

УДК 661.715.7

¹А.М. Гюльмалиев, ²Ж.К. Каирбеков, ²Ж.К. Мылтыкбаева¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Россия, г. Москва²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы*E-mail: niinhtm@mail.ru

Термодинамическое моделирование реакций гидрирования ароматических углеводородов в различных средах

В данной работе методами химической термодинамики, на примере модельных соединений бензола и нафталина, исследуются реакции гидрирования ароматических структур в различных средах (молекулярный водород, H_2S , NH_3 (NH_4OH), $CO + H_2O$, метан + водяной пар), где может образоваться активный водород в реакционной среде. Показано, что при избытке водорода в реакционной среде элементарная сера превращается в сероводород и сероводород гидрирует бензол при температуре 110 °С, а нафталин при 50 °С. В среде аммиака и $CO + H_2O$ реакции гидрирования бензола в циклогексан и нафталина в тетралин термодинамически благоприятны также при более низких температурах. Среда $CH_4 + H_2O$ в процессах гидрогенизации оказалась малоэффективной.

Ключевые слова: гидрирование ароматических углеводородов, термодинамическое моделирование, активный водород, бензол и нафталин.

A.M. Gyulmaliev, Zh.K. Kairbekov, Zh.K. Myltykbaeva

Thermodynamic modeling of hydrogenation reactions of aromatic hydrocarbons in various environments

The hydrogenation of aromatic structures in different environments (molecular hydrogen, H_2S , NH_3 (NH_4OH), $CO + H_2O$, methane + water steam) with the active hydrogen formation were investigated by methods of chemical thermodynamics for model compounds of benzene and naphthalene.

Key words: aromatic hydrocarbon hydrogenation, thermodynamic modeling, active hydrogen, benzene and naphthalene.

А.М. Гюльмалиев, Ж.Қ. Қайырбеков, Ж.К. Мылтыкбаева

Әртүрлі орталарда ароматты көмірсутектерді гидрлеу реакцияларын термодинамикалық моделдеу

Осы жұмыста химиялық термодинамика әдістері арқылы бензол мен нафталинның қосылыстарын үлгі ретінде алып, нәтижесінде реакциялық ортада белсенді сутек түзілетін әртүрлі ортада (молекулалық сутек, H_2S , NH_3 (NH_4OH), $CO + H_2O$, метан + су буы) ароматты құрылымдардың гидрлеу реакциялары зерттелінді.

Түйін сөздер: ароматты көмірсутектерді гидрлеу, термодинамикалық үлгілеу, белсенді сутек, бензол мен нафталинның қосылыстары.

Введение

Одной из центральных задач переработки нефти является гидрогенизация тяжелых нефтяных фракций, которая позволяет дополнительно получить низкиокисляющие светлые продукты. Процесс проводится при температуре 450 °С и при давлении водорода 7-8 МПа, в присутствии серосодержащих катализаторов.

В настоящее время рубежом, ведутся интенсивные научно-исследовательские работы в направлении поиска оптимальных условий ведения процесса гидрогенизации тяжелых нефтяных фракций: по выбору дешевых и эффективных катализаторов способных вести процесс при относительно низких температуре и давлении, различных органических и неорганических добавок с целью повышения их степени превращения.

Известно, что химический состав тяжелых нефтяных остатков в основном состоит из термически устойчивых и менее реакционноспособных конденсированных ароматических соединений. Поскольку содержание водорода в составе тяжелых нефтяных остатков мало, то протекание реакций диспропорционирования должно быть незначительным и гидрогенизация в основном проводится за счет молекулярного водорода из газовой фазы. Поэтому степень превращения конденсированных ароматических соединений в значительной степени зависит от способности выбранного катализатора активизировать молекулярный водород. В этой связи представляет интерес исследовать реакции гидрирования модельных соединений, входящих в состав тяжелых нефтяных остатков в различных газовых средах, когда атомарный водород образуется непосредственно в реакционной среде. Это с одной стороны позволит внести ясность о влиянии различных газов, участвующих в реакционной среде на процесс гидрогенизации ароматических соединений, с другой – определить, существуют ли более мягкие условия, при которых можно вести процесс, в присутствии других, наиболее доступных каталитических систем.

