

# **Лекция 7**

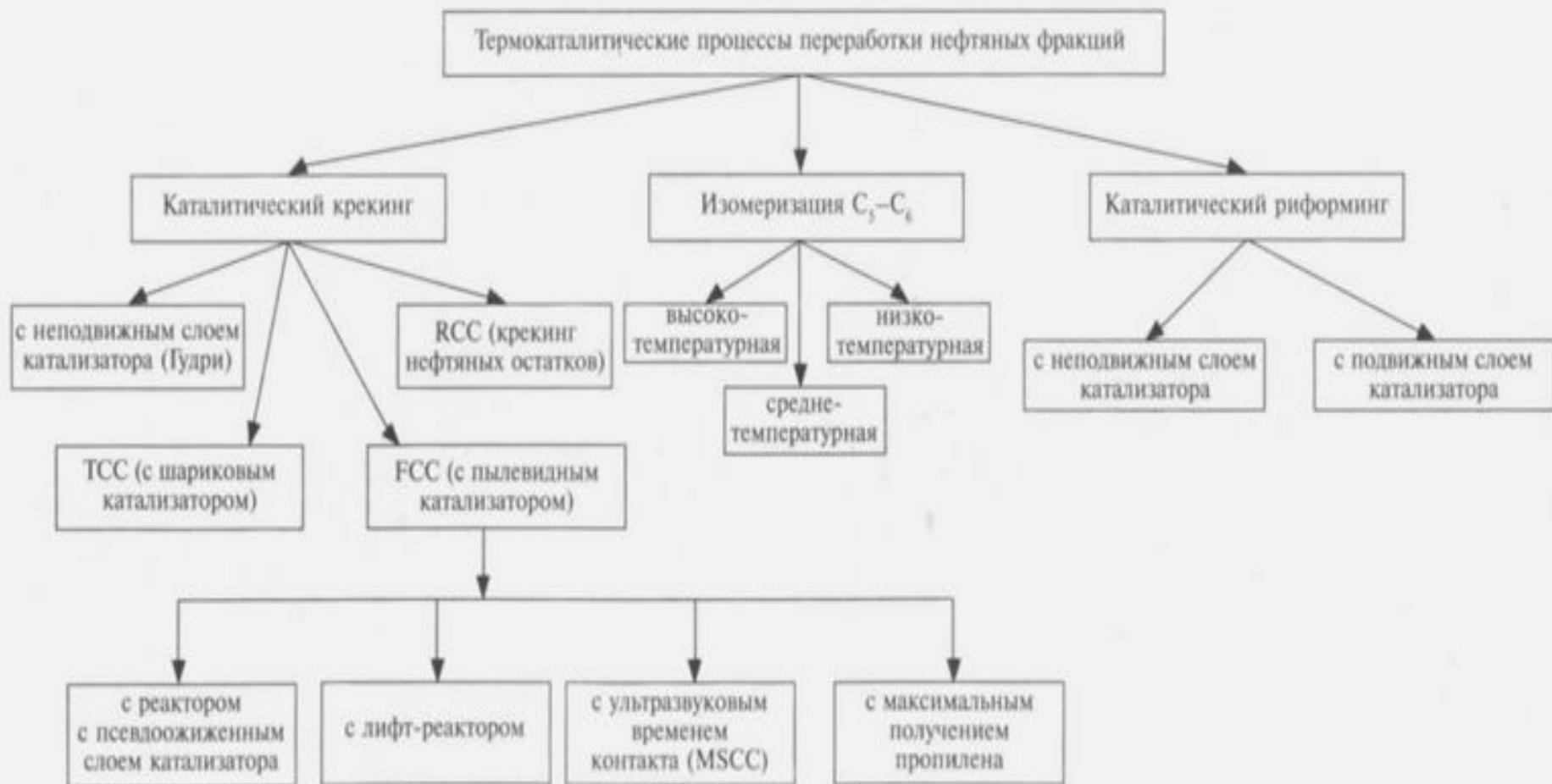
**Термокаталитические процессы.**

**Каталитический крекинг.**

**Классификация и основные  
факторы процесса.**

# ***Содержание лекции***

- 1. Термокаталитические процессы. Классификация.**
- 2. Катализаторы. Свойства катализаторов.**
- 3. Каталитический крекинг. Этапы развития процесса.**
- 4. Химизм и кинетика процесса каталитического крекинга. Тепловые эффекты.**
- 5. Сырье. Зависимости выхода продуктов каталитического крекинга от качества сырья.**
- 6. Классификация способов подготовки сырья каталитического крекинга.**
- 7. Основные факторы процесса каталитического крекинга.**
- 8. Катализаторы. Характеристики катализаторов.**
- 9. Регенерация катализаторов.**
- 10. Добавки в катализатор крекинга.**



## 2. Катализаторы. Свойства катализаторов

1. Катализаторы ускоряют достижения равновесия в реакциях, но не смещают его.

2. Активность  $\alpha_i$ :

$$\alpha_i = v_k - v(1 - \phi_k)$$

где:  $v_k$  – скорость химической реакции в присутствии катализатора

$v$  – скорость химической реакции без катализатора

$\phi_k$  – доля объема реакционного пространства занимаемого катализатором

3. Селективность – способность ускорять только одну целевую реакцию из нескольких возможных.

4. Противодействие отравлению. Под отравлением катализатора понимают снижение или полное подавление его активности в присутствии некоторых веществ, причем часто в малых количествах. Такие вещества были названы каталитическими ядами.

5. Промотирование и модифицирование катализаторов. Вещества каталитически неактивные, но повышающие активность катализатора, называют промоторами, а само явление – промотированием. Если при малых добавках вещества в катализатор активность катализатора растет, достигая максимума, а затем уменьшается, то такое вещество называют модификатором, а явление - модифицированием

