

**Национальный минерально-сырьевой университет  
“Горный”**

**Химико-металлургический факультет**

**Кафедра Химических технологий и переработки энергоносителей**

**Теоретические основы химической технологии  
переработки природных энергоносителей и  
углеводородных материалов**

# Лекция 1. Введение

## Основные цели и задачи курса

---

В данном курсе рассматриваются основные понятия фундаментальных наук (общей и аналитической химии, органической и физической химии, термодинамики, нефтяных дисперсных систем) на примере наиболее важных процессов химической переработки горючих ископаемых (углеводородного сырья - нефти, газа и угля) с точки зрения общепринятых в современной науке теоретических воззрений на химизм и механизм технологических процессов, протекающих в реакционных аппаратах (реакторах) промышленных установок нефтеперерабатывающих, нефтехимических и коксохимических предприятий. При этом устанавливается связь между общеобразовательными, общетехническими и специальными дисциплинами.

**Таким образом, основной целью курса является установление связи между фундаментальными и общепрофессиональными дисциплинами.**

Некоторые положения и выводы изучаемого курса не будут носить общего теоретического характера, так как речь пойдет о конкретных процессах химической технологии, ограниченных довольно узкими рамками их проведения (температура, давление, время прохождения реакции и т.д.).

**Основные параметры этих процессов будут изменяться в следующих пределах:**

- 1) при температурах от 300 до 800<sup>0</sup>С;
- 2) при давлении от 1 атм до 4 МПа(40 атм);
- 3) во временном интервале от 0,1 сек. до нескольких часов.

Будут рассматриваться только превращения углеводородов, являющихся главным звеном химических процессов нефтепереработки и нефтехимии, что существенно упростит изучение данного курса. Некоторые выявленные закономерности не будут носить всеобщего характера и справедливы лишь для указанных выше пределов.

**В результате изучения данного предмета и освоения основных принципов термодинамических и кинетических расчетов, мы должны научиться теоретически предсказывать оптимальные условия и направления проведения процесса, пути его совершенствования, ожидаемый состав и качество получаемых продуктов.**

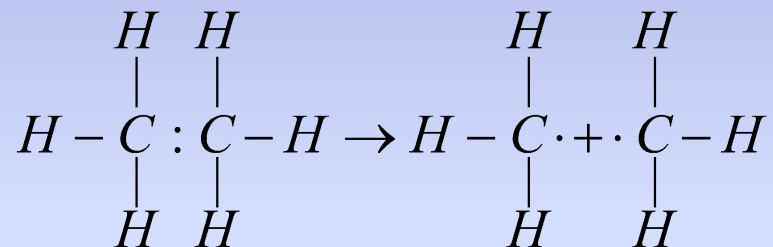
Конечный результат химической реакции процесса может быть описан обычными химическими уравнениями, не раскрывающими пути протекания реакции, **так называемыми брутто-схемами**. Когда процесс протекает очень быстро и ограничивается равновесием, брутто-схема содержит существенную информацию о процессе, и термодинамический анализ может предсказать глубину протекающей реакции, состав получаемых продуктов и наметить способы регулирования процесса.

Однако огромное количество реакций не относится к быстрым равновесным процессам и протекает в течение определенного отрезка времени, при этом равновесие не достигается и конечный результат определяется **кинетикой реакции**, а скорость реакции зависит от пути между исходным и конечным состоянием, т.е. она определяется **механизмом процесса**.

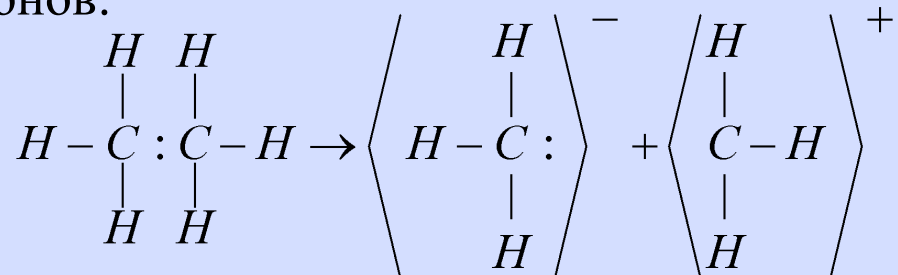
## Механизм процесса химической реакции характеризуется способами разрыва и образования связей

Существуют два основных способа разрыва или образования химических (ковалентных) связей и соответственно механизма:

1) Гомолитический разрыв (радикальный механизм) с образованием свободных радикалов:



2) Гетеролитический разрыв (карбоний-ионный механизм) с образованием ионов:



Таким образом, любые химические преобразования, рассматриваемые нами, являются разрывом или образованием ковалентных связей. Энергия активации таких реакций равна их тепловому эффекту.

**Скорости прямой (или обратной) реакций в общем виде описываются законом действующих масс:**

$$w = k \prod C_i^{n_i(v_i)}$$

где  $w$  – скорость прямой (или обратной) химических реакций процесса;  
 $v_i$  – молекулярность простой реакции; имеет физический смысл и показывает сколько молекул участвует в одновременном акте реакции;  
 $n_i$  – порядок сложной реакции;  
 $C_i$  – концентрация  $i$ -го реагирующего вещества в прямой реакции (или  $i$ -го продукта – в обратной)  
 $k$  – константа скорости реакции.

**Константа скорости реакции связана с температурой по уравнению Аррениуса:**

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

где  $E_a$  – энергия активации (тепловой эффект) реакции, кДж/моль;  
 $T$  – температура процесса, К;  
 $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К.  
 $k_0$  – предэкспоненциальный множитель.

Для разрыва связи с образованием свободных радикалов требуется меньше энергии, чем для разрыва по карбоний-ионному механизму, с образованием ионов, т.к. в последнем случае энергия требуется не только на разрыв связи, но и на развод разноимённо заряженных ионов.

Например, для этана реакция гомолитического разрыва имеет тепловой эффект 360 кДж/моль, а гетеролитического разрыва – 1200 кДж/моль. При одинаковых предэкспоненциальных множителях соотношение скоростей:

$$w_{гом} / w_{гет} = e^{\frac{-E_a^{гом}}{RT} - \frac{-E_a^{гет}}{RT}} = e^{\frac{840000}{RT}}$$

При 600 °С  $w_{гом} / w_{гет} \approx 10^{50}$ , следовательно, распад на ионы совершенно ничтожен по сравнению с распадом на радикалы.

**Делаем вывод, что все термические процессы в нефтепереработке идут по радикальному механизму.**

## Лекция 2.

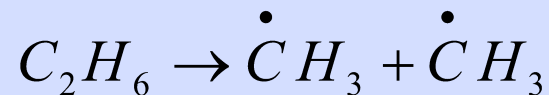
### Образование и свойства радикалов

---

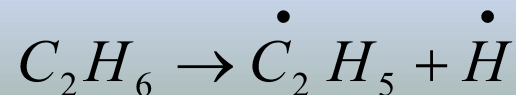
**Радикалом** называется активная промежуточная частица, имеющая во внешней оболочке неспаренные  $s$  или  $p$  электроны, которая со значительно большей скоростью, чем молекула вступает в свойственные ей реакции.

Предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции распада углеводородов на радикалы в уравнении Аррениуса в большинстве случаев составляет  $10^{15}-10^{17} \text{ сек}^{-1}$ . Для дальнейших расчетов будем считать, что эти значения приблизительно равны для любой связи в молекуле углеводорода. А значит, с наибольшей скоростью молекула будет распадаться на радикалы по наименее прочной связи.

Например, молекула этана может распадаться по  $C-C$ -связям:



и по связям  $C-H$ :





Энергия разрыва их соответственно 360 и 410 кДж/моль. Следовательно

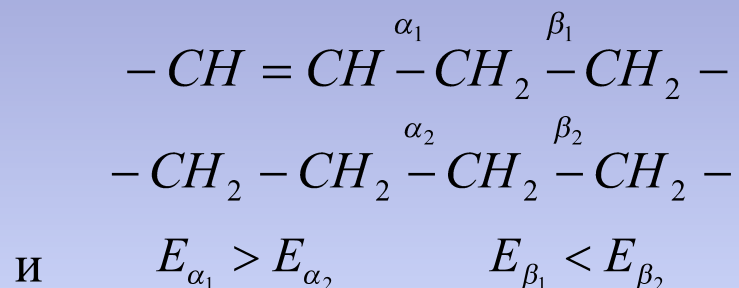
$$w_{C-C}/w_{C-H} = e^{\frac{-E_a^{C-C}}{RT} - \frac{-E_a^{C-H}}{RT}} = e^{\frac{50000}{RT}}$$

При 600 °С  $w_{C-C}/w_{C-H} \approx 10^3$ . Т.е. распад по C-H связям не существен, по сравнению с распадом по C-C связям.

### Энергия разрыва связей R и R' в молекулах водорода и углеводородов (в кДж/моль)

R'	R								
	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>
H	435	435	410	444	360	410	395	456	356
CH <sub>3</sub>	435	368	354	398	312	357	351	414	301
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	410	354	342	385	293	342	336	400	288
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	444	398	385	443	330	385	381	452	345
CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	360	312	293	330	243	293	280	366	257
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	410	357	342	385	293	343	336	400	289
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	395	351	336	381	280	336	325	392	283
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	456	414	400	452	366	400	392	462	353
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	356	301	288	345	257	289	283	353	244

В молекулах алкенов (олефинов) одинарные связи у атома углерода с двойной связью ( $\alpha$ -связи) значительно прочнее, чем одинарные в молекулах алканов, а связи сопряжённые с ней, т.е. находящиеся к ней в  $\beta$ -положении, сильно ослаблены, относительно таких же связей в алканах.



В случае алкенов это происходит из-за смещения электронной плотности к двойной связи, называемого **мезомерным эффектом**. Тем самым усиливается энергия связи в  $\alpha$  и ослабевает в  $\beta$ -положении.

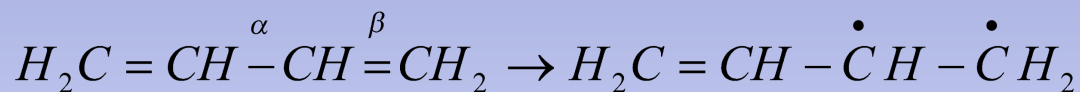
**Двойная связь прочнее одинарной, но значительно менее чем в два раза.**

Энергия разрыва  $\pi$ -связи в алкене (тепловой эффект реакции) равна 249 кДж/моль:



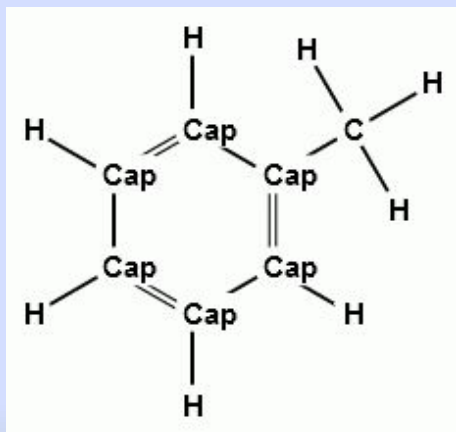
Если двойная связь сопряжённая (т.е. связь находящаяся в β -положении, по сравнению с двойной связью, тоже двойная), то энергия разрыва π-связи меньше на ≈60 кДж/моль.

Например, для реакции



тепловой эффект равен 192 кДж/моль.

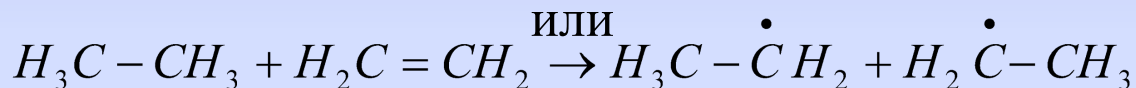
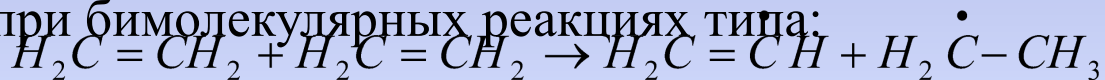
В молекулах аренов связи  $C_{ar}-H$  и  $C_{ar}-C$  ( $C_{ar}$  - атом углерода, находящийся в ареновом кольце) прочнее, чем  $C-H$  и  $C-C$  в алканах.



Прочность связи  $C-H$  в циклоалкановых (*нафтеновых*) кольцах такая же, как связь  $C_{\text{втор}}-H$  в алканах. Связь  $C-C$  в циклогексановом кольце приблизительно на 8 кДж/моль, а в циклопентановом на 25 кДж/моль менее прочны, чем в молекулах алканов:

$$E_{C_{\text{циклан}}-H} = E_{C_{\text{втор}}-H} \quad \text{и} \quad E_{C_{\text{циклан}}-C} \approx E_{C-C}$$

Радикалы могут образовываться не только при мономолекулярном распаде, но и при бимолекулярных реакциях типа:



### Свойства радикалов

- 1) Распад углеводородов на радикалы происходит по самой слабой связи;
- 2) Во всех углеводородах связи  $C-H$  обладают большей энергией, чем связи  $C-C$ . Следовательно  $C-H$ -связи прочнее и **разрыв осуществляется преимущественно по  $C-C$  связям;**
- 3) Энергия, затрачиваемая на отрыв водорода, возрастает в ряду:

$$E_{C_{\text{трет}}-H} > E_{C_{\text{втор}}-H} > E_{C_{\text{перв}}-H}$$

## Свойства радикалов (продолжение)

- 4) Энергия связи  $C-H$  у первого атома углерода в цепи выше, чем у второго атома углерода и понижается от края к середине цепи;
- 5) Энергия связи  $C-C$  в углеводородной цепи уменьшается от края к середине;
- 6) Двойная связь сильнее, чем одинарная, но не в два раза. Связь, находящаяся в  $\beta$ -положении от двойной сильно ослаблена, а  $\alpha$ -связь усилена;
- 7) Прочность связи  $C-H$  в циклоалкановых (нафтеновых) кольцах такая же, как связь  $C_{втор}-H$  в алканах;
- 8) В молекулах аренов связи  $C_{ар}-H$  и  $C_{ар}-C$  прочнее, чем  $C-H$  и  $C-C$  в алканах;
- 9) Энергия распада по  $C-H$  связям во всех молекулах углеводородов больше энергии распада по  $C-C$  связям  $\approx 50$  кДж/моль;
- 10) Связи между первичными атомами углерода всегда прочнее, чем  $C-C$ -связи в комбинациях с первичным, вторичным или третичным атомами углерода:  $E_{C-C} > E_{C-C_{втор}} > E_{C-C_{трет}} > E_{C_{\cdot}втор-C_{втор}} > E_{C_{втор}-C_{трет}} > E_{C_{трет}-C_{трет}}$

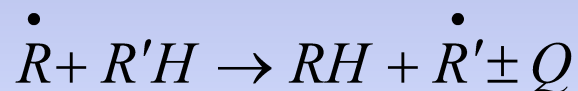
# Лекция 3. Реакции радикалов.

## Замещение и присоединение

---

В силу своей природы радикалы вступают в реакции с очень большой скоростью.

### Замещение (отрыв атома водорода)



Реакции замещения протекают с энергией активации  $E_a$ , зависящей от теплового эффекта реакции  $Q$ . Эта зависимость с точностью  $\pm 6$  кДж/моль описывается полуэмпирическим **уравнением Поляни-Семёнова**:

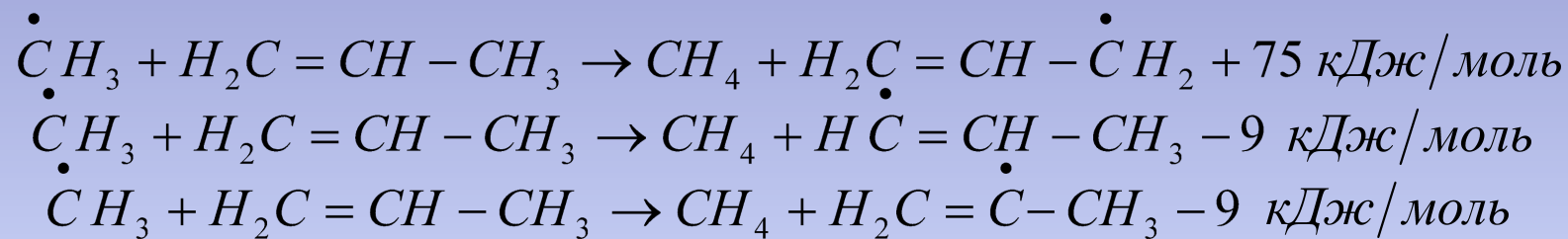
Для экзотермических реакций (с выделением теплоты):

$$E_a = 48 - 0,25Q \quad \text{кДж/моль}$$

Для эндотермических реакций (с поглощением теплоты):

$$E_a = 48 + 0,75Q \quad \text{кДж/моль}$$

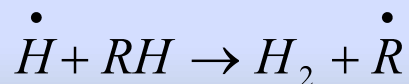
При наличии в молекуле связей  $C-H$  с различной прочностью, реакция радикала с молекулой происходит селективно (избирательно). Например, взаимодействие метильного радикала с молекулой пропилена может привести к следующим реакциям замещения:



Энергии активации по правилу Поляни-Семёнова равны соответственно 29, 54 и 54 кДж/моль. Разница в 25 кДж/моль значений энергии активации соответствует при одинаковых предэкспоненциальных множителях различию в скоростях реакции при 1000 K примерно в 20 раз.

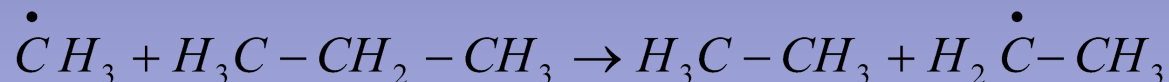
Предэкспоненциальные множители констант скорости реакций замещений углеводородных радикалов имеют значение  $10^{11 \pm 1} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ .

Для реакций замещения с углеводородными молекулами атома водорода типа:



энергия активации может быть также описана уравнением Поляни-Семёнова, хотя и с меньшей точностью.

