

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ
ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ
И ДРУГИХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ

1. **КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ**

2. **РИФОРМИНГ**
3. **ГИДРОКРЕКИНГ**
4. **РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ**
5. **СТУПЕНЧАТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ**
6. **ИЗОМЕРИЗАЦИЯ**

Эти превращения протекают в условиях гомогенного и чаще гетерогенного катализа.

Гетеролитический разрыв связи

Катализаторы бывают жидкие и твердые

Твердые катализаторы

```
graph TD; A[Твердые катализаторы] --> B[Металлические Pt, Pd, Ni]; A --> C[Полупроводники ZnO, Cr2O3, WS2, MoO2]; A --> D[Изоляторы Алумосиликаты, Al2O3];
```

Металлические
Pt, Pd, Ni

Полупроводники
ZnO, Cr₂O₃, WS₂, MoO₂

Изоляторы
Алумосиликаты, Al₂O₃

Стадии гетерогенно-каталитических реакций над твердыми катализаторами

1. Диффузия реагентов к поверхности Cat

2. Активированная адсорбция

3. Химическое превращение

4. Десорбция продуктов реакции

5. Диффузия продуктов реакции в объем

Скорость реакции определяется скоростью наиболее медленной (лимитирующей) стадии

1 Пример:

Лимитирующая стадия- диффузия

Процесс протекает в т.н. *диффузной области*

Скорость мало зависит от T

Процесс описывается ур-ем скорости диффузии

***Нужно применять крупнопористые катализаторы
либо сильно измельченные (увеличить поверхность
Cat)***

2 Пример

Лимитирующая стадия - химическая реакция

Процесс находится в кинетической области

**Скорость процесса зависит от температуры
(скорость хим. Реакции увеличивается
в 2-3 раза при повышении T на 10°C)**

Примечание : при определенном повышении T реакция может перейти в диффузную зону

Механизм активированной адсорбции

Молекула удерживается на поверхности валентными связями

Продолжительность пребывания молекулы на поверхности кат. выражается:

$$\tau = \tau_0 e^{Q/RT}$$

Q- теплота адсорбции кДж/моль

τ_0 минимальное время жизни молекулы на поверхности
(при Q = 0 T=~)

10^{13} - 10^{16} с

Молекула перемещается с одного адсорбционного центра на другой

Время жизни на адсорбционном центре

$$\tau' = \tau_0 e^{Q'/RT}$$

Q' - величина энергетического барьера для перехода с одного центра на другой

Примем: $\tau_0 = \tau$

Найдем отношение времени пребывания мол на поверхности кат. ко времени жизни на одном адсорбционном центре:

$$\tau/\tau' = (Q-Q')/RT$$

Если $Q = 41$ кДж/моль, $Q' = 20.9$ кДж/моль, $T = 300$ К
То $\tau/\tau' = 1000$

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

Создание кат. Крекинга обусловлено Необходимостью :

1. снижения T и P (по сравнению с терм. крекингом)
2. Повышения выхода бензина и улучшения его качества

Густавсон (Россия) $AlBr_3$, $AlCl_3$

Недостатки $AlCl_3$

1. Высокий расход кат.
2. Невозможность регенерации кат.
3. Разложение кат. под действием влаги воздуха (HCl –коррозия аппаратуры)

Алюмосиликатные катализаторы (аморфные и кристаллические)

Менее активны , чем $AlCl_3$, но лишены его недостатков

Достоинства:

1. Высокая механическая прочность
2. Высокая химическая и термическая стабильность
3. Легко активируются выжигом углистых отложений

Условия крекинга на Ал-сил кат:

Паровая фаза, 400-500°C, P- близко к атмосферному

Сырье:

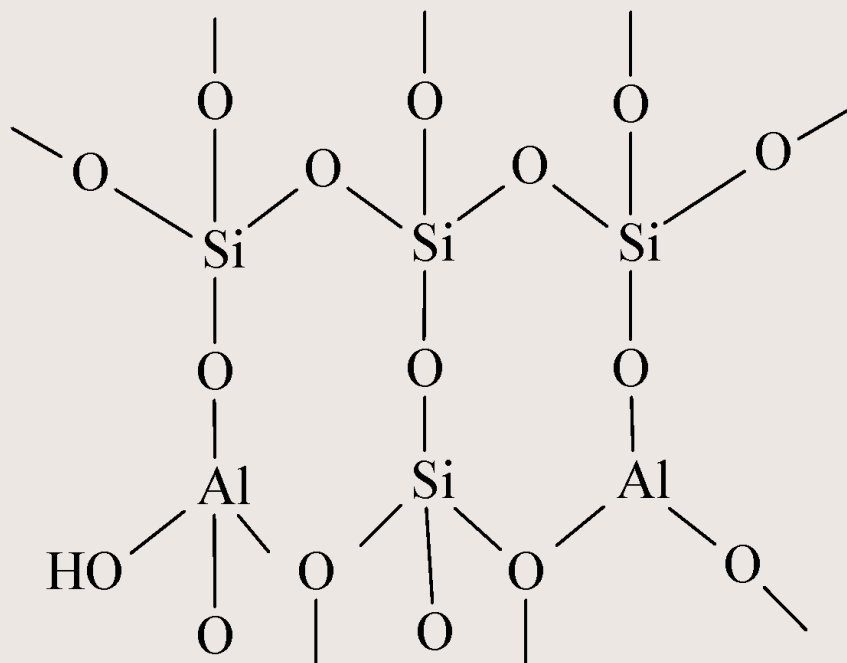
вакуумные газойли с концом кипения 500°C и выше
(разраб крекинг мазута)

Алюмосиликатные катализаторы

-гранулированные вещества с высокой
удельной поверхностью 1000м²/г

С химической точки зрения – слабые кислоты

Строение алюмосиликатных катализаторов



Это трехмерная кристаллическая решетка поликремниевой кислоты, в которой атомы кремния заменены на атомы Al

Промышленный синтез

Алюмосиликатного катализатора (ААК)

Взаимодействие водных растворов силиката натрия $[\text{Na}_2\text{SiO}_3]$ и сульфата алюминия $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$

Образовавшийся силикат алюминия в среде минерального масла дает гранулы геля.

Гранулы промывают, сушат, прокаливают при 800°C



Примечание:

Al_2O_3 и SiO_2 в отдельности не являются катализаторами К.

Механические смеси Al_2O_3 и SiO_2 также неактивны

В настоящее время в нефтеперерабатывающей промышленности применяют:

Алюмосиликатные цеолитсодержащие катализаторы крекинга

Содержат до 20% цеолитов на аморфной алюмосиликатной матрице

Алюмосиликатные катализаторы содержат воду

А) адсорбирована (снижает активность кат.)

Удаляют прокаливанием при 500-600°C

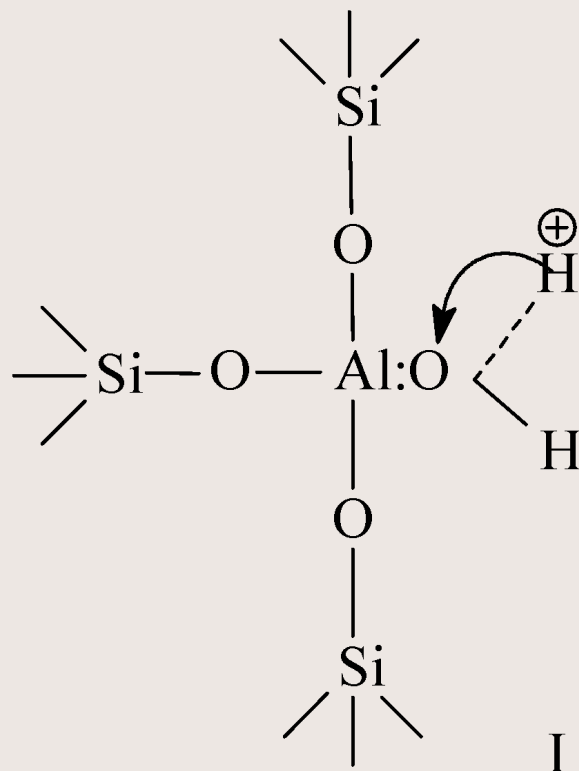
Б) связана химически

участвует в схеме катализа

(прокаленный до 1000°C катализатор неактивен)

**На поверхности Алюмосиликатных катализаторов
имеется 2 типа каталитических центров**

На поверхности Алюмосиликатных катализаторов имеется 2 типа каталитических центров:
протонные и апротонные



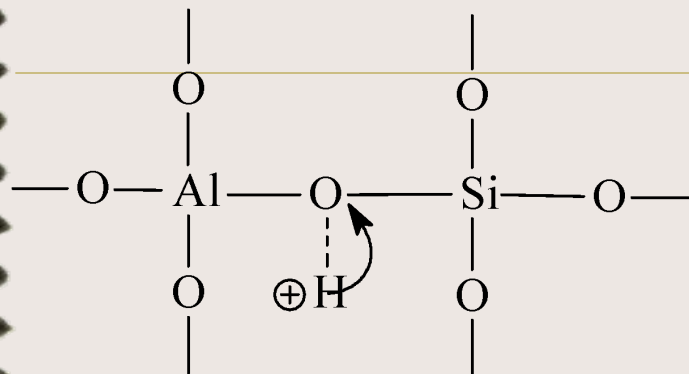
Протонные центры

Катализ осуществляется подвижными протонами

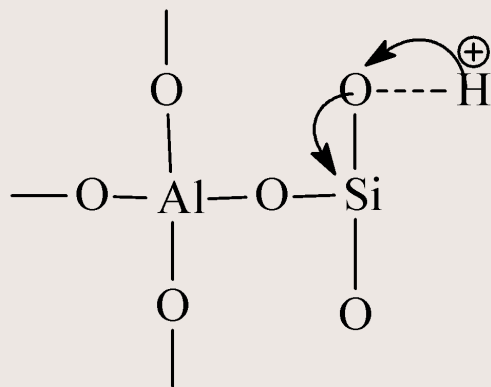
Протоны воды, хемисорбированной координационно ненасыщенным атомом Al (структ. I)

Протонные центры

Катализ осуществляется подвижными протонами



II

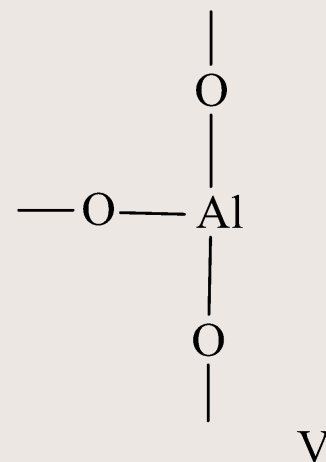
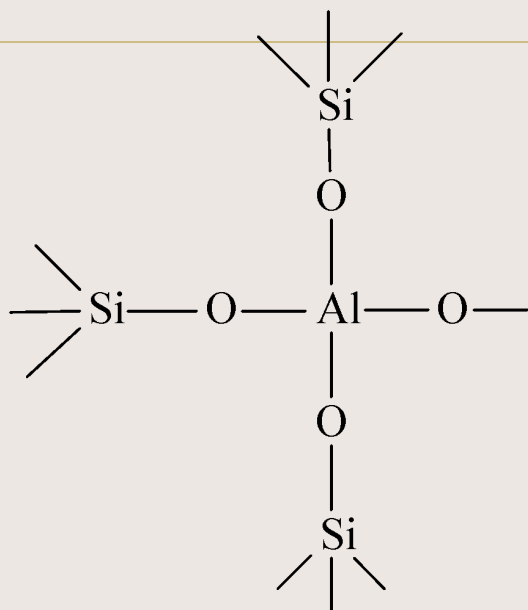


III

Протоны гидроксильных групп, сорбированные атомом Al (структ. II)

Свободные Протоны (структ. III)

Апротонные центры



Координационно ненасыщенные атомы Al с координационным числом 5, 4 (структ.IV) или 3 (структ.V, маловероятен)

Наиболее вероятен алюмокислородный тетраэдр (структ.IV)