### 3. Каталитический крекинг

**Назначение** – получение высокооктановых компонентов автобензинов и жирного газа из вакуумных газойлей или их смесей с остатками атмосферной и вакуумной перегонки.

**Процесс** протекает на алюмосиликатных катализаторах по карбоний-ионному механизму.

## Этапы развития процесса каталитического крекинга

Наименование этапа	Год	Характеристика катализатора
1. Создание промышленного процесса каталитического крекинга с неподвижным слоем катализатора (Е. Гудри)	1936	Природная глина, активированная кислотой
2. Создание процесса с движущимся слоем катализатора (ТСС)	1942	Синтетический катализатор с низким содержанием алюминия
3. Создание установки с «кипящим» слоем катализатора	1942	Синтетический катализатор с низким содержанием алюминия
4. Применение цеолитсодержащего катализатора	1961	Цеолитсодержащий катализатор с ультрастабильными цеолитами
5. Создание установки каталитического крекинга с лифт-реактором	1964	Цеолитсодержащий катализатор с ультрастабильными цеолитами
6. Применение добавок в процессе	1975-1985	Тот же катализатор, но с промотором дожига СО, добавками для пассивации металлов, октаноповышающей добавкой и добавкой для удаления $So_x$ и $NO_2$

## **Основные этапы эволюции катализаторов и процессов каталитического крекинга (продолжение)**

<b>Наименование этапа</b>	<b>Год</b>	<b>Характеристика катализатора</b>
<b>7 . Создание процесса каталитического крекинга с коротким временем реакции и высокой кратностью циркуляции катализатора (миллисеконд)</b>	<b>1990</b>	<b>Тот же катализатор</b>
<b>8. Создание установки с получением максимального количества пропилена</b>	<b>2004</b>	<b>Тот же катализатор, ZSM-5</b>