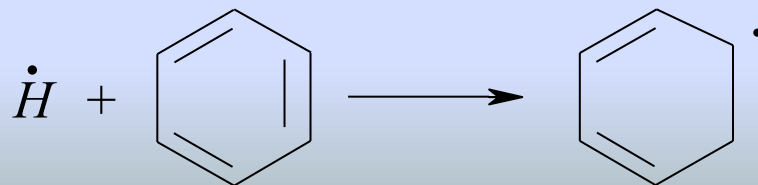
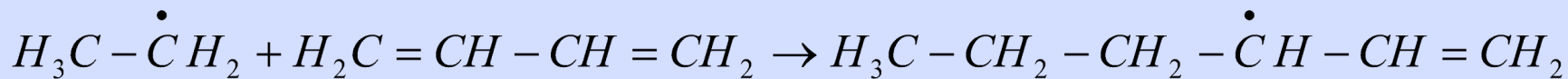
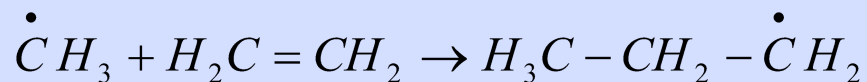
Реакции типа



вследствие энергетических (высокой энергии активации) и стерических (малый стерический множитель, учитывающийся в предэкспоненциальном множителе, характеризующий размер) факторов значительно медленнее реакций с отрывом водорода, и потому не наблюдаются.

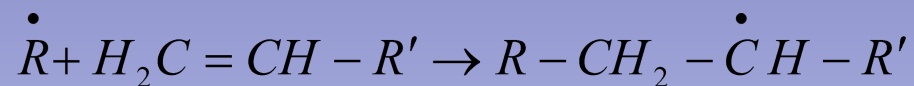
## Присоединение

При взаимодействии радикала с молекулой ненасыщенного углеводорода наряду с отрывом атома водорода может проходить присоединение радикала по кратной связи:





При реакции



затрачивается 249 кДж/моль на разрыв  $\pi$ -связи и выделяется в зависимости от вида  $R$  и  $R'$  325-354 кДж/моль при образовании  $\sigma$ -связи  $C-C$ . Таким образом энергия активации в соответствии с тепловыми эффектами, найденными по правилу Поляни-Семёнова, составляет  $\approx 8$  кДж/моль.

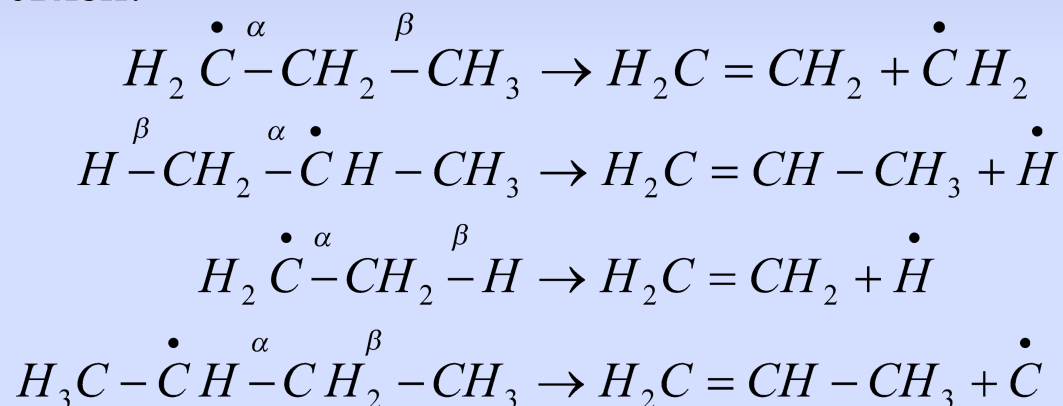
## Лекция 4. Реакции радикалов.

# Распад, изомеризация, рекомбинация и диспропорционирование, цепные реакции свободных радикалов

---

### Распад

Радикалы могут распадаться по связи, находящейся в β-положении относительно углеродного атома, несущего неспаренный электрон, с образованием π-связи:

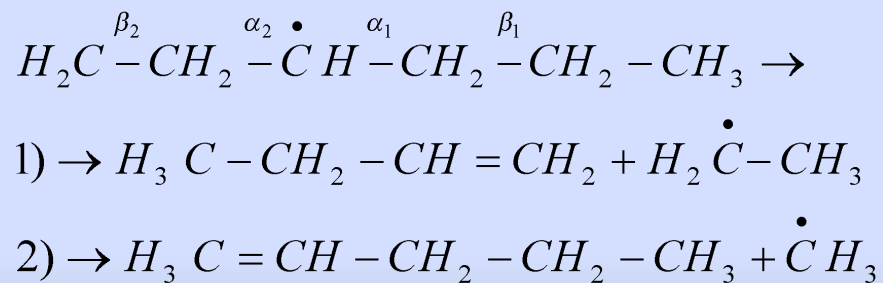


Реакции распада обратны реакциям присоединения, и энергию активации их также можно определить по правилу Поляни-Семёнова.

Когда радикал может распасться по нескольким направлениям, то вероятность распада по различным связям определяется в первую очередь соотношением тепловых эффектов возможных реакций. Далее находят энергии активации и при определённой температуре по соотношению скоростей находят наиболее вероятный путь протекания реакции.

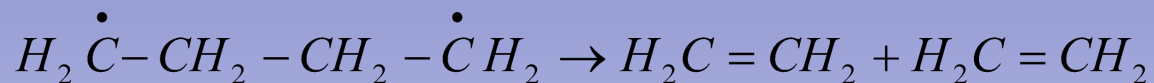
Если в результате распада вторичного алкильного радикала с неразветвлённой углеродной цепью образуются алкильные радикалы с различным числом углеродных атомов, то энергетически более выгоден и происходит с большей скоростью распад с образованием большего радикала.

Например, при распаде гексильного радикала с неспаренным электроном в следующем положении:



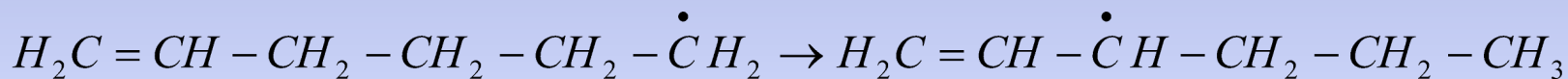
распад может происходить по двум направлениям, но энергетически более выгодна реакция с образованием этильного радикала.

Бирадикалы распадаются так же, как и обычные радикалы, но свободные валентности при этом исчезают:

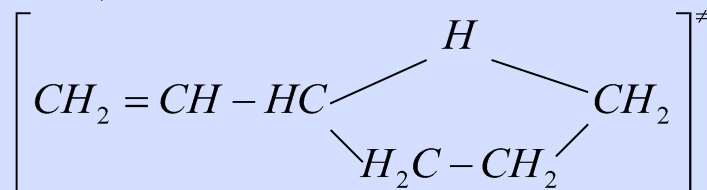


### Изомеризация

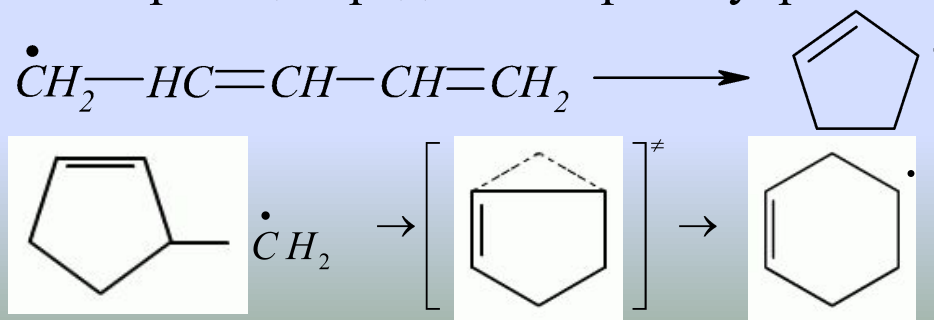
При внутримолекулярном отрыве атома водорода происходит изомеризация радикала:



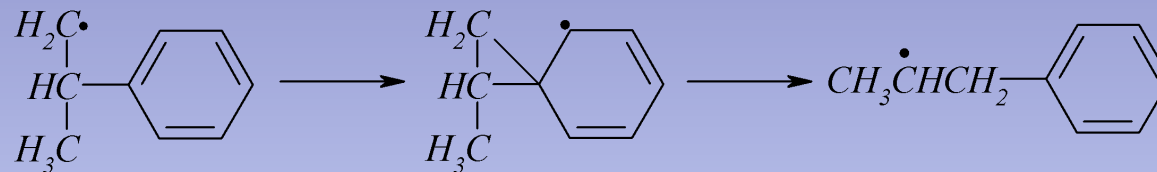
Такие реакции протекают через циклическое переходное состояние (активированный комплекс):



Возможна также изомеризация радикала при внутримолекулярной реакции типа:

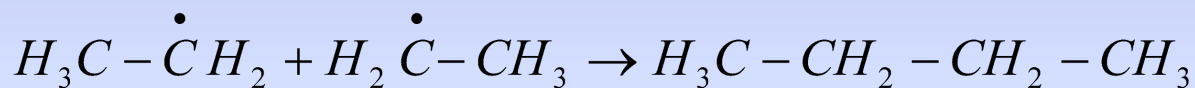


Алкановые радикалы не способны к 1,2-изомеризации. Однако для аренов наблюдается 1,2-переход, связанный с внутримолекулярным присоединением.

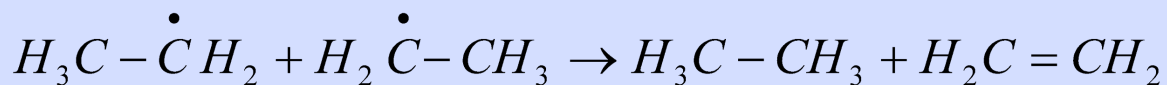


### Рекомбинация и диспропорционирование

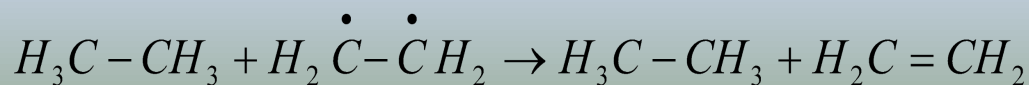
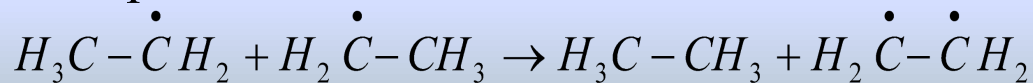
Реакция рекомбинации обратна реакции мономолекулярного распада молекулы на радикалы:



А реакция диспропорционирования радикалов обратна реакции их бимолекулярного образования:



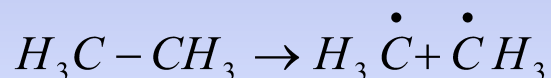
Реакцию диспропорционирования можно рассматривать как реакцию замещения радикала радикалом:



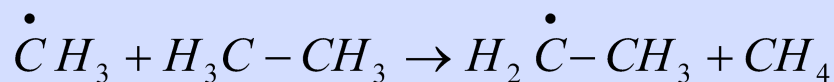
## Цепные реакции свободных радикалов

Образовавшийся радикал при распаде или реакции с молекулой превращается в другой радикал; так происходит до тех пор, пока не произойдёт столкновение двух радикалов, приводящее к их рекомбинации или диспропорционированию. Реакции такого типа называются **цепными реакциями** или **цепными процессами**.

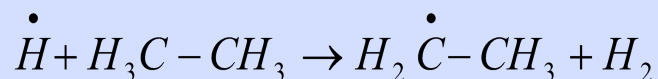
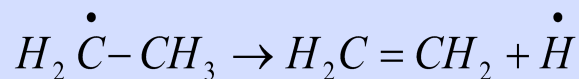
1) Реакция инициирования цепи:



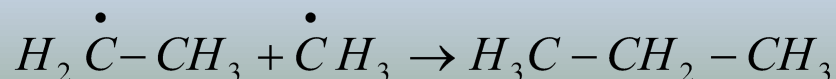
2) Реакция продолжения цепи:



3) Стадия звено цепи (реакции повторяются):



4) Реакция обрыва цепи (или гибели радикалов):



Суммарная реакция чередующихся элементарных реакций стадии звено цепи даёт уравнение распада этана:



Некоторое конечное число звеньев до обрыва цепи называется **длиной цепи**.

# Лекция 5. Пиролиз в газовой фазе.

## Термолиз алканов и алкенов

---

**Пиролизом** называется процесс высокотемпературного (750-800<sup>0</sup>С) термолиза (термин в термических процессах, аналогичный катализу – в каталитических) газообразного, лёгкого или среднестиллятного углеводородного сырья, проводимый при низком давлении, близком к атмосферному, и малой продолжительности пребывания сырья в зоне реакции.

На основании многочисленных исследований, проведённых за столетний период общепризнанно, что:

1) В основе процессов термолиза нефтяного сырья лежат реакции крекинга (распада) и поликонденсации (синтеза), протекающие через ряд промежуточных стадий по **радикально-цепному механизму**;

2) В реакциях крекинга ведущими являются короткоживущие радикалы алкильного типа, а поликонденсации – долгоживущие бензильные ( $C_6H_5\dot{C}H_2$ ) и фенильные ( $\dot{C}_6H_5$ ) радикалы.

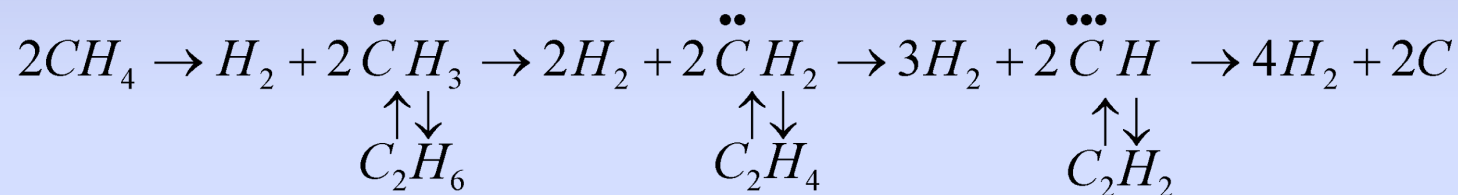
**Целевыми продуктами пиролиза являются низшие олефины – этилен и пропилен.**



## Термолиз алканов

Термолиз алканов приводит к образованию более термостабильных алканов и алкенов. Наиболее термостабильным из алканов является метан (деструкция начинается свыше  $560^{\circ}\text{C}$ ), преимущественно из-за отсутствия  $\text{C-C}$ -связей, менее прочных чем  $\text{C-H}$ -связи.

Превращение метана при высокотемпературном термолизе можно описать следующей схемой:



Также в результате вторичных реакций образуются ароматические углеводороды из этилена и ацетилен.

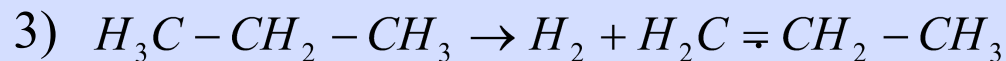
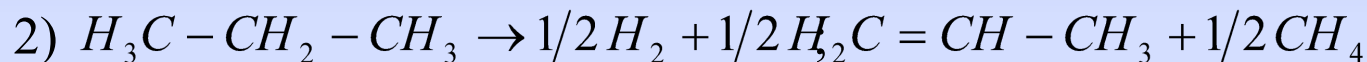
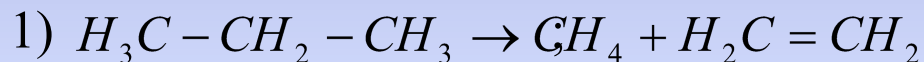
Этан менее устойчив, чем метан. Деструкция начинается уже при  $\approx 500^{\circ}\text{C}$ :



Помимо образующихся в больших количествах этилена и водорода (из 1 моль этана теоретически получается 1 моль этилена и 1 моль водорода), также образуется метан и жидкие продукты, богатые аренами и алкенами.

Пропан и бутан термически менее устойчивы, чем этан. Их деструкция начинается при 460<sup>0</sup>С и 435<sup>0</sup>С соответственно.

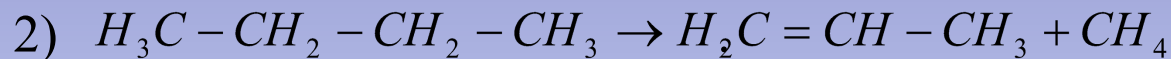
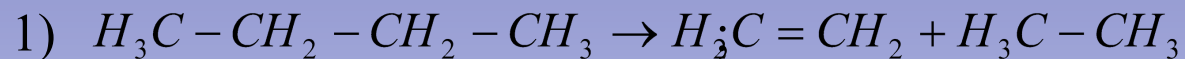
Пиролиз пропана идёт преимущественно по трём направлениям:



В результате вторичных реакций образуются ароматические углеводороды, бутадиен, ацетилен и др.

Начиная с бутана при термолизе алканов преимущественным становится распад по C-C-связям. Относительная скорость пиролиза алканов возрастает с увеличением молекулярной массы.

В процессе пиролиза н-бутана преобладают две реакции его распада:

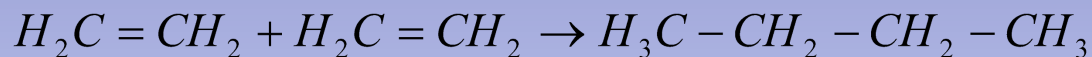


**Нормальные парафиновые углеводороды в условиях пиролиза распадаются со значительным количеством этилена и пропилена, поэтому являются очень хорошим сырьем процесса, так как не протекает вторичных реакций.**

### **Термолиз алкенов**

Ввиду наличия двойной связи алкены характеризуются высокой реакционной способностью в реакциях присоединения (идущим по двойной связи) и повышенной по сравнению с алканами термостойкостью в реакциях распада.

