



Лекция

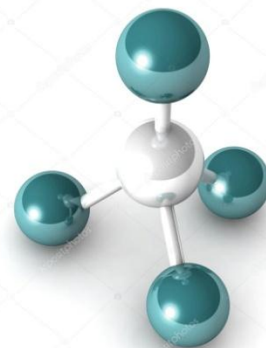
по теме «Каталитический крекинг»

Лектор: старший преподаватель

Оренбургского государственного университета,

канд. хим. наук

Строганова Елена Алексеевна



Процесс каталитического крекинга является одним из наиболее распространенных процессов углубленной переработки нефти. На сегодняшний день процесс каталитического крекинга является самым массовым процессом получения высокооктанового бензина, газа для синтеза алкилбензина, компонента дизельного топлива и сырья для получения технического углерода. Это базовый процесс в схемах глубокой переработки нефти.

Основным преимуществом каталитического крекинга перед термическим является более высокая скорость реакции в присутствии катализатора, а также более высокое качество продуктов.

Целевое назначение – производство с высоким выходом **высокооктанового бензина и ценных сжиженных газов..**

Сжиженные газы каталитического крекинга применяют как сырье для получения высокооктановых компонентов изомерного строения, а также метилтретбутилового эфира (МТБЭ).

Получающийся в процессе легкий газойль используется как компонент дизельного топлива; тяжелый газойль (с высоким содержанием полициклической ароматики) – как сырье для производства технического углерода или высококачественного электродного кокса.

В качестве **сырья** каталитического крекинга используются:

- вакуумный газойль (350-500 С);
- газойлевые фракции термодеструктивных процессов гидрокрекинга;
- рафинаты процессов деасфальтизации мазутов и гудронов.

Наилучшим сырьем для каталитического крекинга по выходу целевых продуктов (бензинов и сжиженных газов) является сырье с преобладанием парафиновых и нафтеновых углеводородов. Полициклическая ароматика и смолы в условиях каталитического крекинга дают мало бензина и много тяжелых фракций и кокса.

Каталитический крекинг ведут при одновременном воздействии на сырье **высокой температуры (470-540 С) и алюмосиликатных катализаторов. Продолжительность контакта сырья с катализатором составляет 2-4 с.**

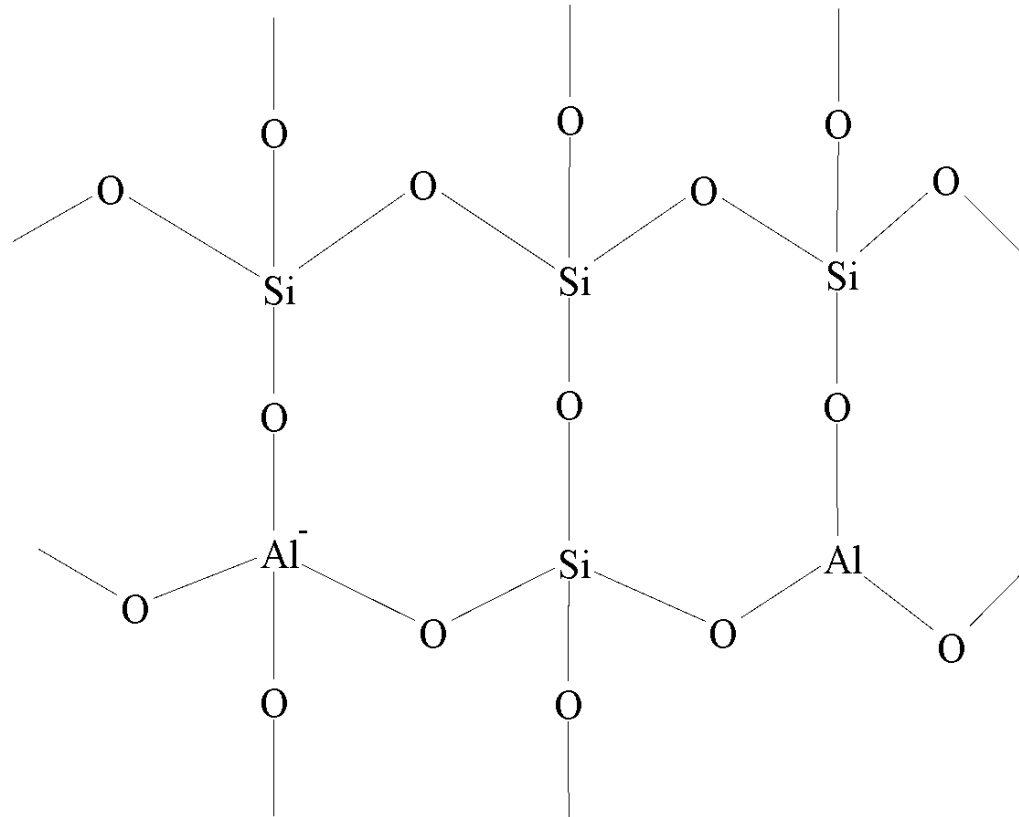


Катализаторы каталитического крекинга

Катализаторы каталитического крекинга представляют собой сложные многокомпонентные системы, состоящие из:

- 1) матрицы-носителя;
- 2) активного компонента (цеолита);
- 3) вспомогательных добавок.

