



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 7

Теоретические основы каталитического крекинга. Механизм реакции. Кинетика

План лекции

- ✚ Химизм процесса крекинга
- ✚ Технологическое оформление процесса крекинга
- ✚ Основные факторы процесса

Каталитический крекинг- типичный пример гетерогенного катализа. Реакции протекают на границе раздела двух фаз: твердой (катализатор) и газовой или жидкой(сырье); в этой связи решающее значение имеют структура и поверхность катализатора.

Наиболее распространенной теорией механизма каталитического крекинга являются карбоний- ионная, предложенная Уитмором .

Карбоний-ионный механизм каталитического крекинга исходит из кислотного характера алюмосиликатного катализатора, имеющего условную формулу $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. На поверхности катализатора имеются каталитические центры двух видов:

протонные- каталитическая функция принадлежит протонам (кислоты Бренстеда);

апротонные- координационно насыщенный атом алюминия служит акцептором электронов (кислоты Льюиса)

Химические превращения углеводородов на поверхности катализатора при крекинге

1. Первичные мономолекулярные реакции крекинга и деалкилирования (распад по С-С-связи) высокомолекулярных молекул исходного сырья с образованием низкомолекулярных углеводородов:

а) крекинг алканов с образованием низкомолекулярного алкана и алкена:



б) крекинг алкенов с образованием низкомолекулярных алкенов:



в) деалкилирование аренов:



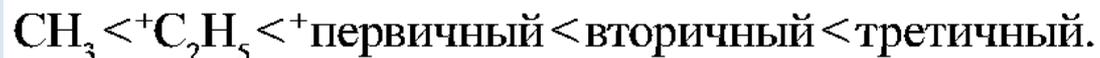
г) крекинг цикланов с образованием алкенов:



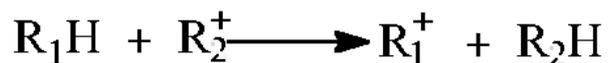
2. Вторичные бимолекулярные реакции на поверхности цеолита с участием карбений- ионов, образующихся присоединением протона к алкену (инициирование цепи):



Стабильность карбениевых ионов возрастает в ряду:

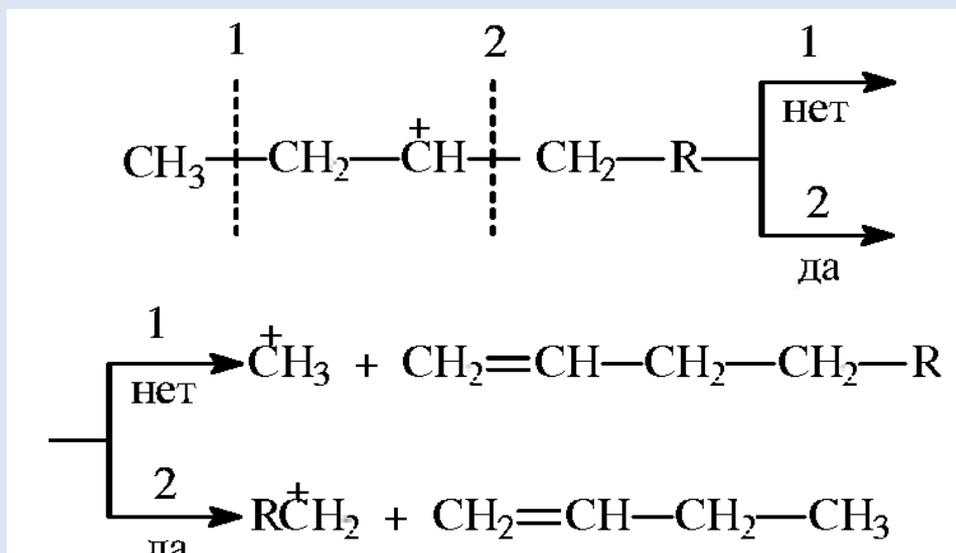


Перенос гидрид-иона (H- перенос)

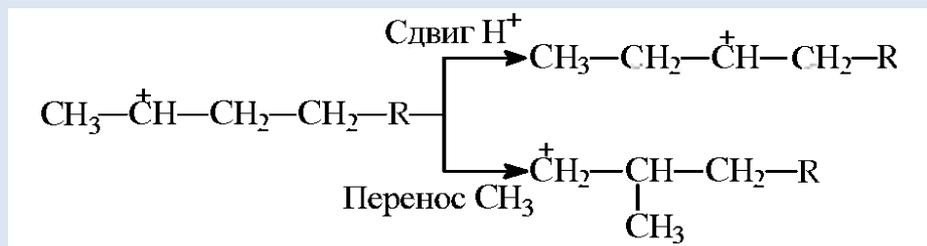


Реакции развития цепи включают : распад С-С связи, перенос гидрид-иона (Н перенос), изомеризацию, циклизацию, дециклизацию, деалкилирование, полимеризацию, поликонденсацию и др.

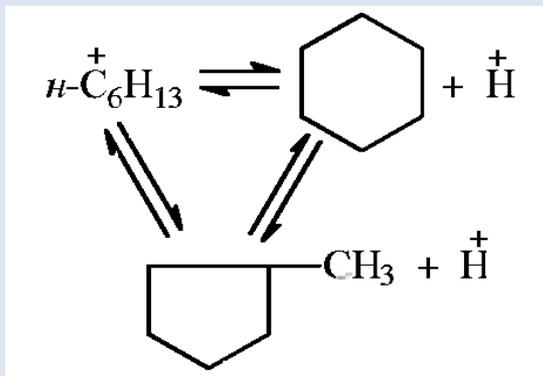
Распад С-С связи карбений-иона (легче всего разрывается С-С'связь, находящаяся в β положении по отношению к атому углерода, несущему заряд (правило β распада);



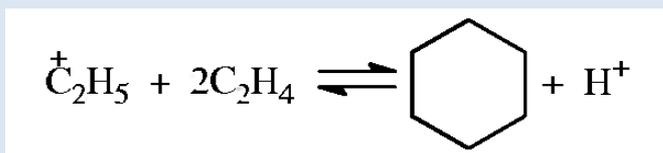
Изомеризация карбениевых ионов. Сочетание реакций изомеризации и β -распада обуславливает повышенное содержание в продуктах КК углеводородов изостроения. Изомеризация карбениевых ионов может происходить либо путем передачи протона (гидридный сдвиг), либо метильной группы (скелетная изомеризация) вдоль углеводородной цепи:



Циклизация и дециклизация как обратимые реакции с участием карбений-ионов протекают через мультиплетную хемосорбцию:



или через диеновый синтез:



Циклопентаны в условиях КК более устойчивы, чем циклогексаны. Циклогексаны в этих условиях могут подвергаться дегидрированию в арены посредством Н-переноса.