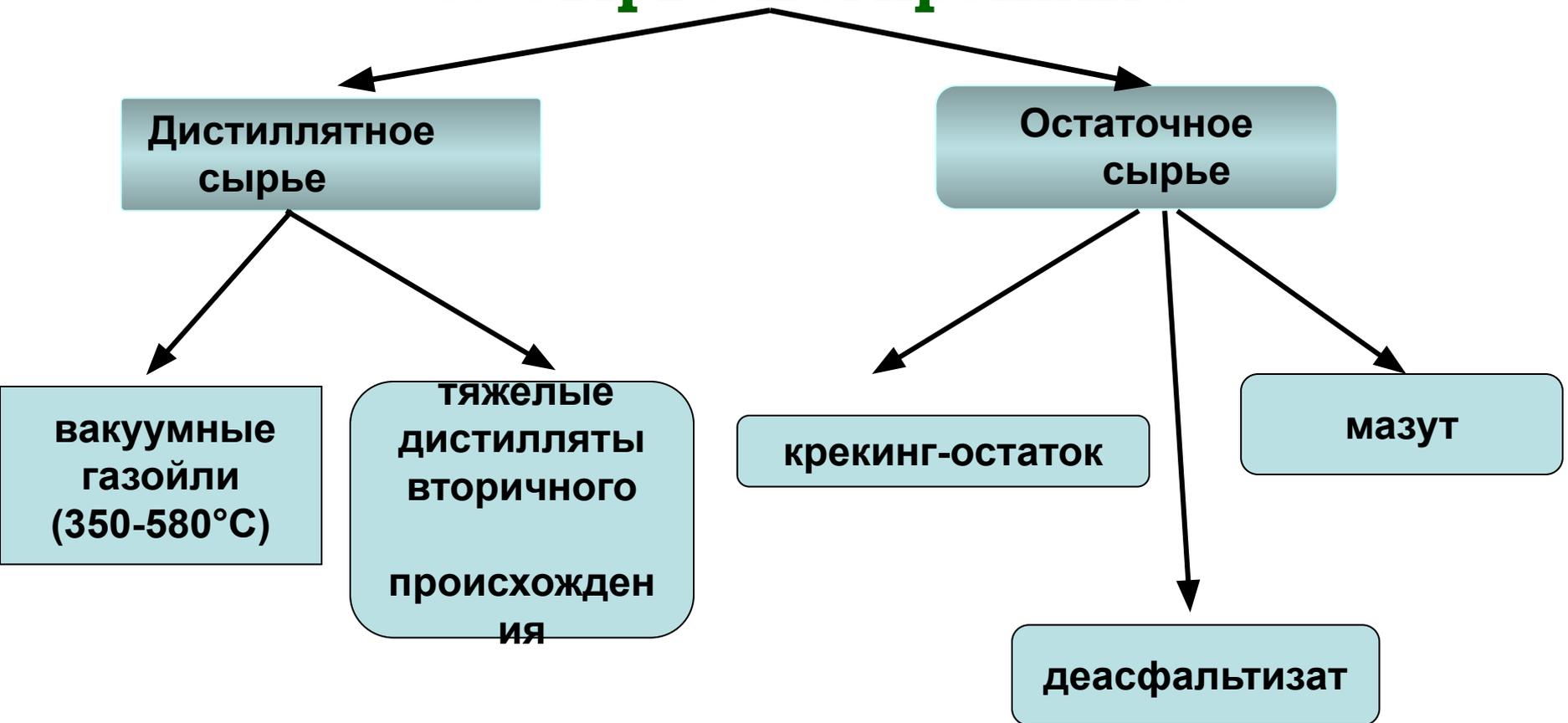
## **4. Химизм и механизм процесса каталитического крекинга**

- 1. Крекинг парафиновых углеводородов с уменьшением их молекулярной массы**
- 2. Крекинг нафтеновых углеводородов с образованием олефиновых**
- 3. Изомеризация углеводородов**
- 4. Перераспределение алкильных заместителей в ароматических углеводородах**
- 5. Деалкилирование алкилароматических углеводородов**
- 6. Полимеризация углеводородов**
- 7. Конденсация углеводородов**

# Тепловые эффекты

- Тепловой эффект (теплота реакции) каталитического крекинга расценивается как итоговый по совокупности реакций разложения и уплотнения.
- Значение суммарного теплового эффекта зависит от состава сырья, глубины его переработки, катализатора и режима процесса.
- Практические расчет теплового эффекта осуществляют с использованием закона Гесса по разности теплот сгорания продуктов крекинга и сырья.

