

Capitolul V

BAZELE TEORETICE ALE CRACĂRII CATALITICE

V-1. Termodinamica procesului

Analiza termodinamicii cracării catalitice, cum de altfel a oricărui proces tehnologic, cuprinde:

- determinarea căldurii de reacție în condițiile practice de realizare a procesului;
 - calculul echilibrilor chimice ale reacțiilor principale și secundare a căror cunoaștere poate contribui la înțelegerea transformărilor chimice ce au loc.
- Prima problemă a fost tratată, pentru toate procesele de conversie a hidrocarburilor, în Capitolul I-1.

Pentru cracarea catalitică este de aplicat metoda în care căldura de reacție se determină prin diferența dintre căldura de ardere a materiei prime și cea a produselor, folosind în acest scop graficele din fig. I.1. și I.2.

Căldura de ardere a cocsului depus pe catalizator depinde de conținutul său în hidrogen și de raportul CO/CO_2 în gazele arse. Modul de calcul al acesteia este expus în Cap. V-6.

În ceea ce privește calculul echilibrilor chimice, cum prezența catalizatorului solid nu afectează echilibrul reacțiilor între reactanți și produsele de reacție ce se găsesc în faza de vapori, echilibrele calculate pentru cracarea termică sunt valabile și pentru analiza termodinamicii cracării catalitice (graficele fig. I-3. și II.1.-II.7). Este de remărcat însă că aceste echilibre vizau în special analiza procesului de piroliză și pentru acest motiv ele se refereau aproape exclusiv la reacțiile hidrocarburilor C_2-C_4 .

Spre deosebire de această situație, analiza termodinamicii cracării catalitice vizează în special cunoașterea comportării hidrocarburilor mai grele conținute în motorine, distilate de vid și chiar, mai recent, în fracții reziduale. O asemenea cunoaștere și analiză se lovește de o dificultate majoră, caracterul limitat al constantelor termodinamice pentru hidrocarburile ce pot fi considerate reprezentative pentru astfel de fracțiuni.

Cu toate că o asemenea analiză este, pentru acest motiv, limitată și trebuie

considerată parțială, ea permite obținerea unor date utile pentru elucidarea termodinamicii procesului.

O problemă cu totul particulară și care prezintă un mare interes este aceea a echilibrilor în care substanțele rezultate din reacții rămân adsorbite pe suprafața catalizatorului și conduc final, în urma unor reacții de polimerizare și de condensare, la formarea depunerilor de cocs. Importanța acestei probleme a fost subliniată încă într-o lucrare mai veche a autorului [1].

Este incontestabil că generatorii ai cocsului sunt în primul rând rășinile și unele hidrocarburi aromatice și hidro-aromatice condensate, iar în cazul crăcării reziduurilor și asfaltenele conținute în materia primă. Toți acești componenți se adsorb în general direct pe catalizator și se transformă treptat în cocs.

Ele nu sunt însă singurele ce generează cocsul. Faptul că depunerile de cocs pe catalizator au loc chiar la crăcarea catalitică a unui ulei alb de parafină sau a unui alt produs lipsit complet de substanțele enumerate dovedește că aceste depuneri se formează și în urma reacțiilor de descompunere a hidrocarburilor saturate.

Pentru elucidarea unor asemenea procese, calculele termodinamice trebuie efectuate pentru condiții în care produsul rezultat din reacție rămâne adsorbit pe catalizator. Dificultatea cunoașterii concentrațiilor în stratul adsorbit impune efectuarea unor asimilări cu stări ce corespund unor concentrații similare: fază lichidă sau fază de vapori la presiuni de 100-200 bar. Acest fapt a impus reprezentarea echilibrilor pentru faza lichidă și pentru faza gazoasă în domeniul presiunilor înalte pentru acele reacții care sunt legate de formarea depunerilor pe suprafața catalizatorului.

Calculul echilibrilor redat în continuare s-a efectuat folosind metoda elaborată de autor [2] redată în Cap. 1-2, ținând seama că pentru reacții în fază lichidă constanta b din tabela 1-4 este nulă.

Constantele termodinamice utilizate au fost preluate din culegerea publicată de D.R.Stull, E.F. Estrum Jr. și G.C.Sinke [3]. Pentru reacții în fază gazoasă s-au folosit constantele pentru 800 K, temperatură apropiată crăcării catalitice, pentru reacțiile în fază lichidă constantele pentru 298 K, singurele disponibile.

Pentru a caracteriza comportarea unor fracțiuni sau a unei clase de compuși, s-a recurs de multe ori la selecționarea pentru constantele termodinamice ΔH_{800}^0 și ΔS_{800}^0 a unor valori medii reprezentative.

În cele ce urmează au fost calculate și reprezentate grafic echilibrele pentru următoarele tipuri de reacții:

- descompunerea alcanilor și alchenelor;
- polimerizarea alchenelor;
- ruperea ciclului la cicloalcani și ciclizarea alchenelor;
- dezalchilarea alchilciclamilor;
- dehidrogenarea ciclohexanilor;
- dezalchilarea hidrocarburilor alchilaromatice;
- dezalchilarea hidrocarburilor policiclice;
- descompunerea sulfurilor, mercaptanilor și a compușilor heterociclici cu sulf;
- descompunerea compușilor cu azot.

În partea finală a acestui subcapitol, sunt formulate concluziile asupra reacțiilor ce pot avea loc în faza de vapori în crăcarea catalitică, precum și la cele ce pot conduce la formarea produșilor ce rămân adsorbiți pe suprafața catalizatorului și se transformă final în cocs.

V-1.1. Descompunerea alcanilor

Descompunerea butanului analizată în Cap. II.2. arată o conversie la echilibru de cca 90% la presiunea atmosferică și temperatura de 500°C, conversie ce scade la cca 20% la presiunea de 100 bar.

Pentru hidrocarburi superioare C_6-C_{20} normale și *izo*, echilibrele termodinamice sunt analizate în cele ce urmează luând în considerare reacții de forma:



Calculule au fost efectuate pentru termeni extremi ale seriei de hidrocarburi considerate, deoarece comportarea acestora permite obținerea de concluzii corecte pentru termenii intermediari ai seriei.

În alegerea *izo*-alcanilor s-a ținut seama de cercetările privind hidrocarburile conținute în fracțiile de motorină primară și anume preponderența monometil-derivaților, proporția redusă de dimetil- și etiliderivați și absența compușilor ce conțin carbon cuaternar.

În ceea ce privește produșii de reacție s-a ținut seama de mecanismul

Bazele teoretice ale crăcării catalitice

reacțiilor de descompunere în crăcarea catalitică: nu s-a luat în considerare formarea hidrocarburilor cu sub 3 atomi de carbon, iar la alchene s-au considerat cele cu dublă legătură în poziția 1.

Reacțiile selecționate pe baza acestor considerații, căldurile lor de reacție și variațiile entropiilor sunt:

	(ΔH_{800}^0) , kcal/mol	(ΔS_{800}^0) , cal/mol-grd
$C_{20}H_{42} \rightleftharpoons C_3H_8 + C_{17}H_{34}$	18,93	33,62
$C_{10}H_{22} + C_{10}H_{20}$	18,60	34,23
$C_{17}H_{36} + C_3H_6$	18,61	33,91
$C_6H_{14} \rightleftharpoons C_3H_8 + C_3H_6$	18,92	33,42
2-metil-nonan $\rightleftharpoons C_6H_{14} + i-C_4H_8$	16,03	32,66
3-metil-nonan $\rightleftharpoons C_3H_{12} + 2$ -metil-butenă-1	15,81	33,13
4-metil-nonan $\rightleftharpoons C_4H_{10} + 2$ -metil-pentenă-1	17,07	34,51
2,3-dimetil-octan $\rightleftharpoons C_5H_{12} + 2$ -metil-butenă-2	15,59	35,25
$\rightleftharpoons C_4H_{10} + 2,3$ -dimetil-butenă-1	15,30	35,51

Aceste date permit să se constate comportarea practic identică a *n*-alcanilor C_6-C_{20} , cu diferențe minime în funcție de produsele rezultate din reacții (primele 4 reacții din tabelă).

În ceea ce privește *izo*-alcanii, diferențe ceva mai sensibile apar între mono- și dimetil-derivaii.

Valorile constantelor termodinamice din tabelă au permis, folosind metoda autorului expusă în Cap. I-2, construirea graficului de echilibru din fig. V-1. În grafic sunt reprezentate dreptele de conversie constantă pentru conversiile de 99% și 60%, ceea ce este suficient pentru analiza rezultatelor. Ca și în graficele din cap. I-2, scara temperaturilor în ordonată este ascendentă.

Pentru reacții în fază lichidă, ce pot fi asimilate cu cele din stratul adsorbit, calculele s-au efectuat pentru reacțiile pentru care au fost disponibile constantele termodinamice corespunzătoare și anume:

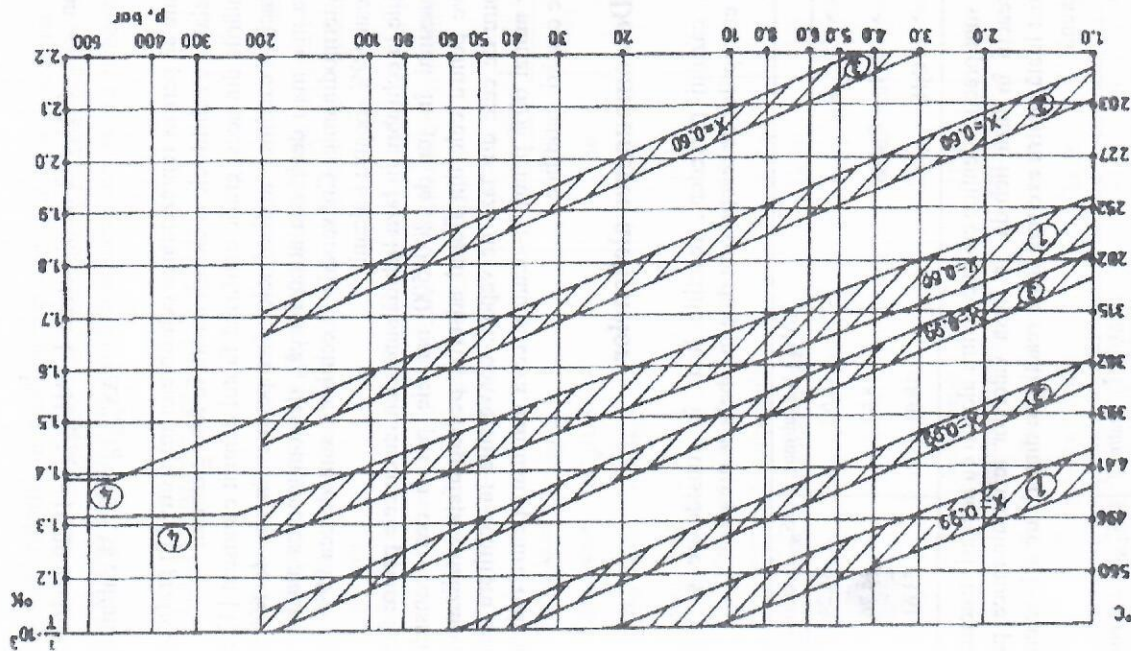


Figura V-1. Echilibrele descompunerii alcanilor și alchenelor: ① *n*-alcani și *n*-alchene; ② metil-nonani; ③ dimetil-octani; ④ echilibre cu stratul adsorbit, echivalente fazei lichide *x* - conversia în fracția molară reacționată



Aceste date au permis reprezentarea echilibrelor respective în graficul din fig. V-1, corelate cu echilibrele acelorași reacții în faza gazoasă.

Reprezentările din acest grafic confirmă faptul demult cunoscut [1] că în condițiile crăcării catalitice a distilatelor (temperaturi în jur de 500°C și presiuni ceva mai mari decât cea atmosferică), descompunerea alcanilor nu este limitată termodinamic. Conversiile la echilibru sunt de cea 99% pentru *n*-alcani și peste 99% - pentru *i*-alcani.

Conversiile la echilibru în faza lichidă sunt identice cu cele pentru faza de vapori la presiuni în jur de 200-500 bar ele pot fi deci considerate reprezentative pentru cele din filmul adsorbit pe suprafața catalizatorului. Spre deosebire de cele din faza de vapori, conversiile la echilibru sunt în acest caz de numai 60% pentru *n*-alcani și ceva mai mari pentru *i*-alcani la temperaturile crăcării catalitice.

V-1.2. Descompunerea alchenelor

Analog cazului precedent, reacțiile luate în considerare și valorile căldurilor și entropiilor de reacție sunt date în tabela ce urmează:

$\text{C}_{10}\text{H}_{20} \rightleftharpoons 2 \text{C}_5\text{H}_{10}$	$(\Delta H_{800}^0)_r$, kcal/mol	$(\Delta S_{800}^0)_r$, cal/mol·grd
	18,60	34,24
$\text{C}_8\text{H}_{16} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_5\text{H}_{10}$	18,63	34,26
$\text{C}_6\text{H}_{12} \rightleftharpoons 2 \text{C}_3\text{H}_6$	18,61	33,61

Valorile sunt practic identice cu cele pentru alcanii cu aceeași structură. Pentru reacții în fază lichidă, în lipsa valorilor termodinamice pentru izomeri, a fost luată pentru exemplificare reacție de dimerizare a 1-octenei în 1-dodecilhexenă:

$2\text{C}_8\text{H}_{16} \rightleftharpoons 2 \text{C}_{10}\text{H}_{22}$	$(\Delta H_{298}^0)_r$, kcal/mol	$(\Delta S_{298}^0)_r$, cal/mol·grd
	-18,30	-24,40

Și aici valorile termodinamice corespunzătoare reacției sunt practic identice cu cele corespunzătoare *n*-alcanilor, graficul din fig. V-1 este deci valabil și pentru echilibrele reacțiilor de descompunere a alchenelor.