Матрица = синтетический аморфный алюмосиликат с высокой удельной поверхностью и структурой пор, обеспечивающей доступ крупным молекулам сырья (рисунок 1). На матрицу диспергируют основной активный компонент – цеолит, а также вспомогательные добавки. В целом катализатор получают в виде гранул с высокой удельной поверхностью (400-1000 м²/г).



Синтезируют аморфные алюмосиликаты при взаимодействии растворов, содержащих катионы алюминия и силикат-ионы. Например, при взаимодействии жидкого стекла ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$) и сульфата алюминия, с последующим кислотным гидролизом и прокаливанием при высокой температуре (рисунок 2). По мере увеличения температуры происходит дегидроксилирование и образование апротонных кислотных центров.

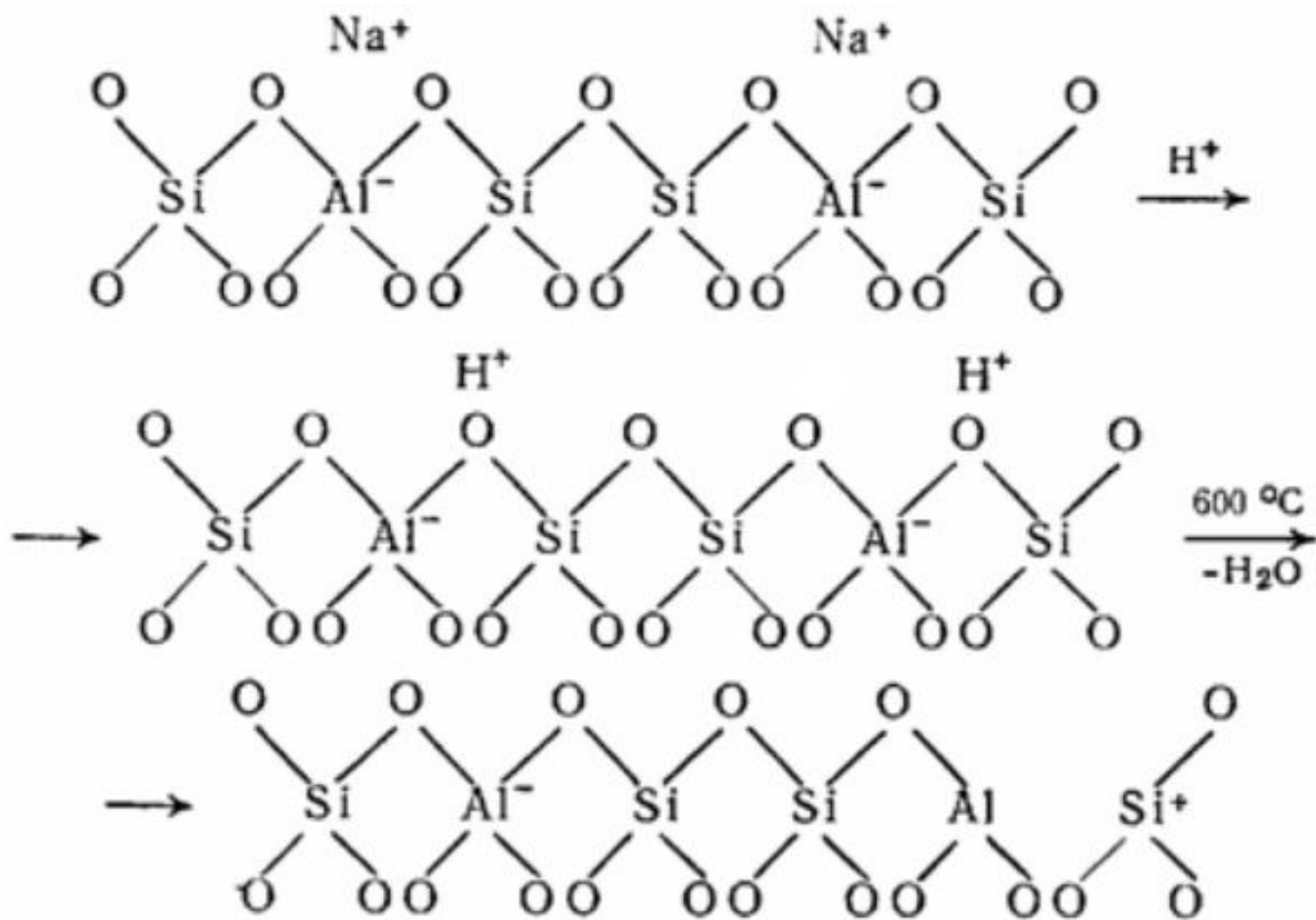


Рисунок 2 – Синтез аморфного алюмосиликата

Химический состав алюмосиликатного катализатора рассматривают как смесь оксида алюминия и оксида кремния в составе кристаллогидрата: $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

Механическая смесь оксида алюминия и оксида кремния не является катализатором!

Структура алюмосиликата представляет собой корпускулярную систему из аморфных сферических глобул, связанных сросшимися контактами в пространственный каркас большей или меньшей плотности. Размер глобул в зависимости от условий синтеза составляет от 2 до 20 нм. Промежутки между глобулами образуют извилистую систему пор («транспортные поры») с диаметром от 2 до 8 нм.

В отличие от цеолитов аморфные алюмосиликаты имеют более крупные поры и обладают меньшей термостойкостью (с добавлением оксида алюминия в синтетическую смесь термическая стабильность увеличивается).

