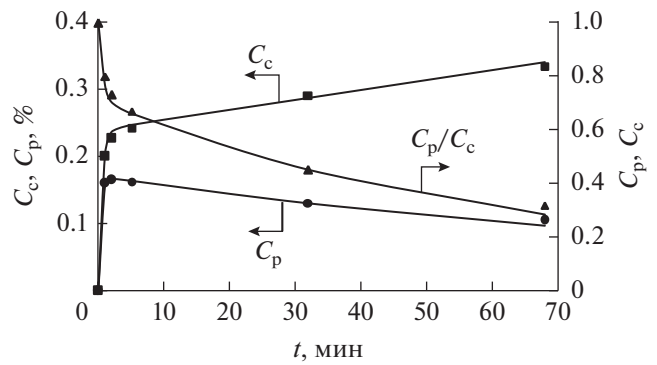


Рис. 10. Описание экспериментов накопления кокса на катализаторе Pt/Al₂O₃ [29]. Точки – реконструкция экспериментов из [44], линии – расчет по уравнениям (50) и (51).

рость дезактивации обратно пропорциональна наружной поверхности кристаллов цеолита ($S_{\text{нар}}$) и ее модулю $M_{\text{пов}} = (\text{Si}/\text{Al})_{\text{пов}}$, а при одинаковых $M_{\text{пов}}$ прямо пропорциональна диаметру кристаллов (D_k) [53]:

$$\frac{da}{dt} \sim \frac{k_1}{\sqrt{S_{\text{нар}}}}, \quad \frac{da}{dt} \sim \frac{k_2}{\sqrt{M_{\text{пов}}}}, \quad \frac{da}{dt} \sim k_3 D_k. \quad (52)$$

Различные способы учета структуры цеолитов в моделях дезактивации предложены во многих работах. Модель на основе теории перколяции предложена в [54] для цеолитов ZSM-5. Традиционная для этих авторов функция дезактивации Φ (эквивалентная активности) здесь представляется произведением:

$$\Phi(C) = P(C)S(C), \quad (53)$$

где C – концентрация кокса; S – доля незаблокированных коксом активных центров; P – (вероятность перколяции) представляет долю незаблокированных пор.

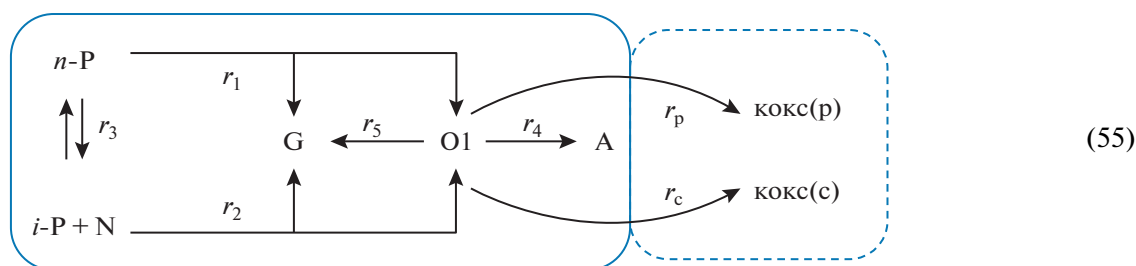
Коэффициент (P) представлен для ZSM-5 в виде:

$$P = (1 - q/0.5701)^{0.454} \left(1 + \sum a_k q^k \right), \quad (54)$$

где q – вероятность блокировки каналов коксом; a_k – эмпирические коэффициенты.

Мы же сосредоточимся здесь на тех же вопросах, что рассмотрены в предыдущем разделе, т.е. на типах кокса, их локализации и влиянии на дезактивацию. В качестве примера рассмотрим процесс получения товарного бензина из низкооктановых фракций на цеолитных катализаторах, получивший название “Цеоформинг” [55]. Процесс проводят в безводородной среде, поэтому он сопровождается обильным коксообразованием и значительной дезактивацией катализатора.