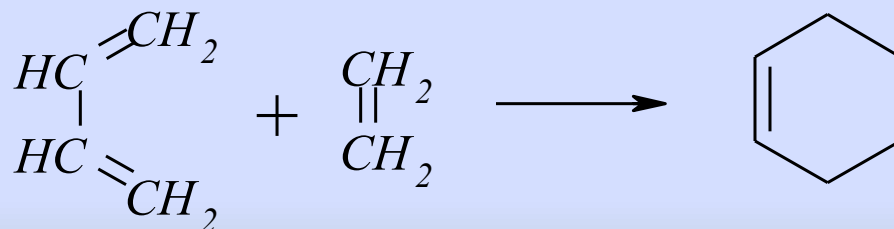
Самым термостабильным из гомологического ряда алкенов является этилен (деструкция начинается при  $660^{\circ}\text{C}$ ). По термической стабильности он занимает промежуточное место между метаном и этаном. При  $400\text{-}600^{\circ}\text{C}$  протекает в основном реакция полимеризации:



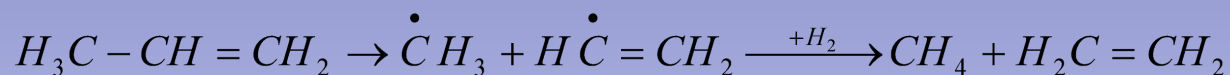
В продуктах также содержатся высокомолекулярные олефины – продукты сополимеризации бутиленов с этиленом. При  $600^{\circ}\text{C}$  и выше в продуктах появляются бутадиен и водород в результате дегидрирования бутена-1:



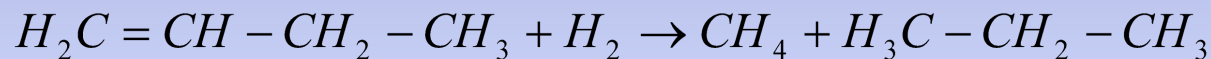
**Оптимальная температура образования диенов при пиролизе –  $750^{\circ}\text{C}$ .** При температуре выше  $900^{\circ}\text{C}$  бутадиен в продуктах пиролиза исчезает, вероятно, превращаясь по диеновому синтезу в арены:



Пропилен по термической стабильности уступает этилену и при термолизе образует метан и этилен:



Термолиз бутиленов приводит к образованию метана, пропилена и бутадиена по реакциям:



При этом начинается интенсивное образование жидких ароматизированных продуктов.

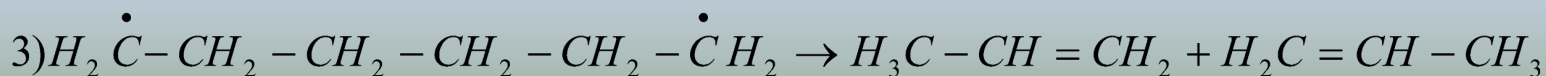
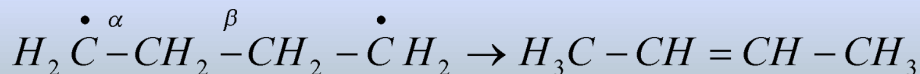
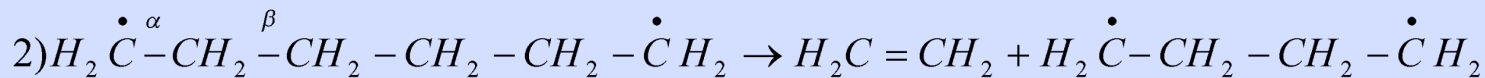
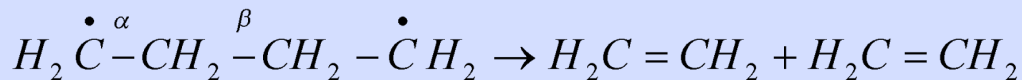
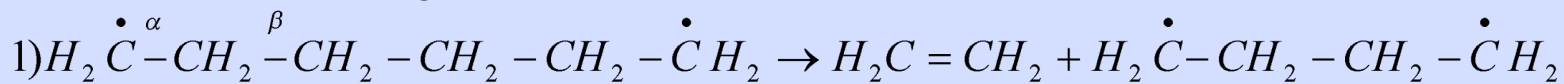
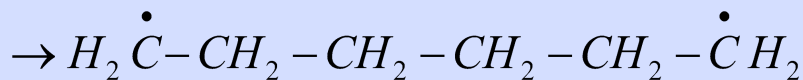
# Лекция 6. Пиролиз в газовой фазе.

## Термолиз нафтенов и ароматики

### Термолиз нафтенов

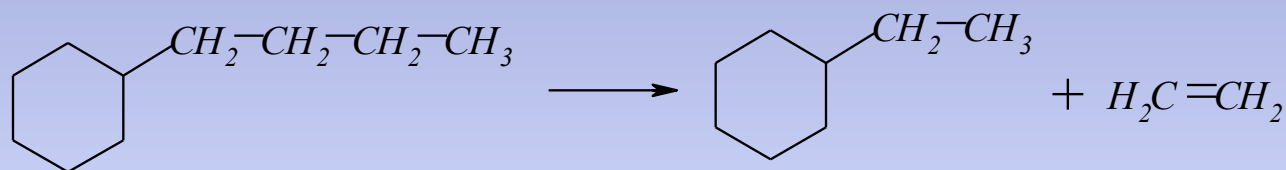
Нафтены (циклопарафины) при термолизе стабильнее своих линейных аналогов. Самыми устойчивыми являются циклопентан и циклогексан.

Реакции термолиза незамещённых циклопарафинов протекают по нецепному механизму, по средству разрыва одной C-C-связи, и образования бирадикала, который затем распадается на стабильные молекулы:

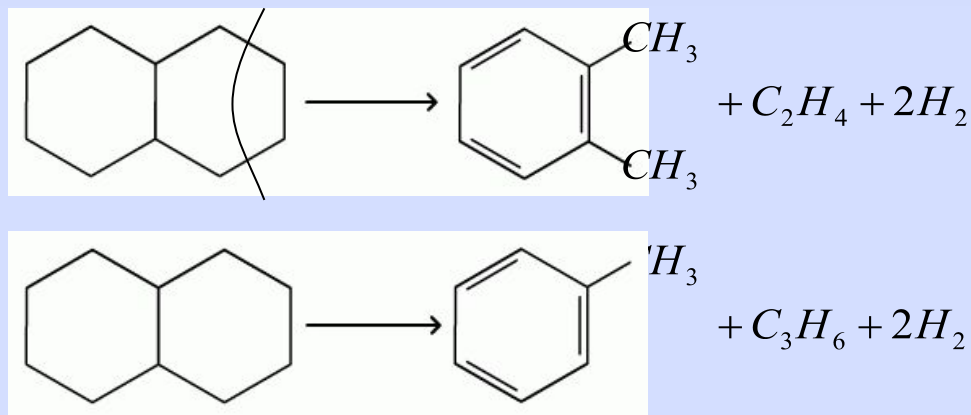


Дегидрирование незамещённых циклоалканов по цепному механизму не происходит, т.к. распад с образованием бирадикалов протекает со скоростью значительно (на несколько порядков) выше.

В алкилнафтенах при пиролизе преимущественно распадаются боковые цепи по радикально-цепному механизму:

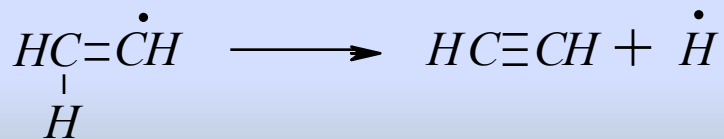
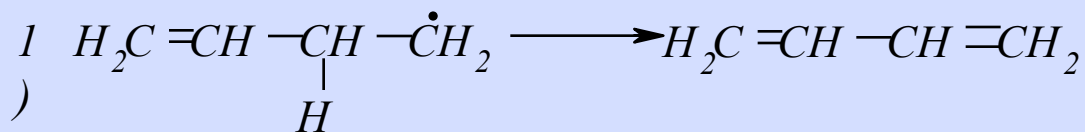
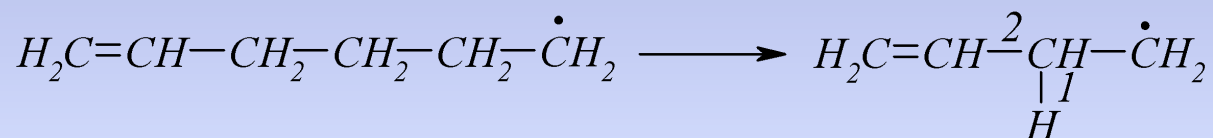
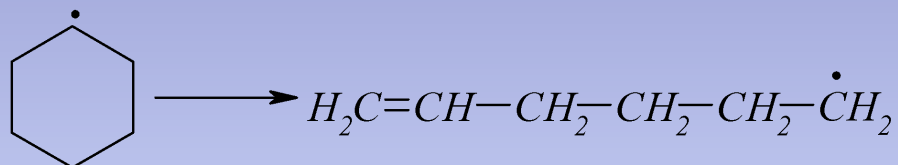
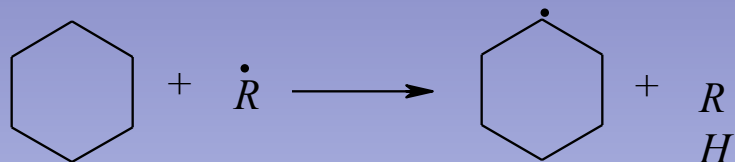


Бициклические нафтены при  $600^{\circ}\text{C}$  и выше подвергаются дециклизации, деалкилированию и дегидрированию:



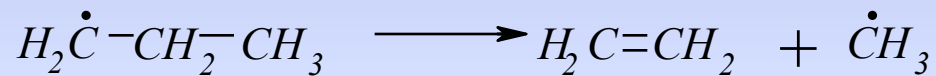
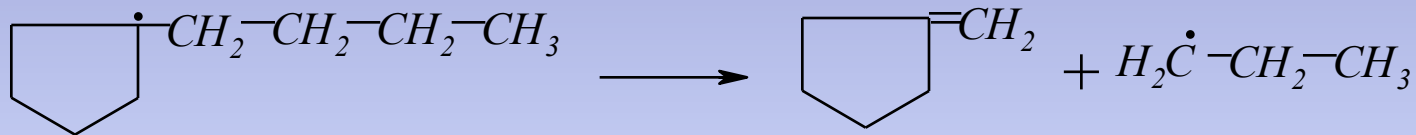
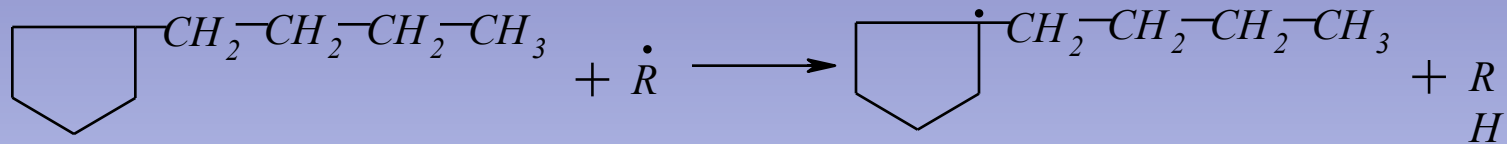
Вторичные реакции превращения циклоалканов приводят к образованию диеновых и ацетиленовых углеводородов, что не желательно, т.к. приводит к образованию пироуглерода.

Механизм превращения циклогексана при термоллизе:





Механизм превращения циклопентана при термоллизе:

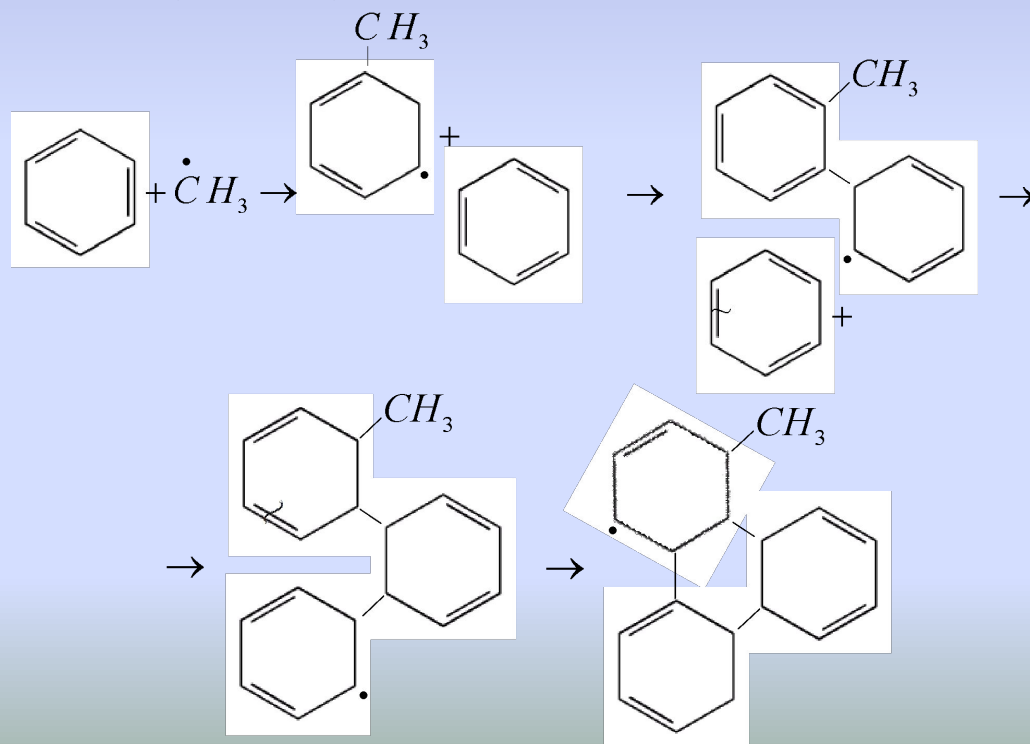


Пироуглерод откладывается в трубах печи, ухудшая их теплопроводность. Поэтому **нафтеновые углеводороды являются нежелательными, а также неэкологичными компонентами сырья.**

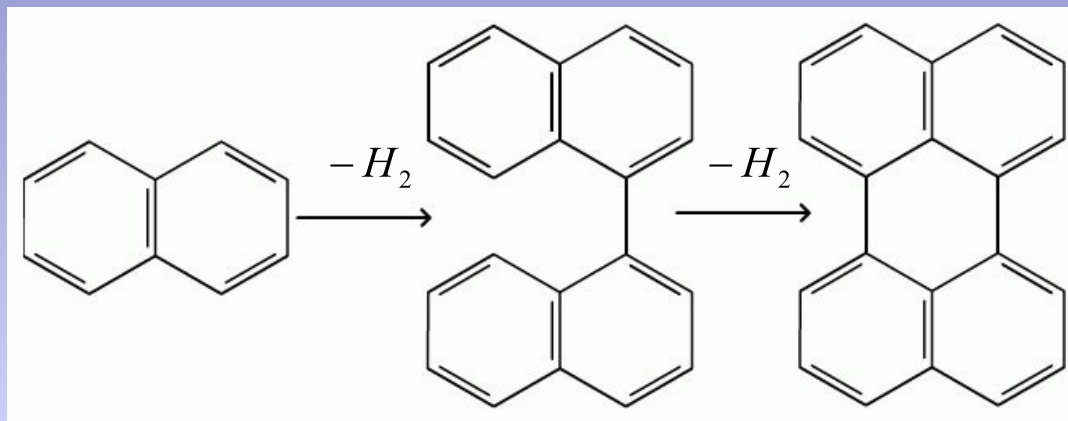
## Термолиз ароматических углеводородов

Термоустойчивость аренов зависит от наличия алкильных цепей в их молекулах. Связи, сопряжённые с ареновым кольцом, ослаблены и распадаются преимущественно по  $\beta$ -правилу.

Так как при пиролизе (высокотемпературном крекинге) раскрытия ароматического кольца не происходит, голаядерная ароматика не подвергается крекингу, а вступает в реакции присоединения:



В результате конденсации нафталина образуется более высококонденсированная ароматика:



нафталин

динафтил

перилен

Ароматические углеводороды накапливаются в жидких продуктах тем в больших количествах, чем выше температура процесса.

**Основные выводы, которые необходимо знать о процессе пиролиза:**

- 1) Пиролиз идёт по радикально-цепному механизму;
- 2) Целевыми продуктами пиролиза являются этилен и пропилен;
- 3) В процессе пиролиза алканы подвергаются реакциям распада на предельные и непредельные углеводороды, с постоянным уменьшением молекулярной массы, из-за последовательного крекинга;

4) Алкены полимеризуются и вступают в реакции деструктивной полимеризации, также возможны реакции циклизации;

5) Цикланы и арены претерпевают реакции деалкилирования боковых цепей с образованием алканов, олефинов и цикланов с короткими боковыми связями. Шестичленные цикланы дегидрируются в арены

6) Вторичные реакции – главный враг процесса пиролиза. Для их предотвращения необходимо:

□ Быстрое охлаждение продуктов реакции при выходе из печи. Обычно их подвергают закалке жидкими продуктами;

□ Уменьшение парциального давления углеводородов путем их смешения с газами (в основном с водяным паром);

□ Проведение процесса при малых глубинах превращения и при рециркуляции не превращенного сырья;

□ Максимальная температура и минимальное время контакта – оптимальные параметры процесса пиролиза для того, чтобы увеличивалась скорость реакций крекинга относительно скорости реакции уплотнения.

# Лекция 7.

## Жидкофазный термолиз

---

Жидкофазный термолиз имеет место в таких термодеструктивных процессах нефтепереработки, как **термический крекинг, висбрекинг, пекование и коксование** тяжёлых нефтяных остатков (ТНО).

Принципиальное отличие жидкофазного крекинга от газофазного заключается в высокой концентрации реагирующих веществ в объёме реактора. Концентрация молекул в единице веса жидкости на 2-3 порядка выше, чем в единице веса газа. Из-за этого выше вероятность столкновения реагирующих молекул, в результате преимущественно ускоряются вторичные бимолекулярные реакции. В этих условиях цепной процесс жидкофазного термолиза будет осуществляться с участием более высокомолекулярных, так называемых долгоживущих бензильных и фенильных радикалов.

**Таким образом жидкофазный термолиз даёт большой выход продуктов конденсации и малый выход продуктов распада.**

## «Клеточный эффект»

Сущность «клеточного эффекта» заключается в том, что при распаде молекулы с образованием радикала в жидкой фазе, радикал окружён «клеткой» из соседних молекул (в отличие от газофазного термолиза, в котором расстояния до соседних молекул много больше), которые оказывают влияние на радикал. Для удаления радикала на расстояние, при котором он станет кинетически независимой частицей, необходимо преодолеть дополнительный активированный барьер, равный энергии активации диффузии радикала из клетки.

