

Б. В. Войцеховский, А. Корма

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

КАТАЛИЗАТОРЫ,
ХИМИЯ,
КИНЕТИКА



CATALYTIC CRACKING

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

CATALYTIC CRACKING

Catalysts, Chemistry, and Kinetics

Bohdan W. Wojciechowski

*Queen's University
Kingston, Ontario, Canada.*

Avelino Corma

*Instituto de Catalisis y
Petroleoquimica C.S.I.C.
Madrid, Spain*

Б. В. Войцеховский, А. Корма

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

**КАТАЛИЗАТОРЫ,
ХИМИЯ,
КИНЕТИКА**

Перевод с английского
О. Ю. Песина

Под редакцией д-ра техн. наук
профессора *Н. С. Печуро*



**МОСКВА
«ХИМИЯ»
1990**

Каталитический крекинг. Катализаторы, химия, кинетика/
Б. В. Войцеховский, А. Корма: Пер. с англ./Под ред. Н. С. Печуро. — М.: Химия, 1990. — 152 с. ISBN 5—7245—0356—5

Приведен критический анализ работ в области каталитического крекинга — одного из основных процессов нефтепереработки, приобретающего особенно большое значение в связи с развитием процессов углубленной переработки углеводородного сырья. Подробно рассмотрены химия и кинетика процесса. Большое внимание уделено описанию катализаторов крекинга и технологических процессов переработки газойлей.

Для специалистов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Может быть полезна студентам и аспирантам соответствующих специальностей вузов.

Табл. 18. Ил. 45. Библиогр.: 629 назв.

В. $\frac{2804020200-201}{050(01)-90}$ 99—89
ISBN 5—7245—0356—5

© Marcel Dekker, Inc., 1986
© Перевод на русский язык,
О. Ю. Песин, 1990
© Предисловие, Н. С. Печуро

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ	6
ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА	7
1. ВВЕДЕНИЕ	8
2. ОСНОВЫ ТЕОРИИ КАРБОКАТИОНА	10
2.1. Номенклатура, структура и стабильность	11
2.2. Механизм образования	13
2.3. Реакции карбокатионов	17
3. КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА	29
3.1. Аморфные алюмосиликаты	29
3.2. Кристаллические алюмосиликаты	32
3.3. Термическая стабильность катализаторов крекинга	38
3.4. Поверхностная кислотность катализаторов крекинга	41
3.5. Промышленные катализаторы крекинга	49
3.6. Сравнение свойств аморфных алюмосиликатов и цеолитов	56
4. ОТРАВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА И СЕЛЕКТИВНОСТЬ	61
4.1. Причины и кинетика отравления катализаторов	61
4.2. Селективность частично деактивированных катализаторов	65
5. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	74
5.1. Каталитический крекинг парафинов	75
5.2. Каталитический крекинг олефинов	91
5.3. Каталитический крекинг циклопарафинов	96
5.4. Каталитический крекинг алкилароматических углеводородов	98
5.5. Реакции, протекающие при каталитическом крекинге	106
5.6. Крекинг смесей алканов	112
6. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ГАЗОЙЛЕЙ	115
6.1. Превращения, протекающие при крекинге	115
6.2. Распределение продуктов крекинга	116
6.3. Кинетика крекинга газойлей	120
6.4. Крекинг тяжелых нефтяных остатков	130
6.5. Роль активных центров при крекинге газойлей	132
7 ЗАКЛЮЧЕНИЕ	134
Библиографический список	137

Брайзе и Марго, а также всем нашим коллегам — бывшим, настоящим и будущим. Их работа способствует пониманию каталитического крекинга и вносит вклад в создание его теоретических основ.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ

Научные исследования часто сравнивают с разведкой. Выдвигаются исследовательские программы по различным направлениям, проводятся исследования и публикуются их результаты. По мере накопления информации наступает время, когда может быть нарисована общая, хотя и не совсем полная картина. Любопытно, что для каталитического крекинга уже было предпринято несколько попыток.

Эта книга является новой попыткой создания такой картины. Мы не претендуем на окончательную версию и не ставим задачу исправить ошибки в публикациях других авторов. Мы изложили только то, в чем полностью уверены сами, и снабдили примечаниями положения, требующие исправления, чтобы они не служили источниками ошибок для других исследователей.

Мы рассматриваем настоящую книгу как руководство для дальнейших исследований в области каталитического крекинга. С ее помощью каждый новый результат может быть приведен в соответствие с уже известными и благодаря этому заполнен очередной пробел.

Мы изложили в книге новые методики, которые, возможно, позволят устранить неясности, так часто встречающиеся в предыдущих публикациях. Мы также надеемся, что благодаря им удастся сократить время и усилия, необходимые для создания более полного представления о процессе каталитического крекинга.

Книга построена таким образом, что рекомендуется ее внимательное прочтение от начала и до конца, а не выборочное чтение понравившихся разделов, что позволит исключить многие вопросы, которые могут возникнуть у читателя при выборочном чтении. Для тех, чья любознательность останется неудовлетворенной после прочтения книги, имеется большое число ссылок на литературные источники, многие из которых представлены обзорными статьями.

Мы хотели бы поблагодарить Амелию Лейнг, научного библиотекаря Королевского Университета, за ее помощь в редактировании и уточнении литературных ссылок и Марго Войцеховскую за многочисленные полезные комментарии и участие в редактировании книги.

Их помощь была бесценной.

*Богдан В. Войцеховский
Авелино Корма*

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

На современном этапе развития нефтеперерабатывающей промышленности процесс каталитического крекинга приобретает особое значение, так как позволяет перерабатывать различные нефтяные фракции, в том числе тяжелые дистилляты, в продукты ароматического строения и углеводороды C_5 — C_{10} , пригодные для использования в качестве моторных топлив. В связи с этим монография «Каталитический крекинг. Катализаторы, химия, кинетика» Богдана В. Войцеховского и Авелино Корма представляет значительный интерес. В ней достаточно подробно изложены теоретические основы процесса каталитического крекинга с позиций первичного образования карбокатионов с учетом механизма протекающих при этом основных реакций. Представления о карбениевых ионах позволяют объяснить причины различий в распределении получаемых продуктов и их характеристик при термическом и каталитическом крекингах.

Привлекают внимание разделы, относящиеся к анализу научных исследований, связанных с изучением каталитических систем, их селективности и причин отравления. При рассмотрении этих вопросов обращено особое внимание на приготовление промышленных катализаторов и анализ их эксплуатационных характеристик.

Большое внимание в монографии уделено рассмотрению поведения индивидуальных углеводородов (парафинов, олефинов, циклопарафинов, алкилароматических соединений) в процессе каталитического крекинга. При рассмотрении этих вопросов наряду с изучением механизма каталитического крекинга приводятся интересные сведения о составе получаемых продуктов, а также о побочных реакциях (изомеризации, алкилировании, диспропорционировании, циклизации, коксообразовании). Удачно изложен материал в разделе, посвященном каталитическому крекингу реальных систем, в качестве которых использовался газойль и тяжелые фракции нефтяного сырья. Показано влияние состава сырья на распределение продуктов крекинга.

Следует подчеркнуть, что приведенный в монографии иллюстративный материал способствует восприятию изложенных в ней сведений.

Выход в свет рассматриваемой монографии несомненно будет полезен не только научной и инженерной общественности, занимающейся нефтепереработкой, но и студентам и аспирантам химических и нефтяных вузов.

*Заслуженный деятель науки и техники
РСФСР, профессор, доктор
технических наук Печуро Н. С.*

ВВЕДЕНИЕ

Хотя со времени создания каталитического крекинга прошло уже около 40 лет, тем не менее он остается одним из наиболее важных процессов нефтепереработки, что обусловлено возможностью утилизации самого разнообразного сырья, вплоть до остаточных фракций. Значение этого процесса непрерывно возрастает, так как из-за ограниченных ресурсов и высокой стоимости предпочтительных видов сырья приходится подвергать переработке все более тяжелые нефтепродукты, содержащие большие количества каталитических ядов и, следовательно, плохо поддающиеся переработке.

После опубликования результатов работы Худри и Джозефа [1] каталитический крекинг стал предметом многочисленных исследований, направленных на выяснение механизма протекающих химических процессов и кинетики суммарной реакций. Большинство таких исследований было выполнено нефтяными компаниями, и их результаты держались в тайне для защиты патентов и секретов производства, что свидетельствует о важности полученной информации, а также о ее сугубо прикладном характере. Только за последние 15 лет были опубликованы некоторые результаты промышленных испытаний. Однако фундаментальные исследования явлений, протекающих при крекинге, далеко не закончены. Это обусловлено тем, что каталитический крекинг сопровождается большим числом параллельно-последовательных реакций, что затрудняет установление строгих кинетических закономерностей.

Для определения роли катализатора в этом процессе целесообразно рассмотреть распределение образующихся в нем продуктов и сравнить с данными для термического крекинга (табл. 1.1) [2].

Из таблицы видно, что различия в распределении продуктов очень велики, и это может объясняться только их разными механизмами.

Для термического крекинга точно установлено, что этот процесс протекает по сложному цепному механизму с участием свободных радикалов. При каталитическом крекинге распределение продуктов совершенно иное. Можно предположить, что в этом случае механизм не свободно-радикальный.

В 1943 г. было высказано предположение [3], что физическая адсорбция углеводородов на поверхности катализатора влияет на каталитический крекинг, снижая энергию активации процесса. Это было всего лишь распространение на данный случай бытовавших в то время представлений о катализе. Но они не позволили объяснить наблюдаемые различия в распределении продуктов термического и каталитического крекинга.

ТАБЛИЦА 1.1. Характеристика получаемых продуктов и протекающих реакций при каталитическом и термическом крекинге

Крекируемый углеводород	Термический крекинг	Каталитический крекинг
<i>n</i> -Гексадекан	Основные продукты — углеводороды C ₂ В больших количествах образуется CH ₄ Олефины C ₄ —C ₁₅	Основные продукты — углеводороды C ₃ —C ₆ Олефины выше C ₄ отсутствуют Парафины с разветвленной цепью
Алифатические углеводороды	Небольшое количество ароматических углеводородов при 500 °С	Значительное количество ароматических углеводородов при 500 °С
Алкилароматические углеводороды <i>n</i> -Олефины	Крекинг протекает только в боковых цепях Медленная изомеризация двойных связей Небольшая скелетная изомеризация	Доминирует реакция деалкилирования Быстрая изомеризация двойных связей Быстрая скелетная изомеризация
Нафтенy	Крекинг идет медленнее, чем для соответствующих парафинов	Скорость крекинга примерно такая же, как и для соответствующих парафинов

Используя другой подход, Туркевич и Смит [4] предположили, что крекинг протекает при обмене водородом и углеводороды адсорбируются лишь на некоторых специфических участках поверхности катализатора. При этом постулируется способность катализатора отдавать или принимать водородные атомы на расстоянии 0,35 нм (т. е. на расстоянии между атомами водорода у первичного и третичного углеродного атома в алифатической цепи). Хотя эта и другие подобные гипотезы породили ряд плодотворных идей, они не объясняли многие явления, наблюдаемые при каталитическом крекинге.

Первый шаг в раскрытии механизма каталитического крекинга сделал Гайер [5], который в 1933 г. показал, что катализатор, содержащий оксиды алюминия и кремния, проявляет кислотные свойства. Это наблюдение, подтвержденное впоследствии другими исследователями, привело к догадке о том, что именно кислотные центры на поверхности катализатора являются каталитически активными. В то же самое время Уитмор [6] высказал предположение о каталитической активности кислотных центров в своей теории реакций карбениевого иона. К сожалению, это предположение, выдвинутое впервые в 1934 г., не разрабатывалось вплоть до конца 40-х годов.

В 1947 г. была предпринята первая попытка [7] объяснить механизм каталитического крекинга на основе теории ионных реакций. В своей основополагающей работе Хэнсфорд описал этот меха-

низм в терминах карбениевых (затем названных карбониевыми) и карбеновых ионов, но позднее он модифицировал этот механизм, оставив только карбениевые ионы [8, 9]. В 1949 г. Томас [10] независимо от Хэнсфорда предложил аналогичный механизм.

Представления о карбениевых ионах хорошо согласуются с современными экспериментальными наблюдениями и позволяют объяснить следующие характерные особенности каталитического крекинга:

механизм разрыва связи углерод-углерод;

большую склонность к крекингу соединений, содержащих водородный атом, связанный с третичным атомом углерода;

высокую скорость крекинга парафинов с шестью и более углеродными атомами;

высокую скорость деалкилирования цепей с тремя и более углеродными атомами в алкилароматических соединениях;

преимущественное образование продуктов с тремя и более углеродными атомами из линейных углеводородов;

скелетную изомеризацию;

передачу водорода;

селективное гидрирование третичных олефинов.

Сегодня общепризнано, что первичным актом при крекинге является образование карбокатиона. Однако продолжение изучения природы карбокатионов, их образования и превращений необходимо для лучшего понимания происходящих при крекинге реакций.

2

ОСНОВЫ ТЕОРИИ КАРБОКАТИОНА

Карбокатионы можно представить как органические катионы с зарядом, в большей или меньшей степени ассоциированным с углеродным атомом [1]. Мысль о существовании подобных органических катионов была высказана около 70 лет тому назад при изучении производных трифенилметана в кислотных растворах [2]. Через несколько лет было сделано предположение, что ионы карбения могут являться промежуточными продуктами в ряде органических реакций [3]. Эта идея была впоследствии развита в классических работах Уитмора [4] и его школы, который описал реакции карбениевого иона в жидкой фазе.

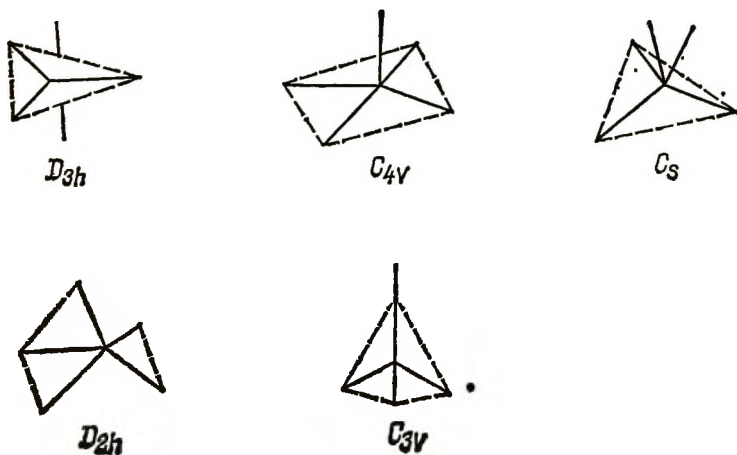
Существование карбокатионов в сверхкислотных средах было доказано с использованием методов ЯМР и др. [5, 6]. В дальнейшем изложении мы также основываемся на том, что подобные ионы реально существуют и играют важную роль в каталитическом крекинге.

2.1. НОМЕНКЛАТУРА, СТРУКТУРА И СТАБИЛЬНОСТЬ

В соответствии с номенклатурой ИЮПАК ионы, которые прежде называли ионами карбония, — типа CH_3^+ , следует называть ионами карбения. Другие положительно заряженные частицы типа CH_5^+ термин классические и неклассические ионы для разграничения должны называться ионами карбония. Термин карбокатион включает оба этих понятия и является общим для обозначения положительно заряженных органических частиц. Олах [7, 8] ввел также трехвалентных и пятивалентных ионов карбения.

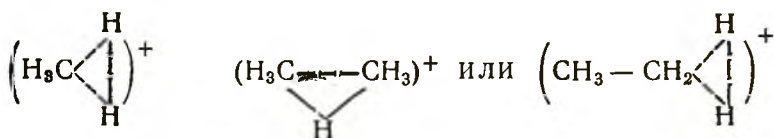
Методами ЯМР и Раман-спектроскопии было показано [9], что ионы карбения являются плоскими или почти плоскими с тремя sp^2 -гибридными связями. В таких структурах взаимодействие соседних групп с вакантной p -орбиталью карбениевого центра вносит вклад в стабилизацию иона путем делокализации заряда. Это возможно благодаря атомам, имеющим неподеленные электронные пары, либо путем гиперконъюгации, либо конъюгации с деформированными связями или с электронной системой путем аллильной стабилизации [8]. Все это приводит к большому разнообразию структур и типов карбениевых ионов, а также влияет на их реакционную способность. Другие карбокатионы, такие, как алкенилий $\text{RCH}=\overset{+}{\text{C}}\text{R}$ и фенилий C_6H_5^+ , имеют карбокатионный центр с координационным числом 2.

В противовес ди- и трикоординированным ионам карбения ионы карбония ассоциированы с углеродными атомами с четырьмя или пятью лигандами. Существование таких частиц в суперкислотных растворах было описано в работе [5]. В отличие от достаточно хорошо изученных трехвалентных классических карбокатионов неклассические ионы исследованы менее полно [10—12]. Простейший пентакоординированный ион карбония CH_5^+ , как предполагают [13—18], может существовать в виде нескольких структур:



На основании исследования химических реакций метониевого иона в сверхкислотах и результатов расчетов молекулярных орбиталей высказано предположение о том, что структура C_s является наиболее предпочтительной [19—27]. Она имеет энергетический уровень на 8,4 кДж/моль ниже, чем форма C_{4v} , которая, в свою очередь, выгоднее, чем D_{3h} , на 33,5 кДж/моль. Тем не менее все эти структуры сосуществуют в динамически равновесном состоянии [28]. Это подтверждено путем дейтерий-водородного обмена в суперкислотных растворах дейтерированного и обычного метана [15—19].

Как предполагают, протолитическая атака насыщенного углеводорода происходит по связи C—H или C—C [29—36]. Например, в случае метана протон атакует одну из C—H-связей, а для этана возможны оба вида взаимодействия:



При увеличении длины цепи углеводорода число возможных вариантов возрастает и, если свободная энергия образования различных частиц отличается не очень значительно, вероятность всех взаимодействий примерно одинакова.

Расчеты показали, что свободная энергия образования карбениевых ионов возрастает при увеличении числа атомов водорода, связанных с атомом углерода, на котором появляется положительный заряд. Энтальпия газофазной ионизации ΔH_g некоторых ионов карбения $\text{R}-\text{H} \rightarrow \text{R}^+ + \text{H}^-$ приведена ниже [37] кДж/моль:

Ион	Метил	Этил	<i>n</i> -Пропил	<i>изо</i> -Пропил	<i>n</i> -Бутил	Неопентил	Аллил
ΔH_g	0	130	126	226	126	180	272

Стабилизирующее влияние алкильных групп, что следует из приведенных данных, обусловлено сочетанием гиперконъюгации и индукционного эффекта. На основе масс-спектрометрических данных и оценочных теплот сольватации было найдено, что разница в энергии стабилизации третичного и вторичного ионов составляет величину приблизительно 42 кДж/моль и около 105 кДж/моль для вторичного и первичного. Теплота, выделяющаяся при превращении 2-бутил- в *трет*-бутилкарбениевый ион, составляет 61 кДж/моль [38]. Если опустить энтропийный фактор, то при комнатной температуре в равновесной смеси указанных частиц число *трет*-бутилкарбениевых ионов в 10^{10} раз больше, чем 2-бутилкарбениевых. Из этого следует, что разветвленные ионы должны доминировать среди карбокатионов.

Рассмотренная модель справедлива для карбокатионов в растворе. При каталитическом крекинге карбокатионы не изолированы, а ассоциированы с отрицательно заряженными ионами и

включены в пористую структуру твердого катализатора. Поэтому их поведение существенно отличается от поведения в растворах. По этой причине обширные исследования реакций карбокатионов в растворах при невысоких температурах позволяют получить лишь самое общее представление о поведении этих частиц при высокотемпературных каталитических реакциях на пористых твердых телах.

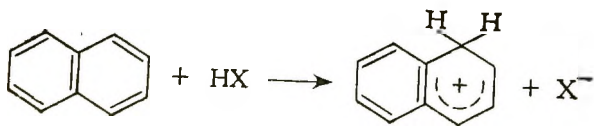
2.2. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ

Карбокатионы образуются по реакциям, которые могут быть объединены в следующие основные группы:

- присоединение катиона к ненасыщенной молекуле;
- присоединение протона к насыщенной молекуле;
- отрыв электрона от нейтральной молекулы;
- гетеролитическое расщепление нейтральной молекулы.

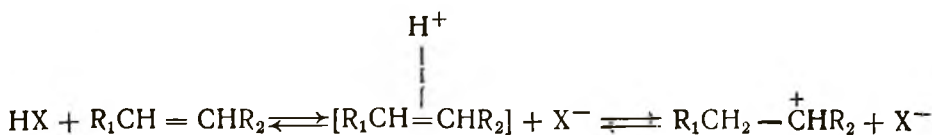
Наиболее подробно описаны реакции карбокатионов в жидкой фазе. Учитывая, что каталитический крекинг протекает в присутствии твердых катализаторов, рассмотрим поведение карбокатионов в жидкофазных процессах, а затем попытаемся найти корреляцию с тем, что происходит на твердых катализаторах.

Присоединение катиона к ненасыщенной молекуле (олефину) зависит от силы кислоты, наличия агентов, стабилизирующих катион, химической инертности и диэлектрической проницаемости среды. При рассмотрении таких кислотно-основных реакций следует принимать во внимание природу как оснований (в данном случае углеводорода), так и кислоты. Если углеводород не является сильным основанием, то для осуществления присоединения необходима сильная кислота. Например, протонирование ароматических углеводородов по реакции типа

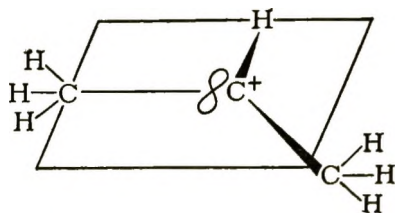


происходит в присутствии сильных кислот. Используя $\text{HF}-\text{SbF}_5$, можно получить стабильные карбокатионы веществ с очень низкой основностью (бензол, ксилол).

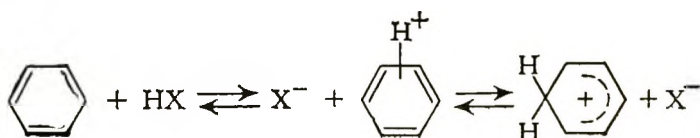
Протонирование олефинов протекает путем атаки протона π -электронов олефина. Это приводит к образованию σ -связи между одним из углеродных атомов, соединенных двойной связью, и атакующим протоном. При этом на втором углеродном атоме образуется положительный заряд:



Полученный карбениевый ион имеет sp^2 -гибридизацию, и конфигурация атомов вокруг электронодефицитного центра является плоской [39]. Структура вторичного пропилкарбениевого иона [40] приведена ниже:



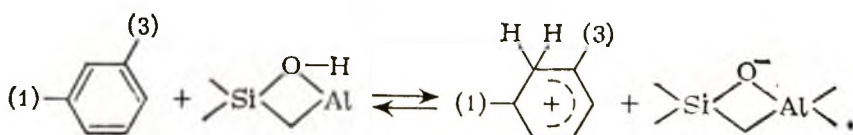
Так как плоская конфигурация является более предпочтительной, молекулы, в которых стерические затруднения препятствуют возникновению плоской конфигурации, образуют менее стабильные карбениевые ионы. Отметим также, что мы рассматриваем случай, когда заряд полностью локализован на одном углеродном атоме. В случае протонирования ароматической молекулы можно написать аналогичную схему, но тогда заряд будет делокализован в кольцевой структуре:



Данные о протонировании ароматических углеводородов в сверхкислотных средах были впервые получены в начале 50-х годов [41—43]. Результаты первых спектроскопических исследований были опубликованы Гольдом и Тайем [44] и Рейдом [45]. Дюринг с сотр. [46] обследовали фенилий методом ЯМР. При этом было обнаружено, что определенные алкилфенилиевые ионы можно выделить [47—49]. Этот факт подтверждает существование таких частиц и облегчает изучение их реакционной способности.

Теплоты протонирования метил-, этил-, изопропил- и *трет*-бутилбензола в сверхкислотах были определены калориметрическим методом [50]. Установлено, что разница в теплотах протонирования *трет*-бутилбензола и толуола составляет 15,6 кДж/моль, а для этил- и пропилбензола она уменьшается.

При протонировании *м*-ксилола на кислотном катализаторе протекает следующая реакция:



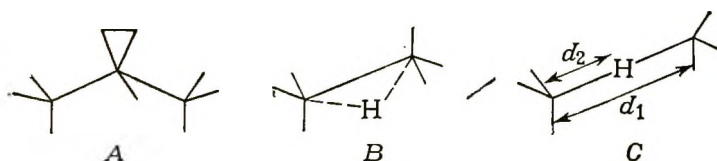
Расчетные значения энергии протонирования E_x *m*-ксилола в различных положениях [51] приведены ниже:

Положение протонирования E_x , атомн. ед.	(1), (3)	(2)	(4), (6)	(5)
	-0,447	-0,475	-0,478	-0,445

Из этого следует, что предпочтительными положениями являются (2), (4) и (6). Центр, который атакует протон, определяется распределением электронов в молекуле. Это, в свою очередь, влияет на селективность последовательных реакций, так как не все атомы углерода в данной молекуле могут протонироваться одинаково, и заряды не могут быть одинаково стабильными на различных углеродных атомах алифатической молекулы.

Присоединение протона к насыщенной молекуле. Крекинг алканов в сверхкислотах является хорошим примером, иллюстрирующим присоединение протона. В этой реакции первая стадия включает протонирование алкана, сопровождаемое протолитическим крекингом или дегидрированием молекулы [32—34]. Было предложено несколько изомерных структур для карбониевого иона, получаемого протонированием алкана [52—57]. Взаимодействие протона с молекулой пропана было исследовано [58] с использованием молекулярно-орбитальных расчетов, а полученные результаты сопоставлены с экспериментальными работами Хираока и Кебарле [55—57].

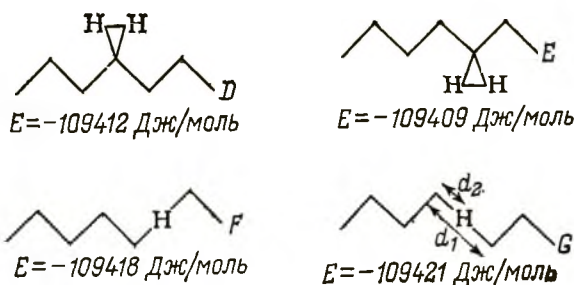
Были изучены различные изомерные структуры протонированного пропана, образующиеся при атаке вторичного углеродного атома протоном. При этом идентифицированы три структуры, имеющие минимум энергетической поверхности: *A* — сильный Н—Н комплекс с изопропиловым ионом; *B* — нелинейная мостиковая структура; *C* — линейная мостиковая структура:



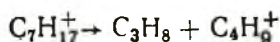
Такие же три основные структуры должны существовать и для более тяжелых углеводородов, причем они могут возникать на каждом вторичном углеродном атоме.

Комплекс *A* образуется в результате атаки протона по связи С—Н; предполагается, что он принимает участие в изомеризации алканов в сверхкислотных средах [32—34]. Две другие структуры — результат атаки по связи С—С. Корма с сотр. [35] показывают, что линейная мостиковая структура является наиболее стабильной. Другие структуры (протонированного *n*-гептана), обо-

значенные D и E , имеют энергетический минимум по сравнению с нелинейными структурами F и G :



Последняя может распадаться следующим образом:



Энергетическая гиперповерхность, соответствующая этому крекинг-процессу, показана на рис. 2.1. Расчеты выполнены для конфигурации G . Кривые 1—7 соответствуют длине d_1 от 0,25 до 0,37 нм. На кривых видны два минимума, траектории минимумов обозначены пунктирами. Оба минимума асимптотически стремятся к ΔE_1 и ΔE_2 . E_1 соответствует образованию C_4^+ и нейтрального фрагмента C_3 , а ΔE_2 характеризует случай образования C_3^+ и нейтрального C_4 . Из рисунка видно, что энергетический барьер для протолитического крекинга составляет 50—75 кДж/моль. Следовательно, когда образуется мостиковая структура, она скорее крекируется, чем конвертируется в другие структуры, так как для крекинга требуется наименьшая энергия [55—57, 59]

Таким образом, если катализатор содержит протоны, способные взаимодействовать с алканами, возможно протекание двух реакций: образования водорода путем отрыва гидрид-иона и протолитического крекинга. Структуры, более подверженные крекингу, стабильнее, чем структуры, ведущие к образованию водорода. Поэтому при каталитическом крекинге можно ожидать образования парафинов в газовой фазе и фиксации карбениевого иона на твердой поверхности. Этот ион может затем инициировать последующие превращения по

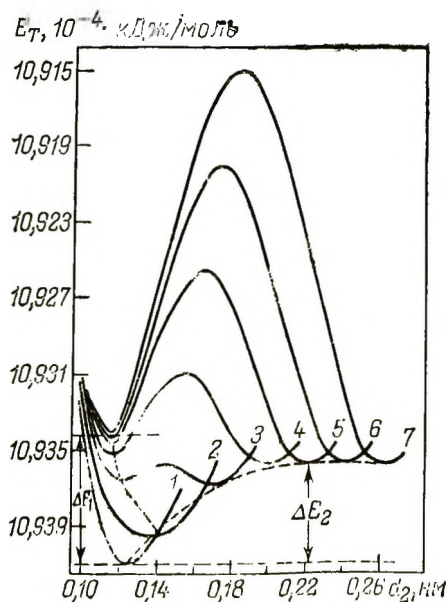
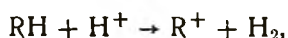


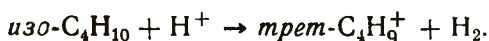
Рис. 2.1. Энергия, соответствующая крекингу мостиковой структуры протонированного n -гептана

типу цепных реакций. Выделяется ли при этом водород, неизвестно. Авторы [35] сообщают о выделении водорода при каталитическом крекинге на твердых катализаторах. Однако эти результаты могут быть искажены из-за одновременного протекания термических реакций, которые, как известно, продуцируют водород.

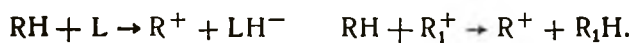
Отрыв электрона от нейтральной молекулы. Образование карбениевых ионов из нейтральных углеводородов в жидкой фазе долгое время было спорным. Возможность реакции



предположенная Блохом с сотр. [60], оставалась неподтвержденной много лет [61]. Однако было показано [33, 62—65] что изобутан и другие третичные алканы реагируют со сверхкислотами, такими, как $HF-SbF_5$, образуя стабильные третичные катионы:

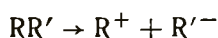


Сейчас общепризнано, что центры Льюиса (L), или сильные карбениевые ионы, действительно могут реагировать с нейтральными молекулами с отщеплением гидрид-иона и образованием карбокатиона [7, 29, 32, 34, 40, 65, 67]:



Эти реакции, особенно инициирование крекинга центрами Льюиса, играют важную роль на начальных стадиях процесса.

Гетеролитическое расщепление нейтральной молекулы включает ее разрыв на два противоположно заряженных фрагмента. Если разрыв происходит с разрушением только ковалентной связи, образуются два свободных радикала, не имеющие заряда. Если же один из фрагментов при разрыве захватывает два электрона, образующиеся частицы приобретают электрический заряд и составляют ионную пару:



2.3. РЕАКЦИИ КАРБОКАТИОНОВ

Независимо от способа образования карбокатиона после его возникновения возможны следующие превращения: изомеризация заряда, скелетная изомеризация, перенос гидрид-иона, перенос алкильной группы и образование и разрыв углерод-углеродных связей. Для каждого карбокатиона вероятность указанных реакций различна. Поэтому мы рассмотрим перечисленные процессы для того, чтобы выяснить вероятность их протекания в каждом конкретном случае.

Изомеризация заряда карбениевых ионов происходит путем передачи водорода вдоль углеводородной цепи. Разница в энергии для различных карбениевых ионов парафиновой цепи мала, исключая концевые углеродные атомы. В качестве примера можно привести энтальпии образования различных ионов для n -гептана [68]:

Карбениевый ион
 ΔH , кДж/моль

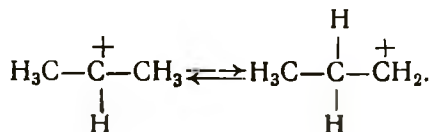
C_1^+
 80,03

C_2^+
 6,28

C_3^+
 2,51

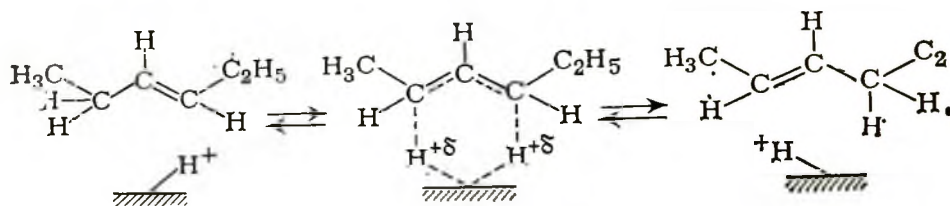
C_4^+
 0,00

Сандерс и Хейген [69] определили энергию активации и ΔG^\ddagger для 1-2 гидридного сдвига в пропильном катионе:

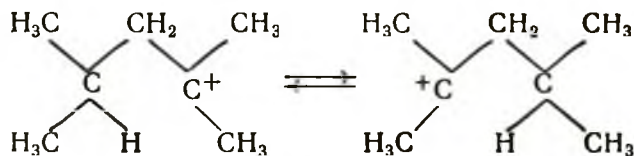


Эта реакция могла бы протекать как простой обратимый первично-вторичный 1-2 гидридный сдвиг. Однако ΔG плохо согласуется с разницей в стабильности частиц. Из этого следует, что рассматриваемая реакция не протекает с участием первичного катиона.

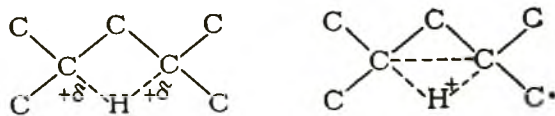
В случае изомеризации двойной связи возникает такая же проблема, и авторами [70, 71] был предложен следующий механизм.



Согласно исследованиям [71], селективность катализатора в данном случае обусловлена двумя идущими одновременно процессами. Первый — перенос протона с образованием карбениевого иона, который ведет к *цис-транс*-изомерии и в небольшой степени к сдвигу двойной связи. Второй — изображен выше, он и обуславливает в основном сдвиг двойной связи. Наряду с 1-2 гидридным сдвигом существует весьма неожиданный 1-3 гидридный сдвиг. Он был обнаружен методом ПМР у 2,4-диметилпентилового иона:

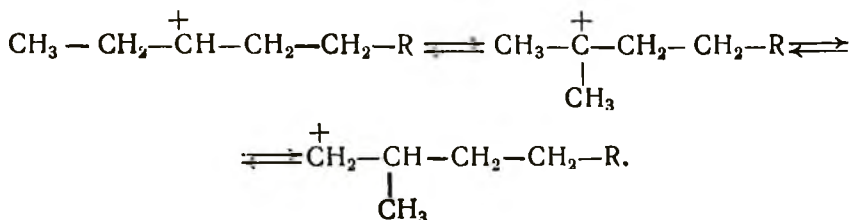


Этот процесс может протекать с образованием двух промежуточных продуктов:



В настоящее время ни в одном из сообщений не подтвержден 1-4 и 1-5 гидридный сдвиг, но, видимо, нет оснований опровергать его. Следовательно, имеются все основания считать, что согласованные переходные состояния играют важную роль в реакциях такого типа.

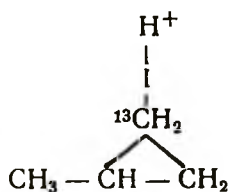
Скелетная изомеризация (изомеризация цепи) путем перемещения метильной группы обычно приводит к образованию более разветвленных карбениевых ионов. Скорость такого процесса примерно в 1000 раз меньше, чем скорость гидридного сдвига, обсуждавшегося выше. В качестве примера такой изомеризации можно привести 1-2 гидридный и 1-2 алкильный сдвиги:



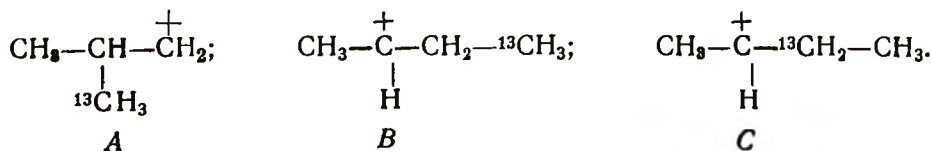
Так как в этот механизм включен первичный карбениевый ион, действительный маршрут реакции должен протекать через иные интермедиаты, чем показано выше. Был разработан механизм, включающий в качестве интермедиатов систему протонированных циклопропановых колец [63]. При этом удалось не только избежать образования в качестве промежуточного продукта первичного карбениевого иона, но и объяснить наблюдаемую экспериментально изомеризацию *n*-бутана-1-¹³C и *n*-пентана, катализируемую сверхкислотами [34]. Установлено, что *n*-пентан очень быстро изомеризуется в изопентан, тогда как *n*-бутан подвергается медленной изомеризации в изобутан в тех же условиях. В то же время *n*-бутан-1-¹³C быстро изомеризовался в *n*-бутан-2-¹³C:



Скорость обмена углеродом в данном случае примерно такая же, как и при изомеризации *n*-пентана в изопентан. Все это можно объяснить, если предположить существование протонированного циклопропильного интермедиата:

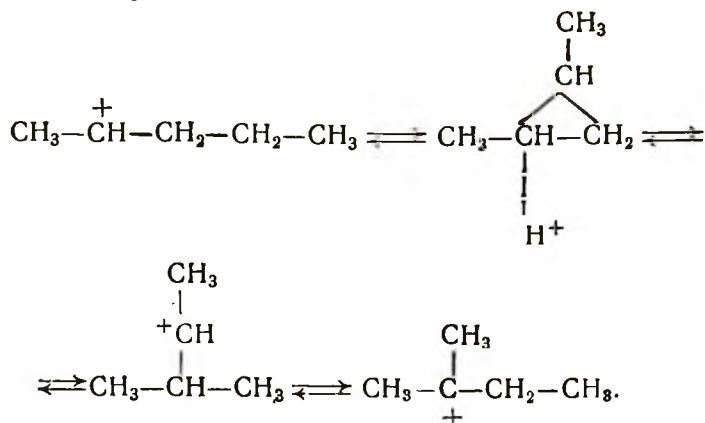


В таком интермедиате может быть разорвана любая связь кольца, и от этого зависит состав получаемых продуктов. В данном случае могут образоваться следующие соединения:



Экспериментальные данные демонстрируют преобладание продукта C.

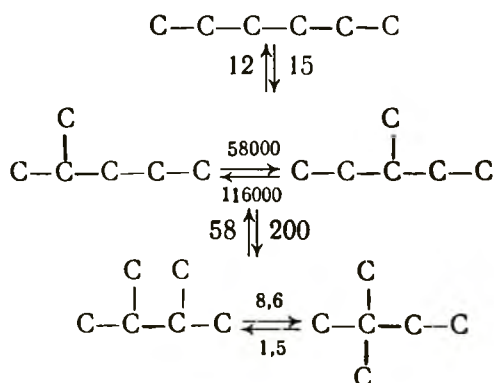
Образование изопентана из *n*-пентана может протекать по следующему механизму:



Другой тип изомеризации заключается в изменении углеродного скелета, имеющего, по крайней мере, один третичный атом углерода, который изменяет свое положение в молекуле [77]:



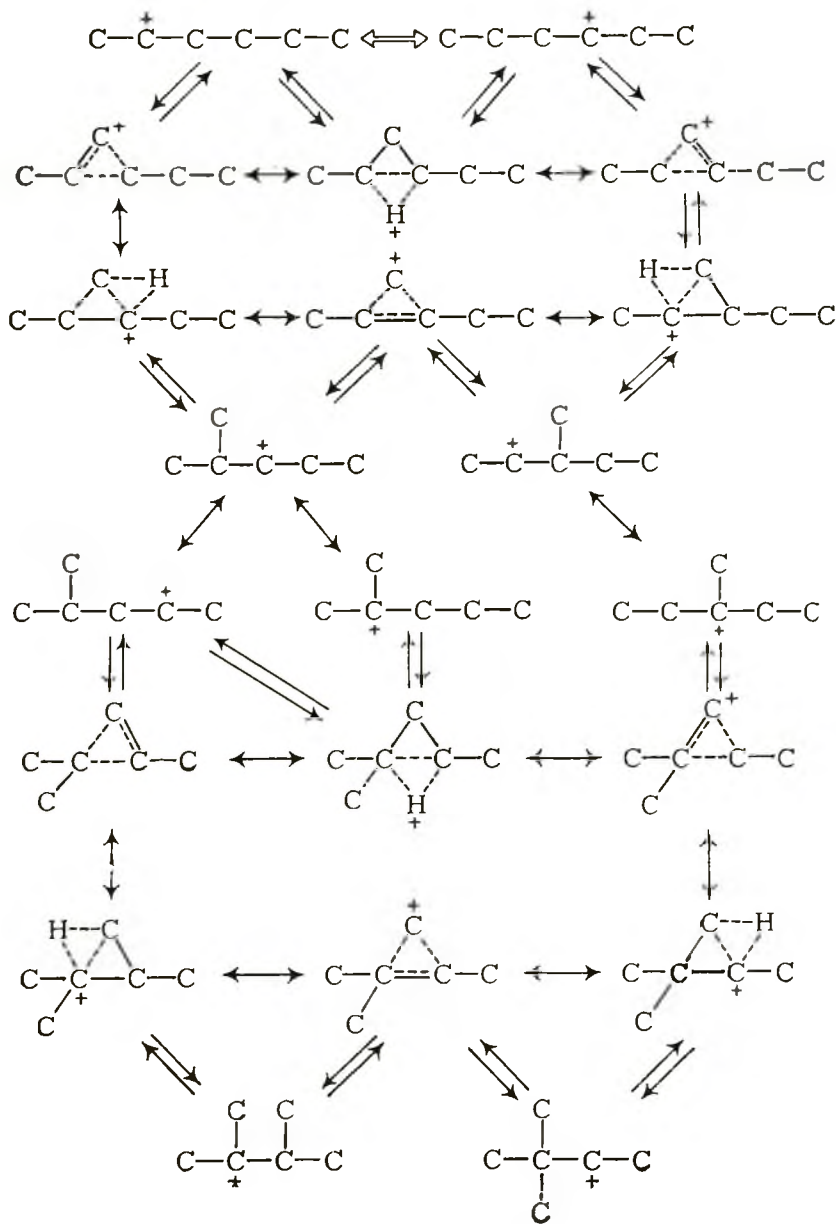
Поскольку такую изомеризацию осуществить легче, чем превращение вторичного углеродного атома в третичный, возможно использование менее активных катализаторов. На катализаторах, инициирующих оба типа изомеризации, быстрее протекают процессы, связанные с изменением положения третичного углеродного атома, чем с превращением вторичного в третичный. Например, в присутствии катализатора, содержащего HF и 10% BF₃, протекают следующие процессы (цифрами обозначены относительные скорости) [78]:



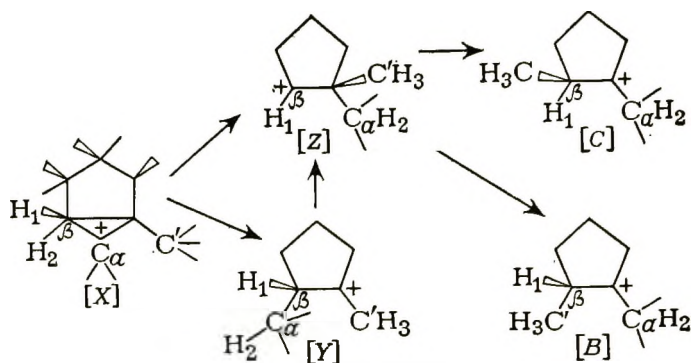
Следовательно, распределение продуктов реакций, в том числе и изомеризации, должно зависеть не только от температуры, но и от активности катализатора. Вероятно, можно влиять на селективность, меняя силу кислоты в катализаторе. Это особенно важно при использовании твердых катализаторов, кислотная сила которых легко изменяется различными способами обработки.

Имеется существенная разница в скоростях перегруппировки с разветвлением и без разветвления цепи; полагают, однако, что оба типа изомеризации проходят через стадию циклопропильного карбениевого иона. Основное различие между ними состоит в том, что перегруппировка с разветвлением требует большей активности катализатора или более высокой температуры.

Всю совокупность рассмотренных реакций хорошо иллюстрирует схема поведения гексилкарбениевого иона в реакциях изомеризации [36] с получением экспериментально наблюдаемых продуктов:



Другим примером подобного согласования промежуточных состояний является изомеризация циклоалканов. Механизм превращений метилциклогексана приведен ниже [79]:



В соответствии с этим механизмом третичный карбениевый ион [X] превращается в диметилциклопентильные ионы [B] и [C]. Промежуточное соединение [Y] образовано путем 1-2 сдвига экваториального водородного атома от углеродного атома C_β к C_α . Расчеты показывают, что для получения конфигурации [B] необходимо затратить 109 кДж/моль и 168 кДж/моль для получения продукта [C] через вторичный 1,1-диметилциклопропильный ион [Z].

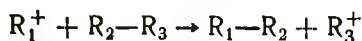
Перенос гидрид-иона можно проиллюстрировать следующим образом:



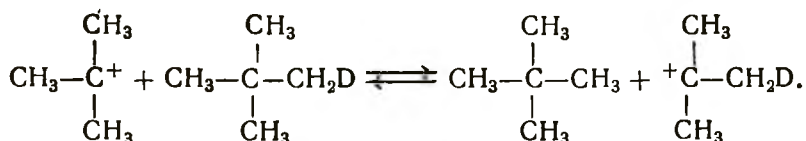
Значение реакций такого типа обусловлено влиянием их на развитие цепного процесса, начинающегося после появления первого карбениевого иона на поверхности катализатора. Было показано [63, 80], что реакция гидридного переноса очень быстрая, а скорость отрыва вторичного водорода третичным карбениевым ионом примерно одинакова для всех алканов нормального строения [36]. Третично-третичный гидридный перенос протекает быстрее вторично-третичного, а тот, в свою очередь, быстрее первично-вторичного [81], т. е. на скорость отрыва гидрид-иона влияют соседние группы, которые способствуют стабилизации получаемого иона [36]. В связи с этим возникает следующий важный вопрос: если карбениевый ион способен отщеплять гидрид-ион от парафина, то способен ли он реагировать с молекулярным водородом? Такая реакция деактивировала бы карбениевый ион, приводя к образованию парафина и протона, остающегося на поверхности катализатора. Расчеты по методу молекулярных орбиталей показали, что реакция может протекать в газовой фазе [27], в жидкой фазе в присутствии $\text{HF}-\text{SbF}_5$ [83, 84] и, вероятно, на гетерогенных кислотных катализаторах [85]. Это означает, что при каталитическом крекинге присутствие молекулярного водорода должно влиять либо на соотношение образующихся парафинов и олефинов, либо, что более важно, на коксообразование.

Предполагается, что реакции переноса гидрид-иона легко протекают с образованием тех же продуктов, что и при внутренней миграции водорода. Основное отличие состоит в том, что при гидридном переносе заряд переходит от одной молекулы к другой, развивая цепную реакцию. Такие цепные реакции играют важную роль при коксообразовании и отравлении катализатора.

Реакцию переноса алкильной группы можно представить следующим образом:



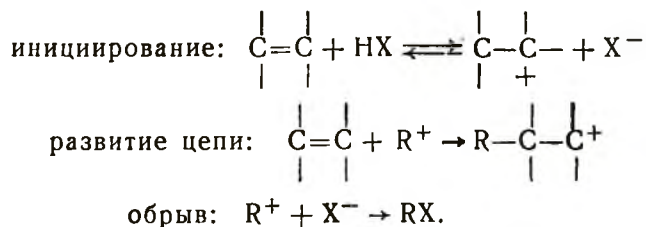
Эти реакции не подвергались целенаправленному экспериментальному изучению, однако была сделана попытка установить их существование на примере следующего процесса [86]:



Если такие реакции и существуют в действительности, то это не приводит к каким-либо последствиям для каталитического крекинга. Более важен подобный процесс, называемый диспропорционированием, который рассмотрен ниже.

Образование и разрыв связи углерод-углерод. Карбокатионы являются важными промежуточными продуктами в реакциях, включающих образование и разрыв C—C-связей. Процесс крекинга, основанный главным образом на разрыве связей, протекает на кислотных катализаторах. Образование новых связей происходит благодаря двум основным группам реакций: полимеризации олефинов и алкилированию парафинов и ароматических углеводородов. Примером, включающим как образование углерод-углеродных связей, так и их разрыв, является реакция диспропорционирования.

Имеется много доказательств того, что присутствие карбокатионов играет существенную роль в некоторых жидкофазных реакциях полимеризации [36]. Обычно подобные реакции включают следующие последовательные стадии:

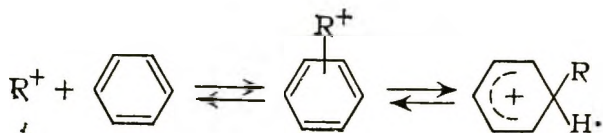


Ясно, что такие процессы, как крекинг, отрыв гидрид-иона, скелетная изомеризация и другие рассмотренные выше реакции могут иметь место и в данном случае, увеличивая разнообразие получаемых продуктов.

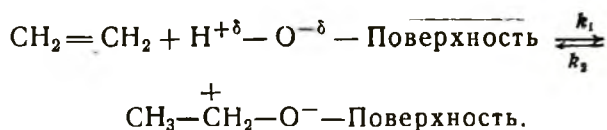
Полимеры с высокой молекулярной массой обычно образуются в результате ионной полимеризации при низких температурах, когда развитие цепи протекает значительно быстрее, чем крекинг

или скелетная изомеризация. На основании уже рассмотренных нами данных можно предположить, что при образовании полимеров вторичные карбениевые ионы превалируют над менее стабильными первичными, в результате чего образуются сильно разветвленные полимеры [40].

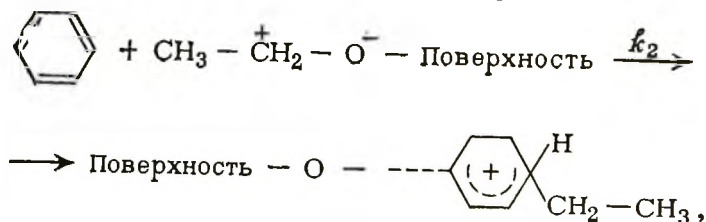
Связь углерод-углерод образуется при алкилировании. Например, алкилирование ароматических углеводородов протекает при атаке карбениевым ионом π -электронов бензольного кольца:



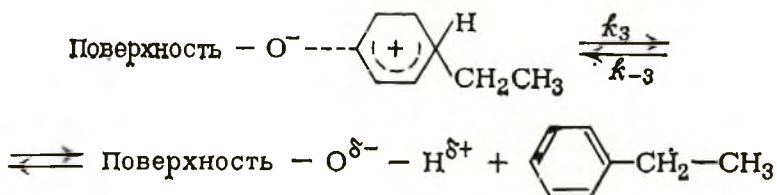
Получаемый ион можно представить как σ -комплекс, который быстро отдает протон, оставляя алкилированное ароматическое вещество. Кинетические исследования этого процесса показали, что самой медленной стадией является образование σ -комплекса [87, 88]. На твердом катализаторе реакция алкилирования протекает по механизму Риделя [89]. Этот механизм предполагает адсорбцию алкилирующего агента на активном центре поверхности катализатора. В случае твердого кислотного катализатора активный центр — кислотный центр Бренстеда, а адсорбируемый продукт — карбениевый ион:



Если поверхностное равновесие карбениевого иона устанавливается быстро, суммарная скорость реакции лимитируется скоростью взаимодействия бензольного кольца с карбениевым ионом,



а не скоростью образования карбениевого иона. Затем следует десорбция



и в результате образуется алкилароматический углеводород и регенерируется исходный кислотный центр Бренстеда.

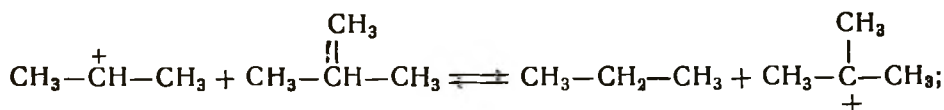
Алкилирование изопарафинов олефинами также протекает в присутствии кислотного катализатора. Механизм реакции включает образование карбениевого иона путем присоединения протона к двойной связи олефина с последующей полимеризацией олефинов или отщеплением гидрид-иона от парафинов, находящихся в реакционной массе. Состав получаемых продуктов зависит от скоростей полимеризации и переноса гидрид-иона, а также от концентраций изопарафинов и олефинов в реакционной смеси.

Для увеличения скорости гидридного переноса в процессе алкилирования используют парафины с третичным углеродным атомом, например, изобутилен. В этом случае суммарный процесс протекает следующим образом:

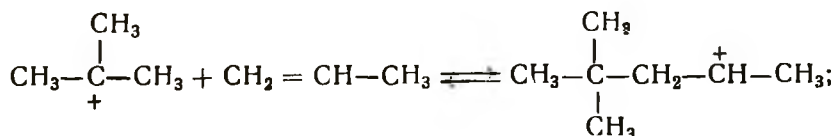
образование карбениевого иона



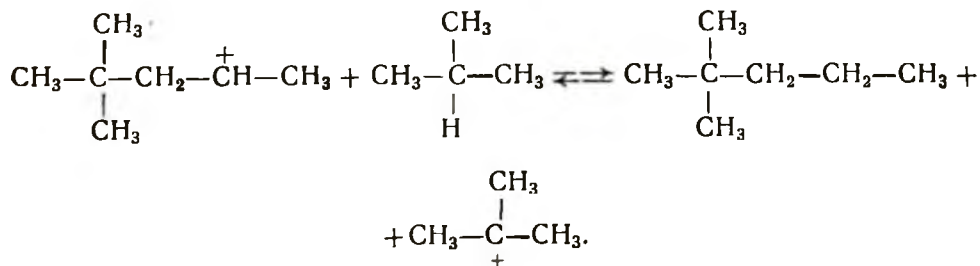
реакция переноса водорода



алкилирование

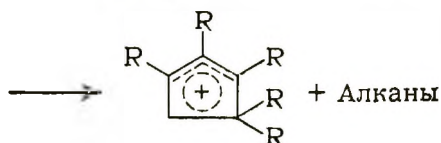
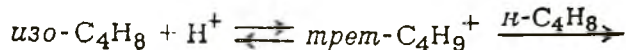


завершающая реакция



Из приведенной схемы видно, что если в исходной смеси количество парафина будет больше, чем олефина, должна увеличиться скорость алкилирования и снижаться скорость полимеризации. Именно так в промышленных условиях при алкилировании получают разветвленные гептаны, способствующие повышению октанового числа моторных топлив.

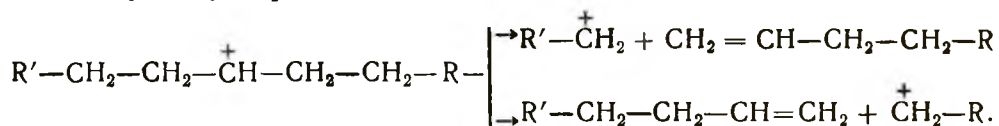
Часто возникают проблемы, связанные с протеканием побочных реакций. Например, алкилкарбениевые ионы могут реагировать с олефинами, образуя полиалкилциклопентильные катионы и алканы [90]:



Эти реакции включают много промежуточных стадий и являются хорошей иллюстрацией того, как усложняется процесс, когда в нем участвуют активные частицы — карбениевые ионы. Такие реакции деактивируют катализатор.

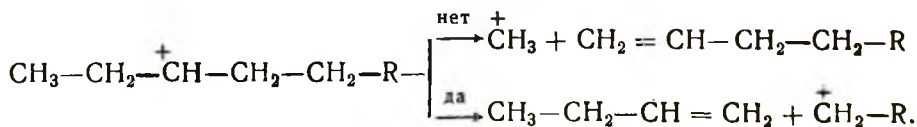
Реакция крекинга рассматривается более подробно в следующих разделах. Остановимся на некоторых основных, наиболее характерных особенностях этой реакции.

1. Разрываемая связь находится в β -положении к атому углерода, несущему заряд:



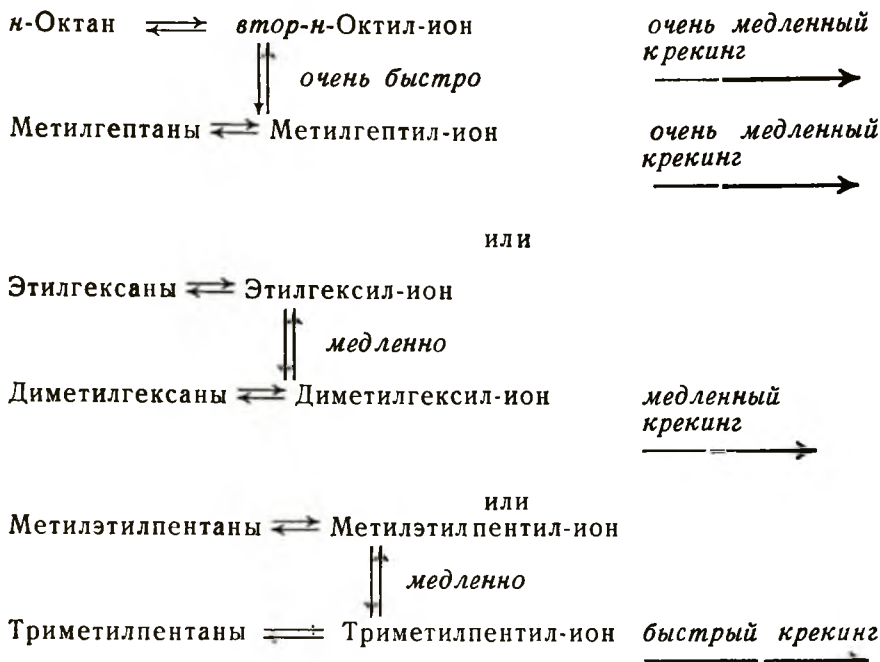
2. Образующиеся олефины содержат двойную связь у первого углеродного атома и переходят в газовую фазу; на поверхности катализатора остается карбениевый ион с меньшим числом атомов углерода, чем исходный.

3. Крекинг протекает таким образом, что образуется наиболее стабильный, из двух возможных, карбениевый ион:

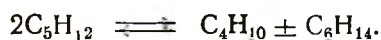


4. Образовавшийся карбениевый ион может десорбироваться или изомеризоваться в более стабильную конфигурацию либо снова крекироваться.

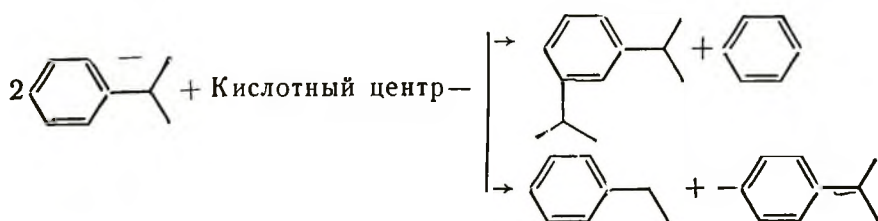
Приведенные примеры, по-видимому, не вполне соответствуют реальной картине, так как они предполагают образование первичных карбениевых ионов. Маршрут с начальной изомеризацией, приводящей к продуцированию разветвленных продуктов, которые затем подвергаются крекингу без образования первичных карбениевых ионов, представляется более вероятным. Например, для крекинга октанов [82] предлагается следующая схема:



Последняя реакция, которую следует рассмотреть, — диспропорционирование [91—98], примером которой является следующий суммарный процесс:

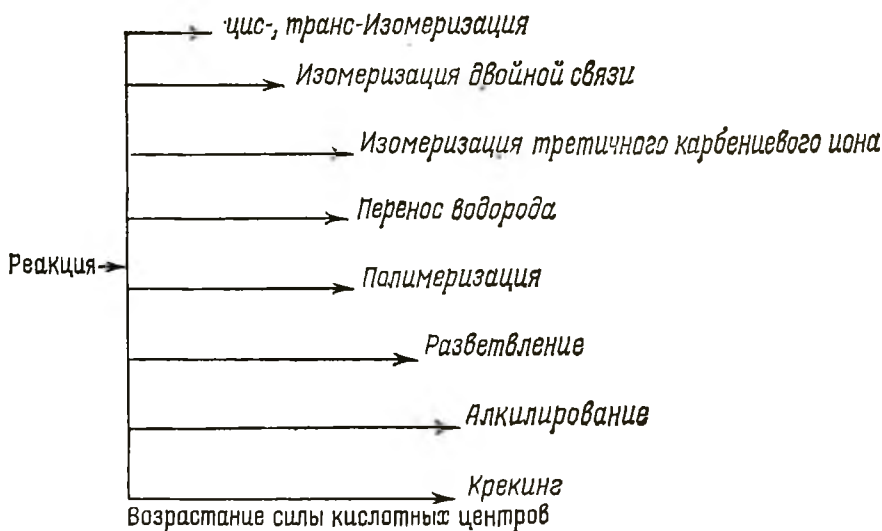


Эта реакция протекает через сложную последовательность стадий, включающих алкилирование одной молекулы C_5 карбениевым ионом C_5^+ в результате образуется карбениевый ион с количеством атомов углерода вдвое большим, чем в исходном. Реакция сопровождается разрывом внутренней связи углерод-углерода, т.е. диспропорционированием [98]. Подобные реакции описаны для крекинга *n*-гептана на хромсодержащем цеолите CrHNaY [97] и для крекинга олефинов [99]. Установлено, что реакции диспропорционирования также играют существенную роль при крекинге алкилароматических углеводородов, например, при крекинге кумола [100, 101]:



Различные реакции, происходящие при крекинге кумола, хорошо иллюстрируют многие из рассмотренных выше процессов и более подробно обсуждаются в разделе 5.

Реакции углеводородов на поверхности твердого катализатора в редких случаях являются прямыми и одностадийными процессами, обычно они сопровождаются протеканием множества побочных. Все эти реакции включают в качестве промежуточного соединения карбокатион, их скорости зависят от природы образующегося карбокатиона и от природы и силы кислотного центра катализатора. Влияние относительной силы кислоты (длина стрелки), требуемой для осуществления реакций разного типа, можно представить в виде схемы:



Различие скоростей протекающих реакций, приводящих к образованию нескольких карбокатионов из одной и той же молекулы, обуславливает разнообразие реакционных путей. Процесс осложняется присутствием нескольких активных центров гетерогенных катализаторов. Эти центры различаются не только по кислотной силе, но, как будет показано далее, и по своей природе. Кроме того, картина осложняется присутствием твердой поверхности, которая может индуцировать стерические превращения. Диффузионное сопротивление также может серьезно исказить наблюдаемую кинетическую картину.

Установлено, что каждая реакция протекает в определенном, сравнительно узком диапазоне кислотности активного центра [102], поэтому, воздействуя на кислотные центры, можно управлять селективностью крекинга и других реакций карбокатиона, протекающих на гетерогенных катализаторах.

Сила, природа и распределение активных центров, так же как и диффузионные характеристики катализатора, определяются способом его приготовления; следующий раздел посвящен рассмотрению указанных вопросов.

КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА

Общеизвестно, что для крекинга углеводородов следует применять кислотные катализаторы, способные образовывать на своей поверхности карбокатионы. Можно также использовать растворы сильных кислот. Однако проблемы коррозии, сложности разделения фаз и выделения катализатора делают жидкофазный, или гомогенный, каталитический крекинг практически неприемлемым. В промышленных масштабах были испытаны гомогенные катализаторы — галогениды металлов, например хлорид алюминия, но они не получили распространения из-за эксплуатационных трудностей и потерь хлорида алюминия с образующимися смолистыми остатками [1].

Альтернативой гомогенным катализаторам крекинга являются гетерогенные. Первыми материалами такого типа, использованными в качестве катализаторов, были природные глины. К сожалению, несмотря на их активность, эти катализаторы быстро деактивировались, и только разработанный Худри способ непрерывной регенерации путем выжигания отлагающегося кокса позволил создать промышленную технологию. Впоследствии значительные усилия были направлены на совершенствование катализаторов [2]. Вскоре было обнаружено, что искусственные глины, такие, как аморфные синтетические комбинации оксидов кремния, алюминия, магния, циркония и т. п., также обладают активными каталитическими свойствами. Хотя синтетические силикаты более дороги, чем природные материалы, они имеют повышенную активность и позволяют получать продукты лучшего качества. Среди всех возможных силикатов наиболее интересными оказались алюмосиликаты. Оксид кремния сам не обладает активностью или кислотностью, однако в смеси с небольшими количествами оксида алюминия возрастает кислотность и активность материала как крекирующего катализатора [3].

3.1. АМОΡФНЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ

В литературе описан ряд методов приготовления аморфных алюмосиликатных катализаторов крекинга [3, 4]. Один из них включает взаимодействие геля кремниевой кислоты с раствором сульфата алюминия с последующим гидролизом и осаждением соли алюминия при добавлении водного раствора аммиака. Образующийся алюмосиликатный гидрогель промывают, сушат, формуют и прокаливают. Другой способ основан на реакции между силикатом и алюминатом натрия с последующим замещением ионов натрия ионами аммония. Полученный материал высушивают, а

затем удаляют ионы аммония путем высокотемпературного прокаливания. Другие, менее распространенные методы приготовления катализатора заключаются в перемешивании гидрогеля кремниевой кислоты и гидроксида алюминия, термической обработке или гидролизе смесей этилсиликата с изопропилалюминием.

В процессе приготовления многие факторы могут оказывать влияние на характеристики получаемых катализаторов. Например, при избытке геля кремниевой кислоты и рН, равном 3, образование предпочтительных связей $Al-O-Si$ идет быстрее, чем связей $Al-O-Al$ [5]. В то же время небольшая величина рН способствует получению высокоплотных материалов с низкой удельной поверхностью [6]. Характеристики конечного материала в значительной степени зависят также от времени перемешивания геля и концентрации компонентов в исходной смеси [7].

Не только Na^+ но и другие катионы также стабилизируют тетраэдрически координированный алюминий, который определяет активность катализатора. При использовании органических катионов с длинной цепью, таких, как тетраалкиламмоний, ионы $Al(IV)$ вытесняются вследствие стерических осложнений и (или) электростатических эффектов. Если на стадиях гелеобразования, промывки, сушки и активирования обеспечивается сепарация, у образующихся алюмосиликатов активные центры разделяются в зависимости от длины цепи использованного при синтезе катиона [8].

Одним из важнейших свойств, оказывающих большое влияние на поведение катализатора, является распределение в них пор по размерам. Совершенствование катализаторов связано с варьированием этого параметра следующими методами:

подбором режима перемешивания [7, 9];

совместным гелеобразованием оксида кремния и алюминия в присутствии ионов калия [10];

гидролизом больших органосиланов в присутствии солей алюминия [1];

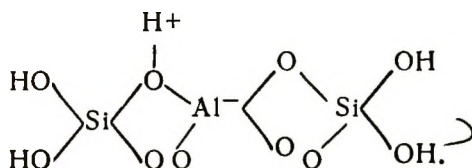
использованием тетраалкиламмониевых катионов — тетрабутил- или тетраметил- — в качестве противоионов алюминатных ионов в гелях [8].

Используются также другие методы, направленные на повышение сопротивления истиранию материала, термической стабильности и других свойств.

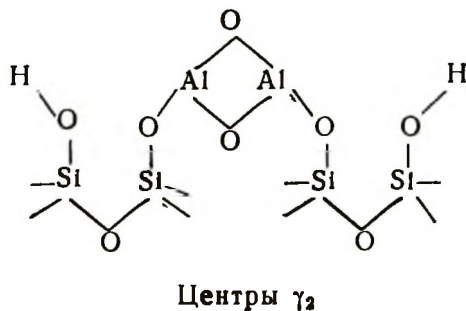
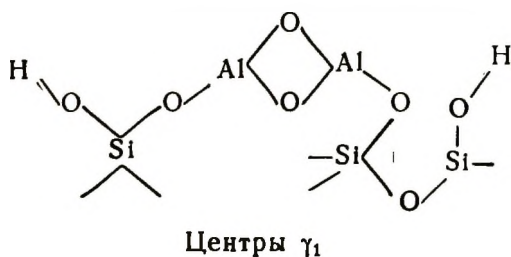
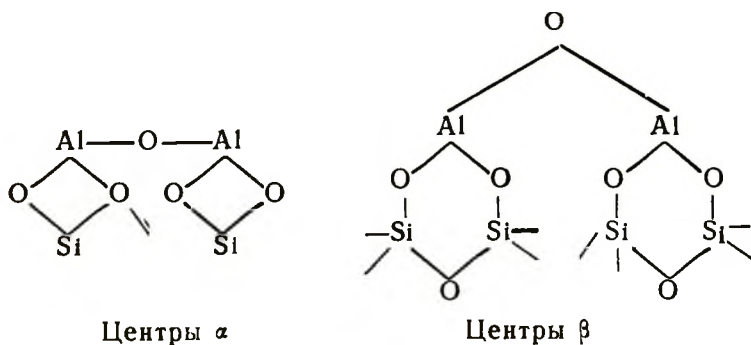
Аморфные алюмосиликатные катализаторы не имеют упорядоченной структуры, и это подтверждено рентгеновскими исследованиями. Их структура представляет собой беспорядочную трехмерную сеть из взаимосвязанных тетраэдрических оксидов кремния и алюминия. Можно ожидать, что при таком расположении каждый атом алюминия связан с другими атомами алюминия, так же как и с соседними атомами кремния, через кислородные мостики. В тех случаях, когда атомы алюминия связаны с соседними атомами, образуя тетраэдрическую структуру с помощью кислородных мостиков, появляются положительные заряды. Эти заряды —

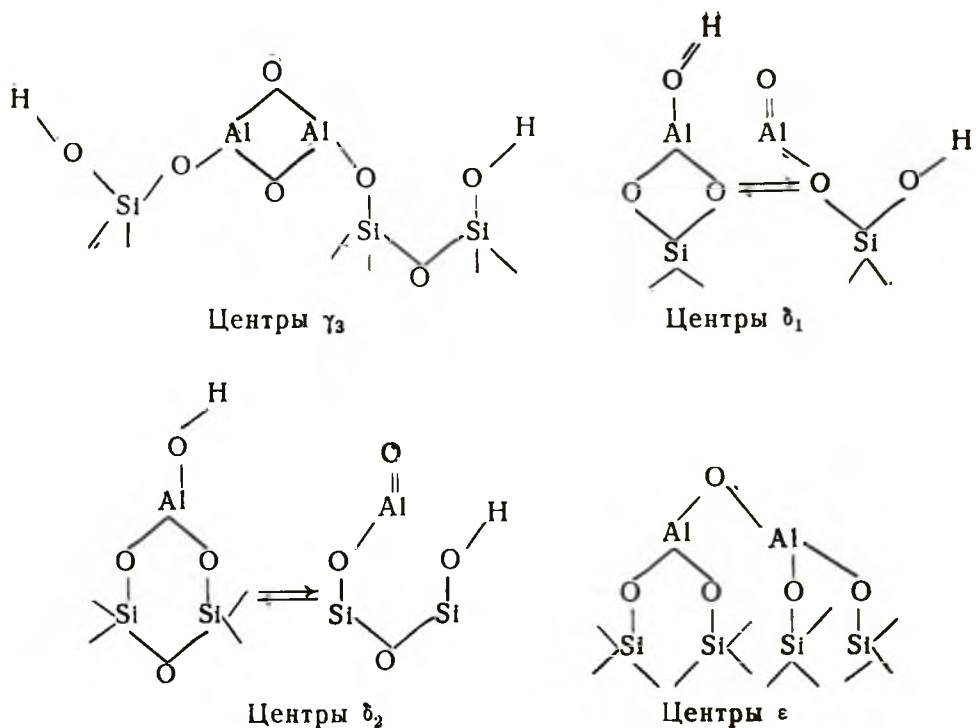
источник кислотных центров, ответственных за каталитическую активность в реакциях карбокатиона.

Предполагается, что строение поверхности отличается от строения внутренней массы катализатора. Планк и Дрейк [7] обнаружили, что у промышленного катализатора с 11% (масс.) оксида алюминия основное количество последнего сосредоточено на поверхности. В то же время авторы [12—16] утверждают, что обогащения поверхности SiO_2 или Al_2O_3 не происходит. Независимо от этого можно представить структуру поверхности таких материалов следующим образом:



Пери [17] попытался систематизировать типы активных центров на поверхности аморфных алюмосиликатов:





Здесь наглядно продемонстрировано существование различных типов связей, окружающих атом алюминия на поверхности. Каждый из таких центров должен характеризоваться специфичной кислотной силой, стерическим окружением и другими свойствами, которые влияют на их активность при катализе. Можно ожидать, что аморфные алюмосиликаты имеют широкий спектр кислотности активных центров, размеров пор и химического состава. Это дает возможность получать много вариантов аморфных катализаторов крекинга. В то же время неопределенность структуры и поверхности этих материалов не дает возможности решить вопрос об их активных центрах.

3.2. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ

На протяжении последних 20 лет кристаллические алюмосиликатные катализаторы привлекают широкое внимание ученых и инженеров. Эти материалы, названные цеолитами, обладают свойствами, весьма необходимыми для катализа [18]. Они имеют высокую адсорбционную способность, большую удельную поверхность и кислотные центры различной силы. В кристаллических алюмосиликатах все атомы алюминия и кремния объединены в тетраэдр, который образован с участием кислородных атомов. Общая формула цеолита имеет следующий вид:



где $x + y = m$.

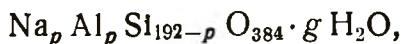
ТАБЛИЦА 3.1. Цеолиты и их использование

Природные цеолиты	Область применения	Синтетические цеолиты	Область применения
Морденит Шабазит Эрионит Клиноптилолит	Катализ, очистка воды	A	Адсорбция
		X	Крекинг
		Y	Крекинг
		L	Адсорбция
		ZSM-5	Процесс MTG, изомеризация, депарафинизация

Внедрение атомов алюминия в тетраэдрическую конфигурацию вызывает появление отрицательных зарядов на каждом атоме. M и D представляют собой одно- и двухвалентные катионы, которые нейтрализуют заряды в кристаллической структуре [19]. Эти лабильные катионы могут обмениваться при контакте цеолита с растворами других катионов. Ионный обмен позволяет изменять кислотность и активность центров цеолита.

Известно около 40 природных цеолитов, которые содержатся в земной коре в заметных количествах и имеют необходимую чистоту [20]. В литературе описано более 150 разновидностей синтетических цеолитов [21, 22]. Промышленный интерес представляет только их небольшая часть (табл. 3.1).

В настоящее время только цеолиты типа X и Y используются в качестве промышленных катализаторов крекинга. Поэтому дальнейшее изложение посвящено цеолитам именно этих типов. Они могут быть представлены формулой



где p изменяется от 96 до 74 для X и от 74 до 48 — для Y, а g снижается от 270 до 250 при уменьшении содержания алюминия. В обоих цеолитах первичные блоки состоят из тетраэдров оксидов кремния и алюминия, которые расположены в вершинах главного октаэдра. Последний является элементарной структурной единицей и содержит 8 шестиугольных поверхностей, 6 квадратных поверхностей, 24 вершины и 36 ребер. Структурные единицы являются вторичными конструкционными блоками цеолита. На следующей ступени конструкции четыре структурные единицы объединены в тетраэдрическую конфигурацию вокруг пятой при помощи шестиугольных призм [24], как показано на рис. 3.1. При этом образуется структурный блок третьего уровня. В результате объединения множества таких блоков в регулярную систему формируется кристаллический материал, имеющий поры диаметром $>0,9$ нм, состоящие из 12-членных колец SiO_2/AlO . Строение цеолита показано на рис. 3.2.

Как упоминалось выше, отрицательные заряды на тетраэдрически координированных атомах алюминия компенсируются катионами, которые располагаются вокруг каждого атома алюминия. Благодаря их способности к обмену возможно получение цеоли-

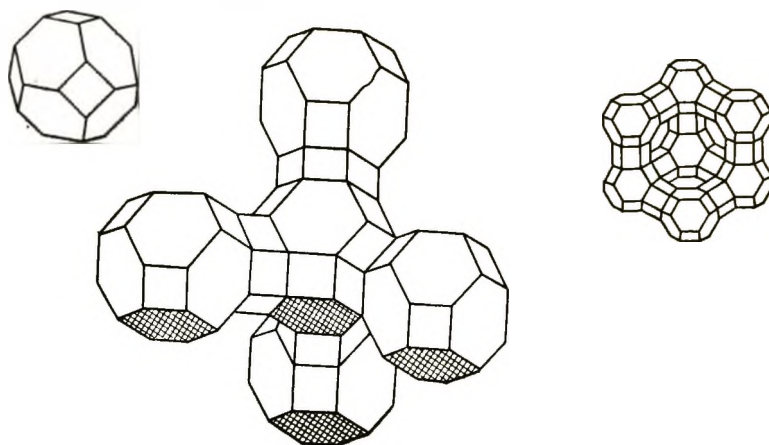


Рис. 3.1. Строение цеолитов типа фожазита

тов с кислотностью, которая делает их пригодными для использования в качестве катализаторов крекинга. В связи с этим важно точно знать, где именно в структуре цеолита локализованы активные центры. Сведения по локализации катионов в пористой структуре различных цеолитов обобщены в работе [25].

В случае цеолитов NaX и NaY обнаружено пять типов катионных центров [26]. Имеется 16 активных центров типа I, находящихся внутри четырех шестигранных призм, как показано на рис. 3.2. Активные центры типа I' локализованы внутри структурной единицы на противоположной стороне шестиугольной лицевой плоскости по отношению к центру I. Таких центров также 16. Центры типа II локализованы на свободных поверхностях структурной единицы; количество таких центров 32. Суммарно с шестиугольными плоскостями структурной единицы ассоциировано 64 активных центра. Остальные центры (типа III) находятся вне шестигранных призм структурной единицы. Эти центры наиболее легко доступны для молекул сырья. Однако не все рассмотренные центры имеются в каждом цеолите. Это связано со степенью гидратации цеолита и типом содержащегося катиона. Табл. 3.2 иллюстрирует распределение различных катионов в гидратированных и негидратированных цеолитах.

Ионы натрия присутствуют в свежеприготовленных цеолитах типа X и Y и могут легко заменяться на другие одно-, двух- и трехвалентные катионы. Процесс обмена протекает очень быстро и лимитируется только диффузией. Найдено [27, 28], что наиболее легко обмениваются первые 85% натрия, который локализован в крупных полостях структурной единицы цеолита. Остальные атомы натрия удаляются труднее, так как им необходимо проникнуть через узкие окна в шестигранных соединительных призмах размером 0,22 нм. Чтобы обеспечить полный обмен, необходимо прокалывание цеолита. Это способствует дегидратации катионов и повышает их подвижность.

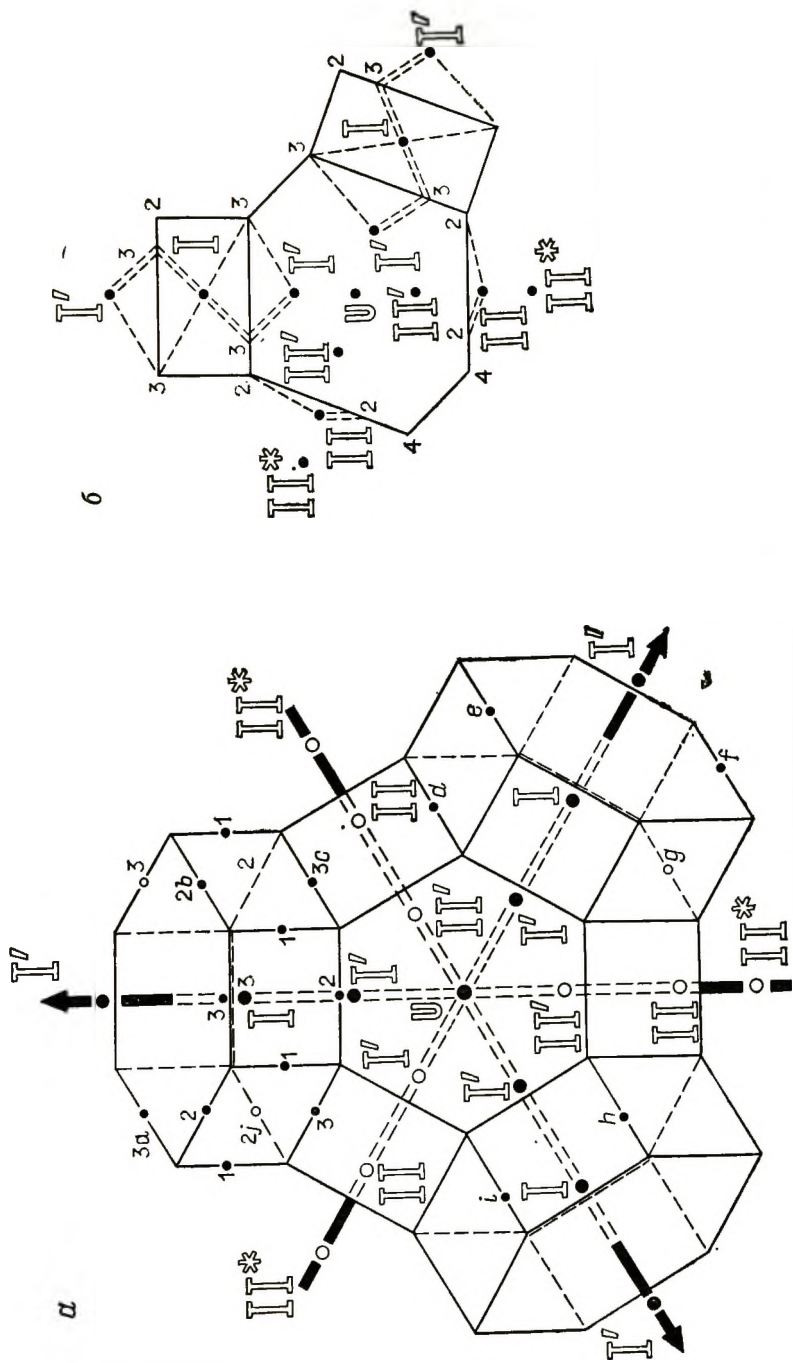


Рис. 3.2. Идеализированная проекция (а) и сечение (б) структурной единицы фоазита

ТАБЛИЦА 3.2. Распределение катионных центров в цеолитах

Цеолит	Тип центра			
	I	I'	II	II'

Гидратированная форма

KY	1,3 K	13,3 K	20 K	
NaX*	9 Na	8 Na	24 Na	26 O
KX	9 K	7 K	23 K	
CaX		20 Ca		40 O
La ₂₉ X		30 La		32 O
NaCe ₂₆ X	11 O	9 Ce	21 Ce	>32 O

Дегидратированная форма

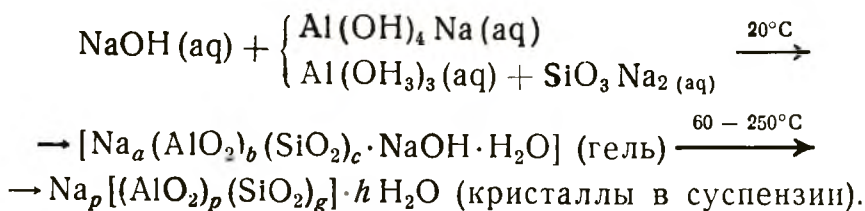
KY	5,4 K	18 K	27 K	
NaY	7,8 Na	20,2 Na	31,2 Na	
CaX	7,5 Ca	17 Ca	17 Ca	9 Ca
NaCe ₂₆ X	3,2 Ce	24 Ce		6 O
Na ₁₄ H ₄₂ Y	4 Na	3 Na	10 Na	

* На цеолите находится также несколько центров типа III.

Среди катионов, которые могут замещать натрий, особое место занимает протон, так как его нельзя вводить непосредственно. Это объясняется тем, что каркас цеолита чувствителен к растворам с низким рН. При низком рН из кристаллической решетки удаляются ионы алюминия, структура разрушается, переходя в аморфную. Критические значения рН для цеолитов X и Y составляют соответственно 3,5—4,0 и 2,5—3,0 [29]. По этой причине замену ионов натрия на протоны осуществляют косвенным методом. Вначале их заменяют на ионы NH₄⁺, причем обмен ведут при ступенчатом прокаливании [30]. После удаления всего натрия цеолит прокаливают при 500 °С для разложения ионов аммония, при этом удаляется аммиак, а остающиеся протоны занимают место исходного натрия.

Синтез цеолитов типа X и Y подробно описан в ряде патентов, статей и обзоров [31—42]. Обычно цеолиты готовят из алюмосиликатных гелей, которые, в свою очередь, получают из водных растворов алюмината натрия, силиката натрия и гидроксида натрия. Структура геля зависит от химического состава и соотношения исходных веществ. Гель кристаллизуют при температурах от 60 до 250 °С и атмосферном давлении [35]. Для осуществления синтеза требуются [43]: свежий соосажденный гель; высокое рН, обеспечиваемое с помощью метанольного раствора щелочи или другого сильного основания; давление насыщенных паров, соответствующее умеренным температурным условиям; высокая степень насыщения компонентов.

Общая схема процесса такова:



Кристаллизация протекает в щелочной среде при умеренных температурах. Состав кристаллизующейся смеси (SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{OH}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ и катионы) играет основную роль в формировании типа получаемого цеолита [37]. Ниже показано, как состав реакционной смеси влияет на синтез цеолита:

Влияние на:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Строение решетки
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	Скорость, механизм кристаллизации
OH^-/SiO_2	Молекулярную массу силиката
Na^+/SiO_2	Структуру, распределение катионов
$\text{R}_4\text{N}^+/\text{SiO}_2$	Решетку, содержание алюминия

Можно использовать практически любые источники SiO_2 и Al_2O_3 , хотя качество получаемого продукта зависит от чистоты сырья. Наиболее распространенными исходными материалами являются Na_2SiO_3 , силикагель, NaAlO_2 , сульфат алюминия и различные глины. Присутствующие в сырье катионы оказывают большое влияние на структуру цеолита. Различные типы цеолитов могут быть получены из одних и тех же исходных материалов простой заменой катионов. Например, из одной и той же смеси можно получить цеолиты типа Y или L в зависимости от того, какие в ней присутствуют катионы: Na^+ или K^+ . Для получения разнообразных цеолитов типа Z применяют органические катионы [44—47]. Степень кристаллизации продукта определяют путем сравнения со стандартным образцом специально приготовленного цеолита с использованием дифракции рентгеновских лучей, вычисления удельной поверхности и ионообменной способности, а также электронной микроскопии. Рост кристаллов сильно зависит от отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и от таких факторов, как создание центров кристаллизации (затравка), температурный режим и чистота реагентов [48—49]. Обычно кристаллизацию продолжают до полного исчезновения алюминия в смеси.

Введение затравки влияет на ускорение кристаллизации. Так, в работе [37] для получения цеолита типа Y в качестве затравки были взяты кристаллы цеолита типа X. Установлено, что это индуцирует радиальную гетерогенность в кристаллах, образующихся на зернах затравки. Следовательно, такая же гетерогенность может существовать в каждом кристалле, или разные кристаллы одной и той же партии могут различаться по составу, если они образовались в кристаллизующейся смеси, состав которой изменяется в ходе реакции [48—55].

Важный аспект связан с размером получаемых кристаллов. Цеолиты имеют поры, размеры которых соизмеримы с диаметром молекул. Вследствие этого существуют диффузионные ограничения для доступа различных молекул внутрь кристаллита, где сосредоточена основная поверхность цеолита, т. е. происходит как бы отсеивание молекул определенного диаметра. При этом одновременно возможно возникновение клеточного эффекта — задержки молекулы внутри полости цеолита, что обуславливает ее вторичные превращения. Таким образом, размеры кристаллита, которые обычно не учитывают при катализе, могут влиять на активность и селективность катализатора.

3.3. ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА

Хорошо известно, что активность свежеприготовленного катализатора крекинга сильно отличается от бывшего в употреблении. В реальных условиях промышленная установка не может работать только на свежем катализаторе. Поэтому стабилизацию катализатора перед введением в реактор, так же как и снижение его активности при эксплуатации, следует рассматривать как стадии обработки катализатора в том же смысле, что и ионный обмен и другие вышеописанные приемы. Перед изложением вопросов, связанных с термической и гидротермической стабилизацией катализаторов, целесообразно рассмотреть условия, при которых они работают.

В промышленном реакторе катализатор контактирует с углеводородами различной молекулярной массы и состава, а также с компонентами, содержащими серу, азот и атомы тяжелых металлов. Температура в реакторе обычно составляет 500—600 °С. В процессе крекинга на поверхности катализатора отлагается кокс, который затем выжигается в регенераторе. При транспортировке катализатора из реактора в регенератор осуществляется отпарка углеводородов с поверхности реактора при температуре реакции, после чего катализатор взаимодействует с воздухом и паром в регенераторе. В этом аппарате выжигаются коксовые отложения (≈ 800 °С). Регенерированный катализатор возвращается в реактор и вновь участвует в процессе крекинга. Таким образом, в каждом цикле происходит истирание частиц и воздействие на них углеводородов, атомов тяжелых металлов, водяного пара, воздуха и высокой температуры. В среднем частицы катализатора выдерживают около 150 тыс. циклов до замены. Перечисленные факторы оказывают существенное влияние как на физические, так и на химические свойства катализатора. Рассмотрим влияние температуры.

Прокаливание аморфного алюмосиликата в атмосфере, не содержащей водяных паров, при 800 °С сопровождается только небольшим снижением объема пор и некоторым уменьшением удельной поверхности. Однако, если такая обработка осуществляется в присутствии водяного пара даже при сравнительно низ-

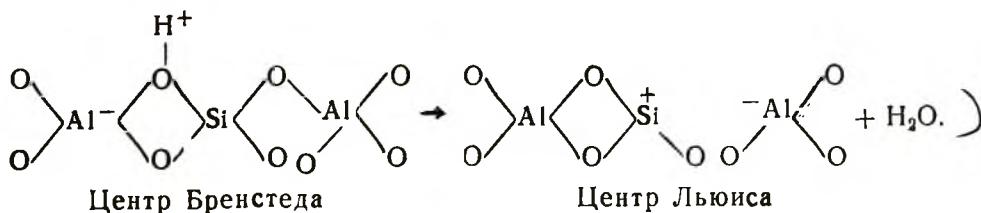
ТАБЛИЦА 3.3. Влияние деактивации водяным паром (565 °С, 24 ч) на свойства алюмосиликатов, содержащих разное количество Al_2O_3 , % (масс.)

Давление пара, МПа	Активность / Удельная поверхность, м ² /г		
	24,0	14,3	11,0
Без обработки	116/493	100/520	96/594
0,1	83/346	48/219	45/291
0,2	68/272	34/157	—

кой температуре ($\approx 600^\circ\text{C}$), происходит заметное сокращение удельной поверхности, значительно увеличивается средний радиус пор и расширяется диапазон распределения пор по размерам [4]. В аморфных катализаторах эти физические изменения могут привести лишь к потере части активных центров и к некоторому изменению активности оставшихся центров. Уменьшение удельной поверхности происходит в течение всего времени выдержки катализатора при указанных условиях и приводит в конце концов к образованию сплавленного, непористого и практически неактивного материала [56]. При прокаливании в отсутствие пара на начальной стадии наблюдаются изменения, подобные тем, что и в его присутствии [57]. Причиной этого является удаление с поверхности исходного катализатора гидроксидных групп, в результате чего образуется некоторое количество водяных паров. Это ведет к снижению активности, так как именно гидроксидные группы являются источниками кислотного водорода, участвующего в катализе. Описанные методы стабилизации свежего катализатора перед использованием в реакторе могут включать обработку в течение 200 ч при 850°C с целью достижения стабильности его свойств [57]

Известно, что некоторые алюмосиликатные композиции весьма устойчивы к такому виду деактивации. Отчасти по этой причине были разработаны аморфные катализаторы с высоким ($\geq 30\%$ -м) содержанием оксида алюминия. В табл. 3.3 приведены данные, характеризующие стабильность аморфных алюмосиликатных катализаторов в зависимости от условий их деактивации при крекинге техасского газойля.

Описанные выше физические изменения сопровождаются химическими изменениями на поверхности катализатора. Поверхность аморфного алюмосиликата содержит два типа кислотных центров — Бренстеда и Льюиса. Центры Льюиса образуются вследствие дегидратации центров Бренстеда:



Эти центры были исследованы с помощью ряда физических и химических методов, которые рассмотрены ниже. Центры разных типов по-разному влияют на сырье, и в процессе стабилизации катализатора происходит изменение как абсолютного числа, так и их относительного количества. При нагревании алюмосиликата выше 450°C общее число центров Бренстеда начинает уменьшаться и большинство из них разрушается при 700°C в отсутствие пара. В результате отщепляется вода, а число центров Льюиса возрастает [3]. Этот процесс является почти полностью обратимым при добавлении воды к дегидратированному катализатору, если конечная температура дегидроксилирования не превышает 600°C . Подобная обработка в присутствии пара также влияет на общее число кислотных центров, причем в этом случае образуются более сильные кислотные центры, чем предварительно удаленные [58].

Цеолитные катализаторы, хотя и подобны по составу аморфным алюмосиликатам, значительно устойчивее к нагреву и обработке паров [59—61]. Их структура не деформируется даже при нагреве до 1100°C . Считается, что основная причина повышенной стабильности обусловлена геометрической структурой кристаллической решетки цеолита. Влияют также и некоторые другие факторы, такие как природа обменивающегося катиона, степень обмена, соотношение оксидов кремния и алюминия. Рис. 3.3 иллюстрирует зависимость относительной стабильности цеолитных катализаторов от последнего из названных параметров.

Природа обменивающегося катиона оказывает сильное влияние на стабильность цеолитов. Температура, при которой разрушается кристаллическая структура, возрастает с увеличением размера катиона в ряду щелочных металлов. Полагают [63] что это обусловлено способностью различных катионов заполнять пустоты в кристалле после дегидратации. Двухвалентные катионы имеют высокий стабилизирующий эффект, но трехвалентные образуют наиболее стабильные цеолиты [64]. В промышленных катализаторах содержание натрия поддерживают на минимально возможном уровне для предотвращения деформации структуры цеолита при эксплуатационных условиях в реакторе [65].

Так же, как и аморфные алюмосиликаты, цеолиты существенно теряют стабильность в присутствии водяного пара. В экстремальных условиях возможно полное превращение кристаллической структуры в аморфную массу. При нормальных условиях

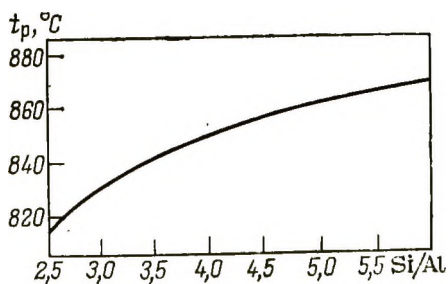
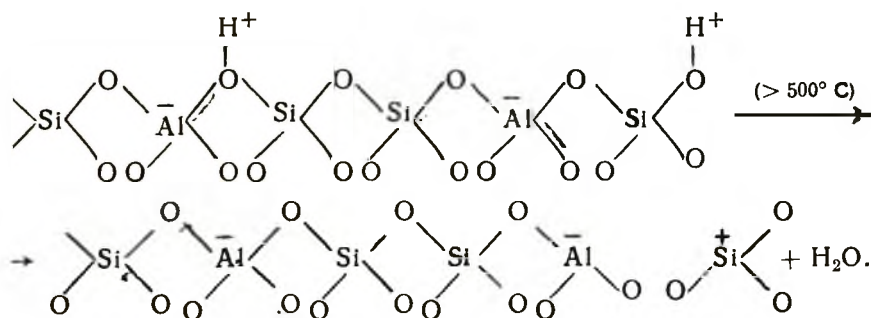


Рис. 3.3. Влияние соотношения Si/Al на термическую стабильность — температуру разрушения t_p цеолита типа фожазита

кристаллическая структура восстанавливается в присутствии пара в более стабильную форму, чем первоначальная.

Ионообменные процессы также влияют на стабильность цеолитных катализаторов. Мак-Даниэль и Майер [30, 66, 67] получили очень стабильные цеолиты типа Y, для которых необходима стадия высокотемпературной стабилизации. Они имеют исключительную устойчивость к воздействию высоких температур и водяного пара. Подобные материалы считаются ультрастабильными [68, 69]. Известно, что ультрастабильные структуры характеризуются уменьшенными на 1,0—1,5% размерами единичной ячейки и это уменьшение обусловлено удалением атомов алюминия из кристаллической решетки и возможностью их участия в качестве катионов в ионном обмене. Например, Керр [70, 71] приготовил ультрастабильный цеолит типа Y путем удаления алюминия из кристаллической решетки с использованием этилендиаминтетрауксусной кислоты и прокаливания оставшегося цеолита с дефицитом алюминия при 800°C. Наибольший эффект был получен при удалении примерно 30% алюминия.

Каждая обработка цеолита важна для восстановления структуры, количества и качества активных центров. При нагреве цеолита типа HY выше 500°C он теряет гидроксидные группы, связанные с атомами алюминия. В результате образуется трехкоординированный алюминий и отщепляется вода:



Как и в случае аморфных катализаторов, подобные химические изменения приводят к существенному варьированию числа, распределения и природы кислотных групп, присутствующих на поверхности катализатора. Найдено, что при термической обработке цеолитов в первую очередь удаляются наиболее сильные кислотные центры [72].

3.4. ПОВЕРХНОСТНАЯ КИСЛОТНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА

Для установления природы и числа кислотных центров на поверхности твердых кислот были использованы различные методы [3, 73, 74]. Авторы стремились выявить различия между кислотными центрами Бренстеда и Льюиса, а также найти их общее число и распределение. К сожалению, большинство описанных методов применимо лишь при невысоких температурах, далеких от тех, ко-

которые используются в каталитическом крекинге, вследствие чего они только в общих чертах отражают основные тенденции, но не дают точных результатов. Поэтому изучение кислотности катализаторов должно базироваться на более надежных методиках, к числу которых относится использование модельных реакций. В качестве таковых наиболее часто служат крекинг *n*-гексана и алкилароматических углеводородов, изомеризация ксилолов и дегидратация спиртов.

Было обнаружено, что только небольшая часть всех активных центров, имеющих на поверхности катализатора, в действительности принимает участие в модельных реакциях [75]. Кроме того, каждая из указанных реакций, по-видимому, протекает на различных активных центрах, отличающихся от других кислотной силой. Если эта картина соответствует действительности, то становится ясно, что для большого числа реакций, требующих кислотных центров различной силы, необходима информация о распределении общей активности. Подобный метод количественной оценки распределения силы кислотных центров был бы очень важен при лабораторных исследованиях. В качестве основного источника информации о каталитических кислотных центрах обычно выступают различные методы титрования и спектроскопические методы [73, 76—89].

Прямое определение кислотности

Методы определения общего числа кислотных центров: 1) титрование аминами; 2) адсорбция-десорбция газообразных оснований; 3) водное титрование; 4) калориметрические методы; 5) отравление основаниями различной силы.

Методы определения распределения кислотной силы: 1) адсорбция окрашенных индикаторов; 2) спектрофотометрия; 3) адсорбция-десорбция газообразных оснований; 4) калориметрия; 5) адсорбция бензола; 6) сдвиг полос ИК-спектров поглощения; 7) подвижность протонов — метод ЯМР

Методы определения природы кислотных центров Бренстеда: 1) катионный обмен; 2) титрование пиридином, 2,6-диметилпиридином, аммиаком; 3) взаимодействие с гидридами; 4) оптическая и рентгеновская спектроскопия.

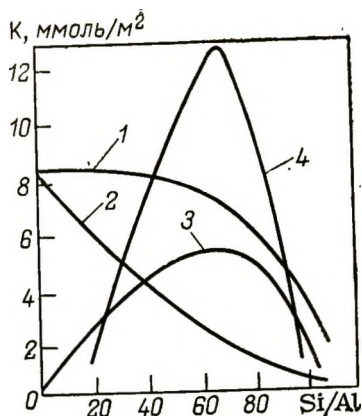
Методы определения природы кислотных центров Льюиса: 1) взаимодействие с электронодонорными реагентами; 2) титрование пиридином; 3) оптическая спектроскопия.

Косвенное определение кислотности

Методы определения с помощью химических реакций: 1) конверсия сахарозы; 2) этерификация фталевой кислоты; 3) деалкилирование ароматических углеводородов; 4) разложение муравьиной кислоты; 5) изомеризация углеводородов; 6) дегидратация спиртов; 7) деполимеризация пропионового альдегида; 8) диспропорционирование галогенированных углеводородов; 9) крекинг *n*-гексана; 10) дейтеро-водородный обмен.

Рис. 3.4. Влияние соотношения Si/Al на кислотность алюмосиликатного катализатора K:

1 — общее количество кислотных центров; 2 — кислотные центры Льюиса; 3 — кислотные центры Бренстеда (по разности); 4 — кислотные центры Бренстеда, определенные методом аммиачного обмена



Кислотные центры на алюмосиликатных катализаторах крекинга. Аморфные алюмосиликаты содержат кислотные центры обоих типов (Бренстеда и Льюиса), которые одновременно участвуют в процессах, протекающих при каталитическом крекинге [90]. На рис. 3.4 показано распределение кислотных центров Бренстеда и Льюиса [91] для образца аморфного алюмосиликата, полученного смешением алюмогеля с силикагелем и нагревом смеси до 500 °С перед определением кислотности. Видно, что различные методы установления кислотности катализатора дают результаты, согласующиеся качественно, но существенно отличающиеся в количественном отношении. Тем не менее независимо от метода анализа максимум на кривых для кислотных центров Бренстеда соответствует 70% SiO₂ и 30% Al₂O₃, а это, как упоминалось выше, является предпочтительным составом аморфных катализаторов крекинга.

Активные центры Бренстеда и Льюиса можно установить по ИК-спектрам пиридина, адсорбированного на поверхности катализатора [92—94]. Рис. 3.5 демонстрирует такой спектр катализатора, содержащего 25% SiO₂. Видно, что кислотные центры Бренстеда взаимодействуют с пиридином, образуя пиридиновые ионы, для которых характерна полоса

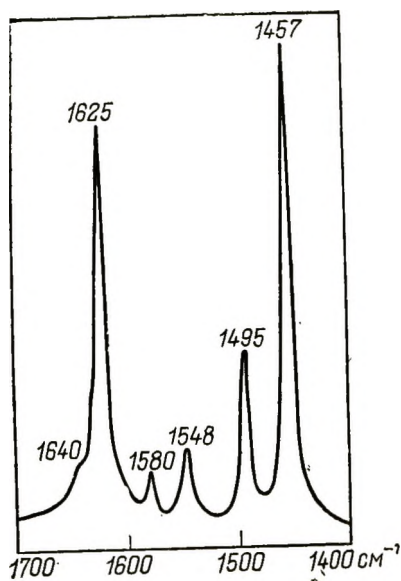


Рис. 3.5. ИК-спектр пиридина, адсорбированного на 25%-ом алюмосиликатном катализаторе. Координационно связанный пиридин на центрах Льюиса — полосы 1625, 1580, 1495, 1457 см⁻¹; ионы пиридиния на центрах Бренстеда — полосы 1640, 1625, 1548, 1495 см⁻¹

1548 см^{-1} тогда как координационные соединения пиридина с кислотными центрами Льюиса имеют четкую полосу 1457 см^{-1}

При нагревании образца, содержащего адсорбированный пиридин, можно наблюдать динамику десорбции в зависимости от температуры. Установлено, что для более сильных кислотных центров требуется более высокая температура десорбции. Таким образом может быть получена грубая количественная оценка распределения силы кислотных центров [95]. Используя ИК-спектроскопию и температурно-программируемую десорбцию пиридина, Шварц с соотр. [96] определили, что на поверхности алюмосиликатного катализатора, содержащего 10% (масс.) SiO_2 , имеется $0,04 \text{ мкмоль/м}^2$ кислотных центров Бренстеда ($2,4 \cdot 10^{12}$ центров на 1 см^2) и $0,23 \text{ мкмоль/м}^2$ кислотных центров Льюиса ($1,3 \cdot 10^{13}$ центров на 1 см^2). В других исследованиях [97—99] найдено, что на 1 см^2 такого же катализатора находится $5 \cdot 10^{12}$ кислотных центров Льюиса.

Число гидроксидных групп, найденное с помощью ИК-спектроскопии на алюмосиликате, который был высушен при 600°C , составляет $8,3 \cdot 10^{13}$ ОН-групп на 1 см^2 [100]. Авторы [101] определили эту величину равной $2,4 \cdot 10^{12}$ путем исследования π -комплексов при адсорбции кумола. Для различных алюмосиликатов число центров Бренстеда составляет $2 \cdot 10^6$ — $9 \cdot 10^7$ на 1 см^2 [102—104]. Результаты спектральных исследований отличаются от данных, полученных при изучении образования π -комплексов кумола, так как в этом случае, кроме количества активных центров, сказывается влияние большого числа других факторов.

Было показано, что реакции крекинга кумола, диспропорционирования, изомеризации цепи и другие можно использовать для сравнения не только числа кислотных центров Бренстеда, но и числа центров Льюиса. Используя эти реакции, Морачевский и Войцеховский [105] сопоставили два алюмосиликата с 14 и 25% (масс.) Al_2O_3 . Сравнивая константы скоростей и энергии активации перечисленных реакций, они пришли к заключению, что различия в активности катализаторов строго обусловлены общим числом кислотных центров и соотношением количеств центров Бренстеда и Льюиса. Более того, 25%-й алюмосиликат в четыре раза активнее, чем 14%-й, так как у них соотношение числа центров Бренстеда и Льюиса равно четырем. Эти результаты показывают, что долю активных кислотных центров можно измерить, определив каталитическую активность катализатора в любой из вышеуказанных реакций. Число кислотных центров, найденное с помощью кислотно-основных реакций, можно использовать только как приближенный показатель. Однако недостаточно установить абсолютное число кислотных центров, более важно получить данные о распределении силы кислотных центров, для того чтобы найти взаимосвязь активности катализатора в данной реакции с числом имеющихся кислотных центров.

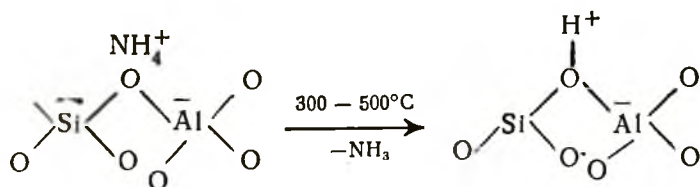
Наиболее распространенным методом, используемым для изучения распределения силы кислотных центров на катализаторах,

является титрование бутиламино. Однако этот метод следует применять с большой осторожностью, так как существует много возможностей для неверного истолкования получаемых результатов [106, 107]. Они зависят от таких факторов, как количество индикатора, размер частиц катализатора, концентрация титровального раствора и время достижения адсорбционного равновесия. Для аморфных алюмосиликатов и цеолитов этот метод дает завышенное число сильных кислотных центров по сравнению с другими методами: микрокалориметрией, десорбцией аммиака и газовой хроматографией.

Альтернативный метод [107] включает измерение силы хемосорбции оснований при различных значениях pK_a . С использованием УФ-спектрофотометрии и титрования *n*-бутиламино было изучено распределение кислотной силы на различных алюмосиликатах [108]. Сообщается, что наиболее сильные кислотные центры на этих катализаторах имеют величину $|\text{OH}| = -12,8$.

Кислотные центры на цеолитных катализаторах крекинга. Цеолиты, содержащие ионы щелочных металлов, неактивны в реакции крекинга, так как на их поверхности полностью отсутствуют сильные кислотные центры. Следовательно, для получения активных катализаторов крекинга на базе цеолитов необходимо создать у них сильные кислотные центры. Эта задача решается путем обмена некоторого количества исходных ионов натрия на ионы аммония или двух-, трехвалентные катионы

Наиболее простым методом придания кислотных свойств поверхности цеолита является замещение ионов натрия протонами. Это обычно достигается заменой натрия на ион аммония, так как прямое взаимодействие с кислотой разрушает кристаллическую решетку цеолита. Катализатор прокаливают при высокой температуре, при этом удаляется аммиак, а остающийся протон занимает место исходного иона натрия [107—112]. С использованием такой процедуры могут быть созданы центры достаточной силы для образования H_3O^+ и H_5O_2^+ [113]:



Свойства получаемого в итоге катализатора сильно зависят от условий на последней активационной стадии: времени разложения аммониевых ионов, температуры и атмосферы, окружающей катализатор.

Авторы [110] изучили цеолиты NH_4NaX и NH_4NaY и обнаружили, что после прокаливания этих материалов при 300°C на ИК-спектрах появились полосы 3746 , 3640 и 3540 см^{-1} . Эти полосы соответствуют кислотным ОН-группам, которые способны реа-

гировать с газообразным аммиаком. Интенсивность этих полос уменьшалась по мере повышения температуры, так как при этом ускорялось деаминирование и дегидроксилирование [114]. Как правило, уменьшение интенсивности полос наблюдалось также, когда на катализаторе адсорбировалось органическое основание. Это доказывает, что полосы соответствуют кислотным гидроксидным группам. В другом исследовании [115] показано, что полоса 3640 см^{-1} не увеличивается даже при замене 60% изначально содержащегося натрия. Это означает, что возникновение кислотных центров различных типов связано с уровнем обмена. В то же время некоторые авторы предполагают, что в реакциях, катализируемых центрами Бренстеда, проявляется нелинейное увеличение активности в зависимости от степени обмена. Было найдено, что при уровне обмена ниже 70% активность цеолитных катализаторов минимальна, а выше этой величины она резко увеличивается [115—119]. Следовательно, центры, которые образовались в таких условиях, имеют необходимую кислотность, достаточную для каталитического крекинга.

Активность катализаторов типа НУ зависит в некоторой степени от способа приготовления. Мы уже отмечали, что прокаливание цеолита в присутствии аммиака или водяных паров позволяет получить ультрастабильные цеолиты. Между НУ и ультрастабильными цеолитами имеются большие различия не только по их стабильности, но также по величине и характеру кислотности, как показывают их ИК-спектры [120—123]. На рис. 3.6 показано, что ИК-спектры ультрастабильных цеолитов имеют небольшие полосы при волновых числах 3650 и 3540 см^{-1} , которые соответствуют гидроксильным группам сильных кислот. Полоса 3740 см^{-1} имеет значительно большую амплитуду, чем у декатионированного цеолита. Эта полоса связана с некислотными силанольными группами. Две полосы при 3675 и 3600 см^{-1} соответствуют центрам, которые не взаимодействуют с пиридином и, по-видимому, либо не обладают кислотными свойствами, либо недоступны для больших молекул [122]. Исходя из этого можно заключить, что образование ультрастабильных цеолитов приводит к уменьшению общего числа кислотных центров за счет, главным образом, наиболее сильных из них.

Как и у аморфных алюмосиликатов, при нагреве цеолитных катализаторов выше 400°C уменьшается количество центров

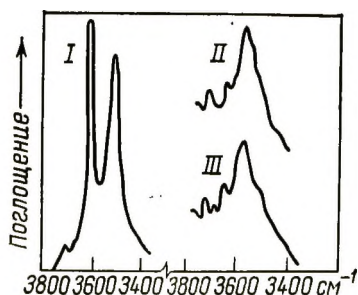


Рис. 3.6. ИК-спектры цеолитов HNaY:
I — декатионированный; II и III — ультрастабильные

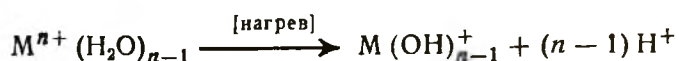
Бренстеда и возрастает число центров Льюиса [75]. При температуре выше 800°C остаются только центры Льюиса. Найдено, что суммарное число центров Бренстеда и удвоенное число центров Льюиса постоянны во всем указанном диапазоне температур [75]. Если конечная температура прокаливания не превышает 600°C, то при добавлении воды большинство кислотных центров Льюиса можно вновь превратить в центры Бренстеда [75]. Кроме того, Эберли [124] обнаружил, что кислотная сила центров Льюиса, полученных при прокаливании, выше, чем у центров Бренстеда.

Другим фактором, влияющим на общую кислотность цеолитов, является соотношение оксидов алюминия и кремния [75, 125—130]. Найдено, что кислотная сила фожазитов возрастает при уменьшении числа атомов алюминия [131]. Соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ можно варьировать в широких пределах, меняя состав исходной смеси или удаляя алюминий из отвержденного цеолита [132—135]. Установлено, что у цеолитов типа X сила и количество кислотных центров меньше, чем у типа Y [136]. На первый взгляд это кажется удивительным, так как цеолиты типа X имеют более высокую обменную способность (благодаря большему содержанию оксида алюминия) и, следовательно, имеют больше протонов, теоретически способных находиться на поверхности. В работе [136] показано, что dealюминизация цеолита типа Y на 33% путем обработки этилендиаминтетрауксусной кислотой не влияет на активность катализатора при крекинге изооктана. Активность уменьшалась только при извлечении большего количества алюминия. Так как только очень сильные кислотные центры активны в указанной реакции, авторы заключили, что удаление 33% алюминия не затрагивает такие центры. Это представляется невероятным, потому что в цеолите отсутствуют какие-либо особенности расположения различных атомов алюминия. В действительности все это может означать, что экстракция этилендиаминтетрауксусной кислотой обусловлена локальной кислотностью различных атомов алюминия [136—138], а последняя, в свою очередь, — факторами, которые пока еще не полностью изучены, но, по-видимому, связаны с гетерогенностью кристалла цеолита.

Для цеолита ZSM-5 наблюдается линейная взаимосвязь между каталитической активностью в реакции крекинга гексана и содержанием алюминия в интервале от 10 до 10000 млн⁻¹ [139, 140]. С другой стороны, у фожазитов существует максимум силы кислотных центров и каталитической активности при Si/Al в интервале от 4 до 8 [141, 142]. Следовательно, максимум кислотности определяется структурой цеолита и окружением атомов алюминия в кристаллической решетке.

Как у аморфных, так и у кристаллических алюмосиликатов имеется, как правило, такое соотношение Si/Al, при котором кислотность оптимальна. Основной причиной этого, особенно в случае регулярной структуры цеолитов, могут быть изменения в кристаллической гомогенности (см. разд. 3.2), но это пока еще не выяснено окончательно.

Модификация цеолитов посредством ионного обмена. Общий способ приготовления цеолитов, обладающих каталитической активностью, заключается в обмене ионов натрия на двух- или трехвалентные катионы и нагревании полученного материала до температуры $>300^\circ\text{C}$. Такой метод позволяет ввести в цеолиты почти все ионы периодической системы [143]. Активность таких замененных цеолитов первоначально объясняли взаимодействием электростатических полей вблизи катионов с образованием карбокатионов путем поляризации связи C—H реагирующей молекулы [144]. Эта гипотеза теперь полностью отвергнута, и в настоящее время считают, что поливалентные катионные формы цеолитов образуют кислотные центры, идентичные тем, которые имеются в H-цеолитах [145]. Полагают, что образование подобных кислотных центров происходит благодаря расщеплению воды, связанной с поливалентными катионами [146]:



Общее число образующихся протонных центров зависит от стехиометрии обмена, способности катионов цеолита к обмену, степени обмена и структуры кристаллической решетки цеолита [147]. Активность образующихся центров обуславливает их способность к образованию карбокатионов органических молекул, поэтому активность катализатора зависит от числа соответствующих кислотных центров, присутствующих на поверхности. В ряде исследований было обнаружено постоянство энергии активации при проведении одной и той же реакции на цеолитах, различающихся степенью обмена, видом катиона и соотношением Si/Al [118, 148—151]. Это, в свою очередь, означает, что активные центры у всех изученных материалов идентичны, поэтому замена одного иона на другой сказывается лишь на стабильности катализатора и числе образующихся активных центров. Цеолиты, содержащие ионы редкоземельных элементов, обычно более стабильны по сравнению с другими [151, 152] и поэтому являются предпочтительными для промышленного применения. Наиболее предпочтительны ультрастабильные формы HY, которые не только стабильны, но и имеют высокую активность в каталитическом крекинге.

Для оценки катализатора наиболее важны три фактора, относящиеся к активным центрам: число центров в единице массы, соотношение числа центров Бренстеда и Льюиса и кислотная сила центров каждого типа. Теоретически число центров Бренстеда связано с числом атомов алюминия в цеолите, но на практике имеется много факторов (степень кристалличности, уровень обмена, тип катиона), искажающих эту закономерность.

Соотношение числа центров Бренстеда и Льюиса зависит от условий предварительной обработки цеолита. Обычно нагрев катализатора до температуры $\approx 700^\circ\text{C}$ приводит к исчезновению центров Бренстеда при одновременном увеличении числа центров Льюиса. Эти превращения сопровождаются отщеплением воды и

если конечная температура не превышает указанной величины, то центры Бренстеда можно регенерировать путем добавления воды при низкой температуре. На практике это означает, что соотношения числа центров Бренстеда и Льюиса, так же как и все каталитические свойства, связанные с этим соотношением, зависят от условий проведения процесса в реакторе.

Кислотная сила активных центров катализатора зависит от отношения Si/Al, типа цеолита, типа катиона и условий предварительной обработки. Влияние этих факторов можно представить как сочетание двух эффектов: ближнего радиуса действия и дальнего радиуса действия [153]. Первый из них обусловлен ближайшими к атому алюминия носителями заряда. Они несомненно создают буферное противодействие, обусловленное ассоциированными катионами [154]. Поэтому вклад данного эффекта зависит от расстояния и числа катионов или гидроксидных групп, которые окружают алюминий [138, 155—158]. Эффект дальнего радиуса действия обусловлен взаимным влиянием всех атомов алюминия и плотностью их упаковки [127, 129, 131, 154, 159]. Когда содержание алюминия в структуре цеолита уменьшается, кислотная сила возрастает. Это подтверждается уменьшением волнового числа кислотных гидроксидов на ИК-спектрах [160]. В относительных единицах кислоты Льюиса более сильны, чем центры Бренстеда в цеолитах [76, 161, 162].

Большое число параметров, оказывающих влияние на катализаторы крекинга, существенно осложняет задачу их разработки для различных случаев применения. Оптимальный катализатор должен иметь высокую прочность, необходимый состав, кристаллическую структуру, микро- и макропористость. Все это может быть обеспечено путем ионного обмена и соответствующей термической обработки. Наряду с основной крекирующей функцией катализатору могут быть приданы некоторые дополнительные функции, способствующие регенерации или уменьшению отравления, как будет показано в следующем разделе.

3.5. ПРОМЫШЛЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА

Промышленные катализаторы крекинга предназначены для превращения тяжелого сырья сложного состава, содержащего высокомолекулярные нефтяные дистилляты, в продукты ароматического строения и углеводороды C_5 — C_{10} , пригодные для применения в качестве моторного топлива. Параллельно протекают нежелательные побочные реакции, сопровождающиеся образованием газов и отложением кокса на катализаторе. Поэтому важнейшими характеристиками промышленного катализатора являются высокая селективность образования фракции C_5 — C_{10} , низкий выход газа и кокса и высокий выход ароматических и изопарафиновых углеводородов.

Все катализаторы крекинга теряют активность из-за образования кокса на их поверхности. Коксообразование протекает очень

быстро, поэтому катализатор должен выводиться на регенерацию после сравнительно небольшого времени работы. В промышленных установках это обеспечивается путем циркуляции катализатора между реактором и регенератором. Чем быстрее деактивируется катализатор, тем выше должна быть скорость циркуляции. Высокая скорость циркуляции, в свою очередь, порождает проблемы, связанные с истиранием и, следовательно, потерями катализатора в виде пыли. Поэтому хороший катализатор должен иметь высокую стойкость к истиранию, так же как и высокую селективность и стабильность. Тем не менее даже самые лучшие катализаторы покрываются коксом в течение нескольких секунд или минут и нуждаются в регенерации. Регенерация осуществляется в присутствии воздуха и водяного пара при температуре более высокой, чем в условиях крекинга. В связи с этим катализатор должен иметь высокую термическую и гидротермическую стабильность.

Первыми промышленными катализаторами крекинга, примененными в больших масштабах, были синтетические аморфные алюмо- и магнийсиликаты [163]. В начале 1960-х годов было предложено вводить цеолиты [164—166] с ионами редкоземельных элементов, замещающими катион натрия, в аморфную матрицу для повышения активности и селективности. Такие катализаторы имели значительно более высокую активность, лучшую селективность по целевому продукту (бензину) и гидротермическую стабильность, чем аморфные. Промышленный катализатор этого типа содержит от 10 до 20% (масс.) цеолита в устойчивой к истиранию алюмосиликатной матрице, составляющей основную массу катализатора. Матрица имеет развитую систему пор, которые обеспечивают доступ к активным центрам цеолита, находящимся внутри частиц. По отношению к крекируемому сырью матрица практически полностью инертна; активность промышленных цеолитсодержащих катализаторов обусловлена исключительно наличием цеолита [167].

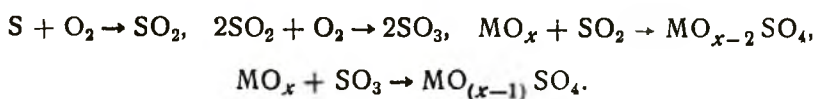
Влияние цеолита на выход и селективность катализаторов крекинга рассмотрено в работе [172]. Отмечено, что увеличение количества цеолита в катализаторе приводит к повышению выхода бензина и легкого масла, содержащего соединения циклического строения, тогда как коксо- и газообразование уменьшаются при любой конверсии. Одновременно возрастает содержание ароматических соединений и октановое число бензиновой фракции.

Промышленные катализаторы не только осуществляют собственно крекинг, но и выполняют некоторые дополнительные функции. Так как отлагающийся на катализаторе кокс удаляют выжиганием в регенераторе, а потребность реактора в тепле покрывают за счет горячего катализатора, поступающего из регенератора, то желательно накапливать на катализаторе такое количество кокса, которого было бы достаточно для полного обеспечения процесса теплом. Кроме того, при выжигании кокса желательно получать CO_2 , а не CO , так как при этом выделяется больше

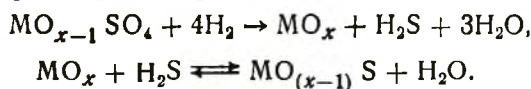
тепла и исключается необходимость последующего доокисления дымовых газов для обезвреживания их от СО. Поэтому в катализатор вводят небольшие количества благородных металлов для придания ему способности конвертировать СО в СО₂ на стадии регенерации [176—178]. Это, в свою очередь, приводит к возрастанию температуры в регенераторе и повышает требования к термической стабильности катализатора.

При переработке сырья, содержащего сернистые и азотистые соединения, образуются SO_x и NO_x, которые осложняют проведение процесса. Проблемы, связанные с серой, решают с помощью соответствующей предварительной подготовки сырья или путем придания дополнительных функций катализатору крекинга. Если в его состав ввести щелочной металл [179], то последний будет связывать SO_x в регенераторе, а в реакторе сернистые соединения будут выделяться только в виде H₂S, который можно легко извлечь из легких газообразных продуктов, выводимых из реактора [180]. Эти процессы описываются следующей схемой реакций.

Связывание серы в регенераторе



Выделение серы в реакторе



Выделение серы при отпаривании



Извлечение NO_x представляет более сложную задачу. Количество таких соединений колеблется от 50 до 820 г на 1 м³ типичного сырья и может привести к серьезному загрязнению окружающей среды [181].

При крекинге тяжелого сырья существуют также проблемы, обусловленные наличием в нем тяжелых металлов: Ni, V, Fe, что ведет к быстрому образованию отложений на внешней поверхности катализатора [182]. Эти отложения интенсифицируют образование кокса и легких газов, за счет чего снижается выход целевого продукта — бензина. Регенерация внешней поверхности частиц за счет истирания позволяет удалить отложения металлов, но ведет к большим потерям и удорожанию катализатора. Более экономичным методом является увеличение содержания цеолита в катализаторе, так как цеолиты устойчивее к отравлению металлами, чем аморфные алюмосиликаты. Наряду с этим можно также предварительно извлечь из сырья тяжелые металлы. Хотя это и дорогой процесс, но он себя окупает. Недавно было предложено новое решение этой задачи, заключающееся в добавлении агентов, пассивирующих металлы. Пассивирующие агенты представляют собой металлоорганические комплексы сурьмы, висмута, фос-

фора, олова и других элементов [183—189]. Такие добавки вводят непосредственно в сырье. Хотя механизм действия пассивирующих агентов неясен, они несомненно подавляют каталитическую активность отлагающихся металлов.

Получение. Большинство промышленных катализаторов крекинга содержат синтетический фожазит, который является каталитически активной частью материала, и аморфную матрицу, менее важную в каталитическом отношении, но обеспечивающую геометрическую форму и прочность катализатора [167]. Получение такого катализатора включает следующие операции: синтез цеолита, ионный обмен в цеолите, активацию цеолита, синтез матричного геля, объединение цеолита и матричного геля, промывку и обмен влажного катализатора, сушку и прокаливание катализатора.

Получение цеолитов было рассмотрено выше в разделах 3.2—3.4. Промышленные катализаторы обычно подвергаются ионному обмену со смесями ионов редкоземельных металлов, ионами аммония, магния либо со смесями последних.

Матрицы различных катализаторов отличаются соотношением Si/Al, остаточным количеством натрия, пористостью и прочностью. В матрице промышленного катализатора содержится от 10 до 25% (масс.) цеолита. Она может быть получена из алюмосиликата, алюмогеля, глины или смеси глины с гелем [172]. Алюмосиликатный гель получают нейтрализацией раствора силиката натрия серной кислотой с выделением гидрогеля кремния, который, взаимодействуя с ионами алюминия, образует желаемую алюмосиликатную композицию. Важными характеристиками конечного материала являются прочность и распределение пор по размерам. Матрица с большим количеством мелких пор обладает низкой гидротермальной стабильностью и теряет пористость во время работы. Это прекращает доступ сырья к частицам цеолита, находящимся внутри матрицы, и, следовательно, снижает активность катализатора. При синтезе алюмосиликатной матрицы конечная структура пор может регулироваться в небольших пределах на стадии нейтрализации и при добавлении ионов алюминия [7, 190—193]. В работе [194] сообщается о получении магнийсиликатных матриц, но практического применения они пока не имеют.

Другие матрицы получают из природных глин. При обработке каолина, галлуазита или бентонита серной кислотой из кристаллической решетки удаляется алюминий, а остаток представляет собой выщелаченную глину, обогащенную кремнием [168—171]. Последнюю обрабатывают силикатом натрия в щелочной среде, а затем подвергают ионному обмену с ионами редкоземельных металлов или ионами магния и смешивают с алюминиевой глиной, обработанной кислотой [172]. Один из типов катализатора крекинга готовят из каолина путем частичного превращения его в соединение, подобное цеолиту типа Y, тогда как оставшийся каолин выполняет роль матрицы [173—175]. Такие катализаторы на основе глин содержат много макропор и поэтому хороши для кре-

кинга тяжелого сырья, содержащего молекулы больших размеров, у которых реакции в маленьких порах катализатора лимитируются диффузией.

Размеры частиц катализатора обычно находятся в интервале 40—150 мкм, тогда как величина кристалла цеолита составляет 3 мкм. Катализатор микросферической формы используется в реакторах с псевдооживленным слоем или с восходящим потоком. Микросферическая форма образуется при распылительной сушке геля из жидкого стекла, содержащего цеолит, или из золя, который желатинируется во время сушки. Во всех случаях легко получают микросферические частицы желаемых размеров [172, 195]

Встречающиеся обычно разновидности матриц не оказывают заметного влияния на состав продуктов крекинга. Исключением являются магнийсиликатные матрицы, которые повышают селективность образования бензина и увеличивают выход легких масел [196] В основном роль матрицы заключается в фиксировании кристаллов цеолита, уменьшении потерь катализатора при истирании, обеспечении условий псевдооживления за счет придания частицам необходимого размера и формы, а также в поглощении каталитических ядов, присутствующих в сырье.

Физические и химические свойства. Удельная поверхность цеолита у свежеприготовленного катализатора крекинга составляет 550—650 м²/г, тогда как для матрицы этот параметр сильно зависит от типа катализатора и изменяется от 40 до 350 м²/г. Обычно стремятся использовать матрицы с низкой удельной поверхностью, поскольку такие катализаторы имеют пониженную селективность коксообразования и устойчивы против отравления металлами.

Объем пор катализатора определяется главным образом характеристиками матрицы и, в частности, ее удельной поверхностью. Как правило, при одной и той же удельной поверхности большему объему пор соответствует их больший средний диаметр. Катализаторы с крупными порами легче регенерировать; они более пригодны для переработки тяжелого сырья, так как имеют повышенную гидротермическую стабильность при эксплуатации. Промышленные катализаторы с удельной поверхностью от 100 до 400 м²/г имеют объем пор 0,20—0,50 см³/г и средний диаметр пор 5,0—8,0 нм [198].

У равновесных катализаторов после достаточно длительного времени работы разница в характеристиках сглаживается [198]. Сохраняются различия по удельной поверхности, тогда как объем пор (и их диаметр) изменяется менее заметно, как показано в табл. 3.4.

Существенное уменьшение удельной поверхности является результатом гидротермического воздействия на стадии регенерации. При температуре в регенераторе 700 °С и парциальном давлении водяного пара 26 кПа очень быстро деактивируется примерно 20% цеолита и 50% матрицы. Впоследствии деактивация протекает со

ТАБЛИЦА 3.4. Влияние длительности работы на структурные характеристики катализаторов крекинга

Показатель	Свежий катализатор		Равновесный катализатор	
	малая поверхность	большая поверхность	малая поверхность	большая поверхность
Удельная поверхность, м ² /г	100	300	56	110
Объем пор, 10 ⁻³ м ³ /кг	0,25	0,42	0,27	0,37

скоростью равной 0,5% активности в сутки, поэтому длительность существования катализатора достаточно велика [199]. Скорость отравления значительно возрастает, если в сырье присутствуют металлические яды.

Механическая прочность катализатора, и в особенности его сопротивляемость истиранию должны быть согласованы со стоимостью вырабатываемой продукции, желательным временем существования катализатора и необходимостью обновления внешней поверхности со скоростью, соответствующей содержанию металлических ядов. Металлические яды концентрируются на поверхности катализатора, поэтому некоторое абразивное истирание поверхности не является совершенно нежелательным. Равновесные катализаторы имеют примерно одинаковое абразивное сопротивление, несмотря на различия свойств свежих катализаторов. На абразивное сопротивление влияют такие факторы, как содержание цеолита, плотность и объем пор, поэтому их можно использовать для подбора нужной скорости абразивного износа частиц.

Распределение частиц по размерам при псевдооживлении оказывает основное влияние на потери катализатора и поэтому должно учитываться при его приготовлении. Хотя указанное распределение сильно зависит от конструкции, условий работы реактора и эффективности сепаратора, обычно частицы менее 20 мкм быстро уносятся из системы, а частицы диаметром 20—40 мкм удается вернуть лишь частично. Тем не менее загрузка некоторого количества таких частиц необходима для обеспечения спокойного устойчивого псевдооживления. В реальных условиях проведения процесса трудно обеспечить одновременно желательное распределение размеров частиц и активность катализатора. Вследствие этого при использовании равновесных катализаторов возможен нежелательный эффект, заключающийся в том, что иногда большие добавки свежего катализатора приводят к возникновению в реакторе условий, нарушающих нормальную эксплуатацию.

Эксплуатационные характеристики. Обычно активность промышленных катализаторов крекинга повышается при увеличении содержания цеолита. Большое влияние на селективность оказы-

вают методы активации катализатора и приготовления матрицы. Например, цеолиты типа Y после протонирования или обмена с рением образуют бензины типа октана, а после обмена с лантаном дают больше олефинов и ароматических продуктов [200—202]. Исследования [203] влияния катиона в цеолите типа Y на селективность изомеризации, диспропорционирования, крекинга и отношение парафинов к олефинам при крекинге алканов показали, что основными факторами, влияющими на селективность, являются распределение кислотной силы, соотношение числа центров Бренстеда и Льюиса и геометрические факторы, относящиеся к структуре цеолита [204]. Этими факторами можно управлять в процессе активации, изменяя соотношение Si/Al и тип цеолита.

При крекинге тяжелого сырья имеют важное значение не только рассмотренные выше вопросы, относящиеся к селективности, но и проблемы, связанные с отравлением катализатора металлическими ядами. Последние присутствуют в тяжелых фракциях в виде металлоорганических соединений, которые при крекинге распадаются, а металлы отлагаются на поверхности катализатора. Влияние никеля, ванадия и железа — основных металлических компонентов газойлевых фракций — проявляется в увеличении выхода кокса и газообразных продуктов, при соответствующем снижении выхода бензина. Активность указанных металлов убывает в ряду Ni, V, Fe. Рассматриваемое явление было обнаружено еще до появления цеолитных катализаторов и вовлечения в переработку тяжелого сырья [205—210]. Цеолитные катализаторы имеют лучшую сопротивляемость против отравления металлами, чем аморфные алюмосиликаты [207—214]. Зависимость интенсивности нежелательных побочных реакций от количества металла на катализаторе нелинейна [212] показатель степени равен 0,5 [215]. Синергический эффект между различными металлами отсутствует. Это, по-видимому, обусловлено тем, что каждый металл проявляет себя индивидуально. Например, никель не подавляет крекирующую активность, а катализирует неселективный крекинг сырья до легких продуктов, кокса и водорода. Влияние ванадия становится заметным лишь при больших концентрациях (1,5—2,0%) [215]. Однако при гидротермической обработке в регенераторе ванадий мигрирует к цеолиту и нарушает его кристаллическую структуру, в результате чего существенно снижается активность катализатора. Уменьшение активности может происходить также вследствие спекания металлизированной поверхности катализатора [208].

Устойчивость цеолитных катализаторов к отравлению металлами проще обеспечить подбором надлежащих условий эксплуатации, чем путем создания катализаторов, устойчивых к отравлению. Цеолитные катализаторы обычно работают при меньшем времени контакта, чем аморфные. Полагают, что при этом образуется меньше сульфидов металлов, способствующих протеканию нежелательных вторичных реакций [208, 216, 217]. В любом случае металлы оказывают отрицательное воздействие при каталитичес-

ком крекинге, поэтому можно наметить следующие пути решения связанных с ними проблем: деметаллизация сырья, смешение со специальными каталитическими компонентами, подавление активности металлов на катализаторе. Последний способ на практике оказался наиболее выгодным. Для подавления активности металлов применяют пассивирующие агенты, содержащие сурьму [183—188, 218—221], висмут [187] и олово [189]. Эти добавки периодически или непрерывно вводят в сырье и получают очень хорошие результаты, но при малой продолжительности работы катализатора. Возможны также и другие методы удаления металлов, например, путем введения в сырье хлорсодержащих соединений. При этом образуются летучие хлориды металлов, однако возникают проблемы, связанные с коррозией и некоторые другие технологические осложнения [222].

3.6. СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ АМОРФНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ И ЦЕОЛИТОВ

В настоящее время алюмосиликаты находят самое широкое применение в каталитическом крекинге. Применение различных катализаторов, состоящих из цеолитов типа X и Y, подвергнутых соответствующему ионному обмену, и аморфных алюмосиликатов позволяет осуществлять эффективный крекинг углеводородов. Важнейшим достоинством цеолитов является их очень высокая активность и селективность образования бензиновых продуктов с большим октановым числом. При этом необходимо разобраться в причинах столь резких различий в активности и селективности аморфных алюмосиликатов и цеолитов. В качестве объяснения было высказано предположение о неодинаковой природе кислотных центров на цеолитах и аморфных алюмосиликатах. Эта концепция была тщательно исследована в работе [197].

Установлено, что энергия активации крекинга различных парафинов практически одинакова как для аморфных алюмосиликатов, так и для цеолитов. Это убедительно доказывает идентичность активных центров на обоих материалах и тождественный механизм процесса крекинга. Исходя из этого, было сделано допущение о решающей роли количества активных центров, благодаря чему крекинг *n*-гексадекана на цеолите REX идет в 17 раз быстрее, чем на аморфном алюмосиликате [223]; цеолит REY [224] в 10 раз активнее при крекинге газойля; изомеризация ксилолов идет в 40 раз быстрее на цеолите LaHY [225]. При исследовании кислотных центров титрованием *n*-бутиламиноном обнаружено, что их количество на цеолите HY всего лишь в пять раз больше, чем на аморфном алюмосиликате [226]. Аналогичные результаты, полученные и для других цеолитов, показывают, что разница в количестве активных центров не может объяснить наблюдаемых расхождений в активности. Необходимо также отметить, что при титровании *n*-бутиламиноном определяется общее число активных центров (Бренстеда и Льюиса) на цеолите независимо от их кис-

лотной силы. В то же время хорошо известно, что кислотная сила указанных центров сильно различается [3]. Кроме того, точно установлено, что не все кислотные центры принимают участие в каждой реакции, катализируемой данным катализатором. Было найдено, что соотношение активностей цеолитов и аморфных катализаторов зависит от типа проводимой модельной реакции (крекинг-*n*-гексадекана, газойля, кумола, изомеризация ксилола и др.). Несомненно разница в скоростях указанных реакций на рассматриваемых катализаторах не может быть объяснена только различной суммарной концентрацией активных центров.

Было предположено, что концентрация реагентов в окрестности активных центров различна для аморфных алюмосиликатов и цеолитов, так как адсорбционная способность последних значительно больше. Экспериментально подтверждено, что при температуре каталитического крекинга концентрация углеводородов в порах цеолита в 50 раз выше, чем в порах алюмосиликата [227]. Это обстоятельство, вместе с разницей в концентрации центров, могут быть достаточными для объяснения различий в активности, хотя бы в качественном отношении. Однако существуют трудности, связанные с проникновением очень больших молекул в поры цеолита. В этих случаях цеолитные катализаторы также более активны, чем аморфные, хотя внутренняя концентрация и доступность центров, постулированные выше для цеолитов, не должны оказывать никакого влияния [228]. Это может свидетельствовать в пользу гипотезы электростатического поля, которая предполагает, что присутствие электростатических полей в порах цеолитов ослабляет связи и тем самым увеличивает скорость крекинга [144].

Более важными, чем различия в активности, являются отличия в селективности. При крекинге *n*-гексадекана было установлено [223], что цеолиты имеют большую селективность в отношении бензиновых продуктов средней молекулярной массы. Именно это свойство цеолитов делает их предпочтительными для использования в промышленных условиях. Рассматривая отношение констант скоростей переноса водорода и крекинга, автор [223] определил, что это отношение для цеолитов имеет большую величину, чем для аморфных алюмосиликатов. Благодаря этому происходит стабилизация первичных продуктов на цеолитных катализаторах. В общем виде предложенная им схема процесса состоит в следующем. Алюмосиликаты, которые слабо катализируют перенос водорода, способствуют превращениям первичных продуктов крекинга с образованием низкомолекулярных соединений и углерода. На цеолитах перераспределение водорода происходит очень легко, вследствие чего продукты обогащаются олефинами, реакция обрывается на стадии образования первичных продуктов и выход углерода уменьшается. Высокая скорость реакции переноса водорода на цеолитах обусловлена их регулярной структурой, благодаря которой активные центры образуют определенные геометрические конфигурации, концентрируясь вблизи друг друга. В результате этого

облегчается протекание бимолекулярных реакций переноса водорода [229].

Другой причиной, обуславливающей разницу селективностей, является различие в распределении силы кислотных центров. Например, у алюмосиликата большинство активных центров соответствует $H_0 < -8$ и изредка достигает величины -12 , тогда как у цеолитов этот параметр находится между -8 и -4 [167]. В работе [72] было рассмотрено влияние кислотной силы на селективность крекинга газойля. Установлено, что сильные кислотные центры способствуют образованию кокса и легких газов, тогда как центры промежуточной силы ускоряют реакции перераспределения водорода, приводящие к получению целевых продуктов. Это подтверждается данными по деалюминированию цеолитов, в результате чего уменьшается число слабых кислотных центров и образуются центры с промежуточной кислотной силой [231, 232]. Изменение селективности в направлении образования желательных продуктов подтверждает гипотезу о том, что центры со средней силой способствуют образованию целевых продуктов [233]. Таким образом, приведенные данные, безусловно, свидетельствуют о наличии соответствия между кислотной силой активных центров и их способностью осуществлять те или иные реакции.

Между цеолитами и алюмосиликатами имеется еще одно различие, заключающееся в том, что кристаллическая структура цеолита способствует образованию в нем пор правильной конфигурации, невозможной для аморфных материалов. Например, у цеолитов типа X и Y диаметр пор одинаков и равен $\approx 0,9$ нм. Эта регулярная пористая структура является фактором, влияние которого на активность и селективность необходимо обязательно учитывать при сопоставлении цеолитов с аморфными алюмосиликатами. Многие авторы сообщают о влиянии формы и размера пор на каталитические реакции, выделяя два различных явления. Первое — это обычный ситовой эффект, обусловленный размером пор. Второе заключается в пространственном распределении активности кислотных центров внутри пор и крупных полостей цеолитов.

Ситовой эффект демонстрирует пример использования цеолита с порами размером 0,5 нм в качестве катализатора крекинга [234]. Этот цеолит способен крекировать парафины нормального строения и непригоден для изопарафинов, так как размеры молекул последних больше 0,5 нм и поэтому они не проникают в поры такого катализатора. На цеолитах с более крупными порами (например, типа X и Y), так же как и на алюмосиликатах, парафины обоих типов крекируются достаточно легко. О такой же избирательности, обусловленной размером пор у H-морденита, имеющего в каналах различные большие ионы, сообщается в работе [235]. К примеру, бариевый H-морденит способен крекировать нормальные и монометилпарафины, селективно извлекая их из смеси с полиметилпарафинами. Поэтому для молекул, которые так велики, что не могут проникнуть в поры цеолита, остаются доступными только те активные центры, которые расположены на внеш-

ней поверхности кристаллов. Такие центры вносят очень небольшой вклад в общую кислотность катализатора. При более детальном рассмотрении этого явления становится ясно, что существуют промежуточные ситуации между неограниченным доступом и полностью ограниченным. В таких случаях важное влияние на селективность катализатора начинает оказывать обратная диффузия, обусловленная ограничениями, возникающими при протекании вторичных реакций в каналах, и эвакуацией образующихся при этом продуктов. Например, было показано, что при крекинге *n*-гексана на алюмосиликатах и на цеолите типа фожазита энергия активации одинакова [148, 236]. Однако в случае применения цеолита с мелкими порами энергия активации уменьшается вдвое [243].

При крекинге газойля установлено [237], что вследствие больших размеров реагирующих молекул первичные реакции идут на поверхности кристалла цеолита или на окружающей алюмосиликатной матрице промышленного катализатора. При этом только небольшая часть образующихся первичных продуктов может диффундировать внутрь кристаллической структуры, где протекают реакции перераспределения водорода. Этот вывод указывает направление, в котором следует искать исчерпывающее объяснение влияния молекулярно-ситового эффекта.

Преобладание в продуктах каталитического крекинга молекул бензина (C_5 — C_{10}), возможно, обусловлено тем, что углеродный атом, который наиболее легко образует карбениевый ион, находится в середине длинной цепи углеводорода, примерно на четвертой или пятой позиции, так как в этом случае требуется меньшая энергия ионизации, чем для углерода, расположенного вблизи конца цепи. Углеродные атомы, находящиеся дальше от конца цепи, требуют примерно такой же энергии ионизации, что и четвертый или пятый атомы. Если карбениевый ион возникает на четвертом или пятом углеродном атоме, то образуется олефин, содержащий 5 или 6 атомов углерода, что соответствует нижней границе длины молекул бензина. Последующее попадание олефинов с короткой цепью внутрь цеолита, очевидно, сопровождается множественными взаимодействиями с активными центрами и превращением олефина в разветвленное соединение или продукт ароматического строения, что весьма желательно для повышения октанового числа.

Зависимость селективности от пространственного распределения кислотных центров внутри цеолитов может оказывать влияние на образование продуктов реакции. Широко известно, что цеолит ZSM-5 позволяет получать ароматические соединения из метанола [238—242] или олефинов [243]. Так как реакции, участвующие в этих процессах, очевидно, не являются мономолекулярными, то распределение активных центров в порах ZSM-5 должно играть существенную роль в образовании ароматических углеводородов. Наряду с этим, вопреки обычным правилам алкилирования, на этом цеолите бензол алкилируется быстрее, чем толуол

[244, 245]. Это свидетельствует о влиянии ряда факторов на селективность. Первый из них обусловлен дистанционным удалением центров и их пространственным распределением, другой состоит в ограничении размера молекул продуктов, которые могут образоваться внутри каналов цеолита. Хорошим примером влияния поверхностных ограничений на продукты реакции является неудачная попытка диспропорционирования метилэтилбензола в триалкилбензол на H-мордените [246]. Очевидно, что дифенильные интермедиаты не могут образовываться внутри каналов морденита.

Крекинг *n*-гексана на HZSM-5 обеспечивает большие выходы этилена и ароматических углеводородов, чем на цеолитах HY, H-морденит, LaY [247]. К сожалению, уровень конверсии при этом был слишком велик, что ставит под сомнение это заключение. Когда сопоставили данные о селективности, полученные при небольшой конверсии гексана, то не обнаружили различий в образовании фракции, содержащей углеводороды C₅ и более тяжелые, для всех указанных катализаторов [247]. Этот пример иллюстрирует одну из проблем, часто встречающихся при проведении исследований в области катализа: заключения и выводы, сделанные на основе экспериментов при большой конверсии и длительном времени работы катализатора могут быть сильно искажены вследствие изменившихся свойств, деактивированного катализатора и протекания вторичных реакций. Истинная картина выявляется лишь при небольшой конверсии и использовании свежего катализатора.

Завершая обсуждение, отметим, что сопоставление активности катализаторов можно проводить на основе зависимости скорости реакции *r* от основных параметров:

$$r = \Sigma f(k_0 [ac], [S]),$$

где k_0 — константа скорости; $[ac]$ — концентрация активных центров; $[S]$ — концентрация реагента вблизи активных центров.

Величина k_0 зависит от природы активных центров и деформаций, обусловленных стерическими эффектами. Концентрация активных центров определяется отношением Si/Al, степенью ионного обмена, типом обменивающегося катиона и способом предварительной обработки катализатора, т. е. всеми факторами, которые влияют на количество и кислотную силу активных центров. Концентрация реагента вблизи активного центра обусловлена размером пор, адсорбционными явлениями и концентрацией реагента в ядре потока газовой фазы. Суммирование должно проводиться по всем типам центров и присутствующих в системе молекул.

Наблюдается растущая тенденция сравнивать различные факторы, влияющие на активность и селективность катализаторов крекинга по отдельности. Это является результатом заблуждения исследователей относительно того, что не существует какого-либо одного простого эффекта, определяющего все наблюдаемые превращения, а также различия между алюмосиликатными и цеолитными катализаторами [248—251]. Теперь ясно, что молекулы исходного сырья могут реагировать на различных центрах, образуя на каждом из них различные продукты. Так, путем изменения

распределения кислотной силы на катализаторе и соотношения количества центров Бренстеда и Льюиса можно в широких пределах варьировать селективность продуктов, образующихся из одного и того же сырья. Такие факторы, как степень обмена, соотношение Si/Al, размер пор, структура, предварительная обработка и другие, также оказывают существенное влияние и приводят к распределению продуктов, сильно отличающемуся при различных катализаторах, не изменяя кинетики процесса. Зная характер влияния отдельных факторов на каталитический крекинг, можно обеспечить требуемую конверсию, варьируя условия на стадиях синтеза, активации катализатора и ионного обмена.

4

ОТРАВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА И СЕЛЕКТИВНОСТЬ

4.1. ПРИЧИНЫ И КИНЕТИКА ОТРАВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Многим катализаторам в процессе эксплуатации свойственна потеря активности [1, 2]. Многочисленные попытки уменьшить эту потерю оказались успешными, в результате чего в целом ряде процессов промышленные катализаторы могут использоваться в течение месяцев или даже лет без замены. Иначе обстоит дело в случае каталитического крекинга. Приведенные в предыдущей главе материалы свидетельствуют о быстром снижении активности катализатора в ходе процесса, причем существует обратная зависимость между его активностью и скоростью отравления. Вследствие этого первые образцы низкоактивных катализаторов на основе природных глин могли работать в течение нескольких минут, тогда как время работы новейших высокоактивных цеолитных катализаторов исчисляется секундами. Поэтому изучение причин и кинетики отравления является основой как для совершенствования катализаторов, так и для углубления знаний о сущности каталитического крекинга.

Причины отравления катализаторов. Деактивация катализатора может быть обусловлена физическими или химическими явлениями. Физическая деактивация происходит в результате спекания, закупорки пор, потери удельной поверхности и др. Промышленные катализаторы обычно вполне устойчивы к таким воздействиям, поэтому процесс каталитического крекинга может осуществляться в течение многих недель или месяцев. Для удобства дальнейшего изложения причины химической деактивации катализаторов крекинга целесообразно сгруппировать следующим образом.

Ингибирование, обусловленное адсорбцией присутствующих в сырье катализаторных ядов. В этом случае деактивация пол-

ностью обратима. При подаче очищенного сырья устанавливается постоянный, но несколько пониженный уровень активности катализатора. Этот вид отравления можно предотвратить путем очистки сырья от содержащихся в нем ядов [3].

Отравление примесями, обусловленное их необратимой адсорбцией. Оно ведет к полной потере активности и зависит от соотношения катализатор: реагент. Примером может служить отравление металлами, содержащимися в сырье. Его трудно устранить даже путем применения очищенного сырья.

Самоотравление, обусловленное протеканием целевой реакции. Это основная причина деактивации катализатора при крекинге, которая привела к созданию современных промышленных реакционно-регенерационных систем. Самоотравление сопровождается отложением углеродистого материала на поверхности и в порах катализатора. Часто применяемый для его обозначения термин «кокс» является очень неопределенным, так как этот материал имеет соотношение Н : С приближающееся к 2, а его свойства зависят от вида катализатора, сырья, условий проведения процесса и способа отпарки. Многие авторы пытались разработать классификацию типов кокса, основанную на механизме его образования. Ниже приводится один из возможных вариантов классификации [4—7]:

1) кокс, полученный дегидрированием остаточных нелетучих фракций сырья;

2) кокс, полученный не каталитическим путем, а благодаря металлам, предварительно отлагающимся на поверхности катализатора из сырья;

3) кокс, остающийся в порах катализатора;

4) кокс, образующийся непосредственно в процессе каталитического крекинга.

Приведенная классификация не дает четкой характеристики разновидностей кокса, а позволяет получить лишь общее представление о них. Ниже приведен примерный выход каждого из типов в общей массе образующегося кокса:

Тип кокса	1	2	3	4
Выход, %	5	30	20	45

Отсюда видно, что основное количество кокса образуется не в ходе целевой реакции, а иными путями. Можно предположить, что накопление около 10% (масс.) кокса на катализаторе уже должно сказываться на его активности. В связи с этим возникают следующие вопросы: весь ли кокс в одинаковой степени участвует в деактивации катализатора? Чем именно обусловлена деактивация: закупоркой пор, покрытием поверхности или возрастанием диффузионного сопротивления пористой системы катализатора [8—11]?

Классический подход Уилера [12] предполагает влияние пористой структуры катализатора [13] как на активность, так и на селективность. Использование математического аппарата позволи-

ло определить влияние диффузионных сопротивлений на каталитические реакции, но он оказался неприемлемым для описания поведения катализаторов каталитического крекинга. Поэтому для данного случая были разработаны два других метода. Один базируется на непосредственном измерении количества кокса на катализаторе (КНК) [14—16], а другой — на времени проведения процесса (ВПП) [17, 18]. Такая трактовка оказалась наиболее удачной для реальных систем. Начнем с более простого метода, использующего отложение кокса в качестве меры активности катализатора.

Кинетические модели отравления, основанные на отложении кокса на катализаторе, привлекают, прежде всего, наглядностью связи между потерей активности и количеством отлагающегося деактивирующего агента. К сожалению, различия в происхождении кокса и разнообразие механизмов, по которым кокс деактивирует катализатор, делают математическое и экспериментальное моделирование в данном случае очень громоздким. Развивая этот подход к кинетическому описанию процесса отравления катализатора, Фромент [19] ввел существенные упрощения в сложную картину реального явления. Он обозначил a_A активность катализатора в основной реакции крекинга и a_C — активность коксообразования. Эти величины можно связать с количеством активных центров, на которых идут указанные реакции:

$$a_A = \left(\frac{C_t - C_{cl}}{C_t} \right)^{n_A} \quad (4.1) \quad a_C = \left(\frac{C_t - C_{cl}}{C_t} \right)^{n_C} \quad (4.2)$$

где C_t — общая концентрация активных центров, участвующих в процессе; C_{cl} — концентрация центров, потерявших активность в результате отравления.

Выражениями (4.1) и (4.2) невозможно пользоваться в практических расчетах, поэтому их заменяют какими-либо другими подходящими функциями, хорошо соответствующими экспериментальным данным. Например, функции (4.3) и (4.4) позволяют связать активность с концентрацией кокса на катализаторе (C_C);

$$a_A = \exp(-\alpha_A C_C), \quad (4.3) \quad a_C = \exp(-\alpha_C C_C). \quad (4.4)$$

Выражения для скорости реакций в этом случае имеют следующий вид:

$$\frac{dC_X}{dt} = r_X^0 a_A \quad (4.5) \quad \frac{dC_C}{dt} = r_C^0 a_C, \quad (4.6)$$

где C_X — доля превращенного сырья; t — время работы; $r_{X,C}^0$ — скорости соответствующих реакций при отсутствии коксообразования.

Введя уравнения (4.3) и (4.4) в (4.5) и (4.6), и интегрируя, получим:

$$C_X = \frac{1}{\alpha_A} \ln(1 + \alpha_A r_X^0 t), \quad (4.7) \quad C_C = \frac{1}{\alpha_C} \ln(1 + \alpha_C r_C^0 t). \quad (4.8)$$

Выражения (4.7) и (4.8) весьма далеки от ожидавшихся первоначально для данной модели механизма влияния кокса на ак-

тивность катализатора. Они могут быть использованы для обработки экспериментальных данных и вычисления $\alpha_A, \alpha_C, r_X^0, r_C^0$ и, следовательно, для описания профиля коксоотложения и активности катализатора. К сожалению, сложная природа кокса не позволяет интерпретировать отравление катализатора. Кроме того, измерение величины коксоотложения очень длительное и сопряжено с большой экспериментальной ошибкой, что делает модели КНК непригодными для практического использования. Этот вывод был подтвержден при крекинге кумола [22], дегидрировании метилциклогексана на $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ и при крекинге газойля [24]. Тем не менее методы Фроента используют для описания профиля коксообразования [16].

Модели отравления, основанные на времени проведения процесса. Трудности, описанные в предыдущем разделе, привели к разработке более приемлемых зависимостей, связывающих активность катализатора с временем проведения процесса. В простейшем варианте такой модели исходят из предпосылки, что активность катализатора зависит от времени t линейно [25]:

$$a = a_0 - At. \quad (4.9)$$

Дифференциальная форма этого уравнения:

$$- da/dt = A. \quad (4.10)$$

В этом случае, как следует из уравнения (4.10), предполагается нулевой порядок по активности. В более сложных моделях используют первый порядок [26—28]:

$$- da/dt = Aa, \quad (4.11) \quad a = a_0 \exp(-At), \quad (4.12)$$

второй порядок [29, 30]:

$$- da/dt = Aa^2, \quad (4.13) \quad 1/a = 1/a_0 + At \quad (4.14)$$

и другие более сложные зависимости [31, 32]:

$$- da/dt = BA^{1/2} a^{(B+1)/B} \quad (4.15)$$

$$\left(\frac{1}{a}\right)^{1/B} = \text{const}_1 + \text{const}_2(t). \quad (4.16)$$

Все эти уравнения успешно применяются в соответствующих случаях. В частности, экспоненциальная форма (4.12) позволила разработать модели каталитического крекинга, отличающиеся математической простотой и изяществом [18].

Приведенные выше функции обобщены в теории ВПП [23], которая постулирует непосредственную связь активности катализатора с концентрацией активных центров на его поверхности (C_s) в форме:

$$-\frac{dC_s}{dt} = k_{0d} + k_{1d} C_s + k_{2d} C_s^2 + \dots + k_{md}' C_s^m \quad (4.17)$$

При этом предполагается, что реакции отравления, обусловленные различными причинами, идут параллельно и вклад каждой из них учитывается отдельным членом уравнения (4.17). Недостаток та-

кого подхода состоит в том, что здесь не учитывается зависимость отравления от концентраций реагентов или продуктов реакции. Очевидно, на практике этого не происходит, за исключением случая, когда реагенты и продукты деактивируют катализатор в равной степени и оба процесса (конверсия сырья и отравление катализатора) имеют первый кинетический порядок [34, 35]. Тем не менее даже во многих более сложных случаях [34] функция ВПП, получаемая на основе уравнения (4.17), очень хорошо описывает наблюдаемые результаты. Причины этого заключаются в том, что, во-первых, на практике и реагенты и продукты вносят значительный вклад в коксообразование и, во-вторых, уравнение (4.17) можно сильно упростить. Обозначим долю центров, сохранивших активность, как $\theta = C_s/C_{s0}$ и введем этот параметр в уравнение (4.17):

$$-\frac{d\theta}{dt} = k_{0d} + k_{1d}\theta + k_{2d}\theta^2 + \dots + k_{md}\theta^m, \quad (4.18)$$

где $k_{md} = k'_{md} C_{s0}^{m-1}$

Полученное уравнение (4.18) можно заменить более простым:

$$-d\theta/dt = k_d \theta^m, \quad (4.19)$$

если в показатель степени m включить все неинтегрируемые величины [33]. С помощью уравнения (4.19) хорошо обобщаются экспериментальные данные, описываемые всеми приведенными выше уравнениями (4.9)—(4.16), поэтому оно открывает широкие возможности для математического анализа процесса отравления катализатора.

Интегрируя (4.19), получаем:

$$\theta = \left(\frac{1}{1 + Gt} \right)^N \quad m \neq 1, \quad (4.20)$$

где $G = (m-1)k_d t$; $N = 1/(m-1)$.

Уравнение (4.20) было успешно применено для большого числа реакций крекинга и дегидрирования [36—41]. С его помощью удалось выяснить ряд непонятных ранее вопросов, касающихся отравления катализатора, в частности, динамику изменения селективности на быстро отравляющихся катализаторах.

4.2. СЕЛЕКТИВНОСТЬ ЧАСТИЧНО ДЕАКТИВИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Динамика изменения селективности быстро деактивирующегося катализатора недостаточно ясна. Из-за этого возникало много недоумений. Для более полного понимания проблемы необходимо четко представлять два основных момента: во-первых, наблюдаемая селективность при данной конверсии зависит от типа реактора и, во-вторых, в реакторах с неподвижным слоем катализатора наблюдаемая конверсия зависит от объемной скорости и соотношения количеств катализатора и сырья [1, 42—44]. Эти замеча-

ния справедливы независимо от того, селективно или нет по отношению к центрам, ответственным за протекание реакций каталитического крекинга, происходит отравление катализатора.

Селективность в экспериментальных реакторах с неподвижным слоем катализатора. Превращения, происходящие при неселективном отравлении в реакторах с неподвижным слоем катализатора, описаны с использованием моделей ВПП применительно к крекингу газойля [45, 46]. Детально рассмотрена [47] динамика изменения селективности образования первичных и вторичных, стабильных и нестабильных продуктов. Здесь же мы обсудим этот вопрос на примере простого механизма $A \rightarrow B \rightarrow C$ для случая, когда реакция протекает в неподвижном слое деактивирующегося катализатора.

Если отравление катализатора протекает медленно по сравнению со скоростью основной реакции, то каждая порция сырья проходит через слой катализатора, имеющий примерно одинаковую активность. При этом происходит конверсия сырья на определенную глубину. Последующие порции сырья будут конвертироваться в меньшей степени, так как они движутся через все более и более деактивированный катализатор. Для первой стадии рассматриваемого механизма $A \rightarrow B$ можно записать (для любой порции сырья):

$$d C_A / d \tau = k' C_S C_A, \quad (4.21)$$

$$C_A / C_{A0} = 1 - X_A = \exp(-k' C_S \tau), \quad (4.22)$$

где τ — время контакта; C_S — концентрация активных центров, контактирующих с порцией сырья.

Уравнение (4.22) соответствует мгновенному значению количества непрореагировавшего сырья. Для получения усредненной степени конверсии сырья необходимо усреднить данные для всего сырья, проходящего через катализатор за время t_f :

$$\bar{X}_A = \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} X_A dt. \quad (4.23)$$

Используя (4.20) и (4.22), получим:

$$X_A = 1 - \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} \exp[-k_0(1 + Gt)^{-N} \tau] dt, \quad (4.24)$$

где $k_0 = k' C_{S0}$.

В уравнении (4.24) фигурируют две разновидности времени: t — время проведения процесса и τ — время контакта. В работе [48] показано, что:

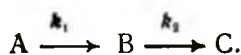
$$\tau = bPt_f, \quad (4.25)$$

где b — константа; P — соотношение количеств катализатора и реагента в опыте; t_f — длительность опыта.

С учетом этого можно записать:

$$\bar{X}_A = 1 - \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} \exp[-k_0(1 + Gt)^{-N} (bPt_f)] dt = f(k_0, G, N, b, P, t_f). \quad (4.26)$$

В уравнении (4.26) k_0 , G , N , b — фиксированные параметры изучаемой системы, а P и t_f можно варьировать в ходе эксперимента. Для изучения реакции с учетом уравнения (4.25) целесообразно изменять τ и t_f , зафиксировав P , а затем провести новую серию измерений при другом значении P . Независимо от того, отравлен катализатор или нет, должно соблюдаться равенство $\bar{X}_A = \bar{X}_B$. Очевидно, что графическая зависимость \bar{X}_B от $(1 - \bar{X}_A)$ должна выражаться прямой линией. Все становится менее очевидным, когда мы возвратимся к рассмотрению первоначальной системы последовательных реакций:



Для нее можно записать:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - X_A = \exp(-k_{10} C_{S1} \tau), \quad (4.27)$$

$$\frac{C_B}{C_{A0}} = X_B = \frac{k_{10} C_{S1}}{k_{20} C_{S2} + k_{10} C_{S1}} [\exp(-k_{10} C_{S1} \tau) - \exp(-k_{20} C_{S2} \tau)], \quad (4.28)$$

$$\frac{C_C}{C_{A0}} = X_C = 1 - X_A - X_B \quad (4.29)$$

При подстановке уравнения (4.20) в (4.27) — (4.29) и интегрировании по t видно, что концентрация активных центров, на которых идет реакция 1 (C_{S1}), не равна концентрации активных центров для реакции 2 (C_{S2}). Кроме того, возможно, что деактивация центров обоих типов имеет различный кинетический порядок:

$$\theta_1 = (1 + G_1 t)^{-N_1} \neq \theta_2 = (1 + G_2 t)^{-N_2} \quad (4.30)$$

Это допущение приводит к зависимостям:

$$\bar{X}_B = f_1(k_{10}, k_{20}, G_1, G_2, N_1, N_2, b, P, t_f), \quad (4.31)$$

$$\bar{X}_C = f_2(k_{10}, k_{20}, G_1, G_2, N_1, N_2, b, P, t_f). \quad (4.32)$$

Расчеты на ЭВМ показали, что результаты, получаемые при условии такого селективного отравления, не отличаются от модели неселективного отравления, при котором $G_1 = G_2$; $N_1 = N_2$. Это позволяет в последующих рассуждениях не учитывать возможность селективной деактивации катализатора.

Графические зависимости \bar{X}_B и \bar{X}_C от $1 - X_A$ показаны на рис. 4.1 и 4.2 для случаев $N > 1$ (класс I), $N = 1$ (класс II) и $N < 1$ (класс III). Приведенные данные позволяют сделать ряд важных заключений. В качестве примера рассмотрим только класс III.

Прежде всего обратим внимание на линию, огибающую все кривые, соответствующие постоянным значениям P , обозначенную как оптимальный режим (ОР). Более детально мы обсудим эту кри-

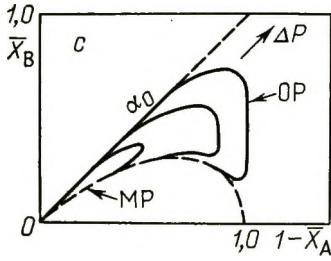
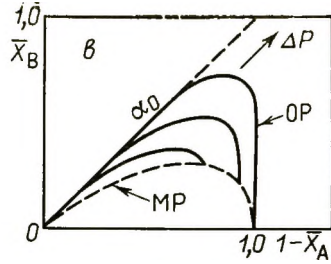
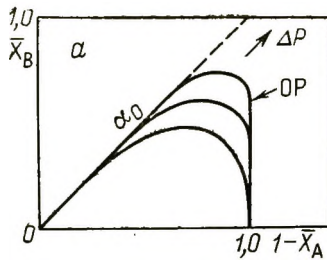


Рис. 4.1. Теоретические зависимости селективности для нестабильного первичного продукта В в реакции $A \rightarrow B \rightarrow C$ для катализаторов класса I (а), класса II (б) и класса III (с):

α_0 — нулевая селективность: ΔP — изменение соотношения катализатор : реагент

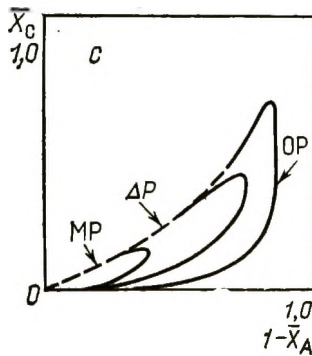
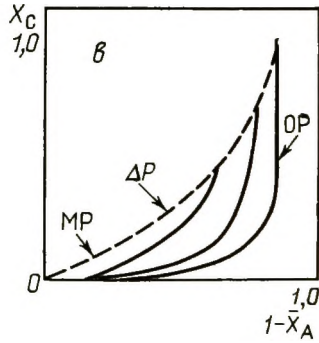
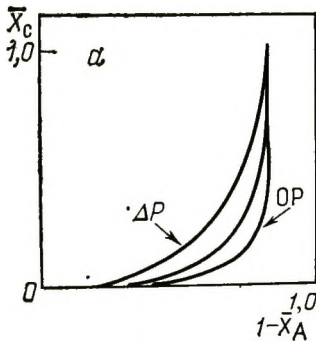


Рис. 4.2. Теоретические зависимости селективности для стабильного вторичного продукта С в реакции $A \rightarrow B \rightarrow C$ для катализаторов класса I (а), класса II (б) и класса III (с). Условные обозначения — см. рис. 4.1

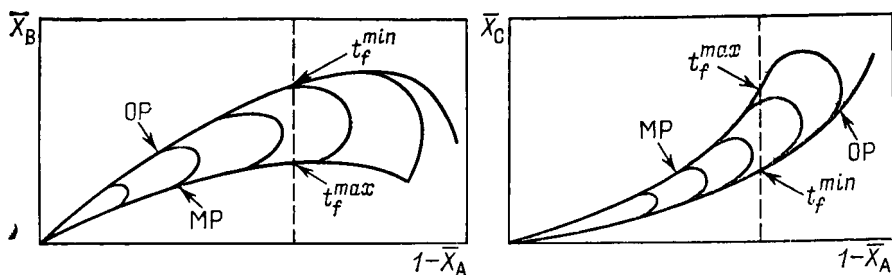
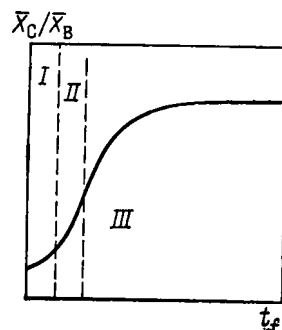


Рис. 4.3. Селективность последовательных реакций типа $A \rightarrow B \rightarrow C$ на катализаторе класса III

вую позднее, здесь же отметим, что она представляет собой одну из границ возможных значений \bar{X}_B и \bar{X}_C . Вторая кривая, обозначенная МР (минимальный режим), является другой границей значений селективности. Между этими кривыми находится экспериментальная область, отличающаяся величинами t_f . Каждая точка области соответствует строго определенным условиям проведения процесса. Не существует двух различных вариантов условий осуществления реакции, которые давали бы одну и ту же точку между кривыми ОР и МР. При любой конверсии сырья может быть получена различная селективность путем изменения условий реакции. Например, при очень небольшом времени проведения процесса (t_f) \bar{X}_B и \bar{X}_C будут лежать на кривых ОР, как показано на рис. 4.3. При большой величине t_f значения селективности перемещаются на кривые МР. Из-за этого отношение \bar{X}_C/\bar{X}_B будет меняться с течением времени. Если провести серию экспериментов, в которых P и τ изменяются таким образом, что \bar{X}_A остается постоянной, зависимость \bar{X}_C/\bar{X}_B от t_f будет иметь вид, показанный на рис. 4.4. Наблюдаемое увеличение селективности \bar{X}_C по сравнению с \bar{X}_B полностью учитывают уравнения (4.31) и (4.32) даже при $G_1 = G_2$ и $N_1 = N_2$, следовательно, избирательная потеря активных центров для каждой из рассматриваемых реакций отсутствует. Тем не менее анализируя данные, приведенные на рис. 4.4, очень легко ошибиться и принять их за доказательство селективного отравления во времени активных центров, продуцирующих

Рис. 4.4. Влияние времени проведения процесса на соотношение получаемых продуктов при постоянной конверсии для реакции $A \rightarrow B \rightarrow C$

области ВПП: I — очень малое; II — обычно используемое в экспериментах; III — не используемое в экспериментах



вещество В. Более сложные зависимости, относящиеся к другим реакционным механизмам, приведены в работе [47].

Заключение, которое вытекает из рассмотренного материала состоит в следующем: в реакторах с неподвижным и ограниченным псевдооживленным слоем невозможно получить результаты, которые бы однозначно подтверждали селективное отравление катализатора. Поэтому при интерпретировании реальных экспериментальных данных, аналогичных изображенным на рис. 4.1, нет необходимости в определении механизма селективного отравления для того, чтобы получить удовлетворительное соответствие между наблюдаемыми результатами и уравнениями типа (4.27) и (4.28) [38, 39, 45, 46, 49].

Селективность в стационарных условиях и промышленные реакторы. Экспериментальные зависимости, характеризовавшие селективность катализатора в реакторах с неподвижным слоем, не воспроизводились при переходе к реакторам непрерывного действия с псевдооживленным или движущимся слоем. Для выяснения причин этого явления рассмотрим идеализированный псевдооживленный слой с хорошим перемешиванием катализатора и поршневым движением реагентов. В таком реакторе распределение времени пребывания катализатора описывается функцией

$$E(t) = \frac{1}{\bar{t}} \exp\left(-\frac{t}{\bar{t}}\right), \quad (4.33)$$

где t — время пребывания отдельной частицы катализатора; \bar{t} — среднее время пребывания всех частиц, соответствующее t_f в уравнении (4.25).

На каждой частице, находящейся в слое в течение времени t , протекает химический процесс, имеющий константу скорости, описываемую уравнением (4.34):

$$k_0 \theta_t = k_0 (1 + Gt)^{-M} \quad (4.34)$$

где k_0 обозначает «начальную константу скорости», а $k_0 \theta_t$ — «константу скорости» при времени t .

Средняя константа скорости для всего слоя определится как

$$\bar{k} = \int_0^{\infty} k_0 (1 + Gt)^{-M} \frac{1}{\bar{t}} \exp\left(-\frac{t}{\bar{t}}\right) dt = \frac{k_0}{\bar{t}} \int_0^{\infty} \frac{\exp(-t/\bar{t})}{(1 + Gt)^M} dt. \quad (4.35)$$

Если деактивация имеет неселективный характер, то каждую константу скорости для всей совокупности протекающих реакций можно модифицировать аналогичным образом. В таком случае средние выходы \bar{X}_B и \bar{X}_C можно определить по уравнениям (4.27) — (4.29), заменив kC_S на \bar{k} :

$$\bar{X}_A = \exp(-\bar{k}_1 \tau), \quad (4.36)$$

$$\bar{X}_B = \frac{k_{10}}{k_{20} - k_{10}} [\exp(-\bar{k}_1 \tau) - \exp(-\bar{k}_2 \tau)], \quad (4.37)$$

$$\bar{X}_C = 1 - \bar{X}_A - \bar{X}_B \quad (4.38)$$

Можно показать, что кривые, рассчитанные по уравнениям (4.36)—(4.38), точно совпадают с кривыми ОР, полученными по зависимостям (4.27)—(4.29). Следовательно, идеальный псевдооживленный слой позволяет обеспечить наилучшую селективность для данной системы [46]. При недостаточно хорошем перемешивании селективность уменьшается. Идеальный движущийся слой также может работать в оптимальном режиме (в случае неселективного отравления), если катализатор и сырье движутся в поршневом потоке [46].

Так как в реальных условиях трудно обеспечить идеальное перемешивание, можно проводить эксперименты с движущимся слоем, в котором легко обеспечивается поршневое движение реагентов и продуктов. В таком реакторе, меняя P и τ и выдерживая постоянным \bar{t} , которое равно t_f , можно получить соответствующие кривые для селективности. Если деактивация катализатора идет неселективно, то кривые селективности должны совпадать с кривыми ОР для неподвижного слоя катализатора, независимо от величины \bar{t} . Если же отравление происходит избирательно, кривые для движущегося слоя катализатора должны носить индивидуальный характер для каждого значения \bar{t} .

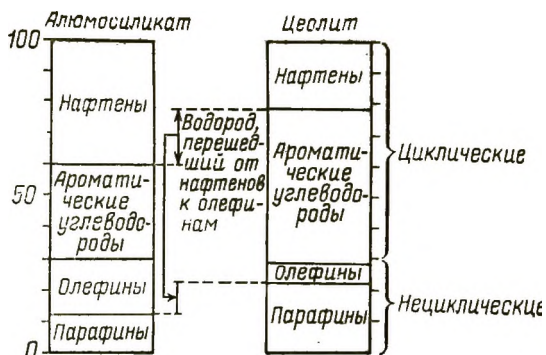
Различия в селективности, наблюдаемые при проведении процесса с неподвижным и движущимся слоем катализатора, очень велики, и это приводило к многочисленным осложнениям. В последнее время большинство лабораторных исследований по каталитическому крекингу проводились при небольшой длительности процесса, т. е. в области ОР по селективности. Результаты этих исследований позволили более реалистически подойти к оценке катализаторов для промышленного применения, но они не дали возможности изучить поведение катализатора с необходимой полнотой.

Влияние свойств катализатора на селективность. Селективность катализатора даже в отсутствие отравления зависит от большого числа параметров. Прежде всего укажем на влияние температуры, при увеличении которой скорость реакций, характеризующихся высокой энергией активации, возрастает быстрее, чем с малой.

Другим хорошо известным эффектом является влияние концентрации реагентов. При повышении этого параметра резко возрастает скорость реакций, имеющих более высокий кинетический порядок [34].

Если катализатор используется для проведения реакции, включающей ряд конкурирующих стадий, либо для осуществления параллельных реакций, то селективность может быть связана с числом и природой активных центров на катализаторе. Это в полной мере относится к каталитическому крекингу, при котором различные реакции протекают на разных центрах [49, 50]. Условия приготовления катализатора влияют на его селективность при использовании одного и того же сырья [49—54]. В качестве примера

Рис. 4.5. Составы продуктов, получаемых при крекинге газойля на алюмосиликате и цеолите типа Y



на рис. 4.5 показана разница в продуктах, образующихся при крекинге газойля на алюмосиликатных и цеолитных катализаторах. Так как показанные на этом рисунке продукты получены в первичных и вторичных реакциях из большого многообразия молекул исходного сырья, трудно точно определить причину различий в селективности, но не подлежит сомнению наличие этих существенных различий, причем они не связаны с температурой или концентрацией сырья.

Различия в селективности катализаторов могут быть обусловлены эффектами, рассмотренными в разд. 3. Отметим, что условия приготовления катализатора влияют на соотношение числа кислотных центров Бренстеда и Льюиса и кислотную силу центров каждого типа. Если различные реакции протекают на специфических для них кислотных центрах при определенной их кислотности, это также влияет на селективность. Этому вопросу посвящено очень мало систематических исследований [55]. Осложняющим фактором при изучении селективности является ситовой эффект цеолитных катализаторов. Определенный размер пор ограничивает попадание реагентов внутрь кристаллов (табл. 4.1), но, возможно, более важным являются вторичные превращения образующихся продуктов в полостях цеолита (клеточный эффект).

Диффузионные явления по-разному влияют на селективность: благодаря ситовому эффекту отделяются молекулы, которые мо-

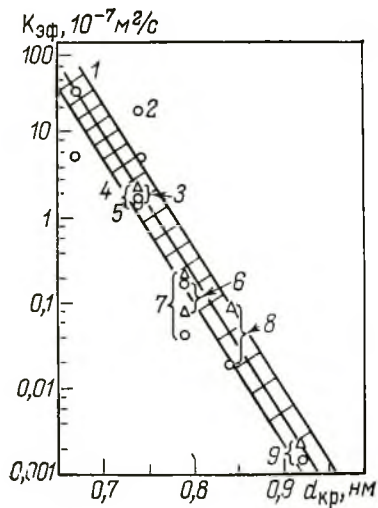
ТАБЛИЦА 4.1. Влияние диаметра молекул на скорости реакций в крупных порах ($\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$) и микропорах (цеолит REX)

Реагент	$\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$		REX		k_2/k_1
	k_1	$C_C, \%$ (масс.)	k_2	$C_C, \%$ (масс.)	
n-Гексадекан	60	0,1	1000	1,4	17,0
1, 3, 5-Триэтилбензол	140	0,4	2370	2,0	17,0
2, 3, 6-Триметилнафталин	190	0,2	2420	0,7	13,0
Фенантрен	205	0,2	953	1,0	4,7
Аннулен	210	0,4	513	1,6	2,4

Примечание. C_C на катализаторе определялось через 2 мин после начала опыта.

Рис. 4.6. Зависимость эффективного коэффициента диффузии $K_{эф}$ от критического диаметра молекулы в условиях адсорбционной противодиффузии насыщенного циклогексаном цеолита NaY при 25 °С:

1 — толуол; 2 — 1,3-диэтилбензол; 3 — этилнафталин; 4 — *n*-ксилол; 5 — 1,3-диизопропилбензол; 6 — 1-метилнафталин; 7 — 1-этилнафталин; 8 — 1,3,5-триметилбензол; 9 — 1,3,5-триэтилбензол; диаметр пор 0,74 нм; степень приближения к равновесию: Δ — 0,0; \circ — 0,6



гут попасть внутрь кристалла и подвергнуться крекингу [57]; клеточный эффект усиливает вторичные реакции. От последних зависит октановое число получаемого бензина вследствие образования разветвленных и ароматических соединений, а также выход кокса, газов и соотношение олефинов и парафинов. Рис. 4.6 иллюстрирует связь между диаметрами молекул и диффузией.

Соотношение числа центров Бренстеда и Льюиса также влияет на соотношение олефинов и парафинов в продукте, коксообразование и перенос водорода [58, 59]. Пространственное распределение центров на внутренней поверхности кристалла катализатора может также оказывать значительное влияние на процесс. Например, для образования кокса на цеолите требуется по меньшей мере два центра, расположенных на соответствующем расстоянии друг от друга [60]. Кроме того, сложные реакции, такие, как циклизация или дегидрирование, требуют структурного соответствия [61, 62], определенных размеров пор и специфического расположения активных центров.

Рассматривая факторы, влияющие на селективность, мы пытались выяснить селективно или нет происходит отравление катализатора. Если катализатор деактивируется неселективно, в реакторе с неподвижным слоем должно наблюдаться только постепенное уменьшение активности катализатора. Если же отравление происходит избирательно или связано с прогрессирующим сужением пор, и, следовательно, лимитируется диффузией, то картина существенно осложняется. Деактивация, осложненная диффузией, изучалась некоторыми авторами [62—66]. Наиболее плодотворными в этом направлении оказались работы Уилера. Дальнейшие исследования были посвящены в основном вопросам, связанным с потерей активности, и, в меньшей степени, пониманию механизма изменения селективности, обусловленного ростом диффузионного сопротивления в присутствии сложного сырья. Эксперименты показали, что регулирование условий диффузии на стадии приготовления катализато-

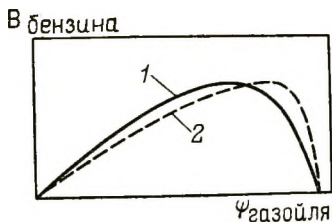


Рис. 4.7. Влияние диффузии и конверсии газойля — ψ на выход бензина В, катализатор — REX. Оптимальный режим:

1 — нелимитируемый диффузией; 2 — лимитируемый диффузией

ра при крекинге газойля влияет на кажущийся порядок основной реакции и изменяет ее скорость в большей степени, чем скорость последующих превращений первичного продукта — бензина [67]. Это влияет на положение максимума выхода бензина, как показано на рис. 4.7. Из графика видно, что если при крекинге газойля в стационарных условиях старение катализатора вызывает только диффузионные ограничения, то должно происходить смещение выхода бензина от сплошной кривой к пунктирной вследствие нарастания степени отравления. Это явление очень сходно с тем, которое наблюдалось бы в движущемся слое, если бы имело место селективное отравление активных центров, на которых крекируется газойль.

В заключение отметим, что до сих пор механизм отравления катализатора неизвестен. Теория ВПП позволяет удовлетворительно описать экспериментальные результаты по крекингу в широком диапазоне условий проведения процесса. В то же время отсутствуют доказательства того, что деактивация катализатора связана с чем либо иным, кроме простого химического подавления отдельных активных центров. Отсутствуют также доказательства избирательного отравления центров различной силы, хотя имеются некоторые данные о том, что деактивация центров Бренстеда и Льюиса происходит по разным механизмам. Для выяснения указанных вопросов необходим более тонкий анализ.

5

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

На начальных этапах исследований в области каталитического крекинга для определения механизма процесса были использованы индивидуальные соединения. Эксперименты проводились в основном с парафиновыми углеводородами и были направлены на определение скоростей крекинга разветвленных и неразветвленных алканов. Отравление катализатора не изучалось и выводы делались на основе разрозненных несистематизированных опытов

при сравнительно высокой конверсии. Но даже в таких условиях при наличии существенных аналитических трудностей выдвинутые в то время основополагающие идеи не потеряли своего значения до сих пор. Было сформулировано правило β -разрыва и установлены относительные скорости образования карбокатионов у первичного, вторичного и третичного атомов углерода.

К сожалению, исследования в этом направлении не получили широкого практического применения и вскоре были почти прекращены в заводских лабораториях. Университетские лаборатории их также избегали из-за «грязных» условий работы, быстрого отравления катализаторов, отсутствия систематических методов и количественных подходов к решению проблемы. Работы, которые все же продолжались в заводских лабораториях, были направлены на создание и совершенствование стандартных тестов для оценки катализаторов. Результатом таких усилий по исследованию крекинга кумола явился используемый до сих пор α -тест. Однако прогресс был медленным, а обработка результатов велась поверхностно из-за отсутствия удовлетворительной методологии.

В 70-х годах исследователи начали применять компьютерные методы для количественной обработки экспериментальных результатов. В то же время стали развиваться теоретические представления об отравлении катализатора, основанные на двух концепциях: количестве кокса, отлагающемся на катализаторе, и времени проведения процесса. Некоторые из них приобрели формы, вполне пригодные для лабораторного и промышленного использования. Эти достижения, вместе с усовершенствованными аналитическими методами, компьютерными средствами и хорошо обоснованной экспериментальной методологией способствовали возрождению интереса к крекингу индивидуальных соединений. Новейшие исследования, выполненные в институтах и университетах, привели, наконец, к получению фундаментальной, академически достоверной информации. Можно надеяться, что с течением времени появятся реальные возможности для выявления характера распределения активных центров на катализаторах крекинга и на этой основе рационального совершенствования таких катализаторов.

5.1. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ПАРАФИНОВ

Парафины являются важнейшим компонентом как газойлей, используемых в качестве сырья, так и первичных продуктов крекинга. Многие гомологические ряды парафинов прекрасно подходят для систематического изучения влияния молекулярной структуры на крекирующие свойства катализаторов. Поэтому неудивительно, что на ранних стадиях исследования каталитического крекинга подавляющее число работ было посвящено крекингу парафинов. Однако эти работы проводились бессистемно, в результате знания о реакциях крекинга неудовлетворительны. Большинство ранних исследований выполнено при высокой степени конверсии,

их результаты искажены вследствие одновременного протекания термических реакций, поэтому они позволяют сделать только некоторые общие заключения и выводы.

Каталитический крекинг парафинов недавно был заново исследован рядом авторов [1—5], вооруженных современными аналитическими и вычислительными методами, теоретическими представлениями. При этом учитывались термические реакции и деактивация катализатора.

Гораздо больше остается сделать. Ниже кратко рассмотрены результаты ранних работ и изложена новая методология, позволяющая получать надежную количественную информацию, касающуюся воздействия катализатора крекинга на молекулы парафинов.

Скорость реакции и состав продуктов. При изучении каталитического крекинга индивидуальных парафинов наиболее часто в качестве исходного вещества использовался *n*-гексадекан. Этот углеводород является типичным представителем молекул обычно применяемого для крекинга сырья. Наряду с этим был также изучен более доступный для понимания крекинг углеводородов с короткой цепью.

При исследовании крекинга некоторых *n*-парафинов с небольшой длиной цепи [6] было установлено, что длина цепи влияет на энергию активации:

	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	<i>n</i> -C ₈ H ₁₈
Энергия активации, кДж/моль	153,3	123,2	104,3

Учитывая изложенные выше материалы, относящиеся к образованию карбокатионов, ясно, что наблюдаемое уменьшение энергии активации обусловлено более легким образованием карбокатионов на углеродных атомах, находящихся в середине цепи линейной молекулы. Такой же вывод был получен [7] при сопоставлении конверсии различных парафинов на алюмосиликатноциркониевом катализаторе при стандартных условиях и 500 °С:

Парафин	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₆	<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄
Конверсия, %	1	3	18	42

Степень разветвленности молекулы влияет на скорость реакции [8]:

Структура молекулы	Конверсия, %	Структура молекулы	Конверсия, %
C—C—C—C—C—C	13,8	C—C—C—C C C	31,7
C—C—C—C—C C	24,9	C C—C—C—C C	9,9
C—C—C—C—C C	25,4		

Приведенные данные свидетельствуют о том, что далеко не все связи С—С крекируются одинаково легко. Это имеет большое значение для понимания вопросов, связанных с селективностью катализатора, и находится в полном соответствии с современными результатами, полученными с использованием расчетов по методу молекулярных орбиталей [9, 10] и поведением карбокатионов в растворе.

При изучении каталитического крекинга парафинов возникает важный вопрос: какие из множества наблюдаемых продуктов являются первичными? Ответ на этот вопрос был получен лишь недавно с использованием современных экспериментальных методов и теоретических представлений. К сожалению, в большинстве ранних исследований по каталитическому крекингу скорость реакции определяли по выходу различных продуктов. Такой метод интерпретации активности приводил к существенным расхождениям при попытках сопоставить работы разных авторов. Кроме того, как мы увидим позже, полностью игнорировалось отравление катализатора и сообщались результаты, полученные при неодинаковом времени проведения процесса, т. е. на катализаторах, отличающихся по степени закоксованности. Этот фактор, как теперь хорошо известно, оказывает большое влияние на состав образующихся продуктов (см. разд. 4.2) и осложняет сопоставление данных различных публикаций. Например, в работе [11] приведены выходы различных углеводородов, полученные при крекинге гексадекана на алюмосиликатноциркониевом катализаторе при 500 °С и 24%-й конверсии (моль на 100 моль):

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆
Выход	5	12	97	102	64	50	8	8	3	3	2	2	2	1	Не обнаружены	

Как видно, из 100 моль гексадекана при его 24%-й конверсии образуется 359 моль углеводородов (плюс 12 моль водорода). Как указывают авторы, такое распределение продуктов очень слабо меняется в интервале конверсии от 11 до 68%. Однако некоторые из этих продуктов нельзя отнести к первичным, так как возможно влияние термического крекинга, идущего параллельно. Если бы все продукты, приведенные выше, были первичными, то должны соблюдаться следующие соотношения:

$$C_1/C_{15} = C_2/C_{14} = C_3/C_{13} = C_4/C_{12} = C_5/C_{11} = \dots = 1.$$

Последующий крекинг образующегося первоначально карбокатиона усложняет картину, и только опыты при значительно меньшей конверсии могли бы показать, насколько эти данные искажены вторичными реакциями. Тем не менее Гринсфельдер с сотр. [12] предположили, что образование карбокатионов происходит с примерно одинаковой скоростью для всех групп CH_2 и со значительно меньшей скоростью для групп CH_3 на концах цепи. Было сделано допущение об очень быстром установлении равновесия для всех вторичных карбениевых ионов, которые затем крекируются,

согласно правилу β -разрыва, до тех пор, пока длина цепи не уменьшится до 6 или менее атомов углерода. Образующиеся в реакции олефины также подчиняются этому правилу. На основе изложенных предпосылок было рассчитано распределение продуктов для 100 моль исходного гексадекана:

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄
Выход	0	0	95	97	72	41	7	6	5	4	4	4	0	0

Эти данные хорошо согласуются с экспериментальными и подтверждают предположенный механизм.

Исследование углеводородов, содержащих радиоактивный углерод, методами масс-спектропии позволило уточнить представления о подобных реакциях. Например, Эмметт и другие авторы [13—15] нашли, что олефины, образующиеся в первичной реакции крекинга, подвергаются многочисленным параллельным и последовательным превращениям, в отличие от образующихся парафинов, которые из-за небольшой длины цепи почти полностью инертны. Олефины с 6 и более углеродными атомами быстро крекируются, тогда как олефины C₄ и C₅ образуют высокомолекулярные полимеры, ароматические углеводороды и кокс. Этилен и бензол проявляют практически полную инертность. В другом эксперименте [16] в качестве сырья использовалась смесь радиоактивного пропилена и гексадекана, крекинг осуществлялся на алюмосиликате при 370°C. Было найдено, что большая часть ($\approx 90\%$) пропилена превратилась в пропан и продукты C₆—C₁₂. Кроме того, из пропилена образовалась почти треть бензола (моль на 100 моль):

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇
Выход	0,7	5,1	96,6	163,1	68,0	18,5	14,1
	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄
Выход	6,1	1,9	0,5	1,3	2,5	—	—

Детальное хроматографическое исследование продуктов позволило идентифицировать 60 углеводородов в диапазоне от C₁ до C₁₀, среди которых около 2% приходится на долю ароматических соединений C₆—C₁₀. Продукты содержали 158 моль олефинов, 102 моль парафинов и 79 моль углерода [14].

В работе [8] приведены результаты исследования крекинга пяти изомеров гексана. Обнаружено, что на алюмосиликатном катализаторе доминирующей реакцией является крекинг, сопровождающийся изомеризацией, дегидроциклизацией и дегидрированием. Выходы продуктов крекинга *n*-гексана при 550°C и времени проведения процесса 60 мин приведены ниже:

	H ₂	CH ₄	ΣC_2	ΣC_3	ΣC_4	ΣC_5
Выход, %	9,4	12,5	19,5	49,1	8,5	1,0

Обращает на себя внимание неожиданно большое количество водорода. Высокие соотношения продуктов C₂/C₄ и C₁/C₅ указывают, что простой крекинг не является единственной реакцией.

Значительные количества водорода, метана и углеводородов C_2 подтверждают, что в этом эксперименте существенную роль играет термический крекинг. Правда, трудно сказать что-либо определенное о результатах, полученных при высокой конверсии на катализаторе, который проработал 60 мин, прежде чем была взята проба на анализ. За это время катализатор, вероятно, полностью дезактивировался; в таких условиях получаемые результаты плохо согласуются с первоначальными свойствами катализатора.

Сравнительно недавно был изучен крекинг *n*-гексана на цеолитах X и Y, содержащих некоторые двухвалентные ионы [17]. Обнаружено, что на MgY , который был наиболее активным среди изученных в указанной работе катализаторов, осуществляется при $363^\circ C$ на 5% крекинг и на 16% изомеризация сырья. На алюмосиликате при температуре $475^\circ C$, которая требовалась для достижения той же конверсии, на долю изомеризации приходилось только 1,5% общего превращения. Сопоставление этих результатов может легко ввести в заблуждение из-за различий в температуре, что осложняет выявление собственно каталитического эффекта. Различные продукты образовывались в процессах, требующих разной энергии активации. Было показано [18], что на цеолите CaY крекинг *n*-гексана непрерывно возрастает с увеличением температуры от 300 до $500^\circ C$, тогда как изомеризация проходит через максимум при $350^\circ C$.

При крекинге *n*-гексана [19] цеолиты HY , REY и H -морденит примерно в 10 000 раз активнее, чем аморфный алюмосиликат. Ниже приведены выходы продуктов, полученные на цеолите HY :

	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	<i>изо</i> - C_4H_{10}	<i>n</i> - C_4H_{10}	C_4H_8	C_5
Выход, %	0,6	2,2	0,2	47,1	6,8	17,0	7,4	1,1	17,6

Эти данные трудно интерпретировать из-за несовершенства примененной экспериментальной техники. Однако некоторые факты заслуживают обсуждения. Во-первых, высокие соотношения парафинов к олефинам; во-вторых, C_4/C_2 и C_5/C_1 . Это свидетельствует о протекании других реакций наряду с крекингом. Большое отношение парафинов к олефинам приписано насыщению последних путем реакций переноса водорода. Высокие соотношения C_4/C_2 и C_5/C_1 невозможно объяснить простым крекингом, и так как начальная селективность неизвестна, этот факт трудно анализировать. Одно из возможных объяснений заключается в протекании реакций диспропорционирования или полимеризации, наряду с крекингом.

В работе [20] сопоставлены 25%-ный алюмосиликат и промышленный цеолитный катализатор $CBZ-1$ в процессе крекинга *n*-додекана. Полученные результаты показали, что наблюдаемая селективность образования продуктов на этих катализаторах различается благодаря отличиям в активности и скорости дезактивации.

На основании изложенного можно сделать следующее заключение. Приводимые в рассмотренных публикациях селективности различных катализаторов существенно зависят от конверсии и тем-

пературы, при которой проводятся опыты, а также от активности катализатора. Кроме того, представляется очевидным, что состав образующихся продуктов должен зависеть от природы и силы кислотных центров и кристаллической структуры материала, используемого в качестве катализатора. Все эти факторы очень важны, так как они способствуют протеканию различных реакций на данном катализаторе. Например, на центрах различной кислотной силы могут протекать многообразные параллельные реакции. Было найдено, что мордениты являются лучшими катализаторами для реакций переноса водорода по сравнению с цеолитами типа Y или аморфными алюмосиликатами, поэтому при проведении крекинга алканов на морденитах получаемые продукты характеризуются высоким соотношением парафинов к олефинам [21, 22]

При использовании одинаковых катализаторов с однотипной кристаллической структурой можно достичь различных степеней конверсии и составов продуктов, изменив путем предварительной обработки катализатора общее число и кислотную силу его активных центров [23—25]. Степень ионного обмена, так же как и тип введенного в цеолит катиона, оказывает большое влияние на число и силу кислотных центров и, следовательно, на активность и селективность катализатора. Благодаря тому, что, по-видимому, не все кислотные центры деактивируются с одинаковой скоростью, отравление катализатора также может влиять на его селективность. Все изложенное приводит к заключению о том, что при отсутствии четко определенной и систематизированной программы из получаемых экспериментальных результатов удастся извлечь очень мало полезной информации.

Недавно были выполнены обширные исследования по крекингу *n*-гептана на цеолитах $C_8H_{17}NaY$ в интервале температур 400—470°C [2—4]. Результаты по селективности образования различных продуктов (рис. 5.1) получены при полном отсутствии деактивации катализатора благодаря использованию кривых ОР [26] (см. Разд. 4.2). Это позволило разделить продукты на первичные и вторичные, стабильные и нестабильные, а также определить по графикам их начальные селективности.

Анализируя нескорректированные данные по начальной селективности, приведенные в табл. 5.1, авторы [2] пришли к выводу, что отношения количеств парафинов и олефинов C_5/C_2 и C_4/C_3 больше единицы, особенно при низких температурах. Более того, селективность не приближается к единице, как должно было быть, даже если учесть все первичные процессы. Определено, что углеводороды C_6 являются первичными продуктами данной реакции, тогда как C_1 — вторичный продукт; следовательно, C_6 не образуется при прямом крекинге исходной молекулы C_7 . Небольшие количества ароматических углеводородов, которые являются вторичными продуктами, свидетельствуют об отсутствии прямой дегидроциклизации *n*-гептана.

Наличие в первичных продуктах углеводородов C_6 , так же как и противоречащее теории отношение начальных селективностей

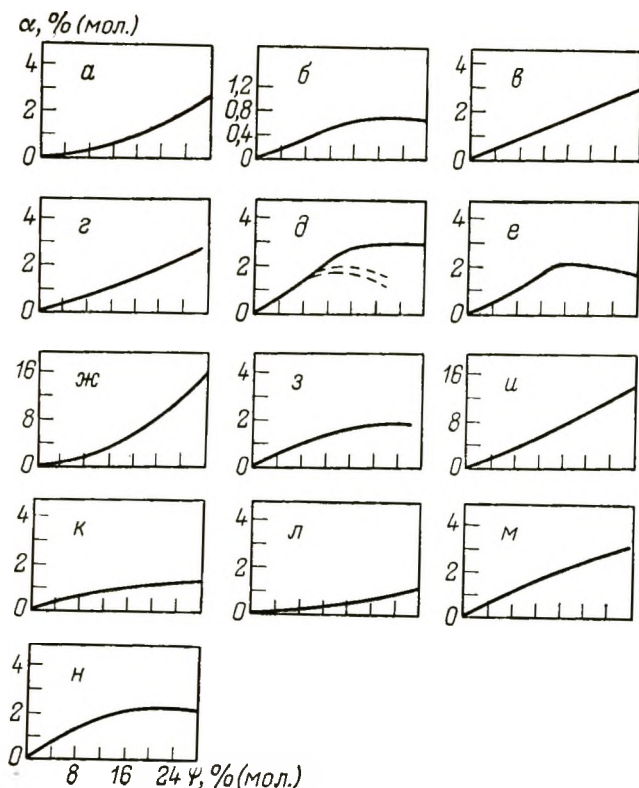


Рис. 5.1. Селективность образования продуктов крекинга *n*-гептана на цеолитном катализаторе CrHNaY :

a — метан; *б* — этилен; *в* — *n*-бутан; *г* — этан; *д* — пропилен; *е* — бутены; *ж* — пропан; *з* — фракция C_5 ; *и* — изобутан; *к* — циклопентан; *л* — ароматические углеводороды; *м* — циклические углеводороды C_6 ; *н* — 2- и 3-метилциклогексаны

C_5/C_2 и C_4/C_3 , может быть объяснено, если допустить, что C_6 , C_5 и C_4 частично образуются при диспропорционировании двух молекул исходного *n*-гептана. Такое диспропорционирование парафинов наблюдалось и на других кислотных катализаторах [27]. Если учесть эти реакции в схеме крекинга и скорректировать в соответствии с этим начальные селективности, то C_5/C_2 и C_4/C_3 приближаются к единице в пределах ошибки эксперимента, как показано в табл. 5.2. Комплексная схема реакций, показанная на рис. 5.2, свидетельствует о невозможности прямого экспериментального определения истинной начальной селективности.

Для корректировки наблюдаемых селективностей необходимо сделать некоторые допущения. Представляется очевидным, что частично процесс включает димеризацию и крекинг, без образования C_1 , основными первичными продуктами являются углеводороды C_6 . Авторы [2] приняли, что протекает прямой и косвенный крекинг и реакции 1 и 2 (рис. 5.2) идут значительно быстрее, чем

ТАБЛИЦА 5.1. Нескорректированные начальные селективности образования первичных продуктов крекинга *n*-гептана на цеолите CgHNaY

Продукт	Тип продукта	Начальная селективность		
		400 °C	450 °C	470 °C
Этан	Первичный и вторичный, стабильный	0,06	0,09	0,12
Этилен	Первичный и вторичный, нестабильный	0,03	0,05	0,11
Пропан	Первичный и вторичный, стабильный	0,27	0,27	0,19
Пропилен	То же	0,14	0,21	0,21
<i>n</i> -Бутан	Первичный и вторичный, нестабильный	0,13	0,15	0,12
Изобутан	Первичный и вторичный, стабильный	0,40	0,35	0,27
Бутены	Первичный и вторичный, нестабильный	0,09	0,18	0,24
Фракция C_5	Первичный, нестабильный	0,13	0,17	0,24
Фракция C_6	То же	0,16	0,15	0,13
Смесь 2- и 3-метилгексанов	» »	0,17	0,11	0,01
Всего		1,58	1,73	1,64

ТАБЛИЦА 5.2. Скорректированные начальные селективности образования первичных продуктов крекинга *n*-гептана на цеолите CgHNaY

Продукт	Начальная селективность		
	400 °C	450 °C	470 °C
Крекинг			
C_2	0,09	0,14	0,23
C_3	0,37	0,45	0,39
C_4	0,38	0,44	0,39
C_5	0,09	0,14	0,23
Всего	0,47	0,58	0,62
Диспропорционирование			
C_6	0,16	0,15	0,13
Всего	0,32	0,30	0,26
Изомеризация			
C_7	0,17	0,11	0,09
Всего	0,17	0,11	0,09
$\Sigma\psi$	0,96	0,99	0,97

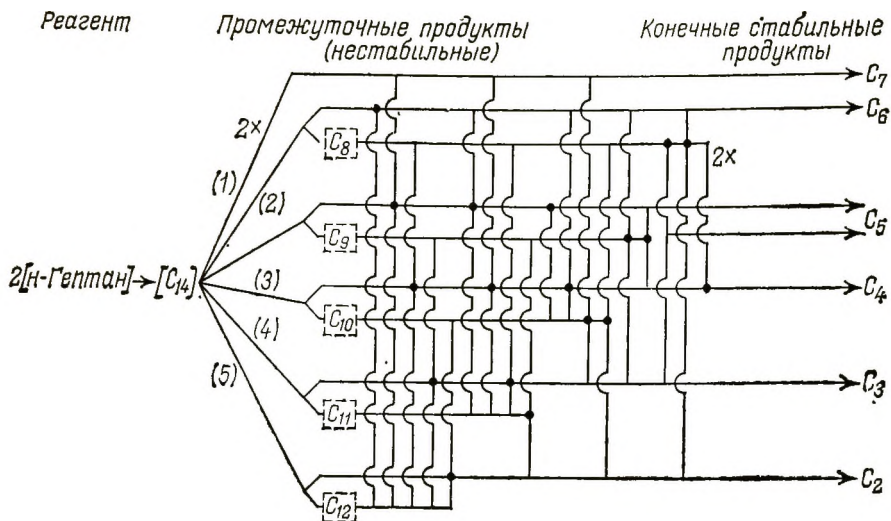
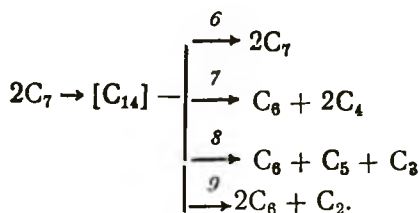


Рис. 5.2. Схема возможных реакций, протекающих при крекинге *n*-гептана

реакции 3, 4 и 5. Это приводит к следующей схеме косвенных процессов:



В данной схеме рассмотрены первичные продукты, которые обнаружены экспериментально, и не учтены реакции, приводящие к образованию C_8 или более тяжелых углеводородов. Отметим также очень небольшой выход C_2 по сравнению с количествами C_3 и C_4 , приведенными в табл. 5.1. Это означает, что реакция 9 идет значительно медленнее, чем 7 и 8, и ее скорость можно принять равной нулю. Реакция 6 — регенерация исходного реагента, а процессы 7 и 8 представляют собой диспропорционирование.

С учетом приведенных допущений ясно, что C_2 является продуктом прямого крекинга. Следовательно, разница в нескорректированных селективностях между C_5 и C_2 есть ни что иное, как селективность образования C_5 по реакции 8. Это же, разумеется, относится и к селективности образования C_6 и C_3 по реакции 8. В первичных процессах метан не получается, и, вычитая селективность образования C_6 по реакции 8 из суммарной наблюдаемой селективности C_6 , получим селективность этого продукта по реакции 7, которая равна половине селективности образования C_4 по реакции 7. Далее нетрудно рассчитать начальные селективности для C_3 и C_4 при прямом крекинге C_7 . Таким образом были получены скорректированные значения, приведенные в табл. 5.2. На

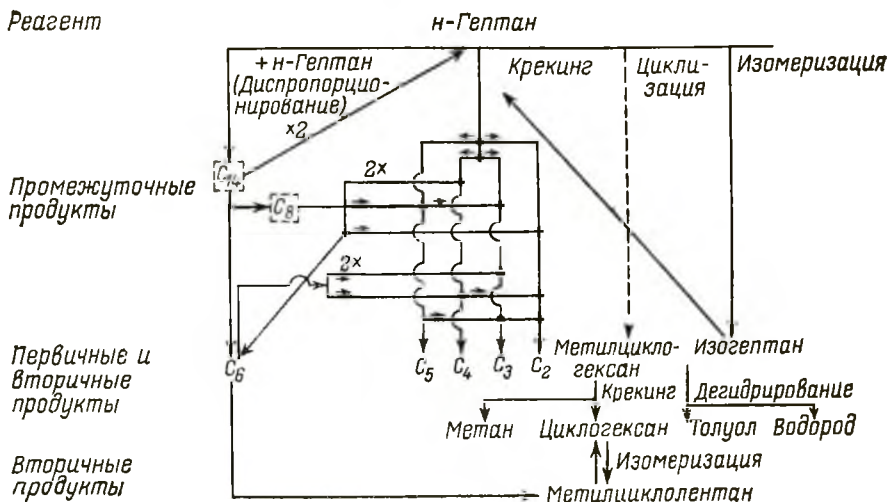


Рис. 5.3. Схема реакций, участвующих в процессе крекинга *n*-гептана

рис. 5.3 изображена постулируемая упрощенная схема реакций. Подобные расчеты позволяют вычислить количества каждого продукта, образующегося путем моно- и димолекулярных реакций. Из табл. 5.3 видно, что димолекулярный процесс доминирует при образовании C_6 и незначителен для C_2 и C_3 .

Анализ приведенных в табл. 5.3 данных позволяет установить, что общая селективность мономолекулярного (прямого) крекинга *n*-гептана равна 47, 58 и 62% при 400, 450 и 470 °С соответственно; селективность димолекулярного (косвенного) крекинга составляет 32, 30 и 26%. Общая селективность прямого крекинга равна сумме селективностей $C_2 + C_3$ или $C_2 + C_4$; общая селективность косвенного крекинга равна сумме селективностей $(1/2C_4 + C_5 + C_6)$. Из этих данных следует, что с повышением температуры возрастает вклад прямого мономолекулярного маршрута. Обобщая далее эту концепцию, можно сделать вывод, что чем короче углеводородная цепь парафина, тем выше температура, при которой протекает его крекинг непосредственно по мономолекулярному меха-

ТАБЛИЦА 5.3. Селективность образования продуктов крекинга *n*-гептана по прямому (числитель) и косвенному (знаменатель) маршрутам

Продукт	Скорректированная начальная селективность		
	400 °С	450 °С	470 °С
C_2	0,09/0,00	0,14/0,00	0,23/0,00
C_3	0,37/0,04	0,45/0,03	0,39/0,01
C_4	0,38/0,24	0,44/0,24	0,39/0,25
C_5	0,09/0,04	0,14/0,03	0,23/0,01
C_6	0,00/0,16	0,00/0,15	0,00/0,13

низму. Остаточная селективность, обусловленная скелетной перестройкой, составляет соответственно 21, 12 и 11%, причем ее значения уменьшаются при возрастании температуры.

Большое отношение количеств парафинов к олефинам в данном случае можно объяснить реакциями переноса водорода. Из табл. 5.1 видно, что указанное отношение приближается к единице при увеличении температуры. Это согласуется с наблюдениями других авторов [28] и подтверждает вывод о том, что перенос водорода требует меньшей энергии активации, чем его десорбция.

Ввиду того, что крекинг парафинов включает различные моно- и димолекулярные первичные реакции, суммарную убыль исходного реагента нельзя использовать для измерения скорости процесса, как это часто делается [29, 30]. Известно, что первичные реакции, протекающие при крекинге, включают изомеризацию, диспропорционирование и собственно крекинг, тогда как наиболее важные вторичные реакции — крекинг, перенос водорода и циклизация. При наличии подобной информации нетрудно составить схему реакций, протекающих на начальных стадиях процесса. Детали этой методики разъяснены в работах [31, 32]. С ее использованием можно рассчитать кинетические константы скорости $k_s [S_0]$ для всех первичных реакций. Найденные таким образом константы скорости включают два члена: удельную константу скорости k_s содержащую предэкспоненту и энергию активации, и концентрацию активных центров $[S_0]$. Если для двух катализаторов энергии активации равны, удельные константы скорости k_s также могут быть приняты одинаковыми, а отношение констант $k_s [S_0]$ будет равно отношению концентраций активных центров. Например, для цеолита CgHNaY константа скорости с возрастанием степени ионного обмена не увеличивается (линейно) [4]. С другой стороны, природа активных центров не зависит от степени обмена, о чем свидетельствует тот факт, что энергия активации для всех реакций остается постоянной, независимо от уровня обмена. На этом основании можно заключить, что не все центры, участвующие в ионном обмене, становятся кислотными центрами, проявляющими активность в реакциях крекинга. Для выявления того, какая часть кислотных центров является активной, кинетические константы скорости при различных уровнях обмена были сопоставлены с числом кислотных центров различной силы, определенных по адсорбции-десорбции пиридина и титрованием бутиламинол. Эти данные позволили установить, что крекинг *n*-гептана протекает только на сильных кислотных центрах, у которых значения pK меньше, чем 1,5 [4]. Аналогичный вывод получен при крекинге гексана и изооктана [33, 34].

Конфигурационная селективность. Это явление при крекинге неразветвленных углеводородов было обнаружено сравнительно недавно. Ряд авторов [35—40] рассмотрели его влияние на селективность при крекинге парафинов.

Парафины могут легко проникать в поры таких цеолитов, как морденит, оффретит и фожазит, не испытывая геометрических ог-

раничений внутри пор. Однако хорошо известно, что у мордени-тов основная система каналов одномерна и катионы выступают из стенок каналов. Отчасти благодаря этому, если изменяется размер катиона, то меняются диффузионные характеристики и активность морденита. В работах [41, 42] сообщается о результатах крекинга *n*-октана и метилоктана на H-мордените, модифицированном катионами щелочных и щелочноземельных металлов. В этих работах рассмотрено влияние катиона как основной причины конфигурационной селективности. Авторы [36] также изучили адсорбцию и крекинг *n*-гексана, *n*-октана и 3-метилпентана на мордени-тах, эффективный размер пор которых изменяли введением катио-нов с соответствующим ионным радиусом. Было установлено, что при конкурирующем крекинге смешанного сырья морденит ВаН проявляет конфигурационную селективность в отношении парафи-нов с четвертичными углеродными атомами, причем это явление ослабевает при увеличении температуры реакции.

У оффретита [43] кристаллическая структура образована ка-налами, параллельными оси «С». Диаметр пор равен 0,63 нм, что позволяет углеводородам с разветвленной молекулой проникать в них [44, 45]. После протонного обмена поведение этого цеолита становится подобным фожазиту с точки зрения активности и селек-тивности при крекинге парафинов [44, 46]. Установлено [47], что у оффретита катионы локализованы в гмелинитовых полостях у входных окон, и поэтому диффузия молекул реагента через них должна зависеть от уровня ионного обмена. При крекинге метил-октана на оффретите большое соотношение C_3/C_4 получено при высокой степени протонного обмена, в этих условиях молекулы реагента легко проникают в гмелинитовые полости. Если же в кристаллах присутствовало некоторое количество ионов калия, от-ношение C_3/C_4 уменьшалось.

Эрионит является цеолитом, внутрикристаллическая поверх-ность которого доступна для молекул, имеющих критический раз-мер не больший, чем у парафинов нормального строения. При ис-пользовании такого цеолита для крекинга неразветвленных алка-нов C_{10} — C_{23} получаемый состав продуктов не отвечал теории кар-бокатиона. Действительно, при крекинге *n*- $C_{22}H_{46}$ не были полу-чены продукты C_1 — C_2 , C_7 — C_9 или с длиной углеродной цепочки более 12 атомов [48]. В случае крекинга $C_{23}H_{48}$ основными про-дуктами являлись углеводороды C_{11} — C_{12} , при использовании в качестве исходных веществ *n*-декана, *n*-додекана и *n*-тетрадекана преобладали соединения C_9 — C_{10} . Результаты были приписаны клеточному эффекту, благодаря которому увеличивается время пребывания молекул внутри кристалла эрионита, если длина мо-лекулы соизмерима с размером полости внутри кристалла [48, 49]. Клеточный эффект, по-видимому, проявляется также при крекинге на эрионите смеси парафинов C_5 — C_8 , среди которых преимущест-венно крекируется *n*-гексан [50].

Цеолиты с промежуточными размерами входных окон пор ад-сорбируют при комнатной температуре неразветвленные парафи-

ны, изопарафины и моноциклические углеводороды быстрее, чем парафины с четвертичным углеродным атомом. В работе [51] были сопоставлены начальные активности при крекинге гексадекана на различных цеолитах с промежуточным размером пор:

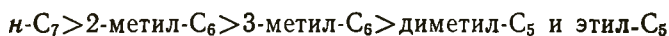
	HZSM-5	HNu-1A	HNu-1B	HFu-1
Конверсия, % ¹	99	95	60	90

На аморфном алюмосиликате начальная конверсия составляла 80%. Наблюдаемые различия можно объяснить, если принять во внимание, что цеолиты HFu-1 и HNu-1A имеют значительно меньшие поры, чем HZSM-5, а поры у HNu-1B меньше, чем у HFu-1 [52].

С практической точки зрения пожалуй наиболее интересным среди среднепористых цеолитов является ZSM-5. Его активность при крекинге смеси *n*-гексана и 2-метилпентана были изучена в работе [53] и сопоставлена с данными для эрионита, внутрь кристалла которого могут проникать только неразветвленные углеводороды. Конфигурационные селективности эрионита и цеолита ZSM-5 приведены ниже:

	Эрионит	ZSM-5
<i>n</i> -Гексан	92	98
2-Метилпентан	7	56

Как видно из приведенных данных, эрионит более селективен по отношению к разветвленным углеводородам, чем ZSM-5. Для последнего наблюдались следующие основные закономерности по скорости крекинга углеводородов C₅—C₇ [54]:

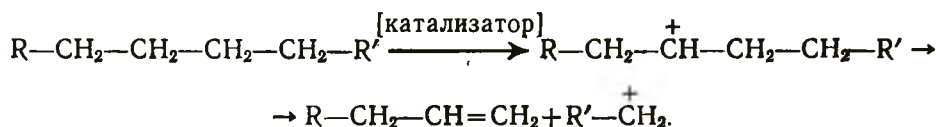


Таким образом, скорость возрастает с увеличением длины цепи молекулы и усложнением ее строения. Кроме того, конфигурационная селективность уменьшается при возрастании температуры. При температуре ниже 370°C на ZSM-5 *n*-гексан крекируется в 10 раз быстрее, чем 3-метилпентан, и в 100 раз быстрее, чем 2,3-диметилбутан; при 500°C скорость крекинга указанных изомеров гексана примерно одинакова.

Основываясь на уже рассмотренных результатах, а также на работах [53, 55—58], можно назвать следующие важные свойства цеолита ZSM-5 как катализатора крекинга: продуцирование высокооктанового бензина, небольшое закоксовывание, способность объединять образующиеся при крекинге парафинов интермедиаты ароматического и олефинового строения в алкилароматические углеводороды, а также уменьшение скорости крекинга парафинов при увеличении октанового коэффициента смешения парафинов.

Из изложенного следует, что цеолиты с порами средних размеров имеют особые качества, представляющие большой интерес для каталитического крекинга. Это открывает новое, широкое поле деятельности по исследованию конфигурационно-селективных катализаторов и их специфических свойств, связанных с размером и кривизной пор, конфигурацией внутренней поверхности, Кнудсеновской диффузией и размерами полостей. Все это усугубляет и без того сложную картину поведения катализаторов, обусловленную природой, числом, кислотной силой и распределением активных центров.

Механизм каталитического крекинга парафинов. Первичным актом при крекинге парафинов является образование карбокатиона. Сразу же после появления первого иона начинается разрыв углерод-углеродных связей с образованием небольших карбокатионов и газообразных олефинов. Крекинг протекает с разрывом связи углерод-углерод, находящейся в β -положении по отношению к атому, несущему положительный заряд. При этом образуются α -олефины:



Вновь образующийся карбениевый ион очень нестабилен и может либо десорбироваться с поверхности катализатора, отщепляя H^- от активного центра, либо изомеризоваться при переносе заряда к центру цепи, что увеличивает его стабильность. Хотя этот механизм получил всеобщее признание, остается неясным способ образования первичного карбокатиона. В работах [59—63] показано, что при крекинге алканов в присутствии сверхкислот первая стадия включает протонирование исходной молекулы с образованием карбониевого иона. С другой стороны, предполагают, что на гетерогенных катализаторах образуется вначале карбениевый ион на центре Льюиса при отрыве гидрид-иона [64, 65]. Для цеолитных катализаторов предложены следующие гипотезы инициирования процесса:

карбениевый ион образуется при отрыве гидрид-иона на кислотном центре Льюиса [18, 66, 67];

карбениевый ион образуется при отрыве гидрид-иона сильным кислотным центром Бренстеда с образованием в качестве продукта водорода [68—71];

исходный ион представляет собой пентакоординированный углерод, образующийся присоединением протона, отрываемого от сильного центра Бренстеда [5, 69];

карбениевый ион образуется благодаря адсорбции на центрах Бренстеда олефинов, полученных при термическом распаде исходного вещества [69, 70, 72—74];

карбокатион образуется при поляризации молекулы сырья под воздействием сильных электрических полей в порах цеолита [17].

Для проверки перечисленных предположений были выполнены многочисленные экспериментальные исследования. Установлено, что ОН-группы, находящиеся внутри полостей цеолита НУ, расходятся в процессе каталитического крекинга алканов [75, 76], и это подтверждает возможность протонирования. Ануфриев с сотр. [77] наблюдали увеличение скорости крекинга алканов при добавлении олефинов к сырью. Возможно, при крекинге протоны также взаимодействуют с образующимися олефинами, давая частицы, инициирующие цепной процесс.

Эти и многие другие исследования позволили выяснить механизм инициирования. На первый взгляд образование ионов карбения на центрах Бренстеда с последующим выделением водорода является самой простой гипотезой, которую легче всего подтвердить или опровергнуть. Тем не менее из-за того, что в большинстве ранних работ имеются погрешности, обусловленные протеканием термических реакций одновременно с каталитическими, наличие водорода в продуктах каталитического крекинга не является надежным доказательством этой гипотезы.

Теория инициирования, завоевавшая наивысшую популярность, основывается на том, что образовавшиеся при термическом крекинге в газовой фазе олефины затем адсорбируются на кислотных центрах Бренстеда. Проверка этой теории осуществлена с помощью двух экспериментов [78]. В первом из них парафин сразу подавали на катализатор крекинга, а во втором — предварительно пропускали через гидрирующий катализатор и полученные продукты направляли на катализатор крекинга. Скорость реакции во втором случае оказалась меньше, чем в первом. По мнению авторов, это доказывает, что первичные карбениевые ионы на катализаторе крекинга возникают благодаря образующимся термическим путем олефинам, которые превращаются в насыщенные соединения на гидрирующем катализаторе во втором эксперименте.

Установлено [79], что конверсия *n*-бутана в процессе его каталитического крекинга увеличивается с 12 до 27% в присутствии $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ при 100°C и добавке бутенов [0,015—0,3% (мол.)]. Наряду с этим обнаружено [80], что при изомеризации *n*-бутана на суперкислотных полимерах добавки бутена-1 не влияли на скорость реакции. Таким образом, роль получаемых термическим путем олефинов в инициировании каталитического крекинга остается не выясненной до конца.

В работе [10] было показано, что начальное соотношение парафинов и олефинов в продуктах крекинга *n*-гептана на катализаторе REH_2 значительно превышает ожидаемую величину, равную единице. Это соотношение вначале уменьшается по мере роста конверсии до 5%, а затем начинает возрастать. Наблюдаемую зависимость нельзя объяснить только β -расщеплением карбениевых ионов. Возможно, первоначальный источник водорода, существующий на свежем катализаторе, постепенно истощается и затем при высокой конверсии сырья заменяется каким-то другим. Не исключено, что эту роль выполняет отлагающийся на катализаторе кокс,

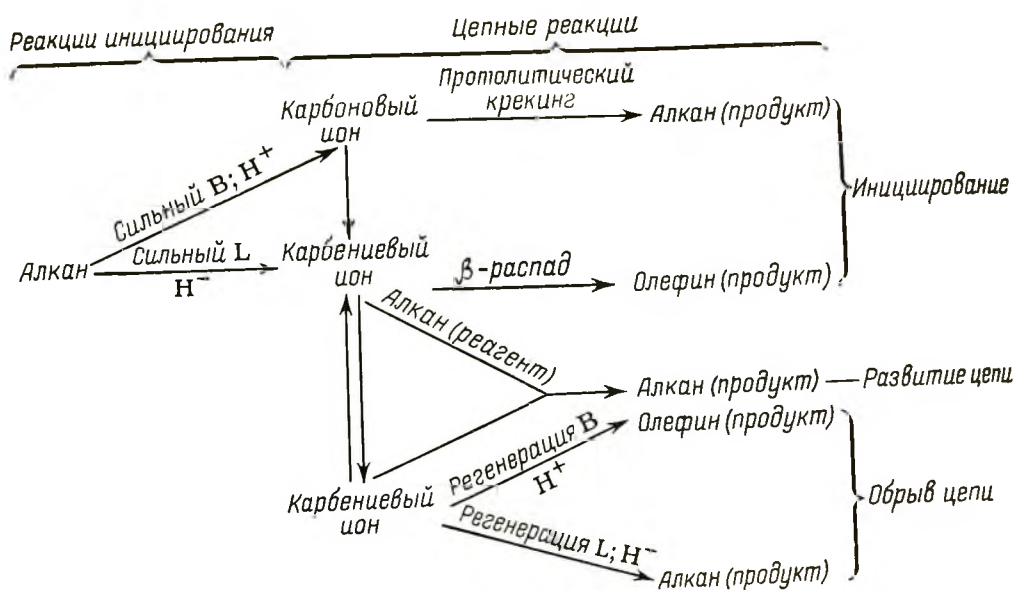


Рис. 5.4. Процессы, протекающие при крекинге алканов на цеолите (В — кислотный центр Бренстеда; L — кислотный центр Льюиса)

при взаимодействии которого с сырьем выделяется водород. У свежего катализатора источником водорода служат, скорее всего, ОН-группы, которые присутствуют на его поверхности.

Используя метод молекулярных орбиталей, авторы [10] рассчитали энергию взаимодействия протона ОН-группы с *n*-гептаном. Было установлено, что протолитический крекинг *n*-парафина энергетически выгоднее (на 83,8 кДж/моль) β-расщепления через карбениевые ионы и примерно эквивалентен крекингу разветвленных алканов. Таким образом, инициирование путем протолитического крекинга является наиболее вероятным. Это наводит на мысль о том, что механизм, показанный на рис. 5.4, справедлив как для данного случая, так и вообще для всех реакций крекинга на твердых катализаторах. Из рис. 5.4 видно, что начальное соотношение алканов и олефинов в продуктах определяется соотношением числа центров Бренстеда и Льюиса на свежем катализаторе. Образующиеся при этом карбокатионы обычно остаются на указанных центрах. Если бы они десорбировались, соотношение алканов и олефинов было бы близким к единице. Однако если цепь реакций иницируется по крайней мере на нескольких центрах, будет получен высокий начальный выход алканов. Этот же процесс может проявляться при образовании парафинов дегидрированием углеродистых отложений (кокса) на поверхности катализатора.

Лимитирующая стадия крекинга парафинов. Общепринято, что такой стадией является образование карбокатиона [68]. Уверенность основана на том, что карбокатионы легче образуются из олефинов, чем из парафинов, поэтому олефины крекируются быстрее. Предположение о том, что появление карбокатиона определяет

скорость всего процесса, базируется на следующих допущениях: карбокатионы возникают на тех же центрах, что и парафины и олефины; природа образующихся карбокатионов одинакова для олефинов и парафинов. Ни одно из допущений не может быть доказано и признано истинным. Действительно, в случае твердых кислот активные центры, на которых протекает крекинг парафинов, — это центры Льюиса и Бренстеда, тогда как при крекинге олефинов активны только центры Бренстеда. Более того, карбокатионы, образующиеся в этих случаях, не должны быть одинаковыми, если их противоионы различны. Картина еще более усложняется из-за имеющихся доказательств того, что превращение карбокатиона, а не его образование может лимитировать скорость всего процесса [8, 11].

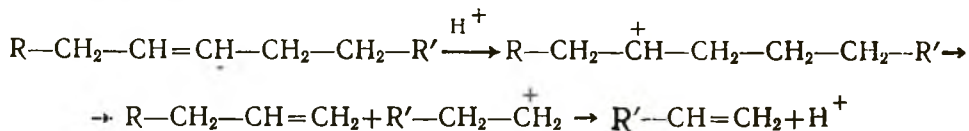
Проблема лимитирующей стадии была рассмотрена при изучении механизма крекинга гептана. Экспериментально установлено, что разница в значениях энергии активации крекинга *n*-гептана до $C_2 + C_5$ и $C_4 + C_3$ составляет 46 кДж/моль [3]. С другой стороны, квантово-механические расчеты показали, что эта разница в энергиях активации составляет примерно 4,2 кДж/моль. Если бы лимитирующей стадией являлось образование карбокатионов, то разница в энергии активации для указанных направлений крекинга была бы ближе к 4,2 кДж/моль, чем к наблюдаемой величине 46 кДж/моль. Из этого следует, что лимитирующая стадия — не образование карбокатионов, а их последующие превращения на поверхности катализатора.] В других работах [64, 65] показано, что в случае изомеризации пентанов на твердых сверхкислотах превращения карбокатионов протекают медленнее, чем их образование за счет отрыва H^- от реагента. В то же время эти авторы подтверждают, что для катализаторов, содержащих галогениды металлов, отрыв H^- от алканов может быть самой медленной стадией.

Таким образом, несмотря на единство взглядов относительно продуктов реакции и влияния молекулярной структуры исходного сырья на скорость реакции, отсутствует общая точка зрения о том, какие же центры ответственны за первоначальное образование карбокатионов при крекинге алканов и какая стадия лимитирует скорость этого процесса.

5.2. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ОЛЕФИНОВ

Известно, что при каталитическом крекинге олефинов первой стадией является образование карбениевого иона путем присоединения к двойной связи олефина протона, отрывающегося от Бренстедовского центра. Полученный ион далее крекируется согласно β -правилу. При этом образуются олефины с небольшой длиной цепи и первичный карбениевый ион, адсорбированный на поверх-

ности катализатора. Последний может превратиться во вторичный либо десорбироваться:



Как упоминалось ранее, олефины в качестве объекта исследования использовались более часто, чем парафины одинаковой длины цепи и аналогичного строения [66].

Крекинг олефинов с короткой цепью (C_2-C_5) протекает менее интенсивно, чем реакции переноса водорода и полимеризации, в результате которых образуются парафины и кокс. Например, при $400^\circ C$ из этилена на алюмосиликатном катализаторе [81] образуется 2% углеводородов C_3 и C_4 , 6% этана и 9,6% кокса, отлагающегося на поверхности катализатора. Из *n*-бутена получено 7% углеводородов C_3 , 8% изобутана, 7% изобутена, 20% жидких продуктов и 6% кокса.

Хорошо известно, что присутствие олефинов является важной причиной коксообразования при каталитическом крекинге. В частности, короткоцепные олефины образуют кокс как один из основных продуктов реакции. Все реакции крекинга сопровождаются появлением продуктов, содержащих олефины. Их последующий крекинг приводит к образованию короткоцепных олефинов, ответственных за отложение кокса на катализаторе. Например [82], $\approx 27\%$ бутадиена-1,3 может конвертироваться, до кокса при его крекинге на натрийалюминиевых катализаторах типа Y, прокаленных при различных температурах. Установлено [83, 84], что этилен очень прочно адсорбируется на кислотных центрах Бренстеда цеолитов HY даже при низкой температуре. При ее повышении происходит отрыв протона от поверхности катализатора, что было доказано при помощи метода изотопного обмена.

В некоторых работах, посвященных крекингу олефинов, проводится сопоставление с крекингом парафинов. Эта интересная тема требует более детального исследования, так как позволяет выяснить детальный механизм образования кокса при крекинге.

Крекинг олефинов C_5-C_7 . Ряд авторов пришли к заключению, что превращение *n*-пентена при $400^\circ C$ протекает исключительно через стадию димеризации с последующим крекингом C_{10} [13—15, 85, 86]. Скорректированные начальные селективности, наблюдаемые при крекинге *n*-олефинов C_5-C_7 на катализаторе ZSM-5, приведены в табл. 5.4 вместе с данными по селективности скелетной перегруппировки (сп) [85]. Из таблицы следует, что скорость крекинга пентена-1 гораздо ниже скорости его изомеризации, а увеличение длины цепи влияет на рост доли продуктов крекинга. Пентен-1 реагирует исключительно через стадию димеризации с последующим крекингом, как видно из состава первичных продуктов, в которых содержатся только C_3 и C_4 в соотношении 2:1. В свою очередь, гептен-1 крекируется почти целиком по мономо-

ТАБЛИЦА 5.4. Скорректированные начальные селективности, полученные при крекинге *n*-алкенов на цеолите ZSM-5 при 405 °С

Продукт	Начальная селективность		
	пентен-1	гексен-1	гептен-1
C ₃	0,0173	0,0201	0,0468
C ₄	0,0095	0,0175	0,0509
C ₅	сп	0,0130	0,0097
C ₆	—	сп	—
C ₇	—	0,0025	сп
C ₈	—	0,00098	—
C ₉	—	—	—
Всего	0,0268	0,05408	0,1074
сп*	0,9710	0,9444	0,8974
Итого	0,9978	0,9985	1,004

* сп — скелетная перегруппировка.

лекулярному механизму, о чем свидетельствуют близкие значения количеств C₃ и C₄. Что касается гексена-1, то этот углеводород крекируется как по моно-, так и по димолекулярному механизмам. Во всех случаях отсутствуют сведения о протекании процессов олигомеризации или ароматизации.

Анализ приведенных данных позволяет установить, что соотношение скоростей моно- и димолекулярного процессов составляет соответственно 0,0; 0,2 и $\approx 0,7$ для олефинов C₅, C₆ и C₇. Это сопоставимо с величиной $\approx 1,5$, найденной для *n*-гептана при той же температуре [2] и может означать, что крекинг олефинов протекает более направленно по сравнению с соответствующими парафинами. В то же время на катализаторе ZSM-5 первичное превращение *n*-гептана ($\geq 89\%$) протекает при изомеризации, тогда как на цеолите HY на долю изомеризации приходится только 17%. Дальнейшие исследования покажут, связано ли это с различием в катализаторах или с образованием карбокатионов разных типов.

Полное отсутствие C₂ в первичных продуктах крекинга олефинов на ZSM-5 указывает на значительную разницу в стабильности ионов C₂⁺ и C₃⁺. Кроме того, отсутствие среди первичных продуктов водорода свидетельствует о том, что не происходит отрыва гидрид-иона на кислотных центрах Бренстеда.

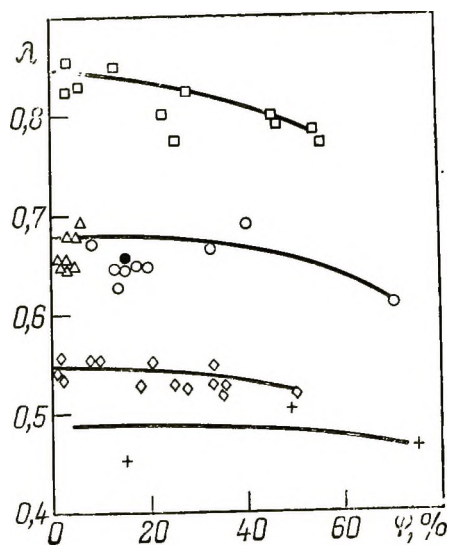
Схема иллюстрирует возможные реакции изомеризации, протекающие при крекинге *n*-гептана на цеолитном катализаторе ZSM-5, и селективности образования соответствующих продуктов. Видно, что среди первичных продуктов доминируют те, которые образуются из третичного карбениевого иона. Можно предположить, что третичный ион на третьем атоме углерода в цепи более стабилен, чем на втором (цифры в скобках обозначают начальную селективность):

ТАБЛИЦА 5.5. Селективность образования первичных продуктов изомеризации гексена-1

Продукт	Катализатор		
	НУ (200 °С)	ZSM-5 (200 °С)	ZSM-5 (280 °С)
Перемещение двойной связи			
<i>транс</i> -Гексен-2	0,500	0,620	0,638
<i>цис</i> -Гексен-2	0,415	0,335	0,267
<i>цис</i> -, <i>транс</i> -Гексен-3	0,062	0,030	0,090
Всего	0,977	0,985	0,995
Протонырование и крекинг			
Пентен-1	0,00032	0,00080	0,0022
Бутен-1	0,00070	—	—
Изобутен	0,0051	—	0,0012
Пропен	0,00060	—	0,00070
<i>цис</i> -Бутен-2	—	—	0,00050
<i>транс</i> -Бутен-2	—	—	0,0010
<i>цис</i> -, <i>транс</i> -Пентен-2	—	—	0,00040
Всего	0,00672	0,00080	0,0050
Перенос водорода			
2-Метилбутан	0,00033	—	—
Изобутан	0,00028	—	0,00038
Пропан	0,0060	—	—
Этан	0,0014	—	—
Всего	0,00801	—	0,00038
Коксообразование			
Кокс	0,0055	0,0340	0,0050
Всего	0,0055	0,0340	0,0050

Изомеризация *n*-гексена-1. Изомеризация *n*-олефинов может быть изучена изолированно от крекинга при температурах около 200 °С [87, 88]. Исследование изомеризации *n*-гексена-1 показало, что исходное вещество превращается непосредственно в гексен-2 и гексен-3. В табл. 5.5 приведены начальные селективности, наблюдаемые на катализаторах НУ и ZSM-5. Использование многих других катализаторов выявило [88], что соотношение *цис-транс*-изомеров гексена-2 определяется свойствами катализатора, как это отмечено на рис. 5.5. Можно предположить, что

Рис. 5.5. Соотношение *цис*- и *транс*-изомеров гексена-2 (λ) в зависимости от конверсии гексена-1 (ψ) на разных катализаторах: \square — НУ (100%); \circ — LaY (100%) сухой; \bullet — LaY (100%) гидратированный; \triangle — LaY (29%) сухой; \diamond — ZSM-5 (образец 1); $+$ — ZSM-5 (образец 2)

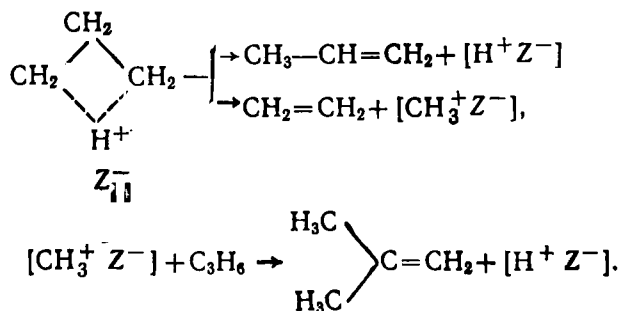


начальное соотношение этих изомеров в большей мере зависит от структуры, чем от активности катализатора. При гидратировании LaY его изомеризирующая активность резко упала, однако это не отразилось на соотношении полученных изомеров, как указано на рис. 5.5. Мы склонны считать, что стерические условия вблизи активных центров способствуют предпочтительному образованию гексена-2.

Тот факт, что активность сухого LaY резко снижается при условиях крекинга, указывает, что именно наличие пара способствует перемещению двойной связи на гидратированном катализаторе. Известно, что пар образует на цеолите слабые центры, поэтому можно допустить, что изомеризация (перемещение двойной связи) протекает именно на слабых центрах.

5.3. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ЦИКЛОПАРАФИНОВ

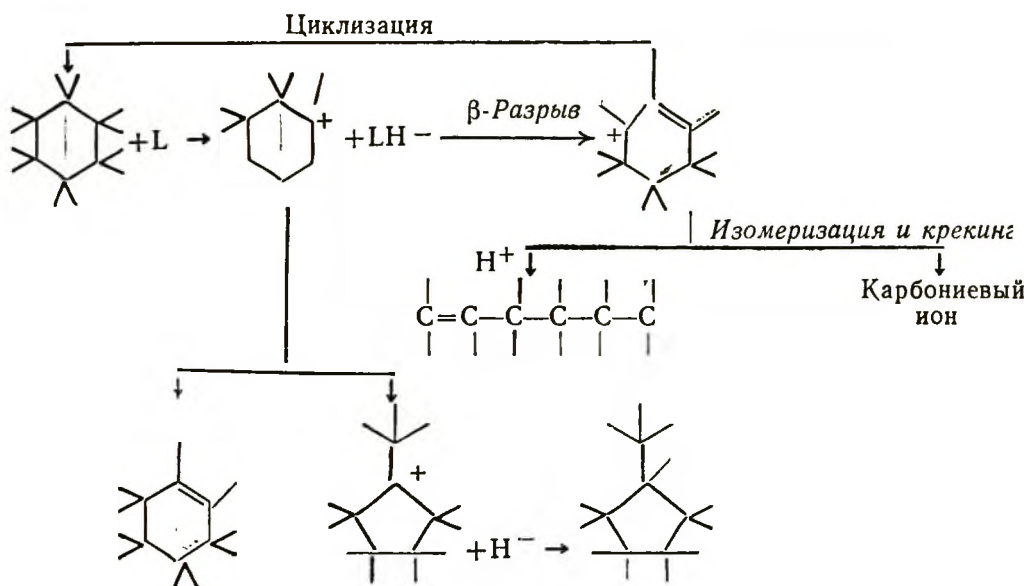
Первичные продукты крекинга циклопарафинов аналогичны соответствующим олефинам. Наиболее наглядно это может быть продемонстрировано на примере циклопарафинов с небольшим числом атомов, таких, как циклопропан и циклобутан. Так, [89], первичным продуктом крекинга циклопропана является пропилен. Эта реакция является весьма удобной, хотя пока и недостаточно распространенной в качестве тестовой для каталитического крекинга [90—96]. Был предложен следующий механизм [97] для объяснения результатов, полученных разными авторами:



В работе [98] сообщается, что при крекинге циклопропана на катализаторе NaHY единственным первичным продуктом является пропилен, вторичными — изобутан, 2-метилбутан и 2-метилпентан. Образования углеводородов C₁ и C₂ не наблюдалось. Установлено, что циклопарафины с пятью и более углеродными атомами реагируют с меньшей скоростью, чем соответствующие алканы и алкены. Тем не менее энергии активации при крекинге *n*-гексана и циклогексана очень близки друг к другу [6]; аналогичные результаты наблюдались также для *n*-гептана и метилциклогексана [4, 99]. Однако распределение продуктов в указанных случаях совершенно различно. На цеолитных катализаторах крекинг нефтяных сопровождается интенсивной изомеризацией и образованием больших количеств ароматических продуктов [99, 100]. Это наблюдалось при крекинге алкил- и диалкилциклогексанов, дицикло-

гексилдекалина, циклогексана и метилциклопентана [81]. Отмечено, что количество образующегося водорода было больше, чем при крекинге соответствующих парафинов. Например, при использовании в качестве исходного вещества метилциклогексана получено 27% водорода и углеводородов C_1-C_4 [11], тогда как для *n*-гептана указанная величина составляла всего 6,5%.

На основании этих данных можно сделать вывод о протекании процесса дегидрирования при крекинге циклопарафинов, хотя в упомянутой работе применялся чисто кислотный катализатор, не содержащий металлов, выполняющих гидрирующие и дегидрирующие функции. Это обстоятельство было исследовано различными авторами [99, 100], установившими, что подобные катализаторы могут быть активны при дегидрировании нафтенов, но механизм этой реакции пока неясен. Карбокатион циклопарафина может быстро конвертироваться в смесь изомерных ионов с последующим крекингом, дегидрированием или разрывом кольца:



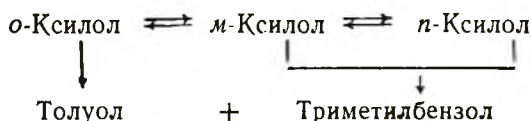
Способность циклопарафинов к отщеплению водорода хорошо подтверждается высоким отношением парафинов к олефинам в продуктах крекинга смесей циклоалканов с олефинами или парафинами [11, 101]. Обнаруженная способность циклопарафинов к отщеплению водорода была использована для подавления коксообразования введением тетралина в крекируемые смеси [102]. Это направление исследований в области каталитического крекинга является весьма интересным и может привести к открытию нового типа активных центров, чье присутствие на катализаторе способствует дегидрированию и коксообразованию.

Б.4. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

При крекинге алкилароматических углеводородов бензольное кольцо не затрагивается, тогда как боковые цепи во всех случаях, кроме толуола, отщепляются с образованием олефина. Влияние длины цепи и ее разветвленности на энергию активации показано ниже:

	E , кДж/моль		E , кДж/моль
$C_6H_5-C_2H_5$	209,5	$C_6H_5-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}-CH_2-CH_3$	79,6
$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	142,5	$C_6H_5-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}-CH_3$	73,3

Обычно скорость крекинга боковых цепей возрастает при переходе от первичного к вторичному и третичному углеродным атомам, соединяющим цепь с кольцом. Для одного и того же типа присоединения скорость растет при увеличении длины боковой цепи. В случае толуола доминирующей реакцией является диспропорционирование в бензол и ксилол [104], а не крекинг с отщеплением метана. Полиметилбензолы претерпевают главным образом изомеризацию и диспропорционирование. Например, ксилолы в присутствии кислотных катализаторов изомеризуются и диспропорционируются в соответствии со следующей схемой [105]:



В случае этилбензола, как было показано, при температурах выше 200 °С крекинг сопровождается трансалкилированием, а при более низких температурах идет исключительно трансалкилирование. Это позволяет предположить, что для всех алкилароматических углеводородов суммарный процесс включает конкурирующие реакции крекинга, трансалкилирования и изомеризации.

Крекинг кумола (изопропилбензола). Этот процесс был наиболее подробно изучен среди всех реакций алкилароматических углеводородов. Реакция эта долгое время использовалась в качестве стандартной (тестовой) при изучении и совершенствовании катализаторов крекинга. В работе [107] дан обзор современного состояния исследований этой реакции. Использование тестовых реакций являлось обычным в каталитическом крекинге в течение многих лет. Необходимость в таких реакциях обусловлена тем, что промышленное сырье имеет очень сложный состав, и реакции, протекающие при его крекинге, весьма многообразны, что осложняет их детальное исследование. Основные требования к тестовой реакции для изучения катализатора крекинга заключаются в следующем:

1) реакция должна протекать по механизму, типичному для крекинга компонентов реального нефтяного сырья;

2) в реакции должно образовываться минимальное количество продуктов, чтобы можно было провести их полный анализ и дать количественную интерпретацию механизма процесса.

Крекинг кумола отвечает указанным требованиям, так как протекает через образование карбокатиона с получением значительных выходов продуктов, основными из которых являются бензол и пропилен.

В большинстве ранних исследований, например [108], в продуктах обнаруживали только бензол и пропилен. Однако вскоре появились сообщения о других продуктах — диизопропилбензоле, а также смеси алканов [109, 110]. Ричардсону [111] удалось идентифицировать большое число различных продуктов при крекинге кумола на фожазите, содержащем катионы щелочноземельных металлов: бензол, толуол, α -метилстирол, пропилен, ацетилен, этилен, метан, пропан, алифатические углеводороды C_4-C_6 , этилбензол. Недавние исследования [112] позволили идентифицировать продукты, образующиеся при крекинге кумола на цеолитных катализаторах типа LaY и HY [113]:

Жидкие

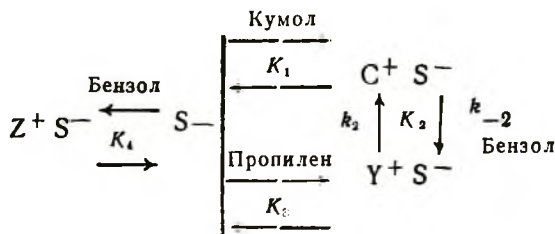
Бензол, толуол, этилбензол, *o*-этилтолуол, *n*-пропилбензол, цимолы, *m*-диизопропилбензол, *n*-диизопропилбензол

Газообразные

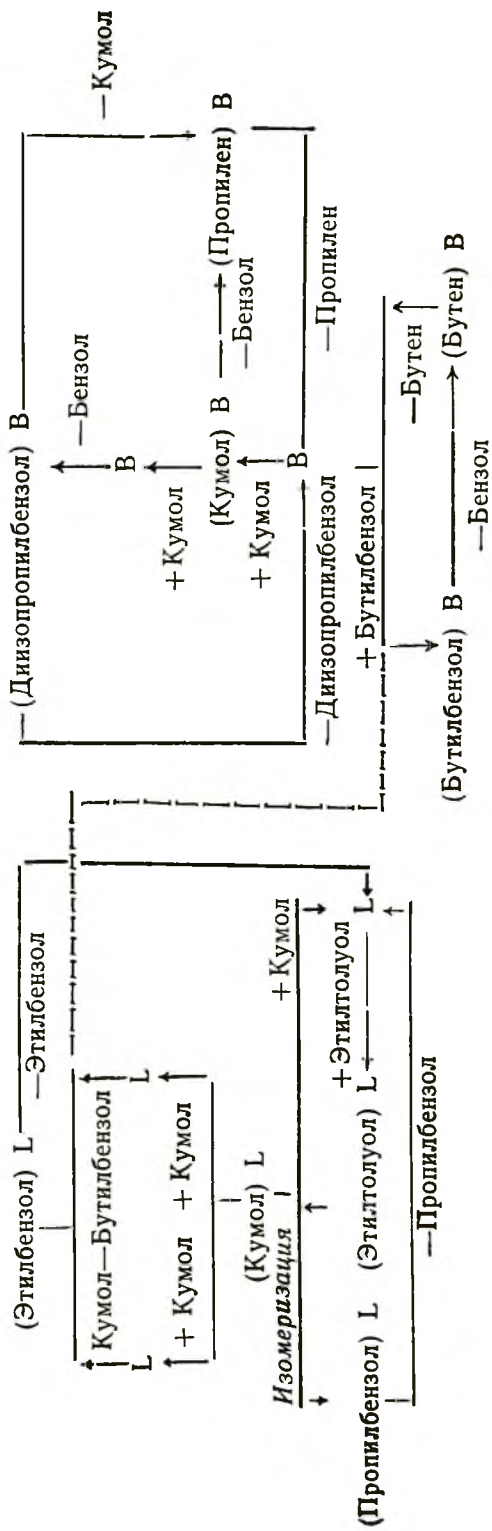
Метан, этан, этилен, пропан, пропилен, бутен, бутан, изобутан, изобутен

Анализ данных показывает, что на изученных катализаторах протекают две группы реакций, каждая из которых осуществляется на активных центрах разного типа [114]. Общая схема реакций, протекающих при крекинге кумола, приведена на стр. 100 (B, L — активные центры Бренстеда и Льюиса).

При высоких температурах этот поражающий своей сложностью массив реакций сокращается до простого дельта-механизма, отражающего собственно крекинг кумола, его сущность:



Детальное исследование кинетики этой реакции показало, что лимитирующей стадией является распад карбокатиона (на поверхности катализатора) на бензол, переходящий в газовую фазу, и адсорбированный пропилкарбениевый ион [115]. Таким образом, в данном случае образование карбениевого иона не лимитирует общую скорость процесса.



При исследовании крекинга кумола была разработана методика определения активности кислотных центров катализатора. Хотя эта методика уже достаточно известна, она обладает богатыми потенциальными возможностями и заслуживает более детального описания.

Первоначально по данным для оптимального режима (ОР, см. разд. 4.2) рассчитывается селективность образования всех продуктов и строится схема возможных реакций. На рис. 5.6 показаны кривые изменения селективности для различных продуктов крекинга кумола, полученные на катализаторах LaY и HY. Согласно схеме протекающих реакций, для определения скорректированного значения селективности образования бензола только за счет деалкилирования необходимо вычесть из общего выхода бензола то его количество, которое получается при диспропорционировании кумола с одновременным образованием углеводородов C₄. Далее по скорректированным результатам находят начальную скорость образования бензола при деалкилировании, начальные селективности образования первичных продуктов (табл. 5.6) и константы скорости суммарного превращения кумола (табл. 5.7). Рис. 5.7 иллюстрирует хорошее соответствие между расчетными скоростями деалкилирования кумола и наблюдаемой конверсией. Используя данные о суммарной скорости, приведенные в табл. 5.7, и селективности (табл. 5.6), можно рассчитать константы скорости образования всех первичных продуктов. Отметим, что полученные таким образом димолекулярные константы должны быть разделены на начальную концентрацию кумола во избежание искажения энергии активации. Полученные значения констант скорости приведены в табл. 5.8.

Графическая обработка этих данных в координатах Аррениуса позволила вычислить энергии активации для всех первичных процессов. Приведенные на рис. 5.8 зависимости свидетельствуют о том, что при деалкилировании кумола на цеолитных катализаторах HY и LaY энергия активации практически одинакова, так как полученные прямые линии почти параллельны. Это справедливо для всех продуктов (табл. 5.9).

Полученные по описанной методике константы скорости включают начальную концентрацию активных центров $[S_0]$ и имеют следующую структуру:

$$k_0 = Ae^{-E/RT} [S_0]. \quad (5.1)$$

Константы k_0 , нанесенные на график Аррениуса, позволяют найти энергию активации при условии, что частотный фактор A и концентрация активных центров $[S_0]$ не зависят от температуры. Относительно A нет никаких сомнений, тогда как постоянство $[S_0]$ требует доказательства. Более надежно это может быть проведено при регенерации катализатора при одинаковой температуре после каждого эксперимента, причем она должна быть несколько выше, чем максимальная температура в процессе крекин-

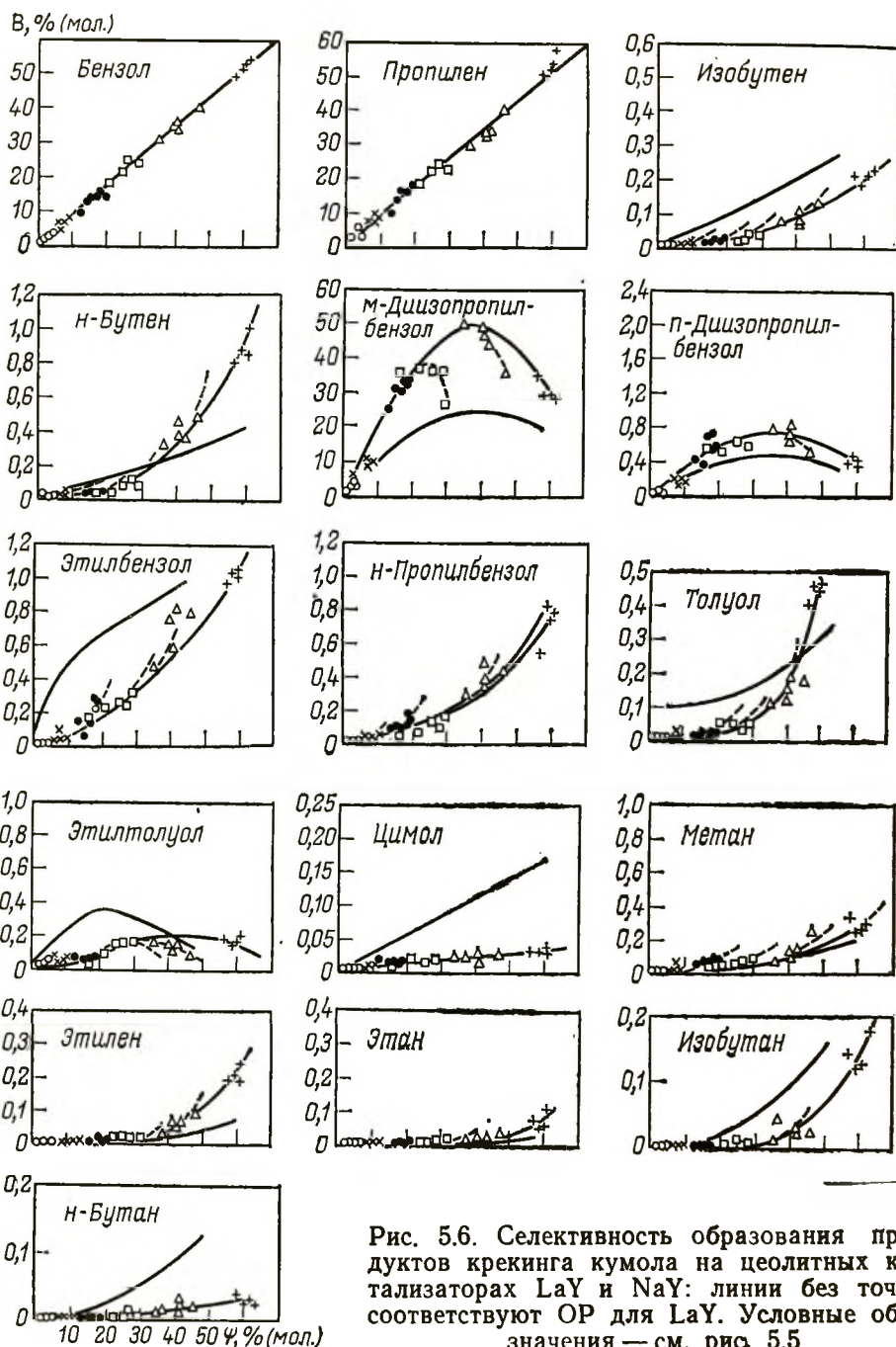


Рис. 5.6. Селективность образования продуктов крекинга кумола на цеолитных катализаторах LaY и NaY: линии без точек соответствуют ОР для LaY. Условные обозначения — см. рис. 5.5

га. Подобная методика позволяет обеспечить одинаковое начальное соотношение числа центров Бренстеда и Льюиса в каждом опыте, а также одинаковую концентрацию $[S_0]$. Такое условие является весьма важным потому, что число активных центров может изменяться в зависимости от условий регенерации катализатора.

ТАБЛИЦА 5.6. Начальные селективности образования первичных продуктов каталитического крекинга кумола на цеолитных катализаторах H_Y (числитель) и LaY (знаменатель)

Продукт	Селективность		
	360 °C	430 °C	500 °C
Мономолекулярный механизм			
Бензол	0,61/0,65	0,84/0,87	0,94/0,94
Пропилен	0,63/0,64	0,84/0,87	0,92/0,93
<i>n</i> -Пропилбензол	0,0016/0,0030	0,0015/0,0031	0,0014/0,0038
Димолекулярный механизм			
Цимол	0,0016/0,012	0,00048/0,9933	0,00015/0,0010
<i>m</i> -Диизопропилбензол	0,128/0,080	0,050/0,036	0,016/0,014
<i>p</i> -Диизопропилбензол	0,068/0,064	0,027/0,020	0,0078/0,0068
<i>n</i> -Бутен	0,0022/0,0095	0,0016/0,0040	0,00090/0,0037
Изобутен	0,0020/0,0070	0,00080/0,0048	0,00025/0,0018

ТАБЛИЦА 5.7. Константы скорости суммарного превращения кумола на разных катализаторах (частицы размером 177—210 мкм)

Катализатор	$k, 10^4 \text{ моль}/(\text{г} \cdot \text{с})$		
	360 °C	430 °C	500 °C
H _Y	60,66	315,48	1521,28
LaY	26,15	121,8	505,32
Si/Al (25% Al)	—	—	29,52
Si/Al (13% Al)	—	—	7,00

На основании изложенного можно считать, что особенности поведения каждого катализатора обусловлены различной величиной частотного фактора или концентрацией активных центров. Так как нет оснований предполагать, что для одной и той же реакции частотный фактор может меняться, а энергия активации — нет, остается заключить, что различия обусловлены именно разной концентрацией активных центров. Более того, константы скорости имеют одинаковые A и E для каждого катализатора, и поэтому центры, ответственные за деалкилирование, также одинаковы на

Рис. 5.7. Зависимость конверсии деалкилирования кумола на цеолитных катализаторах от времени при 430 °C, размер частиц 177—210 мкм. Условные обозначения — см. рис. 5.5

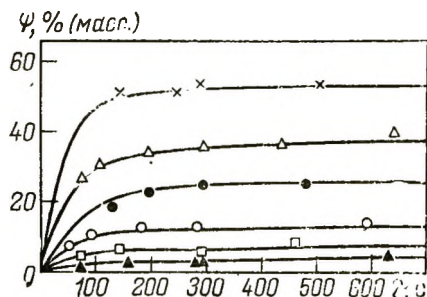


ТАБЛИЦА 5.8. Константы начальных скоростей первичных реакций*, протекающих при крекинге кумола на катализаторах HУ (верхнее значение) LaY (нижнее значение) при размере частиц 177—210 мкм

Продукт	$k_0 [S_0], \text{ моль}^{2-n}/(\text{с} \cdot \text{г}^{2-n})$		
	360 °C	430 °C	500 °C
Мономолекулярный механизм			
Бензол	$37,0 \cdot 10^{-4}$	$265,0 \cdot 10^{-4}$	$1430,0 \cdot 10^{-4}$
	$17,0 \cdot 10^{-4}$	$106,0 \cdot 10^{-4}$	$475,0 \cdot 10^{-4}$
<i>n</i> -Пропилбензол	$0,09 \cdot 10^{-4}$	$0,47 \cdot 10^{-4}$	$2,10 \cdot 10^{-4}$
	$0,08 \cdot 10^{-4}$	$0,50 \cdot 10^{-4}$	$1,93 \cdot 10^{-4}$
Димолекулярный механизм			
Цимол	$0,20 \cdot 10^{-9}$	$0,26 \cdot 10^{-9}$	$0,40 \cdot 10^{-9}$
	$1,65 \cdot 10^{-9}$	$0,68 \cdot 10^{-9}$	$0,84 \cdot 10^{-9}$
<i>m</i> -Диизопропилбензол	$15,80 \cdot 10^{-9}$	$27,40 \cdot 10^{-9}$	$40,2 \cdot 10^{-9}$
	$4,25 \cdot 10^{-9}$	$7,74 \cdot 10^{-9}$	$11,70 \cdot 10^{-9}$
<i>n</i> -Диизопропилбензол	$8,53 \cdot 10^{-9}$	$14,80 \cdot 10^{-9}$	$19,6 \cdot 10^{-9}$
	$3,40 \cdot 10^{-9}$	$4,33 \cdot 10^{-9}$	$5,70 \cdot 10^{-9}$
<i>n</i> -Бутен	$0,26 \cdot 10^{-9}$	$0,87 \cdot 10^{-9}$	$2,30 \cdot 10^{-9}$
	$0,39 \cdot 10^{-9}$	$0,99 \cdot 10^{-9}$	$3,10 \cdot 10^{-9}$
Изобутен	$0,24 \cdot 10^{-9}$	$0,43 \cdot 10^{-9}$	$0,60 \cdot 10^{-9}$
	$0,51 \cdot 10^{-9}$	$0,85 \cdot 10^{-9}$	$1,51 \cdot 10^{-9}$

* *n* — порядок реакции.

них. Проанализировав данные для других первичных продуктов, получили энергии активации для всех катализаторов (табл. 5.9), одинаковые для каждого продукта. Это приводит к выводу о том, что на каждом катализаторе данная реакция протекает исключительно на активных центрах определенного типа.

Следующий вопрос можно сформулировать так: все ли реакции протекают на одних и тех же активных центрах или каждая из них идет на строго определенных, специфических центрах? Тот факт, что все они имеют различную энергию активации, является просто отражением энергетики каждого процесса, но не определяет число центров. Для ответа на поставленный вопрос необходимо принять в качестве стандартного какой-либо катализатор, например LaY, и затем для всех остальных катализаторов найти отношения скоростей первичных реакций к соответствующей скорости на LaY.

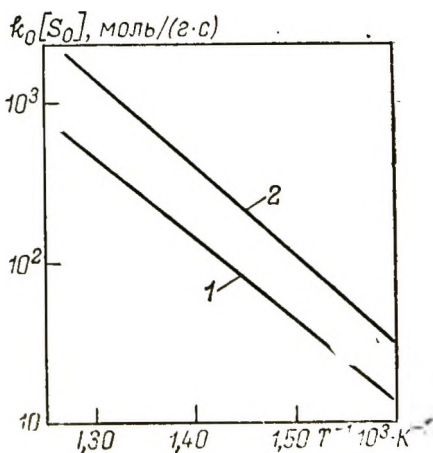


Рис. 5.8. Зависимость константы скорости процесса каталитического крекинга кумола на цеолитных катализаторах LaY (1) и HУ (2) от температуры в координатах Арениуса

ТАБЛИЦА 5.9. Энергия активации первичных реакций, протекающих при крекинге кумола на цеолитах H_Y и LaY с различными размерами частиц катализатора

Продукт	E, кДж/моль		
	H _Y	LaY	
	177—210 мкм	177—210 мкм	105—149 мкм
Мономолекулярный механизм			
Бензол	106,7	97,5	97,5
<i>n</i> -Пропилбензол	95,4	93,3	90,0
Димолекулярный механизм			
<i>m</i> -Диизопропилбензол	27,2	29,7	26,8
<i>p</i> -Диизопропилбензол	24,3	15,1	18,8
Цимол	20,1	8,4	22,2
<i>n</i> -Бутен	63,6	60,2	61,9
Изобутен	27,2	31,8	34,7

Полученные результаты, приведенные в табл. 5.10, были рассчитаны на основе экспериментальных данных, что позволяет избежать неточностей, которые могут возникнуть при использовании «сглаженных» графиков Аррениуса. Как следует из табл. 5.10, не все соотношения одинаковы.

Принимая во внимание экспериментальные ошибки, можно выделить по меньшей мере две группы данных: в первой — среднее значение существенно больше единицы, а во второй — меньше. С учетом этого, а также данных, представленных в табл. 5.11, можно установить, что на цеолите H_Y по сравнению с LaY втрое больше центров продуцирует бензол и диизопропилбензол и только половина дает остальные продукты.

ТАБЛИЦА 5.10. Соотношения констант скоростей первичных реакций, протекающих при крекинге кумола на различных катализаторах (H_Y/LaY) и размере частиц 177—210 мкм

Продукт	Соотношение констант скоростей		
	360 °C	430 °C	500 °C
Бензол	2,2	2,5	3,0
<i>m</i> -Диизопропилбензол	3,7	3,5	3,4
<i>p</i> -Диизопропилбензол	2,5	3,4	3,4
Среднее	2,8 ± 0,65	3,1 ± 0,42	3,3 ± 0,22
Цимол	0,34	0,38	0,48
<i>n</i> -Пропилбензол	0,87	0,94	1,1
<i>n</i> -Бутен	0,67	0,88	0,74
Изобутен	0,47	0,51	0,40
Среднее	0,59 ± 0,20	0,68 ± 0,29	0,68 ± 0,28

Примечание. Средние значения для всех изученных температур равны: $k_{H_Y}/k_{LaY} = 3,1 \pm 0,49$; $k_{H_Y}/k_{LaY} = 0,65 \pm 0,26$.

ТАБЛИЦА 5.11. Число активных центров на различных катализаторах относительно LaY в 1 г катализатора (числитель) и на 1 м² поверхности катализатора (знаменатель)

Тип активных центров	HУ*	LaY*	82% LaY**	36% LaY**	SA-25***	SA-13***
Бренстед	310/310	100/100	45/45	0,42/0,42	4,51/9,08	1,02/2,07
Льюис	65/65	100/100	—	0,22/0,22	6,90/13,90	1,66/3,37

* Степень ионного обмена близка к нулю.

** Процент указывает степень ионного обмена натрия на лантан.

*** Аморфный алюмосиликат с содержанием алюминия (%).

Детальное изложение методики приведено в работах [107, 112—115], однако эта методика используется пока редко, хотя на ее основе могут быть получены новые фундаментальные сведения о процессе каталитического крекинга.

5.5. РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ КРЕКИНГЕ

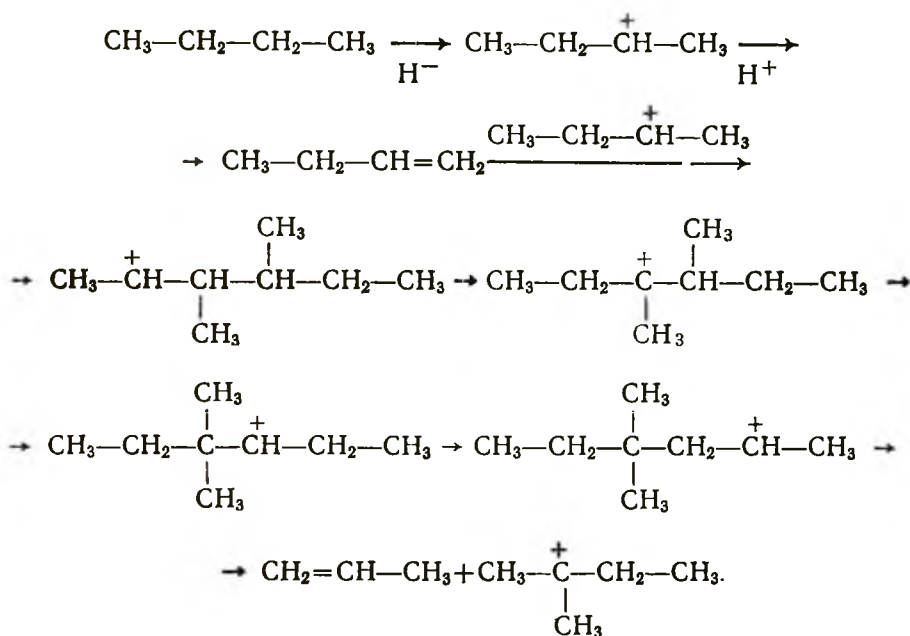
Приведенные выше материалы, относящиеся к крекингу различных углеводородов, свидетельствуют о том, что ни в одном из рассмотренных случаев не протекает только одна реакция крекинга. Как реагенты, так и продукты всегда подвергаются не только β -расщеплению, но и другим превращениям. Эти реакции имеют большое значение, так как влияют на потребительские качества бензина, вырабатываемого в процессе каталитического крекинга, и поэтому заслуживают детального изучения. В большинстве случаев невозможно изучить их изолированно, поэтому различные исследования реакций крекинга одновременно являются источником информации о сопутствующих реакциях. При более широком освоении методики изучения начальных скоростей реакций можно будет ожидать увеличения объема информации об интересующих нас реакциях.

Изомеризация. Как следует из обсуждения реакций карбокатиона в жидкой фазе и изомеризации *n*-гексана, изомеризация является сравнительно легкой и быстрой реакцией. Поэтому не удивительно, что при каталитическом крекинге углеводородов образующиеся олефины превращаются в соответствующие изомеры с разветвленными цепями. Процесс скелетной изомеризации приводит к образованию третичных углеродных атомов, которые, в свою очередь, способствуют ускорению крекинга этих продуктов. Как и в случае крекинга кумола, очевидно, скорость изомеризации лимитируется не образованием карбокатиона, а его последующими превращениями на поверхности катализатора [64, 65].

Алкилирование — процесс, противоположный крекингу, и при температуре ниже 400°C он доминирует над крекингом для боль-

шинства исходных веществ. Можно говорить о своеобразном равновесии превращений типа полимеризация — деполимеризация. При высоких температурах равновесие смещается в сторону деполимеризации с образованием продуктов с короткой цепью, а при низких температурах преобладает полимеризация и каталитическое коксообразование. При крекинге короткоцепных олефинов образование продуктов большой молекулярной массы обусловлено именно реакцией алкилирования. Однако при крекинге крупных молекулярных частиц, как, например, при крекинге газойля, продукты полимеризации обнаружены не были [116].

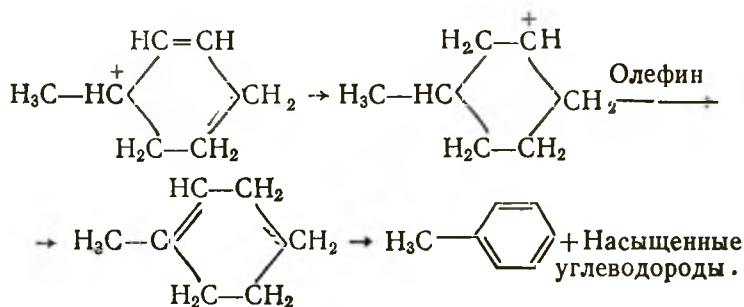
Диспропорционирование. Кондон с сотр. [117, 118] предложили механизм катализируемого кислотой диспропорционирования парафинов, включающий образование C—C-связи между карбениевым ионом и олефином с последующей перегруппировкой и β-расщеплением большой молекулы:



Подобные реакции могут также приводить к образованию высших углеводородов, как, например, в промышленном процессе алкилирования бензиновых продуктов. На практике крупные молекулы расщепляются до меньших — C₅—C₁₀ — и более стабильных. Типичным примером диспропорционирования, заключающегося в обмене алкильных групп между алкилароматическими частицами, является образование диизопропилбензола из кумола. Как было установлено, эта реакция является первичной и протекает непосредственно путем диспропорционирования двух молекул кумола с образованием диизопропилбензола и бензола [112].

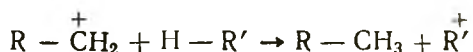
Циклизация является хорошо изученной реакцией. Образование циклических углеводородов, по-видимому, обусловлено присутствием олефинов в реакционной смеси. Последующее дегидрирова-

ние циклических соединений приводит к образованию ароматических продуктов, как показано ниже [119]:



На обычных катализаторах реакция протекает не селективно вследствие стерических осложнений. Известно, что *n*-гексен-1 и *n*-гептен-1 очень слабо циклизуются на катализаторах HY или ZSM-5 [86—88], хотя имеются сведения о том, что на некоторых разновидностях ZSM-5 получали ароматические углеводороды из легких олефинов [120]. Эта реакция, по всей вероятности, обусловлена конфигурационной селективностью указанного катализатора. Интересен пример успешной циклизации метанола в бензин на ZSM-5.

Реакция переноса водорода осуществляется между карбокатионами и некоторыми углеводородами. Ее скорость зависит от строения углеводородной молекулы, реагирующей с карбокатионом. Из-за того, что карбокатионы легко перегруппировываются, скорость реакции переноса водорода не зависит от строения исходного карбокатиона. Полагают, что эта реакция играет важную роль в цепном переносе заряда при каталитическом крекинге и участвует в развитии цепи:



Установлено, что лучшими гидридными донорами являются соединения, которые образуют резонансно-стабилизированные карбениевые ионы при потере гидрид-ионов [121]. Например, нафтены обычно активны благодаря тому, что они способны отдавать водород, превращаясь в ароматические углеводороды. Известно [122], что при крекинге олефинов в присутствии нафтенных наблюдается повышенное соотношение количеств насыщенных и ненасыщенных соединений в продуктах реакции, так как олефины являются сильными акцепторами водорода.

Передача водорода от некоторых олефинов [101, 123] адсорбированных на кислотной поверхности, приводит к последующим превращениям дегидрированных продуктов, которые неспособны десорбироваться с активных центров, и в итоге к образованию кокса на поверхности катализатора. Несомненно, дегидрирование играет важную роль в процессе коксообразования на катализаторе крекинга.

Несмотря на важность реакции переноса водорода, в литературе имеется очень мало сообщений, касающихся деталей ее меха-

низма [124] Если мы примем, что дегидрирующийся карбениевый ион находится на центре Бренстеда, трудно представить себе, как он может отдать протоны, обеспечивающие баланс заряда между поверхностью и реагентами. То же относится и к ионам, адсорбированным на центрах Льюиса. Были выдвинуты две гипотезы.

1. Катализатор или кокс являются передатчиками ионов H^+ и (или) H^- которые движутся к центрам, где происходит перенос водорода для поддержания нейтральности поверхности.

2. Перенос водорода происходит между нейтральными частицами и, следовательно, это свободнорадикальный процесс.

Известно, что на кислотных катализаторах существуют свободнорадикальные центры и их участие в реакциях водородного обмена может быть более широким, чем считалось до сих пор.

Коксообразование. При осуществлении всех реакций углеводородов на кислотных катализаторах образуется углеродистый материал, называемый коксом, который не десорбируется с поверхности при обработке катализатора азотом или паром. Этот материал имеет атомное отношение водорода к углероду от 0,3 до 1,0 и спектроскопические характеристики, аналогичные таковым для ароматических соединений. Выполнены обширные исследования кокса, направленные на установление его химического строения, природы, влияния на диффузионные свойства и активность катализатора.

Из литературных источников известно, что при крекинге на катализаторе протекают реакции конденсации, алкилирования, циклизации и ароматизации, в конце концов приводящие к образованию кокса путем передачи водорода к газообразным олефинам [125, 126]. Изучение механизма отложения кокса с использованием индивидуальных углеводородов позволило установить, что некоторые из них имеют высокую способность к коксообразованию. Многоядерные ароматические соединения, олефины и полиолефины образуют большее количество этого продукта, чем нафтены и парафины [126]. Применяя в качестве сырья углеводороды различных классов — парафины, нафтены, олефины и ароматические соединения, было найдено, что структура получаемого кокса во всех случаях одинакова. При этом показано, что при образовании кокса из олефинов промежуточными соединениями являются ароматические. Отмечена взаимосвязь между коксообразованием и основностью различных ароматических соединений. Другие авторы [127] обнаружили, что один из наиболее важных структурных элементов, найденных в коксе, включает конденсированные ароматические кольца. Кроме того, они же установили, что природа сырья влияет на характеристики кокса.

Вполне вероятно, что полиароматические соединения играют важную роль в коксообразовании. Например, Уайт [128] обнаружил взаимосвязь этого процесса с содержанием в сырье полиароматических веществ. В то же время при крекинге октана [123, 129] образование кокса являлось результатом переноса водорода от адсорбированных частиц к олефину, а также полимеризации и

ароматизации алкилкарбениевых ионов на поверхности, хотя механизм этого пока неясен.

Джон с сотр. [116] сообщили, что при крекинге парафинистого газойля, полностью очищенного от полиядерных ароматических соединений, кокс образовывался как вторичный продукт из олефинов, полученных в первичных реакциях крекинга. Они также отметили отсутствие в продуктах веществ с более высокой молекулярной массой, чем исходное сырье. Это позволяет предположить, что кокс не является конечным продуктом полимеризации, протекающей в несколько последовательных ступеней.

Хайтауэр и Эмметт [16] подвергали крекингу *n*-гексадекан на алюмосиликате с использованием радиоактивных трассеров. Из их результатов следует, что олефины принимают участие в образовании кокса, а парафины и ароматические углеводороды — нет.

Радиоактивное сырье	Относительная радиоактивность кокса	Радиоактивное сырье	Относительная радиоактивность кокса
<i>n</i> -Гексадекан	1,0 (база для сравнения)	Толуол	1,71
Пропан	0,07	Этилен	1,75
Бензол	0,55	Пропилен	2,65
		Пентен-1	8,58

В работе [130] сообщается, что при алкилировании бензола этиленом последний в значительно большей степени ответствен за коксообразование, чем бензол. Авторы [112, 113] при изучении крекинга кумола установили, что, по данным материального баланса, не обнаруживается дефицита ароматических колец в продуктах по сравнению с сырьем, следовательно, весь кокс получен из углерода боковой цепи. Это приводит к заключению, что именно пропиленкарбениевый ион или образующийся пропилен ответствен за коксообразование в этой реакции.

Эксперименты на смесях бутена-1 и декалина с использованием радиоактивных трассеров подтвердили взаимосвязь между способностью катализатора к переносу водорода и образованием кокса на алюмосиликатах [132]. Обычно материалы с высокой способностью к переносу водорода продуцируют меньше кокса. Это подтверждает, что перенос водорода является важным, но не единственным фактором в процессе коксообразования [133]. Значительные количества кокса были получены при пропуске бутадиена над натрий-аммониевым катализатором типа Y, следовательно, образование кокса обусловлено консекутивным присоединением типа Дильса — Альдера на кислотах Льюиса. В образовании кокса на кислотных центрах Бренстеда необходимо участие реакции переноса водорода [82].

В работе [134] показано, что образование кокса из пропилена на прокаленном натрий-аммониевом катализаторе типа Y и деактивация катализатора протекают по двум различным механизмам в зависимости от температуры. При температуре ниже 300 °C деактивация обусловлена в основном сильной адсорбцией таких

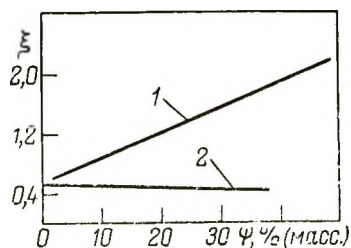
компонентов, как циклоолефины и диены в порах цеолитного катализатора. В области температур выше 300°C образуются ароматические соединения, которые могут диффундировать к внешней поверхности катализатора. Поэтому, рассматривая образование кокса на катализаторе, необходимо учитывать не только природу протекающих химических реакций, но и влияние диффузии и, следовательно, подвижности различных частиц, присутствующих в реакционной смеси. Недавно установлено, что коксообразование является пространственно контролируемой реакцией [135, 136] поэтому в случае цеолитов она может зависеть от природы пористой структуры. Анализ кокса, образующегося из этилена на цеолите NaHY , показал, что число конденсированных или полиядерных ароматических колец лимитируется размерами пористой системы катализатора [130]

Крекинг *n*-гексена-1 на цеолитах HY и ZSM-5 выявил зависимость коксообразования от типа катализатора и степени конверсии сырья [86]. На рис. 5.9 приведены зависимости соотношений C/H в коксе, полученном на этих катализаторах от конверсии. Первоначально образовавшийся на этих катализаторах кокс имеет отношение $\text{C}/\text{H} \approx 0,5$, что соответствует исходному сырью. При увеличении конверсии последнего кокс, полученный на цеолите HY , все более и более дегидрируется, тогда как на ZSM-5 отношение C/H почти не меняется. В то же время катализатор HY продуцирует более насыщенные продукты реакции при высокой конверсии сырья, чем ZSM-5 . Это наблюдение иллюстрирует трудности оценки степени деактивации по отложению кокса на катализаторе и показывает, что при соответствующих условиях кокс может быть одновременно и продуктом и реагентом. Как и почему водород передается от кокса к продуктам на катализаторе HY и почему этого не происходит на ZSM-5 , пока неясно. Несомненно, что хотя бы частично это можно объяснить стерическими ограничениями, существующими в мелких порах ZSM-5 . Остается еще вопрос о том, как карбениевый ион отрывает гидрид-ионы от кокса и как нейтрализуется остаточный заряд. Не исключено, что кокс на катализаторе действует как проводник зарядов, способствуя их удалению с активных центров матрицы.

В других исследованиях обнаружено, что большая часть образовавшегося кокса находится не внутри пор катализатора, а на его внешней поверхности или в щелях между частицами [137]. Это согласуется с исследованиями по крекингу кумола на H-мор

Рис. 5.9. Соотношение C/H в коксе ξ в зависимости от конверсии при крекинге гексена-1:

1 — HY ; 2 — ZSM-5



дените, в которых показано, что деактивация катализатора обусловлена ростом диффузионного сопротивления между его частицами [138]. Так как часть кокса имеет структуру графита, он не может находиться внутри полостей катализатора, а должен располагаться на наружной поверхности его частиц.

На основании изложенного можно заключить, что коксообразование является недостаточно изученным процессом не только из-за большого разнообразия участвующих в нем реакций. Термином «кокс» обозначают различные неопределенные недесорбирующиеся вещества, которые появляются на катализаторе при крекинге. Основное заключение, которое может быть сделано, состоит в том, что коксообразование включает перенос водорода от поверхности частиц к газообразным олефинам. По-видимому, олефины — доминирующие соединения, которые адсорбируются на поверхности или полимеризуются и в силу этого являются источником водорода, расходуемого на насыщение других олефинов, а также источником углерода, переходящего в кокс. Ясно, что многоядерные ароматические соединения и другие тяжелые недесорбирующиеся частицы также вносят вклад в образование материала, называемого коксом. Ароматические кольца таких легких продуктов, как бензол и кумол, очевидно, не участвуют в коксообразовании. Можно предположить, что основное количество кокса образуется не на активных центрах, а на внешней поверхности и в промежутках между частицами катализатора, а также заполняет его крупные поры.

Свойства кокса, наблюдаемые различными исследователями, очень сильно зависят от его предварительной обработки перед анализом: температуры и продолжительности регенерации, природы применяемого для регенерации газа. Размер пор катализатора и их геометрия, возможно, также влияют на характеристики и количество кокса, образующегося в данной реакции. На кристаллических алюмосиликатах, таких, как ZSM-5, получается очень мало кокса, по крайней мере из-за их мелкопористой структуры, благодаря которой крупные молекулы не могут образовываться внутри кристаллита [135].

5.6. КРЕКИНГ СМЕСЕЙ АЛКАНОВ

Первые исследователи, изучавшие крекинг парафинов, стремились использовать молекулы с длинными цепями [7] и только в более поздних работах начали уделять внимание соединениям типа бензина [33]. Исследования индивидуальных углеводородов являются совершенно необходимыми для правильного понимания основ механизма крекинга. Однако такие исходные вещества весьма далеки от типичных сложных систем, используемых в качестве промышленного сырья. Мостом между ними является изучение крекинга смесей индивидуальных компонентов, так как это позволяет выявить наличие синергических взаимодействий и изучить

новые явления, которые могут возникнуть при переходе к крекингу газойлей.

Наиболее подходящим объектом для этой цели является смесь парафинов, получаемая синтезом по Фишеру — Тропшу [139]. Это сырье содержит в основном парафины нормального строения с небольшой примесью монометилпарафинов при полном отсутствии олефинов. Для получения более подходящего сырья из продуктов синтеза была отобрана фракция $C_5—C_{25}$, которая близка к сырью, используемому на промышленных установках, производящих синтетический бензин [139]

Было установлено, что при крекинге этого сырья на цеолите НУ первичные продукты не содержали водород и углеводороды C_1 и C_2 . Они характеризовались наличием главным образом веществ C_3 и выше с преобладанием соединений $C_3—C_8$. Продукты были сильно изомеризованными, как видно из рис. 5.10, на котором приведены хроматограммы легкой фракции сырья до и после крекинга. Из рисунка видно, что продукты содержат очень мало олефинов и изопарафинов с числом атомов углерода более семи.

На основании литературных материалов можно представить следующую картину крекинга смеси длинноцепных парафинов на цеолите НУ. Геометрический вид подсказывает, что длинные цепи располагаются вдоль пор цеолитного катализатора. Как только цепь парафина начинает проникать в пору, проходя первый же кислотный центр внутри нее, появляется возможность осуществления реакции. По мере прохождения последующих углеродных атомов цепи через кислотный центр вероятность реакции возрастает. На основании наблюдаемого распределения продуктов можно заключить, что при числе атомов углерода 7 и более в цепи вероятность протекания реакции близка к 100%, а получаемые продукты содержат молекулы с числом углеродных атомов не более восьми. Рассмотрение начального этапа крекинга показывает, что он заключается в расщеплении длинной цепи, так как отсутствуют олефины с числом атомов углерода более 7. Короткоцепные алканы, полученные при начальном протонировании, остаются внутри поры, так как выход из нее частично блокирован карбениевым ионом, оставшимся на центре, на котором только что произошло расщепление. Чтобы выйти из пористой структуры, эта короткоцепная молекула должна совершать беспорядочное движение внутри кристаллита в поисках другого выхода. При этом она сталкивается с большим числом активных центров и претерпевает многократные взаимодействия. Исследования реакций короткоцепных молекул, рассмотренные в разд. 5.1 и 5.2, показывают, что главными из них являются изомеризация и коксообразование, сопряженные с насыщением олефинов. Экспериментально полученные продукты крекинга смесей парафинов действительно сильно изомеризованы и содержат много насыщенных соединений.

Оставшийся карбениевый ион на первом активном центре внутри поры может десорбироваться в виде олефина или продолжить внедрение в пору, отщепив водород. В этом случае он вскоре кре-

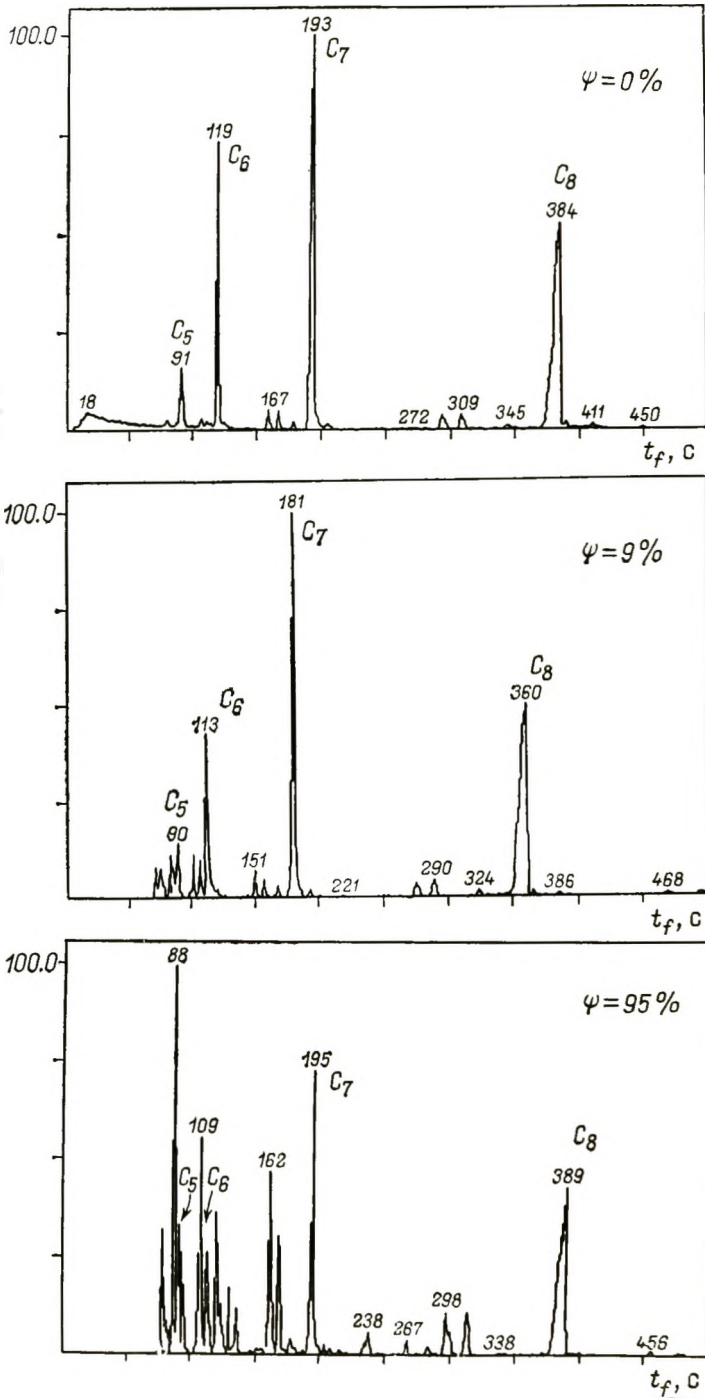


Рис. 5.10. Хроматограммы легкой фракции продуктов синтеза по Фишеру — Тропшу до и после крекинга на цеолите НУ

кируется снова, продуцируя олефин с короткой цепью. Отсутствие длинноцепных олефинов и очень слабая изомеризация (если даже она и имеет место на более длинных цепях) показывают, что адсорбированные частицы продолжают крекироваться.

Этот механизм объясняет все результаты, наблюдаемые при крекинге смеси парафинов на цеолите H_Y, и приводит к ряду неожиданных заключений:

кристаллиты цеолита H_Y имеют ярко выраженные диффузионные ограничения для крекинга длинноцепных парафинов;

образующиеся первоначально олефины и короткоцепные парафины вследствие клеточного эффекта изомеризуются, что приводит к повышению октанового числа получаемого продукта;

уменьшение размера кристаллита должно повышать крекирующую активность цеолита H_Y, что сопровождается снижением его изомеризирующей способности и, следовательно, октанового числа получаемого газолитина;

на мелких кристаллитах может уменьшаться толщина коксовых отложений и замедляться гидрирование олефинов;

должен существовать оптимальный размер кристаллита для получения желаемой активности крекинга и изомеризации.

Возможно, размеры кристаллитов применяемого на практике цеолита действительно являются оптимальными, но это вполне может быть случайным совпадением.

6

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ГАЗОЙЛЕЙ

6.1. ПРЕВРАЩЕНИЯ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ КРЕКИНГЕ

Перед рассмотрением вопросов, относящихся непосредственно к каталитическому крекингу газойлей, целесообразно вкратце обобщить приведенные в разд. 5 результаты исследований по крекингу более простых по составу видов сырья.

Нет сомнений в том, что карбокатионы являются важными, если не единственными агентами, ответственными за собственно каталитический крекинг и связанные с ним превращения. По-видимому, в этих реакциях принимают участие как карбениевые, так и карбониевые ионы. Ионы обоих указанных типов образуются на центрах Бренстеда, тогда как на центрах Льюиса генерируются только карбениевые ионы. Распределение кислотной силы, так же как и соотношение количеств центров Бренстеда и Льюиса, влияет на активность (определяемую по степени конверсии сырья в стандартных условиях) и на селективность, но не изменяет типа реакций, протекающих при крекинге. Наблюдаемая на различных

катализаторах селективность обусловлена скоростями отдельных реакций, участвующих в процессе, которые, в свою очередь, определяются концентрациями соответствующих центров, но не их природой. Возможно, каждая реакция протекает на центрах с определенным узким интервалом кислотности. Энергия активации различных реакций имеет достаточно большое значение (100—125 кДж/моль), поэтому селективность можно менять в широком интервале, варьируя температуру и состав катализатора.

Все катализаторы крекинга подвержены деактивации, происходящей тем быстрее, чем выше активность катализатора. Потеря активности сопровождается превращениями, которые не рассматриваются в классической кинетике и катализе. Эти превращения хорошо описываются теорией ВПП; с ее помощью удалось объяснить особенности каталитического крекинга, за исключением различий в селективности, при использовании экспериментальных реакторов с неподвижным слоем катализатора и промышленных аппаратов с движущимся или псевдооживленным слоем. Теория ВПП позволяет установить схему первичных реакций при крекинге индивидуальных углеводородов, а также оценить поведение свежего незакоксованного катализатора в начальной стадии процесса. Это открывает возможность для изучения природы активных центров кинетическими методами.

Исследования по крекингу смесей различных углеводородов привели к неоднозначным результатам. С одной стороны, добавка олефинов к алканам ускоряет крекинг последних, а с другой — опыты со смесями алканов не выявили наличия синергического эффекта при их крекинге. Если бы такой эффект в действительности имел место, это отразилось бы на полученных результатах. Конечно, в смеси присутствуют различные молекулярные частицы, которые (как и образующиеся из них продукты) вступают во вторичные реакции и занимают одни и те же активные центры. Однако следует ли это называть синергизмом — вопрос чисто терминологический.

Можно с уверенностью сказать, что при крекинге тяжелого сырья, такого, как газойли, должны проявляться все отмеченные выше закономерности, а также возможны дополнительные осложнения, обусловленные многокомпонентностью такого сырья.

6.2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ КРЕКИНГА

В соответствии с теоретическими представлениями, описанными в предыдущих главах, можно ожидать, что первичные продукты крекинга парафинистых газойлей не содержат водород и углеводороды C_1 и C_2 , а включают пропилен, бутены, олефины и парафины с длиной цепи более короткой, чем у исходных веществ. Продукты молекулярной массы большей, чем у исходного газойля, не должны образовываться. Тем не менее в первых публикациях сообщалось об образовании 2—5% (масс.) углеводородов C_1 и C_2 [1]. Это не согласуется с теорией карбениевых ионов и объясня-

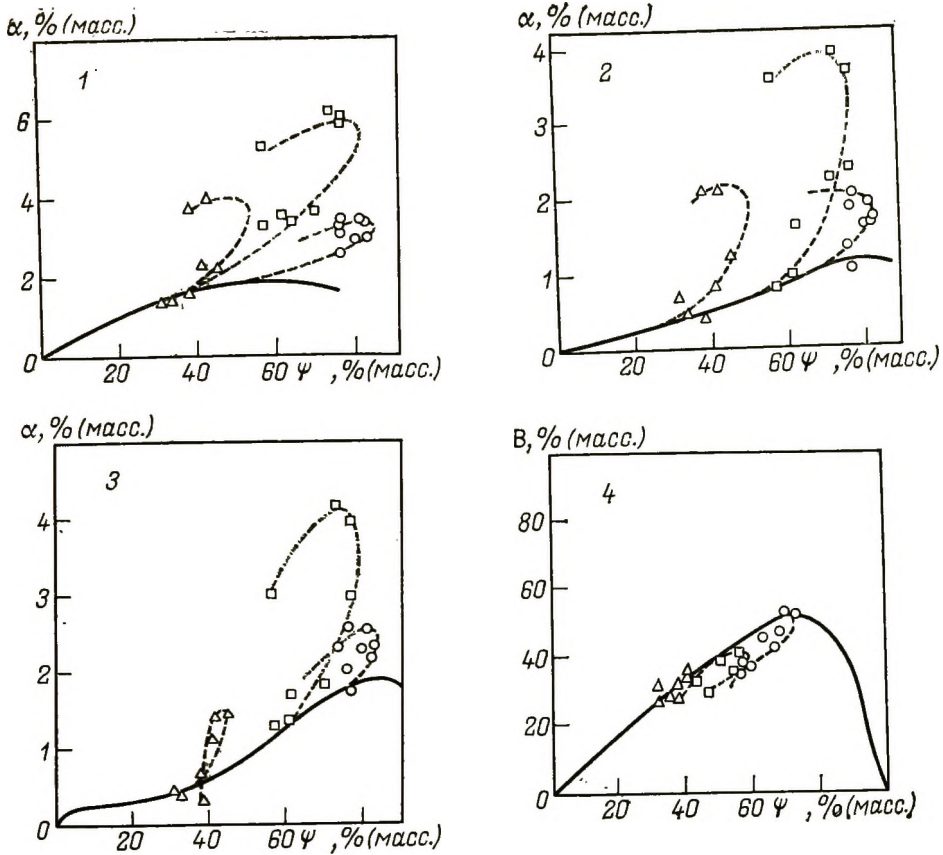


Рис. 6.1. Селективность образования α первичных продуктов крекинга газойля и выход В бензина при 503 °С:

1 — пропилен; 2 — *n*-бутан; 3 — бутены; 4 — выход бензина. Соотношение катализатор/сырье:
 Δ — 0,0117; \square — 0,05; \circ — 0,25

ется протеканием менее желательных реакций, участвующих в общем процессе крекинга. Многие, если не все из указанных продуктов, являются следствием термического крекинга, который протекает в пространстве между частицами катализатора. Наряду с этим определенное количество углеводородов C_1 и C_2 образуется при вторичных взаимодействиях между первичными продуктами каталитических реакций. Детальное исследование каталитического крекинга некоторых газойлей показало, что в действительности теория карбениевых ионов хорошо подтверждается распределением первичных продуктов крекинга, получаемых на ультрастабильном катализаторе НУ [12].

Данные по селективности, приведенные на рис. 6.1 и 6.2, показывают, что пропан, пропилен, *n*-бутан, бутены и бензин являются первичными продуктами каталитического крекинга парафинистого газойля, а метан, этан, этилен и кокс — вторичными продуктами. На рисунках пунктирными линиями изображены кривые по ре-

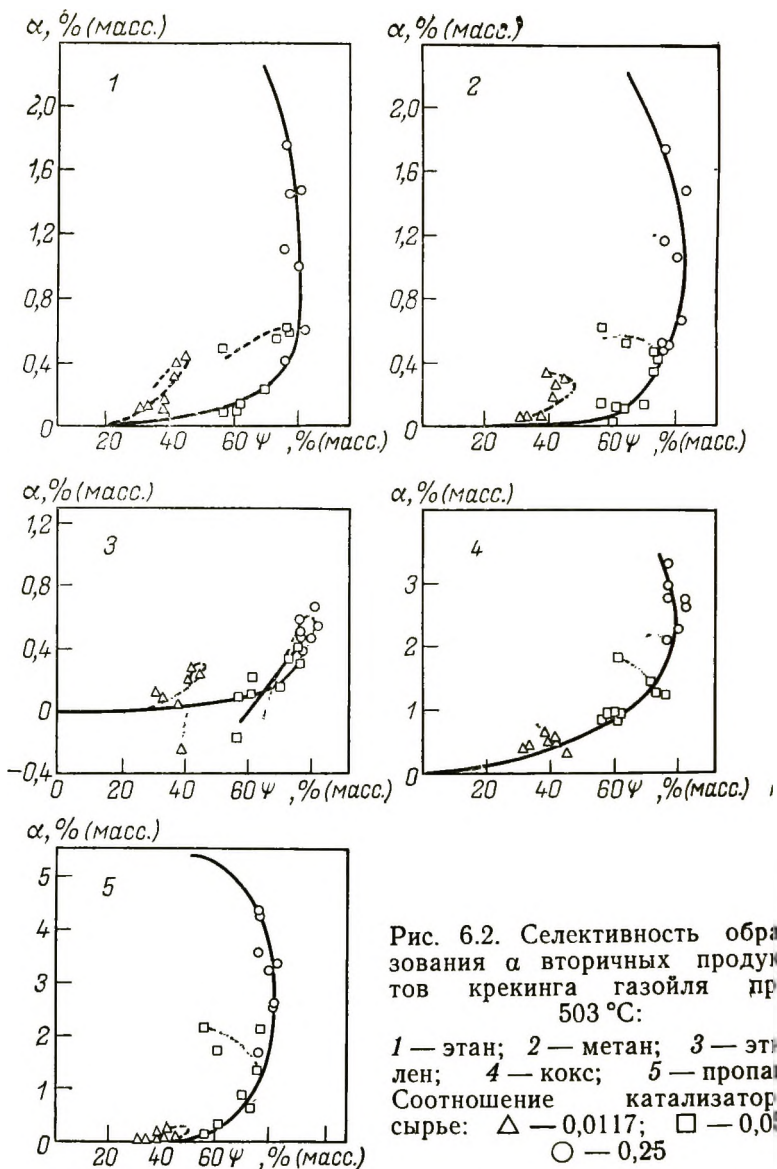


Рис. 6.2. Селективность образования α вторичных продуктов крекинга газойля при 503 °С:

1 — этан; 2 — метан; 3 — этилен; 4 — кокс; 5 — пропан.
Соотношение катализатор / сырье: Δ — 0,0117; \square — 0,05; \circ — 0,25

зультатам, полученным на неподвижном слое катализатора при фиксированном соотношении катализатора и сырья и различном времени проведения процесса. Сплошные линии соответствуют оптимальному режиму (ОР), т. е. селективности для каждого продукта, которая могла бы быть получена при нулевом времени на совершенно свежем, незакоксованном катализаторе. Все первичные продукты могут взаимодействовать с кислотными центрами катализатора, ускоряя образование карбениевых ионов, что приводит к появлению вторичных продуктов. Например, образовавшийся в первичной реакции олефин может адсорбироваться на поверхности катализатора с выделением водорода. Последний взаимодействует с другим олефином, находящимся в газовой фазе, в результате чего образуются парафин и соединение, предшествующее по-

явлению кокса на катализаторе. Такие реакции, в которых происходит обогащение водородом одних молекул за счет других, стимулируются способностью катализатора к переносу водорода.

На оптимальном катализаторе превращения низкомолекулярных углеводородов должны идти медленно, а крекинг высокомолекулярных веществ с получением продуктов типа бензина — быстрее. Катализатор должен иметь такое распределение кислотной силы, которое способствовало бы крекингу больших молекул, оставаясь недостаточным для крекинга малых молекул. Кроме того, хороший катализатор крекинга не должен способствовать интенсивному переносу водорода [3], так как эта реакция ведет к коксообразованию и последующей деактивации катализатора. В то же время октановое число получаемого бензина сильно возрастает в присутствии олефинов и изопарафинов. Поэтому катализатор должен предохранять олефины, которые, изомеризуясь, формируют разветвленные молекулы. Перенос водорода способствует насыщению образующихся при крекинге короткоцепных олефинов, продуцируя соответствующие парафины, которые трудно крекируются. Это, в свою очередь, стабилизирует бензиновую фракцию, уменьшая скорость ее повторного крекинга.

Метан, этан и этилен появляются в продуктах только при высокой конверсии, что свидетельствует об их получении при последующих каталитических или термических превращениях первичных продуктов каталитического крекинга. К сожалению, в литературе очень мало информации о реакциях, в которых образуются легкие газообразные соединения в качестве первичных продуктов. Появление изобутана в качестве первичного продукта трудно объяснить в рамках традиционного одноступенчатого механизма крекинга. Разные авторы [5] обнаруживали изопарафины среди первичных продуктов при крекинге *n*-гексадекана и метилциклогексана. Механизм, объясняющий присутствие метилалканов в первичных продуктах, предполагает, что перед десорбцией с поверхности катализатора карбокатиона последний быстро изомеризуется [15]. Дальнейшего доказательства требует постулат о том, что короткоцепные продукты изомеризуются благодаря повторяющимся вторичным реакциям внутри пористой системы цеолита с участием клеточного эффекта.

Кокс — неизбежный продукт каталитического крекинга. Аккумуляция кокса на катализаторе приводит к деактивации последнего; при этом образуется водород, идущий на насыщение олефинов. Оба этих эффекта являются нежелательными, и потому значительный интерес представляет установление источников коксообразования и скорости процесса. Имеется один положительный аспект, связанный с коксообразованием: при сгорании кокса в регенераторе выделяется тепло, используемое затем в промышленных условиях на стадии крекинга.

Из рис. 6.2 видно, что кокс является вторичным продуктом [6]. К такому же выводу пришли авторы сообщения [7], изучившие концентрацию кокса в зависимости от места расположения

катализатора в реакторе с неподвижным слоем при крекинге гексадекана. Было установлено, что граница коксообразования перемещалась к нижним слоям катализатора при увеличении скорости движения сырья (и подаче его на катализатор сверху вниз). На этом основании было сделано заключение о том, что кокс образовывался из олефинов, получаемых в первичных реакциях крекинга. В то же время, если сырье содержит полициклические ароматические углеводороды, коксообразование происходит как первичная реакция, хотя не совсем ясно, является ли этот кокс продуктом каталитических превращений или просто представляет собой адсорбированные конденсированные соединения сырья в дегидрированной форме. Авторы [8] обнаружили, что при каталитическом крекинге смеси парафинов с полициклическими ароматическими соединениями в образовании кокса участвуют в основном последние.

Так как в настоящее время трудно детализировать химизм каталитического крекинга газойлей, приходится изучать этот процесс в общем виде. Одна из используемых для этой цели методик основана на рассмотрении поведения отдельных групп компонентов как самостоятельных единиц. Такой подход позволяет выяснить не только распределение продуктов, но и кинетику крекинга газойлей.

6.3. КИНЕТИКА КРЕКИНГА ГАЗОЙЛЕЙ

Схемы реакций. Ввиду того что газойль содержит углеводороды различных классов, было предложено группировать их в соответствии со строением молекул. Используя эту концепцию, в работах [9, 10] приведены схемы реакций (рис. 6.3) и кинетическая мо-

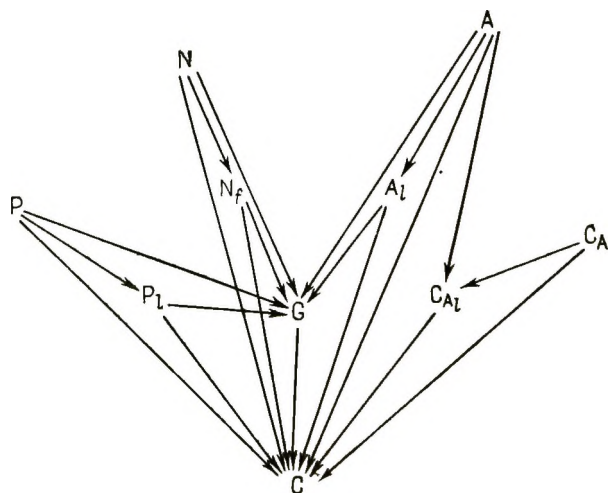


Рис. 6.3. Обобщенная кинетическая схема крекинга газойля:

P — парафины; N — нафтены; A — ароматические углеводороды; C_A — конденсированные ароматические углеводороды; P_I , N_I , A_I — соответствующие карбокатионы; \dot{G} — газойль; C — кокс

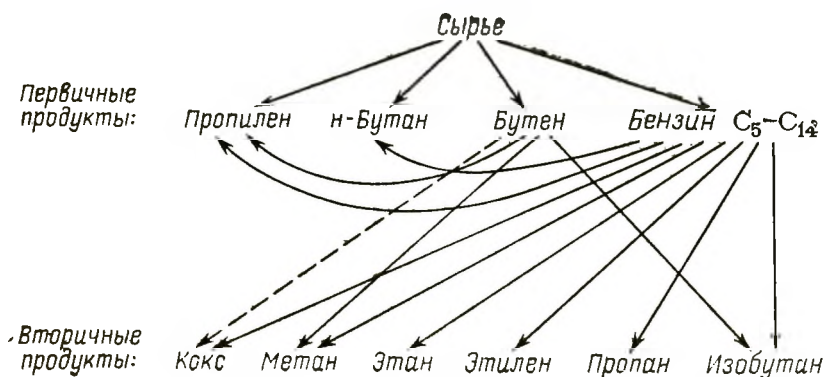


Рис. 6.4. Схема реакций каталитического крекинга газойлей

дель крекинга газойля. Эта модель учитывала также деактивацию катализатора и влияние на процесс азотсодержащих и конденсированных ароматических соединений. Подобный подход использовали также Войцеховский и сотр. [6, 30, 33] которые на основе данных, полученных при крекинге различных газойлей, не содержащих полиядерных ароматических углеводородов, опубликовали схему, изображенную на рис. 6.4.

Влияние состава сырья. Можно предположить, что многокомпонентное сырье крекируется не так, как каждый из его компонентов в отдельности. В этом случае могут осуществляться различные взаимодействия [11, 12], которые невозможны при крекинге индивидуальных углеводородов. Если действительно так, то это должно приводить к большим затруднениям в интерпретации результатов, наблюдаемых при крекинге смесей, и малой вероятности, что известный набор реакций индивидуальных компонентов или их групп даст адекватную картину поведения смеси этих компонентов. Тем не менее были предложены некоторые параметры для характеристики сырья и прогнозирования выхода продуктов крекинга смесей углеводородов. В работе [13] предложен эмпирический индекс природы сырья F :

$$F = \left[\frac{\text{средняя молярная точка кипения, } ^\circ\text{R}}{\text{плотность при } 60 \text{ } ^\circ\text{F}} \right]^{1/3} \quad (6.1)$$

где $^\circ\text{R}$ и $^\circ\text{F}$ — градусы Реомюра и Фаренгейта соответственно.

Индекс F изменяется от 12,5 для чисто парафинового сырья до $\ll 10$ — для сырья, содержащего выводимую из реактора рециркулирующую фракцию. Были попытки найти корреляцию между F и скоростью крекинга некоторых видов сырья, а также октановым числом полученного бензина [14, 15]. В дальнейшем авторы [16] разработали полиномиальные модели, связывающие выходы продуктов с содержанием парафинов, нафтенов и ароматических углеводородов в сырье. Эти модели имеют следующий вид:

$$V = f(\bar{T}_{\text{кип}}, C_{\text{п}}, C_{\text{н}}, C_{\text{а}}), \quad (6.2)$$

где $\bar{T}_{\text{кип}}$ — средняя температура кипения, $^\circ\text{R}$; $C_{\text{п}}$, $C_{\text{н}}$, $C_{\text{а}}$ — содержание углерода в парафиновых, нафтеновых и ароматических соединениях сырья, % (ат.).

Эта корреляция показывает, что при постоянном содержании нафтенов и увеличении доли парафинов в сырье возрастает коксообразование и уменьшается выход легких газов. Найдено также, что для сырья, состоящего из смеси парафинов и нафтенов, при варьировании соотношения компонентов изменяются выходы газов, а коксообразование остается постоянным. Это чисто эмпирическое заключение не имеет научного значения, но оказывает большую практическую помощь при подготовке сырья для крекинга на промышленных установках. Более того, оно дает основание полагать, что различные компоненты крекируются независимо друг от друга.

Современные достижения в области аналитической техники [17] позволили провести классификацию различных видов сырья на основе девяти главных составляющих. К ним относятся моноциклические и высококонденсированные ароматические соединения, парафины, олефины и другие компоненты. Такая классификация позволяет прогнозировать распределение продуктов, которое сильно зависит от строения исходных молекул. К примеру, моноциклические соединения дают высокий выход бензина и мало кокса, тогда как крекинг полиароматических соединений приводит к полностью противоположным результатам [18].

Проблемы, связанные с влиянием состава исходного сырья, очень обстоятельно рассмотрены в работах [19, 20]. Авторы исследовали большое число различных видов сырья и его влияние на константу скорости и деактивацию катализаторов. Они сообщили, что при увеличении в исходной смеси соотношения парафинов и нафтенов снижаются скорости крекинга газойля, образования бензина и его последующих вторичных превращений. При этом ускоряется деактивация катализаторов. Хотя скорость реакции изменялась в четыре раза, селективность по бензину оставалась почти неизменной. Более того, не было выявлено взаимосвязи между полученными кинетическими параметрами и содержанием каких-либо классов углеводородов, присутствующих в сырье [21].

По всей вероятности, недостаточно принимать во внимание только состав исходного сырья [22] так как состав смеси, достигающей поверхности катализатора, совсем иной и зависит от конверсии. Например, если в реакторе с неподвижным слоем катализатора начать крекировать только парафиновое сырье, вскоре после контакта с первыми слоями катализатора оно начинает обогащаться олефинами, являющимися первичными продуктами крекинга. Последующие слои катализатора взаимодействуют уже со смешанным сырьем, содержащим парафины и олефины, следовательно, с более сложным составом. Таким образом, состав сырья непрерывно изменяется по длине слоя катализатора, и это изменение зависит от конверсии. Кроме того, образующиеся в первичных реакциях олефины быстро изомеризуются, превращаясь в нафтеновые и ароматические углеводороды. Это еще больше усложняет состав сырья, поступающего на последующие слои катализатора.

В промышленных условиях или в лабораторном реакторе с дви-

жущимся слоем катализатора наиболее быстро разлагающиеся компоненты претерпевают превращения сразу при входе в реакционную зону. При углублении в зону реакции взаимодействуют не только продукты, полученные в первичных реакциях, но и все более и более трудно крекируемые остатки исходного сырья.⁴ Этим объясняется хорошо известный экспериментальный факт, заключающийся в том, что выводимые из реактора рециркулирующие фракции крекируются труднее, чем исходное сырье. Установлено [23], что для достижения приемлемой конверсии этих фракций требуется очень высокое соотношение катализатор:сырье. Кроме того, при рециркуляции непрореагировавшего сырья состав поступающей в реактор смеси зависит от конверсии исходного газойля. Этот эффект был проанализирован в работе [24] и предложено следующее уравнение для скорости крекинга газойля с учетом смешанного состава крекируемого сырья:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_0 C_S C_A \sum_{i=1}^{\infty} k_{i0} X_i, \quad (6.3)$$

где k_0 — средняя начальная константа скорости; C_S — концентрация активных центров; c_A — средняя концентрация сырья; k_{i0} — константы скоростей крекинга индивидуальных компонентов; X_i — мольное содержание i -го компонента.

В уравнении (6.3) член $\sum k_{i0} X_i$ учитывает изменение наблюдаемой скорости реакции за счет изменения состава сырья. Авторы [24] показали, что этот член может быть хорошо аппроксимирован в широком диапазоне условий с помощью выражения $(C_A/C_{A0})^W$. Новый параметр W , который был назван «устойчивостью», можно использовать для количественной оценки различных термостойких видов сырья. Авторы сообщили о двух случаях, для которых приведенная выше функция оказалась непригодной. Во всех остальных, рассмотренных в сообщениях [2, 13, 25], эта простая модель была успешно применена для большого числа комбинаций сырье — катализатор.

Кинетические модели. В одной из первых попыток описания каталитических превращений с помощью кинетической модели [26] было принято, что для заданного катализатора, состава сырья и температуры существует соответствие между конверсией и выходом кокса, отлагающимся на катализаторе. Было получено следующее выражение для средней конверсии в зависимости от количества кокса на катализаторе для реактора с неподвижным слоем:

$$\bar{\Psi} = \left(\frac{A_C'}{A_f' F} \right)^{1/N_f} t^{(N_C - 1)/N_f} \quad (6.4)$$

где $\bar{\Psi}$ — средняя конверсия сырья за время t ; A_C , A_f , N_C , N_f — эмпирические параметры; F — массовая скорость подачи сырья.

Автор [26] установил, что количество отлагающегося углерода C_c однозначно зависело от времени реакции при прочих одинаковых условиях проведения процесса (составы катализатора, сырья и др.). Обобщив большое число экспериментальных резуль-

татов, он получил уравнение (6.5), на основе которого легко определить параметры A'_c и N_c :

$$C_c = A'_c t^{N_c} \quad (6.5)$$

Для расчета величин A_f и N_f было установлено эмпирическое соотношение между содержанием углерода в сырье C_f и средней конверсией:

$$C_f = A'_f \bar{\psi}^{N_f} \quad (6.6)$$

Уравнение (6.4) неплохо удовлетворяет некоторым экспериментальным результатам, и его используют до сих пор в отдельных случаях.

В работе [27] впервые предложена математическая модель с использованием константы скорости. Первоначально было принято, что процесс крекинга имеет первый кинетический порядок. Затем на основе экспериментальных данных автор предложил иное выражение для скорости реакции, заменив первый порядок на второй для того, чтобы учесть увеличение объема при крекинге. Такая модель второго порядка дает мгновенные (текущие) значения конверсии в реакторе с неподвижным слоем катализатора в следующей форме:

$$k_l P/F = \psi/(1 - \psi), \quad (6.7)$$

где k_l — текущая константа скорости; P — общее давление; F — массовая скорость сырья; ψ — конверсия.

Учитывая зависимость активности катализатора и от времени проведения процесса, автор [27] предложил рассчитывать среднюю константу скорости крекинга следующим образом:

$$k = \frac{1}{t} \int_0^t k_l dt. \quad (6.8)$$

Используя модифицированную константу скорости, он получил интегральное выражение:

$$kP(\rho_c/\rho_0)/S = \bar{\psi}'(1 - \bar{\psi}'), \quad (6.9)$$

где ρ_c , ρ_0 — плотности катализатора и газовой смеси соответственно; S — объемная скорость потока; $\bar{\psi}'$ — усредненное во времени значение конверсии.

Эти выражения хорошо описывают экспериментальные данные для широкого диапазона условий проведения процесса, но так как они основаны на соотношениях между текущими константами и временем, необходимо выполнить большое количество исследований для определения мгновенных значений констант и нахождения средней константы. Кроме того, допущение о втором порядке реакции — не более чем грубое приближение, которое неприемлемо для общего случая и широкого диапазона условий.

В 1959 г. Эндрюс [28] получил эмпирические модели, основанные на приведенных выше соотношениях и для неподвижного, и для псевдооживленного слоев катализатора. Эти модели содержали выражения, ограничивающие их применение, и представлялись

слишком упрощенными для такого сложного процесса, как каталитический крекинг газойля. Они требовали измерения количества углерода на катализаторе для определения эмпирической константы скорости. Такие измерения очень трудно выполнить. Модели Эндрюса ограничены узким диапазоном параметров, в которых они адекватно описывают процесс.

Новая более точная модель была предложена в работе [29]. Автор разработал ее для реактора с неподвижным слоем катализатора и режима поршневого движения потока. Она основана на том, что время контакта сырья с катализатором значительно меньше времени проведения процесса. С помощью такого допущения автор получил различные соотношения, связывающие скорость изменения конверсии с текущей длиной реакционной зоны (расстоянием от начала слоя катализатора). Для учета происходящего при крекинге увеличения объема и изменения устойчивости сырья принят второй кинетический порядок реакции. Полученное выражение имеет следующий вид:

$$\frac{d\psi_{\tau}}{dl} = \frac{z\rho_v}{\rho_0 S} k_0 (e^{-\lambda\theta}) \psi_{\tau}^2 \quad (6.10)$$

где ψ_{τ} — текущие конверсии газойля; l — текущая длина реакционной зоны; z — доля пустот в слое катализатора; ρ_0, ρ_v — плотности газойля и паров соответственно; k_0 — начальная константа скорости; θ — нормализованное время проведения процесса; λ — дезактивационный параметр; S — объемная скорость потока.

Интегрированием уравнения (6.10) можно найти текущее значение конверсии газойля в данный момент времени:

$$\psi_{\tau} = 1/(1 + A_W l e^{\lambda\theta}), \quad (6.11)$$

где
$$A_W = z\rho_v k_0 / \rho_0 S. \quad (6.12)$$

Окончательно можно рассчитать средние конверсии следующим образом:

$$\bar{\psi} = \int_0^l \psi_{\tau} dl = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{1 + A_W}{1 + A_W e^{-\lambda\theta}} \quad (6.13)$$

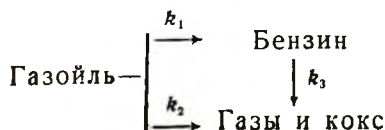
Для движущегося и псевдооживленного слоя катализатора были получены уравнения (6.14) и (6.15) соответственно:

$$\psi = \frac{A_W(1 - e^{-\lambda})}{1 + A_W(1 - e^{-\lambda})} \quad (6.14)$$

$$\psi = \frac{A_W}{1 + \lambda + A_W} \quad (6.15)$$

Эти модели привлекают своей простотой, но их применение ограничено из-за допущений о втором порядке реакции и экспоненциальной зависимости дезактивации катализатора во времени.

В 1971 г. Пашовский и Войцеховский [30] опубликовали модель крекинга газойля, основанную на механизме, впервые предложенном в работе [31].



Эта модель постулирует первый порядок для скорости превращения каждого из углеводородов, входящих в состав сырья:

$$-dC_A/d\tau = (k_1 + k_2) C_A \quad (6.16)$$

где τ — время контакта для реактора с неподвижным слоем катализатора при поршневом движении потока сырья; C_A — концентрация газойля; k_1, k_2 — константы скорости.

С учетом деактивации катализатора константы скорости должны быть модифицированы с использованием предложенной Войцеховским функции [32]:

$$k = k_0 (1 + Gt)^{-N} \quad (6.17)$$

где G и N — параметры, характеризующие деактивацию катализатора; t — время проведения процесса.

Уравнение (6.17) получено, исходя из допущения о том, что деактивация катализатора зависит от концентрации активных центров и времени его контакта с сырьем (см. разд. 4). Функция, использованная в работе [29] является частным случаем этого выражения и применима, когда деактивация протекает по первому порядку.

Для учета устойчивости сырья в работе [24] использованы модифицированные константы скорости с поправкой на конверсию. Окончательное уравнение для константы скорости имеет следующий вид:

$$k = k_0 (1 + Gt)^{-N} (C_A/C_{A0})^W \quad (6.18)$$

где C_{A0} — начальная концентрация газойля; W — параметр устойчивости, учитывающий возрастание сопротивляемости крекингу по мере протекания процесса.

Подстановка модифицированной константы в выражение для скорости реакции (6.16) позволяет рассчитать текущие конверсии ψ_A в реакторе с неподвижным слоем катализатора по следующему уравнению, которое является совершенно точным и при изменении объема:

$$(k_{10} + k_{20}) (1 + Gt)^{-N} P b t_f = \int_0^{\psi_A} \left(\frac{1 + \beta \psi_A}{1 - \psi_A} \right)^{1+W} d\psi_A \quad (6.19)$$

где b — коэффициент пропорциональности; P — соотношение катализатор — сырье; β — коэффициент увеличения объема.

Текущие конверсии могут использоваться для расчета средней конверсии в конце опыта по уравнению

$$\bar{\psi} = \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} \psi_A dt \quad (6.20)$$

Эти уравнения были использованы для описания каталитического крекинга различных газойлей на разнообразных катализаторах в широком диапазоне изменения условий проведения процесса [2,

33, 34]. Их преимущество состоит в том, что они позволяют варьировать выражение, учитывающее деактивацию катализатора, в соответствии с особенностями поведения каждой системы сырье — катализатор, а также дают возможность учесть специфику взаимодействия сырья с катализатором посредством параметра устойчивости W . К сожалению, необходимые для этого расчеты сложны и не могут быть сделаны без помощи ЭВМ. Это не только усложняет интерпретацию данных, но делает их трудными для интуитивного охвата поведения системы.

Другие модели были предложены в работах [22, 35, 36]. Рассмотрение всех усовершенствованных моделей крекинга позволило установить [36], что различные компоненты газойля оказывают влияние на форму кинетического уравнения и получаемые на его основе конечные результаты.

Арис и др. [37, 38] отмечают, что если даже все реакции при крекинге газойля имеют первый порядок, различная реакционная способность компонентов исходного сырья должна отражаться на общем порядке реакции. Это также соответствует заключению об устойчивости, развитому в работе [24]. Многие авторы установили, что протекание большого числа параллельных реакций первого порядка с разными константами скоростей может дать в результате общий средний порядок, превышающий единицу [39, 40]. Общий порядок W , предложенный авторами [24], дает возможность количественного сопоставления различных видов сырья с помощью простого параметра, не требующего знания их группового состава. Такой метод очень привлекателен для обработки экспериментальных данных, полученных в разных условиях, но он не имеет прогностических возможностей, так как W не учитывает состава сырья. Для устранения этого недостатка необходимо найти возможность предсказания W . Один из вариантов указывается в работе [41], где предложен критерий для группировки различных компонентов сырья без получения предварительной информации о соответствующих константах скорости их крекинга. Такой подход может привести к количественному определению W на основе данных о составе исходного сырья.

Селективность образования бензина. Математическое описание каталитического крекинга газойля, позволяющее найти только конверсию сырья, является ограниченным, так как наряду с конверсией важное значение для промышленного процесса имеет селективность. В связи с этим были разработаны соответствующие модели. В качестве примера можно привести работу [9], авторы которой для кинетического описания процесса подразделили все продукты на газойль, бензин и газы. Последующий анализ показал, что константы скорости в таком упрощенном механизме зависят от состава сырья и, в частности, от содержания парафинов, нафтенов и ароматических углеводородов [19, 20]. Подобные корреляции оказались вполне приемлемыми для ряда изученных авторами видов сырья, но они не могут быть распространены за их рамки. Впоследствии была описана кинетическая схема, не завися-

щая от начального состава сырья [10]. Она представлена следующими уравнениями:

$$\frac{d B_1}{d \psi} = \frac{\rho_v}{\rho_0 S} k_0 \Phi_0 B_1^2 \quad (6.21)$$

$$\frac{d B_2}{d \psi} = \frac{\rho_v}{\rho_0 S} (k_1 \Phi_1 B_1^2 - k_2 \Phi_2 B_2), \quad (6.22)$$

где B_2 — текущий выход бензина; Φ_2 — функция деактивации для крекинга бензина; k_2 — начальная константа скорости крекинга бензина; B_1, Φ_1, k_1 — те же характеристики для образующихся газов.

Предполагалось, что функции деактивации Φ экспоненциально зависят от времени проведения процесса. Исходя из этого было получено следующее уравнение:

$$B_2 = r_1 r_2 e^{-r_2/B_1} \left[\frac{1}{r_2} e^{r_2} - \frac{B_1}{r_1} e^{-r_2/B_1} - E_{in}(r_2) + E_{in} \frac{r_2}{B_1} \right] \quad (6.23)$$

где $r_1 = \frac{k_1}{k_0}$ $r_2 = \frac{k_2}{k_0}$; $E_{in}(\psi) = \int_{-\infty}^{\psi} \frac{e^{\psi}}{\psi} d\psi$.

Средний выход газаolina \bar{B}_2 равен

$$\bar{B}_2 = \int_0^1 B_2 d\Phi. \quad (6.24)$$

Величина \bar{B}_2 рассчитывается численными методами. Эти уравнения и их модификации для движущегося и псевдооживленного слоев давали хорошее совпадение с экспериментальными данными [42].

Развивая этот подход, Войцеховский с сотр. [30, 31] применили описанный выше механизм [9] и получили следующие соотношения:

$$\frac{\delta C_A}{dt} = U_v \frac{\delta C_A}{\delta l} + C_A \frac{\delta U_v}{\delta l} = -R_1(C_A, t)|_A - R_2(C_A, t)|_A. \quad (6.25)$$

$$\frac{\delta C_B}{dt} + U_v + C_B \frac{\delta U_v}{\delta l} = R_1(C_A, t)|_B - R_3(C_B, t)|_B \quad (6.26)$$

$$\frac{\delta C_C}{dt} + U_v \frac{\delta C_C}{\delta l} + C_C \frac{\delta U_v}{\delta l} = R_2(C_A, t)|_C - R_3(C_B, t)|_C. \quad (6.27)$$

где C_A, C_B, C_C — текущие концентрации исходного сырья, бензина и газов C_4 (вместе с коксом) соответственно; t — текущее время; l — текущая длина реактора с неподвижным слоем катализатора; U_v — скорость паров на расстоянии l от входа в слой катализатора; R_1, R_2, R_3 — скорости реакций по каждому из направлений.

Заменив расстояние l функцией времени контакта и приняв общее время проведения процесса значительно большим времени

контакта, приведенные уравнения можно упростить и свести их к системе обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\frac{dC_A}{d\tau} + \frac{C_A dU_v}{U_v d\tau} = -R_1(C_A, t)|_A - R_2(C_A, t)|_A \quad (6.28)$$

$$\frac{dC_B}{d\tau} + \frac{C_B dU_v}{U_v d\tau} = R_1(C_A, t)|_B - R_3(C_B, t)|_B \quad (6.29)$$

$$\frac{dC_C}{d\tau} + \frac{C_C dU_v}{U_v d\tau} = R_2(C_A, t)|_C + R_3(C_B, t)|_C \quad (6.30)$$

С использованием описанного метода были получены выражения для скоростей реакций:

$$R(C_A, t)|_A = k_0 C_S C_A [C_A/C_{A0}]^W \quad (6.31)$$

$$R(C_A, t)|_A = k_0 C_{S0} C_A [C_A/C_{A0}]^W (1 + Gt)^{-N} \quad (6.32)$$

При подстановке этих уравнений в систему (6.28) — (6.30) и замене концентраций C_A , C_B и C_C на массовые доли L_A , L_B и L_C получены следующие зависимости:

$$\frac{dL_A}{d\tau} = (k_{10} + k_{20}) \left[\frac{1 - L_A}{1 + \beta L_A} \right]^{1+W} (1 + Gt)^{-N} \quad (6.33)$$

$$\frac{dL_B}{d\tau} = \left[k_{10} \left[\frac{1 - L_A}{1 + \beta L_A} \right] - k_{30} \left[\frac{1}{1 + \beta L_A} \right] \right] L_B (1 + Gt)^{-N} \quad (6.34)$$

$$\frac{dL_C}{d\tau} = \left[k_{20} \left[\frac{1 - L_A}{1 + \beta L_A} \right] + k_{30} \left[\frac{1}{1 + \beta L_A} \right] \right] L_B (1 + Gt)^{-N} \quad (6.35)$$

Здесь L_A , L_B и L_C — текущие массовые доли каждого из продуктов крекинга при данном времени контакта и текущем времени работы катализатора t . Так как текущие значения измерить невозможно, целесообразно использовать средние значения \bar{L} , рассчитываемые по уравнению (6.36):

$$\bar{L} = \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} L_i dt \quad (6.36)$$

В большинстве случаев удобно оперировать соотношением количеств катализатора и сырья P вместо времени контакта, которое равно

$$\tau = P bt_f \quad (6.37)$$

Здесь b — коэффициент пропорциональности, определяемый как

$$b = \rho_w / \rho_c \quad (6.38)$$

где ρ_w — плотность паров на входе в реактор; ρ_c — плотность катализатора.

Эта модель была успешно применена для описания крекинга различных видов сырья [2, 25, 34, 43, 44] на разнообразных катализаторах. Получены интересные данные о соотношениях между параметрами модели и составом изучаемой системы. Основные выводы, полученные в таких условиях, следующие:

если в сырье содержатся депарафинированные и деасфальтированные нейтральные дистилляты, смешанные с разным количеством парафинов, то между этими двумя группами углеводородов взаимодействие отсутствует;

кокс, образующийся как из парафинистого, так и из депарафинированного сырья, является вторичным продуктом;

в присутствии парафинов возрастает скорость деактивации катализатора; добавление парафинов к депарафинированному сырью увеличивает его гетерогенность, так как возрастает параметр W

Эти данные находятся в хорошем соответствии с различными взглядами, рассмотренными в начале главы, хотя существенно новым является понятие о гетерогенности сырья, характеризующей с помощью параметра устойчивости W .

6.4. КРЕКИНГ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Расширение потребности перерабатывающей промышленности в сырье и низкие темпы открытия новых нефтяных месторождений привлекают внимание к крекингу тяжелого сырья. Оно не только менее дорогое и более доступное, но к тому же объемы его потребления в традиционных областях, кроме крекинга, уменьшаются, тогда как ожидается, что потребности в моторном топливе и широкой бензиновой фракции будут расти еще в течение длительного времени [45]. Тяжелое сырье отличается от легкого составом и температурой конца кипения [46]. Эта температура обычно настолько велика, что в промышленном реакторе часть сырья контактирует с катализатором в жидком состоянии, что порождает существенные проблемы, связанные с диффузией. Тяжелое сырье характеризуется значительным содержанием полициклоалканов, конденсированных ароматических углеводородов и асфальтенов [47]. Кроме того, присутствуют гетероатомные соединения, содержащие серу ($\leq 6\%$) и азот ($\leq 0,7\%$), которые являются ингибиторами при катализе, а также большое количество металлов, достигающее $0,2\%$ [48, 49]. Высокая ингибирующая активность этих компонентов сочетается с низким H/C , что обуславливает повышенную способность к коксованию. Поэтому необходимо искать эффективные катализаторы, либо подвергать сырье предварительной обработке, после чего оно бы крекировалось аналогично легкому. Существует ряд возможностей для удаления или преобразования нежелательных компонентов [50]

1. Превращение тяжелого сырья в две фракции — одну с высоким, другую с низким соотношением H/C [51, 52]. Таким методом, например, является термическое коксование, при котором одновременно удаляются металлы и гетероатомные катализаторные яды. Этот процесс термический, и его селективность ниже каталитического.

2. Предварительная подготовка сырья, например гидрирование, позволяет увеличить соотношение H/C и уменьшить содержание металлов и гетероатомных соединений [53].

3. Физическое или химическое удаление тяжелых компонентов сырья — обработка кислотой или деасфальтизация [54, 55] — благодаря чему одновременно снижается способность к коксованию.

Эти и аналогичные методы требуют дополнительных капитальных и эксплуатационных затрат, поэтому важно создать катализаторы, способные крекировать тяжелое сырье. Начиная с 1960 г. в промышленности предпринимались попытки осуществления крекинга тяжелого сырья с использованием различных усовершенствований [56]. Некоторые из них, такие как увеличение парциального давления кислорода в регенераторе, были направлены на решение вторичной задачи, связанной с высоким коксообразованием, вместо того чтобы кардинально решать проблему в целом путем разработки подходящего катализатора.

На основании рассмотренных выше материалов можно сформулировать требования к катализаторам для крекинга тяжелого нефтяного сырья [57—59]. Так как оно содержит большие молекулы, катализатор должен иметь крупные поры. В то же время наличие цеолитного компонента должно способствовать повышению качества получаемого продукта благодаря вторичным реакциям. При использовании крупнопористого катализатора и добавлении пассивирующего агента к сырью можно снизить деактивирующее влияние металлических катализаторных ядов. Вредное воздействие гетероатомных соединений уменьшается при оптимальном содержании цеолитов, которые индифферентны к ядам такого типа.

Таким образом, для крекинга тяжелого сырья нужен катализатор, имеющий матрицу с большими порами и достаточно высоким содержанием цеолита, чтобы подавить влияние катализаторных ядов. Кроме того, необходимо введение в сырье пассивирующих агентов для снижения активности металлических ядов.

Наряду с этим существует проблема, связанная с повышенным коксообразованием. В принципе добавка к тяжелому сырью подходящих реагентов, легко отдающих водород, снижает выход кокса, однако подобрать достаточно дешевые агенты трудно. Поэтому целесообразнее создать катализаторы, способные работать в условиях сильной закоксованности. Выжигание кокса в этом случае должно проводиться в более жестких условиях, т. е. необходима более высокая, чем обычно, гидротермальная стабильность катализатора. Это, в свою очередь, требует снижения содержания натрия в составе катализатора до минимума. Крупнопористая структура матрицы является весьма желательной при выжиге кокса, так как такой катализатор меньше спекается в регенераторе.

Последняя проблема состоит в том, что повышенное коксообразование приводит к быстрой деактивации катализатора. Для достижения приемлемой конверсии необходимо работать при большом соотношении катализатор/сырье и, следовательно, при высокой скорости циркуляции катализатора, что требует его повышенной стойкости к истиранию. Крупнопористая матрица лучше отвечает и этому требованию. Для регенерации катализатора с высо-

ким содержанием кокса требуется повышенное количество регенерирующего газа, но при этом возрастают потери катализатора и нагрузка на циклоны, улавливающие частицы катализатора из газового потока на выходе из реакционной зоны. Поэтому плотность катализатора должна быть максимально высокой. Это требование также связано с пористостью структуры используемой матрицы.

Крекинг тяжелого сырья по характеру процесса приближается к каталитическому коксованию. Благодаря низкому соотношению Н/С в сырье увеличить выходы продуктов невозможно никакими другими способами, кроме применения катализаторов с высокой активностью и селективностью в реакциях переноса водорода. Решение этой задачи явилось бы наглядным примером синергического взаимодействия в смешанном сырье, содержащем легкие и тяжелые фракции, возможность которого обсуждалась в разд. 5.6.

6.5. РОЛЬ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПРИ КРЕКИНГЕ ГАЗОЙЛЕЙ

Обсуждая крекинг индивидуальных парафинов, мы рассмотрели различные гипотезы относительно начальной стадии процесса. В случае крекинга газойлей сложность возростала из-за того, что это сырье содержит компоненты различной молекулярной массы. В результате основное обсуждение крекинга газойлей сосредоточилось на поверхностных характеристиках: общей конверсии или суммарной селективности. Несомненно, что если бы были установлены кинетические параметры крекинга газойлей, можно было бы получить большой объем информации, изучая их изменение в зависимости от составов сырья и катализатора. Корма и Войцеховский [43] попытались объяснить влияние активных центров различных типов при каталитическом крекинге газойля, сопоставляя кинетические параметры, полученные с использованием модели ВПИ, с экспериментальными данными по крекингу газойля на двух различных цеолитных катализаторах. Так как в обоих случаях применялось одно и то же сырье, ясно, что все различия в параметрах (табл. 6.1) должны быть связаны со свойствами катализаторов и, в первую очередь, с природой их активных центров. На основании данных ИК-спектроскопии и изучения крекинга кумола, как модельной реакции, обнаружено, что цеолит HY содержит больше центров Бренстеда и меньше Льюиса, чем LaY [58]. С другой стороны, исследование распределения кислотной силы методом Бенеша позволило установить, что число активных центров с $pK < 6,8$ больше на цеолите HY, тогда как LaY содержит больше сильных кислотных центров с $pK < 1,5$ [43]. Это те самые сильные центры, которым приписывают основную активность в каталитическом крекинге парафинов [59]. В свете этих данных можно представить следующую схему крекинга обычного парафинистого газойля.

Процесс начинается с отрыва H^- сильным кислотным центром Льюиса на поверхности катализатора. Предполагают, что на-

ТАБЛИЦА 6.1. Кинетические параметры каталитического крекинга депарафинизированного нейтрального дистиллята на цеолитных катализаторах HУ (числитель) и LaУ (знаменатель)

Параметр	482 °С	503 °С	524 °С
$k_0 \cdot 10^5, \text{ч}^{-1}$	2,92/76,2	5,16/195,0	10,08/472,1
$G, \text{ч}^{-1}$	11,7/0,30	9,92/0,51	1,12/0,80
$k_{md}, \text{ч}^{-1}$	12,45/9,01	18,04/10,4	9,33/15,8
N	1,06/31,0	1,83/29,7	8,13/24,7
m^*	1,94/1,03	1,55/1,03	1,12/1,06
W	1,08/3,08	1,25/3,24	2,50/3,34

* Порядок реакции деактивации катализатора.

чальная константа скорости k_0 должна увеличиваться при возрастании плотности центров Льюиса на поверхности катализатора или при использовании сырья, более доступного для атаки этими центрами. Если бы сырье содержало олефины или алкилированные ароматические соединения с длиной боковой цепи не менее C_2 , можно было бы ожидать, что центры Бренстеда будут играть большую роль в первичной реакции, приводящей к различному соотношению k_0 для изученных катализаторов. С другой стороны, так как процесс крекинга в присутствии олефинов после инициирования протекает быстрее, роль центров Бренстеда в общем механизме крекинга должна быть принята во внимание. Этот эффект связан со стабильностью сырья, которая обсуждалась выше и характеризуется параметром W .

Следует уточнить, что кислотные центры Льюиса и Бренстеда неодинаково откликаются на устойчивость сырья. Из табл. 6.1 видно, что W имеет меньшую величину для катализатора с большей долей кислотных центров Бренстеда, что означает, что последние реагируют с газойлем менее избирательно, чем центры Льюиса. В то же время катализатор с повышенным числом центров Бренстеда характеризуется более высоким порядком в реакции деактивации, т. е. он быстрее отравляется. Изложенные рассуждения приводят к заключению о многообразии свойств катализаторов крекинга и их специфическом влиянии на активность, селективность и отравление. Это открывает широкое поле деятельности по оптимизации системы катализатор — сырье с целью получения желаемого распределения продуктов, условий реакции и теплового баланса реактора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В области каталитического крекинга имеется немало достижений. В этом процессе используются огромные количества промышленных катализаторов и производится наибольшее количество продуктов. Он явился средством создания гибкой, богатой и наиболее отвечающей нашим традициям промышленности. Он стимулировал написание наибольшего количества статей по кинетике, распределению продуктов, составу катализаторов и другим подобным вопросам, по сравнению с другими промышленными процессами. Поэтому не удивительно, что многое известно о катализаторах крекинга. Более удивительным является то, что подлинная картина химизма этого процесса создается только сейчас, в настоящее время. Вкратце она состоит в следующем.

Каталитический крекинг протекает на кислотных катализаторах, содержащих сильные центры Бренстеда и Льюиса. Он сопровождается многочисленными процессами: скелетной изомеризацией, циклизацией, ароматизацией, диспропорционированием, дегидрированием и др. Каждый из этих процессов осуществляется только на центрах соответствующей природы и силы. Слабые центры катализируют такие реакции, как *цис*- и *транс*-изомеризация, сильные — изомеризацию двойной связи, сопровождаемую скелетной изомеризацией, крекингом и коксообразованием на центрах увеличивающейся силы. Дальнейшие осложнения вносят размер, кривизна и конфигурация пор, присутствующих в кристаллических катализаторах. Учет значимости этих параметров является новым в области гетерогенного катализа, хотя сейчас уже известно, что эти факторы существенно влияют на селективность и включены в перечень основных свойств промышленных гетерогенных катализаторов.

Из-за сложности и разнообразия промышленного сырья относительный вклад различных процессов, сопровождающих крекинг, зависит от соотношения катализатор:сырье. Это приводит к обширным возможностям в выборе указанного соотношения с целью оптимизации экономики процесса. Поэтому для разработки катализаторов важно иметь надежный метод количественной оценки его селективности и кинетики процесса. Предположение, что одна простая модельная реакция, как, например, крекинг кумола, позволит сделать такую оценку, неверно. Можно предположить, что адекватную характеристику катализатора для промышленного применения удастся получить при использовании от 5 до 10 контрольных реакций крекинга различных модельных исходных соединений. Более надежный путь заключается в использовании 5 или 10 модельных реакций, основанных на фракционированном (модельном) сырье, представляющем собой смеси индивидуальных

Исследование
характеристик
сырья

Выбор сырья

Каталитический
реактор

Приготовление
катализатора

Исследование
характеристик
катализатора

Данные по
кинетики и
селективности

Начальная
селективность

Происхождение
и стабильность
продуктов

Схема
реакций

Интерпретация
кинетики

парафинов или алкилароматических соединений или некоторых других подходящих смесей. Тем не менее наиболее представительным методом оценки катализатора остается проведение испытаний на реальном промышленном сырье.

Значительный прогресс в количественной оценке активности, селективности, деактивации катализатора и устойчивости сырья был сделан с использованием описанных выше параметров. Дальнейшие усилия могут быть направлены на их обобщение и взаимосвязь с составом сырья. Пока еще очень слабые попытки уже предприняты, и они постоянно продолжаются в различных лабораториях.

Работы тех, кто развивал это направление, в течение последних четырех десятилетий, позволили сформулировать концепцию рационального процесса создания и совершенствования катализаторов крекинга. Предложенная последовательность операций показана на схеме. Такой подход дает возможность разработать рациональный путь получения промышленных катализаторов и в то же время создать условия для получения ценной количественной информации в этой сложной и важной области катализа.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

К разделу 1

1. E. Houdry and A. Joseph, *Bull. Assoc. Fr. Tech. Pet.*, 117: 177 (195).
2. P. B. Venuto and E. T. Habib, Jr., *Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts*, New York, Marcel Dekker, 1979.
3. A. V. Grosse, *Ind. Eng. Chem.*, 35: 762 (1943).
4. J. Turkevich and R. K. Smith, *J. Chem. Phys.*, 16: 465 (1947).
5. F. H. Gayer, *Ind. Eng. Chem.*, 25: 1122 (1933).
6. F. C. Whitmore, *Ind. Eng. Chem.*, 26: 94 (1934).
7. R. C. Hansford, *Ind. Eng. Chem.*, 39: 849 (1947).
8. R. C. Hansford, P. G. Waldo, L. C. Drake, and R. E. Honig, *Ind. Eng. Chem.*, 44: 1108 (1952).
9. R. C. Hansford and C. Rowland, *Adv. Chem. Ser.* (Heterogeneous Catalysis), 222: 247 (1983).
10. C. L. Thomas, *Ind. Eng. Chem.*, 41: 2564 (1949).

К разделу 2

1. D. B. Bethell and V. Gold, *Carbonium Ions; An Introduction*, New York, Academic Press, 1967.
2. J. Schmidlin, *Das Triphenylmethyl*, Stuttgart, Enke, 1914.
3. H. Meerwein and K. van Emster, *Ber.*, 55: 2500 (1922).
4. F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, 54: 3274 (1932).
5. G. A. Olah, *Chem. Eng. News*, 45: 77 (Mar. 27, 1967); *Science*, 168, 1298 (1970).
6. G. A. Olah and K. Laali, *J. Org. Chem.*, 49: 4591 (1984).
7. G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12: 173 (1973).
8. G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.*, 94: 808 (1972).
9. G. A. Olah and J. A. Olah, *Carbonium Ions* (G. A. Olah and P. R. Schleyer, Eds.). Vol. II, p. 715, New York, Wiley, 1970.
10. G. D. Sargent, *Q. Rev. Chem. Soc.*, 20: 301 (1966).
11. S. Winstein, *Q. Rev. Chem. Soc.*, 23: 14 (1969).
12. H. C. Brown, *Chem. Eng. News*, 45: 87 (Feb. 13, 1967).
13. Тальрозе В. Л., Любимова А. К. // Докл. АН СССР. 1952. Т. 86. С. 909.
14. F. H. Field and M. S. B. Munson, *J. Am. Chem. Soc.*, 87: 3289 (1965).
15. G. A. Olah and J. Lukas, *J. Am. Chem. Soc.*, 89: 2227 (1967); 89: 4739 (1967); 90: 933 (1968).
16. H. Hogeveen and A. F. Bickel, *Chem. Commun.*, 3: 635 (1967).
17. H. Hogeveen and C. J. Gaasbeek, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 87: 319 (1968).
18. H. Hogeveen, C. J. Gaasbeek, and A. F. Bickel, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 88: 703 (1969).
19. G. A. Olah, G. Klopman, and R. H. Schlosberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 91: 3261 (1969).
20. A. Gamba, G. Morosi, and M. Simonetta, *Chem. Phys. Lett.*, 3: 20 (1969).
21. W. Th. A. M. van der Lugt and P. Ros, *Chem. Phys. Lett.*, 4: 389 (1969).
22. J. J. C. Mulder and J. S. Wright, *Chem. Phys. Lett.*, 5: 445 (1970).
23. H. Kollmar and H. O. Smith, *Chem. Phys. Lett.*, 5: 7 (1970).
24. V. Dyczmons, V. Staemmler, and W. Kutzelnigg, *Chem. Phys. Lett.*, 5: 361 (1970).
25. W. A. Lathan, W. J. Hehre, and J. A. Pople, *Tetrahedron Lett.*, 2699 (1970).
26. W. A. Lathan, W. J. Hehre, and J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, 93: 808 (1971).
27. A. Corma, J. Sanchez, and F. Tomas, *J. Mol. Catal.*, 19: 9 (1983).
28. E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, 91: 1636 (1969).
29. G. A. Olah, Y. Halpern, J. Shen, and Y. K. Mo, *J. Am. Chem. Soc.*, 93: 1251 (1971).
30. G. A. Olah and J. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.*, 93: 1256 (1971).
31. G. A. Olah and H. C. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 93: 1259 (1971).
32. G. A. Olah, J. R. DeMember, and J. Shen, *J. Am. Chem. Soc.*, 95: 4952 (1973).

33. G. A. Olah, Y. Halpern, J. Shen. and Y. K. Mo, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**: 4960 (1973).
34. G. A. Olah, Y. K. Mo, and J. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**: 4939 (1973).
35. A. Corma, J. H. Planelles, J. Sanchez-Martin, and F. Tomas, *J. Catal.*, **92**: 284 (1985).
36. D. M. Brouwer and H. Hogeveen, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **9**: 179 (1972).
37. H. O. Pritchard, *Chem. Rev.*, **52**: 529 (1953).
38. E. W. Bittner, E. M. Arnett, and M. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**: 3734 (1976).
39. D. H. Olson, *J. Phys. Chem.*, **72**: 1400 (1968).
40. B. C. Gates, J. R. Katzer, and G. C. A. Schmit, *Chemistry of Catalytic Processes*, New York, McGraw-Hill, 1979.
41. D. A. McCaulay and A. P. Lien, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**: 2013 (1951).
42. H. C. Brown and H. W. Pearsall, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**: 4681 (1951); **74**: 191 (1952).
43. H. C. Brown and W. J. Wallace, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**: 6268 (1953).
44. V. Gold and F. L. Tye, *J. Chem. Soc.*, 2172 (1952).
45. C. Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**: 3264 (1954).
46. W. von E. Doering, M. Saunders, H. G. Boyton, J. W. Earhart, E. F. Wadley, W. R. Edwards, and G. Laber, *Tetrahedron*, **4**: 178 (1958).
47. G. A. Olah, S. J. Kuhn, and A. Pavlath, *Nature*, **178**: 693 (1956).
48. G. A. Olah and S. J. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**: 6535 (1958).
49. G. A. Olah, R. H. Schlosberg, R. D. Porter, Y. K. Mo, D. P. Kelly, and G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**: 2034 (1972).
50. E. M. Arnett and J. W. Larsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**: 1438 (1969).
51. A. Corma, A. Cortes, I. Nebot, and F. Tomas, *J. Catal.*, **57**: 444 (1979).
52. R. A. Poirier, E. Constantin, J. Ch. Abbe, M. R. Pearson, and I. G. Csizmadia, *J. Mol. Struct.*, **88**: 343 (1982).
53. K. B. Lipkowitz, R. M. Larter, and D. B. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**: 85 (1980).
54. K. Raghavachari, R. A. Whiteside, J. A. Pople, and P. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**: 5649 (1981).
55. K. Hiraoka and P. Kebarle, *J. Chem. Phys.*, **63**: 394 (1975).
56. K. Hiraoka and P. Kebarle, *Can. J. Chem.*, **53**: 970 (1975).
57. K. Hiraoka and P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**: 6119 (1976).
58. J. H. Planelles, Ph. D. thesis, Universidad de Valencia, 1984.
59. J. H. Planelles, J. Sanchez-Martin, and F. Tomas, *J. Mol. Struct. Theo. Chem.*, **108**: 65 (1984).
60. H. S. Bloch, H. Pines, and L. Schmerling, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**: 153 (1946).
61. C. P. Brewer and B. S. Greensfelder, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**: 2257 (1951).
62. H. Hogeveen and A. F. Bickel, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **86**: 1313 (1967).
63. D. M. Brouwer and J. M. Oelderik, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **87**: 721 (1968).
64. H. Hogeveen, C. J. Gaasbeek, and A. F. Bickel, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **88**: 703 (1969).
65. H. H. Voge, *Catalysis*, Vol. VI, (P. H. Emmett, Ed.), p. 407, New York, Reinhold, 1958.
66. H. Pines and N. E. Hoffman, *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Vol II (2), p. 1121, New York, Interscience, 1964.
67. H. Hattori, O. Takahashi, M. Takagi, and K. Tanabe, *J. Catal.*, **68**: 132 (1981).
68. A. Corma, A. Lopez Agudo, I. Nebot, and F. Tomas, *J. Catal.*, **77**: 159 (1982).
69. M. Saunders and E. L. Hagen, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**: 6881 (1968).
70. J. Turkevich and R. K. Smith, *J. Chem. Phys.*, **16**: 466 (1948).
71. D. M. Brouwer, *J. Catal.*, **1**: 22 (1962).
72. Реутов О. А., Шаткина Т. Н. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 133. С. 606.
73. P. S. Skell and R. J. Maxwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**: 3963 (1962).
74. A. Reutov and T. N. Shatkina, *Tetrahedron Lett.*, **18**: 237 (1962).
75. D. M. Brouwer and J. A. Van Doorn, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **88**: 573 (1969).
76. M. Saunders, P. Vogel, E. L. Hagen, and J. Rosenfeld. *Acc. Chem. Res.*, **6**: 53 (1973).

77. C. D. Nenitzescu, *Carbonium Ions*, (G. A. Olah and P. R. Schleyer, Eds.), Vol. 11, p. 463, New York, Wiley, 1970.
78. D. A. McCaulay, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**: 6437 (1959).
79. A. Corma, I. Nebot, P. Viruela, and F. Tomas (to be published).
80. P. D. Barlett, F. E. Condon, and A. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**: 1531 (1944).
81. G. M. Kramer, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**: 4819 (1969).
82. D. M. Brouwer, *Chemistry and Chemical Engineering of Catalytic Processes* (R. Prins and G. C. A. Shuit, Eds.), p. 154, Rockville, Md., Sijthoff and Nordhoff, 1980.
83. H. Hogeveen and A. F. Bickel, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **86**: 1313 (1967).
84. A. F. Bickel, C. J. Gaasbeek, H. Hogeveen, J. M. Oelderik, and J. C. Platteeuw, *Chem. Commun.*, 634 (1967).
85. Kh. Minachev, V. Garanin, T. Isakova, V. Karlamov, and V. Bogomolov, *Adv. Chem. Ser. (Mol. Sieve Zeolotes — I)*, **102**: 441 (1971).
86. H. Hogeveen and A. F. Bickel, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **88**: 371 (1969).
87. G. A. Olah, S. H. Flood, and M. E. Moffatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**: 1060 (1964); **86**: 1065 (1964).
88. G. A. Olah, S. H. Flood, S. J. Kuhn, M. E. Moffat, and N. A. Overchuk, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**: 1046 (1964).
89. P. B. Venuto, *Adv. Chem. Ser. (Mol. Sieve Zeolites — II)*, **102**: 260 (1971).
90. N. C. Deno, D. B. Boyd, J. D. Hodge, C. U. Pittman, Jr., and J. O. Turner, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**: 1745 (1964).
91. F. E. Condon, *Catalysis* (P. H. Emmett, Ed.), Vol. II, p. 43, New York, Reinhold, 1958.
92. E. O. Box, Jr., *U. S. Patent 3, 446, 868*, 1969.
93. N. Y. Chen and S. J. Lucki, *U. S. Patent 3, 812, 199*, 1974.
94. N. Y. Chen and E. Bowes, *U. S. Patent 3, 914, 331*, 1975.
95. K. Tanabe and H. Hattori, *Chem. Lett.*, **6**: 625 (1976).
96. Y. Ono, T. Tanabe, and N. Kitajima, *J. Catal.*, **56**: 47 (1979).
97. A. Lopez Agudo, A. Asensio, and A. Corma, *J. Catal.*, **69**: 274 (1981).
98. G. A. Fuentes and B. C. Gates, *J. Catal.*, **76**: 440 (1982).
99. J. Abbot and B. W. Wojciechowski, *Can. J. Chem. Eng.*, **63**: 278, 451, 462 (1985).
100. H. Pines, *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions*, New York, Academic Press, 1981.
101. A. Corma and B. W. Wojciechowski, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **24**: 1 (1982).
102. K. Tanabe, *Solid Acids and Bases*, New York, Academic Press, 1970.

К разделу 3

1. A. N. Sachaven, *Conversion of Petroleum*, New York, Reinhold, 1948.
2. M. Ocelli, *J. Catal.*, **90**: 256 (1984).
3. P. Courty and C. Marcilly, *Preparation of Catalysts III*, p. 485, Amsterdam, Elsevier, 1983.
4. L. L. B. Ryland, M. W. Tamele, and J. N. Wilson, *Catalysis* (P. H. Emmett, Ed.), Vol. VII, p. 1, New York, Reinhold, 1960.
5. J. I. Fripiat, *12th Natl. Conf. Clays Clay Minerals*, p. 327, 1963.
6. C. de Kimpl, M. C. Gastuche, and G. W. Brindley, *Am. Mineral.*, **46**: 1370 (1961).
7. C. J. Plank and L. C. Drake, *J. Colloid Sci.*, **2**: 399 (1947).
8. M. R. S. Manton and J. C. Davidtz, *J. Catal.*, **60**: 156 (1979).
9. J. S. Magee, Jr. and R. P. Daugherty, Jr., *U. S. Patent 3, 912, 619*, 1975.
10. D. E. W. Vaughan, P. K. Maher, and E. W. Albers, *U. S. Patent 3, 838, 037*, 1974.
11. T. O. Mitchell and D. D. Withehorst, *U. S. Patent 4, 003, 825*, 1977.
12. P. G. Rouxhet and R. E. Semples, *J. Chem. Soc. Faraday, Trans. 1*, **70**: 2021 (1974).
13. R. E. Semples and P. G. Rouxhet, *J. Colloid Interface Sci.*, **55**: 263 (1976).
14. P. O. Skokart, F. D. Declerck, R. E. Semples, and P. G. Rouxhet, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **73**: 359 (1977).

15. J. F. Damon, B. Delmon, and J.-M. Bonnier, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **73**: 372 (1977).
16. C. Defosse, P. Canesgon, P. G. Rouxhet, and B. Delmon, *J. Catal.*, **51**: 269 (1978).
17. J. B. Peri, *J. Catal.*, **41**: 227 (1976).
18. C. J. Plank, *Adv. Chem. Ser.* (Heterogeneous Catalysis), **222**: 253 (1983).
19. W. M. Meier and D. H. Olson, *Adv. Chem. Ser.* (Mol. Siev. Zeolites — I), **101**: 155 (1971); W. M. Meier and H. J. Mock, *J. Solid. State Chem.*, **27**: 349 (1979).
20. D. E. W. Vaughan, *Natural Zeolites: Occurrence Properties and Use* (L. B. Sand and F. A. Mumpton, Eds.), London, Pergamon, 1978.
21. W. M. Meier and D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Type*, Int. Zeolite Assoc. (1978).
22. R. M. Barrer, *Advanced Studies in Zeolites*, NATO Inst., Portugal, 1983.
23. E. M. Flanigen, *Proc. Int. Conf. Mol. Sieve Zeolites, Naples*, p. 760, 1980.
24. J. V. Smith, *Adv. Chem. Ser.* (Mol. Sieve Zeolites—I), **101**: 171 (1971).
25. W. J. Mortier, *Compilation of Extra Framework Sites in Zeolites*, Guilford, England, Butterworth Scientific Ltd., 1982.
26. J. V. Smith, *Zeolite Chemistry and Catalysis* (J. Rabo, Ed.), Washington, D. C., Am. Chem. Soc., 1976.
27. H. S. Sherry, *J. Phys. Chem.*, **70**: 1158 (1966).
28. H. S. Sherry, *Ion Exchange*, Vol. 2 (J. A. Marinsky, Ed.), p. 89, New York, Marcel Dekker, 1969.
29. J. A. Rabo, P. E. Pickert, and J. E. Boyle, *U. S. Patent 3, 130, 006* (1964).
30. P. K. Maher and C. V. McDaniel, *U. S. Patent 3, 402, 996*, 1968.
31. R. M. Milton, *U. S. Patent 2, 882, 244*, 1959.
32. D. W. Breck, *U. S. Patent 3, 130, 007*, 1964.
33. J. C. Pitman and L. J. Raid, *U. S. Patent 3, 473, 589*, 1969.
34. D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, New York, Wiley, 1974.
35. D. W. Breck, E. M. Flanigen, and R. M. Milton, *Abstr. 137th Meeting Am. Chem. Soc.*, Apr. 1960.
36. H. Robson, *Chem. Tech.*, **8**: 176 (1978).
37. L. D. Rollmann, *Adv. Chem. Ser.* (Inorg. Compd. Unusual Prop. — 2), **173**: 387 (1979).
38. E. M. Flanigen, *Pure Appl. Chem.*, **52**: 2191 (1980).
39. L. B. Sand, *Pure Appl. Chem.*, **52**: 2105 (1980).
40. M. Mengel, *Chem. Tech.* (Heidelberg), **10**: 1135 (1981).
41. R. M. Barrer, *Zeolites*, **1**: 130 (1981).
42. L. D. Rollmann, *NATO ASI Ser.*, Ser. E, 1984, **80** (Zeolites: Sci. Technol.), Portugal, p. 109, 1983.
43. D. W. Breck and E. M. Flanigen, *Int. Conf. Mol. Sieve Zeolites, London*, p. 47, 1967.
44. C. Baerlocher and W. M. Meier, *Helv. Chim. Acta*, **52**: 1853 (1969).
45. R. J. Argauer and G. R. Landolt, *U. S. Patent 3, 702, 886*, 1972.
46. R. H. Daniels, G. T. Kerr, and L. D. Rollmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**: 3097 (1978).
47. E. E. Jenkins, *U. S. Patent 3, 578, 398*, 1971.
48. E. Freund, *J. Cryst. Growth*, **34**: 11 (1976).
49. H. Kacirek and H. Lechert, *J. Phys. Chem.*, **79**: 1589 (1975).
50. J.-L. Guth, P. Caullet, and R. Wey, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr.*, **99**: 21 (1976).
51. T. J. Weeks and D. E. Passoja, *Clays Clay Miner.*, **25**: 211 (1977).
52. J. F. Tempere, D. Delafosse, and J. P. Contour, *Molecular Sieves II* (J. R. Katzer, Ed.), p. 76 (ACS Symp. Ser. No 40), 1977.
53. J. Klinowski, J. M. Thomas, C. A. Fyfe, and G. C. Gobbi, *Nature*, **296**: 533 (1982).
54. C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, J. S. Hartman, J. Klinowski, and J. M. Thomas, *J. Phys. Chem.*, **86**: 1247 (1982).
55. C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, J. S. Hartman, R. E. Lekinski, J. H. O'Brien, E. R. Beange, and M. A. R. Smith, *J. Mag. Reson.*, **47**: 168 (1982).
56. C. R. Adams and H. H. Voge, *J. Phys. Chem.*, **61**: 772 (1957).

57. W. G. Schlaffer, C. Z. Morgan, and J. N. Wilson, *J. Phys. Chem.*, **61**: 714 (1957).
58. M. S. Goldstein, *Experimental Methods in Catalytic Research* (R. B. Anderson, Ed.), p. 361, New York, Academic Press, 1968.
59. K. M. Elliott and S. C. Eastwood, *Proc. Div. Refin., Am. Pet. Inst.*, **42**: 272 (1962).
60. C. J. Plank, E. J. Rosinski, and W. P. Hawthorne, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **3**: 165 (1964).
61. C. J. Plank and E. J. Rosinski, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **63** (73): 26 (1967).
62. C. V. McDaniel and P. K. Maher, *Zeolite Chemistry and Catalysis* (J. A. Rabo, Ed.), p. 171 (ACS Monogr. 285), 1976.
63. R. M. Barrer and D. A. Langley, *J. Chem. Soc.*, 3804 (1958).
64. R. W. Baker, P. K. Maher, and J. J. Blazek, *Hydrocarbon Process.*, **47** (2): 125 (1968).
65. P. B. Venuto and E. T. Habib, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **18**: 1 (1978).
66. P. K. Maher and C. V. McDaniel, *U. S. Patent 3, 293, 192*, 1966.
67. C. V. McDaniel and P. K. Maher, *U. S. Patent 3, 449, 070*, 1969.
68. G. T. Kerr, *J. Catal.*, **15**: 200 (1969).
69. P. Jacobs and J. B. Uytterhoeven, *J. Catal.*, **22**: 193 (1971).
70. G. T. Kerr, *J. Phys. Chem.*, **72**: 2594 (1968).
71. G. T. Kerr, *J. Phys. Chem.*, **73**: 2780 (1969).
72. L. Moscou and R. Mone, *J. Catal.*, **30**: 417 (1973).
73. L. Forni, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **8**: 65 (1973).
74. H. A. Benesi and B. H. C. Winguist, *Adv. Catal.*, **27**: 97 (1978).
75. P. A. Jacobs, Ed., *Carboniogenic Activity of Zeolites*, Amsterdam, Elsevier, 1977.
76. T. R. Hughes and H. M. White, *J. Phys. Chem.*, **71**: 2192 (1967).
77. H. A. Benesi, *J. Catal.*, **28**: 176 (1973).
78. P. A. Jacobs and C. F. Hevlen, *J. Catal.*, **10**: 343 (1974).
79. Киселев А. В., Китиашвили Д. Г., Лукин В. И. // Кинетика и катализ. 1971. № 12. С. 1075.
80. J. Datka, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**: 511.
81. Y. Kageyama, T. Yotsuyanagi, and K. Aomura, *J. Catal.*, **36**: 1 (1975).
82. B. D. Flockhart, M. C. Megarry, and R. C. Pink, *Adv. Chem. Ser.* (Mol. Sieves, Int. Conf., 3rd), **121**: 509 (1973).
83. S. P. Zhdanov and E. I. Kotov, *Adv. Chem. Ser.* (Mol. Sieves, Int. Conf. 3rd), **121**: 240 (1973).
84. A. Abou-Kais, J. Vadrine, J. Massardier, and G. Dalmai-Imelik, *J. Catal.*, **34**: 317 (1974).
85. D. Ballivet, J. C. Vadrine, and D. Barthomeuf, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **283**: 429 (1976).
86. M. M. Mestdagh, W. E. E. Stone, and J. J. Fripiat, *J. Phys. Chem.*, **76**: 1220 (1972); *J. Catal.*, **38**: 358 (1975); *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **72**: 154 (1976).
87. D. Freude, W. Oehme, W. Schmiedel, and B. Staudte, *J. Catal.*, **32**: 137 (1974).
88. A. Corma, V. Fornes, and C. Rodenas, *J. Catal.*, **88**: 374 (1984).
89. A. K. Gosh and G. Curthoys, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **80**: 99 (1984).
90. Kemball, H. F. Leach, B. Skundric, and K. C. Taylor, *J. Catal.*, **27**: 416 (1972).
91. T. Shiba, M. Sato, H. Hattori, and K. Yoshida, *Shokubai*, **6** (2): 80 (1964).
92. E. P. Parry, *J. Catal.*, **2**: 371 (1961).
93. M. R. Basila, T. R. Kantner, and K. H. Ree, *J. Phys. Chem.*, **68**: 3197 (1964).
94. M. R. Basila and T. R. Kantner, *J. Phys. Chem.*, **70**: 1681 (1966).
95. D. Ballivet, D. Barthomeuf, and P. Pichat, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **68**: 1712 (1972).
96. J. A. Schwarz, B. G. Russell, and H. F. Harnsberger, *J. Catal.*, **54**: 303 (1978).
97. H. P. Leftin and W. K. Hall, *Proc. 2nd Int. Congr. Catal., Paris, 1*: 1353 (1960).
98. B. D. Flackhart and R. C. Pink, *J. Catal.*, **4**: 90 (1965).
99. H. R. Gerberich and W. K. Hall, *J. Catal.*, **3**: 113 (1964).
100. J. B. Peri, *J. Phys. Chem.*, **70**: 3168 (1966).