Сами аморфные алюмосиликаты также обладают каталитическими свойствами (раньше использовали только их) за счет присутствия **2-х типов каталитических центров** – **протонных и апротонных** (рисунок 3) и кристаллически связанную воду, участвующую в катализе.

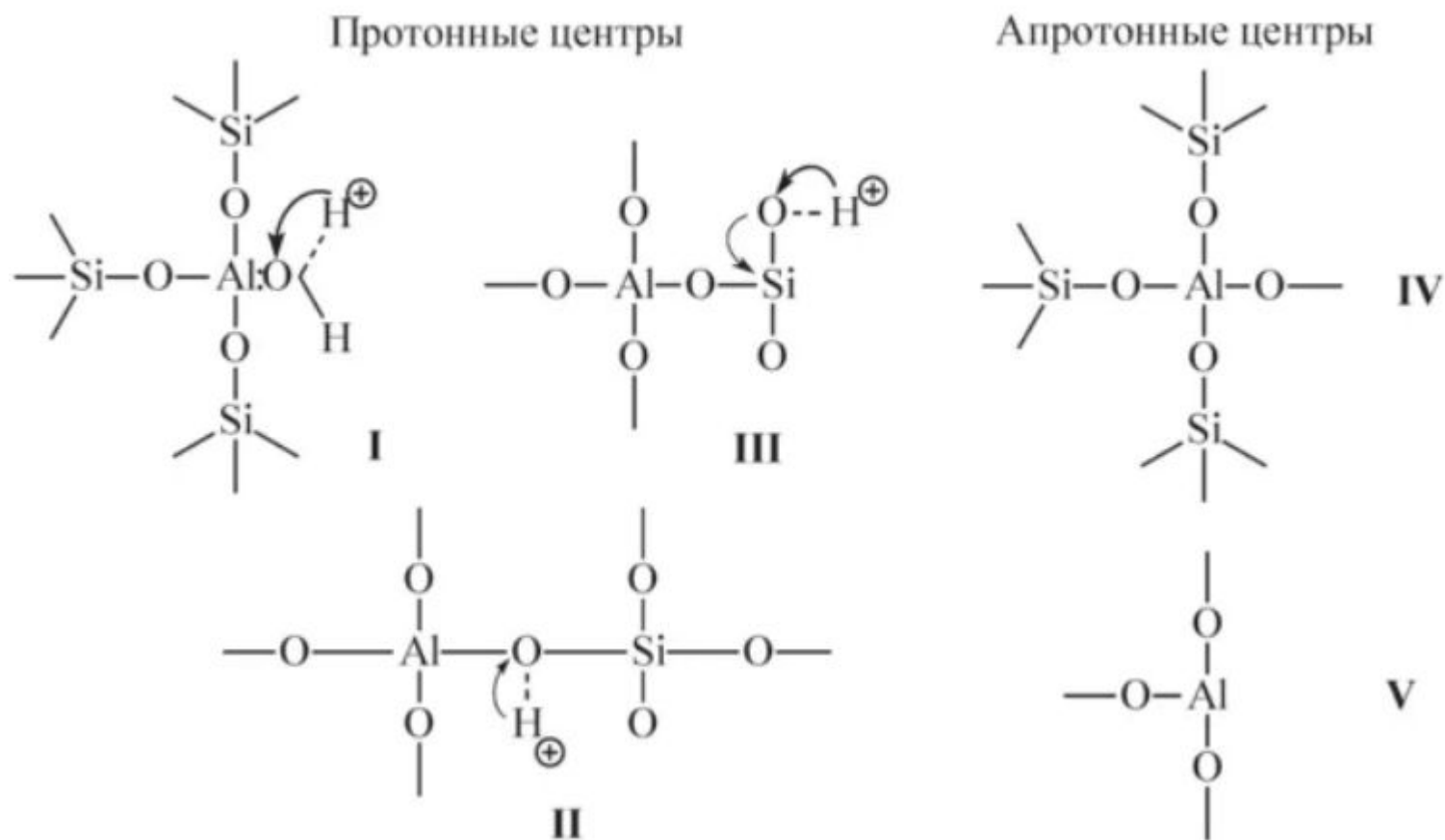


Рисунок 3 – Каталитические центры аморфного алюмосиликата

С участием протонных центров алюмосиликатных катализаторов катализ осуществляется подвижными протонами гидроксильных групп или кристаллизационной воды. Эти центры взаимодействуют с молекулами углеводородов, превращая их в карбокатионы, претерпевающие изомеризацию или другие превращения.

Апротонные активные центры – координационно ненасыщенные атомы алюминия кристаллической решетки (с координационным числом 3, 4 или 5). Наиболее вероятно наличие алюминия с КЧ = 4. Вероятность образования центров с КЧ = 3 очень мала вследствие высокой активности таких узлов решетки. Координационно ненасыщенный атом алюминия = акцептор электронов. В процессе хемсорбции электроны реакционно способных центров молекул углеводородов (субстратов) переходят на вакантные орбитали координационно-ненасыщенного атома алюминия. Образуются катион-радикалы, которые далее принимают участие в различных процессах крекинга.

Цеолиты в отличие от аморфных алюмосиликатов характеризуются:

- 1) малым размером пор (от 3 до 10 Å);
- 2) в состав цеолита всегда входит оксид металла (Ca, La, Re, Pt): $Me_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$.