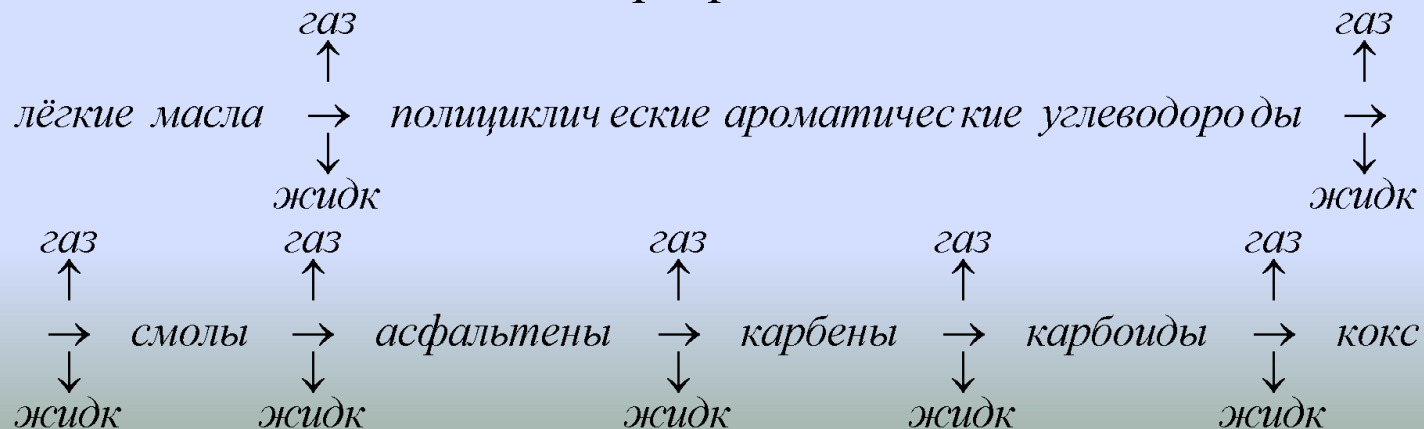
Принципиальное отличие энергии активации в жидкой и газовой фазе можно описать следующей формулой:

$$E_{a \text{ жидк}} = E_{a \text{ газ}} + E_{a \text{ диф}}$$

## Анализ термического превращения углеводородов на примере процесса замедленного коксования

Одним из вариантов переработки ТНУ является процесс замедленного коксования, протекающий в жидкой фазе (жидкофазный термолиз), при котором образуется дополнительное количество газа, легких фракций (бензиновых и керосино-газойлевых), а также целевой продукт процесса – нефтяной кокс (твёрдый остаток). Легкие продукты процесса образуются в результате реакций крекинга, а кокс – в результате параллельно-последовательных реакций уплотнения.

Механизм всех протекающих химических реакций – свободно-радикальный, который можно представить в виде следующей последовательности химических превращений:



На каждой стадии образуются помимо продуктов уплотнения газы и более низкомолекулярные жидкости, чем образующиеся промежуточные продукты уплотнения.

Карбоидами называют вещества, нерастворимые в сероуглероде и др. растворителях. Карбенами – вещества, растворимые только в сероуглероде и осаждающиеся  $CCl_4$ .

## Мезофазы

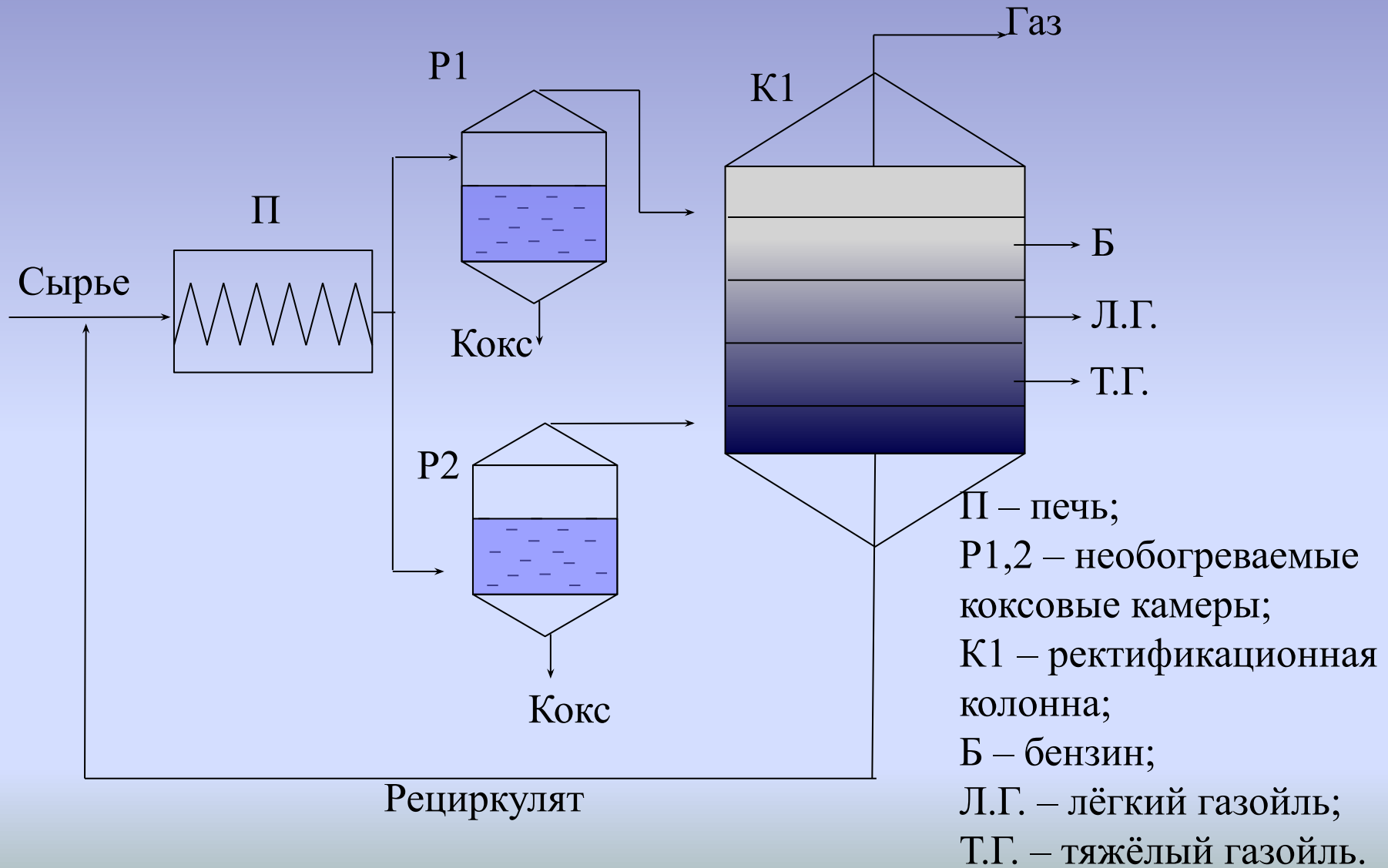
В продуктах карбонизации органических полимеров, нефтяных и каменноугольных пеков, ароматизированных дистиллятных нефтяных остатков существуют анизотропные микросферические структуры размером 0,1-20 мкм, обладающие свойствами жидких кристаллов и называемых мезофазами. Мезофаза представляет собой слоистый жидкий кристалл из конденсированных ароматических структур с числом бензольных (или нафталиновых) колец от 10 до 15, соединённых посредством алкильных или гетероалкильных групп. Предполагают, что мезофаза – это ассоциаты асфальтенов, образованные за счёт межмолекулярных физических сил.



На скорость термодеструктивных превращений ТНО существенно влияет растворяющая способность дисперсионной среды (ДС), которая определяет значение так называемой «пороговой» (критической) концентрации асфальтенов (ККА). Это такая концентрация асфальтенов, после достижения которой начинается образование кокса.

- Парафиновые углеводороды снижают растворяющую способность дисперсионной среды и являются осадителями асфальтенов и карбенов/карбоидов (дисперсной фазы), снижая ККА;
- Ароматические углеводороды, напротив, повышают растворяющую способность дисперсионной среды и улучшают растворимость в ней асфальтенов (дисперсной фазы), увеличивая ККА.

# Принципиальная схема процесса замедленного коксования



## **К основным закономерностям процесса коксования относятся**

1. Сырье коксования должно быть с большим содержанием смол и полициклической ароматики (ПЦА) для увеличения растворяющей способности ДС и ККА;
2. Сырье коксования обогащается тяжелыми продуктами (ПЦА и смолами) с помощью рециркуляции продуктов реакции в кубе коксования;
3. С целью уменьшения коксообразования в печи крекинга применяется разбавление сырья водяным паром или высокоароматизированным разбавителем (турбулизатором);
4. С повышением температуры процесса, увеличивается скорость химических реакции и одновременно повышается содержание ПЦА и смол, которые, увеличивая растворяющую способность ДС, повышают значение ККА и замедляют процесс коксообразования. При этом выход кокса с повышением температуры увеличивается;

5. С повышением давления часть испарившихся углеводородов переходит в жидкую ДС, пороговая концентрация асфальтенов при этом снижается и процесс коксообразования ускоряется, но выход кокса при этом будет меньше;

6. К целевым продуктам процесса замедленного коксования относится нефтяной кокс;

7. К нецелевым продуктам замедленного коксования относятся газ, бензин и керосино-газойлевая фракция (смесь лёгкого и тяжёлого газойлей).

Таким образом, можно заключить, что термодеструктивные процессы переработки ТНО, особенно коксования, представляют собой исключительно сложные многофакторные нестационарные гетерогенные и гетерофазные диффузионные процессы со специфическим гидродинамическим, массообменным и тепловым режимом.

# Лекция 8.

## Образование и свойства карбоний-ионов

---

Как установлено выше, образование ионов при разрыве ковалентной связи (гетеролитическом разрыве) энергетически невыгодно по сравнению с радикальным разрывом. Поэтому при обычном подведении тепла (термолизе) происходит только радикальный (гомолитический) разрыв связи. Однако в нефтепереработке широко распространён **катализ** – процесс нефтепереработки (например, деструкции углеводородов), идущий в присутствии катализаторов.

Катализаторы – это вещества, ускоряющие химическую реакцию и не влияющие на термодинамику процесса. Таким образом, катализатор в процессе реакции (теоретически) не расходуется.

### Классификация каталитических реакций

По агрегатному состоянию:

- 1) Гомогенный – когда реагент и катализатор находятся в одной фазе;
- 2) Гетерогенный – когда каталитическая система включает несколько фаз.

По природе промежуточного химического взаимодействия реагирующих химических веществ:

1) Гомолитический – когда взаимодействие идёт по гомолитическому механизму;

2) Гетеролитический – когда взаимодействие идёт по гетеролитическому механизму;

3) Бифункциональный – когда взаимодействие включает оба механизма.

Катализ углеводородов ускоряется кислотными поверхностями (кислотно-основными катализаторами) и протекает через образование на поверхности промежуточных частиц – **карбоний-ионов (К-И)**.

Гетеролитический разрыв связи молекулы углеводорода может привести к образованию:



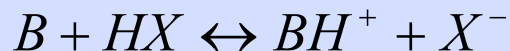
Энергия, необходимая для образования К-И, возрастает с увеличением числа атомов водорода, связанных с атомом углерода, от которого отрывают гидрид-ион. Таким образом стабильность карбоний-иона уменьшается в порядке увеличения  $E_+$ :

*третичный > вторичный > первичный > метил*

### **Механизм образования карбоний-ионов (К-И):**

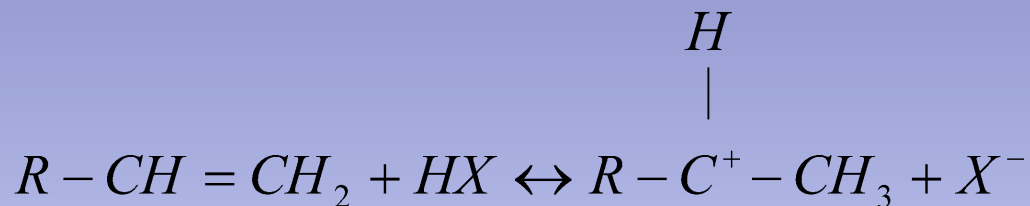
#### **1) Классический способ**

Характерным примером служит взаимодействие кислоты с ненасыщенным углеводородом, играющим роль слабого основания (по Бренстеду – это акцептор протонов):



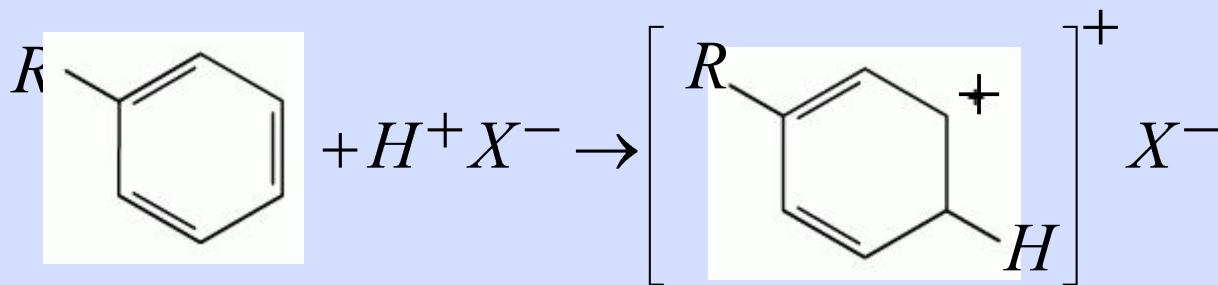
где  $B$  – это основание по Бренстеду (акцептор протонов).

При этом скорее образуется вторичный К-И, нежели первичный, т.к. он более устойчив:



В результате взаимодействия олефина и протона кислоты получается карбоний-ион. В отличие от радикалов карбоний-ионы не существуют в свободном состоянии и всегда связаны с кислотными остатками.

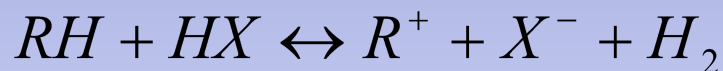
Ароматические углеводороды также могут быть акцепторами протонов:





## 2) Неклассический способ

Кислоты бывают настолько сильными, что они способны протонировать даже протонированный углеводород, благодаря этому возможно образование карбоний-иона из парафинового углеводорода, путём отрыва гидрид-иона:

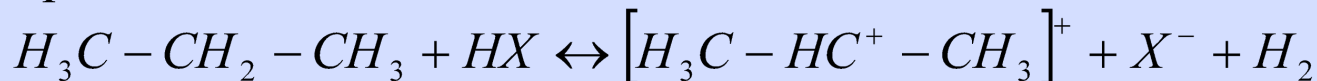


или



где  $L$  – это кислота по Льюису (акцептор электронной пары).

Например:



Сходный с этим перенос гидрид-иона наблюдается при взаимодействии К-И с насыщенным углеводородом, в результате чего образуется др. К-И:



Таким образом, образование К-И по классическому способу происходит в соответствии с **протонной теорией Бренстеда**, где кислоты выступают донорами протонов, а основания (например, олефины) – акцепторами протонов. Образование же К-И по неклассическому способу происходит в соответствии с **электронной теорией Льюиса**, в которой кислоты – акцепторы электронной пары, а основания – её доноры.

# Лекция 9. Реакции карбоний-ионов.

## Замещение и изомеризация

---

### Замещение (перенос гидрид-иона)

Перенос гидрид-иона наблюдается при взаимодействии К-И с насыщенным углеводородом, в результате чего образуется новый К-И:



Например перенос гидрид-иона с образованием пропана и бутанового К-И:



Благодаря этой реакции в продуктах каталитического крекинга (КК) меньше олефинов, чем в продуктах термического крекинга (ТК) и больше ароматических углеводородов.

Газ КК отличается жирностью, наличием компонентов с числом углеродных атомов от трёх до четырёх, большим количеством пропилена и изобутана.

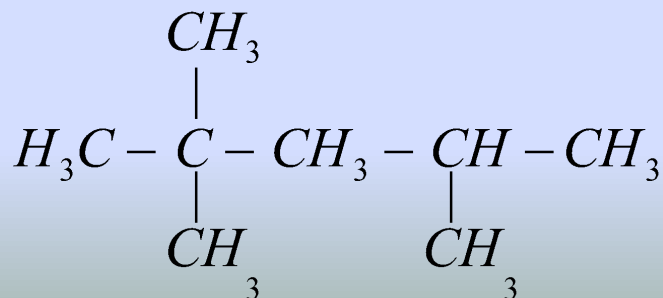
Бензин КК будет обладать большим октановым числом, так как содержание изопарафиновых и ароматических углеводородов больше, чем в бензине ТК, а так же повышенной химической стабильностью из-за более низкого содержания в нём олефинов.

**Октановое число** – это показатель детонационной стойкости бензина, численно равный процентному содержанию изооктана (2,2,4-триметилпентана) в смеси с н-гептаном, которая по своей детонационной стойкости эквивалентна испытываемому топливу в стандартных условиях.

Октановое число н-гептана принято за 0:



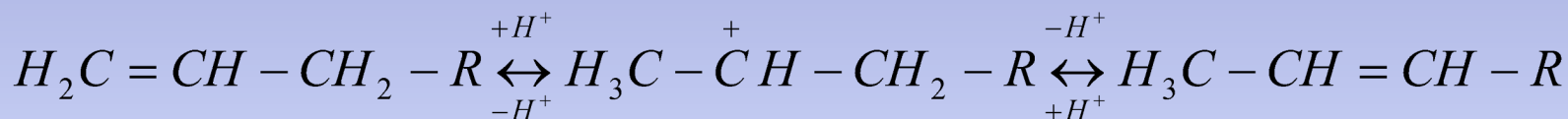
Октановое число изооктана (2,2,4-триметилпентана) принято за 100:



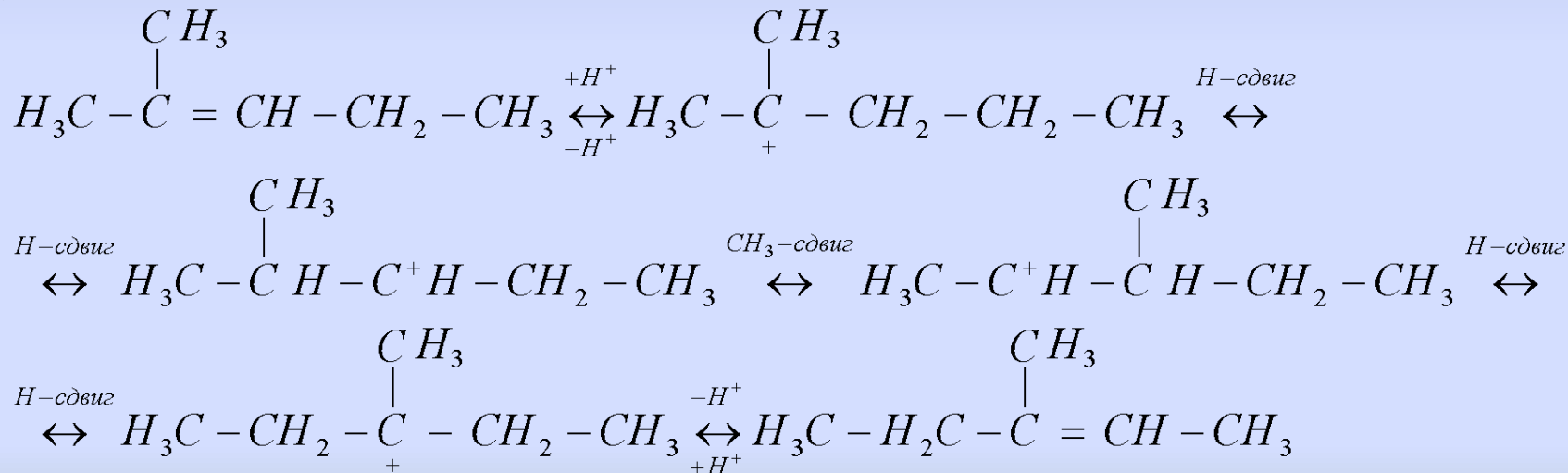
## Перегруппировка (изомеризация)

Важной реакцией К-И является реакция перегруппировки путём сдвига атома водорода или атома углерода.

