



КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. АЛЬ-ФАРАБИ

Факультет химии и химической технологии

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Василина Гулзира Кажмуратовна




кандидат химических наук,

Старший преподаватель кафедры физической химии, катализа и нефтехимии

Лекция 6

**Теоретические основы каталитического крекинга.
Катализаторы**

План лекции

-  Назначение процесса каталитического крекинга
-  Катализаторы крекинга
-  Свойство катализаторов

Назначение процесса каталитического крекинга

Сырье: фракции, выкипающие, в пределах 200-500 °С. - керосино-газойлевые фракции (200-350 °С), вакуумный газойль прямой гонки и продукты вторичных процессов: газойли коксования, термического крекинга и гидрокрекинга.

Параметры процесса

Температура. 440-480 °С - образование бензиновых и дизельных фракций протекает достаточно быстро. С ростом Т увеличивается и степень превращения сырья. Повышение Т до 480-500 °С ведет к усилению газо- и коксообразования и к снижению выхода бензина. Октановое число бензина возрастает.

Давление. $P=0,14-0,18$ МПа.

Объемная скорость. Время контакта сырья и катализатора определяется объемной скоростью - отношением расхода жидкого сырья (в в м³/ч) к объему катализатора (в в м³), занимающего реакционную зону. Объемная скорость v_0 [в в М³/(м³ч) или ч⁻¹] :

$$v_0 = v_c / v_k,$$

где v_c - расход сырья, м³/ч; v_k - объем катализатора, м³.

Катализаторы крекинга

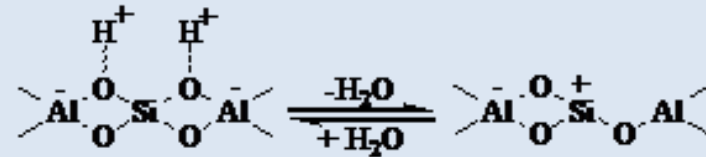
- Для крекинга применяются алюмосиликатные катализаторы. Это искусственно полученные твердые высокопористые вещества с сильно развитой внутренней поверхностью.
- Важное значение в каталитических системах играет носитель активного вещества- матрица.

Катализаторы	Недостатки
Кислотные катализаторы (растворы сильных кислот)	Коррозия Сложность разделения фаз Сложность выделения катализаторов
Гомогенные катализаторы (галогениды металлов) – хлорид алюминия	Эксплуатационные трудности Потеря хлорида алюминия с образующимися смолистыми остатками
Гетерогенные катализаторы (кислотные) – природные глины	Быстрая дезактивация, термическая малоустойчивость. Выход бензина max 20-30 % (масс)

Синтетические аморфные алюмосиликаты

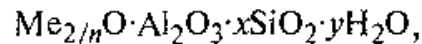
Состав: 10-30% Al_2O_3 , 90-70% SiO_2 и небольшое количество других окислов (Fe_2O_3 , CaO и др.)

Выход бензина - 34-36% (масс).



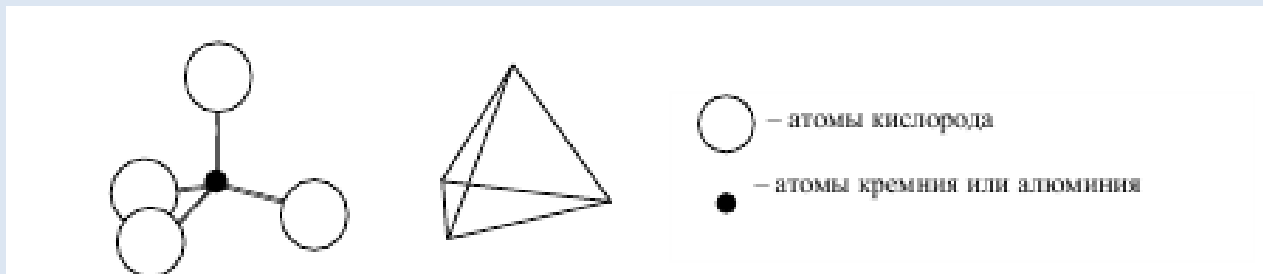
Кристаллические алюмосиликаты

Цеолиты представляют собой алюмосиликаты с трехмерной кристаллической структурой следующей формулы