Насчитывается несколько десятков разновидностей цеолитов, отличающихся структурой, типом катионов металла, силикатным модулем (x) и числом молекул координационной воды. Так, по силикатному модулю классифицируют:

Цеолит А – x=1,8-2

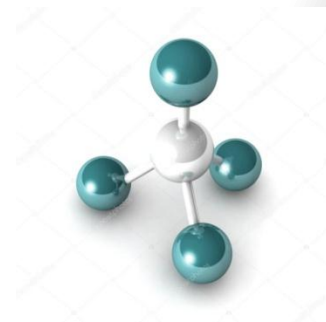
Цеолит X – x=2,3-3

Цеолит Y – x=3-6

Цеолит T – x=6-7

Морденит – x=8,3-10,7

Цеолит L – x=10-35



Структура цеолита подобна структуре аморфного алюмосиликата (тоже с множеством полостей, «окон» и каналов), но характеризуется гораздо меньшими диаметрами пор. Первичной структурной единицей кристаллической решетки цеолита является тетраэдр моносилката (SiO_4^-). 24 таких тетраэдра формируют вторичную структурную единицу – усеченный октаэдр, который содержит 8 шестиугольных и 6 квадратных поверхностей = «содалитовая клетка» (рисунок 4, б). На следующей ступени структуризации 4 усеченных октаэдра (кубооктаэдры) объединяются в тетраэдрическую конфигурацию вокруг пятого, образуя «суперклетку» (рисунок 4, в). Объединением множества суперклеток формируется «элементарная ячейка» (рисунок 4, г).

Тетраэдры из оксидов кремния и алюминия расположены так, что цеолиты имеют открытые участки структуры, что создает систему пор с высокой удельной поверхностью.

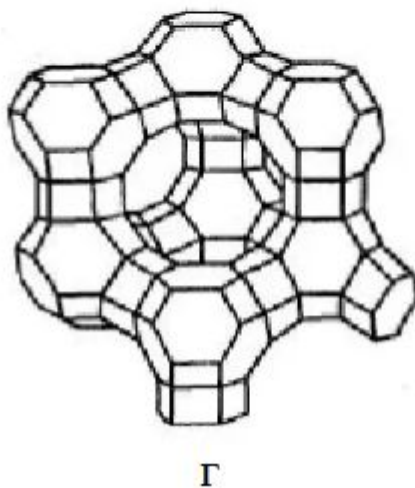
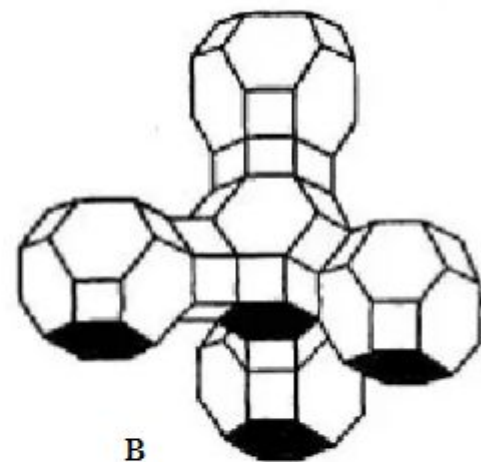
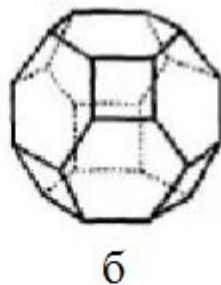
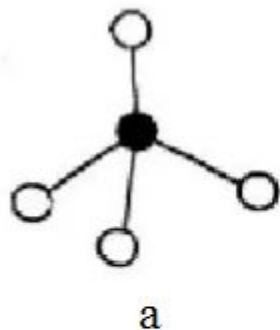
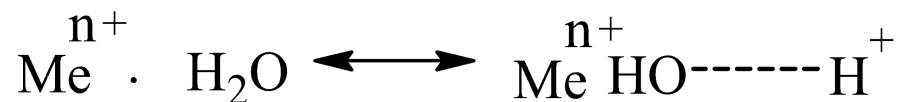


Рисунок 4 – строение цеолитов: а – тетраэдрическая единица; б – содалитовая клетка; в – суперклетка; г – элементарная ячейка

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.