Изомеризация с переносом двойной связи в олефине:

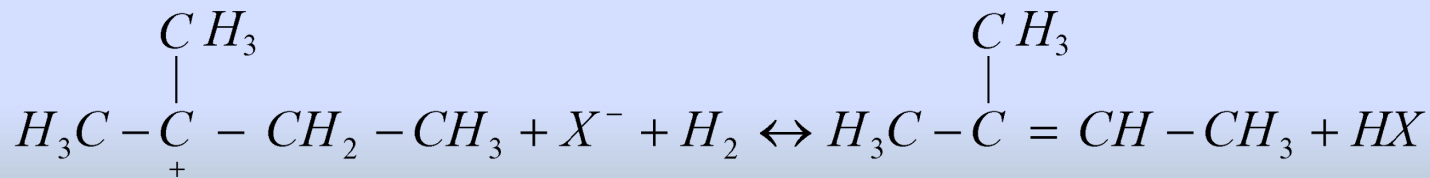
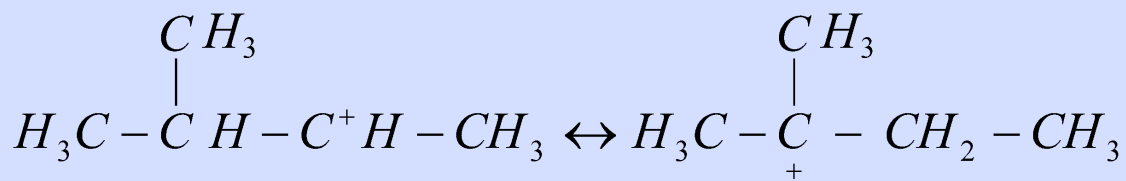
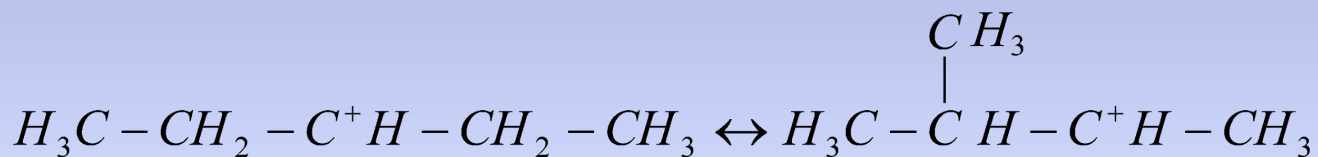
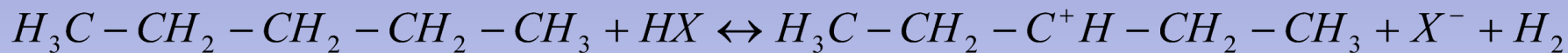


Перегруппировка скелета в олефине в результате сдвига метильной группы:



Изомеризация насыщенных углеводородов протекает через образование таких же К-И, но на первой стадии необходим отрыв гидрид-иона.

Например для н-пентана:

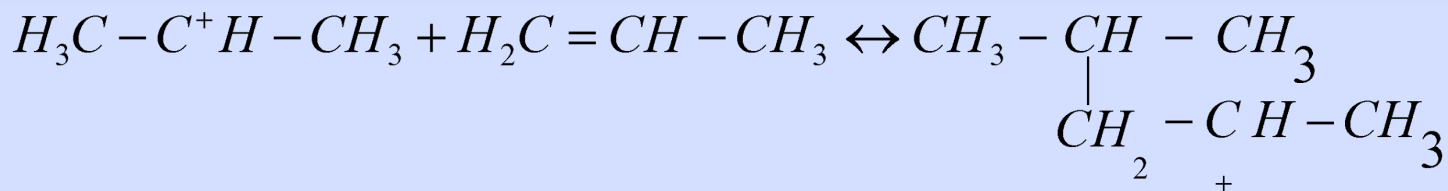


# Лекция 10. Реакции карбоний-ионов.

## Присоединение, распад и конденсация

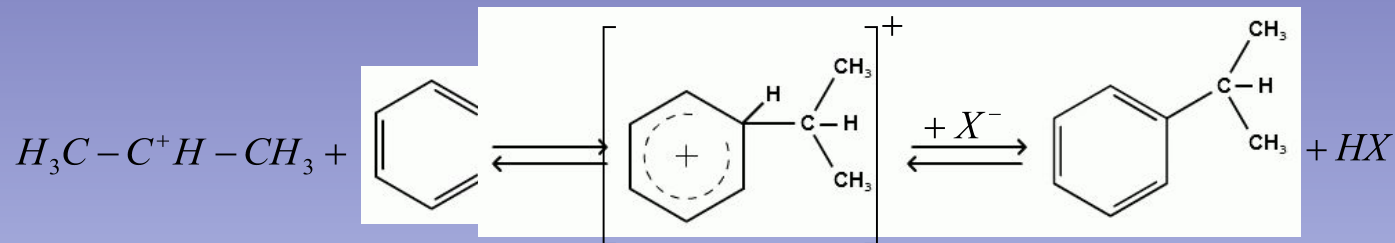
### Присоединение

К-И, как и радикалы, вступают в реакцию присоединения по месту разрыва двойной связи, что в конечном итоге приводит к полимеризации олефинов:

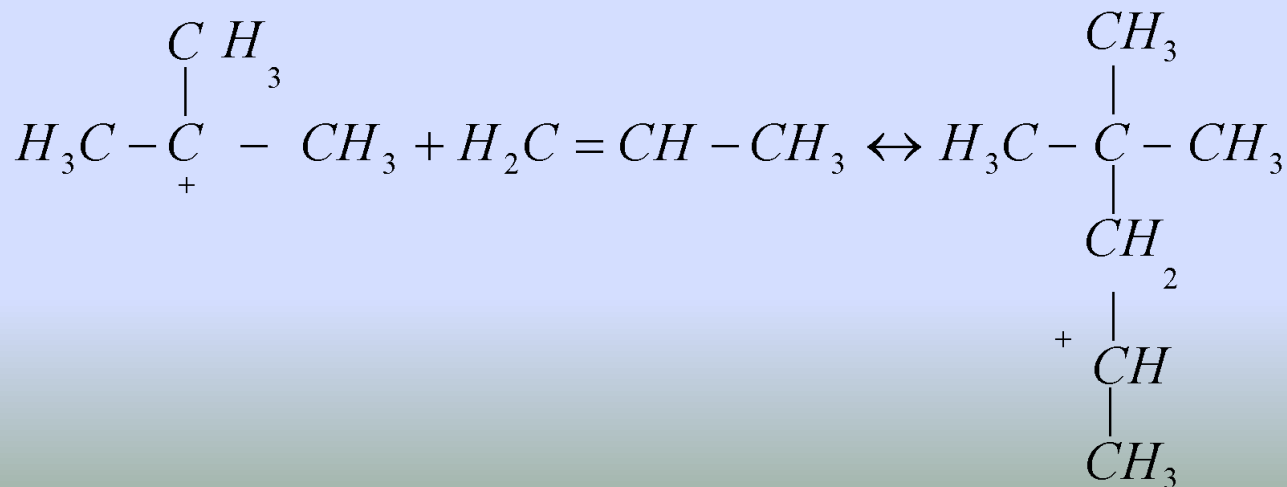
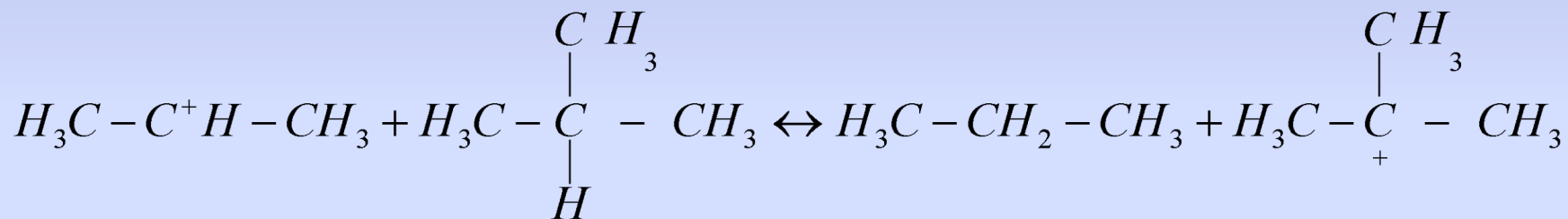


Образование связи характерно не только для полимеризации, но и для важного в промышленности процесса – алкилирования. Алкилирование ароматического углеводорода включает электрофильную атаку К-И на ароматическое кольцо. Например, пропилирование бензола катализируется  $H_3PO_4$ :

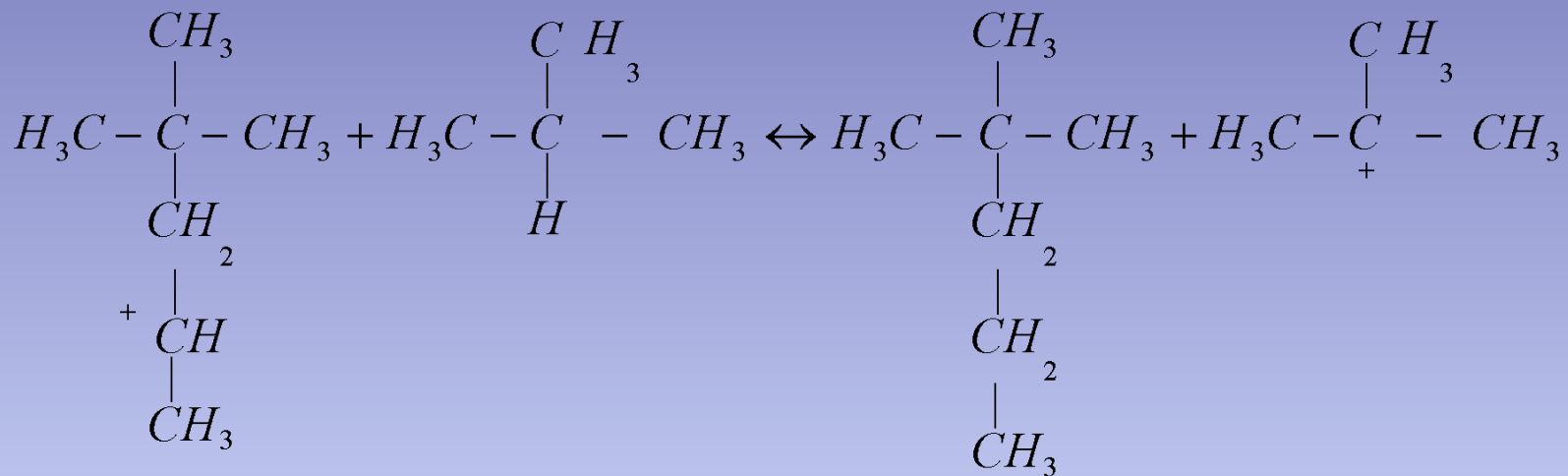




Алкилирование изопарафинов олефинами требует использования более сильных кислот, например концентрированной  $H_2SO_4$  или  $HF$ . Реакция включает перенос гидрид-иона и цепную реакцию:

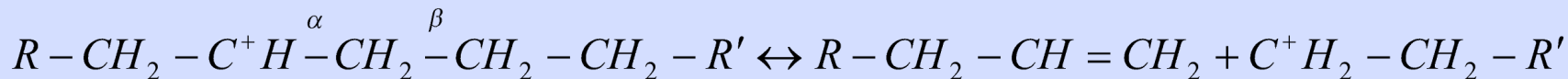






### Распад (крекинг)

К-И, как и радикалы, с большой скоростью подвергаются реакции распада (обратной реакции полимеризации), которая протекает по β-связям относительно атома углерода, несущего заряд:



Первичный ион подвергается быстрому переносу водорода, с образованием более устойчивого К-И:

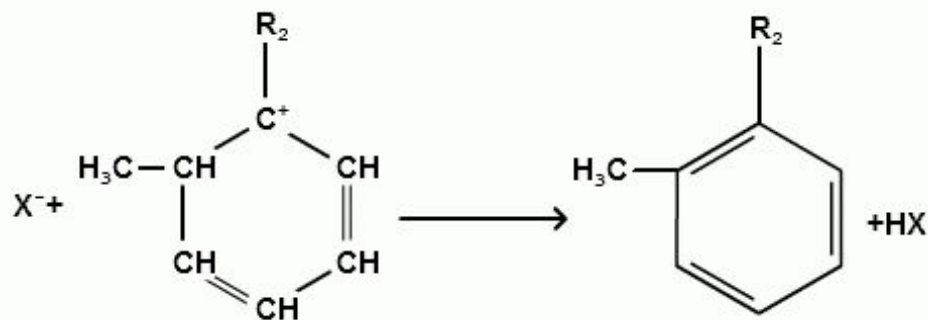
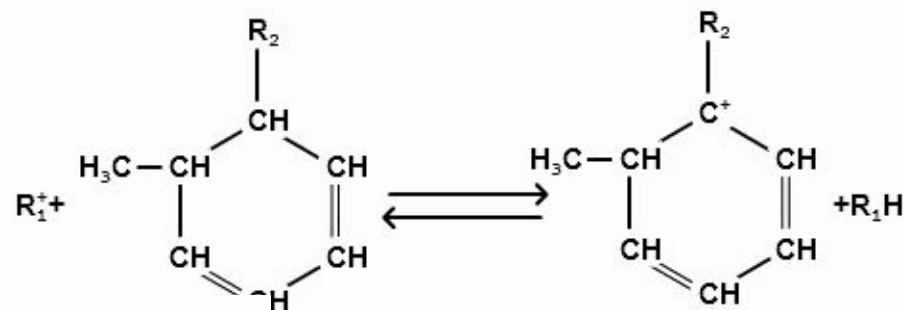
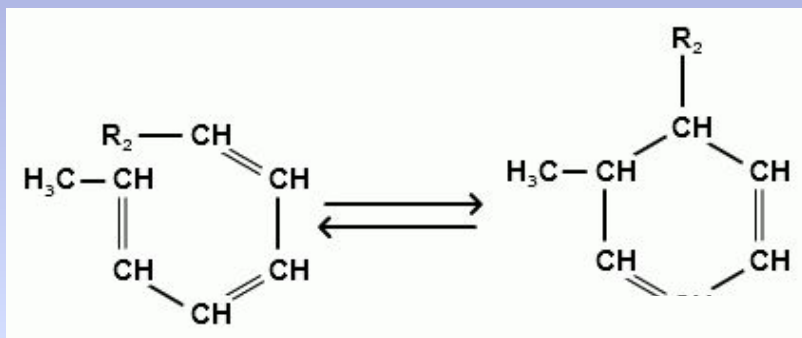
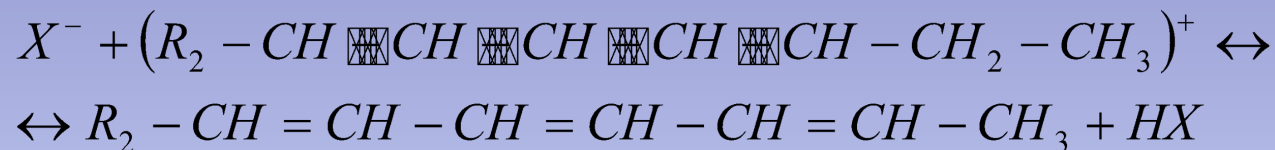
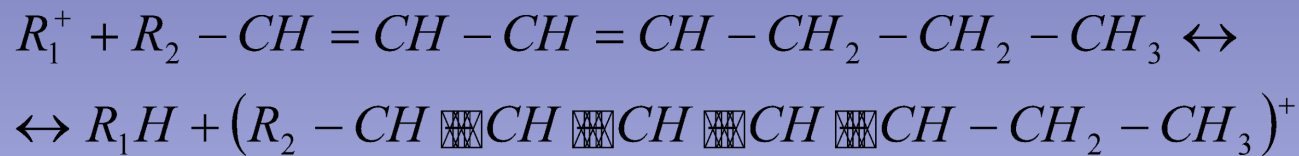


Продолжение крекинга прямой цепи по  $\beta$ -связям приводит к образованию пропилена с высоким выходом. В случае этого механизма этилен не образуется. Таким образом, получаем, что высокий выход этилена указывает на **термический (свободнорадикальный) крекинг**, а высокий выход пропилена – на **каталитический (карбоний-ионный) крекинг**.