Авторы [51–53] с помощью спектральных методов и кинетических экспериментов установили, что в условиях процесса “Цеоформинг” образуется два типа кокса. Первый, высокотемпературный ($>420^\circ\text{C}$) и высококонденсированный – кокс(с), формируется на внешней поверхности цеолитов. Второй, низкотемпературный ($<380^\circ\text{C}$) и слабоконденсированный (полимерный) – кокс(р), откладывается во внутренних полостях кристаллитов. Основными предшественниками кокса в процессе “Цеоформинг” являются олефины и олигомеры.



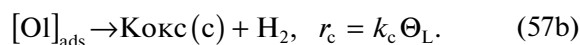
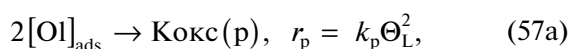
где $n\text{-P}$ – n -парафины; $i\text{-P} + \text{N}$ – изопарафины и нафтенны; G – углеводородные газы $\text{C}_2\text{--C}_4$; OI – олефины + олигомеры; A – ароматические углеводороды; c, p – два вида кокса.

Согласно кинетике реакций, представленной в [57] и уточненной в [58], уравнения скоростей реакций имеют вид:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1(1 - \Theta_L)Y_{n\text{-P}}, & r_2 &= k_2(1 - \Theta_L)Y_{i\text{-P}+\text{N}}, \\ r_3 &= k_3(1 - \Theta_L)Y_{n\text{-P}} \left\{ 1 - \frac{Y_{i\text{-P}+\text{N}}}{K_R Y_{n\text{-P}}} \right\}, & (56) \\ r_4 &= k_4 \Theta_L^2, & r_5 &= k_5 \Theta_L Y_H, \end{aligned}$$

где Y_i – мольная доля i -го компонента; Y_H – мольная доля водорода; k_j – константа скорости реакции; K_R – константа равновесия; Θ_L – доля центров, занятых адсорбированными олигомерами; $(1 - \Theta_L)$ – доля свободных активных центров.

Образование кокса можно представить как реакции олигомеризации и перераспределения водорода, протекающие на поверхности цеолитных катализаторов:



Так как олефины (легкие и особенно олигомеры) прочно адсорбируются на активных центрах катализатора, то Θ_L пропорциональна (при низкой температуре $300\text{--}440^\circ\text{C}$) мольной доле олефинов в реакционной смеси $\Theta_L \sim b_{\text{OI}} Y_{\text{OI}}$. При более высокой температуре ($420\text{--}500^\circ\text{C}$) следует использовать равновесную зависимость [58], например Лэнгмюра $\Theta_j = b_j Y_j / (1 + b_j Y_j)$.

Установлено ингибирующее влияние адсорбированных олигомеров на скорости реакций и дезактивации, так как активные центры постоянно покрыты промежуточными олигомерами, участвующими как в основных реакциях процесса, так и в реакциях коксообразования.

На основе имевшихся экспериментов [55] и предполагаемого химизма реакций [56] предложена следующая схема превращений агрегированных компонентов [57]:

При дезактивации катализатора любое покрытие Θ_j связано с долей дезактивированных центров Θ_D , см. (10b). Поэтому для Θ_L необходимо записать:

$$\Theta_L = \Theta_L^0 (1 - \Theta_c), \quad \Theta_L^0 = \frac{b_{\text{OI}} Y_{\text{OI}}}{1 + b_{\text{OI}} Y_{\text{OI}}}, \quad (58)$$

где $b_{\text{OI}} = b_{\text{OI}}^0 \exp(Q_{\text{OI}}/RT)$ – константа равновесия адсорбции; Q_{OI} – теплота адсорбции.

Тогда для реакций коксообразования r_p и r_c можно записать:

$$r_p = k_p (\Theta_L^0)^2 (1 - \Theta_p)^2, \quad r_c = k_c \Theta_L^0 (1 - \Theta_c), \quad (59)$$

где Θ_p, Θ_c – покрытия “полимерным” и “конденсированным” коксом.