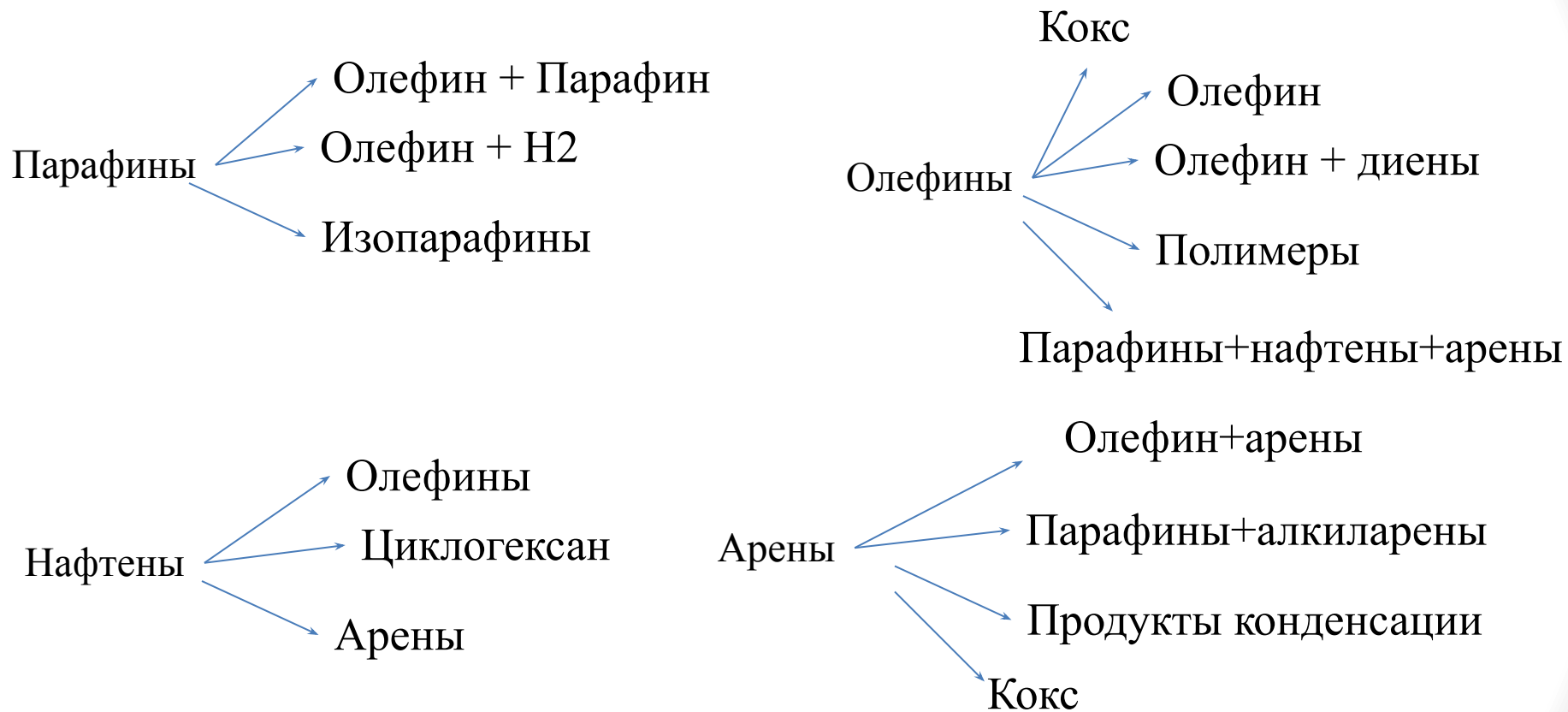
Ко второй группе относят металлы и азот. Металлы (главным образом Ni и V) восстанавливаются в условиях присутствия коксовых отложений и при высоких температурах, откладываются в порах катализатора и экранируют активные центры. А кроме того, адсорбированные металлические частицы никеля и ванадия катализируют 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



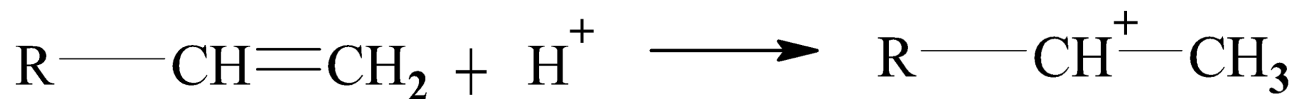
Механизмы превращений

1) Превращения алканов

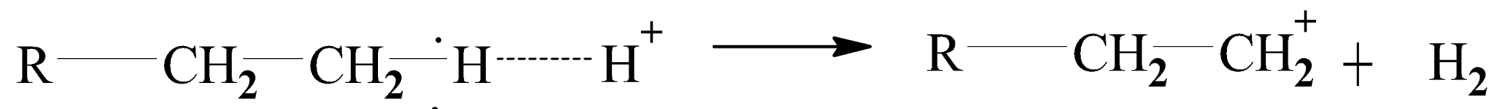
Механизм карбокатионный: т.е. гетеролиз C-H связи при участии протонных центров катализатора.