V-1.3. Polimerizarea alchenelor

Reacțiile de polimerizare ale alchenelor au o mare importanță, mai ales prin participarea polimerilor ce rămân adsorbiți pe catalizator la formarea cocsului, în urma unor reacții mai avansate de condensare și de dehidrogenare.

Căldurile de reacție și variația entropiilor pentru câteva reacții reprezentative de dimerizare, pentru care se dispune de constante termodinamice, sunt centralizate în tabelul care urmează:

	$(\Delta H_{800}^0)_r$, kcal/mol	$(\Delta S_{800}^0)_r$, cal/mol·grd
$2 \text{C}_{10}\text{H}_{20} \rightleftharpoons n\text{-C}_{20}\text{H}_{40}$	-18,60	-34,24
$2 \text{C}_8\text{H}_{16} \rightleftharpoons n\text{-C}_{16}\text{H}_{32}$	-18,59	-34,23
$2 \text{C}_5\text{H}_{10} \rightleftharpoons n\text{-C}_{10}\text{H}_{20}$	-18,69	-34,29
$2 \text{C}_4\text{H}_8 \rightleftharpoons n\text{-C}_8\text{H}_{16}$	-18,69	-33,49
$2 \text{C}_3\text{H}_6 \rightleftharpoons n\text{-C}_6\text{H}_{12}$	-18,61	-33,61
$\rightleftharpoons 2\text{-metilpentenă-1}$	-20,84	-33,58
$\rightleftharpoons 3\text{-metilpentenă-1}$	-18,45	-33,48
$\rightleftharpoons 4\text{-metilpentenă-1}$	-19,71	-38,71
$\rightleftharpoons 2\text{-metilpentenă-2}$	-23,36	-35,99
$\rightleftharpoons 3\text{-metilpentenă-2 cis}$	-22,88	-35,99
$\rightleftharpoons 3\text{-metilpentenă-2 trans}$	-23,10	-35,18
$\rightleftharpoons 4\text{-metilpentenă-2 cis}$	-20,60	-36,15
$\rightleftharpoons 4\text{-metilpentenă-2 trans}$	-21,03	-36,16
$\rightleftharpoons 2,3\text{-dimetilbutenă-1}$	-21,05	-36,18
$\rightleftharpoons 2,3\text{-dimetilbutenă-2}$	-23,85	-40,54

Primele patru reacții se referă la dimerizarea *n*-alchenelor cu dubla legătură în poziția 1 în dimeri cu aceeași structură, restul reacțiilor se referă la dimerizarea propenei în toți izomerii posibili, cu excepția celor ce conțin carbon cuaternar.

Pentru reacții în stratul adsorbit, având în vedere datele termodinamice disponibile pentru faza lichidă, a fost aleasă drept reprezentativă reacția:



pentru care căldura de reacție și variația entropiei au valorile:

$$\left(\Delta H_{298}^{\circ} \right)_{rl} = -18,30 \text{ kcal/mol}$$

$$\left(\Delta S_{298}^{\circ} \right)_{rl} = -24,40 \text{ cal/mol}\cdot\text{grd.}$$

Folosind metoda expusă pentru reacțiile anterioare, se obține reprezentarea echilibrului din graficul din fig. V.2.

Trebuie remarcat că echilibrele reacțiilor de dimerizare a propenei prezintă deosebiri importante în funcție de izomerul format și este de așteptat că deosebiri similare, sau poate chiar mai pronunțate, să existe pentru alchene cu un număr mai mare de atomi de carbon. Lipsa constantelor termodinamice respective nu permite verificarea acestei presupuneri.

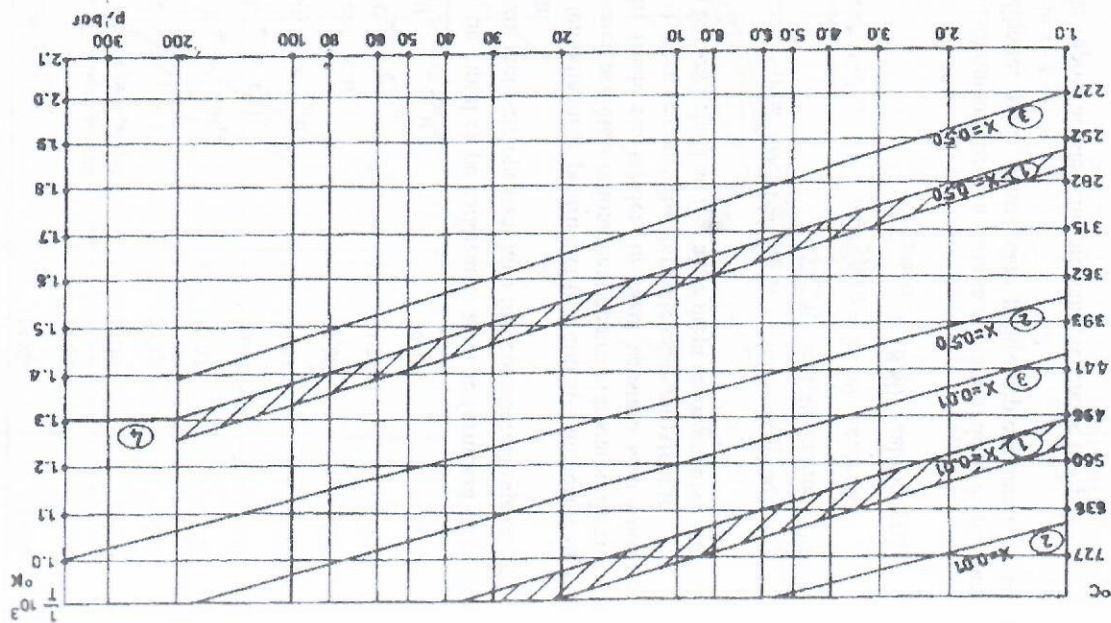
Reprezentările din graficul fig. V.2 dovedesc lipsa practic completă, în cazul cracării catalitice (temperaturi în jur de 500°C și presiuni sub 3 bar), a reacțiilor de polimerizare în fază de vapori (conversii în jur de 1%). Concomitent se constată că aceste reacții pot decurge cu conversii de cea 50% în fază lichidă sau la presiuni de ordinul 100 bar, ceea ce permite să se considere că ele pot avea loc în stratul adsorbit pe suprafața catalizatorului, precum și în cazul cracării catalitice a materiilor prime grele care se găsesc în fază lichidă sau parțial lichidă în zona de reacție.

V.1.4. Deciclizarea cicloalcanilor - ciclizarea alchenelor

Analiza se limitează la ruperea ciclurilor de 5 și 6 atomi de carbon, singurele prezente în cantități semnificative în fracțiunile de țitei.

Reacțiile luate în considerare și valorile constantelor termodinamice respective sunt prezentate în tabelul care urmează :

Figura V-2. Echilibrele dimerizării alchenelor: ① *n*-alchene $1 C_4-C_{10}$ ② $2C_3H_6 \rightleftharpoons 3\text{-metilpentena-2-trans}$ ③ $2C_3H_6 \rightleftharpoons 4\text{-metilpentena-1}$. Cei alți izomeri la dimerizarea propenei ocupă poziții intermediare între 1 și 2; ④ echilibrele în stratul adsorbit asimilat stării lichide; *x* - conversia în fracție molară reacționată.



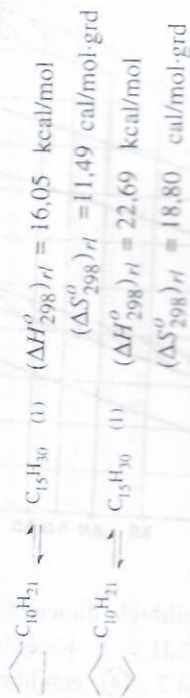
Bazele teoretice ale cracării catalitice

	$(\Delta H_{800}^0)_r$, kcal/mol	$(\Delta S_{800}^0)_r$, cal/mol·grd
$\langle \rangle \rightleftharpoons C_5H_{10} (l)$	14,89	15,96
$\langle \rangle \rightleftharpoons C_6H_{12} (l)$	14,43	13,38
$\langle \rangle \rightleftharpoons 2 \text{ metil-pentăn-1}$ $\quad \quad \quad 4 \text{ metil-pentăn-1}$	15,56	14,88
$\langle \rangle \rightleftharpoons C_6H_{12} (l)$	20,12	22,68
$\langle \rangle \rightleftharpoons C-C \rightleftharpoons C_7H_{14}$	16,53	13,30
$\langle \rangle \rightleftharpoons C_3H_7 \rightleftharpoons C_8H_{16}$	16,80	13,30
$\langle \rangle \rightleftharpoons C_{15}H_{31} \rightleftharpoons C_{20}H_{40}$	16,54	13,35
$\langle \rangle \rightleftharpoons C \rightleftharpoons C_7H_{14}$	22,08	19,85
$\langle \rangle \rightleftharpoons C-C \rightleftharpoons C_8H_{16}$	21,23	19,49
$\langle \rangle \rightleftharpoons C_{14}H_{29} \rightleftharpoons C_{20}H_{40}$	20,91	19,52

Ținând seama de faptul că pe catalizatori acizi se formează de preferință ioni terțiar, în cazul metil-ciclopentanului a fost considerată ruperea în β față de carbonul terțiar.

Lipsa datelor termodinamice pentru metil- și dimetil- alchenele superioare a împiedicat aplicarea aceluiași raționament pentru hidrocarburile cuprinse în cele două grupuri finale ale tabelui. În cazul acestora s-au folosit datele pentru *n*-alchene-1, ceea ce constituie, bineînțeles, o aproximație.

Pentru reacții în fază lichidă au fost alese drept reprezentative reacțiile:



Cum ruperea ciclului are loc fără variația numărului de moli, presiunea nu influențează echilibrele, motiv pentru care pentru reprezentarea lor au fost alese coordonatele $x - t$.

Pentru faza de vapori, aceste echilibre sunt prezentate în fig. V-3.

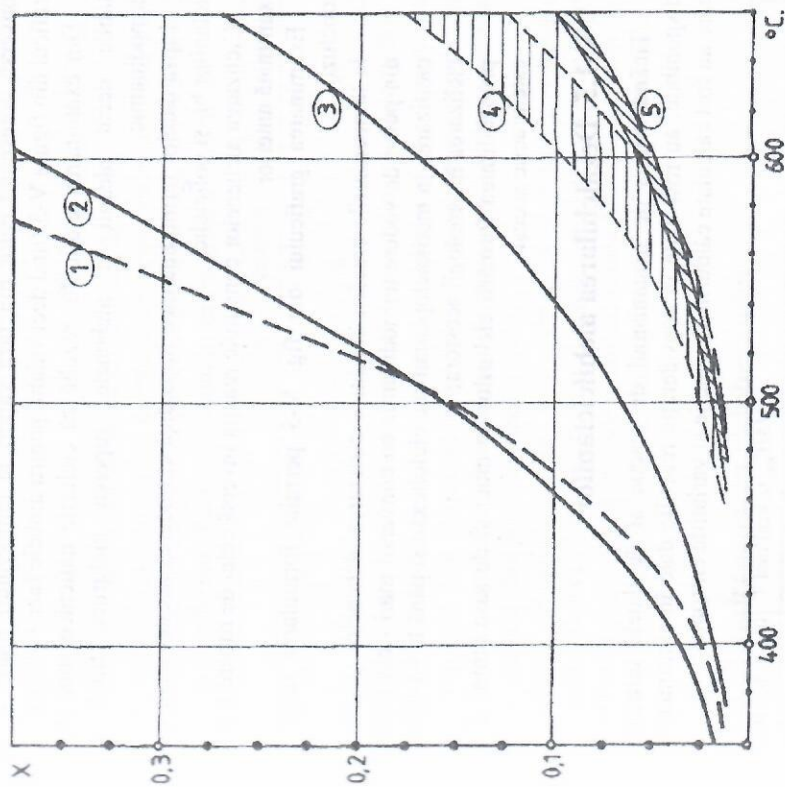


Figura V.3. Echilibrele deciclizării ciclanilor :

- ① ciclohexan \rightleftharpoons hexenă-1; ② ciclopentan \rightleftharpoons pentenă-1;
 ③ metilciclopentan \rightleftharpoons 2- sau 4-metilpentenă-1;
 ④ alchilciclohexani superiori \rightleftharpoons alchene-1;
 ⑤ alchilciclopentani superiori \rightleftharpoons alchene-1.

Pentru faza lichidă, calculele arată că, pentru o conversie la echilibru de numai 1% în alchene, este necesară o temperatură de 505°C în cazul alchil-ciclo-pentanilor și de 539°C în cazul alchil-ciclo-hexanilor. Aceste conversii corespund celor din faza vapori la temperaturi foarte apropiate, graficul din figura V-3 fiind deci valabil pentru ambele faze - vapori și lichid.