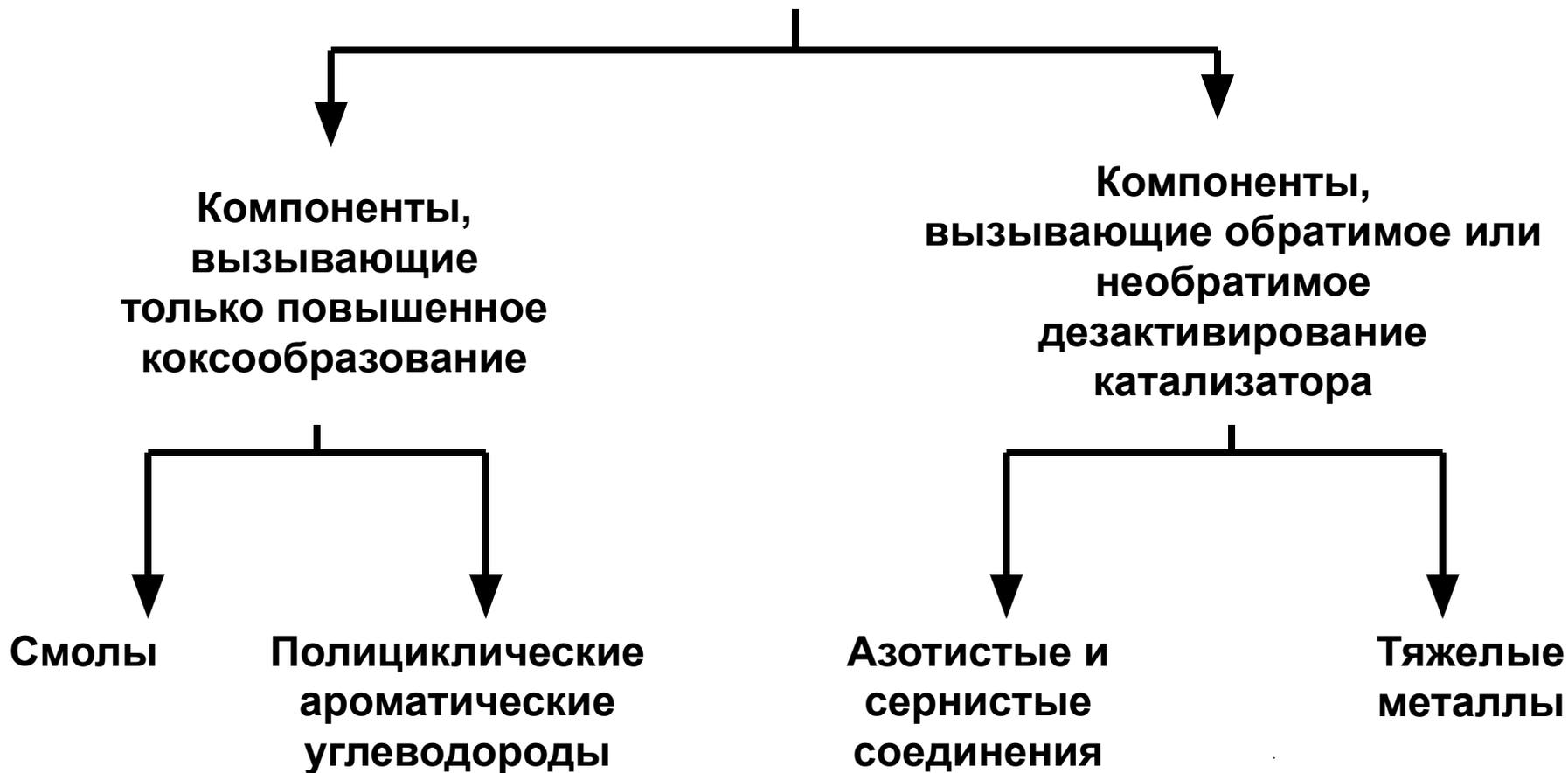
## 5. Сырье каткрекинга



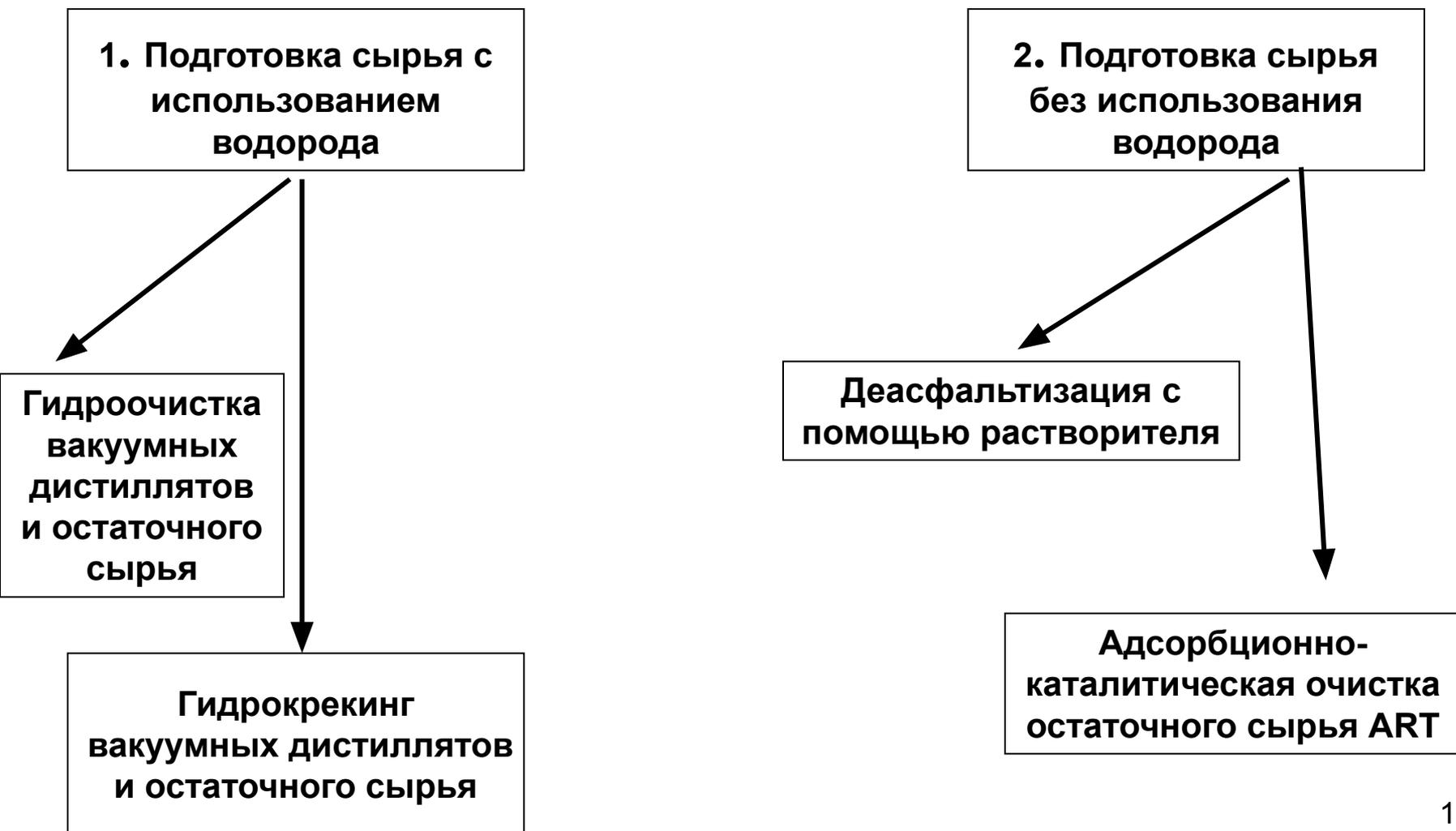
# Влияние углеводородного состава сырья на выход продуктов крекинга

Выход продуктов крекинга, % об.	Сырье		
	парафиновое	нафтяное	ароматическое
Сухой газ (C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> )	2,6	33,2	3,4
Сжиженный газ (C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> )	34,5	27,5	24,3
Бензин (C <sub>3</sub> -221 °C)	73	70	54,2
Легкий газойль	5	10	20
Тяжелый газойль	2	5	10
Кокс	4,8	5,4	6,3