I Образование карбокатионов

а) протолиз двойной связи

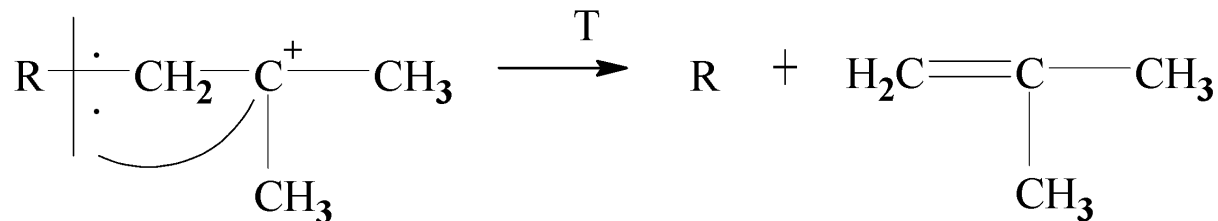


б) каталитический гетеролиз C-H



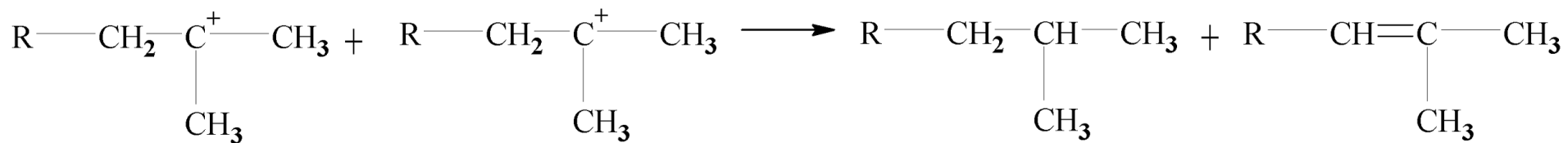
II Реакции карбокатионов

а) β-распад

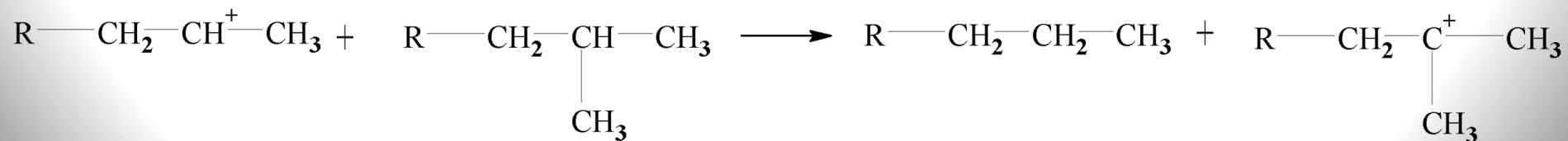


Склонность к β-распаду снижается **от первичного иона к вторичному и далее к третичному.**