Din examinarea graficului rezultă că ciclurile naftenice sunt mult mai stabile decât alcanii și alchenele, ruperea ciclurilor fiind limitată termodinamic.

Lipsa datelor termodinamice împiedică extinderea acestei analize asupra ciclanilor bi- și policiclici.

Ciclizarea alchenelor constituie reacția inversă celei de rupere a ciclurilor examinate anterior.

Examinarea graficului din fig. V-3 permite formularea următoarelor concluzii:

- la temperaturile cracării catalitice ciclizarea alchenelor poate decurge din punct de vedere termodinamic cu conversii mari - cca 80% pentru ciclizarea în metilciclopentan sau ciclohexan și până la 94-98% pentru ciclizarea în omologii acestora;
- probabilitatea formării ciclurilor de cinci și de șase atomi de carbon este practic aceeași.

V-1.5. Dezalchilarea alchilciclanilor

Fiind schema de mecanismul de reacție și de datele termodinamice disponibile, au fost luate în considerare reacțiile date în continuare, pentru care au fost calculate căldurile de reacție și variațiile entropiei:

	$(\Delta H_{800}^0)_r$, kcal/mol	$(\Delta S_{800}^0)_r$, cal/mol.grd
$C_3H_6 \rightleftharpoons C_3H_4 + \text{C}$	21,63	32,53
$C_4H_8 \rightleftharpoons C_4H_6 + \text{C}$	18,48	33,86
$C_5H_{10} \rightleftharpoons C_5H_8 + \text{C}$	18,49	34,17
$C_6H_{12} \rightleftharpoons C_6H_{10} + \text{C}$	20,66	32,25
$C_7H_{14} \rightleftharpoons C_7H_{12} + \text{C}$	17,44	33,61
$C_{10}H_{20} \rightleftharpoons C_{10}H_{18} + \text{C}$	17,43	33,88

Pentru reacții în fază lichidă, au fost luate pentru fiecare serie hidrocarbura cea mai grea, pentru care datele termodinamice au fost disponibile:

	$(\Delta H_{298}^0)_r$, kcal/mol	$(\Delta S_{298}^0)_r$, cal/mol.grd
$C_{10}H_{20} \rightleftharpoons C_9H_{18} + \text{C}$	18,82	24,41
$C_{10}H_{20} \rightleftharpoons C_9H_{18} + \text{C}$	18,96	24,02

Pe baza acestor date a fost construit graficul din fig. V-4.

Pentru a avea rezultate perfect comparabile pentru cele două faze s-au calculat echilibrele în faza gazoasă pentru aceleași hidrocarburi și cu aceeași temperatură de referință. Pentru constantele termodinamice s-a obținut:

	$(\Delta H_{298}^0)_r$, kcal/mol	$(\Delta S_{298}^0)_r$, cal/mol.grd
$C_{10}H_{20} \rightleftharpoons C_9H_{18} + \text{C}$	19,54	36,21
$C_{10}H_{20} \rightleftharpoons C_9H_{18} + \text{C}$	18,78	36,49

Diferențele insignifiante, față de constantele termodinamice pentru 800 K calculate anterior, dovedesc faptul că nu s-au introdus erori în calculele anterioare, acolo unde s-au folosit, în lipsa datelor termodinamice pentru stare lichidă la 800 K, temperaturi de referință diferite pentru echilibrele calculate pentru faza lichidă (298 K) și de vapori (800 K).

Examinarea graficului din fig. V-4 permite să se obțină concluzia că dezalchilarea cicloalcanilor poate fi termodinamic completă în faza de vapori la temperaturile și presiunile cracării catalitice și este limitată la o conversie de cca 70% pentru hidrocarburile adsorbite pe catalizator sau pentru reacții în fază lichidă.

V-1.6. Dehidrogenarea ciclohexanilor

Au fost luate în considerare reacțiile:

	$(\Delta H_{800}^0)_r$, kcal/mol	$(\Delta S_{800}^0)_r$, cal/mol.grd
$C_6H_{12} \rightleftharpoons C_6H_6 + 3H_2$	52,70	96,31
$C_6H_{12} \rightleftharpoons C_6H_8 + 2H_2$	51,75	94,89
$C_6H_{12} \rightleftharpoons C_6H_4 + 4H_2$	50,82	94,82

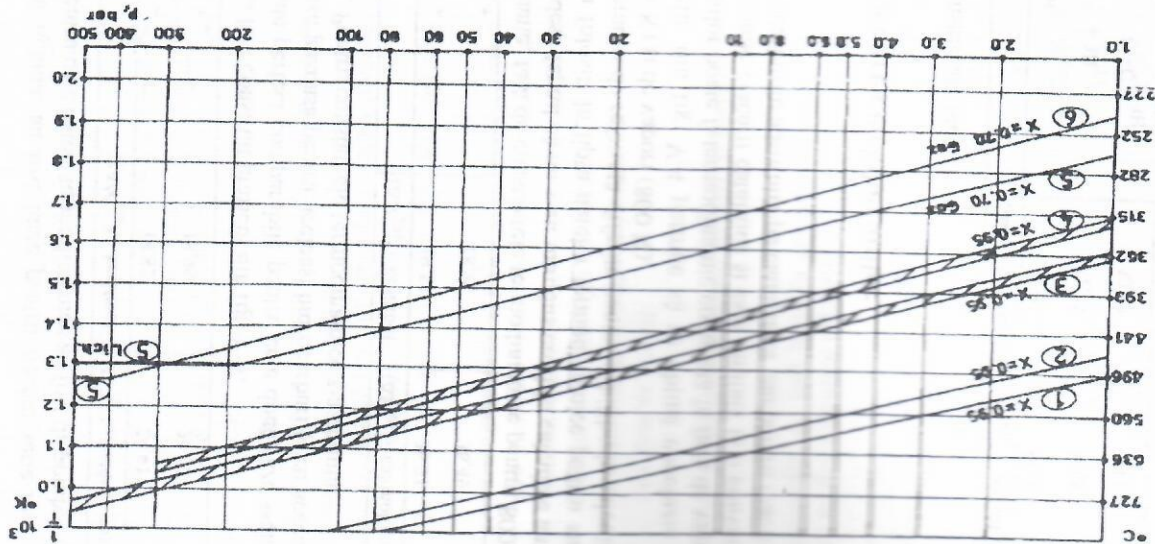
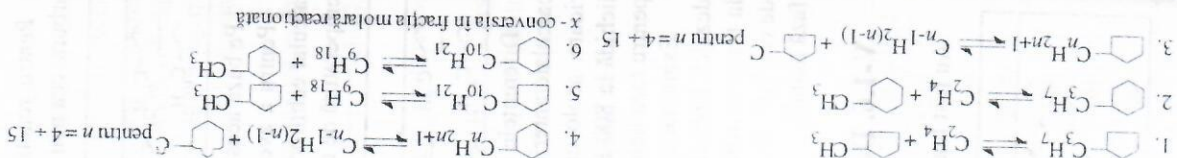


Fig. V-4 Echilibrul de dezalchilării alchiliclanilor



	$(\Delta H_{800}^0)_r$, kcal/mol	$(\Delta S_{800}^0)_r$, cal/mol·grd
$C_3 \rightleftharpoons C_3 + 3H_2$	50,57	95,25
$C_5 \rightleftharpoons C_5 + 3H_2$	50,14	95,32
$C_{14} \rightleftharpoons C_{14} + 3H_2$	50,15	95,34

Se constată diferențe minime între constantele termodinamice ale acestor reacții, astfel încât reprezentarea echilibrului dehidrogenării metilciclohexanului rețată în fig. II-7 (vol. I), poate fi considerată reprezentativă pentru toate aceste reacții. Se poate constata astfel că în condițiile cracării catalitice echilibrele sunt complet deplasate spre dehidrogenare.

Pentru faza lichidă, pentru reacția de dehidrogenare a butil-ciclohexanului se obține:

	$(\Delta H_{298}^0)_r$, kcal/mol	$(\Delta S_{298}^0)_r$, cal/mol·grd
$C_4H_9 \rightleftharpoons C_4H_9 + 3H_2$	47,63	87,95

Se constată valori similare cu cele pentru faza vaporii și, în consecință și aici echilibre complet deplasate spre dehidrogenare. De altfel, trecerea în faza vaporii a hidrogenului format în reacție deplasează și mai mult spre dreapta acest echilibru.

V-1.7. Dezalchilarea hidrocarburilor alchilaromatie

Au fost luate în considerație reacțiile:

	$(\Delta H_{800}^0)_r$, kcal/mol	$(\Delta S_{800}^0)_r$, cal/mol·grd
$C-C \rightleftharpoons C_2H_4$	24,48	29,31
$C_3 \rightleftharpoons C_3H_6$	21,70	30,24
$C_5 \rightleftharpoons C_5H_{10}$	21,99	30,50
$C_{14} \rightleftharpoons C_{14}H_{28}$	21,95	30,47
$C_3 \rightleftharpoons C_2H_4 + C_3H_4$	21,84	31,89
$C_5 \rightleftharpoons C_4H_8 + C_3H_4$	19,07	33,08
$C_{14} \rightleftharpoons C_{13}H_{26} + C_3H_4$	19,02	33,45

	$(\Delta H_{800}^{\circ})_r$, kcal/mol	$(\Delta S_{800}^{\circ})_r$, cal/mol.grd
$C_5 \rightleftharpoons C=C + C_3H_8$	17,97	31,35
$C_{14} \rightleftharpoons C=C + C_{12}H_{26}$	17,65	31,95

Pentru analiza transformării chimice în fază lichidă, au fost alese reacțiile:

	$(\Delta H_{298}^{\circ})_r$, kcal/mol	$(\Delta S_{298}^{\circ})_r$, cal/mol.grd
$C_{10} \rightleftharpoons C=C + C_{10}H_{20}$	21,57	18,75
$C_{10} \rightleftharpoons C=C + C_9H_{18}$	18,82	22,43
$C_{10} \rightleftharpoons C=C + C_8H_{18}$	16,67	18,77

Pentru faza lichidă valorile sunt mai puțin sigure, entropia $S_{298}^{\circ} = 124,24$ cal/mol.grd pentru decilbenzen fiind calculată de noi prin extrapolare.

Cum această valoare afectează în aceeași măsură toate reacțiile, rezultatele comparative sunt corecte.

Pe baza tuturor acestor valori au fost reprezentate în graficul din fig. V-5 echilibrele reacțiilor considerate.

Examinarea acestui grafic permite să se tragă concluzia că reacțiile de dezalchilare cu formare de benzen și alchenă sunt termodinamic mult mai puțin probabile decât cele ce conduc la formarea de toluen și alchenă sau stiren și alcan.

Pentru ultimele două reacții, care ar decurge în stare de vapori în condițiile de temperatură și de presiune ale cracării catalitice, conversia la echilibru se situează între 95% și 99%.

Pentru faza lichidă, sau ceea ce este echivalent la presiuni de ordinul a 200-300 bar în fază gazoasă, conversiile la echilibru sunt de 50% în cazul dezalchilării cu formare de toluen sau stiren și de numai 10% în cazul formării benzenului.

De aici concluzia importantă, posibilitatea formării prin dezalchilare a stirenului și probabil a derivaților acestuia în stratul adsorbit pe catalizator, care pot constitui unul din precursorii importanți în formarea cocoului.

V-1.8. Dezalchilarea hidrocarburilor policiclice

Singurele date termodinamice disponibile pentru efectuarea unei asemenea analize se referă la alchil-naftaline și au permis luarea în considerare a reacțiilor:

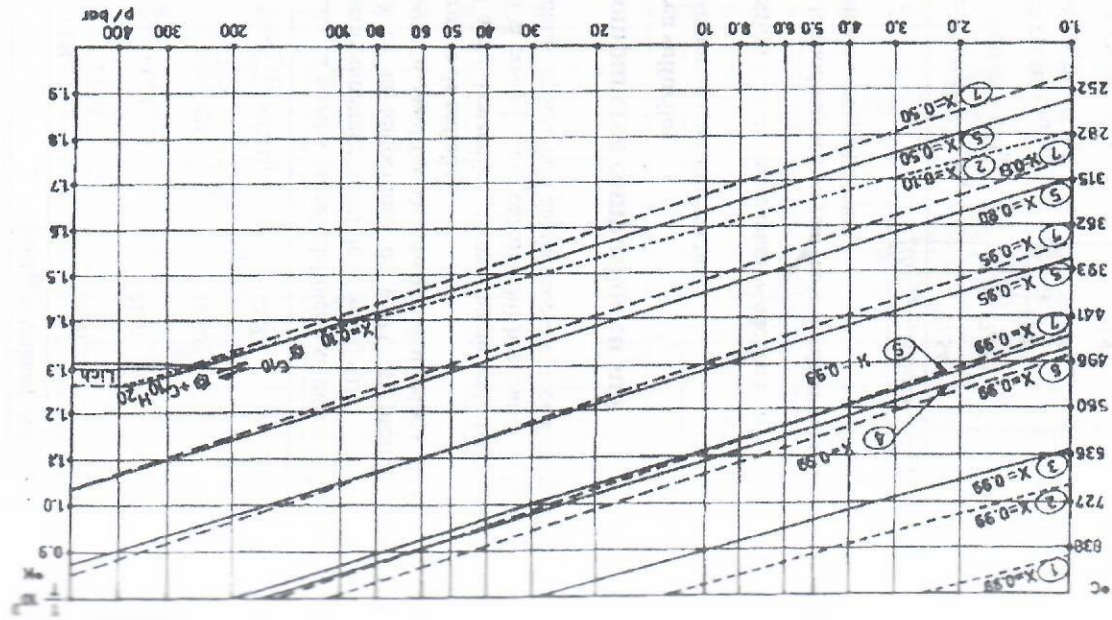
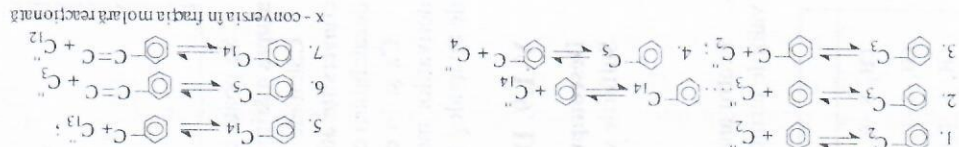


Figura V-5. Echilibrele dezalchilării hidrocarburilor alchilaromatie.