Из определения относительной активности ($a_j = r_j / r_j^0$) следует, что $a_p = 1 - \Theta_p$ и $a_c = 1 - \Theta_c$. Исходя из этого, можно записать уравнения кинетики дезактивации в виде [58]:

$$\frac{da_p}{dt} = -k_p (\Theta_L^0)^2 a_p^2, \quad \frac{da_c}{dt} = -k_c \Theta_L^0 a_c. \quad (60)$$

В предположении двух типов активных центров, уравнения для скоростей реакций с учетом дезактивации принимают вид [58, 59]:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 (1 - \Theta_L^0) Y_{n\text{-P}} a_c, & r_2 &= k_2 (1 - \Theta_L^0) Y_{i\text{-P}+\text{N}} a_c, \\ r_3 &= k_3 (1 - \Theta_L^0) Y_{n\text{-P}} \left\{ 1 - \frac{Y_{i\text{-P}+\text{N}}}{K_R Y_{n\text{-P}}} \right\} a_c, & (61) \\ r_4 &= k_4 (\Theta_L^0)^2 a_p, & r_5 &= k_5 \Theta_L^0 Y_H a_p. \end{aligned}$$

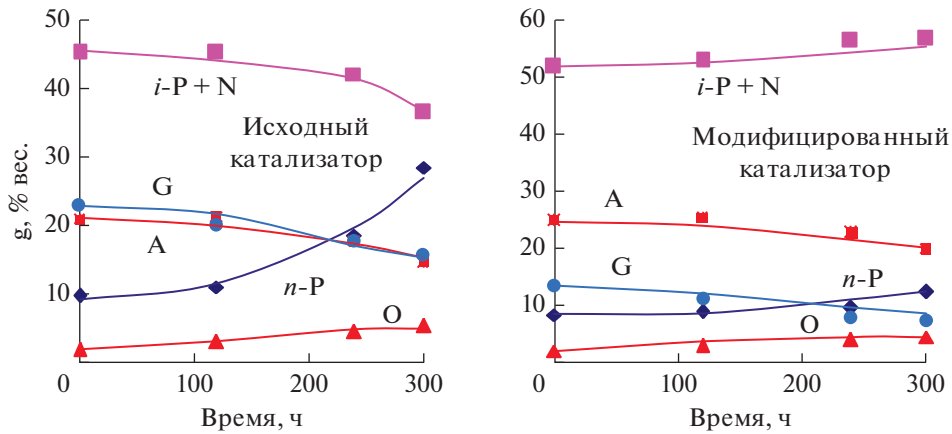


Рис. 11. Изменение состава продуктов при дезактивации катализатора [58, 59]. Точки – реконструкция экспериментов из [60], линии – расчет по уравнениям (60)–(62); g – весовые доли продуктов реакции.

Экспериментальные данные, которые использованы для моделирования дезактивации катализатора, были выполнены Ахметовым и Каратуном [60] в изотермическом реакторе с неподвижным слоем цеолитсодержащего катализатора.

Уравнения материального баланса для интегрального изотермического реактора [59]:

$$\sigma \frac{dY_i}{d\tau} + Y_i \frac{d\sigma}{d\tau} = \sum_{j=1}^R v_{ij} r_j, \quad r_j = r_j^0 a_j, \quad (62)$$

где τ – время контакта; σ – изменение числа молей реагирующей смеси.

Результаты описания экспериментов представлены на рис. 11.

Конденсированный кокс. Как выше уже было отмечено, этот вид кокса образуется на внешней поверхности кристаллитов цеолита по механизму полислоного отложения (рис. 4, уравнения (29) и (32)).

В данном случае уравнение типа (30) записывается как [61]:

$$\frac{1}{C_m} \frac{dC_c}{dt} = k_c \Theta_L^0 a_c - k_N Y_{O1} a_c + k_N Y_{O1} \frac{C_{max}^c - C_c}{C_m}. \quad (63)$$

Делим его на уравнение дезактивации (60) для этих центров $da_c/dt = -k_c \Theta_L^0 a_c$ и интегрируем, как описано в [2, 28]. В результате получаем уравнение аналогичное (32):

$$\frac{C_c}{C_{max}^c} = 1 - \frac{C_m}{C_{max}^c} a_c - \left(1 - \frac{C_m}{C_{max}^c}\right) a_c^{\Phi_c}, \quad \Phi_c = \frac{k_N Y_{O1}}{k_c \Theta_L^0}. \quad (64)$$

Ясно, что графики зависимостей a_c от C_c совпадают с приведенными на рис. 7.

Полимерный кокс. Он образуется внутри полостей цеолита по механизму монослойного отложения. Так как размер каналов цеолита сопоставим с размерами реагирующих молекул, то монослойное

заполнение поверхности пропорционально объемному заполнению полостей цеолита.

Кроме того, поскольку этот кокс “полужидкий” [53], можно предположить, что происходит частичная его регенерация под действием водорода ($k_r Y_H$). Тогда уравнение имеет вид:

$$\frac{1}{C_{max}^p} \frac{dC_p}{dt} = k_p (\Theta_L^0)^2 a_p^2 - k_r Y_H (1 - a_p). \quad (65)$$

Делим его на уравнение дезактивации (60) для этих центров $da_p/dt = -k_p (\Theta_L^0)^2 a_p^2$ и интегрируем. В результате получаем уравнение, отличное от (29):

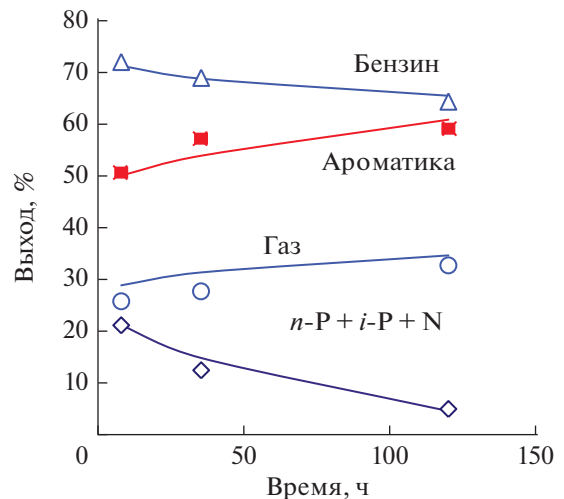


Рис. 12. Изменение состава продуктов при дезактивации катализатора “Цеоформинг” 1С-30-1 в проточном изотермическом реакторе [61]. Точки – реконструкция экспериментов из [53], линии – расчет по уравнениям (60)–(62).

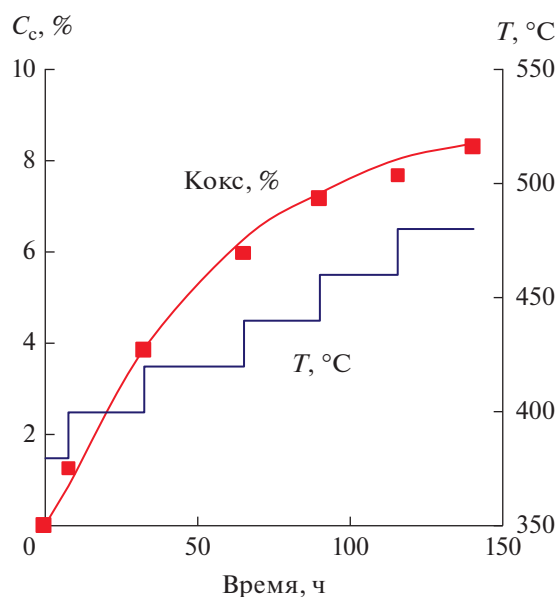


Рис. 13. Динамика накопления кокса на катализаторе “Цеоформинга” IC-30-1 в проточном изотермическом реакторе [61]. Точки – реконструкция экспериментов из [53], линии – расчет по уравнениям (60)–(62), (63), (65).

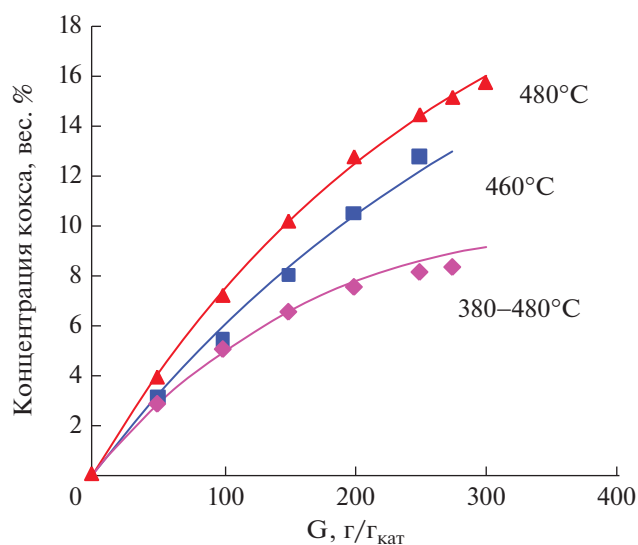


Рис. 14. Зависимость концентрации кокса от количества переработанного сырья [61]. Точки – реконструкция экспериментов из [53], линии – расчет по уравнениям (64), (66), (67).

$$\frac{C_p}{C_{\max}^p} = 1 - a_p + \Phi_p \left(1 - \frac{1}{a_p} - \ln a_p \right), \quad (66)$$

$$\Phi_p = \frac{k_r Y_H}{k_p (\Theta_L^\circ)^2}.$$

Если саморегенерация незначительная, то $\Phi_p = 0$ и $C_p = C_{\max}^p (1 - a_p)$.

Графики зависимостей (66) представлены в [61]. При малой скорости саморегенерации ($\Phi_p < 0.1$) активность a_p линейно снижается с ростом концентрации кокса C_p . Даже при $\Phi_p = 0.1-0.5$ зависимость мало отличается от линейной.

Вся совокупность уравнений материального баланса (62), кинетики реакций (61), дезактивации (60) и коксообразования (63) и (65) использованы в [61] для анализа и описания экспериментов по дезактивации катализатора “Цеоформинга” IC-30-1 в проточном изотермическом реакторе [53]. Сырьем служил газовый конденсат, содержащий 33.2% *n*-парафинов, 46.3% *изо*-парафинов и нафтенов и 20.5% ароматических углеводородов.

Результаты экспериментов и их описания представлены на рис. 12 (динамика изменения состава продуктов) и рис. 13 (динамика накопления кокса).

Если эксперименты проводятся в безградиентном реакторе, то уравнения (60) решаются аналитически, и в результате получаем:

$$a_p = \left(1 + k_p (\Theta_L^\circ)^2 t \right)^{-1}, \quad a_c = \exp(-k_c \Theta_L^\circ t). \quad (67)$$

Так как Y_{O_1} в Θ_L° зависит от времени контакта, но слабо меняется со временем [58], то для концентраций кокса можно использовать уравнения (64) и (66).

Такую же модель можно применить и для анализа экспериментов в интегральном реакторе, но при постоянной температуре, а также если градиент Y_O по слою катализатора не меняется значительно во времени. Именно такой вариант представлен на рис. 14. Два эксперимента проведены при постоянных температурах 460 и 480°C, а третий соответствует температурному режиму, представленному на рис. 13. В этом случае для расчетов использована упрощенная модель, т.е. уравнения (64), (66) и (67).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для построения надежных кинетических моделей дезактивации коксом важно опираться на конкретные механизмы его образования и механизмы основных реакций, соблюдая, в то же время, необходимые упрощения.

В настоящей работе представлены уравнения дезактивации при полислоном коксообразовании, которое имеет место на многих оксидных и цеолитных катализаторах. Распространенные в литературе линейная и экспоненциальная зависимости активности катализатора от concentra-

ции кокса являются частными случаями этих уравнений.

При закоксовании нанесенных металлических катализаторов процессы дезактивации металла и носителя происходят по различным механизмам. Для учета их взаимного влияния в работе представлены несколько моделей различной детальности. Наиболее полная комплексная модель выведена для нанесенных платиновых катализаторов. Она включает полислоенное коксообразование на носителе, быстрое образование на платине “полимерного” кокса, способного к саморегенерации водородом непосредственно в ходе реакции, и медленное превращение его в “графитоподобный” кокс, который удаляется только при окислительной регенерации.

Предложенные модели подтверждены примерами описания кинетических экспериментов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буянов Р.А. Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983.
2. Островский Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов. Москва: Наука, 2001.
3. De Chen, Lodeng R., Anundskas A., Olsvik O., Holmen A. // Chem. Eng. Sci. 2001. V. 56. P. 1371.
4. Martinis J.M., Froment G.F. // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. P. 940.
5. Querini C.A. Coke Characterization / In Catalysis. The Royal Society of Chemistry. 2004. V. 17. P. 166.
6. Xu W.Q., Yin Y.G., Suib S.L., O'Young C.L. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 758.
7. Querini C.A., Fung S.C. // Catal. Today. 1997. V. 37. P. 277.
8. Tracz E., Scholz R., Borowiecki T. // Appl. Catal. 1990. V. 66. P. 133.
9. Радушкевич Л.В., Лукьянович В.М. // Журн. Физ. Хим. 1952. Т. 26. С. 88.
10. Monthieux M., Kuznetsov V.L. // Carbon. 2006. V. 44. P. 1621.
11. Iijima S., Ichihashi T. // Nature. 1993. V. 363. P. 603.
12. Bethune D.S., Kiang C.H., de Vries M.S., Gorman G., Savoij R., Vazquez J., Beyers R. // Nature. 1993. V. 363. P. 605.
13. Boehm H.P. // Carbon. 1997. V. 35. P. 581.
14. Deactivation and Poisoning of Catalyst / Chemical Industries. V. 20. Eds: J. Oudar, H. Wise, N.Y.: Marcel Dekker Inc, 1985. 328 p.
15. Biswas J., Bickle G.M., Gray P.G., Do D.D., Barbier J. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1988. V. 30. P. 161.
16. Буянов Р.А., Чесноков В.В. / Проблемы дезактивации катализаторов. Материалы 2-го Всесоюзн. Совещ., Новосибирск, 1989. С. 3.
17. Bianchi D., Tau L.M., Borcar S., Bennett C.O. // J. Catal. 1983. V. 84. P. 358.
18. Cooper B.J., Trimm D.L. // J. Catal. 1980. V. 62. P. 35.
19. Trimm D.L. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1977. V. 16. P. 155.
20. Yokomizo G.H., Bell A.T. // J. Catal. 1989. V. 119. P. 467.
21. Sacco A., Geurts F.W., Jablonski G.A., Lee S., Gately R.A. // J. Catal. 1989. V. 119. P. 322.
22. Chesnokov V.V., Zaikovskii V.I., Buyanov R.A., Molchanov V.V., Plyasova L.M. // Catal. Today. 1995. V. 24. P. 265.
23. Чесноков В.В., Буянов Р.А., Пахомов Н.А., Зайковский В.И. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. С. 1494.
24. Olander D.R., Balooch M. // J. Catal. 1979. V. 60. P. 41.
25. Martin M.T., Hudson J.B. // J. Vac. Sci. Technol. 1978. V. 15. P. 474.
26. Davis S.M., Zaera F., Somorjai G.A. // J. Catal. 1982. V. 77. P. 439.
27. Froment G.F., Bischoff K.B. // Chem. Eng. Sci. 1962. V. 17. P. 105.
28. Ostrovskii N.M. // Kinet. Catal. 2001. V. 42. P. 317.
29. Ostrovskii N.M. // Kinet. Catal. 2001. V. 42. P. 326.
30. Levenspiel O. // J. Catal. 1972. V. 25. P. 265.
31. Corella J., Asua J.M. // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop. 1982. V. 21. P. 55.
32. Ostrovskii N.M., Yablonskii G.S. // Reac. Kinet. Cat. Lett. 1989. V. 39. P. 287.
33. Ostrovskii N.M. // Chem. Eng. J. 2006. V. 120. P. 73.
34. Herz R.K., Gillespie W.D., Petersen E.E., Somorjai G.A. // J. Catal. 1981. V. 67. P. 371.
35. Jossens L.W., Petersen E.E. // J. Catal. 1982. V. 73. P. 377.
36. Островский Н.М., Карпова Л.А., Дуплякин В.К. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. С. 1117.
37. Островский Н.М., Деманов Ю.К. // Химия и технология топлив и масел. 1991. Т. 42. С. 35.
38. Ostrovskii N.M., Chalganov E.M., Demanov Yu.K., Kolomytsev Yu.N., Bogomolova O.B. // Reac. Kinet. Cat. Lett. 1990. V. 41. P. 277.
39. Ostrovskii N.M. // Kinet. Catal. 2005. V. 46. P. 693.
40. Dumez F.J., Froment G.F. // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop. 1976. V. 15. P. 291.
41. De Chen, Rebo H.P., Holmen A. // Chem. Eng. Sci. 1999. V. 54. P. 3465.
42. Ostrovski N.M., Rovenskaja S.A., Echevski G.V. // Chem. Ind. Chem. Eng. Quarterly. 2007. V. 13. P. 51.
43. Trimm D.L. / In Deactivation and poisoning of catalysts. Eds: J. Oudar, H. Wise, Chemical Industries. New-York: Marcel Dekker Inc, 1985. V. 20. P. 151.
44. Biswas J., Gray P.G., Do D.D. // Appl. Catal. 1987. V. 32. P. 249.
45. Sarkany A., Lieske H., Szilagyi N., Toth L. // Proc. of VIII Int. Congr. on Catalysis. Berlin. 1984. V. 2. P. 613.
46. Srivastava R.D., Prasad N.S., Pal A.K. // Chem. Eng. Sci. 1986. V. 41. P. 719.
47. Боронин А.Н., Бухтияров В.И., Квон Р. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1990. Вып. 2. С. 75.

