



## *Лекция*

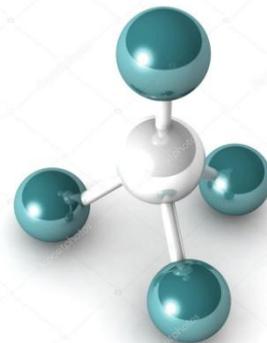
*по теме «Каталитический крекинг»*

*Лектор: старший преподаватель*

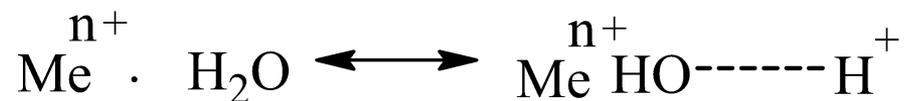
*Оренбургского государственного университета,*

*канд. хим. наук*

*Строганова Елена Алексеевна*



В чистом виде цеолиты не могут применяться как катализаторы, поскольку размер пор очень мал, а крекинг протекает только на поверхности (не затрагивая внутреннюю систему каналов). Поэтому применяют аморфные алюмосиликаты с добавкой обменных форм цеолитов. Это повышает количество кислотных центров (от 2 до 100 раз) в том числе за счет протонированных гидратов подвижных катионов металлов:



## **Деактивация и регенерация катализаторов крекинга**

Примеси в сырье оказывают негативное влияние на активные свойства катализаторов. Различают 2 типа примесей:

- а) примеси обратимой дезактивации катализатора;
- б) примеси необратимой дезактивации катализатора.

К первой группе относят коксогенные примеси (асфальтены, карбены, смолы) – эти вещества в условиях высокотемпературных процессов претерпевают дегидрирование и образуют плотные отложения кокса на поверхности и частично в порах катализаторов. Регенерация катализаторов в этом случае возможна – методом выжигания кокса.

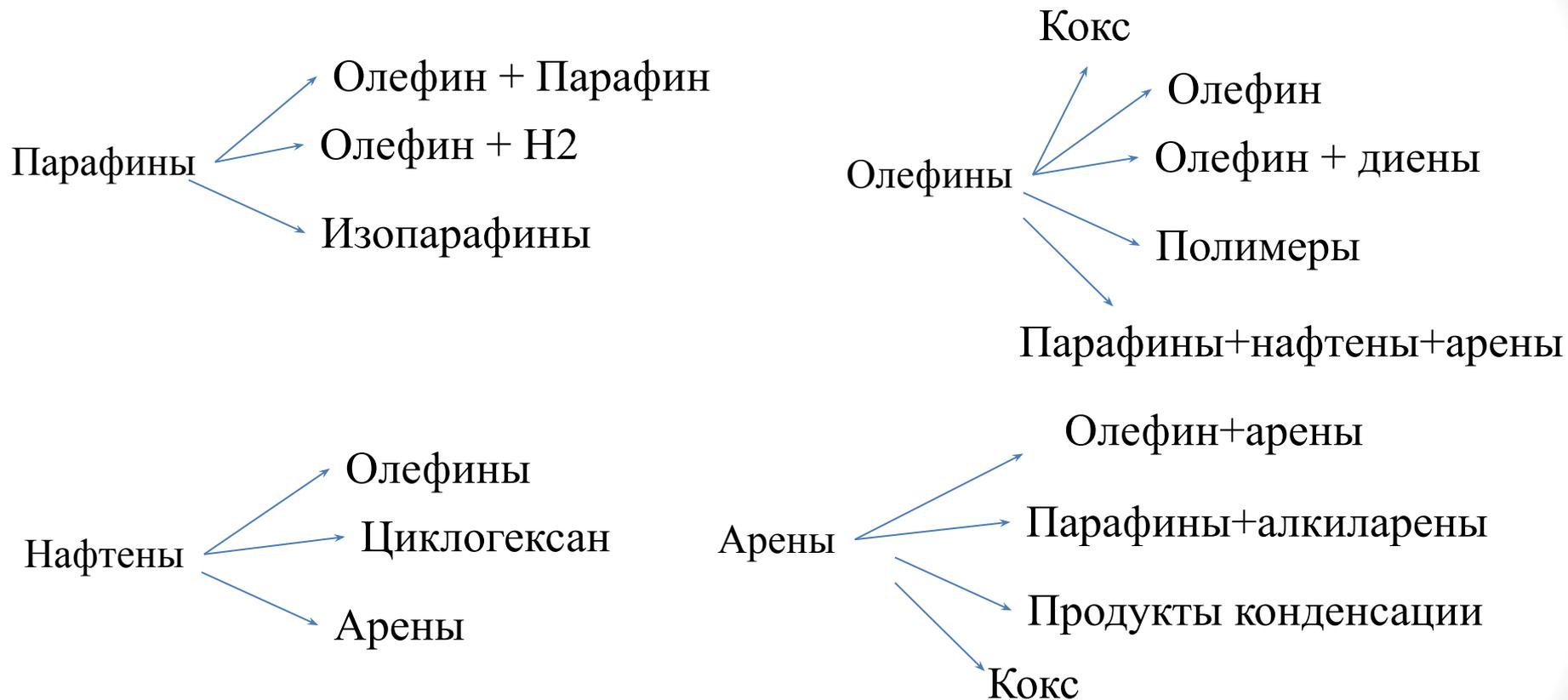
Ко второй группе относят металлы и азот. Металлы (главным образом Ni и V) восстанавливаются в условиях присутствия коксовых отложений и при высоких температурах, откладываются в порах катализатора и экранируют активные центры. А кроме того, адсорбированные металлические частицы никеля и ванадия катализируют процессы дегидрирования, что приводит к увеличению в продуктах крекинга водорода и сухих газов, при этом выход бензина снижается. Металлические частицы невозможно удалить методом выжигания, поэтому по мере накопления металлических отложений катализатор просто перестает эффективно работать и его утилизируют.