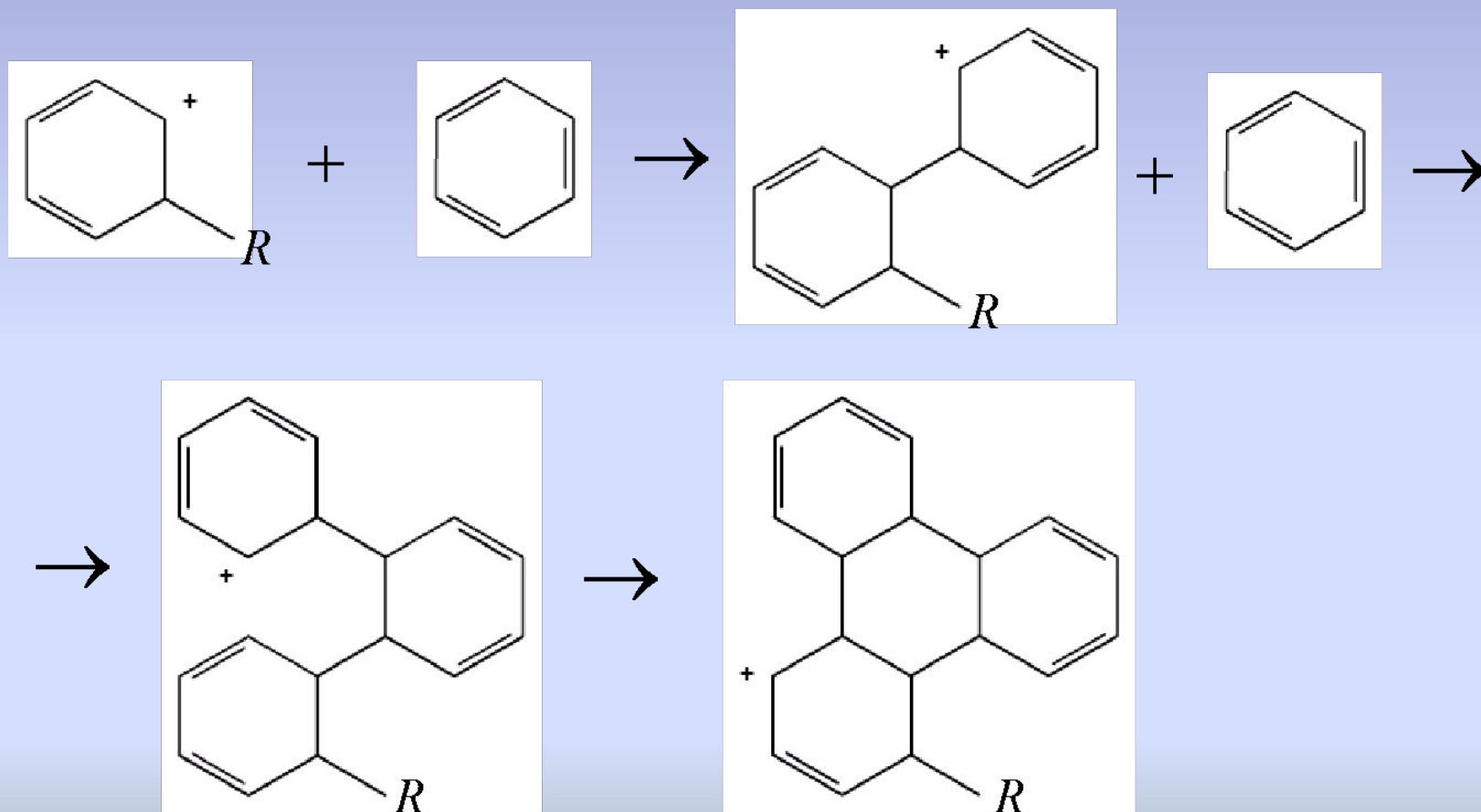
## Конденсация

Когда углеводороды контактируют с сильными кислотами, почти всегда протекает побочная реакция с образованием **кокса** – ненасыщенного вещества с высокой молекулярной массой.

Кокс может образовываться из моноолефинов в результате реакций дегидрогенизации и циклизации, протекающих с промежуточным образованием К-И. Атомы водорода, связанные с атомами углерода  $\beta$ -связью по отношению к двойной связи, наиболее уязвимы перед атакой К-И, т.к. потеря гидрид-иона из этого положения приводит к образованию резонансно-стабильного аллильного К-И:



После того как ароматические углеводороды образовались, они могут вступать в реакцию конденсации с образованием углеводородов более высокой молекулярной массы и кокса. При этом раскрытия ароматических колец не происходит, протекает только деалкилирование (крекинг) длинных боковых цепей и реакция конденсации:



# Лекция 11.

## Характеристика катализа и катализаторов

---

Большинство промышленных процессов основано на каталитических реакциях, и их совершенствование связано обычно с открытием новых катализаторов.

**Катализатором** называют вещество, вступающее в химическое взаимодействие с реагентами, не участвующее в стехиометрическом уравнении реакции, не изменяющее термодинамическое равновесие, но увеличивающее скорость его достижения, т.е. скорость реакции.

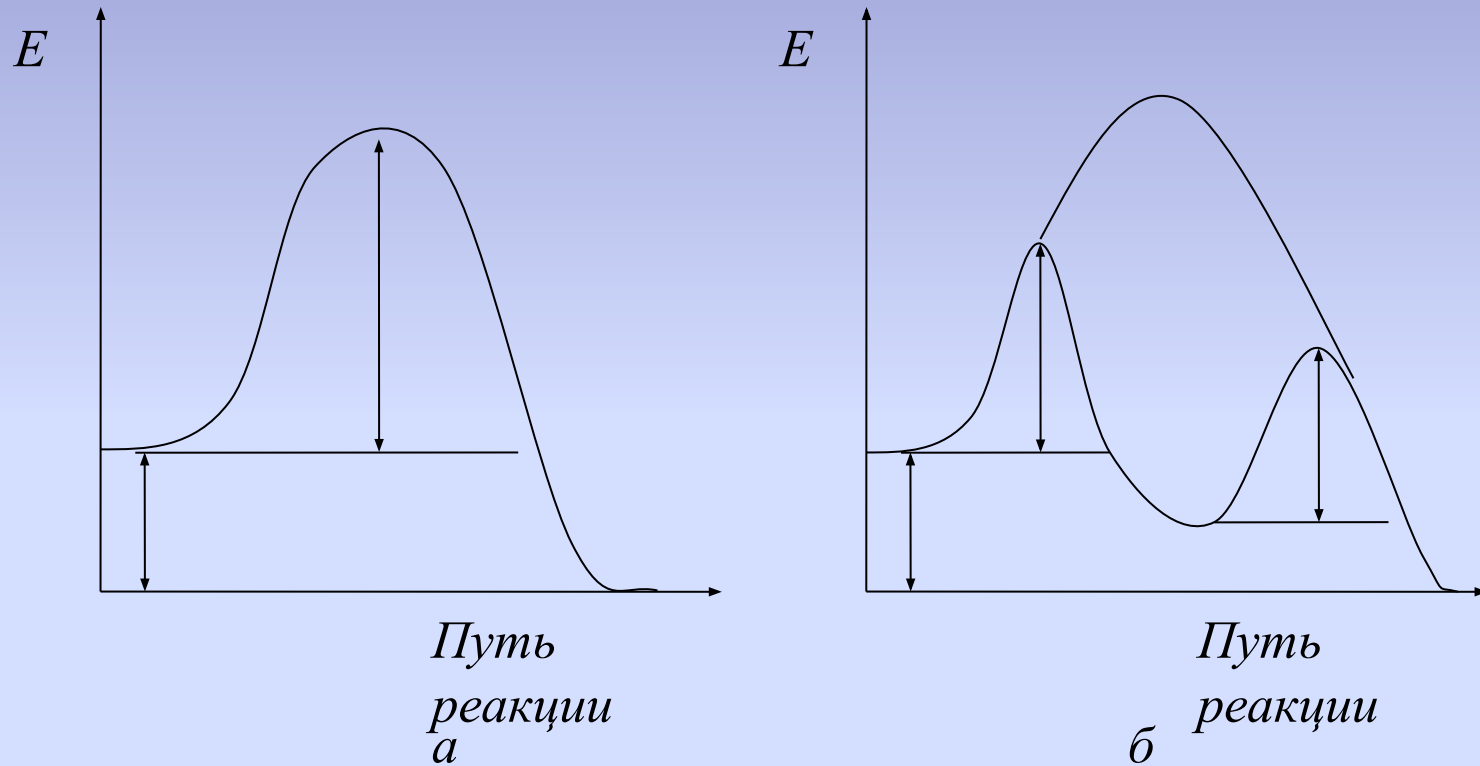
Многие реакции чисто термически, без катализатора, не осуществляются вообще, например, изомеризация алканов. Однако, термодинамически эти реакции возможны, и применение катализатора позволяет осуществить их.

Под влиянием реагентов, примесей, продуктов и температуры катализатор претерпевает физико-химические изменения.

Иногда в результате взаимодействия с одним из продуктов реакции свойства катализатора изменяются очень быстро, но при удалении этого продукта он восстанавливает свои первичные свойства – регенерируется.

## Необходимое условие катализа

Чтобы каталитическая реакция осуществлялась, энергия активации её должна быть ниже, чем некаталитической:



На рисунке представлена зависимость энергии от пути реакции:  $a$  – некаталитической;  $б$  – каталитической;  $\Delta H$  – тепловой эффект реакции;  $E_a$  – энергия активации некаталитической реакции;  $E_{a1}$ ,  $E_{a2}$  – энергии активаций стадий каталитической реакции.

## Активность и селективность катализатора

Скорость данной реакции в присутствии различных катализаторов характеризуется их активностью относительно данной реакции.

**Активностью катализатора** называется количество продукта, образующегося в единицу времени на единицу объёма катализатора или реактора. С изменением условий проведения каталитической реакции её порядок, энергия активации и предэкспоненциальный множитель могут значительно меняться, поэтому активность различных катализаторов для данной реакции можно сравнивать только по скорости реакции в данных условиях.

### Способы повышения активности катализаторов:

- 1) Добавление *Re* или *Ir* для увеличения стабильность катализатора;
- 2) Промотирование катализатора *F* или *Cl*.

В большинстве случаев на катализаторе помимо основной реакции протекает ещё ряд параллельных и последовательных реакций. **Селективностью катализатора** называется доля прореагировавших исходных веществ, превращаемая в присутствии данного катализатора в целевой продукт.

## Стабильность катализатора

Стабильностью катализатора называется его способность сохранять активность во времени.

Жидкий катализатор дезактивируется из-за накопления в нём продуктов, снижающих его концентрацию. Под влиянием условий протекания процесса твёрдые катализаторы претерпевают как физические, так и химические изменения. При длительном воздействии температуры происходит рекристаллизация металлов, приводящая к уменьшению удельной поверхности катализатора. Механическое воздействие на катализатор приводит к его постепенному разрушению.

Для повышения устойчивости катализатора в него добавляют вещества, собственно не обладающих каталитической активностью, но заметно уменьшающие скорость рекристаллизации активного компонента катализатора.



Химические изменения катализатора в процессе его работы вызываются хемосорбцией на его поверхности примесей к сырью. При этом может происходить очень быстрое снижение каталитической активности, называемое отравлением катализатора, а примеси вызывающие его – **каталитическими ядами**.

Отравление называется обратимым, если после удаления отравляющей примеси из сырья, активность катализатора через некоторое время восстанавливается, и необратимым – если не восстанавливается.

При каталитической переработке углеводородов на поверхности катализатора скапливается кокс, который может быть удалён путём газификации кислородом, диоксидом углерода или водяным паром.

## **Классификация каталитических реакций и катализаторов**

По характеру химического взаимодействия катализатора с реагирующими веществами различают три типа каталитических реакций, а, следовательно, и катализаторов:

- Кислотно-основные (гетеролитические);
- Окислительно-восстановительные (гомолитические);
- Бифункциональные (гетеролитические и гомолитические).

## Кисотно-основный катализ

В кислотно-основных реакциях промежуточные активные частицы – ионы, и катализатор инициирует их образование в результате передачи протонов от катализатора к реагенту или от реагента к катализатору.

Катализаторами в этом случае являются кислоты (кислотный катализ) и основания (основный катализ). Катализ основаниями в нефтеперерабатывающей промышленности не применяются.

Таким образом, кислотные свойства у катализаторов проявляются в способности ионизировать молекулы, то есть образовывать карбоний-ионы.

В нефтеперерабатывающей промышленности осуществляются кислотные каталитические реакции, такие как каталитический крекинг, алкилирование изобутана бутенами, полимеризация алкенов.

## Окислительно-восстановительный катализ

В окислительно-восстановительных реакциях промежуточные частицы — радикалоподобные нейтральные образования, связанные с активными центрами катализатора гомеополлярными связями. Каталитическое воздействие связано с переходом электрона от молекулы катализатора к молекуле реагента и обратно.

Катализаторами в этом случае являются металлы и полупроводники — оксиды, сульфиды и комплексные соединения.

В нефтеперерабатывающей промышленности осуществляются окислительно-восстановительные каталитические реакции, такие как гидрогенизация и дегидрогенизация.

## Координационно-комплексный (бифункциональный) катализ

В координационно-комплексном катализе при образовании комплекса реагента с катализатором происходит поляризация или ионизация реагирующей связи за счёт поля иона металла-комплексобразователя.

Координационно-комплексные катализаторы могут катализировать как кислотно-основные, так и окислительно-восстановительные реакции.

Сульфиды и оксиды металлов, как правило, обладают и окислительно-восстановительной, и кислотно-основной активностью, т.е. являются бифункциональными катализаторами.

Многие промышленные катализаторы бифункциональны, т.к. окислительно-восстановительный катализатор наносят на носитель, являющийся кислотным катализатором.

В нефтеперерабатывающей промышленности осуществляются бифункциональные каталитические реакции, такие как изомеризация алканов, риформинг, гидрокрекинг.

# Лекция 12.

## Алюмосиликатные катализаторы

---

Промышленное значение имеют катализаторы трёх типов:

- Природные активированные алюмосиликаты;
- Синтетические аморфные алюмосиликаты;
- Синтетические кристаллические алюмосиликаты.

Общим для трёх этих типов алюмосиликатных катализаторов является их высокая пористость. Удельная поверхность составляет от 100 до 600 м<sup>2</sup>/г.

### **Природные активированные алюмосиликаты**

Природные активные алюмосиликатные катализаторы крекинга представляют собой монтмориллонитовые глины, промотированные (пропитанные) серной кислотой (для удаления кальция, натрия и калия, части содержащихся в их структуре железа и алюминия), сформованные и прокаленные. Применялись и другие природные алюмосиликаты – каолин, галлуазит. В расчёте на  $Al_2O_3$  в катализаторах, полученных на основе различных глин, содержание алюминия составляет от 17,5 до 45%.

Катализаторы этого типа обладают слабой устойчивостью к действию высоких температур. Железо, содержащееся в их структуре, катализирует паразитическую реакцию распада углеводородов по *C-H*-связям. Антидетонационные свойства бензинов, полученных при каталитическом крекинге с использованием природных активированных алюмосиликатов гораздо хуже, чем при применении синтетических катализаторов.

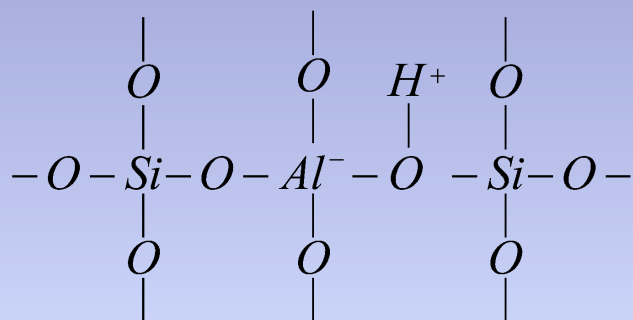
В настоящее время катализаторы на основе природных алюмосиликатов не применяются.

### **Синтетические аморфные алюмосиликаты**

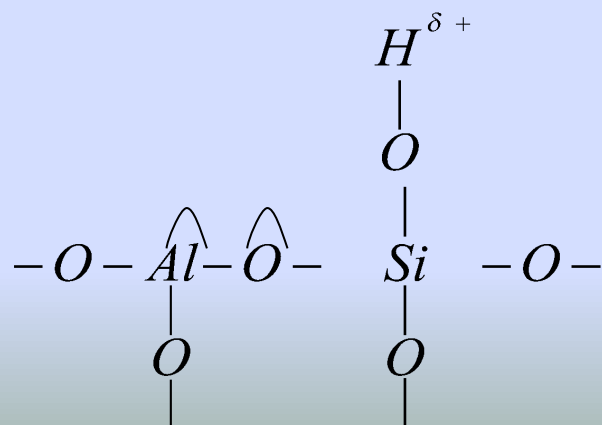
Синтетические аморфные алюмосиликатные катализаторы готовят из силикагеля и алюмогеля. Алюмосиликаты имеют высокую кислотность, обусловленную наличием активных центров, представляющих собой кислоты Бренстеда и Льюиса.

Существуют протонные и апротонные кислотные центры.

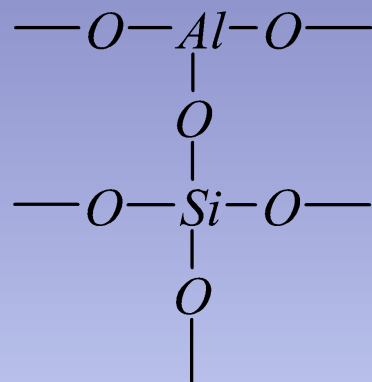
Протонные кислотные центры образуются, например, при замещении алюминием атомов кремния в структуре силикагеля. При этом атом алюминия имеет отрицательный заряд, который должен быть скомпенсирован протоном (или другим катионом):



Возможно, что протон (кислота по Бренстеду) может присоединиться вследствие электронного смещения к алюминию:

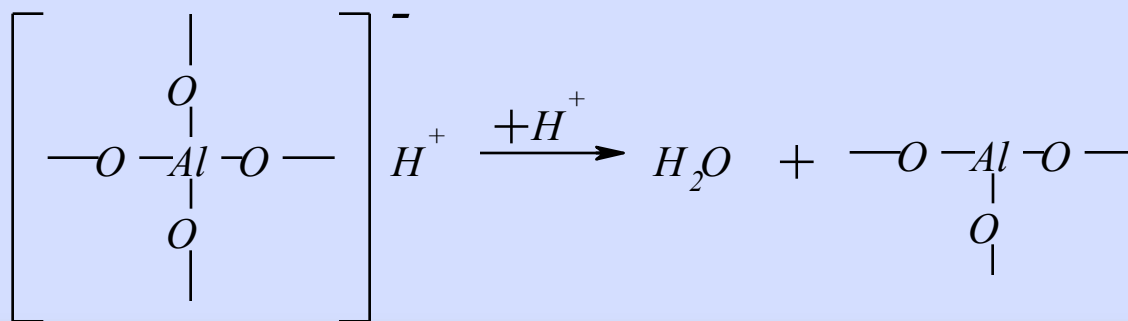


Апротонные кислотные центры могут иметь следующую структуру:



Атом алюминия в такой структуре является акцептором электронной пары, т.е. кислотой по Льюису.