48. *Parera J.M., Figoli N.S., Traffano E.M., Beltramini J.N., Martinelli E.E.* // Appl. Catal. 1983. V. 5. P. 33.
49. *Пахомов Н.А., Буянов Р.А., Чесноков В.В.* / Тез. докл. 2-го Всесоюзн. совещ. по пробл. дезактивации катализаторов. Уфа. 1989. Ч. 2. С. 23.
50. *Dejaifve P., Auroux A., Gravelle P.C., Vadrine J.C., Gabelica Z., Derouane E.G.* // J. Catal. 1981. V. 70. P. 123.
51. *Echevskii G.V., Kalinina N.G., Anufrienko V.F., Poluboyarov V.A.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1987. V. 33. P. 305.
52. *Ечевский Г.В., Харламов Г.В., Полубояров В.А., Калинин Н.Г., Литвак Г.С., Ануфриенко В.Ф.* // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 1462.
53. *Ечевский Г.В.* Закономерности коксообразования на цеолитах в реакциях синтеза и превращения углеводородов. Дис. ... д. х. н., Новосибирск, 1996.
54. *Вейне А.О.Е., Froment G.F.* // Chem. Eng. Sci. 1990. V. 45. P. 2089.
55. *Степанов В.Г., Литвиненко Н.Г., Ионэ К.Г.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 1992. № 10. С. 14.
56. *Дорогочинский А.З., Проскурин А.Л., Овчаров С.Н., Крушина Н.Н.* Тематич. обзор. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1989. 82 с.
57. *Rovenskaja S.A., Ostrovski N.M.* // Chem. Ind. 2003. V. 57. № 9. P. 399.
58. *Ostrovski N.M., Rovenskaja S.A., Echevski G.V.* // Chem. Ind. 2004. V. 58. № 3. P. 104.
59. *Ровенская С.А., Островский Н.М.* // Химическая технология. 2007. Т. 8. № 11. С. 495.
60. *Ахметов А.Ф., Каратун О.Н.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. № 1. С. 23.
61. *Ostrovski N.M., Rovenskaja S.A., Echevski G.V.* // Chem. Ind. Chem. Eng. Quart. 2007. V. 13. № 2. P. 51.

Coking of Catalysts: Mechanisms, Models, Influence

N. M. Ostrovskii*

Euro Gas d.o.o., Senčanski put 75, Subotica, 24000 Serbia

**e-mail: n-ostr@yandex.ru*

This work is of an overview nature. The mechanism of multi layered coke formation on catalysts of various types is presented and its possible variants are analyzed. The detail equations of coke accumulation dynamics are derived for different types of coke. The equations of catalyst deactivation kinetics by coke are also derived. Reasonable dependences of the catalyst relative activity on coke concentration are given. Specific examples of such dependencies are presented. They confirm the advantages of rigorous models based on the mechanism of the phenomenon in comparison with the formal description of experiments that have no predictive power.

Keywords: catalysts, deactivation, coke, mechanism, kinetics