Азот в составе азотистых оснований (анилина, пиридина, холина) нейтрализует кислотные центры катализатора, связываясь с ними. Обжигом удаление азотистых оснований невозможно, поэтому отравление «азотом» считается также необратимым.

Сера сама по себе вредной примесью не является, но она катализирует процесс коксообразования. А кроме того, в процессе обжига образуются оксиды серы, поступающие в продукты крекинга, что обуславливает необходимость гидроочистки.

В целом перед каталитическим крекингом сырье нормируется по металлам (допускается не более 2 г/т), а также по сере – допускается не более 0,3 %.

# Схемы превращения углеводородов в условиях каталитического крекинга



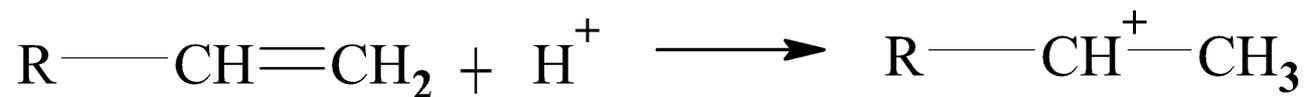
# Механизмы превращений

## 1) Превращения алканов

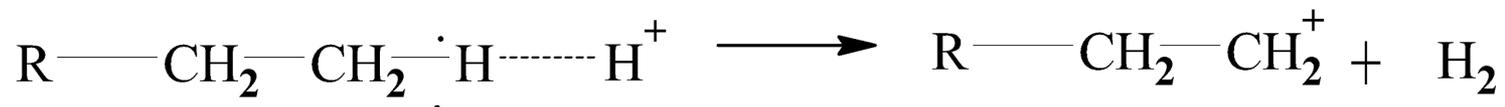
Механизм карбокатионный: т.е. гетеролиз C-H связи при участии протонных центров катализатора.

