Катализаторы крекинга

Сутью каталитического крекинга является получение легких фракций углеводородов из тяжелых, каковыми являются вакуумные газойли, получаемые вакуумной перегонкой атмосферного остатка мазута. Действие катализаторов крекинга сводится к расщеплению крупных молекул углеводородов. Известно, что предельная молекула углеводорода относительно инертная и ее активация требует значительных энергетических усилий. Катализаторами крекинга могут служить кислоты, которые отрывают от молекулы предельного углеводорода протон или электрон. Эти кислоты могут быть, как кислотами Бренстеда, так и кислотами Льюиса.

Следует особо остановиться на вопросе эволюции катализаторов крекинга и классах соединений, которые использовались для крекинга углеводородов.

Промышленные катализаторы крекинга содержат от 3 до 25 масс.% кристаллитов цеолита диаметром около 1 мкм, введенных в матрицу из твердого аморфного алюмосиликата. Для успешного ведения процесса в псевдоожиженном слое применяют катализатор с частичками диаметром от 20 до 60 мкм. Цеолиты наносят на матрицу, поскольку они очень дороги и чрезвычайно активны, что не позволяет использовать их на установках обычного размера без жестких требований по ограничению теплопереноса. Цеолит и матрица взаимодействуют между собой. Распределение кислотности в их смеси иное, чем в аморфных алюмосиликатах. Это отличие и обусловливает значительное увеличение активности цеолита при крекинге газойля и тот факт, что в присутствии цеолита повышается селективность получения бензина.

Все кислоты в принципе могут служить катализаторами крекинга, суть их использования ограничивается возможностью технологического решения этого вопроса. Например, использование серной кислоты невозможно, поскольку он будет растворять материал, из которого сделаны реакторы.

Исторически сложилось несколько типов гетерогенных катализаторов: природные материалы (глины различных видов, минералы и др.), оксиды с кислыми свойствами, синтетические аморфные алюмосиликаты, синтетические кристаллические алюмосиликаты (цеолиты). Среди названных классов соединений для промышленного применения были использованы аморфные алюмосиликаты и цеолиты.

Общеизвестно, что для крекинга углеводородов следует применять кислотные катализаторы, способные образовывать на своей поверхности карбониевые ионы. 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.

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 Гудри способ непрерывной регенерации путем выжигания отлагающегося кокса позволил создать промышленную технологию. Впоследствии значительные усилия были направлены на совершенствование катализаторов. 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.

**Аморфные алюмосиликаты**

Синтетические аморфные алюмосиликаты были распространены в промышленности до появления цеолитов. Особенную известность получил так называемый «процесс Гудри» с применением лифт реакторов. Получение синтетических алюмосиликатов 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 pH, равном 3, образование предпочтительных связей А1—О—Si идет быстрее, чем связей А1—О—А1 [5] В то же время небольшая величина pH 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 А1 (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 fe 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 кремни?! 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 —