Эксперимент

Для исследования реакции гидрирования ароматических структур на примере модельных соединений бензола и нафталина методами химической термодинамики, где может образоваться активный водород, были выбраны следующие реакционные смеси: молекулярный водород, H_2S , NH_3 (NH_4OH), $CO + H_2O$, метан + водяной пар; выведены зависимости и рассчитаны формулы.

Результаты и обсуждение

Для сравнительного анализа сначала рассмотрим реакцию гидрирования ароматических соединений в среде молекулярного водорода.

Реакционная среда молекулярный водород. На рисунке 1 приведены зависимости равновесных число молей компонентов реакции гидрирования от температуры при давлении водорода 7 МПа, бензола в циклогексан и нафталина в 1,2,3,4-тетрагидронафталин соответственно.

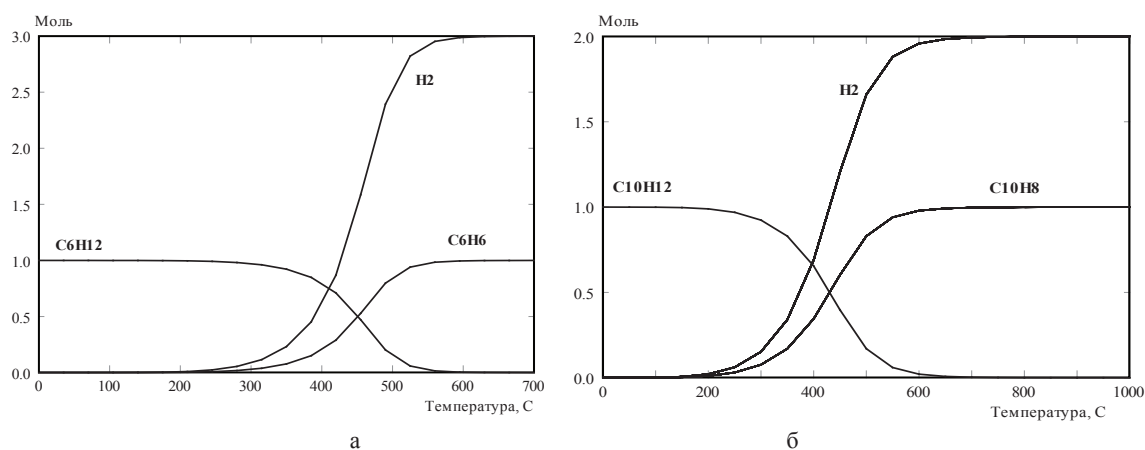
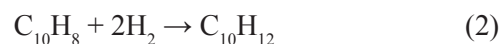
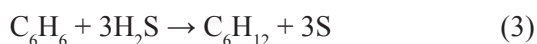


Рисунок 1 – Зависимость равновесных число молей компонентов от температуры в реакции гидрирования бензола в циклогексан (а) и нафталина в 1,2,3,4-тетрагидронафталин (б) при давлении 7 МПа

На этих рисунках наглядно видны температурные области гидрирования ($<450^\circ C$) и дегидрирования ($>450^\circ C$) ароматических колец по реакциям



Реакционная среда H_2S . В работе [1] показано, что в реакциях гидрирования ароматических колец в присутствии серосодержащих катализаторов молекула H_2S более реакционноспособна, чем молекула H_2 . Это обусловлено тем, что энергия разрыва связи H-S (379,5 кДж/моль) меньше, чем связи H-H (432,05 кДж/моль).



При наличии в реакционной среде избытка водорода сера снова превращается в H_2S . То есть, в присутствии молекулярного водорода, H_2S вступает в роли переносчика водорода, повышает степень гидрирования.