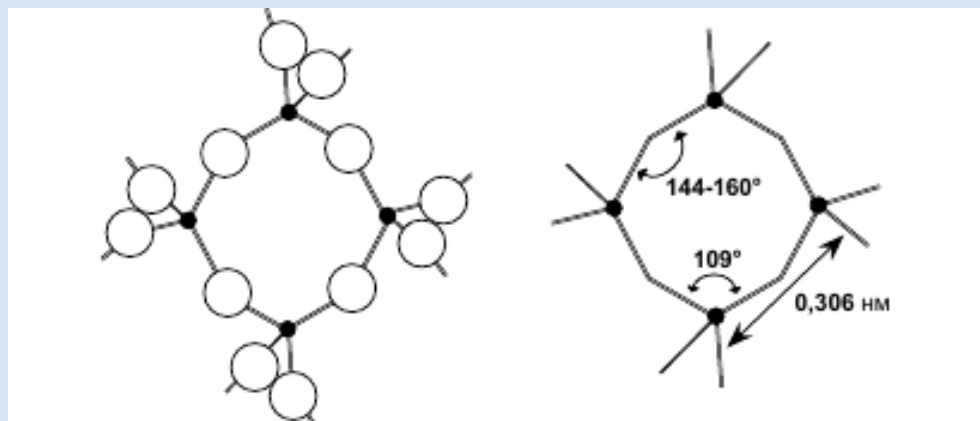


где n — валентность катиона Me ; x — мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$;
 y — число молей воды.

Цеолиты бывают природными и синтетическими. Их структурными элементами являются кремниво- и алюминиевокислородные тетраэдры, которые соединены между собой в сплошной кристаллический каркас.



Кремниво- и алюминиевокислородные тетраэдры



Фрагмент кристаллической структуры цеолита

Цеолиты находят в последнее время самое широкое применение в нефтехимии как высокоэффективные катализаторы процессов гидрокрекинга, изомеризации, алкилирования и каталитической депарафинизации нефтяных фракций. В США они получили фирменное обозначение ZSM.

Свойства катализаторов

1. В обратимых реакциях катализаторы ускоряют достижение равновесия, но не смещают его, т.к. свободная энергия катализатора до акта катализа и после неизменна.

2. *Ускоряющее действие катализаторов* значительно отличается по эффективности и механизму воздействия от влияния других параметров процесса. Сущность ускоряющего действия катализаторов состоит в понижении энергии активации химической реакции в результате изменения реакционного пути с участием катализатора или вследствие осуществления реакции по цепному механизму при иницирующем действии катализатора.

3. *Катализатор характеризуется активностью.* В качестве меры активности применяют разность скоростей химических реакций в присутствии катализатора v_k и без катализатора v с учетом доли объема реакционного пространства ϕ_k , занимаемого катализатором и недоступного для реагирующих веществ:

$$a_i = v_k - v(1 - \phi_k).$$

В катализаторах активна не вся поверхность, а только отдельные ее участки - активные центры.

4. Катализаторы обладают селективными свойствами. Под селективностью (избирательностью) катализатора понимают способность ускорять только одну целевую реакцию из нескольких возможных.

$$J_k = G_{ц. п.} / (G_{ц. п.} + G_{п. р.}),$$

где $G_{ц. п.}$, $G_{п. р.}$ - количество исходного вещества, соответственно превратившегося в целевой продукт и вступившего в побочные реакции.

5. Способность катализатора противодействовать отравлению. Под отравлением катализатора понимают снижение или полное подавление его активности в присутствии некоторых веществ, причем часто в малых количествах. Такие вещества называются каталитическими ядами. Типичные яды: для катализаторов крекинга - тяжелые металлы, например никель и ванадий, для платиновых катализаторов риформинга — соединения серы и т. д.

Отравление катализатора происходит вследствие того, что активные участки поверхности катализатора адсорбируют молекулы яда и в результате затрудняется доступ к активным участкам реагирующих веществ.

6. Промотирование и модифицирование катализаторов. Катализаторы могут изменять свою активность под действием различных веществ. 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.

$$R = (\omega_0^2 \pm \Delta\omega_0) / \omega_0 = \omega_0 \pm \Delta\omega_0 / \omega_0,$$

R_e - критерий модифицирования; ω_0 - скорость реакции на катализаторе без добавки; $\Delta\omega_0$ - прибавка к скорости в результате действия на катализатор добавки.

При $R_e = \omega_0$ катализатор не содержит добавки или содержит инертную добавку, при $R_e > \omega_0$ наблюдается модифицирование катализатора, при $R_e < \omega_0$ - отравление катализатора.