### I Образование карбокатионов

а) протолиз двойной связи

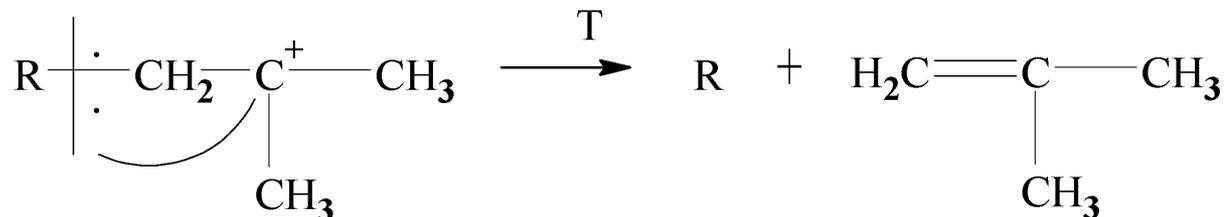


б) каталитический гетеролиз C-H



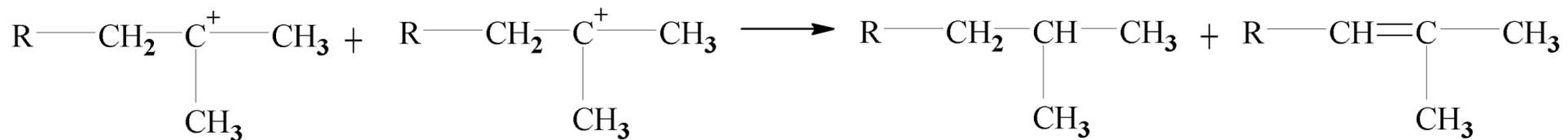
## II Реакции карбокатионов

### а) $\beta$ -распад

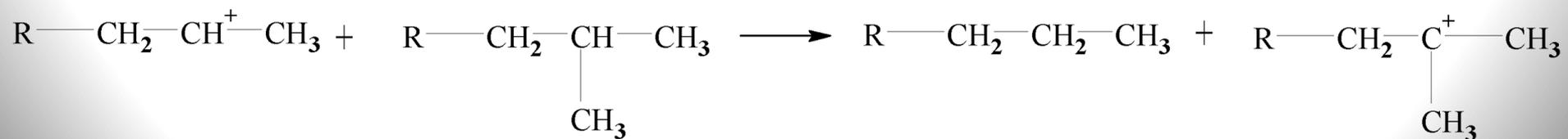


Склонность к  $\beta$ -распаду снижается **от первичного иона к вторичному и далее к третичному.**

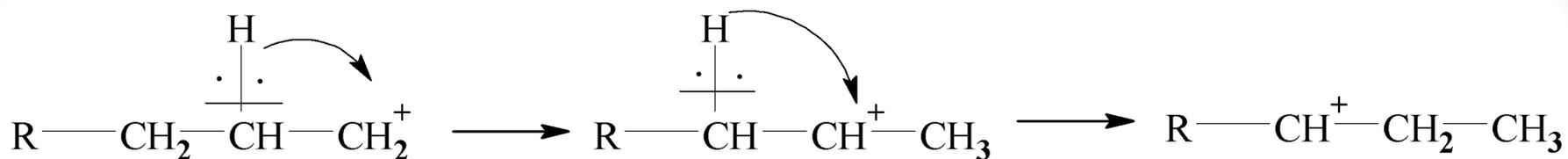
### б) диспропорционирование



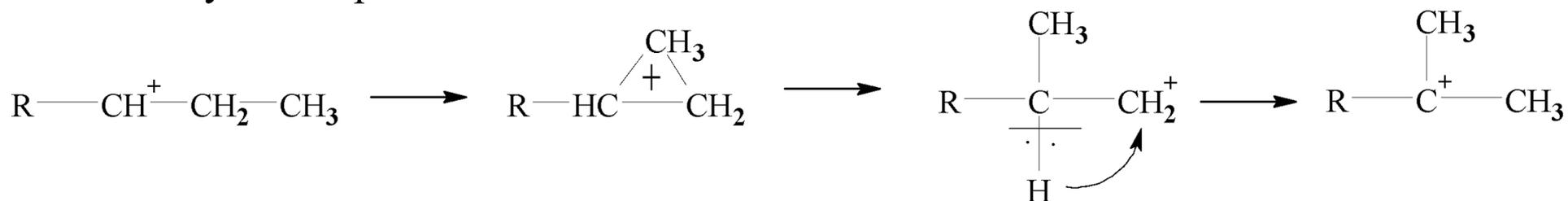
### в) перенос реакционного центра



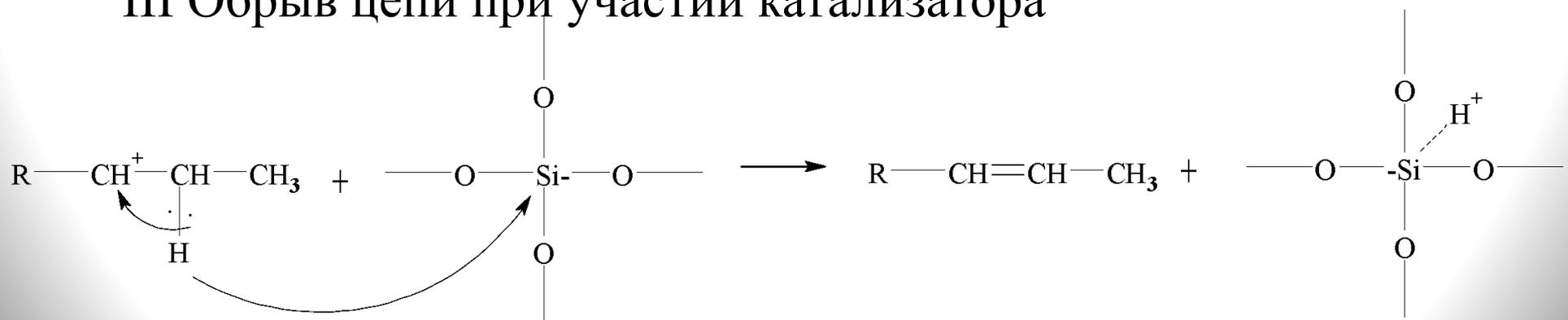
### г) изомеризация



Тепло, выделяющееся в результате изомеризации при участии С-Н связи, затрачивается на образование сигма-комплекса при участии С-С связи с последующим расщеплением:



### III Обрыв цепи при участии катализатора

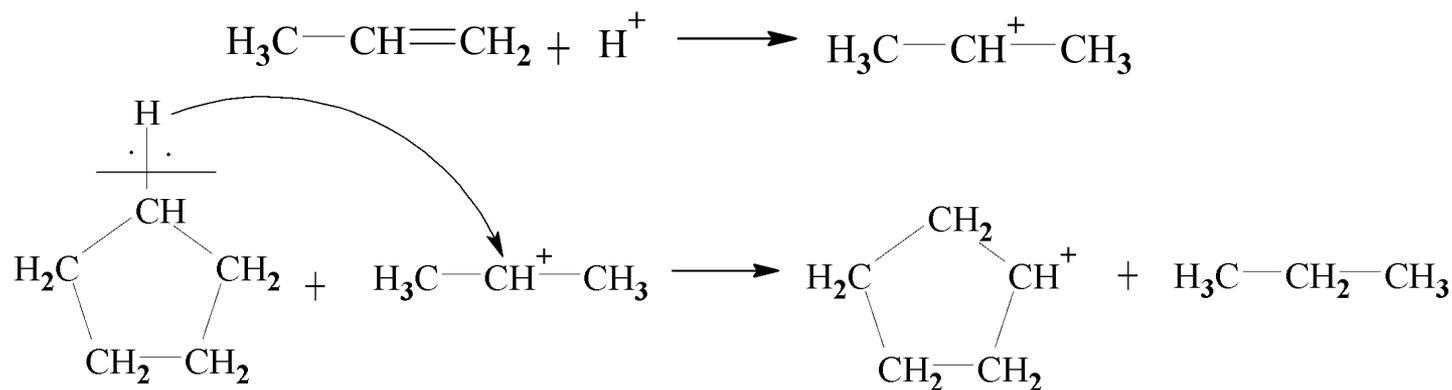


Таким образом, в процессе каталитического крекинга образуются изоалканы, а также преимущественно вторичные и третичные карбокатионы, образующие при расщеплении углеводороды  $C_3$  и  $C_4$  (газы каталитического крекинга).