Присоединение одной молекулы H_2 (H_2S) к молекуле бензола приводит к нарушению π -электронного сопряжения и в первом приближении моделирует структуру активного комплекса. На рисунке 2 квантово-химическим методом функционала плотности B3LYP, в базисе 6-311G с оптимизацией геометрии, приведены результаты расчетов энергии активации соответствующих реакций по формулам:

$$E_1 = E\{\text{C}_6\text{H}_6(\text{H}_2)\} - \{E(\text{C}_6\text{H}_6) + E(\text{H}_2)\} \quad (5)$$

$$E_2 = E\{\text{C}_6\text{H}_6(\text{H}_2\text{S})\} - \{E(\text{C}_6\text{H}_6) + E(\text{H}_2\text{S})\} \quad (6)$$

Как видно из приведенных данных, реакция термического присоединения H_2 к бензолу должна идти быстрее, чем H_2S . Однако в случае каталитических реакций ситуация может измениться.

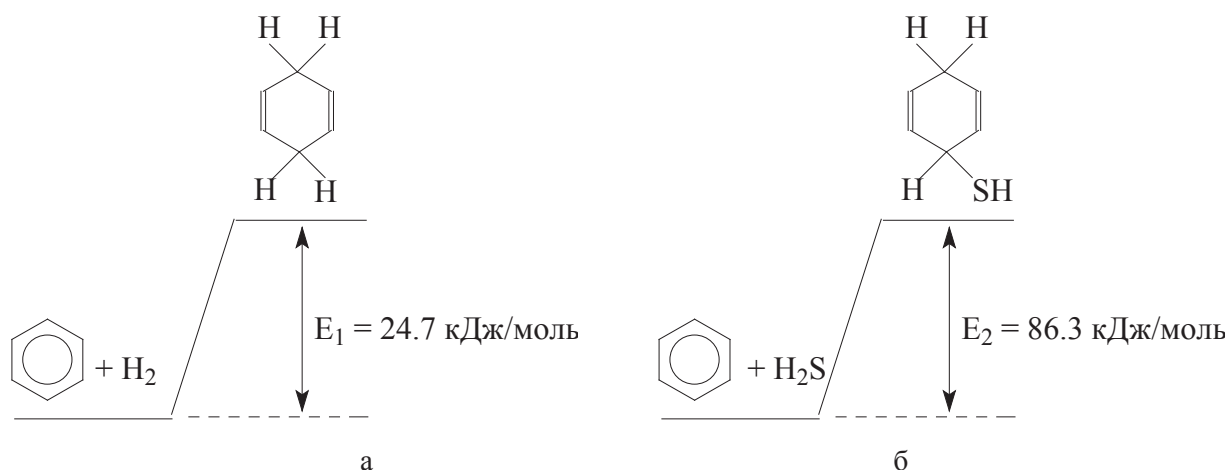


Рисунок 2 – Энергия активации термической реакции присоединения одной молекулы H_2 (а) и H_2S (б) к молекуле бензола

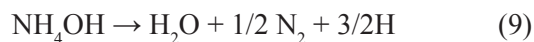
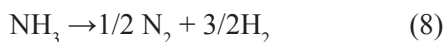
На рисунке 3 приведены зависимость равновесных число молей компонентов от температуры, реакции сероводорода с бензолом (а) и нафталином (б) при давлении 7 МПа. Откуда следует, что сероводород гидрирует бензол при температуре $< 110^\circ\text{C}$, а нафталин – при $< 50^\circ\text{C}$. Образование элементарной серы в продуктах реакции на первый взгляд кажется нежелательным, так как он является «ядом» для катализатора. Однако, как уже было отмечено, при избытке водорода в реакционной среде элементарная сера превращается в сероводород, кроме того, в случае серосодержащих катализаторов она особую опасность не несет.

Реакционная среда NH_3 (NH_4OH). Энергия разрыва связи N-H в аммиаке составляет 438 ± 8 кДж/моль [2 Кондратьев]. Энергия активации некаталитического разложения NH_3 составляет ~ 320 кДж/моль, а в присутствии катализатора Pt ~ 150 кДж/моль, что обеспечивает ускорение каталитической реакции по сравнению с некаталитической [3]. На практике аммиак синтезируется на железном катализаторе, активированном оксидами различных металлов, например: K_2O , Al_2O_3 и CaO по реакции:

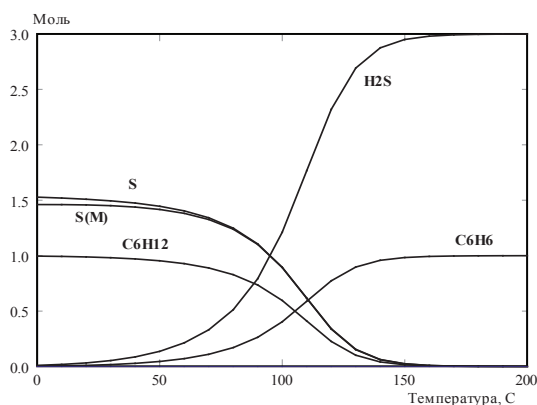


при температуре $\approx 500^\circ\text{C}$ и давлении ≈ 30 МПа, а реакция разложения на катализаторе Pt.

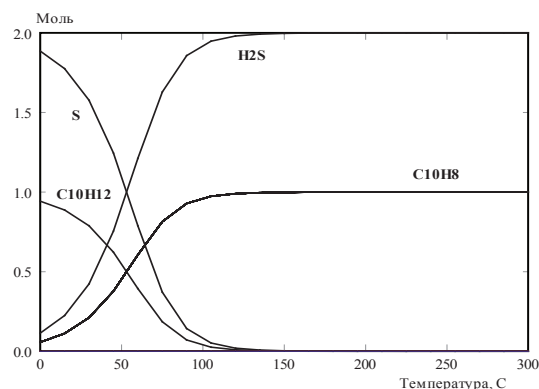
Реакции термического разложения аммиака и гидроксила аммония по схемам



идут при низких температурах. На рисунке 4 приведены температурные зависимости число молей компонентов реакций термического разложения NH_3 и NH_4OH при давлении 7 МПа. Согласно приведенным данным при температуре гидрогенизации (450°C) конверсия NH_3 и NH_4OH составляют $\approx 70\%$.

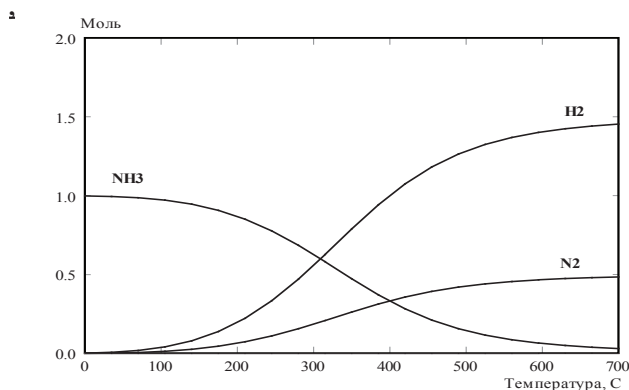


а

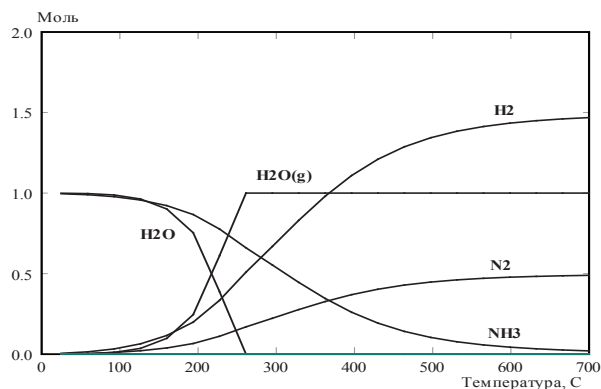


б

Рисунок 3 – Зависимость равновесных число молей компонентов от температуры реакции сероводорода с бензолом (а) и нафталином (б) при давлении 7 МПа



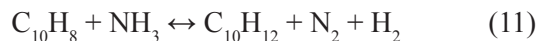
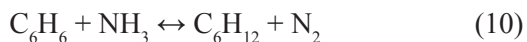
а



б

Рисунок 4 – Температурная зависимость равновесного состава реакций термического разложения NH_3 (а) и NH_4OH (б) при давлении 7 МПа

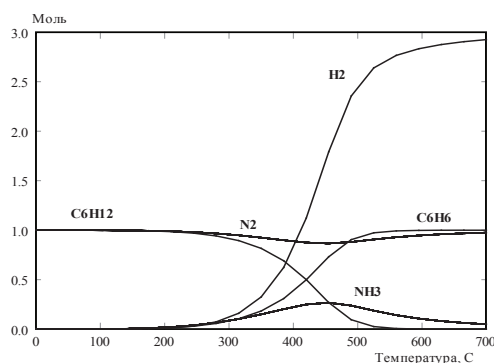
На рисунке 5 приведены зависимость равновесных число молей компонентов от температуры, реакции аммиака с бензолом и нафталином. Реакции идут по схемам:



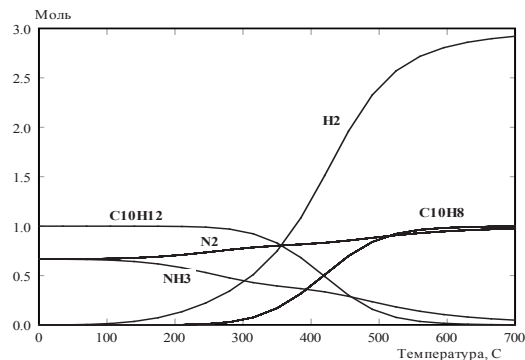
Согласно данным рисунка 5 в среде аммиака реакция гидрирования ароматических колец идет в температурной области ниже $\approx 420^\circ\text{C}$, а дегидрирование выше $\approx 420^\circ\text{C}$. В продуктах реакции об-

разуется молекулярный азот, который инертен в условиях гидрогенизации. Однако сам аммиак при

наличии в реакционной среде неорганических соединений может образовать различные соли.



а



б

Рисунок 5 – Зависимость равновесных число молей компонентов от температуры, реакции аммиака с бензолом (а) и нафталином (б) при давлении 7 МПа

В случае гидроксила аммония реакция гидрирования бензола протекает при относительно

низкой температуре ($< 400^{\circ}\text{C}$), чем в случае аммиака (рисунок 6)

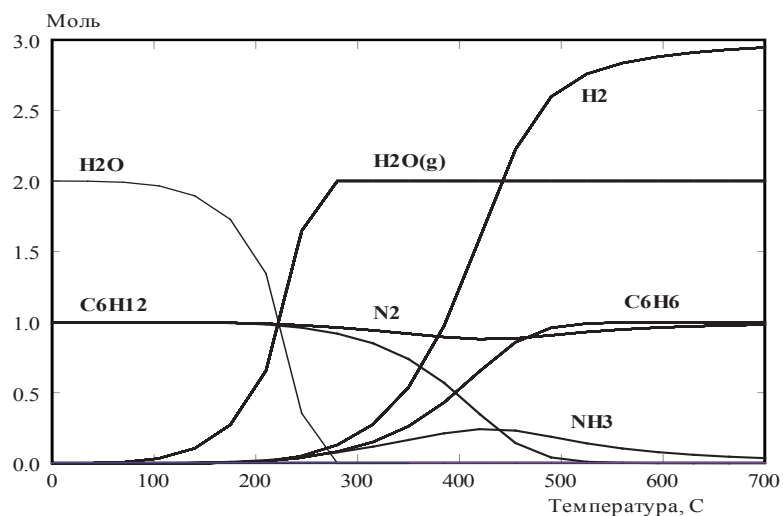
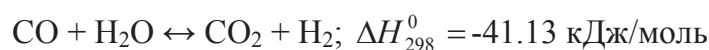


Рисунок 6 – Зависимость равновесных число молей компонентов от температуры, реакции гидроксила аммония с бензолом при давлении 7 МПа

Реакционная среда $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. Реакция оксида углерода с водой экзотермическая и ее теп-

ловой эффект в широком интервале от температуры зависит незначительно.



(12)

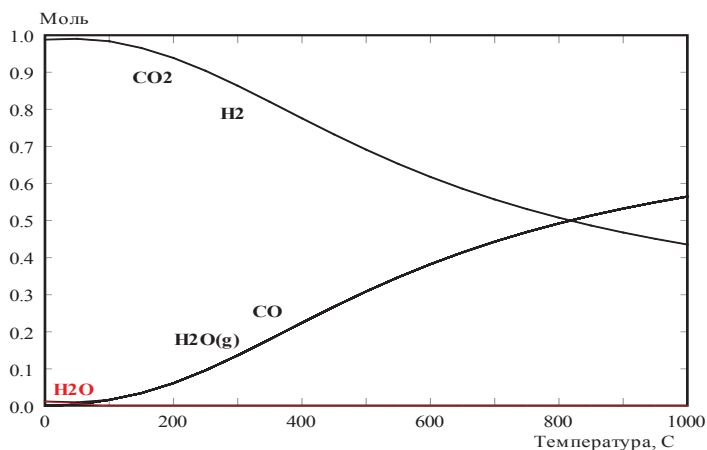
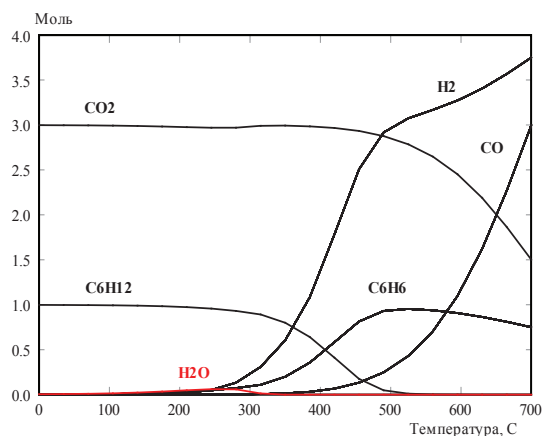


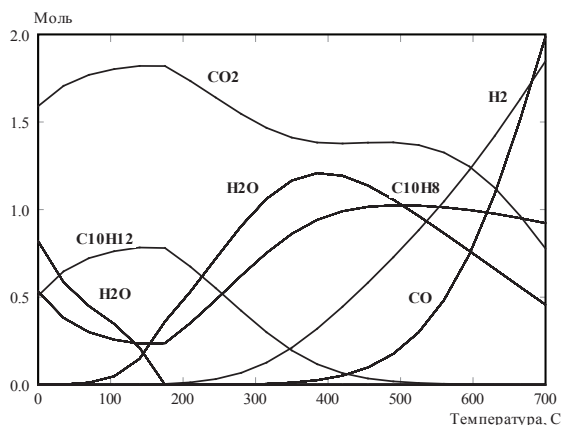
Рисунок 7 – Температурная зависимость равновесного состава реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, при $P = 70$ атм.

На рисунке 7 представлена зависимость равновесного состава реакции (12) от температуры, откуда следует, что с понижением температуры выход водорода увеличивается. Согласно рисунку

8 (а) и (б), в среде $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ реакции гидрирования бензола в циклогексан и нафталина в тетралин термодинамически благоприятны также при низких температурах.



а



б

Рисунок 8 – Зависимость равновесных число молей компонентов от температуры реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ с бензолом (а) и нафталином (б) при давлении 7 МПа

Отметим, что при наличии в реакционной среде CO , H_2O и H_2 в присутствии олефинов и соответствующих катализаторов могут идти различные реакции с образованием кислородсодер-

жащих соединений, например: присоединение оксида углерода и водорода с образованием альдегидов (оксосинтез), оксида углерода и воды с образованием кислот (гидрокарбонилирование)



Среда метан + водяной пар. В промышленности для получения водорода широко применяется реакция взаимодействием метана с водяным паром при температуре около 400 °С, давлении 2-3 МПа, в присутствии алюмоникелевого катализатора по реакции:



На рисунке 9 (а) приведена зависимость



не идет, а часть нафталина разлагается и превращается в метан и в окислы углерода.

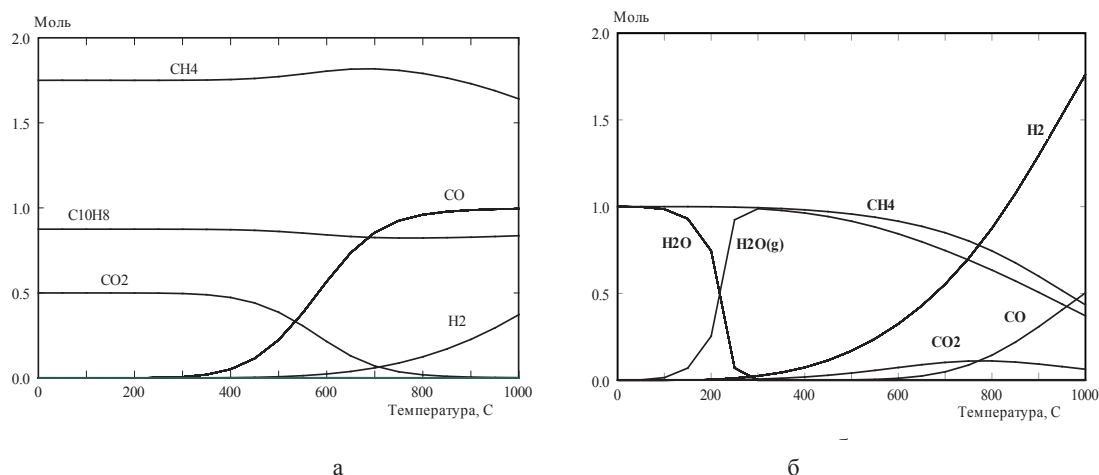
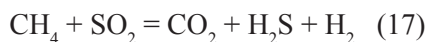


Рисунок 9 – Зависимость равновесных число молей компонентов от температуры реакции метана с водяным паром (а) и реакции $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_{10}\text{H}_8 = \text{продукты}$ (б), при давлении 7 МПа

Интересно отметить, что во всей протяженности температуры метан вступает в реакцию с

двуокисью серы, образуя гидрирующие реагенты H_2S и H_2 по схеме:



Заключение

Проведенные термодинамические исследования показывают, что:

- в среде водорода гидрирование бензола в циклогексан и нафталина в 1,2,3,4-тетрагидронафталин идет при температуре > 450 °С и давлении водорода 7 МПа;
- в среде сероводорода бензол гидрируется при температуре 110 °С, а нафталин при 50 °С;
- в среде аммиака реакция гидрирования ароматических колец идет в температурной области

ниже ≈ 420 °С, а дегидрирование выше ≈ 420 °С. В продуктах реакции образуется молекулярный азот, который инертен в условиях гидрогенизации. Однако сам аммиак при наличии в реакционной среде неорганических соединений может образовать различные соли;

– в среде $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ реакции гидрирования бензола в циклогексан и нафталина в тетралин термодинамически благоприятны также при низких температурах;

– в среде $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ процесс гидрогенизации мало эффективен.

Таким образом, кроме $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, все рассмотренные среды при подборе соответствующих эффективных катализаторов, могут быть применены

для гидрирования ароматических структур. При этом с практической точки зрения особый интерес представляют случаи $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_4 + \text{SO}_2$.

Литература

- 1 Гюльмалиева М.А., Малолетнев А.С., Шпирт М.Я., Гюльмалиев А.М. Электронная структура и каталитические свойства сульфидов молибдена в процессе гидрогенизации угля // Химия твердого топлива, – 2008. – № 4. – 27 с.
- 2 Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону (справочник) / под редакцией В.Н. Кондратьева. – М.: Наука, 1974. – 351 с.
- 3 Малина И.К. Развитие исследований в области синтеза аммиака. – М., 1973. – 247 с.

References

- 1 Gyulmaliev A.M., Gyulmalieva M.A., Maloletnev A.S., Shpirt M.Y. Electronic structure and catalytic properties of molybdenum sulfide the hydrogenation of coal. [Elektronnaya struktura i kataliticheskiye svoystva sul'fidov molibdena v protsesse gidrogenizatsii uglya] *Khimia tverdogo topliva – Solid Fuel Chemistry*, 2008. no 4. 27 p.
- 2 The rupture energy the chemical bonds. The ionization potentials and electron affinities (directory). Edited by V.N. Kondrateva [*Energiya razryva khimicheskikh svyazei. Potentsialy ionizatsii i srodstvo k elektronu*] (spravochnik). Moscow: Nauka, 1974. 351 p.
- 3 Malina I.K. The development of research in the synthesis of ammonia. [*Razvitie issledovaniy v oblasti sinteza ammiaka*], Moscow, 1973. 247 p.