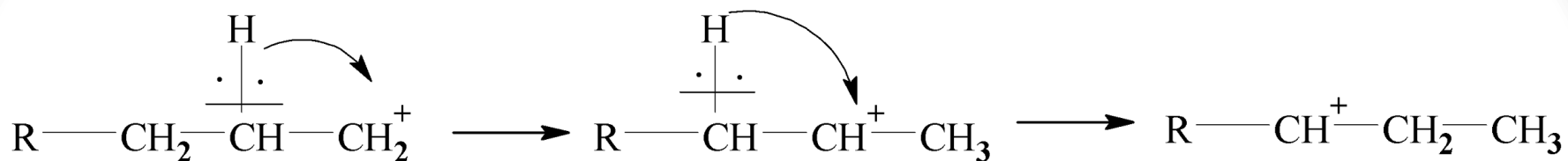
б) диспропорционирование



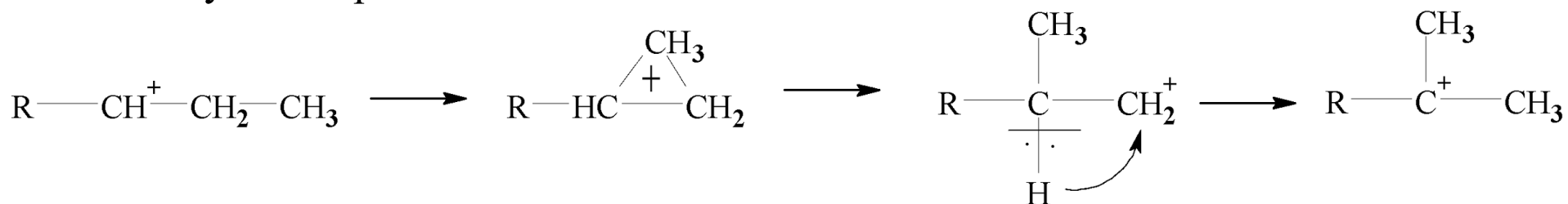
в) перенос реакционного центра



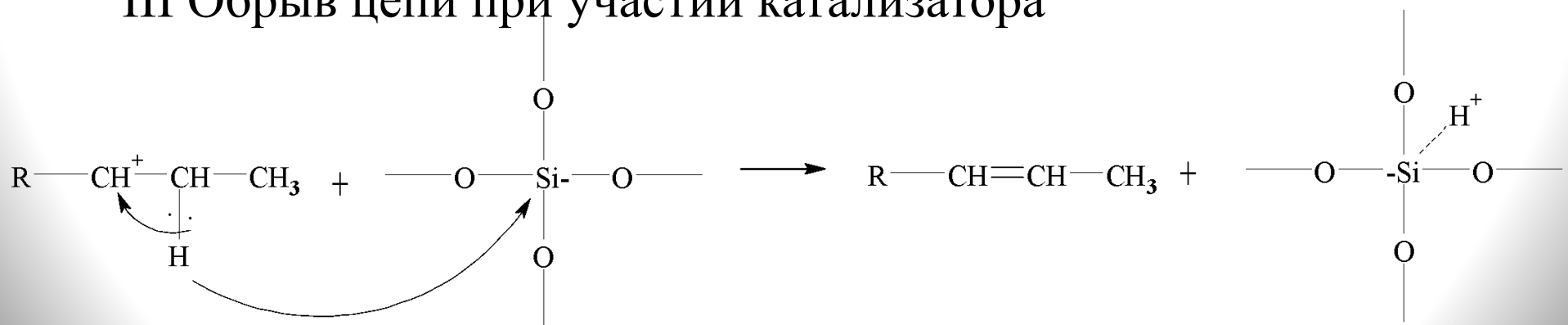
г) изомеризация



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

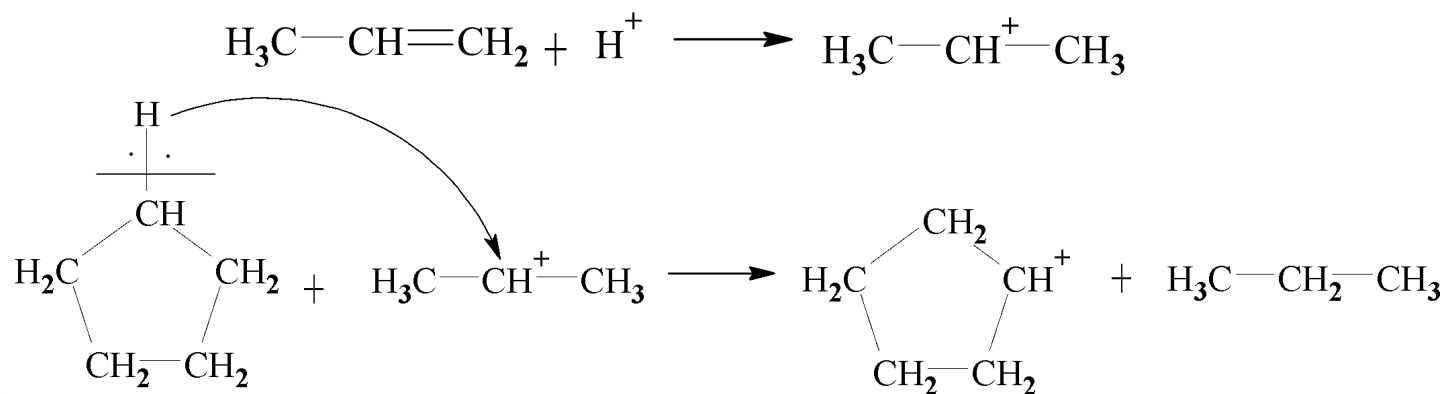


Таким образом, в процессе каталитического крекинга образуются изоалканы, а также преимущественно вторичные и третичные карбокатионы, образующие при расщеплении углеводороды C_3 и C_4 (газы каталитического крекинга).

2) Превращения нафтенов

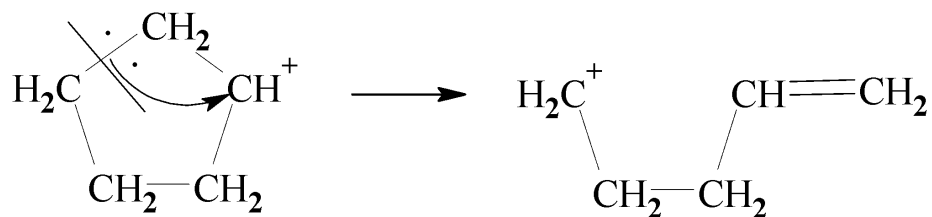
Скорость каталитического крекинга циклоалканов близка к скорости крекинга алканов с равным числом атомов углерода (увеличивается при наличии третичного С).

I Инициация при участии протонных центров катализатора:

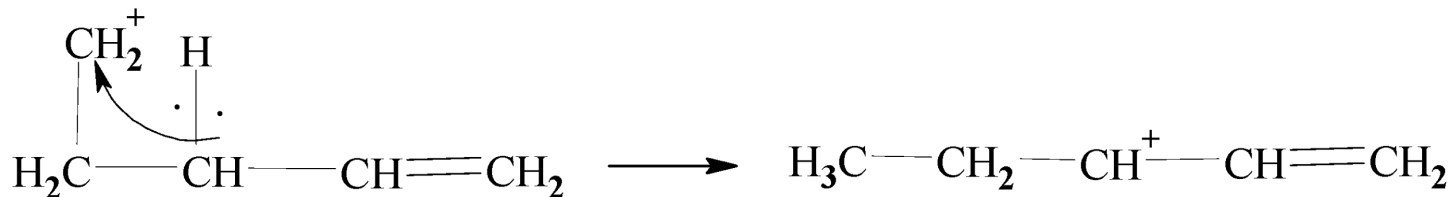


II Реакции циклических катионов

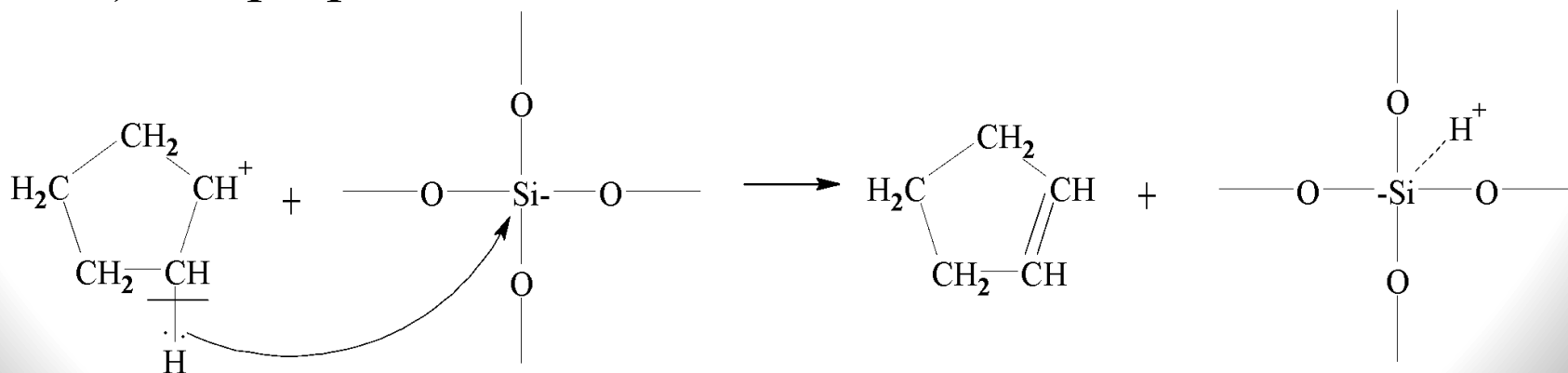
1) С разрывом кольца



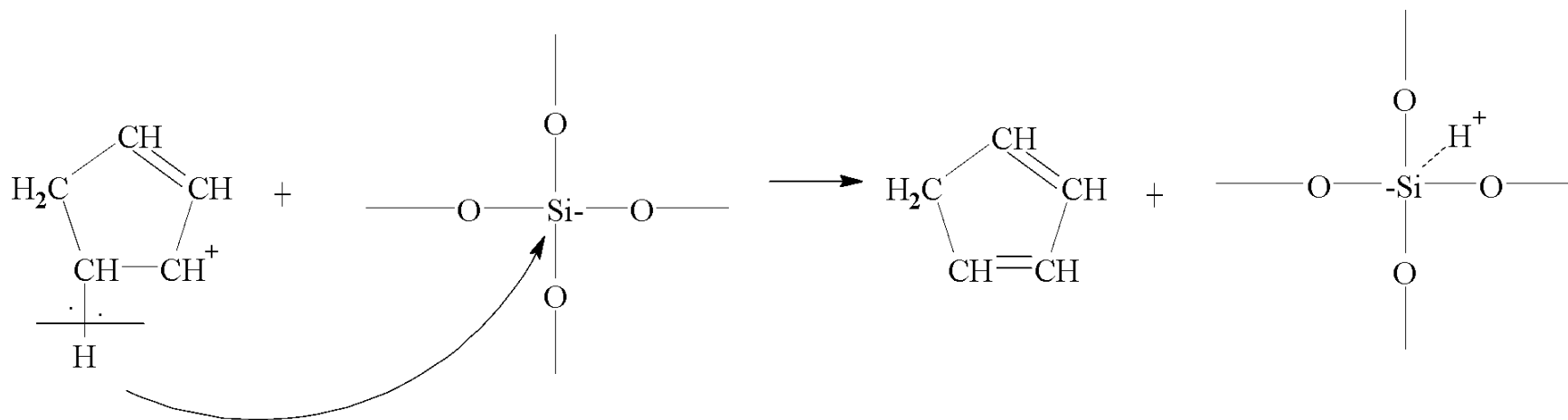
Образующийся алкенильный ион легко изомеризуется в ион аллильного типа



2) Без разрыва кольца

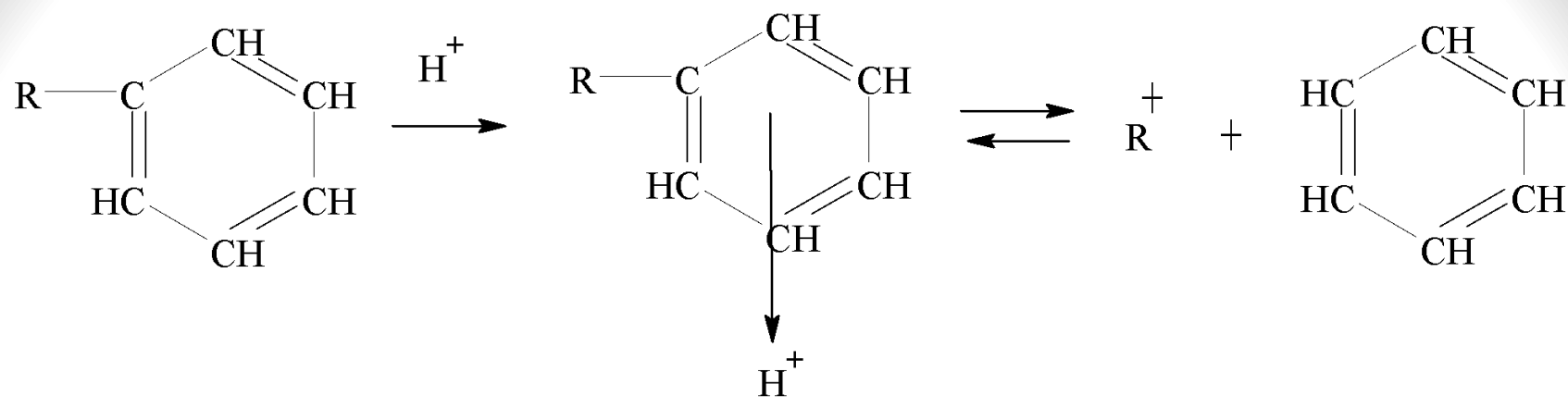


Непредельные нафтены крекируются быстрее насыщенных, и реакция идет до образования ароматических углеводородов:



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 CH_3^+ энергетически невыгодно, поэтому для метилзамещенных аренов в основном протекают реакции диспропорционирования и изомеризации по положению заместителей:

