

Дәріс 11. Каталитикалық крекинг мәселелері мен механизімі. Қазіргі кездегі өнеркәсіптегі каталитикалық крекинг процесінің негізгі қондырғылары және технологиялық сызбанұсқалары.

Дәрістің мақсаты: каталитикалық крекинг әдісі арқылы бензин алу процесін түсіну және басқада реакцияларды қарастыру, осы процесте қолданылатын катализатор механизімін үйрену.

Мұнай шикізатының катализатор қатынасындағы крекинг процесі катализдік крекинг деп аталады. Крекинг процесінде катализаторды қолдану көмірсутектер өзгерістерінің механизіміне де, алынған өнімдердің құрамына көп өзгерістер енгізеді. Катализдік крекингтің тиімділігі, біріншіден, процестердің жалпы жылдамдығын тездетумен қатар, крекинг температурасын төмендетуге және процесті төменгі қысымда жүргізуге болады, екіншіден, катализатордың таңдамалы әсерінің нәтижесінде крекинг-бензинде октан сандары жоғары ароматты, изопарафинді және изоолефинді көмірсутектердің жинақталады.

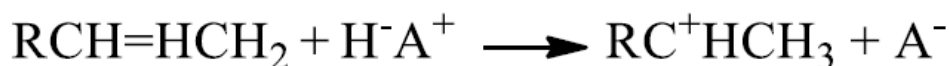
Процестің негізгі мақсаты октан саны 76-78 кем емес жоғары сапалы бензин және дизельді отын алу болып табылады. Катализдік крекинг кезінде, сонымен қатар, құрамында көп мөлшерде бутан-бутиленді фракциясы бар газдың біраз көлемі түзіледі, одан негізінен бензиннің жоғары октанды компоненті – алкилат алынады.

Процесті бу фазасында 450-525 °С температурада ≤ 0,15 МПа қысымда, алюмосиликат қатысында жүргізеді.

Катализдік крекинг жағдайында көмірсутектердің крекинг реакциясымен қатар алкилдену, изомерлену, полимерлену, гидрлену, деалкилдену реакциялары жүреді.

Катализдік крекингтің барлық реакциялары тізбекті карбкатионды механизм бойынша жүреді.

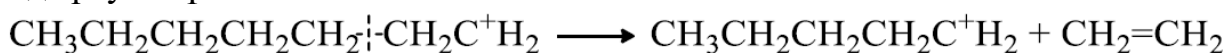
Алкандардің өзгерістері. Алкандар молекуласының бір бөлігі алдымен термиялық крекингке ұшырайды. Түзілген олефиндер катализатордан протондарды қосып алып, карбкатиондарға айналады:



Түзілген карбений ионы алкан молекуласынан гидрид-ионды бөліп алады:

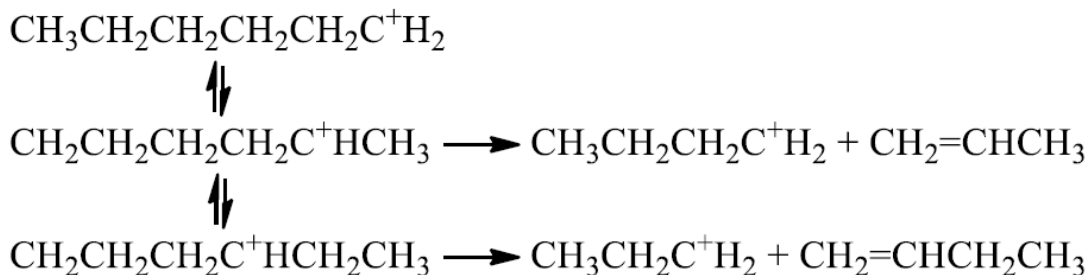


Реакция одан әрі тізбекті жолмен жүреді. Карбкатион β-ережесі бойынша ыдырауы мүмкін:

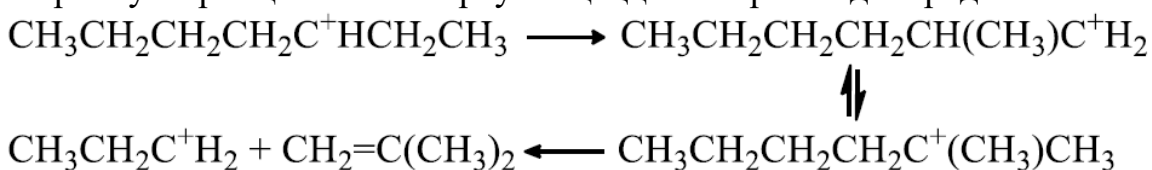


Алайда иондардың изомерлену жылдамдығы жоғары болғандықтан этилен өте аз мөлшерде түзіледі. Изомерлену гидрид-ионның немесе метиланионның

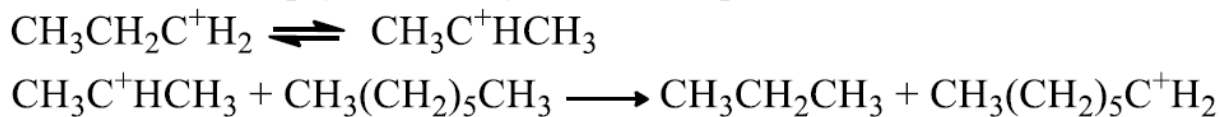
ығысуы жолымен жүреді. Гидрид-ионның ығысуынан түзілген екіншілік иондар көмірсутектің түзу тізбегін сақтап қалады. Изомерлену кезінде түзілген жылу ыдырауға жұмсалады. Өзгеріс мына сызбанұсқа бойынша жүреді:



Метиланионның орын ауыстыруы арқылы жүретін карбокатионның изомерленуі тармақталған көмірсутек қаңқасы бар өнімді береді:

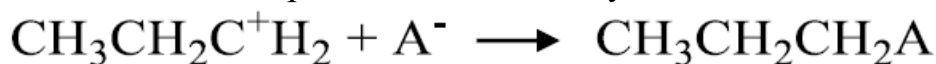


Изотермиялық изомерлену мен эндотермиялық β -ыдыраудың кезектесуі 3-5 көміртегі атомы бар карбокатионның түзілуіне дейін жалғасады. Бұл иондардың изомерленуінің жылу эффектісі ыдырауға жұмсалатын жылуды қанағаттандыра алмайды. Сондықтан да C3-C5 карбокатиондар изомерленуден соң бастапқы көмірсутегі молекуласынан гидрид-ионды бөліп алады:



Одан соң реакцияның барлық циклі қайталанады.

Карбокатионның катализатор анионымен кездесуі нәтижесінде тізбек үзіледі:




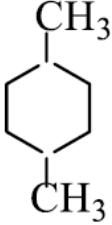
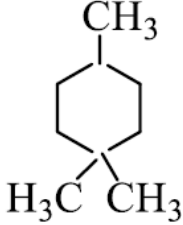
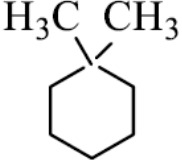
Бірінші кезеңде – алканнан гидрид-ионның бөлінуі, егер гидрид-ион үшіншілік көміртегі атомынан бөлініп шығатын болса ғана тезірек жүреді. Сондықтан тармақталған алкандардың крекинг жылдамдығы түзу тізбекті алкандарға қарағанда жоғары болады. Сонымен қатар, иондардың ыдырауы үшіншілік карбокатионды бөліп шығару кезінде жеңіл жүреді, нәтижесінде $C \leq 4$ түзу алкандардың бөліну өнімдерінде изоқұрылымдары көп болады. Катализдік крекинг жылдамдығы термиялық крекинг жылдамдығынан 1-2 ретке жоғары болады.

Циклоалкандардың өзгерісі. Циклоалкандардың катализдік крекинг жылдамдығы көміртегі саны бірдей алкандардың крекинг жылдамдығына жақын және үшіншілік көміртегі атомы бар болғанда жоғарылайды.

Жоғары температураның есебінен аз мөлшерде алкендер пайда болады, олар катализатордың протонын қосып алып, карбокатионға айналады.

Түзілген карбоний ионы нафтен молекуласынан гидрид-ионды үзіп алады. Үшіншілік көміртегі атомынан гидрид-ионның бөлініп шығуы екіншілік

көміртегі атомына қарағанда жеңіл жүреді, сондықтан крекинг тереңдігі сақинадағы орынбасушылар саны көбейген сайын артады.

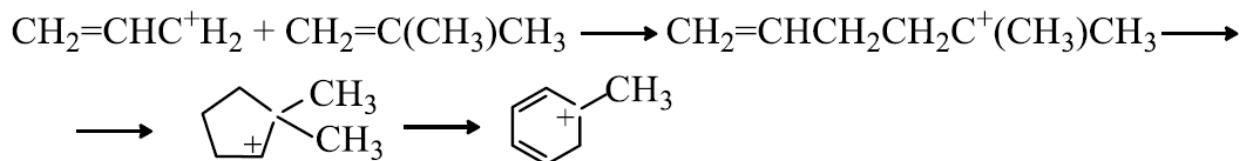
Молекула құрылысы				
Крекинг тереңдігі, %:	47	75,6	78,6	51,8

1,1-Диметилциклогексанның крекинг тереңдігінің төмен болатын себебі – бұл молекулада гидрид-ион екіншілік көміртегі атомынан бөлінеді, сондықтан жалаң циклогексанға жақын болады.

Алкендердің өзгерісі. Алкендердің каталитикалық крекинг процесінің жылдамдығы сәйкес алкандарға қарағанда 2-3 ретке жоғары болады, бұл алкендерден карбокатиондардың жеңіл түзілетіндігімен түсіндіріледі:



Төменгі алкандар мен алкендердің түзілуімен қатар бұл процесс кезінде циклоалкан мен арендер де түзіледі:



Каталиттік крекингтің катализаторлары

Каталиттік крекинг реакциялары катализатор беткейінде жүреді. Реакциялар бағыты катализатордың шикізаттың қасиеттерінен және крекинг жағдайынан тәуелді. Крекинг нәтижесінде катализатордың бетінде кокс пайда болады, сондықтан коксты күйдіру арқылы катализаторды жиі-жиі регенерациялау керек.

Каталиттік крекингте құрамында шамамен 10-25% Al_2O_3 , 80-75% SiO_2 , су және қоспа түрінде Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O бар табиғи аморфты және жасанды алюмосиликатты катализаторларды қолданады.

Өндірісте алюмосиликатты белсендірілген табиғи саздарды және синтез арқылы алынған диаметрі 0,04-0,06 мм ұнтақ түріндегі және мөлшері 3-6 мм сфералық алюмосиликатты катализаторларды қолданады.

Каталиттік крекинг қондырғыларында төмендегідей алюмосиликатты катализаторларды қолданады:

1. Синтетикалық шаң типтес катализаторлар (мөлшері 1-150 мк).
2. Табиғи саздарды (бентониттер, боксидтер т.б.) қышқылдық және термиялық өңдеу арқылы дайындалған микросфералық немесе шаң тәрізді катализаторлар.

Әдебиеттер:

- 1) Ершов Д. С. и др. Современное состояние и тенденции развития процесса каталитического крекинга //Фундаментальные исследования. – 2017. – №. 12-2. – С. 282-286.
- 2) Хаджиев С. Н. и др. Каталитический крекинг в составе современных комплексов глубокой переработки нефти //Нефтехимия. – 2011. – Т. 51. – №. 1. – С. 33-39.
- 3) Шарипов Р. А. и др. Роль процесса каталитического крекинга в производстве высокооктановых автомобильных бензинов //Современные проблемы науки и образования. – 2015. – №. 1-1. – С. 134-134.
- 4) Нурмухаметова Э. Р., Ахметов А. Ф., Рахматуллин А. Р. Исследование бензина каталитического крекинга //Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2014. – №. 2. – С. 181-193.
- 5) Иванов С. В. и др. Применение гидродинамической кавитации для повышения эффективности каталитического крекинга вакуумного газойля //Вестник МИТХТ. – 2013. – Т. 8. – №. 3. – С. 67-69.
- 6) Доронин В. П. и др. Каталитический крекинг растительных масел для получения высокооктанового бензина и сырья для нефтехимии //Нефтехимия. – 2012. – Т. 52. – №. 6. – С. 422-422.