101. J. L. Garcia Fierro, A. Corma, F. Tomas, and R. Mountainana, *Z. Phys. Chem.*, **127**: 87 (1982).
102. R. W. Maatman, D. L. Leenstra, A. Leenstra, R. L. Blankespoor, and D. N. Rubingh, *J. Catal.*, **7**: 1 (1967).
103. W. B. Horton and R. W. Maatman, *J. Catal.*, **3**: 113 (1964).
104. K. H. Bourne, F. R. Cannings, and R. C. Pitkethly, *J. Phys. Chem.*, **75**: 220 (1971).
105. M. Marczewski and B. W. Wojciechowski, *Can. J. Chem. Eng.*, **60**: 617 (1982).
106. J. Take, H. Kawai, and Y. Toneda, *J. Catal.*, **36**: 356 (1975).
107. S. H. C. Liang and Ian D. Gay, *J. Catal.*, **66**: 294 (1980).
108. J. Take, T. Tsuruya, T. Sato, and Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**: 3409 (1972).
109. J. A. Rabo, P. E. Pickert, D. N. Stamires, and J. E. Boyle, *Proc. 2nd Int. Congr. Catal., Paris*, **2**: 2055 (1960).
110. J. B. Uytterhoeven, L. G. Christner, and W. K. Hall, *J. Phys. Chem.*, **69**: 2117 (1965).
111. R. L. Stevenson, *J. Catal.*, **21**: 113 (1971).
112. G. T. Kerr, *J. Catal.*, **77**: 307 (1982).
113. A. Corma, A. Lopez Agudo, and V. Fornes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 942 (1983).
114. A. P. Bolton and M. A. Lanewala, *J. Catal.*, **18**: 154 (1970).
115. J. W. Ward and R. C. Hansford, *J. Catal.*, **13**: 364 (1964).
116. J. Turkevich, F. Nozaki, and D. Stamires, *Proc. 3rd Int. Congr. Catal., Amsterdam*, **1**: 586 (1964).
117. R. Beaumont, D. Barthomeuf, and Y. Trambouze, *Adv. Chem. Ser. (Mol. Siev Zeolites — II)*, **102**: 327 (1971).
118. A. Corma, H. Farag, and B. W. Wojciechowski, *Int. J. Chem. Kinet.*, **13**: 883 (1981).
119. A. Lopez Agudo, A. Asensio, and A. Corma, *Can. J. Chem. Eng.*, **60**: 50 (1982).
120. J. W. Ward, *J. Catal.*, **18**: 348 (1970).
121. P. A. Jacobs and J. B. Uytterhoeven, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **69**: 373 (1973).
122. J. Scherzer and J. L. Bass, *J. Catal.*, **28**: 101 (1973).
123. A. Corma and V. Fornes, *Zeolites*, **3**: 197 (1983).
124. P. E. Eberly, Jr., *J. Phys. Chem.*, **72**: 1042 (1968).
125. R. Beaumont and D. Barthomeuf, *J. Catal.*, **26**: 218 (1972).
126. D. Barthomeuf, *Acta Phys. Chem.*, **24**: 71 (1978).
127. P. A. Jacobs, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **24**: 415 (1982).
128. L. A. Pine, P. J. Maher, and W. A. Wachter, *J. Catal.*, **85**: 466 (1984).
129. S. Beran and J. Dubsy, *J. Phys. Chem.*, **83**: 2538 (1979).
130. K. C. Ione, V. G. Stepanov, G. V. Echevskii, A. A. Shubin, and E. A. Paukshitis, *Zeolites*, **4**: 114 (1984).
131. V. B. Kazanski, *Stud. Surf. Sci. Catal. (Struct. React. Mod. Zeolites)*, **18**: 61 (1984).
132. H. Lohse, E. Aldsdorf, and H. Stach, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **447**: 64 (1978).
133. G. H. Kul and H. S. Sherry, *Proc. 5th Int. Conf. Zeolites, Naples (L. V. C. Rees, Ed.)*, p. 813, London, Mayden, 1980.
134. H. K. Beyer and I. Belenykaja, *Stud. Surf. Sci. Catal. (Catal. Zeolites)*, Amsterdam, Elsevier, **5**: 203, 1980.
135. J. Klinowski, J. M. Thomas, M. Audier, and S. Vasudevan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 570 (1981).
136. D. Barthomeuf and R. Beaumont, *J. Catal.*, **30**: 288 (1973).
137. D. Barthomeuf and R. Beaumont, *J. Catal.*, **34**: 327 (1974).
138. E. Dempsey, *J. Catal.*, **33**: 497 (1974).
139. D. H. Olson, W. O. Haag, and R. M. Lago, *J. Catal.*, **61**: 390 (1980).
140. W. O. Haag, R. M. Lago, and P. B. Weisz, *Nature*, **309**: 589 (1985).
141. B. Beagiey, J. Dwyer, F. R. Fitch, R. Mann, and J. Walters, *J. Phys. Chem.*, **88**: 1744 (1984).
142. *Топчиева К. В., Туанг Х. С. // Кинетика и катализ. 1970. № 11. С. 490; 1971. № 12. С. 1203.*

143. R. M. Barrer, *Proc. 5th Int. Conf. Zeolites, Naples* (L. V. C. Ress, Ed.), p. 273, London, Hayden, 1980.
144. J. A. Rabo, C. L. Angell, P. H. Kasai, and V. Schomaker, *Discuss. Faraday Soc.*, 41: 328 (1966).
145. J. W. Ward, *J. Catal.*, 10: 34 (1968).
146. A. K. Cheetham, M. M. Eddy, and J. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 20: 1337 (1984).
147. S. Hocevar and B. Drzaj, *J. Catal.*, 73: 205 (1982).
148. J. N. Maile, N. Y. Chen, and P. B. Weisz, *J. Catal.*, 6: 278 (1966).
149. Сложакина А. А., *Московская И. Ф., Топчиева К. В.* // Кинетика и катализ. 1967. № 8. С. 614.
150. K. V. Topchieva, B. V. Romanovskii, L. I. Piguzova, H. S. Thoang, and Y. W. Bizreh, *Proc. 4th Int. Congr. Catal., Moscow*, p. 57, 1968.
151. R. Mone and L. Moscou, *Adv. Chem. Ser. (Mol. Sieves, Int. Conf., 3rd)*, 121: 351 (1973).
152. D. Ballivet, P. Pichat, and D. Barthomeuf, *Adv. Chem. Ser. (Mol. Sieves, Int. Conf., 3rd)*, 121: 469 (1973).
153. D. Barthomeuf, *NATO ASI Ser., Ser. E*, 1984, 80 (Zeolites: Sci. Technol.), Portugal, p. 317, 1983.
154. J. Dwyer, F. R. Fitch, and E. E. Nkang, *J. Phys. Chem.*, 87: 5402 (1983).
155. E. Dempsey, *J. Catal.*, 39: 155 (1975).
156. R. J. Mikovsky and J. F. Marshall, *J. Catal.*, 44: 170 (1976).
157. G. Engelhardt, D. Zeigan, E. Lippmaa, and M. Magi, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 468: 35 (1980).
158. G. Engelhardt, U. Lohse, A. Samoson, M. Magi, M. Tarmak, and E. Lippmaa, *Zeolites*, 2: 59 (1982).
159. W. J. Mortier and P. Geerlings, *J. Phys. Chem.*, 84: 1982 (1980).
160. D. Barthomeuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 743 (1977).
161. R. Beaumont, P. Pichat, D. Barthomeuf, and Y. Trambouze, *Proc. 5th Int. Congr. Catalysis, Amsterdam*, 1: 343 (1972).
162. J. Datka, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 77: 2877 (1981).
163. E. M. Gladrow, R. W. Krebs, and C. N. Kimberlin, Jr., *Ind. Eng. Chem.*, 45: 142 (1953).
164. K. M. Elliot and S. C. Eastwood. *Oil Gas J.*, 60 (23): 142 (1962).
165. S. C. Eastwood, R. D. Drew, and F. D. Hartzell, *Oil Gas J.*, 60 (44): 152 (1962).
166. C. E. Johning and H. Z. Martin, *Adv. Chem. Ser. (Heterogeneous Catalysis)*, 222: 273 (1983).
167. A. G. Oblad, *Oil Gas J.*, 70 (13): 84 (1972).
168. R. B. Secor, *U. S. Patent 3, 446, 727*, 1969.
169. R. B. Secor and E. S. Peer, *U. S. Patent 2, 935, 463*, 1960.
170. H. E. Robson, *U. S. Patent 4, 098, 676*, 1978.
171. B. Drzaj, V. Pirnat-Smuc, and S. Hocevar, *Vestn. Slov. Kem. Drus.*, 27 (1): 5 (1980).
172. J. S. Magee and J. J. Blazek, ACS Monogr. 171, *Zeolite Chem. Catal.* (J. A. Rabo, Ed.), p. 615, 1976.
173. W. L. Haden, Jr., and F. J. Dzierzanowski, *U. S. Patent 3, 657, 154*, 1972.
174. W. L. Haden, Jr., and F. J. Dzierzanowski, *U. S. Patent 3, 663, 165*, 1972.
175. M. G. Howden, *CSIR Rep. (Series)*, CENG 365, 1981.
176. L. Rheume, R. E. Ritter, J. J. Blazek, and J. A. Montgomery, *Oil Gas J.*, 74 (20): 103 (1976).
177. A. W. Chester, A. B. Schwartz, W. A. Stover, and J. P. McWilliams, *Prepr., Div. Pet. Chem., Am. Chem. Soc.*, 24: 624 (1979).
178. F. D. Hartzell and W. A. Chester, *Hydrocarbon Process.*, 58 (7): 137 (1979).
179. R. J. Bertolacini, G. M. Lehmann, and E. G. Wollaston, U. S. Patent 3 835 031 1974; S. Jin and J. A. Jaecker. U. S. Patent 4 472 267, 1984; J. W. Bryne, *Nat. Pet. Ref. Assoc.*, AM-84-55, 1984.
180. I. A. Vasalos, E. R. Strong, C. K. R. Hsieh, and G. J. D'Souza, *Oil Gas J.*, 75 (26): 141 (1977).
181. D. P. McArthur, H. D. Simpson, and K. Baron, *Oil Gas J.*, 79 (8): 55 (1981).
182. J. M. Maselli and A. W. Peters, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 26: 525 (1984).

183. G. H. Dale and D. L. McKay, *Hydrocarbon Process.*, 56 (9): 97 (1977).
184. D. L. McKay, *U. S. Patent 4, 025, 458* and *4, 031, 02*, 1977.
185. D. L. McKay and B. J. Bertus, *Prepr., Div. Pet. Chem., Am. Chem. Soc.*, 24: 645 (1979).
186. M. B. Neuworth and E. C. Moroni, *Adv. Coal Util. Technol. Symp. Pap.*, Chicago, IGT, p. 345, 1979.
187. T. C. Readal, J. D. McKinney, and R. A. Titmus, *U. S. Patent 3, 977, 963*, 1976.
188. A. W. Chester, *Prepr., Div. Pet. Chem., Am. Chem. Soc.*, p. 505, 1981.
189. J. D. McKinney and B. R. Mitchell, *U. S. Patent 4, 040, 945*, 1977.
190. C. J. Plank and L. C. Drake, *J. Colloid Sci.*, 2: 399 (1947).
191. K. D. Ashley and W. B. Innes, *Ind. Eng. Chem.*, 44: 2857 (1952).
192. A. L. Hensley and J. E. Barney, *J. Phys. Chem.*, 62: 1560 (1958).
193. R. M. Dobres, L. Rheume, and F. G. Ciapetta, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 5: 174 (1966).
194. C. P. Wilson, B. Carr, and F. G. Ciapetta, *U. S. Patent 3, 395, 103*, 1968.
195. B. de Kroes, *Akzo Chem. Rep.*, 1982.
196. J. S. Magee, *ACS Symp. Ser. (Molecular Sieves—II)*; Int. Conf., 4th), p. 650, 1977.
197. S. C. Eastwood, C. J. Plank, and P. B. Weisz, *Proc. 8th World Petr. Congr.*, 4: 245 (1971).
198. L. L. Upson, *Katal. Rep.*, 1982.
199. N. Y. Chen, T. O. Mitchel, D. H. Olsen, and B. P. Perlrine, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 16: 244 (1977).
200. J. S. Magee and R. E. Ritter, *Prepr., Div. Pet. Chem., Am. Chem. Soc.*, 23: 1057 (1978).
201. J. Sherzer and R. E. Ritter, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 17: 219 (1978).
202. W. J. Reagan, G. M. Wolterman, and S. M. Brown, *Prepr., Div. Pet. Chem. Am. Chem. Soc.*, 28: 884 (1983).
203. A. Corma, J. B. Monton, and A. V. Orchilles, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 23: 404 (1984).
204. A. Corma, J. H. Planelles, and F. Tomas, *J. Catal.*, 94: 425 (1985).
205. G. A. Mills, *Ind. Eng. Chem.*, 42: 182 (1950).
206. B. J. Duffy and H. M. Hart, *Chem. Eng. Prog.*, 48: 344 (1952).
207. E. C. Gossett, *Pet. Refiner*, 39 (6): 177 (1960).
208. H. R. Grane, J. E. Conner, and G. P. Masologites, *Pet. Refiner*, 40 (5): 168 (1961).
209. R. E. Donaldson, T. Rice, and J. R. Murphy, *Ind. Eng. Chem.*, 53: 721 (1961).
210. R. G. Meisenheimer, *J. Catal.*, 1: 356 (1962).
211. R. N. Cimbalo, R. L. Foster, and S. J. Wachtel, *Oil Gas J.*, 70 (20): 112 (1972).
212. G. P. Masologites and L. H. Beckberger, *Oil Gas J.*, 71 (47): 49 (1973).
213. E. T. Habib, Jr., H. Owen, P. W. Snyder, C. W. Streed, and P. V. Venuto, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 16: 291 (1977).
214. B. R. Mitchell, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 19: 209 (1980).
215. A. W. Chester, *Prepr., Div. Pet. Chem., Am. Chem. Soc.*, 26: 505 (1981).
216. J. J. Blazek, *Oil Gas J.*, 71 (41): 65 (1973).
217. J. J. Blazek, *Catalogram*, 42: 3 (1973).
218. M. M. Johnson and D. C. Tabler, *U. S. Patent 3, 711, 422*, 1973.
219. D. L. McKay, *U. S. Patent 4, 031, 002*, 1977.
220. D. L. McKay and B. J. Bertus. *Prepr., Div. Pet. Chem., Am. Chem. Soc.*, p. 645, 1979.
221. R. O. Day, M. M. Chauvin, and W. E. McEwen, *Phosphorus and Sulfur and Related Elements*, 8: 121 (1980).
222. R. M. Suggit and P. L. Paull, *U. S. Patent 4, 013, 546*, 1977.
223. D. M. Nace, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 8: 31 (1969).
224. D. M. Nace, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 9: 203 (1970).
225. R. C. Hansford and J. W. Ward, *J. Catal.*, 13: 316 (1969).
226. H. Otouma, Y. Arai, and H. Ukihashi, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, 42: 2449 (1969).
227. P. B. Venuto, *Chem. Technol.*, 1: 215 (1971).
228. A. Corna and B. W. Wojciechowski, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 27: 29 (1985).
229. M. L. Poutsma, *ACS Monogr. 171, Zeolite Chem. Catal.* (J. A. Rabo, Ed.), p. 439, 1976.

230. R. J. Mikovsky and J. F. Marshall, *J. Catal.*, **44**: 170 (1976).
231. D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.*, **83**: 249 (1979).
232. A. Auroux, P. C. Gravelle, J. C. Vedrine, and M. Rekas, *Proc. 5th Int. Conf. Zeolites, Naples* (L. V. Rees, Ed.), London, Heyden, p. 433. 1980.
233. Топчиева К. В., Вишнеvская А. М., Туанг Х. С. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. С. 1368.
234. P. B. Weisz, V. J. Frilette, R. W. Maatman, and E. B. Mower, *J. Catal.*, **1**: 307 (1962).
235. T. Yashima, A. Yoshimura, and S. Namba, *Proc. 5th Int. Conf. Zeolites, Naples* (L. V. Rees, Ed.), London, Hayden, p. 705. 1980.
236. N. Y. Chen, *Proc. 5th Int. Congr. Catal., Amsterdam*, **2**: 13433 (1972).
237. C. L. Thomas and D. S. Barmby, *J. Catal.*, **12**: 341 (1968).
238. J. J. Wise and A. J. Silvestri, *Oil Gas J.*, **74** (47): 140 (1976).
239. S. L. Meisel, J. P. McCullough, C. H. Lechthaler, and P. B. Weisz, *Chem. Technol.*, **6**: 86 (1976).
240. C. D. Chang and A. J. Silvestri, *J. Catal.*, **47**: 249 (1977).
241. E. G. Derouane, J. B. Nagy, P. Dejaifve, J. H. C. Van Hoff, B. P. Spekman, J. C. Vedrine, and C. Naccache, *J. Catal.*, **53**: 40 (1978).
242. N. Y. Chang and W. J. Reagan, *J. Catal.*, **59**: 123 (1979).
243. E. N. Givens, C. J. Planck, and E. J. Rosinski, *U. S. Patent* **3, 960, 978**, 1976.
244. H. Heinemann, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **15**: 53 (1977).
245. W. E. Garwood and N. Y. Chen, *Prepr., Div. Pet. Chem., Am. Chem. Soc.*, **25**: 84 (1980).
246. P. B. Venuto, *Catalysis Org. Synt. (Conf., 6th)*, p. 67, 1979.
247. I. Wang, T.-J. Chen, K. J. Chao, and T.-C. Tsai, *J. Catal.*, **60**: 140 (1979).
248. J. A. Rabo and P. H. Kasai, *Progr. Solid State Chem.*, **9**: 1 (1975).
249. W. J. Mortier, *J. Catal.*, **55**: 138 (1978).
250. P. A. Jacobs, W. J. Mortier, and J. B. Uytterhoeven, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**: 1919 (1978).
251. D. Barthomeuf, *Stud. Surf. Sci. Catal. (Catal. Zeolites)* (B. Imelik et al., Eds.), **5**: 55 (1980).

К разделу 4

1. J. B. Butt, *Adv. Chem. Ser. (Chem. React. Eng., Int. Symp., 1st)*, **109**: 259 (1972); H. H. Lee and J. B. Butt, *AIChEJ.*, **28**: 405 (1982); **28**: 410 (1982); F. S. Kovarik and J. B. Butt, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **24**: 411 (1982); C. C. Lin, S. W. Park, and W. J. Hatcher, Jr., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Rev.*, **22**: 609 (1983); M. A. Pacheco and E. E. Petersen, *J. Catal.*, **86**: 75 (1984); **88**: 400 (1984); E. K. Reiff, Jr. and J. R. Kittrell, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, **19**: 126 (1980).
2. E. E. Wolf and F. Alfani, *Cat. Rev. Sci. Eng.*, **24**: 329 (1982).
3. K. J. Laidler, *The Chemical Kinetics of Enzyme Action*, New York, Oxford, 1958.
4. R. N. Cimbalo, R. L. Foster, and S. J. Wachtel, *Oil Gas J.*, **70** (20): 112 (1972).
5. E. T. Habib, H. Owen, P. W. Snyder, C. W. Streed, and P. B. Venuto, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **16**: 291 (1977).
6. R. D. Haldeman and M. C. Botty, *J. Phys. Chem.*, **63**: 489 (1959).
7. H. R. Grane, J. E. Connor, and G. P. Masologites, *Pet. Refiner*, **40** (5): 168 (1961).
8. C. H. Tan and O. M. Fuller, *Can. J. Chem. Eng.*, **48**: 174 (1970).
9. J. B. Butt, S. Delgado-Diaz, and W. E. Muno, *J. Catal.*, **37**: 158 (1975).
10. J. W. Beekman and G. F. Froment, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, **18**: 245 (1979).
11. K. S. Tsakalis, T. T. Tsotsis, and G. J. Stiegel, *J. Catal.*, **88**: 188 (1984).
12. A. Wheeler, *Catalysis*, Vol. II (P. H. Emmett, Ed.), p. 105, New York, Reinhold, 1955.
13. D. D. Do and P. F. Greenfield, *Chem. Eng. J.*, **27**: 99 (1983).
14. G. F. Froment and K. B. Bischoff, *Chem Eng. Sci.*, **16**: 189 (1961).
15. I. Nam and J. R. Kittrell, *Ind. Eng. Chem. PDD*, **23**: 237 (1984).
16. W. J. Hatcher, Jr., *Ind. Eng. Chem. PRD*, **24**: 10 (1985).
17. B. W. Wojciechowski, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **9**: 79 (1974).
18. V. W. Weekman, Jr., *Ind. Eng. Chem. PDD*, **7**: 90 (1968).

19. G. F. Froment, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, (Catal. Deact.), 6: 1 (1980).
20. R. P. DePauw and G. F. Froment, *Chem. Eng. Sci.*, 30: 789 (1985).
21. J. W. Beeckman and G. F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 18: 245 (1979).
22. C. J. Plank and D. M. Nace, *Ind. Eng. Chem.*, 47: 2474 (1955).
23. H. Heinemann, *Ind. Eng. Chem.*, 43: 2098 (1951).
24. T. M. John, R. A. Pachovsky, and B. W. Wojciechowski, *Adv. Chem. Ser.*, 133: 422 (1974).
25. E. B. Maxted, *Adv. Catal.*, 3: 129 (1951).
26. E. F. G. Herington and E. K. Rideal, *Proc. R. Soc. (London)*, A184: 434 (1945).
27. V. W. Weekman, Jr., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 7: 90 (1968).
28. A. Corma, A. Lopez Agudo, I. Nebot, and F. Tomas, *J. Catal.*, 77: 159 (1982).
29. H. V. Maat and L. Moscou, *Proc. 3rd Int. Congr. Catal., Amsterdam*, 2: 1277 (1964).
30. A. L. Pozzi and H. F. Rase, *Ind. Eng. Chem.*, 50: 1075 (1958).
31. F. H. Blanding, *Ind. Eng. Chem.*, 45: 1186 (1953).
32. A. Voorhies, Jr., *Ind. Eng. Chem.*, 37: 318 (1945).
33. B. W. Wojciechowski, *Can. J. Chem. Eng.*, 46: 48 (1968).
34. O. Levenspiel, *J. Catal.*, 25: 265 (1972).
35. M. R. Viner and B. W. Wojciechowski, *Can. J. Chem. Eng.*, 60: 127 (1982); *ibid.* (in press).
36. D. R. Campbell and B. W. Wojciechowski, *J. Catal.*, 23: 307 (1971).
37. R. A. Pachovsky and B. W. Wojciechowski, *Can. J. Chem. Eng.*, 49: 365 (1971).
38. A. Borodzinski, A. Corma, and B. W. Wojciechowski, *Can. J. Chem. Eng.*, 58: 219 (1980).
39. T. M. John and B. W. Wojciechowski, *J. Catal.*, 37: 240 (1975).
40. A. Corma, R. Cid, and A. Lopez Agudo, *Can. J. Chem. Eng.*, 57: 638 (1979).
41. A. Corma, J. B. Monton, and V. Orchilles, *Ind. Eng. Chem. PRD*, 23: 404 (1984).
42. A. Romero, J. Bilbao, and J. R. Gonzalez, *Chem. Eng. Sci.*, 36: 797 (1981).
43. J. R. Gonzalez, M. A. Gutierrez, J. I. Gutierrez, and A. Romero, *Chem. Eng. Sci.*, 39: 615 (1984).
44. G. J. Frycek and J. B. Butt, *Adv. Chem. Ser. (Chem. Catal. Reactor Modelling)*, 237: 375 (1984).
45. V. W. Weekman, Jr. and D. M. Nace, *AIChEJ*, 16: 397 (1970).
46. R. A. Pachovsky and B. W. Wojciechowski, *Can. J. Chem. Eng.*, 53: 308 (1975).
47. A.-N. Ko and B. W. Wojciechowski, *Prog. React. Kinet.* (1984) in press.
48. D. R. Campbell and B. W. Wojciechowski, *J. Catal.*, 20: 217 (1971).
49. A. Corma and B. W. Wojciechowski, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 27: 29 (1985).
50. A. Corma and B. W. Wojciechowski, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 24: 1 (1982).
51. P. B. Weisz, *Chem. Technol.*, 3: 498 (1973).
52. S. C. Eastwood, C. J. Plank, and P. B. Weisz, *Proc. 8th World Pet. Congr., Moscow*, 4: 245, 1971.
53. R. Beaumont, P. Pichat, D. Barthomeuf, and Y. Trambouze, *Proc. 5th Int. Congr. Catal.*, 1: 343 (1972).
54. D. M. Nace, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 8: 31 (1969).
55. A. Corma and B. W. Wojciechowski, *Can. J. Chem. Eng.*, 60: 11 (1982).
56. D. M. Nace, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 9: 203 (1970).
57. R. M. Moore and J. R. Katzer, *AIChEJ*, 18: 816 (1972).
58. W. K. Hall, F. E. Lutinski, and H. R. Gerberich, *J. Catal.*, 3: 512 (1964).
59. P. E. Eberly, Jr., C. N. Kimberlin, W. H. Miller, and H. V. Drushel, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 5: 193 (1966).
60. L. D. Rollman and D. E. Walsh, *J. Catal.*, 56: 139 (1979).
61. C. D. Chang and A. J. Silvestri, *J. Catal.*, 47: 249 (1977).
62. S. Masamune and J. M. Smith, *AIChEJ*, 12: 384 (1966).
63. J. J. Carberry and R. L. Goring, *J. Catal.*, 5: 529 (1966).
64. S. J. Khang and O. Levenspiel, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, 12: 185 (1973).
65. L. L. Hegedus and E. E. Petersen, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 9: 245 (1974).
66. H. W. Haynes, Jr. and K. Leung, *Chem. Eng. Commun.*, 23: 161 (1983).
67. R. A. Pachovsky and B. W. Wojciechowski, *AIChEJ*, 19: 1121 (1973).

К разделу 5

1. P. A. Jacobs, Ed., *Carboniogenic Activity of Zeolites*, Amsterdam, Elsevier, 1977.
2. A. Lopez Agudo, A. Asensio, and A. Corma, *J. Catal.*, 69: 274 (1981); *Can. J. Chem. Eng.*, 60: 50 (1982).
3. A. Corma, A. Lopez Agudo, I. Nebot, and F. Tomas, *J. Catal.*, 77: 159 (1982).
4. F. LeNormand and F. Fajula, *Stud. Surf. Sci. Catal. (Catal. Acids and Bases)* (B. Imelik et al. Eds.), Amsterdam, Elsevier, p. 325, 1985.
5. A. Corma, J. B. Monton, and A. V. Orchilles, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 23: 404 (1984).
6. Панченков Г. М., *Казанская А. С. // ЖФХ*. 1958. № 32. С. 1779.
7. H. H. Voge, *Catalysis*, Vol. VI (P. H. Emmett, Ed.), p. 407, 1958.
8. G. M. Good, H. H. Voge, and B. S. Greensfelder, *Ind. Eng. Chem.*, 39: 1032 (1947).
9. J. H. Planelles, J. Sanchez-Marin, F. Tomas, and A. Corma, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 333 (1985).
10. A. Corma, J. H. Planelles, J. Sanchez-Marin, and F. Tomas, *J. Catal.*, 92: 284 (1985).
11. B. S. Greensfelder and H. H. Voge, *Ind. Eng. Chem.*, 37: 514 (1945).
12. B. S. Greensfelder, H. H. Voge, and G. M. Good, *Ind. Eng. Chem.*, 41: 2573 (1949).
13. W. A. Van Hook and P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.*, 84: 4410 (1962).
14. A. Van Hook and P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.*, 85: 697 (1963).
15. J. L. Bordley, Jr. and P. H. Emmett, *J. Catal.*, 42: 367 (1976).
16. J. W. Hightower and P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.*, 87: 939 (1965).
17. P. E. Pickert, J. A. Rabo, E. Dempsey, and V. Schomaker, *Proc. 3rd Congr. Catal., Amsterdam, 1*: 714 (1964).
18. S. E. Tung and E. McIninch, *J. Catal.*, 10: 166 (1968).
19. J. N. Miale, N. Y. Chen, and P. B. Weisz, *J. Catal.*, 6: 278 (1966).
20. H. Schulz and A. Geertsema, *Proc. 5th Int. Conf. Zeolites* (V. L. Rees, Ed.), London, Heyden, p. 874, 1980.
21. D. K. Thakur and S. W. Weller, *Adv. Chem. Ser. (Mol. Sieves, Int. Conf. 3rd)*, 101: 596 (1973).
22. G. Lopez, G. Perot, C. Gueguen, and M. Guisnet, *Acta Phys. Chem.*, 24: 207 (1978).
23. P. D. Hopkins, *J. Catal.*, 12: 325 (1968).
24. L. P. Aldridge, J. R. McLaughlin, and C. G. Pope, *J. Catal.*, 30: 409 (1973).
25. G. Pop, G. Musca, E. Pop, P. Tomi, and G. Ivanus, *Rev. Chim. Bucharest*, 32: 317 (1981).
26. D. A. Best and B. M. Wojciechowski, *J. Catal.*, 47: 11 (1977).
27. G. A. Fuentes and B. C. Gates, *J. Catal.*, 76: 440 (1982).
28. A. P. Bolton and M. A. Lanewala, *J. Catal.*, 18: 1 (1970).
29. P. B. Weisz and J. N. Miale, *J. Catal.*, 4: 527 (1965).
30. R. Maatman, C. Friesema, R. Mellema, and J. Maatman, *J. Catal.*, 47: 62 (1977).
31. A. N. Ko and B. W. Wojciechowski, *Prog. React. Kinet.*, 12: 201 (1984).
32. A. Corma and B. W. Wojciechowski, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 24: 1 (1982); *Prepr. Div. Pet. Chem. Am. Chem. Soc.*, 28: 861 (1983).
33. D. Cornet and A. Chambellan, *Stud. Surf. Sci. Catal. (Catal. Acids and Bases)* (B. Imelik et al., Eds.), Amsterdam, Elsevier, p. 273, 1985.
34. R. Beaumont, D. Barthomeuf, and Y. Trambouze, *Adv. Chem. Ser. (Mol. Sieve Zeolites)*, 102: 327 (1971).
35. P. B. Venuto and P. S. Landis, *Adv. Catal.*, 18: 259 (1968).
36. T. Yashima, A. Yoshimura, and S. Namba, *Proc. 5th Int. Conf. Zeolites, Naples* (L. V. Rees, Ed.), London, Heyden, p. 705, 1980.
37. N. Y. Chen and P. B. Weisz, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, 63 (73): 86 (1967).
38. S. M. Csicsery, ACS Monograph 171, *Zeolite Chem. Catal.* (J. A. Rabo, Ed.), p. 680, 1976.
39. C. Naccache and Y. Ben Taarit, *Proc. 5th Int. Conf. Zeolites, Naples* (L. V. Rees, Ed.), London, Heyden, p. 592, 1980.

40. E. G. Derouane, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (Catal. Zeolites) (B. Imelik et al., Eds.), Amsterdam, Elsevier, p. 5, 1980.
41. K.-P. Wendlandt, W. Weigel, F. Hofmann, and H. Bremer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **445**: 51 (1978).
42. K.-P. Wendlandt, W. Franke, H. Bremer, K. Becker, and K.-H. Steinberg, *Z. Anorg., Allg. Chem.*, **445**: 59 (1978).
43. R. M. Barrer and D. A. Harding, *Separ. Sci.*, **9**: 195 (1974).
44. T. E. Whyte, Jr., E. L. Wu, G. T. Kerr, and P. B. Venuto, *J. Catal.*, **20**: 88 (1971).
45. J. A. Gard and J. M. Tait, *Adv. Chem. Ser.* (Mol. Sieve Zeolites — I), **101**: 230 (1971).
46. N. Y. Chen, *Proc. 5th Int. Congr. Catal., Amsterdam*, **2**: 1343 (1973).
47. C. Mirodatos and D. Barthomeuf, *J. Catal.*, **57**: 136 (1979).
48. N. Y. Chen, S. J. Lucki, and E. B. Mower, *J. Catal.*, **13**: 329 (1969).
49. R. L. Goring, *J. Catal.*, **31**: 13 (1973).
50. N. Y. Chen and W. E. Garwood, *Adv. Chem. Ser.* (Mol. Sieves, Int. Conf., 3rd), **121**: 575 (1973).
51. M. S. Spencer and T. V. Whittan, *Spec. Publ. — Chem. Soc. Properties and Applications of Zeolites* (R. P. Townsend, Ed.), p. 342, 1980.
52. J. Dewing, F. Pieroe, and A. Stewart, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (Catal. Zeolites) (B. Imelik et al., Eds.), **5**: 39, 1980.
53. W. E. Garwood and N. Y. Chen, *Prepr., Div. Pet. Chem., Am. Chem. Soc.*, **25**: 84 (1980).
54. N. Y. Chen and W. E. Garwood, *J. Catal.*, **52**: 453 (1978).
55. S. J. Miller, *Belg. Patent 879, 156*, 1980.
56. S. J. Miller and T. R. Hughes, *U. S. Patent 4, 190, 519*, 1980.
57. D. J. O'Rear and J. F. Mayer, *Belg. Patent 877, 772*, 1979.
58. D. J. O'Rear and J. F. Mayer, *U. S. Patent 4, 171, 257*, 1979.
59. G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**: 808 (1972).
60. G. A. Olah, J. R. DeMember, and J. Shen, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**: 4952 (1973).
61. G. A. Olah, J. Shen, and R. H. Schlosberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**: 4957 (1973).
62. G. A. Olah, Y. Halpern, J. Shen, and Y. K. Mo, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**: 4960 (1973).
63. G. A. Olah, Y. K. Mo, and J. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**: 4939 (1973).
64. H. Hattori, O. Takahashi, M. Takagi, and K. Tanabe, *J. Catal.*, **68**: 132 (1981).
65. O. Takahashi and H. Hattori, *J. Catal.*, **68**: 144 (1981).
66. D. M. Nace, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **8**: 31 (1969).
67. A. Borodzinski, A. Corma, and B. W. Wojciechowski, *Can. J. Chem. Eng.*, **58**: 219 (1980).
68. B. C. Gates, J. R. Katzer, and G. C. A. Schuit, *Chemistry of Catalytic Processes*, New York, McGraw-Hill, 1979.
69. W. O. Haag and R. M. Dessau, *Proc. 8th Int. Congr. Catal. Berlin*, **2**: 305 (1984).
70. B. S. Greensfelder, H. H. Voge, and G. M. Good, *Ind. Eng. Chem.*, **49**: 747 (1957).
71. P. B. Janardhan and S. Rajeswari, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **16**: 52 (1977).
72. A. Brenner and P. H. Emmett, *J. Catal.*, **75**: 410 (1982).
73. P. B. Weisz, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **21**: 175 (1970).
74. J. Scherzer and R. E. Ritter, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **17**: 219 (1978).
75. A. P. Bolton and R. L. Bujalski, *J. Catal.*, **23**: 331 (1971).
76. P. Aldridge, J. R. McLaughlin, and C. G. Pope, *J. Catal.*, **30**: 409 (1973).
77. D. M. Anufriev, P. N. Kuznetlov, and K. G. Ione, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **9**: 297 (1978).
78. P. B. Weisz, *Chem. Technol.*, **3**: 498 (1973).
79. H. Pines and R. C. Wackher, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**: 595 (1946).
80. V. L. Magnotta and B. C. Gates, *J. Catal.*, **46**: 266 (1977).
81. V. Haensel, *Adv. Catal.*, **3**: 179 (1951).
82. B. E. Langner and S. Meyer, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (Catal. Deact.) (B. Delmon and G. F. Froment, Eds.), **6**: 91, 1980.
83. B. V. Liengme and W. K. Hall, *Trans. Faraday Soc.*, **62**: 3229 (1966).

84. N. W. Cant and W. K. Hall, *J. Catal.*, **25**: 161 (1972).
85. J. Abbot and B. W. Wojciechowski, *Can. J. Chem. Eng.*, **63**: 462 (1985).
86. J. Abbot and B. W. Wojciechowski, *Can. J. Chem. Eng.*, **63**: 818 (1985).
87. A.-N. Ko and B. W. Wojciechowski, *Int. J. Chem. Kinet.*, **15**: 1249 (1983).
88. J. Abbot, A. Corma, and B. W. Wojciechowski, *J. Catal.*, **92**: 398 (1985); J. Abbot and B. W. Wojciechowski, *J. Catal.*, **90**: 270 (1984).
89. D. W. Basset and H. W. Habgood, *J. Phys. Chem.*, **64**: 769 (1960).
90. W. K. Hall, F. E. Lutinski, and H. R. Garberich, *J. Catal.*, **3**: 512 (1964).
91. T. Ishii and G. L. Osberg, *AIChE J.*, **11**: 279 (1965).
92. W. R. Stevens and R. G. Squires, *Chem. React. Eng. Proc. 5th European Symp.*, **B2**: 35 (1972).
93. J. Weitkamp and S. Ernst, *Stud. Surf. Sci. Catal. (Catal. Acids and Bases)* (B. Imelik et al., Eds.), Amsterdam, Elsevier, p. 419, 1985.
94. B. D. Flockhart, L. McLoughlin, and R. C. Pink, *J. Chem. Soc., D*, 818 (1970).
95. P. T. Wierzchowski, S. Malinowski, and S. Krzyzanowski, *Chim. Ind. (Milan)*, **59**: 612 (1977).
96. P. Fejes, I. Hannus, I. Kiricsi, and K. Varga, *Acta Phys. Chem.*, **24**: 119 (1978).
97. N. T. Tam, R. P. Cooney, and G. Curthoys, *J. Catal.*, **44**: 81 (1976).
98. I. Kiricsi, I. Hannus, K. Varca, and P. Fejes, *J. Catal.*, **63**: 501 (1980).
99. A. Corma and A. Lopez Agudo, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **16**: 253 (1981).
100. Харламов В. В., Старостина Т. С., Миначев Х. М. // Изв. АН СССР. 1982. № 10. С. 2291.
101. M. E. Guzman, C. Parra, and M. R. Goldwasser, *Acta Cient. Venezuela*, **32**: 495 (1981).
102. V. Illes and H. Schindlbauer, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **82**: 449 (1974).
103. Kh. Dimitrov, *God. Sofii. Univ. Fiz.-Mat. Fak.*, **51**: 155 (1959).
104. P. B. Venuto, L. A. Hamilton, P. S. Landis, and J. J. Wise, *J. Catal.*, **5**: 81 (1966).
105. H. G. Karge, J. Ladebeck, and Z. Sarbak, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **7**: 1408 (1981).
106. H. G. Karge, J. Ladebeck, Z. Sarbak, and K. Hatada, *Zeolites*, **2**: 94 (1982).
107. A. Corma and B. W. Wojciechowski, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **24**: 1 (1982).
108. C. D. Prater and R. M. Lago, *Adv. Catal.*, **8**: 293 (1956).
109. Y. Murakami, T. Hattori, and T. Hatton, *J. Catal.*, **10**: 123 (1968).
110. W. F. Pansing and J. B. Malloy, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **4**: 181 (1965).
111. J. T. Richardson, *J. Catal.*, **9**: 182 (1967).
112. D. A. Best and B. W. Wojciechowski, *J. Catal.*, **47**: 11 (1977).
113. A. Corma and B. W. Wojciechowski, *J. Catal.*, **60**: 77 (1979).
114. A. Corma and B. W. Wojciechowski, *Can. J. Chem. Eng.*, **58**: 620 (1980).
115. D. R. Campbell and B. W. Wojciechowski, *J. Catal.*, **20**: 217 (1971).
116. T. M. John, R. A. Pachovsky, and B. W. Wojciechowski, *Adv. Chem. Ser.*, **133**: 422 (1974).
117. P. D. Bartlett, F. E. Condon, and A. Schreider, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**: 1531 (1944).
118. F. E. Condon, *Catalysis*, Vol. VI (P. H. Emmett, Ed.), New York, Reinhold, p. 43, 1958.
119. H. Pines, *Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions*, New York, Academic Press, 1981.
120. J. C. Vedrine, P. Dejaifve, C. Naccache, and E. G. Derouane, *Proc. 7th Int. Congr. Catal., Tokyo*, **7**: 742 (1980).
121. C. D. Nenitzescu, *Carbonium Ions* (G. A. Olah and P. R. Schleyer, Eds.), Vol. II, p. 463, New York, Wiley, 1970.
122. H. H. Voge, G. M. Good, and B. S. Greensfelder, *Ind. Eng. Chem.*, **38**: 1033 (1946).
123. C. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**: 1586 (1944).
124. C. F. Parra, M. R. Goldwasser, and F. Figueras, *II Colloque Franco — Vénézetien de Catal.*, IFP ed. D-1, 1985.
125. P. H. Venuto, *Chem. Tech.*, **1**: 215 (1971).
126. B. S. Greensfelder and H. H. Voge, *Ind. Eng. Chem.*, **37**: 983 (1945); **37**: 1038

- (1945); B. S. Greensfelder, H. H. Voge, and G. M. Good, *Ind. Eng. Chem.*, 37: 1168 (1945).
127. P. E. Eberly, Jr., C. N. Kimberlin, W. H. Miller, and H. V. Drushel, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 5: 193 (1966).
 128. P. J. White, *Hydrocarbon Process.* 47 (5): 103 (1968).
 129. Петров А. А., Фрост А. В. // Докл. АН СССР. 1949. Т. 65. С. 851.
 130. P. B. Venuto and L. A. Hamilton, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 6: 190 (1967).
 131. C. C. Lin, S. W. Park, and W. Hatcher, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 22: 609 (1983).
 132. R. W. Blue and C. J. Engle, *Ind. Eng. Chem.*, 43: 494 (1951).
 133. D. E. Walsh and L. D. Rollman, *J. Catal.*, 49: 369 (1977).
 134. B. E. Langner, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 20: 326 (1981).
 135. L. D. Rollman, *J. Catal.*, 47: 113 (1977).
 136. L. D. Rollman and D. E. Walsh, *J. Catal.*, 56: 139 (1979).
 137. R. G. Haldeman and M. C. Botly, *J. Phys. Chem.*, 63: 489 (1958).
 138. J. B. Butt, *J. Catal.*, 41: 190 (1976).
 139. J. Kobalakis and B. W. Wojciechowski, *Can. J. Chem. Eng.*, 63: 269 (1985); J. Abbot and B. W. Wojciechowski, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 24: 501 (1985).
 140. M. Marczewski and B. W. Wojciechowski, *Can. J. Chem. Eng.*, 60: 617 (1982).

К разделу 6

1. B. S. Greensfelder, H. H. Voge, and G. M. Good, *Ind. Eng. Chem.*, 41: 2573 (1949).
2. A. Borodzinski, A. Orma, and B. W. Wojciechowski, *Can. J. Chem. Eng.*, 58: 219 (1980).
3. P. B. Venuto and E. T. Habib, *Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts*, New York, Marcel Dekker, 1979.
4. C. J. Planck, D. J. Sibbett, and R. B. Smith, *Ind. Eng. Chem.* 49: 742 (1957).
5. B. C. Gates, J. R. Katzer, and G. C. A. Schmit, *Chemistry of Catalytic Processes*, New York, McGraw-Hill, 1979.
6. T. M. John and B. W. Wojciechowski, *J. Catal.*, 37: 240 (1975).
7. P. E. Eberly, Jr., C. N. Kimberlin, W. H. Miller, and H. V. Drushel, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 5: 193 (1966).
8. D. E. Walsh and L. D. Rollman, *J. Catal.*, 49: 369 (1977).
9. V. W. Weekman, Jr. and D. M. Nace, *AIChE J.*, 16: 397 (1970).
10. S. M. Jacob, B. Gross, S. E. Voltz, and V. W. Weekman, Jr., *AIChE J.*, 16: 701 (1976).
11. W. G. Appleby, J. W. Gibson, and G. M. Good, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 1: 102 (1962).
12. R. W. Blue and C. J. Engle, *Ind. Eng. Chem.*, 43: 494 (1951).
13. K. M. Watson and E. F. Nelsan, *Ind. Eng. Chem.*, 25: 880 (1933).
14. E. F. Nelson, *Oil Gas J.*, 50 (24): 145 (1951).
15. K. van Nes and H. A. van Westen, *Aspects of Constitution of Mineral Oils*, New York, Elsevier, 1951.
16. H. E. Reif, R. F. Kress, and J. S. Smith, *Pet. Refiner*, 40 (5): 237 (1961).
17. M. E. Fitzgerald, J. L. Moirano, H. Morgan, and V. A. Cirillo, *Appl. Spectrosc.*, 24: 106 (1970).
18. P. J. White, *Hydrocarbon Process.*, 47 (5): 103 (1968).
19. D. M. Nace, S. E. Voltz, and V. W. Weekman, Jr., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 10: 538 (1971).
20. S. E. Voltz, D. M. Nace, and V. W. Weekman, Jr., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 10: 538 (1971).
21. S. E. Voltz, D. M. Nace, S. M. Jacob, and V. W. Weekman, Jr., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 11: 261 (1972).
22. J. N. Pryor and G. W. Young, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (Catal. Energy) (Kalia-guine and Mahay, Eds.), Amsterdam, Elsevier, p. 173, 1984.

23. H. Owen, P. W. Snyder, and P. B. Venuto, *Proc. 6th Int. Congr. Catal., London*, 2: 1071 (1976).
24. R. R. D. Kemp and B. W. Wojciechowski, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, 13: 332 (1974).
25. R. A. Pachovsky and B. W. Wojciechowski, *Can. J. Chem. Eng.*, 53: 308 (1975).
26. A. Voorhies, Jr., *Ind. Eng. Chem.*, 37: 318 (1945).
27. F. H. Blanding, *Ind. Eng. Chem.*, 45: 1186 (1953).
28. J. H. Andrews, *Ind. Eng. Chem.*, 51: 507 (1959).
29. V. W. Weekman, Jr., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 7: 90 (1968).
30. R. A. Pachovsky and B. W. Wojciechowski, *Can. J. Chem. Eng.*, 49: 365 (1971).
31. D. R. Campbell and B. W. Wojciechowski, *Can. J. Chem. Eng.*, 47: 413 (1969).
32. B. W. Wojciechowski, *Can. J. Chem. Eng.*, 46: 48 (1968).
33. R. A. Pachovsky and B. W. Wojciechowski, *Can. J. Chem. Eng.*, 50: 306 (1972).
34. J.-J. Yeh and B. W. Wojciechowski, *Can. J. Chem. Eng.*, 56: 599 (1978).
35. K. B. S. Prasad and L. K. Doraiswamy, *J. Catal.*, 32: 384 (1974).
36. W. R. Gustafson, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 11: 507 (1972).
37. R. Aris and G. R. Gavalas, *Philos. Trans. R. Soc. London*, A260, 351 (1966).
38. R. Aris, *Arch. Ration. Mech. Anal.*, 27: 356 (1968).
39. D. Luss and P. Hutchinson, *Chem. Eng. J.*, 1: 129 (1971).
40. D. Luss and P. Hutchinson, *Chem. Eng. J.*, 2: 172 (1971).
41. Y. Ozawa, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, 12: 191 (1973).
42. G. E. P. Box and N. R. Draper, *Biometrika*, 52: 355 (1965).
43. A. Corma and B. W. Wojciechowski, *Can. J. Chem. Eng.*, 60: 11 (1982).
44. A. Corma, J. Juan, J. Martos, and J. Molina, *Proc. 8th Int. Congr. Catal., Berlin*, 2: 293 (1984).
45. C. P. Carter, *NPRA Ann. Meeting*. AM82-38, 1982.
46. J. S. Ball, W. E. Haines, and R. V. Helm, *Proc. 5th World Pet. Congr.*, 5: 175 (1959).
47. M. A. Bestougeff, *Fundamental Aspects of Petroleum Geochemistry* (B. Nagy and U. Colombo, Eds.), p. 77, Amsterdam, Elsevier, 1967.
48. P. B. Venuto and E. T. Habib, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 18: 1 (1978).
49. Anon., *Oil Gas J.*, 73 (21): 94 (1975).
50. A. G. Bridge, G. D. Gould, and J. F. Berkman, *Oil Gas J.*, 79 (3): 85 (1981).
51. A. M. Edelman, C. R. Lipuma, and F. G. Turpin, *Proc. 10th World Pet. Congr.*, 10 (4): 167 (1980).
52. F. N. Dawson, *Hydrocarbon Process.*, 60 (5): 86 (1981).
53. R. E. Ritter, W. A. Welsch, L. Rheaume, and J. S. Magee, *NPRA Ann. Meeting*, AM-81-44, 1981.
54. C. K. Viland, *Pet. Refiner*, 37 (3): 197 (1958).
55. J. A. Gearhart, *NPRA Ann. Meeting*, AM-80-34, 1980.
56. G. P. Masologites and L. H. Beckberger, *Oil Gas J.*, 71 (48): 49 (1973); D. Decroocq, *Catalytic Cracking of Heavy Petroleum Fractions*, Paris, Technip Editions, 1984.
57. J. S. Magee, R. E. Ritter, and L. Rheaume, *Hydrocarbon Process.*, 58 (9): 123 (1979).
58. J. M. Maselli and A. W. Peters, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 26: 525 (1984).
59. R. E. Ritter, *Natl. Pet. Refiners Assoc.*, AM-84-57, 1984.

Научное издание

Богдан В.
Войцеховский,
Авелино
Корма

**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ
КРЕКИНГ**

Катализаторы,
химия,
кинетика

Редактор
М. В. Лебедева

Художник
С. С. Водчиц

Художественный редактор
Н. В. Носов

Технический редактор
Е. Н. Крумштейн

Корректор
М. В. Черниковская

ИБ № 2378

Сдано в набор 24.04.89. Подписано в печать 11.01.90
Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 2.
Гарнитура литературная. Печать высокая.
Усл. печ. л. 9,5. Усл. кр-отт. 9,75. Уч.-изд. л. 11,03.
Тираж 1900 экз. Заказ № 615 Цена 2 р. 20 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия»,
107076, Москва, Стромынка, 21.

Типография ВНИИПМ, Москва, Б. Полянка, 43.

2 р. 20 к.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

**КАТАЛИЗАТОРЫ,
ХИМИЯ,
КИНЕТИКА**

Из-за сложности и разнообразия промышленного сырья относительный вклад различных процессов, сопровождающих крекинг, зависит от соотношения катализатор : сырье. Это приводит к обширным возможностям в выборе указанного соотношения с целью оптимизации экономики процесса.