## 2) Превращения нафтенов

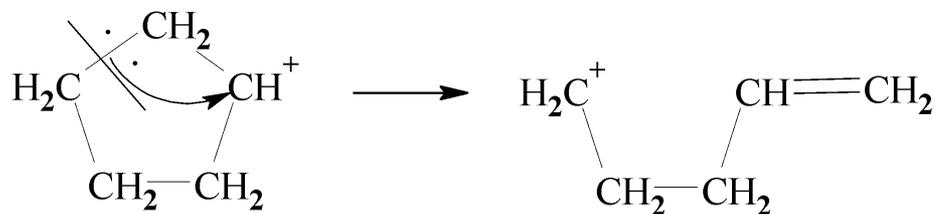
Скорость каталитического крекинга циклоалканов близка к скорости крекинга алканов с равным числом атомов углерода (увеличивается при наличии третичного С).

I Инициация при участии протонных центров катализатора:

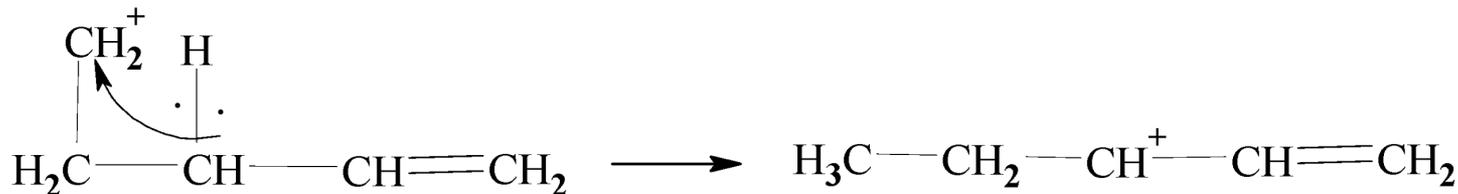


## II Реакции циклических катионов

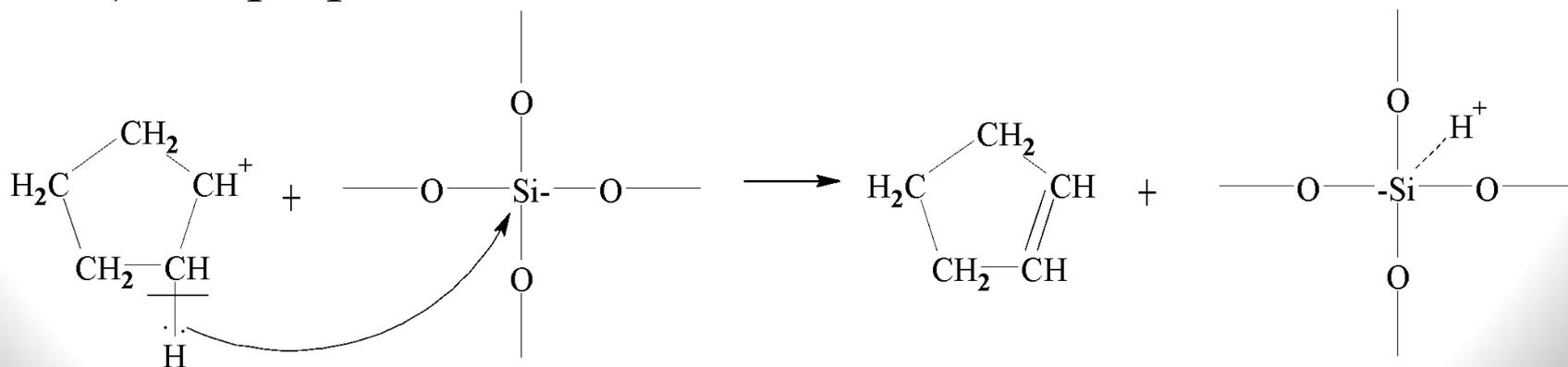
### 1) С разрывом кольца



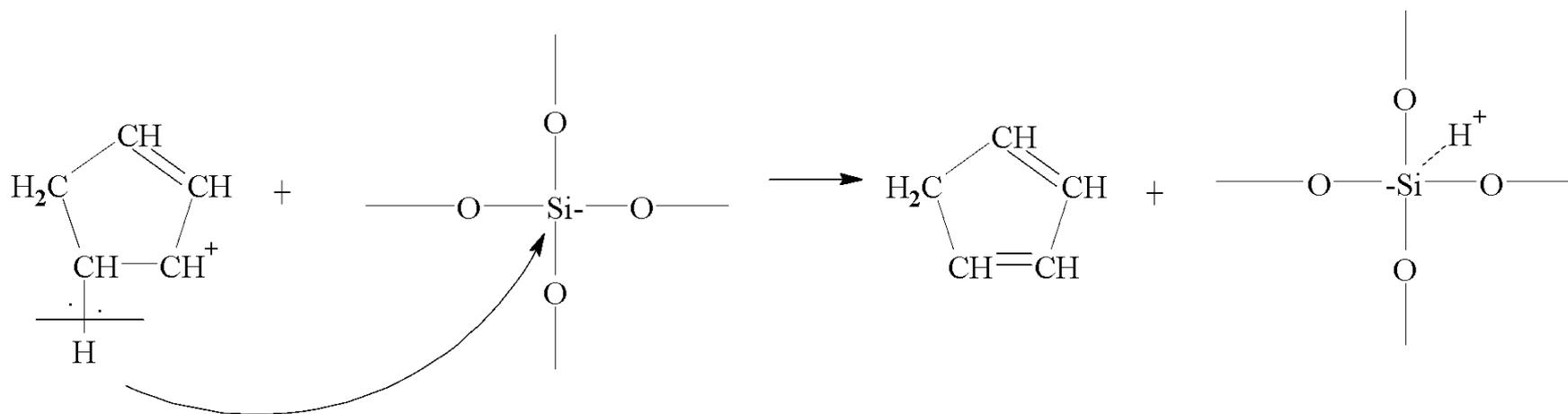
Образующийся алкенильный ион легко изомеризуется в ион аллильного типа



### 2) Без разрыва кольца

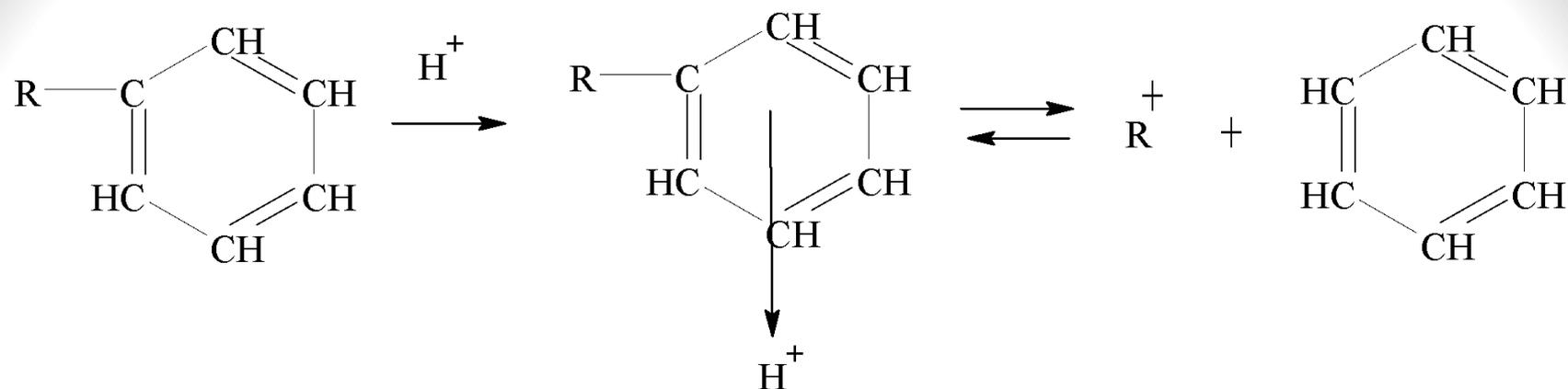


Непредельные нафтены крекируются быстрее насыщенных, и реакция идет до образования ароматических углеводородов:



### 3) Превращения аренов

Незамещенные арены в условиях каталитического крекинга устойчивы. Метилзамещенные арены реагируют со скоростью, близкой к алканам, причем основной реакцией крекинга аренов является *деалкилирование*:



Скорость процесса растет с увеличением длины R. В случае метилзамещенных аренов отщепление карбониевого иона  $\text{CH}_3^+$  энергетически невыгодно, поэтому для метилзамещенных аренов в основном протекают реакции диспропорционирования и изомеризации по положению заместителей:

