

Термокаталитические процессы переработки нефтяных фракций

К термokatалитическим процессам относятся процессы, которые протекают при повышенных температурах и с применением катализатора. К таким процессам относятся

- Каталитический крекинг
- Каталитический риформинг
- Изомеризацию н-парафинов (C_5-C_6)



Основные сведения о катализе и свойствах катализатора

- Катализатор - химическое вещество, ускоряющее реакцию, но не расходующееся в процессе реакции. Катализатор позволяет снижать энергию активации химических реакций и тем самым значительно повышать их скорость.



Классификация катализаторов

Катализаторы могут быть классифицированы и по своей функции, т. е. по типу той реакции, которую они ускоряют. Так, выделяют:

- катализаторы гидролиза— жидкие и твердые кислоты;
- катализаторы гидрирования (олефинов, альдегидов и др.) — металлы и оксиды переходных металлов (Pt, Pd, Ni и т.д.);
- катализаторы расщепления C—C связи (крекинга) — твердые кислоты ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$);
- катализаторы окисления — переходные металлы и их оксиды.

Если катализатор сочетает в себе несколько функций, его называют полифункциональным.

Характеристики катализатора

- **Селективность** – способность ускорять только одну или несколько химических реакций определенного типа из числа термодинамически вероятных в данных условиях для данного сырья.
- **Активность** – это его производительность, характеризующая то, сколько реагента может превратиться на катализаторе в единицу времени. Она определяется как приращение скорости реакции (W_k), отнесенное к количеству катализатора, по сравнению со скоростью некаталитической реакции ($W_{нк}$), т. е.:

$$(W_k / g) - W_{нк} \approx W_k / g,$$

где g – может быть массой катализатора (г), его поверхностью (m^2), поверхностью активного компонента (m^2) или числом активных центров ($N_{ак}$)

- **Износоустойчивость** – Это важнейшее свойство катализатора характеризуется его способностью сохранять первоначальную активность и селективность во времени, т. е. иметь достаточную продолжительность работы с постоянной активностью и общий срок службы. Чем дольше катализатор работает без перезагрузки, тем лучше

Характеристики катализатора

- Температура зажигания – минимальная температура реагирующей смеси, при которой процесс начинает протекать с достаточной на практике скоростью
- Пористость – чем более пористым является катализатор, тем интенсивнее идет процесс

Потеря активности катализатора

Причиной потери активности часто является отравление активных центров из-за:

- наличия примесей в исходном сырье, которые адсорбируются на активных центрах и выводят их из строя;
- протекания побочных реакций – например, зауглероживание (коксование, образование продуктов уплотнения);
- хемосорбции молекул каталитических ядов на поверхности гетерогенных катализаторов

Для удобства рассмотрения механизма катализа принято все каталитические реакции делить на кислотно – основные и окислительно - восстановительные.

- Кислотно – основные или ионные – это каталитические реакции, которые объясняются присоединением или отщеплением иона водорода (протона), а также реакции, при которых свободная пара электронов у реагирующих веществ или катализатора перемещается без разобщения электронов, образуя координационную связь, в комплексном соединении.
- Окислительно – восстановительными называют такие реакции, которые связаны с переходом электронов, т.е. они протекают с разъединением электронной пары при разрыве валентной связи.

Катализ

Гомогенный

- Катализатор и реагирующие вещества образуют однородную систему, например газовые смеси или жидкие растворы.
- Катализатор с реагирующим веществом образуют неустойчивое реакционноспособное промежуточное соединение. Энергия активации этого процесса ниже энергии активации некаталитической основной реакции. В дальнейшем промежуточное соединение распадается или реагирует с новой молекулой исходного вещества

Гетерогенный

- Катализатор находится в твердой фазе, а реагирующие вещества в газообразном, т.е. в другой фазе.
- Принцип действия гетерогенных катализаторов заключается в том, что молекулы реагирующих веществ, сталкиваясь с активными центрами катализатора, могут образовывать различные нестойкие промежуточные соединения (радикалы или ионы), от реакционной способности и природы которых зависят и скорость протекающих реакций, и состав конечных продуктов

Гомогенный катализ

Кислотный катализ

Наиболее распространенный катализ в органическом синтезе. При этом исходный реагент или субстрат должен обладать основными свойствами и быть способным присоединять протон

Основной катализ

Осуществляется основаниями — веществами со свободными или подвижными электронными парами.

Гетерогенный катализ

Все изменения и превращения веществ происходят на поверхности раздела твердой фазы катализатора и газовой фазы реагирующих веществ и в значительной мере связаны с явлением сорбции.

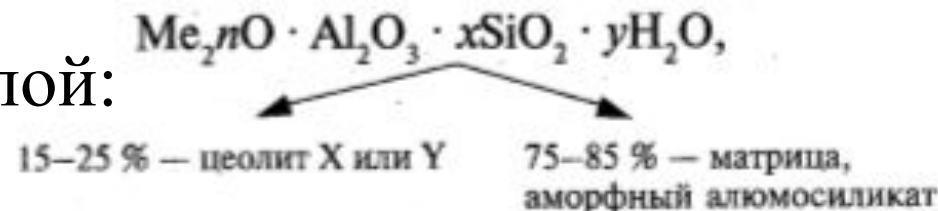
Процесс можно разделить на следующие 5 этапов:

1. Движение (диффузия) реагирующих молекул к поверхности катализатора
2. Активированная адсорбция (хемосорбция) реагирующих веществ на поверхности катализатора
3. Химическая реакция на поверхности катализатора
4. Десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора
5. Диффузия продуктов реакции вглубь газовой фазы

Катализаторы и механизм каталитического крекинга

Катализаторы крекинга состоят из кристаллического (цеолита) и аморфного алюмосиликата с добавками различных оксидов металлов, улучшающих их свойства.

Их состав можно описать формулой:

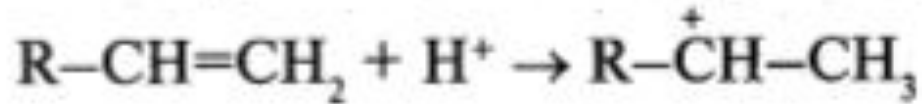


где n — валентность катиона металла; x — мольное отношение оксида SiO_2 к оксиду алюминия (Al_2O_3); y — число молей воды.

Цеолитами называют природные и синтетические алюмосиликаты, обладающие чрезвычайно тонкопористой структурой

Механизм каталитического крекинга

- Наиболее распространенной теорией, объясняющей механизм каталитического крекинга на алюмосиликатных катализаторах, является теория карбоний – иона.



Превращения иона – карбония :

1.
$$\text{R}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \rightarrow \text{R}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{H}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2 \rightarrow \text{R}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}^+}-\text{CH}_3$$
2.
$$\begin{aligned} \text{R}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3 + \text{C}_4\text{H}_{10} &\rightarrow \text{C}_4\text{H}_9^+ + \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_3; \\ \text{R}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3 + \text{C}_4\text{H}_8 &\rightarrow \text{C}_4\text{H}_9^+ + \text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{aligned}$$
3.
$$\text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{R} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{R}^+$$

Рассмотрим кратко поведение углеводородов различных гомологических рядов

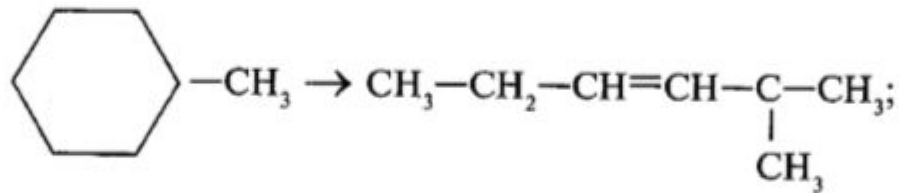
Алканы – при каталитическом, как и при термическом крекинге, алканы распадаются на алкен и алкан меньшей молекулярной массы. Распад происходит в нескольких местах углеводородной цепи, но не накапливаются углеводороды C3-C4. Скорость распада в десятки раз больше, чем при термическом крекинге

Алкены – скорость распада алкенов при каталитическом крекинге в тысячи раз больше, чем при термическом крекинге. Причины этого и механизм описаны выше. Помимо распада алкены вступают в реакции полимеризации – деполимеризации, перераспределения водорода, изомеризации, циклизации

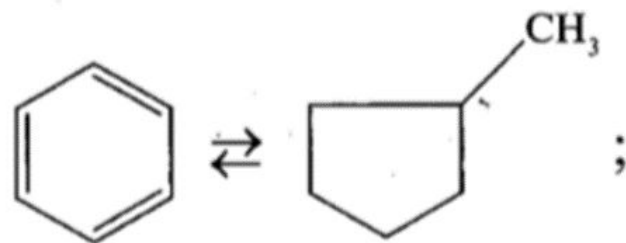
Циклоалканы

реакции, характерные для крекинга циклоалканов – деалкилирование, дегидрование, распад кольца – ускоряются в присутствии катализатора в 500-4000 раз. В отличие от термического крекинга заметно развиты следующие реакции:

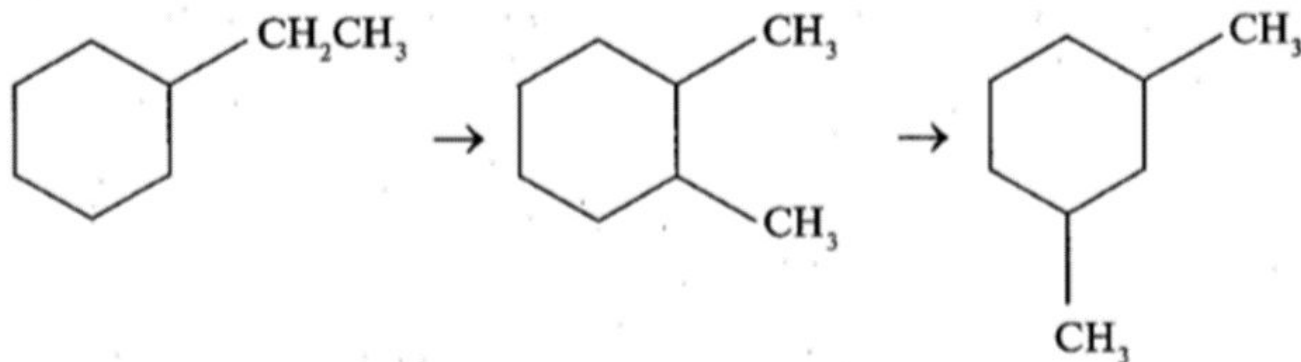
распад кольца с образованием изоалкенов



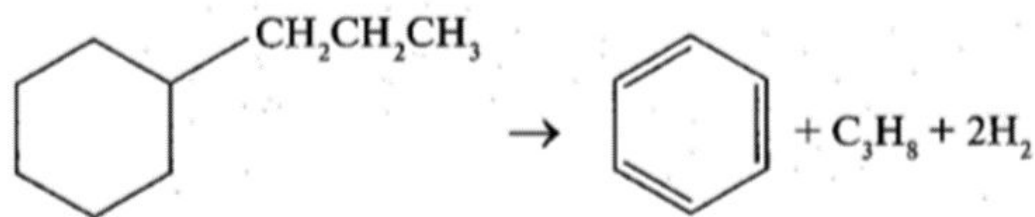
изомеризация циклов



перераспределение боковых цепей (миграция заместителей)



Дегидрирование и деалкилирование циклоалканов протекают с перераспределением водорода. В результате в продуктах крекинга накапливаются арены и алканы, например



Арены

Гомологи бензола преимущественно полностью теряют боковые цепи, что приводит к накоплению бензола

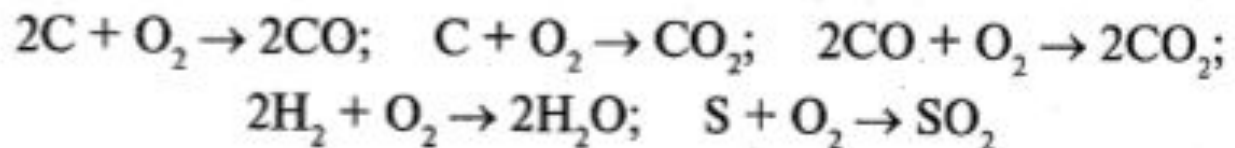
Полиметилированные гомологи бензола легко изомеризуются с перераспределением метильных групп. Так, при крекинге *n*-ксилола в продуктах реакции обнаружены толуол, триметилбензол, *m*- и *o*-ксилолы.

Конденсированные полициклические углеводороды очень легко адсорбируются на катализаторе и крекируются на нем до кокса. Бензол практически в реакции не вступает и поэтому накапливается в крекинг-бензине.

Совершенствование цеолитсодержащих катализаторов, связанное с необходимостью повышения их активности, стабильности и селективности, способствовало разработке современных процессов крекинга.

Регенерация катализатора

Регенерация заключается в выжигании кокса и смолистых отложений с поверхности катализатора воздухом при 540 – 700 °С



Промотор дожига СО

Таблица 9.2. Сравнение характеристик процесса регенерации катализатора с промотором и без него

Показатель	Без промотора	С промотором
Температура в "кипящем" слое, °С	650	670
Расход воздуха, нм ³ /ч	1020	860–1000
Скорость циркуляции катализатора, т/ч	18,0	8,8–12,8
Состав газов регенерации, % (об.):	0,32	0,14
СО	6,0	0,1
СО ₂	9,2	12,3
О ₂	5,1	13,0
Содержание кокса на регенерированном катализаторе, % (мас.)	0,32	0,14

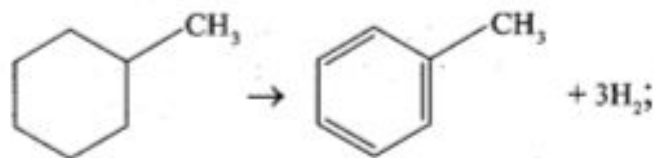
Каталитический риформинг

Один из основных процессов получения фракций высокооктанового компонента автомобильного бензина или индивидуальных ароматических углеводородов: бензола, толуола, ксилола из низкооктанового бензина.

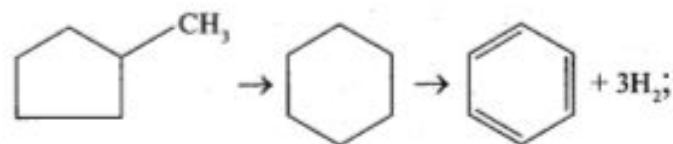
Химизм, механизм и термодинамика процесса

В условиях каталитического риформинга протекают следующие основные реакции, приводящие к получению ароматических углеводородов:

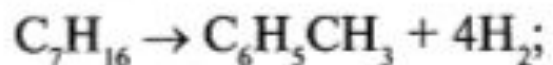
1. Дегидрирование шестичленных циклоалканов



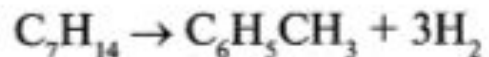
2. Дегидроизомеризация пятичленных циклоалканов



3. Дегидроциклизация алканов



4. Циклодегидрирование алкенов



Катализаторы риформинга

- По своему составу могут разделяться на монометаллические (только платина нанесена на оксид алюминия), биметаллические и полиметаллические
- К биметаллическим катализаторам относятся платинорениевый
- К полиметаллическим катализаторам относится

Изомеризация легких парафиновых углеводородов

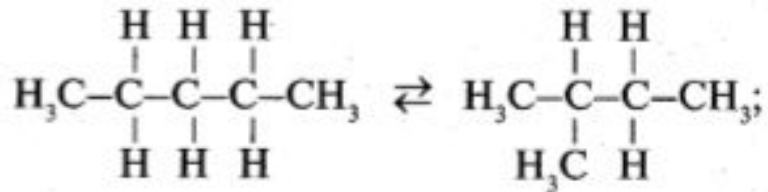
Назначение процесса изомеризации – получение изопарафинов из парафиновых углеводородов. На нефтеперерабатывающих заводах применяют 2 процесса изомеризации

- Н-бутана в изобутан
- Легкой бензиновой фракции в высокооктановый компонент бензина

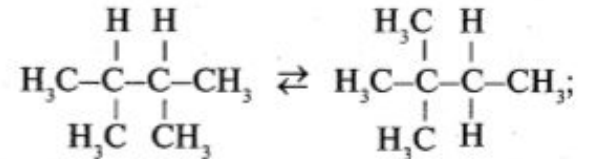
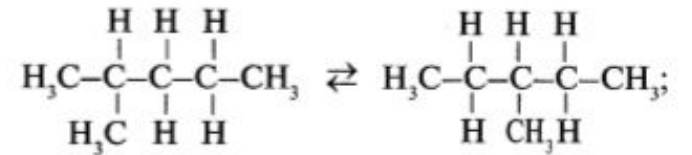
Механизм и катализаторы изомеризации

Для парафиновых углеводородов внутримолекулярные химические реакции структурной изомеризации могут протекать в следующих направлениях:

- Превращение углеводородов нормального строения в разветвленные



- Перемещение метильного радикала вдоль углеродной цепи



- Изменение числа метильных радикалов в боковых цепях разветвленных углеводородов