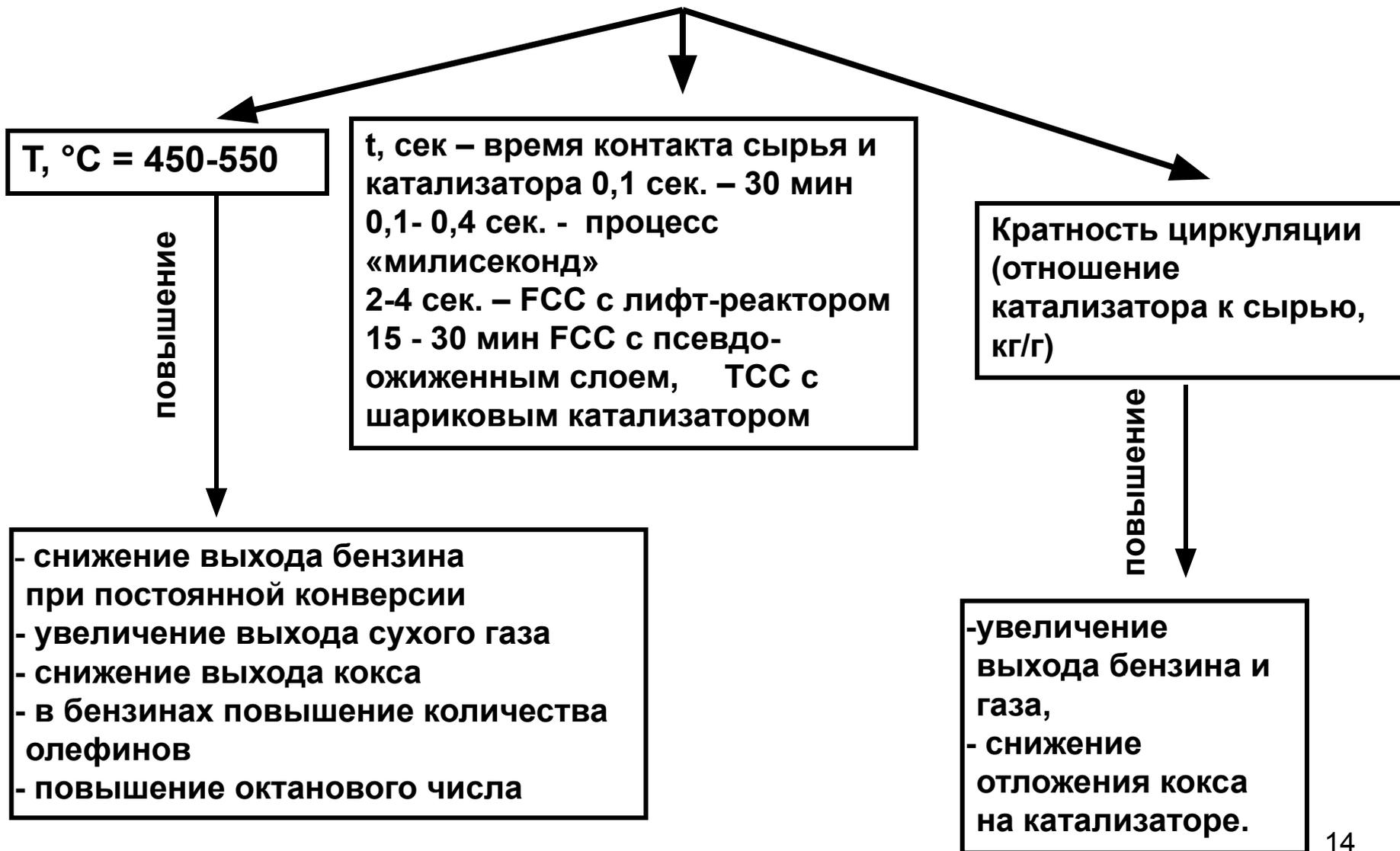
# Нежелательные соединения в сырье каталитического крекинга



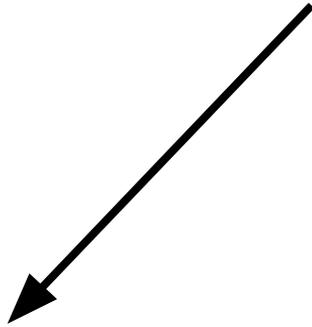
## 6. Способы подготовки сырья для каталитического крекинга



# 7. Основные факторы процесса каталитического крекинга



## 8. Катализаторы крекинга



**10-20 %** - цеолита типа

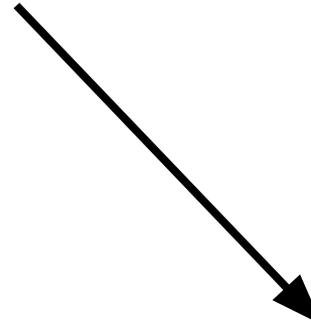
**X и Y в P3Э-форме**



**n** – валентность катиона Me

**x** – мольное отношение  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2 \text{O}_3$

**y** – число молей воды



**80-90%** - матрица,

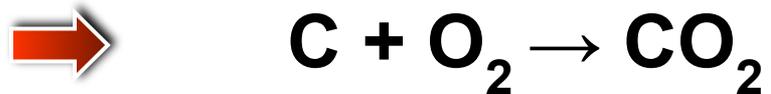
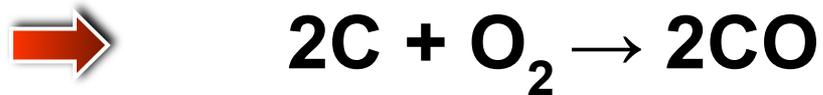
**аморфный**

**алюмосиликат**

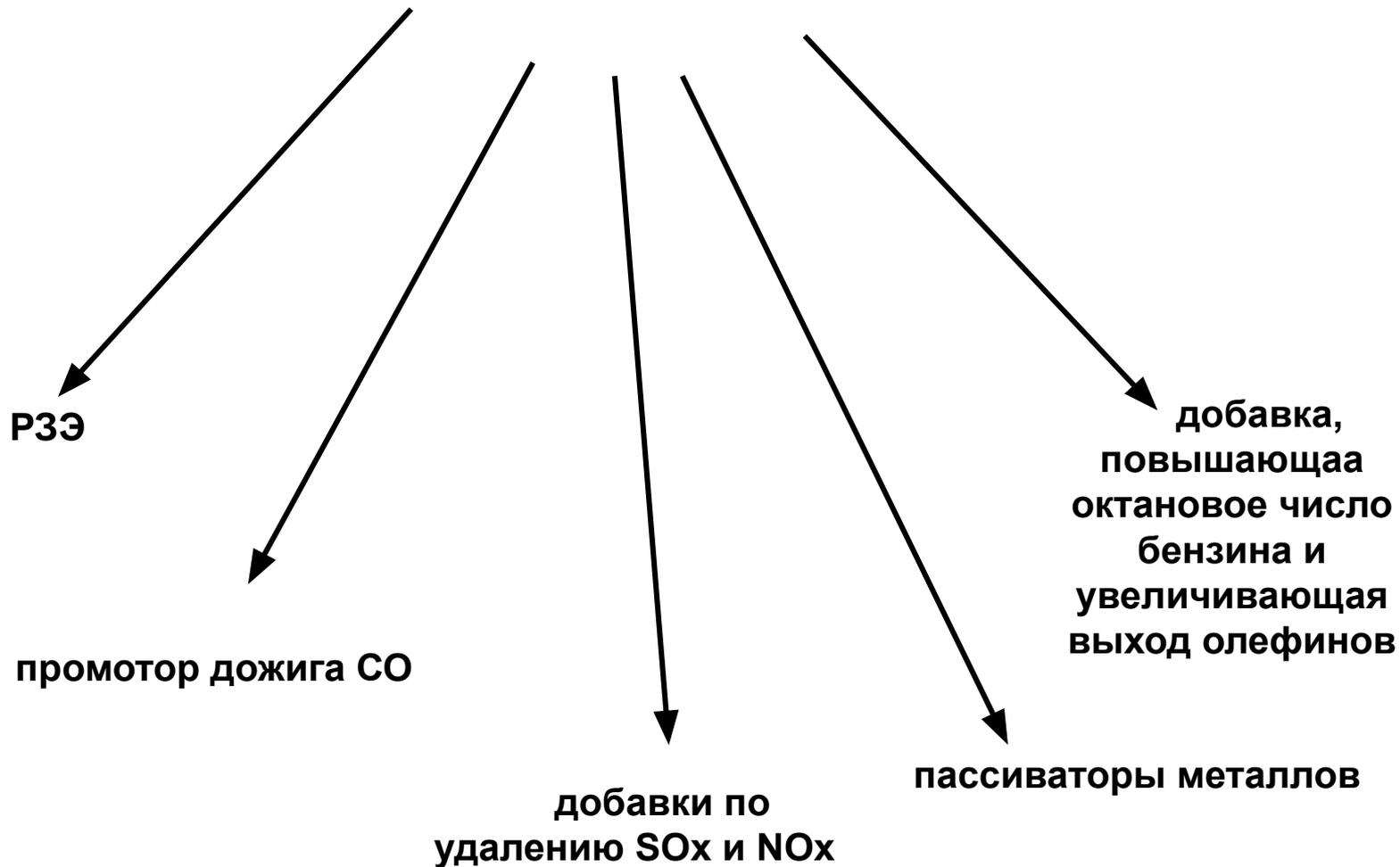
# Сравнительные характеристики отечественных и импортных катализаторов крекинга