Переход протонной кислотности в апротонную может быть описан следующей схемой:





Химический состав алюмосиликатов описывается соотношением  $SiO_2$  :  $Al_2O_3$ , называемым **силикатным модулем**. С изменением соотношения  $SiO_2$  :  $Al_2O_3$  в алюмосиликатах изменяется кислотность и по Бренстеду и по Льюису. Кислотность по Льюису максимальна для чистого оксида кремния, в то время как для чистого оксида алюминия она практически равна нулю. Кислотность по Бренстеду максимальна при содержании оксида алюминия 30-40%, а оксида кремния 70-60%.

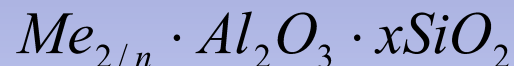
Аморфные синтетические алюмосиликаты такого состава имеют максимальную активность при каталитическом крекинге.

Из нижеприведенных данных видно, что при нагревании алюмосиликатов протонная кислотность (по Бренстеду) уменьшается, а апротонная кислотность (по Льюису) возрастает:

Температура, °С	25	180	300	400	500	600	750
Протонная кислотность, мэкв/г	1,2	0,90	0,65	0,55	0,50	0,50	0,20
Апротонная кислотность, мэкв/г	—	0,1	0,5	0,7	0,7	0,7	1,0

## Синтетические кристаллические алюмосиликаты

Цеолиты (от греч. *цео* - кипящий, *литос* - камень) – кристаллические алюмосиликаты, общая эмпирическая формула которых в дегидрированной форме может быть записана следующим образом:

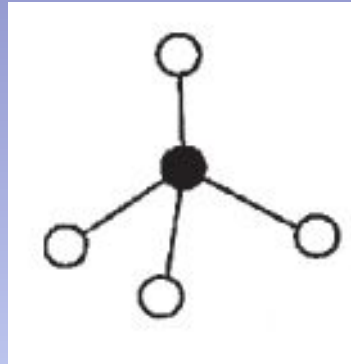


где  $n$  – валентность металла  $Me$ ;  $x$  – силикатный модуль.

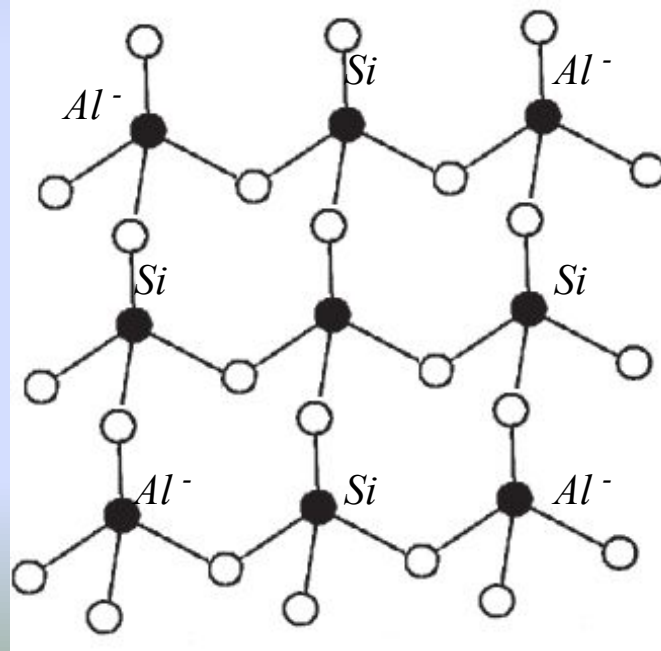
Принято подразделять цеолиты в зависимости от величины силикатного модуля  $x$  на следующие типы:

Тип цеолита	$x$
Цеолит А	1,8...2,0
Цеолит X	2,3...3,0
Цеолит Y	3,0...6,0
Эрионит (цеолит T)	6,0...7,0
Морденит	8,3...10,7
Цеолит L	10,0...35,0

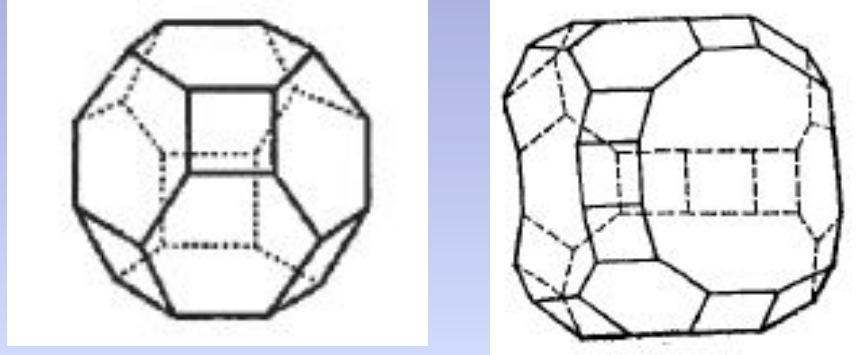
Цеолиты типа X и Y имеют кристаллическую структуру, образованную тетраэдрами  $SiO_4$  и  $AlO_4$ :



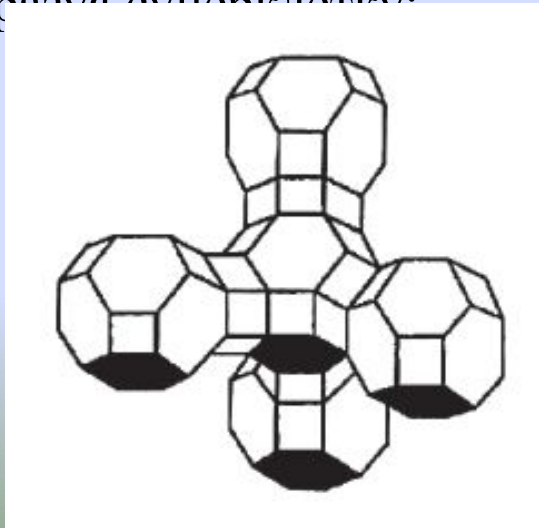
Причём, каждый атом кислорода является общим для двух атомов кремния, или для двух атомов алюминия, или для атомов кремния и алюминия:



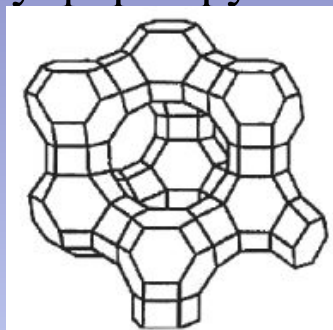
Атомы алюминия несут одиночный отрицательный заряд, вследствие чего алюмосиликатная решётка заряжена отрицательно. Отрицательные заряды решётки компенсируются находящимися в её пустотах катионами. Кристаллическая структура X и Y цеолитов образована кубооктаэдрами (24 тетраэдра), входные окна в которую имеют диаметр 0,8-0,9 нм:



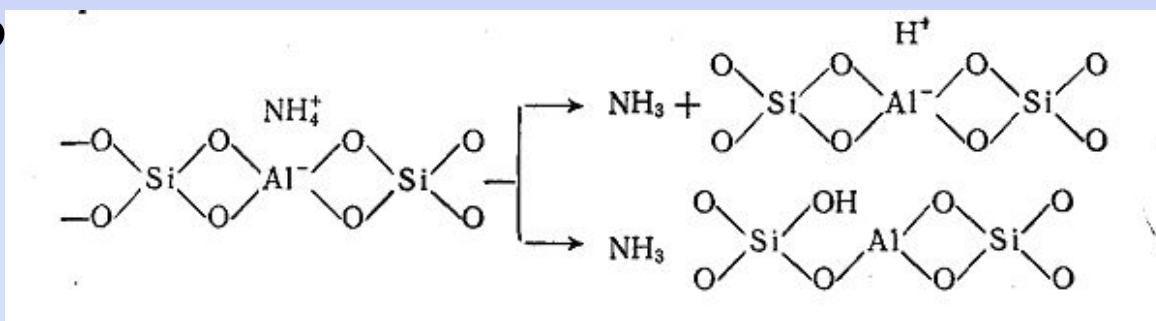
На следующей ступени структурирования четыре кубооктаэдра объединяются в тетраэдрическую конфигурацию вокруг пятого при помощи шестиугольных призм, образуя суперклетку:



В результате объединения множества суперклеток (в фожазите их восемь) в регулярную систему формируется элементарная ячейка цеолита:



Цеолиты обычно получают в натриевой форме, но ионы натрия при контакте цеолита с растворами солей могут быть легко обменены на другие ионы. При обмене натрия на аммоний и последующей прокалке получается водородная форма



Наиболее активны, но термически нестабильны *H*-формы цеолитов. Цеолиты типов X и Y, в которых часть катионов натрия замещена на протоны, а часть – на двухвалентные или трёхвалентные ионы, обладают высокими активностью, селективностью и термостабильностью.

В последние годы широкое распространение получили высококремнезёмные трубчатые цеолиты L с силикатным модулем < 30.

## Промышленные катализаторы

Катализаторы современных крупнотоннажных процессов каталитического крекинга, осуществляемых при высоких температурах (500-800°C) в режиме интенсивного массо- и теплообмена должны обладать не только высокими активностью, селективностью, термостабильностью, но и удовлетворять требованиям к ним по регенерации, механическим и другим эксплуатационным свойствам.

Промышленные катализаторы крекинга представляют собой в этой связи сложные многокомпонентные системы, состоящие из:

### **1) Матрицы (носителя);**

В качестве материала матрицы современных катализаторов крекинга преимущественно применяют синтетический аморфный алюмосиликат с высокой удельной поверхностью и оптимальной поровой структурой, обеспечивающих доступ для крупных молекул крекируемого сырья. Для придания каталитической активности их обрабатывают раствором сернокислого алюминия. Высушенные и прокаленные аморфные алюмосиликаты проявляют протонную и апротонную кислотности.

## **2) Активного компонента – цеолита;**

На поверхности цеолитсодержащих катализаторов наблюдаются два типа кислотных центров: Бренstedовский (БКЦ) и Льюисовский (ЛКЦ) (протонный и апротонный).

Предполагается, что центрами, определяющими активность катализатора являются БКЦ. На БКЦ протекают реакции крекинга. На ЛКЦ – дегидроциклизации основной реакцией для получения ароматических углеводородов на катализаторе является реакция дегидроциклоолигомеризации. На БКЦ парафин подвергается крекингу с образованием олефина и более низкомолекулярного парафина. Из нормальных молекул олефина образуются олигомерные структуры, которые потом циклизуются и дегидрируются.

## **3) Вспомогательных активных и неактивных добавок;**

Цеолитсодержащие катализаторы без вспомогательных добавок не могут удовлетворить всему комплексу требований, предъявляемых к современным промышленным катализаторам крекинга. Матрица и цеолит обладают только кислотной активностью, в то время как для организации интенсивной регенерации закоксованного катализатора требуется наличие металлических центров, катализирующих реакции окислительно-восстановительного типа.

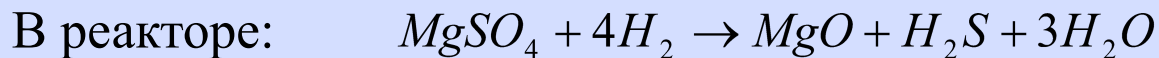
## Перечень наиболее типичных вспомогательных добавок:

□ В качестве промотора, идентифицирующего регенерацию закоксованного катализатора, чаще всего применяют платину, нанесённую в малых концентрациях ( $< 0,1$  % масс.);

□ Добавки, повышающие октановое число бензина на 1-2 пункта, на основе ZSM-5;

□ Для снижения дезактивирующего влияния примесей сырья на катализатор добавляют специальные пассиваторы, представляющие собой металлоорганические соединения сурьмы, висмута, фосфора или олова.

□ Добавки MgO или CaO служат для переноса оксидов серы из регенератора в реактор:



Образующийся сероводород будет извлекаться.

□ Для повышения механической прочности катализатора в состав аморфной матрицы вводят тонкодисперсную окись алюминия ( $\alpha$ -форму).



## Лекция 13. Процессы, идущие по бифункциональному катализу: каталитический риформинг и изомеризация

---

Радикальные реакции могут катализироваться некоторыми металлами и их оксидами. Наибольшую активность в окислительно-восстановительных (ОВ) процессах проявляют элементы 8 группы периодической системы Менделеева (Ni, Co, Pt и их оксиды). Механизм их действия связи с образованием поверхностных радикалов. В нефтепереработке существенную долю занимают процессы такого типа.

К ним относятся процессы:

- гидроочистки бензина и дизельных топлив;
- гидрокрекинга тяжелых углеводородов;
- каталитического риформинга.

Однако во всех этих процессах осуществляется не только ОВ, но и кислотно-основной катализ, т.е. реакция протекает как по радикальному так и по ионному механизму — катализ такого типа называется **бифункциональным**.

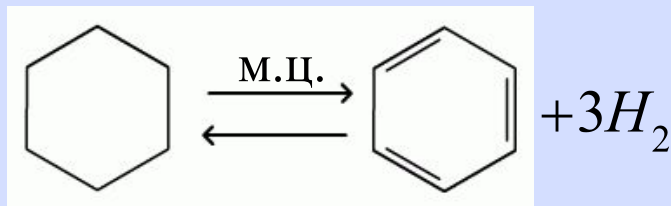
## Каталитический риформинг

Целью процесса является повышение октанового числа низкооктановых бензиновых фракций. Целевая реакция – ароматизация углеводородов.

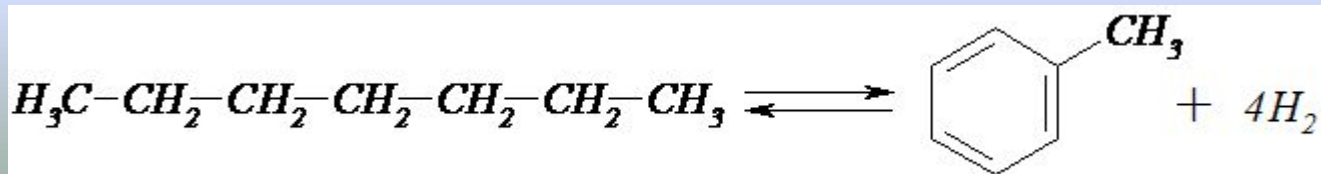
В риформинге процессы гидрирования и дегидрирования протекают по ОВ механизму на *металлических центрах*, а процессы изомеризации и крекинга по карбоний-ионному механизму на *кислотных центрах*.

### Целевые реакции риформинга

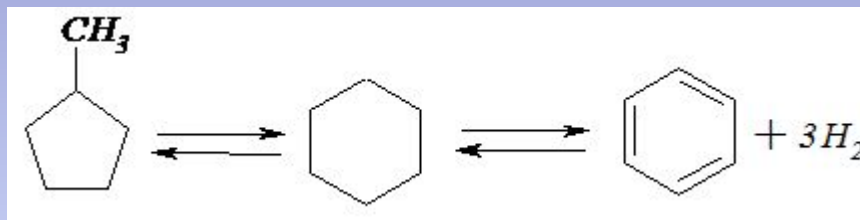
Дегидрирование 6-членных цикланов протекает на металлических центрах (м.ц.):



Дегидроциклизация n-алканов протекает на кислотных центрах:

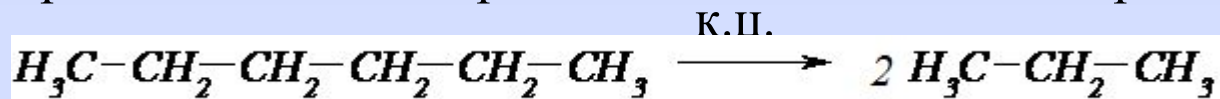


Дегидроизомеризация 5-членных цикланов фактически разбивается на два процесса, а именно: изомеризацию, протекающую на кислотных центрах и дегидрирование получившегося цикла, протекающего на металлических центрах с образованием ароматического кольца:

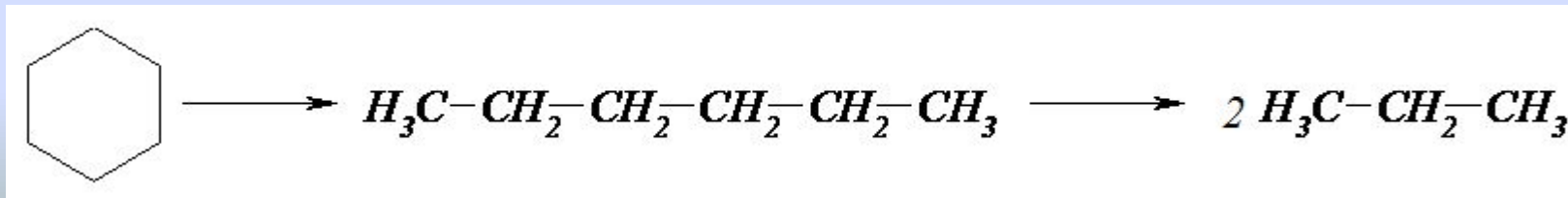


### Побочные реакции риформинга

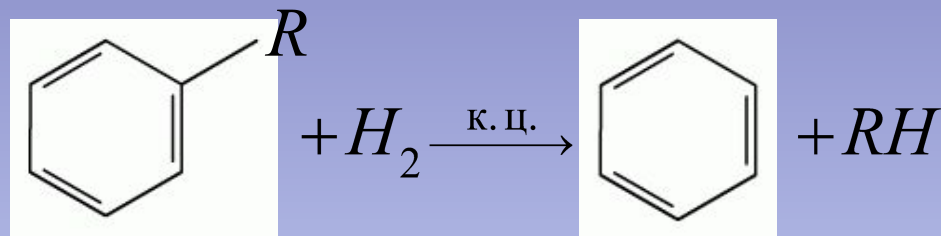
Гидрокрекинг н-алканов протекает на кислотных центрах:



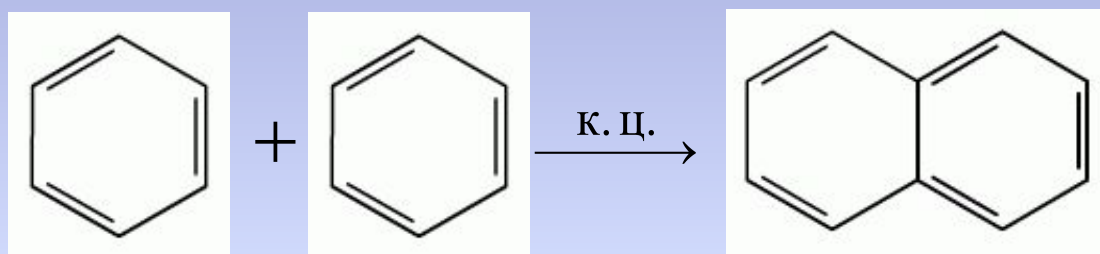
Гидрокрекинг цикланов протекает с разрывом кольца и далее протекает гидрокрекирование н-алканов уже по известной схеме также на кислотных центрах:



Деалкилирование алкиларенов протекает на кислотных центрах:



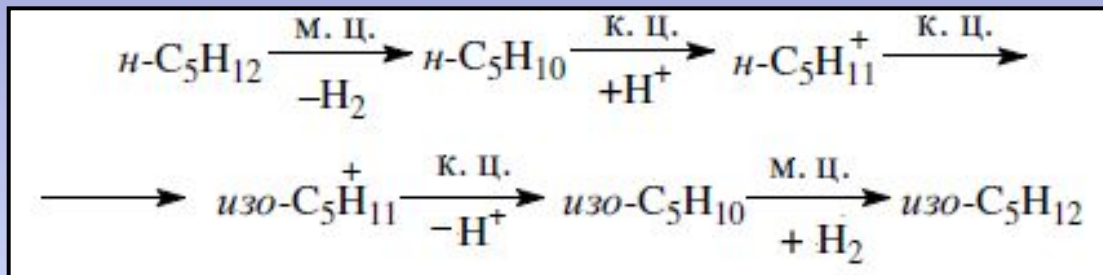
Коксообразование также протекает на кислотных центрах:



В условиях каталитического риформинга наиболее легко и быстро протекают реакции дегидрирования гомологов циклогексана. Относительно этой реакции скорость ароматизации из пятичленных нафтенных примерно на порядок ниже. Наиболее медленной из реакций ароматизации является дегидроциклизация парафинов, скорость которой (на два порядка ниже) лимитируется наиболее медленной стадией циклизации.

