

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. Я. РОБИНОВИЧ, Т. Д. СНЕГИРЕВА и П. А. ТЕСНЕР

УДЕЛЬНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ УГЛЕРОДА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 17 X 1952)

До настоящего времени каталитической активности углерода, обнаруженной многими исследователями (¹⁻³) при термическом и каталитическом крекинге, пиролизе и других процессах преобразования углеводородов, уделялось недостаточно внимания.

В настоящей работе проведено измерение средней удельной каталитической активности углеродной поверхности по отношению к реакциям крекинга углеводородов и сравнение этой активности с активностью алюмосиликатного катализатора.

С этой целью исследовался крекинг углеводородов на поверхности сажевых частиц. Благодаря непористой структуре сажи, образующийся при крекинге углерод, покрывая сажевые частицы равномерным по толщине слоем (⁴), не приводил к уменьшению величины катализирующей поверхности. Это позволило провести длительные опыты и надежно измерить среднюю активность единицы поверхности углерода, а также оценить каталитическую активность углерода, образующегося при крекинге.

Методика исследования. Изучение крекирующей активности углерода было проведено при атмосферном давлении поточным методом в трубке, которая заполнялась исследуемой сажой или катализатором. Температура реакционной зоны измерялась термопарой, расположенной в стеклянном чехле, находящемся внутри трубки.

Крекингу подвергались фракции парафиновых углеводородов и нефтяные керосиновые и газойлевые фракции. Средняя удельная активность определялась суммарным весом продуктов распада в миллиграммах (углерод, газ и жидкие продукты, выкипающие до начала кипения сырья), полученных за 1 час на 1 м² поверхности.

Удельная поверхность сажи измерялась кинетическим методом (⁵). Удельная поверхность катализатора измерялась при помощи адсорбции метилового спирта и рассчитывалась по линейному уравнению Брунауэра, Эмметта и Теллера. Средняя толщина слоя углерода, образующегося при крекинге, рассчитывалась по весу углерода и удельной поверхности катализирующего вещества. При этом принималось, что один молекулярный слой углерода имеет толщину 3,35 Å и плотность 1,9. 1 м² такого моно-слоя весит 0,64 мг.

Для сравнения каталитической активности различных образцов сажи, а также активности углерода и алюмосиликатного катализатора была применена следующая методика: опыты проводились при одной и той же температуре, но с различными объемными скоростями подачи сырья; последние подбирались таким образом, чтобы степень разложения в сравниваемых опытах была одинаковой.

Результаты измерений. Крекинг углеводородов на канальной саже с удельной поверхностью 100 м²/г показал, что углеродная по-

верхность сажи катализирует расщепление углеводородов. Так, при 500—520° при крекинге парафиновых углеводородов глубина распада на саже оказалась в 3—4,5 раз больше, чем в незаполненной сажей трубке.

Крекинг фракций парафиновых углеводородов при 515° на образцах канальной, ацетиленовой и термической сажи, резко отличающихся по величине удельной поверхности (соответственно, 100, 65 и 15 м²/г), показал, что средняя удельная активность термической и канальной сажи практически одинакова (5,5 и 5,4 мг/м²·час). Средняя удельная активность ацетиленовой сажи имеет тот же порядок, но ниже (3,4 мг/м²·час), что, вероятно, объясняется отличием в структуре поверхности частиц ацетиленовой сажи, получаемой при значительно более высокой температуре, чем термическая и канальная.

Исследование крекинга на канальной саже во времени показало, что каталитическая активность углеродной поверхности сажи длительное время сохраняется постоянной. Так, при крекинге в течение 135 час. и покрытия сажи 26,5 вес. % углерода средняя удельная активность сажи осталась практически постоянной. Средняя удельная активность между 15 и 20 час. работы составляла 2,2 мг/м²·час, а между 127 и 135 час.— 2,1 мг/м²·час. Удельная поверхность единицы объема сажи, а следовательно, и суммарная поверхность углерода в реакционной зоне осталась при этом практически неизменной (23,8 м²/см³ в начале и 23,1 м²/см³ в конце опыта).

Так как при крекинге возникающий на поверхности углерод образует, повидимому, такой же равномерный по толщине слой (6), как и при термическом разложении углеводородов (4), то после 135 час. работы на поверхности сажевых частиц должен образоваться слой углерода толщиной в 4—5 атомных расстояний.

Следовательно, большую часть времени крекинг шел не на первоначальной углеродной поверхности, а на поверхности углерода, образующегося при крекинге. Отсюда можно сделать вывод, что удельная каталитическая активность поверхности углерода, образующегося при крекинге, и первоначальной углеродной поверхности сажевых частиц одинакова.

Температурный коэффициент крекинга на углеродной поверхности в интервале температур 480—540° составляет 1,26, а кажущаяся энергия активации 27,7 ккал·моль⁻¹.

Сравнение каталитической активности углерода с активностью алюмосиликатного катализатора было проведено с нефтяными фракциями для температур 480, 514 и 520°. Получение в этих опытах надежных результатов затрудняется образованием углерода, который покрывает часть поверхности катализатора и может изменить ее каталитическую активность.

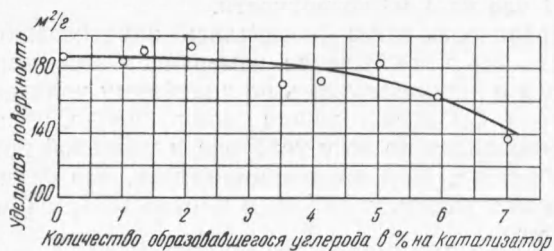


Рис. 1

Поэтому полученные результаты не могут претендовать на большую точность.

Для определения уменьшения удельной поверхности катализатора, по мере блокирования его пор углеродом, со свежими образцами катализатора были проведены специальные опыты, при которых определялось

количество образовавшегося на катализаторе углерода и измерялась удельная поверхность катализатора. Полученные результаты изображены на рис. 1, где по оси абсцисс отложено количество образовавшегося на катализаторе углерода, а по оси ординат — удельная поверхность образцов катализатора. Заметное уменьшение удельной поверхности катализатора начинается только после образования более 3% углерода. При 7% углерода удельная поверхность катализатора уменьшается примерно на 22% своей первоначальной величины.

В табл. 1 приведено несколько сравнительных опытов крекинга на саже, покрытой углеродом крекинга, и на свежих образцах катализатора. В последней графе этой таблицы приведено отношение средних удельных активностей катализатора и сажи. Это отношение зависит от температуры и лежит в пределах 2,0—5,8.

Т а б л и ц а 1

Катализирующее вещество	Т-ра в °	Уд. поверхность катализирующего вещества в м ² /г	Сумма продуктов распада в % на сырье	Объемная скорость в час	Колич. углерода в % на катализатор	Средн. уд. активность в мг/м ² .час	Отношение средн. уд. активностей катализатора и сажи
К е р о с и н о в а я ф р а к ц и я							
Катализатор	520	186	34,2	1,75	6,9	4,91	2,0
Сажа, покрытая углеродом крекинга . . .	520	55	34,3	0,185	—	2,45	—
Незаполненная трубка	520	—	6,84	0,19	—	—	—
Г а з о й л е в а я ф р а к ц и я							
Катализатор	514	186	36,4	4,3	7,9	11,53	3,6
Сажа, покрытая углеродом крекинга . . .	514	84	37,3	0,27	—	3,20	—
Катализатор	480	186	30,5	3,1	4,4	7,47	5,8
Сажа, покрытая углеродом крекинга . . .	480	79	30,3	0,14	—	1,28	—

Если даже принять, что, ввиду частичного покрытия поверхности катализатора углеродом, найденная нами средняя удельная активность катализатора несколько ниже истинной, полученные результаты позволяют сделать вывод, что удельная каталитическая активность поверхности катализатора и углеродной поверхности имеет по отношению к реакциям крекинга один и тот же порядок.

Авторы выражают благодарность Д. И. Орочко за ценные советы и интерес к настоящей работе.

Всесоюзный научно-исследовательский институт природных газов

Поступило
15 X 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Летний, ЖРФХО, 9, 78, 269 (1876); 10, 237 (1877). ² А. Ф. Добрянский, Научные основы крекинга нефти, М.—Л., 1935, стр. 119. ³ Б. Л. Молдавский, ЖОХ, 7, 1840 (1937). ⁴ П. А. Теснер, А. И. Ечеистова, ДАН, 87, № 6 (1952). ⁵ П. А. Теснер, И. С. Рафалькес, ДАН, 80, 401 (1951); в кн. Вопросы добычи, транспорта и переработки природных газов, М.—Л., 1951, стр. 304. ⁶ Б. В. Клименок, А. Б. Шехтер, ДАН, 83, № 1, 109 (1952).