Показатели	Brilliant, Grace	LS-60P Engelhard	Cobra-44 Albemarle	КМЦ-99 Газпром- нефть
Выход бензина, % мас.	52-53	52-53	52-53	52-52,5
ИОЧ	90,5	92,0	91,5	92,0
МОЧ	79,5	81,0	80,5	80,5
Выход кокса, % мас.	4,6-4,8	4,2-4,5	4,4-4,5	4,4-4,5
Расход катализатора, кг/т сырья	0,35	0,25-0,3	0,4	0,4
Химический состав, % мас.				
Оксид натрия	0,2-0,25	0,2-0,25	0,3-0,35	0,35-0,45
Оксид алюминия	48	46	45	32
Оксиды P3Э	2,2	1,8	1,8	2,5
Содержание цеолита, % мас.	22	22	22	17
Насыпная плотность, кг/м3	780	920	760	720

## 9. Регенерация катализаторов, T = 650-700°C



# 10. Добавки в катализатор крекинга



Промотор дожига CO – катализатор, состоящий из оксидов алюминия и платины, доокисляющий CO до CO<sub>2</sub>. В газах окисления окись углерода практически отсутствует (при введении промотора дожига).

# Пассиваторы металлов никеля и ванадия.

Механизм действия пассиватора на никель: пассиватор ( в основном соединения сурьмы) образует соединения с никелем, которые переводят его из активного в пассивное состояние.

Механизм действия пассиватора на ванадий: пассиватор взаимодействует с кислотами ванадия до разрушения цеолита при регенерации. В роли пассиватора ванадия (ловушки металла) – соединения магния, олова, сурьмы, фосфора и других.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) стабилизируют  
активность катализатора.

Применяются в виде оксидов в количестве 1,2 – 2,3% мас.

## **Добавка, повышающая октановое число бензина.**

ZSM – 5 – цеолитная добавка, введение которой в катализатор крекинга в количестве 2 – 4 мас.% увеличивает октановое число бензина на 1-3 пункта за счет повышения доли олефиновых углеводородов, но при этом на 1 – 2% мас. снижается выход бензина.

# Современные требования к катализаторам крекинга

1. Высокая активность (выход бензина до 56% мас., октановое число до 94 ИОЧ и 84 МОЧ, легкого газойля до 24% мас. при конверсии сырья 70%).
2. Высокая термостойкость при температуре регенерации 680-730°C.
3. Стойкость к отравлению металлами в сырье при уровне отложения металлами до 20 - 30 ppm).
4. Высокая механическая прочность, насыпная плотность, низкий расход катализатора 0,1 – 0,5 кг/т.
5. Способность связывать  $SO_x$  и  $NO_x$ .