## Изомеризация в бифункциональном катализе

На бифункциональных катализаторах, обладающих дегидрирующей и кислотной активностью, изомеризация протекает по следующей схеме:



Типичным примером изомеризации нормальных углеводородов в промышленности является реакция изомеризации *n*-пентана, гексана и их смеси. Эти процессы проводятся в присутствии бифункциональных катализаторов, обычно *Pt* на кислотном носителе. Металлическая функция *Pt* необходима для дегидрирующей функции исходного сырья с получением олефинов, которые с гораздо большей скоростью образуют К-И по классическому методу, чем парафиновые углеводороды. Далее К-И, полученные нами, подвергаются изомеризации на кислотных центрах-носителях, и далее гидрируются на металлических центрах.

Для реакции изомеризации необходимо поддерживать как можно более меньшую температуру, однако, для реакции дегидрирования температура должна быть выше.

Давление не оказывает существенного влияния на стадию дегидрирования и гидрирования. Повышение давления водорода приводит к затруднению реакции дегидрирования. Однако для предотвращения реакции уплотнения в системе необходимо поддерживать избыток водорода.

Различают высоко-, средне- и низкотемпературную изомеризацию.

**Наиболее благоприятными условиями для изомеризации являются:**

- 1) Минимально низкая температура;
- 2) Повышенное давление ВСГ (водородсодержащего газа).

# Лекция 14. Процессы, идущие по бифункциональному катализу: гидрокрекинг

---

**Гидрокрекинг** – каталитический процесс переработки нефтяных дистиллятов (реже остатков) при уменьшенных температурах и повышенных давлениях водорода на бифункциональных катализаторах, обладающих гидрирующими и кислотными свойствами.

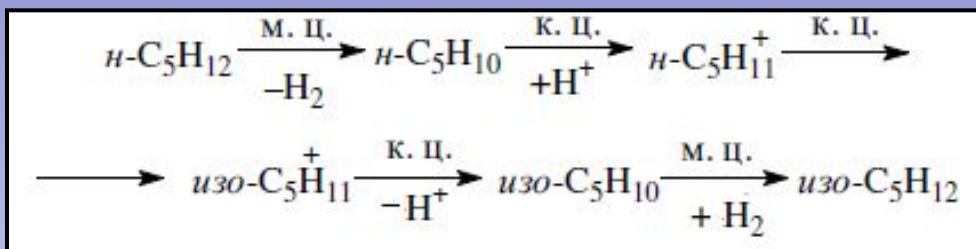
Результаты гидрокрекинга в большой степени определяются свойствами катализаторов. Их можно разделить на два типа:

- 1) Имеющие высокую гидрирующую и относительно низкую кислотную активность;
- 2) Имеющие относительно невысокую гидрирующую и высокую кислотную активность.

Алканы в условиях гидрокрекинга подвергаются реакции:



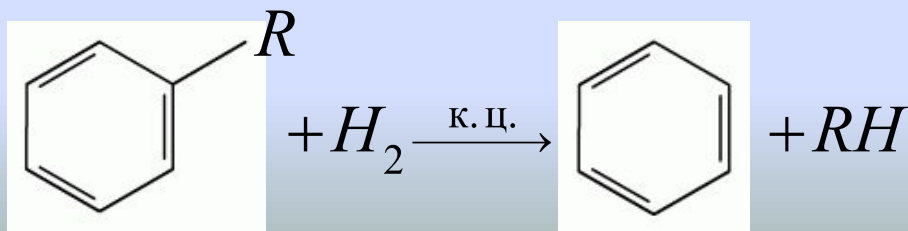
Гидрокрекинг алканов на катализаторах с высокой кислотной активностью протекает по карбокатионному механизму:



Циклоалканы с длинными алкильными цепями подвергаются при гидрокрекинге на катализаторах с высокой кислотной активностью распаду цепей по реакциям такого же типа, как алканы.

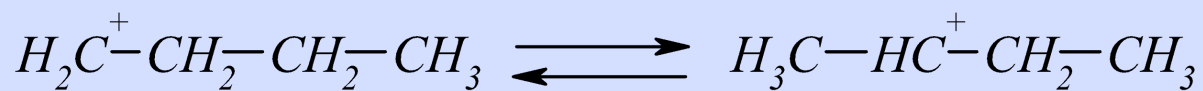
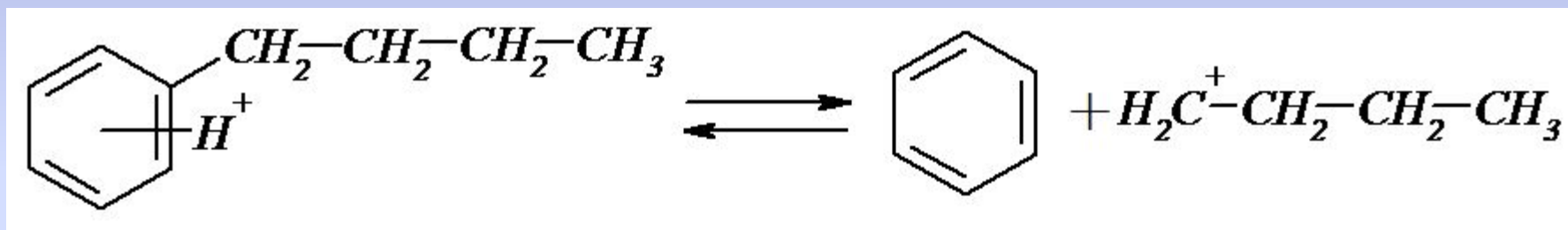
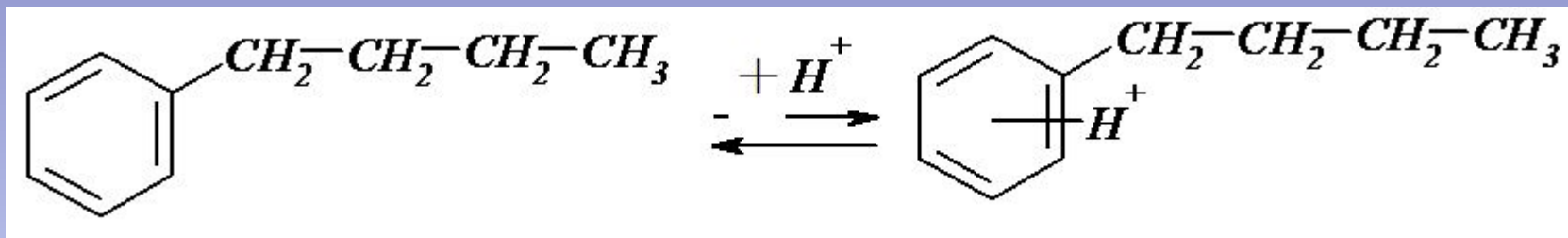
Гидрокрекинг циклоалканов на катализаторах с низкой кислотной активностью даёт значительно большие выходы низших алканов: метана, этана и пропана.

На катализаторах с высокой кислотной активностью реакции аренов выглядят следующим образом:

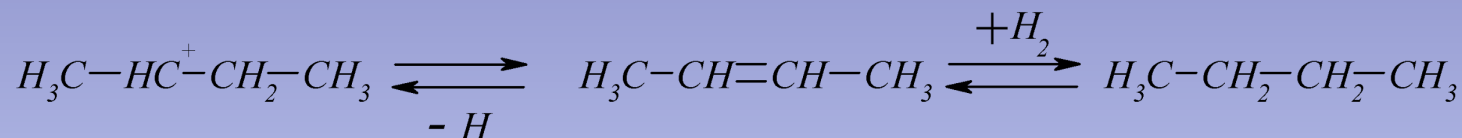




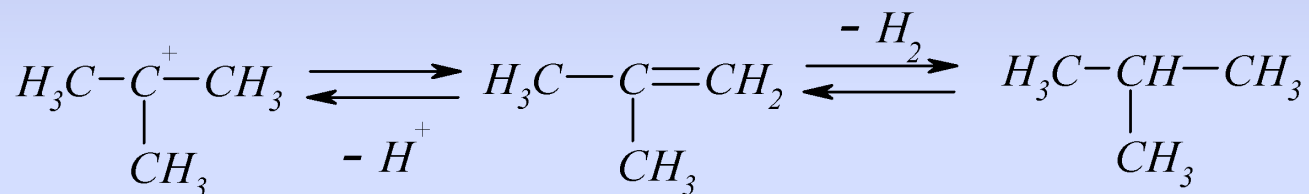
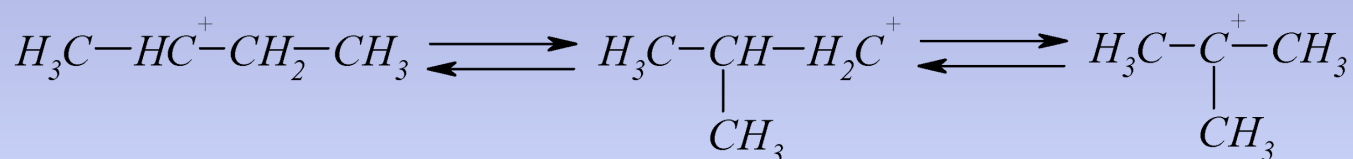
Механизм dealкилирования может быть описан следующей схемой:



И далее возможны два пути протекания реакции. Первый с образованием в конечном итоге нормального парафина:



Второй – с образованием изопарафина:



Кинетика реакций, проходящих при гидрокрекинге, изучена достаточно мало. Гидрирование до углеводородов, содержащих одно ареновое кольцо, и разрыв циклоалкановых колец в полициклических структурах происходят быстро. Гидрирование же одного ароматического кольца в структуре молекулы протекает медленно. Относительно медленно происходит и гидрирование алканов.

# Лекция 15. Процессы, идущие по бифункциональному катализу: гидроочистка

---

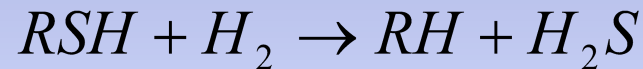
**Гидроочистка** – процесс удаления из нефтепродуктов гетероатомов в результате гидрирования серу-, азот- и кислородсодержащих соединений. Одновременно гидрируются диены, алкены и отчасти полициклические арены и удаляются металлы, содержащиеся в виде металлоорганических соединений. Гидроочистку проводят над гидрирующими серостойкими катализаторами.

Гидрогенолиз (гидроочистка) гетероорганических соединений происходит в результате разрыва связей  $C-S$ ,  $C-N$ ,  $C-O$  и насыщения водородом образующихся гетероатомов и двойной связи у углеродной части молекул нефтяного сырья. При этом сера, азот и кислород выделяются в виде  $H_2S$ ,  $NH_3$  и  $H_2O$  соответственно. Содержащиеся в сырье непредельные углеводороды гидрируются до предельных парафиновых углеводородов. Металлоорганические соединения разрушаются, и выделяются металлы, отлагающиеся на катализаторе.

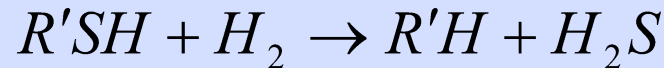
## Гидроочистка серусодержащих соединений

Серусодержащие соединения, имеющиеся в нефтепродукте подвергаются следующим изменениям:

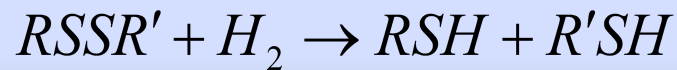
Меркаптаны гидрируются до сероводорода и соответствующего углеводорода:



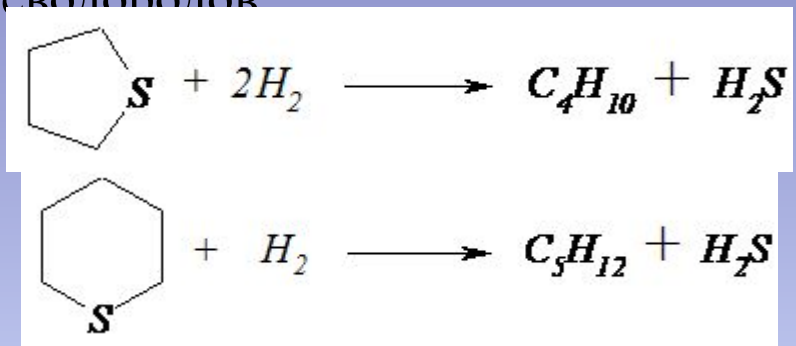
Сульфиды гидрируются через стадию образования меркаптанов:



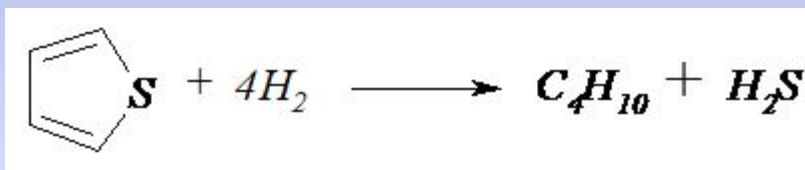
Дисульфиды гидрируются до сероводорода и соответствующих углеводородов также через стадию образования меркаптанов:



Тетрагидротиофены гидрируются с образованием соответствующих алифатических углеводородов:



Тиофены дают такие же продукты, как и тетрагидротиофены:



Скорость реакций обессеривания нефтяных фракций удовлетворительно описывается формальным кинетическим уравнением:

$$w = kP_S^{n_1} P_{H_2}^{n_2}$$

где  $P_S^{n_1}$  и  $P_{H_2}^{n_2}$  — парциальные давления сернистых соединений и водорода.

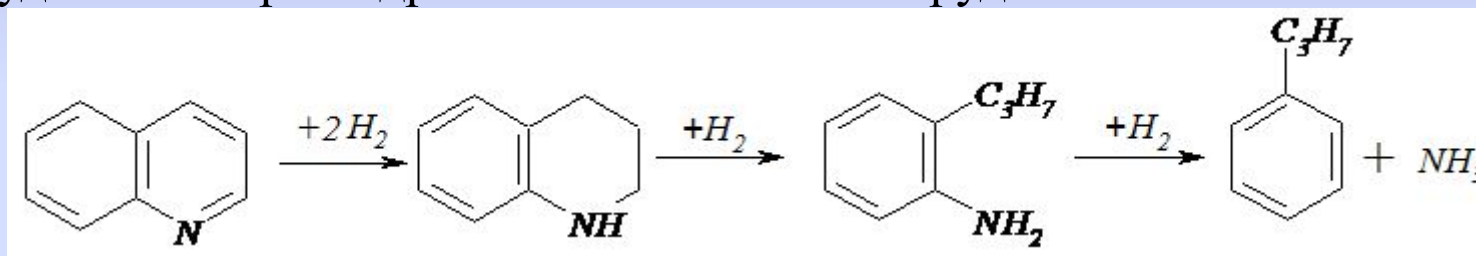
Так как константа скорости  $k$  в уравнении скорости реакции прямо зависит от температуры (по уравнению Аррениуса), то можно сказать, что с повышением температуры скорость реакции гидрирования будет увеличиваться.

На кинетику реакций гидрогенолиза сильное влияние оказывает тип и строение гетероорганических соединений. Скорость гидрогенолиза серусодержащих соединений возрастает в ряду:

**тиофены < тиофаны < сульфиды < дисульфиды < меркаптаны**

### Гидроочистка азотсодержащих соединений

В связи с высокой устойчивостью азоторганических соединений нефти, азот удаляется при гидроочистке с большим трудом.



Соединения, содержащие азот в циклических структурах, гидрируются значительно труднее, чем содержащие азот в аминогруппах. При этом хинолиновая структура устойчивее изохинолиновой.

Реакции гидрирования азоторганических соединений по-видимому аналогичны реакциям гидрирования серусодержащих соединений.

## **Гидроочистка кислородсодержащих и металлоорганических соединений**

Данных о гидрировании кислородорганических соединений, также как и об азоторганических очень мало. В процессе гидроочистки в значительной мере разрушаются металлоорганические соединения и выделяются на катализаторе. Данные о степени удаления металлов при гидроочистке вакуумного газойля приведены ниже (в %):

Железо 90; Медь 80; Никель 85; Хром 75; Ванадий 95; Магний 85.

При одинаковом строении устойчивость относительно гидрирования возрастает в ряду:

**сероорганические < кислородорганические < азоторганические**

Реакции гидрогенолиза гетероатомных углеводородов экзотермичны и протекают либо без изменения объёма или с его уменьшением (с более высоким экзотермическим эффектом). Следовательно, эти реакции являются низкотемпературными. Давление либо не оказывает влияния на равновесие газофазных реакций, либо благоприятствует образованию продуктов.