	$(\Delta H_{800}^0)_r$, kcal/mol	$(\Delta S_{800}^0)_r$, cal/mol·grd
	18,80	32,41
	21,61	31,28
	18,80	32,40
	21,97	31,60

Se poate constata că poziția grupei alchilice exercită o influență minimă asupra mărimilor termodinamice (reacțiile 1, 3 și 2, 4).

Calculul arată că la temperaturi de 490°C și presiune atmosferică conversiile ating 99% în cazul formării metil-naftalinelor și de 90% în cazul dezalchilării cu formare de naftalină.

Ca și în cazul alchil-benzenilor, termodinamic este favorizată formarea derivaților metilați și posibil, ca în cazul alchil-benzenilor, a hidrocarburilor de tip analog stirenului; lipsesc însă datele necesare unei asemenea verificări.

V-1.9. Descompunerea compușilor cu sulf

Descompunerea sulfurilor

Sulfurile se descompun conform reacției:



Pentru analiza termodinamică au fost luate următoarele reacții și calculate valorile termodinamice corespunzătoare:

	$(\Delta H_{800}^0)_r$, kcal/mol	$(\Delta S_{800}^0)_r$, cal/mol·grd
$\text{CH}_3\text{S}-\text{C}_{19}\text{H}_{39} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{SH} + \text{C}_{10}\text{H}_{18}$	17,54	33,59
$\text{CH}_3\text{S}-\text{C}_5\text{H}_{11} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{SH} + \text{C}_3\text{H}_6$	17,57	33,63
$\text{CH}_3\text{S}-\text{C}_4\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{SH} + \text{C}_2\text{H}_4$	17,57	33,21
$\text{CH}_3\text{S}-\text{C}_3\text{H}_7 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{SH} + \text{C}_2\text{H}_4$	17,80	33,91
$\text{CH}_3\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{SH} + \text{C}_2\text{H}_4$	20,53	32,51

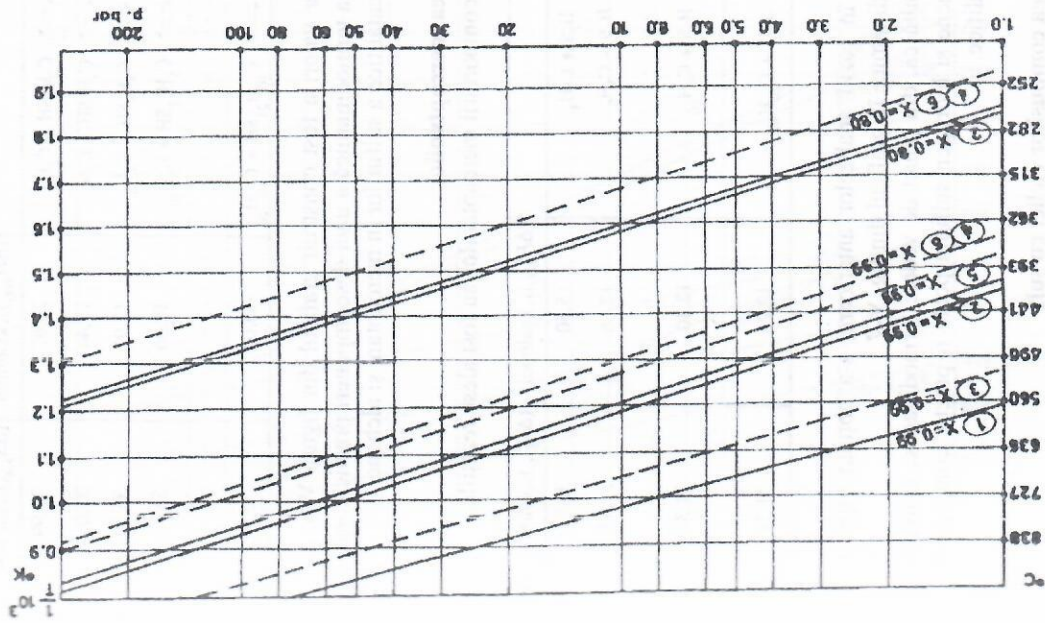


Figura V-6. Echilibrul de descompunere a sulfurilor în mercaptani și alchene:
 ① $\text{CH}_3\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$; ② $\text{CH}_3\text{S}-\text{C}_3\text{H}_7$; ③ $\text{CH}_3\text{S}-\text{C}_4\text{H}_8$; ④ $\text{CH}_3\text{S}-\text{C}_5\text{H}_{11}$; ⑤ $\text{CH}_3\text{S}-\text{C}_{19}\text{H}_{39}$; ⑥ $\text{CH}_3\text{S}-\text{C}_{19}\text{H}_{39}$
 x - conversia în frația molară reacționată

Descompunerea dietil- și trietilaminei

Au fost considerate descompunerile:

	$(\Delta H_{800}^0)_r$, kcal/mol	$(\Delta S_{800}^0)_r$, cal/mol·grd
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \text{---} \text{NH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	18,26	35,49
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \text{---} \text{N} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \rightleftharpoons (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{C}_2\text{H}_4$	18,25	38,40

Rezultă o stabilitate ceva mai mare decât la aminele primare, descompunerea practic completă (99%) este însă termodinamic posibilă la temperaturi de 385°C, respectiv 322°C (fig. V-8).

Descompunerea piridinei

Piridina se descompune conform reacției:

Conform acestor date, descompunerea piridinei este termodinamic

	$(\Delta H_{800}^0)_r$, kcal/mol	$(\Delta S_{800}^0)_r$, cal/mol·grd
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + 1,3\text{C}_2\text{H}_6$	18,03	42,85

posibilă cu o conversie practic completă la temperaturi de peste 240°C (fig. V-8).

V-1.11. Concluziile analizei termodinamice

Examinarea rezultatelor acestei analize permite formularea, pentru cracarea catalitică a distilatelor a unor concluzii privind direcțiile de transformare termodinamic posibile în masa substanțelor ce se găsesc în fază de vapori, precum și a celor ce se găsesc adsorbite pe catalizator și conduc treptat la formarea cocsului.

În ceea ce privește reacțiile din faza de vapori, concluziile pot fi ușor formulate pe baza graficelor din fig. V.1.-V.8., ținând seama de condițiile tehnologice din reactoarele de cracare catalitică: temperaturi cuprinse între 470 și 520°C și presiuni ceva superioare celei atmosferice.

În aceste condiții descompunerea alcanilor și a alchenelor nu este limitată termodinamic, iar probabilitatea termodinamică a descompunerii este practic aceeași pentru ambele clase de hidrocarburi.

Ruperea lanțurilor alchilice la hidrocarburi aromatice și la ciclani, precum și dehidrogenarea ciclurilor de șase atomi de carbon în cicluri aromatice nu sunt nici ele limitate termodinamic.

Ruperea ciclurilor la cicloalcani este termodinamic puțin probabilă și prezintă conversii la echilibru de numai 3-15%. În această situație este mult favorizată dehidrogenarea ciclurilor de 6 atomi de carbon. Ciclurile de 5 sau 60 vor izometiza și dehidrogena, sau se vor rupe. Ruperea ciclurilor va putea deci afecta mai curând ciclurile de 5 atomi de carbon.

Descompunerea alcantioților, dialchilsulfurilor și alchilaminelor nu prezintă nici ele limitări termodinamice. Compușii heterociclici cu sulf și dialchilsulfurile par mult mai rezistenți, datele termodinamice sunt însă insuficiente pentru a efectua o analiză satisfăcătoare.

Polimerizarea alchenelor este termodinamic practic imposibilă în condițiile fazei de vapori în cracarea catalitică.

În toate cazurile în care reacțiile nu sunt limitate termodinamic, conversiile diversilor compuși vor fi determinate de vitezele relative de reacție, adică de cinetica procesului.

Toate aceste concluzii concordă cu cele exprimate anterior în alte lucrări [1,4,5] și nu fac decât să le completeze și să precizeze unele aspecte cantitative.

Mai complexă și mai puțin elucidată până în prezent este termodinamica reacțiilor din stratul adsorbit pe catalizator, care conduc la substanțe ce nu sunt desorbite și generează cocsul.

Descompunerea alcanilor și alchenelor adsorbite nu poate depăși din punct de vedere termodinamic o conversie de 60% iar polimerizarea alchenelor poate decurge cu conversii de până la 50%. Ruperea lanțurilor laterale la ciclani cu formare de alchene poate atinge conversii de 70%. La hidrocarburi alchilaromatice dezalchilarea în stratul adsorbit poate atinge 50%. Rupei ce conduc la formarea benzenului sunt termodinamic puțin probabile. Dezalchilarea în cazul lanțurilor neramificate conduce, cu șanse termodinamic egale, la formarea de toluen sau stiren. Dehidrogenarea ciclanilor poate depăși conversii de 99%.

Aceste condiții fundamental diferite față de cele din faza de vapori explică pe deplin direcția termodinamic favorabilă pentru formarea prin

explică pe deplin direcția termodinamic favorabilă pentru formarea prin reacții de polimerizare, dehidrogenare și condensare, a hidrocarburilor de masă moleculară mare care nu se mai desorb de pe suprafața catalizatorului și duc final la formarea cocsului.

Asimilarea în aceste raționamente și calcule a condițiilor din stratul adsorbit cu faza lichidă sau cu cea de vapori la presiuni de ordinul 100-200 bar pare complet rezonabilă. De altfel, graficele arată că echilibrele în fază lichidă sunt identice cu cele în fază de vapori la presiuni cuprinse între 200 și 400 bar, valoarea exactă fiind funcție de reacția luată în considerare.

Analiza termodinamică a fenomenelor din stratul adsorbit ar putea fi mult aprofundată dacă s-ar dispune de date termodinamice suficiente pentru hidrocarburi bi- și policiclice aromatice și naften-aromatice și alte structuri mai complexe.

Pentru crăcarea catalitică a reziduurilor o analiză termodinamică este mult mai dificilă, în primul rând din cauza lipsei constantelor termodinamice pentru compuşii specifici unor asemenea fracțiuni.

Faptul că reacțiile au loc în acest caz în fază lichidă permite extinderea, asupra crăcării catalitice a reziduurilor, a concluziilor redată anterior privind direcția reacțiilor și limitările termodinamice specifice reacțiilor în fază lichidă, respectiv în stratul adsorbit.

Astfel, spre deosebire de procesele în fază de vapori, reacțiile de descompunere a hidrocarburilor alifatice și de dezalchilare a celor ciclice vor întâmpina limitări termodinamice, corespunzătoare unor conversii de 50-70%. Polimerizarea alchenelor va putea decurge cu conversii de până la 50%. Dehidrogenările și posibil condensările vor fi probabil favorizate.

V-2. Catalizatori de crăcare

Acțiunea catalitică a clorurii de aluminiu în crăcarea fracțiunilor de țifei a fost constatată în 1915-1918 de A.M.McAfee în SUA [6] și concomitent de N.D.Zelinski în Rusia [7], iar construirea în anii 1919-1920 la Kuzovsk, a unei instalații pilot [8], a condus la abandonarea procesului, din cauza consumului exagerat de clorură de aluminiu [9].

Acțiunea catalitică a argilelor a fost descoperită în 1911 de Ubbelohde și Voronin [10] și urmată de punerea la punct în 1928 de către A.J.Houdry a activării acide a acestora [6]. Dificultățile legate de depunerile masive de

cocs pe catalizator au făcut ca procesul să fie realizat abia în 1936, de către A.J.Houdry pentru Socony-Vacuum Oil Co., prin adoptarea soluției de regenerare ciclică a catalizatorului prin arderea cocsului depus.

Începând de la această dată, catalizatorii de crăcare au cunoscut o evoluție rapidă, marcată prin realizarea și folosirea pe scară industrială a diverselor tipuri de catalizatori:

- 1936 - folosirea argilelor naturale activate;
 - 1940 - realizarea primului catalizator de aluminosilice sintetic (Houdry Process Corporation);
 - 1946 - folosirea primilor catalizatori microsferici;
 - 1950 - realizarea și generalizarea (1956) a catalizatorilor cu peste 25% Al_2O_3 ;
 - 1958 - realizarea, comercializarea (1960) catalizatorilor cu 25-35% caolin înglobat în aluminosilice;
 - 1959 - sinteza și comercializarea zeoliților Y;
 - 1962 - folosirea primului catalizator zeolitic de crăcare catalitică;
 - 1964 - înglobarea zeolitului într-o matriță;
 - 1964 - punerea la punct a catalizatorilor ultrastabili (USY) și a celor promotați cu pământuri rare (REY);
 - 1974 - aditivarea cu promotori de combustie a CO în CO_2 în regenerare;
 - 1974 - aditivare pentru fixarea SO_2 în regenerator și eliminarea lui sub formă de H_2S în reactor;
 - 1975 - pasivarea otrăvirii catalizatorului cu nichel;
 - 1978 - pasivarea otrăvirii catalizatorului cu vanadiu;
 - 1983 - ameliorarea performanțelor prin tratarea catalizatorului cu $(NH_4)_2SiF_6$;
 - 1986 - folosirea aditivilor tip ZSM-5 pentru ameliorarea cifrei octanice;
 - 1988 - îmbogățire în siliciu prin folosirea silicilor (catalizatori de tipul LZ 210) [11];
 - 1992 - experimentarea în trei instalații în SUA și una din Europa a catalizatorilor ALPHA și BETA.
- Concomitent, începând din 1980, s-a pus în SUA problema introducerii reziduurilor în alimentarea crăcării catalitice. În urma acestei măsurii, se to-
lera în 1989-1990 alimentarea instalațiilor cu materii prime având 5% cocs

13688

I. P. I. P.
BIBLIOTECA

Bazele teoretice ale cracării catalitice

Conradson și 10 ppm Ni+V [12], limite care s-au dublat aproape în anii următori.

Cracarea catalitică a reziduurilor a pus probleme deosebite catalizatorilor respectivi (structura porilor, pasivarea otrăvirilor etc), specific care a determinat tratarea separată a problemelor privind catalizatorii de acest tip în partea finală a acestui subcapitol.

Este de așteptat ca extinderea cracării catalitice și restricțiile din ce în ce mai severe privind poluarea să impună noi perfecționări catalizatorilor.

V-2.1. Argilele naturale activate

Cu toate că argilele naturale activate nu mai sunt de multă vreme folosite drept catalizatori de cracare, cunoașterea proprietăților lor rămâne necesară în urma înglobării lor în catalizatorii sintetici, cu scopul ieftinirii acestora. Această tehnică utilizată inițial la fabricarea catalizatorilor de aluminosilice este larg utilizată azi la fabricarea catalizatorilor zeolitici.

Primii catalizatori naturali folosiți au fost argilele montmorilonitice, activate prin tratare cu acid sulfuric sau clorhidric diluat, pentru a mări suprafața specifică și porozitatea. Concomitent se eliminau metalele alcaline și parțial fierul, care, în urma interacțiunii cu compuși cu sulf din materia primă, diminuau sensibil activitatea catalizatorului [13].

Cu toate ameliorările aduse activării și folosirea unor tratamente speciale [1], catalizatorii montmorilonitici păstrează o stabilitate insuficientă, ceea ce a condus la înlocuirea lor cu catalizatorii caolinici.

Caolinurile cu un conținut de max. 2,5 Fe₂O₃ sunt activate prin calcinare în mediu reductor, de multe ori în strat fluidizat într-un curent ascendent de gaze de ardere, gaz de generator sau amestec de metan și abur [1].

Catalizatorii astfel obținuți au o stabilitate și o rezistență mecanică satisfăcătoare.

V-2.2. Aluminosilicea sintetică

Silicea este complet lipsită de activitate catalitică. Activitatea apare și crește în urma înglobării în structura ei a atomilor de aluminiu [11], ceea ce conduce la formarea legăturilor Si-O-Al, care conferă aciditate și deci activitate catalizatorului.

Bazele teoretice ale cracării catalitice

Primii catalizatori sintetici fabricați aveau un conținut de circa 13% Al₂O₃.

Dorința de a dispune de catalizatori mai activi și mai stabili a condus la fabricarea, începând cu finele anului 1950, a catalizatorilor cu un conținut de circa 25% Al₂O₃.

Concomitent au fost realizați catalizatori de magneziu-silice, care asigurau randamente mai mari în benzină, având însă o cifră octanică mai redusă.

O comparație între performanțele catalizatorilor naturali și a celor sintetici clasici, conținând aluminiu sau magneziu este dată în tabela V-1 [14].

Tabela V-1

Cracarea catalitică, într-o instalație pilot, în strat fluidizat, la aceeași conversie, a unei motorine parafinoase cu $d_{15} = 0,882$, folosind catalizatorii naturali și sintetici [14]

Randamente și calitatea benzinei	Catalizatori sintetici		Catalizatori naturali	
	13% Al ₂ O ₃	Magneziu-silice	Filtrol 58	Filtrol SR rezistent la sulf
Randamente :				
C ₃ și mai ușoare (% greut.)	6,4	5,0	7,0	6,8
Butani (% vol.)	9,0	5,1	6,9	7,8
Butene (% vol.)	7,0	4,9	7,1	6,3
Benzină cu presiunea de vapori 317 mm (% vol.)	46,9	57,2	49,3	49,0
Motorină (% vol.)	40,0	40,0	40,0	40,0
Cocs (% greut.)	3,4	3,4	3,6	3,4
Caracteristicile benzinei :				
Numărul octanic Research neatilat	93,7	90,3	89,9	92,8
Numărul octanic Motor neatilat	81,0	78,6	79,2	80,5

În scopul ieftinirii catalizatorului s-a folosit includerea caolinului în structura lui, prin dispersarea a 25-35% caolin în gelul de aluminosilice. Asemenea catalizatori, denumiți semi-sintetici, erau mai ieftini, însă mai puțin activi și aveau o rezistență mecanică mai redusă. În plus, o mai mare cantitate de produse nereacționate rămăneau adsorbite pe catalizator după

stripare și trebuiau arse în regenerator, ceea ce diminuea performanțele procesului. Un catalizator de acest tip (SM-3-S/S) a fost industrializat în 1958 de firma Davidsolin [14].

Socony-Mobil Co. a folosit adausuri de oxid de crom pentru promovarea arderii cocsului, procedeul folosit pe scară largă, în ani care au urmat, la promovarea catalizatorilor zeolitici.

S-au folosit mai multe metode de fabricare a catalizatorilor sintetici de alumo-silice [15-17].

O metodă este cea de coprecipitare a silicatlui de sodiu cu săruri solubile de aluminiu, de obicei sulfat de aluminiu. Amestecul celor două soluții realizat într-o conductă în formă de Y, curge într-o baie de ulei încălzit, realizându-se un catalizator sub formă de bile, sau este pulverizat în soluție de ulei, obținându-se un catalizator microsferic.

Urmează spălarea, eliminarea ionului Na^+ , uscare și calcinare. Detaliu privind această metodă sunt date într-o lucrare anterioară a autorului [1].

O variantă a acestei metode este aceea în care gelul de alumo-silice format din cele două soluții este lăsat să matureze, după care este filtrat, spălat, iar ionul de Na^+ eliminat prin schimb ionic. Urmează preuscarea în timpul căreia se adaugă promotorii: metale promotori de regenerare și acid fluorhidric sau fluoruri pentru mărirea activității [4]. Final, forma microsferică se obține prin atomizarea pastei de catalizator într-un curent ascendent de aer cald.

O altă metodă este cea de impregnare a hidrogelului de silice cu o soluție de sulfat de aluminiu urmată de hidroliză și precipitarea aluminiului cu o soluție apoasă de amoniac. Hidrogelul de alumo-silice rezultat este spălat, uscat și calcinat [18].

Catalizatorii obținuți pe aceste căi au un conținut de cca 13% Al_2O_3 . O mărire a conținutului de Al_2O_3 până la 25-30% se obține prin impregnare cu săruri solubile de aluminiu, precipitare cu amoniac, spătare, uscare și calcinare.

V-2.3. Natura centrelor active

Din cele expuse în paragraful anterior se poate deduce că activitatea catalitică a catalizatorilor de alumo-silice sintetici este rezultatul precipitării concomitente, sau formării pe o altă cale a unui gel mixt care să conțină atât oxidul de aluminiu cât și cel de siliciu.

Dioxidul de siliciu are o structură tetraedrică, atomii de oxigen ocupând vârfurile tetraedrilor, iar cei de siliciu centrele. Înglobarea în rețea a atomilor de aluminiu, prin substituirea unor atomi de siliciu tetravalent cu aluminiu trivalent face ca atomii de aluminiu să poarte sarcini negative compensate cu cationii de sodiu prezenți în hidrogel și proveniți din sărurile care au servit la prepararea gelului (fig. V-9).

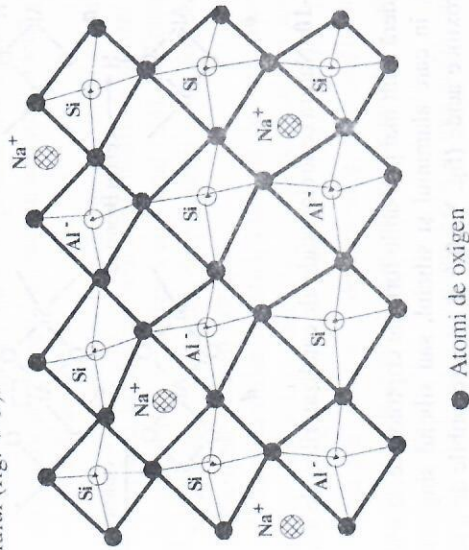


Figura V-9. Structura gelurilor de alumo-silice.

Prin schimb ionic, cationii de sodiu sunt înlocuiți prin cationi de amoniu. În timpul calcinării, aceștia din urmă se descompun eliberând amoniac, rămânând ionii de hidrogen, care constituie centrele acide, catalitice active ale catalizatorului.

Proprietățile acide ale catalizatorilor de alumosilice a fost notată pentru prima dată de Gayer în 1933, iar explicația includerii atomilor de aluminiu în rețeaua tetraedrică a dioxidului de siliciu de Ch. Thomas în 1949 [19]. Caracterul acid al argilelor naturale a fost dovedit încă în 1891 de V.I. Vernadski [20].

Cu toată unanimitatea de opinii în ceea ce privește caracterul acid al catalizatorilor de alumo-silice, există numeroase controverse în ceea ce privește structurile care conferă acest caracter.

În figura V-10 sunt date câteva reprezentări propuse pentru centrele acide ale alumo-silicilor [4]. Reprezentarea din fig. V-10a corespunde structurii imaginată de Ch. Thomas expusă anterior și care nu pare să fie confirmată prin studii spectroscopice.

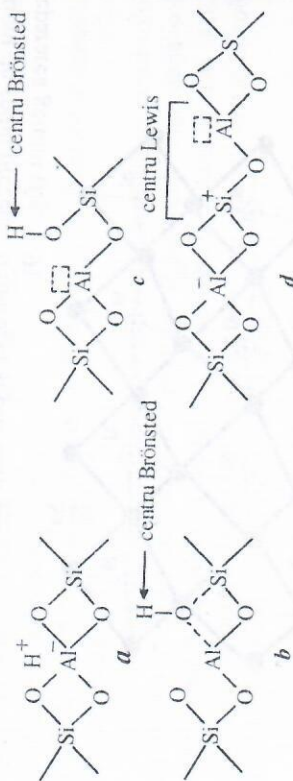


Figura V-10. Natura centrelor acide ale catalizatorilor de alumo-silice [4].

Se consideră mult mai probabile formele criptoionice, izomere structurii *a* (Fig. V-10), în care aluminiul și siliciul, sau siliciul singur sunt legate de grupuri hidroxilice acide (fig. V-10 *b* și *c*), susceptibile de a se comporta ca donori de hidrogen, deci ca acizi de tip Brönsted. Defectul electronic al aluminiului trivalent din structuri tip fig. V-10 *c* poate da naștere unui centru acid de tip Lewis fig. V-10 *d*. Sunt și alte reprezentări, legate de iregularități în rețeaua tetraedrilor care explică prezența centrelor acide pe suprafața alumo-silice [4], precum și alte reprezentări privind structurile posibile ale centrelor acide [18].

Într-o lucrare recentă [21], existența ambelor tipuri de centri a fost dovedită experimental utilizând chemosorbția 2,6-dimetil-piridinei și a indicatorului Hammett, cu determinarea izotermelor de adsorbție corespunzătoare. Faptul că 2,6-dimetil-piridina se adsorbte de preferință pe centrele de tip Brönsted și după încălzire la 380°C, rămâne adsorbită exclusiv pe aceste centre, în timp ce indicatorul Hammett se adsorbte pe ambele tipuri de centre acide, a permis identificarea separată a acestora. Izotermele de adsorbție au permis în plus determinarea distribuției acidității centrelor. Concluzia obținută a fost existența ambelor tipuri de centre acide, centrele

protonice Brönsted prezentând o distribuție mai largă a acidității, iar centrele apotonice tip Lewis o distribuție mai îngustă.

V-2.4. Catalizatori zeolitici

Catalizatorii zeolitici de tip Y, introduși pentru prima dată în 1962, de Mobil Oil Co., au cunoscut o largă utilizare substituind practic catalizatorii naturali și sintetici folosiți anterior*.

Sunt de subliniat progresele și ameliorările continue aduse acestor catalizatori, care se referă la: sinteza zeolitului, matricele utilizate, aditivi și măsuri speciale de ameliorare a catalizatorului final fabricat. Toate acestea au făcut obiectul unui număr considerabil de publicații și de brevete, activitate care continuă și astăzi într-un ritm susținut.

Caracteristicile catalizatorilor zeolitici, măsurile de ameliorare și cele de folosire a aditivilor sunt astăzi strâns legate cu concepția și tehnologia de exploatare a instalațiilor de crăcare catalitică fluid, acesta fiind sensul expunerii care urmează. Pentru o documentare mai amplă în domeniul zeolitelor, sunt de recomandat monografiile remarcabile publicate de J. Scherzer [6] și B.C. Gates [22].

Catalizatorii zeolitici de crăcare catalitică conțin mai mulți componenți:

- zeolitul Y, tratat de obicei cu pământuri rare;
- matricea care poate fi inertă sau catalitic activă;
- promotorii și aditivii care îmbunătățesc performanțele catalizatorului și care pot fi introduși eventual încă în cursul fabricării zeolitului sau a matricei.

V-2.4.1. Zeolitul

Zeolitul este principalul responsabil pentru activitatea, selectivitatea și stabilitatea catalizatorului.

Dintre zeoliți - aluminosilicați cristalini sintetici - au activitate catalitică în procesul de crăcare fujasite X și Y, oferite, mordenite și erionite. Dintre aceștia, numai primele două, dar mai ales fujasitele Y care au o stabilitate mult superioară, au fost utilizate pentru prepararea catalizatorilor. Astfel, un catalizator de tip clasic- fujasită Y, care a suferit schimb ionic cu pământuri rare își conservă structura cristalină după tratarea timp de 12 ore

* În 1968, 85% din instalațiile de crăcare catalitică din SUA și Europa de Vest foloseau catalizatori zeolitici

Bazele teoretice ale crăcării catalitice

cu 20% abur la temperatura de 825°C, în timp ce faujasita X preparată în același mod își pierde structura cristalină în urma acestui tratament [11].

Structura de bază a zeoliților X și Y sunt, ca și la catalizatorii sintetici clasici, grupuri de tetraedri în care atomii de aluminiu și siliciu ocupă centrele acestora, iar atomii de oxigen vârfurile. În cazul zeoliților, grupurile de tetraedri formează însă structuri regulate de octaedri trunchiați, cunoscute sub denumirea de colivie sodalitică ("sodalite cage"). Fiecare colivie sodalitică posedă 8 fețe hexagonale, constituite din câte 6 tetraedri și 6 fețe pătrate constituite din câte 4 tetraedri, 24 vârfuri și 36 muchii - fig. V-11a.

Spre deosebire de sitele moleculare tip A, în care elementul de bază sunt patru structuri sodalitice ale căror fețe pătrate sunt unite prin prisme - fig. V-11b - la zeoliții tip X și Y elementul de bază sunt șase structuri sodalitice ale căror fețe hexagonale sunt reunite prin prisme - fig. V-11c.

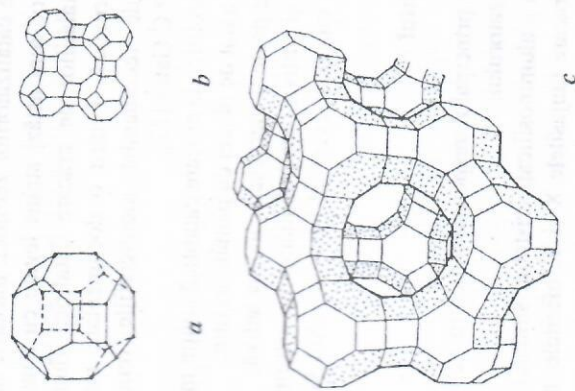


Figura V-11. Structura zeoliților:

a - Sodalit; b - Sită moleculară A; c - Faujasită.

Bazele teoretice ale crăcării catalitice

Ca urmare a acestei deosebiri de structură, cavitățile interioare la zeoliții X și Y au un diametru mediu de 13Å, iar orificiile de intrare au 7,4Å, în timp ce sitele moleculare de tip A au orificiile de intrare 3Å pentru forma potasică și 4Å pentru cea sodică.

Orificiile de intrare la zeoliții X și Y permit accesul și adsorbția hidrocarburilor ce au dimensiuni cel mult ca cea a naftalinei, în timp ce sitele moleculare de tip A permit exclusiv accesul *n*-alcanilor. Astfel, practic, totalitatea hidrocarburilor conținute în fracțiile de motorină atmosferică și de vid au acces spre centrele acide situate în interiorul zeolitului.

În fig. V-12 [23] sunt reprezentate dimensiunile cavițărilor și ale orificiilor de acces a diferitelor tipuri de zeoliți, în paralel cu dimensiunile necesare accesului prin pori a diferitelor tipuri de hidrocarburi, ceea ce permite o examinare mai amănunțită a restricțiilor dimensionale ce pot interveni.

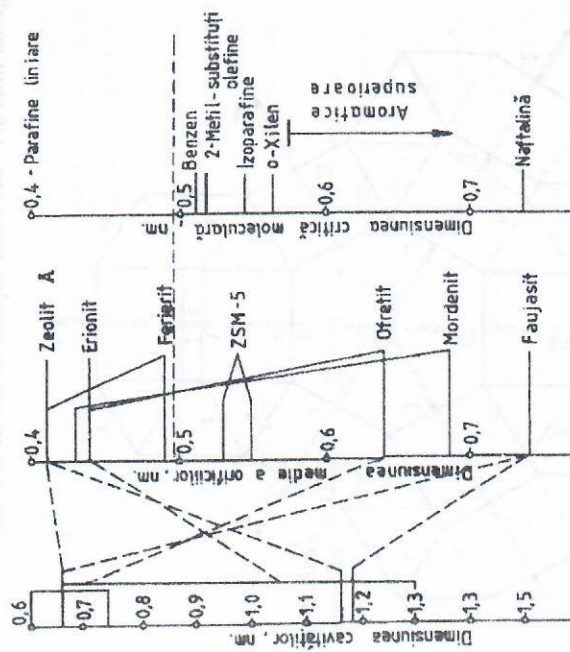
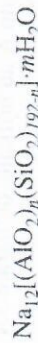


Figura V-12. Dimensiunile cavițărilor și ale orificiilor de penetrare la diverși zeoliți, comparate cu dimensiunile hidrocarburilor [23].

Formula brută a unei celule elementare de zeolit X sau Y poate fi scrisă sub forma:



în care: m este în jur de 250-260, iar n ia valori cuprinse între 48 și 76 pentru zeoliți Y și între 77 și 96 pentru zeoliți X.

Studiul zeoliților prin difracția razelor X și prin rezonanța magnetică nucleară a permis să se determine poziția cationilor care compensează sarcinile negative ale tetraedrilor de AlO_4 . Aceste poziții sunt reprezentate în fig. V-13 [13]. Există patru tipuri de centre acide în funcție de pozițiile pe care le ocupă în structura cristalină a faujasitei: centrele I situate în interiorul prismelor hexagonale și I' situate în interiorul colivilor sodalitice, centrele II situate în interiorul cavității interne a zeolitului, în apropierea orificiului hexagonal liber și II' ceva mai departe de aceste orificii.

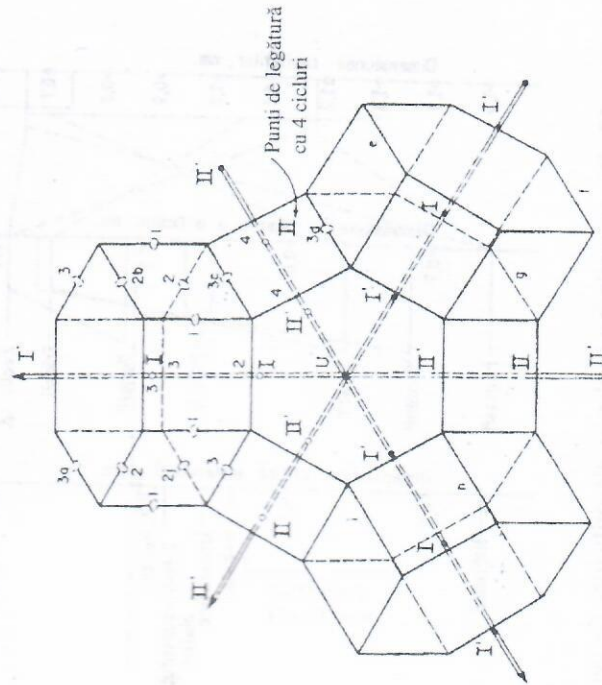


Figura V-13. Poziția centrelor acide într-o celulă elementară a faujasitei.

Este ușor de constatat că centrele II și II' fiind ușor accesibile, sunt puternic implicate în reacțiile catalizate, în timp ce, centrele I și I', fiind greu accesibile, au un rol mai redus.

Fabricarea zeoliților X și Y face obiectul unui număr mare de publicații și brevete [24-35]; examinarea acestor metode de fabricare depășește cadrul acestei lucrări.

În principiu, zeoliții de tip Y se obțin din coprecipitarea, pornind de la soluții de silicat și aluminaț de sodiu, într-un mediu puternic bazic ($\text{pH} = 12+13$), a gelului de aluminosilice. Urmează maturarea timp de 5+10 ore la temperaturi de 100-125°C, filtrarea, spălarea și uscarea la o temperatură în jur de 150°C. Caracteristicile zeolitului obținut depind într-o foarte mare măsură de concentrația inițială a soluției de silicat de sodiu, de cantitatea de acid adăugată pentru a provoca gelificarea, de metoda și condițiile în care sunt adăugate sărurile de aluminiu, de condițiile, durata și temperatura de maturare etc.

Final, zeolitul se obține sub formă de săruri de sodiu, care, spre deosebire de catalizatorii sintetici amorfii de aluminosilice, posedă o activitate catalitică intrinsecă. Această activitate nu este însă suficientă și un schimb ionic este necesar.

Realizarea unui asemenea schimb ionic prin transformarea sărurilor de sodiu în săruri de amoniu și descompunerea acestora cu eliminarea amoniacului, așa cum se procedează în cazul catalizatorilor sintetici amorfii, nu poate fi aplicată. În cursul unui asemenea tratament, zeoliții tind să se descompună și să-și piardă structura lor cristalină.

Ca urmare a acestei situații, obținerea catalizatorilor zeolitici de înaltă activitate a fost orientată spre înlocuirea ionilor de sodiu cu cationi bivalenți (Ca, Mg, Mn), dar mai ales trivalenți, cum sunt pământurile rare. Ionii polivalenți contribuie la stabilizarea rețelei cristaline care ajunge să reziste expunerii prelungeite la temperaturi de 850-900°C. Concomitent, ele contribuie la formarea unor centre cu o aciditate puternică, care provoacă reacții intense de crăcare. Mecanismul propus pentru a explica aceste fenomene este dat în fig.V-14 [4]. În urma schimbului de ioni se formează, între cationul trivalent și sarcinile negative ale atomilor de aluminiu, momente bipolare importante cu formare de intense câmpuri electrice. Prin inducție electrică, aceste câmpuri modifică repartiția electronică, accentuând caracterul acid al centrelor catalitice active potențiale.

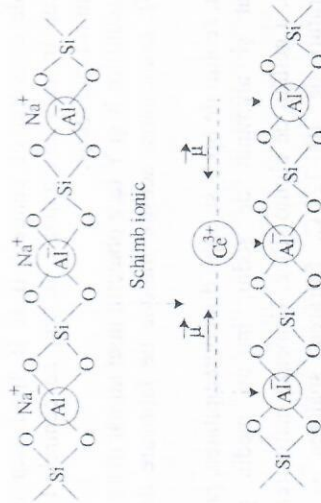


Figura V-14. Natura centrelor active în urma tratării catalizatorului cu ceriu [4].

Final, prin tratamentul cu pământuri rare al catalizatorilor zeolitici Y se ajunge la un număr de centre acide mult superior celui al catalizatorilor de aluminosilice sintetici amorfii, având o aciditate mult mai puternică. Aceste deosebiri nu pot însă explica integral activitatea mult superioară a catalizatorilor zeolitici. Ceea ce este însă important din punct de vedere practic este că printr-o preparare judicioasă și folosirea pentru schimb ionic a pământurilor rare, se ajunge la obținerea unor catalizatori de până la 10000 ori mai activi decât cei de aluminosilice sintetici de structură amorfă *).

V-2.4.2. Matrițele și liantul

Sunt două motive care determină utilizarea matrițelor în care este înglobat zeolitul. Primul este activitatea catalitică prea mare a zeolitului, ceea ce creează dificultăți în utilizarea lui ca atare în instalații concepute pentru folosirea catalizatorilor convenționali. Diferența enormă între activitățile celor două tipuri de catalizatori ar impune modificarea profundă a condițiilor de lucru și o amenajare costisitoare a instalațiilor. Al doilea motiv este costul ridicat al zeolitului, care, în urma pierderilor prin eroziune ar greva sensibil cheltuielile de exploatare. Ori, înglobarea zeolitului într-o matriță reduce costul catalizatorului la aproximativ a 15-a parte din costul zeolitului și asigură în plus posibilitatea de a realiza catalizatori rezistenți la eroziune.

Zeolitul se introduce în matriță în proporție de 5-16% sub formă de

*) Pentru compararea activității s-a folosit testul de crăcare a *n*-hexanului.

particule de diametru mediu cuprins între 2 și 20 μ . Matrița este constituită din particule solide care pot fi componente naturali de tipul caolinului, sau componente sintetici și care reprezintă 25-45% din greutatea totală a catalizatorului. Restul este liantul, care asigură o dispersie uniformă a componentelor, forma finală a particulelor de catalizator și în mare măsură rezistența lui la eroziune.

Matrița poate să aibă sau nu o activitate catalitică proprie.

Motorinele, a căror temperatură finală de fierbere nu depășește 480°C, posedă molecule ce pot pătrunde prin orificiile de acces de 7,4Å ai zeolitului și pot deci craca pe centrele active din interiorul acestuia. În acest caz, nu este necesar ca matrița să posedă o activitate catalitică proprie și se utilizează matrițe inerte.

Cu totul diferită este situația materiilor prime a căror temperatură finală de distilare depășește 490°C și ai căror componenți grei posedă diametre cinetice de 10-100Å. Cum aceștia nu pot pătrunde prin porii zeolitului, iar centrele active accesibile de pe suprafața acestuia nu reprezintă decât cea 3% din total, devine necesar ca matrița să posedă o activitate catalitică proprie.

Activitatea catalitică a matriței nu trebuie să depășească însă nivelul strict necesar pentru descompunerea inițială a moleculelor grele, astfel încât produsele rezultate din această primă descompunere să poată difuza în interiorul porilor zeolitului pentru ca reacția să continue în interiorul acestuia, pe centre catalitice ce asigură o selectivitate mult superioară (vezi Cap. V-3).

Activitatea catalitică a matriței se poate datora particulelor solide folosite la fabricarea ei sau a liantului utilizat.

Drept particule solide se folosesc în general argilele ce pot fi catalitice active sau nu, așa cum s-a arătat în subcapitolul V-2.1, consacrat catalizatorilor naturali, sau pot deveni catalitice active în urma tratamentului la care este supus catalizatorul fabricat.

Un exemplu de fabricare a unui catalizator cu matriță catalitică activă este folosirea drept constituent activ a pseudobaumitei [36]. Aceasta, la temperaturi de peste 320°C, se transformă într-o formă γ foarte activă, care posedă doi atâți centri acizi, cât și grupuri hidroxilice.

Dacă materialul solid folosit la fabricarea matriței este singurul care asigură activitatea catalitică a acesteia, intensitatea activității catalitice poate fi asigurată la nivelul dorit folosind în proporții corespunzătoare material catalitic activ și inert.

Bazele teoretice ale crăcării catalitice

Liantul poate avea și el o activitate catalitică. Astfel, în perioada 1960-1972 au fost utilizați catalizatori în care zeolitul era înglobat în gel de aluminosilice având compoziția catalizatorilor amorfii. Mai târziu, s-a folosit un amestec de asemenea gel cu argila, analog procedeelelor folosite la fabricarea catalizatorilor semisintetici amorfii.

În prezent, matrițele fabricate folosind un liant catalitic activ nu mai sunt utilizate [37]. Drept liant se folosește: hidrosolul de silice catalitic inactiv, care asigură o rezistență la eroziune mult superioară și o selectivitate mai bună a catalizatorilor fabricați. Selectivitatea mai bună este rezultatul faptului că reacțiile de crăcare vor avea loc exclusiv pe zeolit, în cazul folosirii materialelor inerte la fabricarea matriței, sau în cea mai mare parte pe zeolit în cazul când folosirea fracțiilor grele impune o activitate catalitică a matriței.

Evoluția compoziției și a proprietăților matrițelor tipice este prezentată în tabela V-2 [37].

Tabela V-2
Compoziția și proprietățile matrițelor [37]

Compoziția	Microactivitatea matriței ^{*)}	Indice Davison de eroziune	Densitatea de volum g/cm ³	Anul de comercializare a tehnologiei
Gel de aluminosilice (14% Al ₂ O ₃)	35	40	0,50	1963
Gel de aluminosilice (25% Al ₂ O ₃) și argilă (cai semisintetic)	35	35	0,52	1965
Hidrosol de silice și argilă	10	6	0,77	1972
Idem cu activitate catalitică pronunțată	25	6	0,76	1978
Alumină și argilă caolinică ^{*)}	25	5	0,80	1980
Matrițe XP conținând argile	58	4	0,73	1986
Matrițe pentru zeoliți ZSM-5 cu conținut ridicat de silice	25	6	0,76	1990

^{*)} Face obiectul a trei brevete [38-40]

^{**)} După strparea cu abur 6 ore la 760°C și presiune de 1,35 bar.
Test de activitate MAT : la 526°C, viteză de volum 30, raport catalizator/mat primă motorină grea = 4.

Bazele teoretice ale crăcării catalitice

Informații amănunțite privind prepararea și caracteristicile matrițelor fabricate pe diferite căi și utilizând diverși lianți sunt date în monografia lui J. Scheerzer [6].

În toate cazurile, matrițele trebuie să posede o porozitate suficientă și dimensiuni și distribuții ale porilor care să asigure accesul reactanților până la particulele de zeolit și, dacă este cazul, vehicularea moleculelor cu diametre etnetice mari, inclusiv a părților lichide.

În plus, de multe ori matrițele completează schimbul ionic cu catalizatorul substituind tonii de sodiu pe care acesta le mai conține cu ioni bi- sau trivalenti.

Matrița poate îndeplini și funcții legate de prezența în materia primă a unor elemente sau compuși care constituie otrăvuri pentru zeolitul inclus în matriță. Astfel, ele pot reacționa cu azotul conținut în materia primă [41], pot mări rezistența catalizatorului la metale, în special vanadiu [42], prin fixarea acestuia, protejând astfel zeolitul de efectele dăunătoare structurii sale. În cazul când matrița conține alumina activă, aceasta poate reduce emisiile de SO₂ și SO₃ din gazele de regenerare [43]. De asemenea, matrița poate contribui la creșterea numărului cetanic ai motorinei, accentuând caracterul alifatic al acesteia prin descompunerea adecvată a moleculelor grele conținute în materia primă, prin crăcarea lor pe centrele active ale matriței.

V-2.4.3. Aditivii

Aditivii sunt folosiți pentru promovarea unor reacții, cum este cea de ardere a cocsului, depus pe catalizator, sau pentru pasivarea acțiunii dăunătoare a unor compuși conținuți în materia primă.

Sunt aplicate diferite metode pentru introducerea aditivilor în sistem:

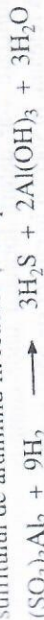
- introducerea acestora sub forma unor particule solide ce au aceleași caracteristici de fluidizare ca și catalizatorul folosit;
- introducerea unui aditiv lichid în sistem sau în amestec cu materia primă;
- introducerea aditivului în catalizator în cursul fabricării sale.

Toate aceste metode sunt utilizate în practică, alegerea este funcție de tipul de aditiv și de metodologia elaborată pentru utilizarea acestuia.

Promotarea arderii în regenerator. Promotarea are drept scop de a se obține o ardere mai completă a oxidului în dioxid de carbon. Se obține astfel

Bazele teoretice ale cracării catalitice

În reducerea sulfritului de aluminiu în reactor și striper sub forma:



În mod analog, reacțiile pot fi scrise luând în considerare trioxidul de sulf.

Reducerea conținutului de oxizi de azot din gazele de ardere a cocsului. Problema eliminării oxizilor de azot din gazele arse este mai dificilă decât a oxizilor de sulf și nu a putut fi soluționată până în prezent prin adăugarea unor aditivi la catalizator [6].

Soluția adoptată este reducerea cu amoniac, în prezența unui catalizator, a oxizilor de azot în azot și apă [12], la 300-400°C. Oxizii de azot sunt eliminați în proporție de 60-80%, folosind 0,6-0,9 moli NH_3 per mol de NO_x . Gazele rezultate conținând 1-5 ppm în volum NH_3 .

Un catalizator foarte activ (S-995) a fost realizat recent de Shelli; el permite reducerea oxizilor de azot la o temperatură mult mai redusă (150°C).

Pasivarea otrăvirii cu nichel. Compușii organometalici ai nichelului conținuți în materia primă conduc la depunerea nichelului mai ales pe suprafața externă a particulelor de catalizator. Având în vedere acțiunea dehidrogenantă a nichelului, asemenea depuneri conduc la creșterea cantității de cocs și de gaze în detrimentul benzinei.

Pentru combaterea acestui efect, s-a folosit în trecut operarea instalațiilor cu strat mobil în condiții în care suprafața granulelor este erodată în proces, eliminându-se astfel în mare proporție nichelul [1]. Ulterior s-a recurs la catalizatori zeolitici cu un conținut ridicat de zeolit, mai puțin sensibili la otrăvire [52].

Mult mai eficientă s-a dovedit pasivarea activității dehidrogenante a nichelului. Sunt folosiți în acest scop complecși organometalici ai antimoniului adăugați la materia primă [52], metodă aplicată începând din 1977, și al bismutului începând din 1988 [50]. Bismutul este în general preferat din cauza unei toxicități mai reduse. S-a propus de asemenea utilizarea drept pasivator a zirconului, prin adăugarea la catalizator a $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ [53].

Modul de acțiune al promotorilor nu a fost încă clarificat.

Pasivarea otrăvirii cu vanadiu. Acțiunea dăunătoare a compușilor organometalici de vanadiu, conținuți în materia primă, se manifestă prin

Bazele teoretice ale cracării catalitice

un aport de căldură mai mare în regenerator, ceea ce reduce cantitatea de cocs necesară menținerii bilanțului termic al reactorului. O analiză amănunțită a efectului promotorului asupra bilanțului termic al sistemului reactor/regenerator și asupra performanțelor procesului a fost publicată [44].

În plus, utilizarea aditivului reduce sau chiar elimină necesitatea arderii oxidului de carbon conținut în gazele de ardere ce părăsesc regeneratorul, folosind în acest scop tehnici și dispozitive speciale.

Pentru a promova arderea oxidului de carbon se adaugă mici cantități de metale nobile, în special platină [45-47]. A fost încercată și utilizarea drept promotor a oxidului de crom introdus în cantitate de 0,15% greutate în catalizatorul zeolitic [48], procedeu la care s-a renunțat din cauza toxicității sărurilor de crom, revenindu-se la utilizarea platinei.

Încercările efectuate [48] privind cantitatea de platină și modul introducerii ei într-un catalizator zeolitic au condus la soluția includerii în zeolit a unei cantități de 1 mg platină pe kilogram de catalizator. Rezultatele testării acestuia în două instalații industriale de cracare catalitică în comparație cu catalizatorul nepromotat au dovedit o creștere a raportului CO_2/CO de la 0,9+1,0 pentru catalizatorul nepromotat, la 5÷7 pentru cel promotat [48].

Rezultate similare s-au obținut la promovarea bielor de catalizator de 2,5-5,0 mm, folosite în instalații de cracare catalitică cu strat mobil de catalizator [49].

Reducerea conținutului de SO_2 și SO_3 din gazele de regenerare. O asemenea reducere, foarte importantă pentru respectarea normelor de protecție a mediului înconjurător, este realizată prin combinarea în regenerator a SO_2 și SO_3 sub formă de sulfid, respectiv sulfat, prin interacțiunea cu un oxid sau hidroxid metalic. Sulfitul și sulfatul depuși pe catalizator sunt reduși la H_2S în reactor și în striper, acesta din urmă fiind capturat fără dificultate din gazele de reacție.

Aditivii sunt compuși ai aluminiului și ai magneziului [50] și sunt în general brevetate [51].

Considerând hidroxidul de aluminiu drept component activ, reacțiile de capturare a dioxidului de sulf în regenerator ar putea fi scrise sub forma:



destabilizarea structurii cristaline a zeolitului. Se presupune [54] că această destabilizare s-ar datora formării unor compuși: zeolit-VO₄ care destabilizează rețeaua, în special în cursul stripării catalizatorului.

Drept agenți de pasivare au fost folosiți într-o primă perioadă calciul și magneziul [55], iar, începând din 1980, staniul [50]. Pasivarea cu staniu trebuie făcută cu mare atenție, depășirea proporției necesare pasivării având un efect contrar.

Pentru pasivarea otrăvirii cu vanadiu s-a propus și tratarea catalizatorului cu clorură de lantan (LaCl₃) [53], lucrări care nu par să fi ajuns încă la aplicări industriale.

Drept pasivatori au fost propuși și compuși ai bismutului și fosforului [6].

Se pare că și fierul are un efect otrăvitor, mult mai puțin pronunțat însă față de nichel și vanadiu.

V-2.5. Catalizatori de înaltă stabilitate

Catalizatori zeolitici de înaltă stabilitate se obțin prin mărirea raportului Si/Al al catalizatorilor zeolitici Y clasici. Mărirea acestui raport conduce la diminuarea numărului de centre acide și la creșterea acidității acestora. Diminuarea numărului de centre este consecința eliminării atomilor de aluminiu trivalenți, incluși în rețeaua tetraedrică, ceea ce explică creșterea stabilității rețelei cristaline și deci a stabilității catalizatorului. Creșterea acidității centrelor rămase conduce la diminuarea rolului reacțiilor de transfer de hidrogen și de aici la creșterea cifrei octanice a benzinei [11].

Este de remarcat că obținerea prin sinteză directă a unor zeoliți cu un raport Si/Al de peste 6 (zeoliți Y convenționali au un raport 5,0-5,5) conduce la obținerea de produse instabile, singura cale pentru a obține un zeolit Y cu raport Si/Al mărit fiind îmbogățirea în siliciu a unui catalizator convențional [6].

Sunt mai multe metode de creștere a raportului Si/Al al unui zeolit Y convențional, care conduc la obținerea zeoliților Y de înaltă stabilitate - denumiți zeoliți HSY - care își păstrează integral structura până la temperaturi de 1000°C.

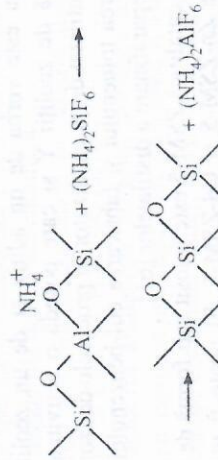
Prima metodă utilizată [56] a fost striparea zeolitului NH₄Y la temperaturi de ordinul 760°C, ceea ce conduce la hidroliza legăturilor Si-O-Al, cu

înlocuirea corespunzătoare a numărului de tetraedri în care aluminiul ocupă o poziție centrală. Alumina rămâne însă sub formă de resturi, care exercită influența unui agent catalitic neselectiv.

A urmat elaborarea unor metode de tratament chimic, combinate sau nu cu tratamentul hidrotermal descris, care eliminau o parte din aluminiu, cu sau fără introducere de siliciu. Din prima categorie fac parte tratamente cu F₂, COCl₂, sau BCl₃, sau cu soluție de NH₄BF₄, din a doua categorie tratarea cu soluție de (NH₄)₂SiF₆ sau cu vapori de SiCl₄ [6].

Tratamentele cu introducere de siliciu conduc la substituirea atomilor de aluminiu în rețea cu atomi de siliciu și sunt din acest punct de vedere superioare.

Mat utilizată este tratarea cu soluție de fluorosilicat de amoniu [57, 58]; aluminiul fiind eliminat sub formă de fluoroaluminat de amoniu solubil:



Totuși, nu tot aluminiul eliminat din rețea este înlocuit cu siliciu, rămânând locuri vacante în rețea. Se obțin final zeoliți cu un raport Si/Al=12, (nota) uzual în literatură ca zeoliți AFSY. Creșterea raportului Si/Al peste valoarea de 12 conduce la zeoliți nestabili, din cauza proporției prea mari de vacanțe rămase în rețea.

Perfecționarea metodei de tratare cu fluorosilicat de amoniu a condus la fabricarea de către Union Carbide Co. și Catalytics Co., a zeolitului LZ-210 *¹ și a seriei de catalizatori HSZ (High Stability Zone Catalysts) corespunzători, a căror raport Si/Al poate atinge valori de 10, 20 sau 30, ceea ce creează o mare flexibilitate în performanțele catalizatorului. Se pare că perfecționările aduse constau în tratarea zeolitului la care schimb ionic cu amoniu s-a operat numai parțial, cu soluția de fluorosilicat de amoniu la un pH riguros controlat. În ceea ce privește deficiența eliminării mai rapide a aluminiului decât includerea în rețea a siliciului și care conduce la goluri și la

¹ Perfecționat ulterior în LZ-210K [59]

fragilizarea rețelei, ea pare să fi fost evitată acționând asupra următorilor factori [6]: a) creșterea pH -ului în domeniul 3-7 și scăderea concentrației fluorosilicicului de amoniu, ceea ce reduce viteza eliminării aluminiului; b) creșterea temperaturii de reacție, ceea ce mărește viteza de includere a siliciului în rețea. Reglarea corespunzătoare a acestor doi factori permite deci ameliorarea stabilității zeolitului fabricat și mărirea raportului Si/Al. Final, au fost fabricați în urma acestor perfecționări mai multe serii de catalizatori ce asigură performanțe octanice ridicate, în special pentru seriile ALPHA și BETA, fiind amply descrise [11, pag. 31].

V-2.6. Promotarea octanică și fracția C₄

Performanțele octanice superioare ale catalizatorilor de înaltă stabilitate sunt de obicei amplificate prin folosirea aditivului ZSM-5.

De fapt, nu este vorba de un aditiv ci de un zeolit având o structură complet diferită de zeoliții Y și care posedă o activitate catalitică proprie. Astfel, el este utilizat drept catalizator în procesele de izomerizare a xilenilor, disproporționarea toluenului și fabricarea etil-benzenului [60], precum și în procesele de deparafinare a distilatelor [61].

În cracarea catalitică ZSM-5 este folosit sub formă de NH₄-ZSM-5, dar și sub formele de Zn-ZSM-5 și Cd-ZSM-5. El poate fi utilizat sub formă de particule de zeolit separate, în care caz este înglobat în porțiune de 25% într-o matriță inertă, sau poate fi înglobat în particulele de catalizator.

Amănunte privind efectele adausului de ZSM-5 au fost publicate în mai multe lucrări [6,62]. În general, creșterea cifrei octanice ca urmare a utilizării lui este însoțită de scăderea randamentului în benzină. În cazul utilizării alchilării, această scădere este compensată prin creșterea producției de alchilat, urmare a unei producții sporite de *izo*-butan.

O mare importanță este acordată în ultimul timp cantității de *izo*-butilenă rezultată din cracarea catalitică, fiind realizați catalizatori, cum este *IsoPlus* 1000 Engelhard care asigură o producție sporită de *izo*-butilenă [35]. *Izo*-butena servește la fabricarea metil-*tert*-butiletelui (MTBE), al cărui adaus la benzine devine practic indispensabil, pentru a putea satisface normele din ce în ce mai severe impuse de protecția mediului înconjurător (vezi Cap.VIII).

Rezultatele folosirii catalizatorului *IsoPlus* 1000 sau a aditivului ZSM-5

față de un catalizator clasic de înaltă stabilitate, obținute în urma unor experimentări industriale într-o instalație UOP de tip riser de înaltă performanță, au dovedit o creștere de 0,57% greutății *izo*-butenă pentru catalizatorul *IsoPlus* 1000 și de 0,84% greutății în cazul utilizării acestuia și a 3% în greutate ZSM-5. Aceste efecte conduc la o creștere cu cca 50% a potențialului în MTBE [35].

Cercetările ample care se efectuează în continuare pentru perfecționarea catalizatorului de cracare catalitică permit să se presupună că noi progrese vor urma realizărilor obținute până în prezent.

V-2.7. Catalizatori pentru cracarea reziduiilor

Adăugarea la materiile prime distilate până la 20% fracții reziduale nu necesită o amenajare specială a instalațiilor; ea a fost practicată încă în 1988 în SUA la 40% din instalațiile de cracare catalitică.

Cracarea catalitică a reziduiilor ca atare, în general după o pretratare preliminară este expusă în Cap. VI. al acestei lucrări.

Includerea reziduiilor în alimentare necesită folosirea unor catalizatori adesați, în urma unui conținut mult mai mare de metale și a unor dimensiuni mai mari ale moleculelor conținute. Astfel, fracții cu temperaturi de fierbere peste 340°C conțin molecule cu peste 35 atomi de carbon și dimensiuni cuprinse între 10 și 25Å. Reziduiile de vid conțin molecule cu o masă moleculară cuprinsă între 1000 și 100.000 ale căror dimensiuni variază între 25 și 150Å [63].

Aceste dimensiuni obligă la o anumită structură și distribuție a porilor matriței folosite la prepararea catalizatorilor destinați cracării reziduiilor, precum și la un raport adecvat între activitatea catalitică a matriței și cea a zeolitului.

Pentru înțelegerea acestor probleme trebuie ținut seama de imposibilitatea pătrunderii în porii zeolitului a componentelor cu diametre cinetice mai mari decât cele ale orificiilor zeolitului (7,4Å). Compușii conținuți în motorinele de vid, cu excepția *n*-alcanilor, sau a alcanilor foarte puțin ramificați, cum și cei conținuți în reziduiul de vid nu vor putea fi deci cracați pe centrele active ale zeolitului și vor trebui să beneficieze pentru a fi descompuși de centrele active ale matriței. Numai produsele rezultate dintr-o asemenea primă cracare pe matriță vor putea pătrunde în porii zeolitului, unde cracarea va fi

continuată cu formarea benzinei. Crăcarea pe matriță, care are centre active de tip amorf, nu trebuie să depășească conversia minimă necesară formării unor produse capabile să pătrundă în interiorul particulelor de zeolit, unde crăcarea va continua în condiții optime, asigurate de zeolitul Y cristalin.

Catalizatorii destinați crăcării fracțiilor reziduale trebuie să respecte deci, așa cum s-a arătat, un anumit raport optim între activitățile catalitice ale zeolitului și ale matriței, care poate fi exprimat, într-o primă aproximație, prin raportul suprafețelor specifice respective. O scădere a acestui raport, adică o activitate catalitică prea pronunțată a matriței, conduce la creșterea conversiei în gaze uscate (H_2, C_1, C_2) și în coac - fig. V-15 [64].

O altă problemă tot atât de importantă este distribuția convenabilă a porilor matriței. Aceasta trebuie să posede [62]:

- pori mari, cu diametre de peste 100Å, care permit vehicularea componentilor de masă moleculară mare, care rămân lichide la temperaturile de reacție. Centrele acide de pe pereții acestora trebuie să posede o activitate catalitică redusă pentru limitarea conversiei până la gaze și coac.
- pori de dimensiuni medii, cu diametre cuprinse între 30 și 100Å, cu o activitate catalitică mai pronunțată, al căror rol este o primă crăcare a componentilor grei, mai ales a celor cu structuri naftenice și aromatice.
- pori de dimensiuni mici, sub 20Å, având activitatea catalitică cea mai pronunțată, destinată crăcării componentilor ușori posedând structuri preponderent alcanice, dar care nu pot pătrunde prin orificiile particulelor de zeolit.

Rapoartele în care ar trebuie să fie prezente cele trei tipuri de pori sunt funcție de poziția fracționară și chimică a materiei prime.

O problemă aparte o constituie conținutul mult mai mare de vanadiu și nichel în materiile prime reziduale. Reținerea acestora trebuie să fie realizată de matriță, pentru a nu permite pătrunderea lor până la zeolit.

Vanadiul este reținut de compuși ai staniului, de titanaj de bariu și stronțiu și de oxidul de magneziu, substanțele respective fiind în general depuse pe particule inerte.

Pasivarea vanadiului este efectuată cu compuși ai antimonului sau ai bismutului, depuși pe catalizatori sau introduși în alimentare.

Reducerea oxizilor de sulf este realizată prin încorporarea în catalizator, sau folosind particule distincte, de ceriu sau pământuri rare depuse pe

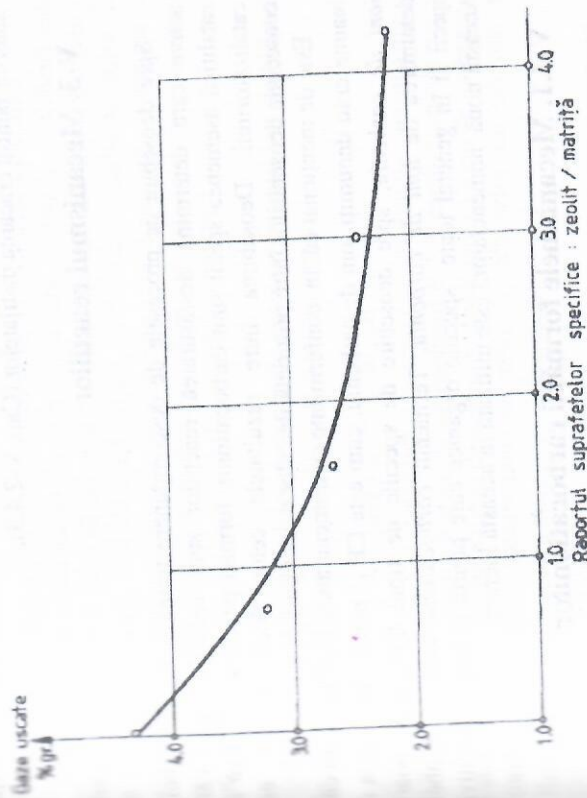


Figura V-15. Conversia în gaze uscate funcție de raportul suprafețelor specifice: zeolit/matriță. Crăcarea catalitică la 500°C și conversia de 60% a unui distilat de vid cu densitate 0,9188 și factor de caracterizare 11,5 [64].

alumină, spinelul (Mg,Fe)O(Al,Fe)₂O₃, ceriu depus pe spinel etc.

Pentru conversia oxidului în dioxid de carbon la regenerare sunt folosiți și platina sau paladiul depuși pe alumină sau alumină-silice [65-67], sau adăugați direct pe catalizator în cantități de ordinul 5 ppm [45]. Trebuie menționat că utilizarea antimonului drept pasivator al vanadiului diminuează eficacitatea platinei și necesită o mărire a cantității acesteia.

După cum se vede, aceste măsuri de protecție sunt similare celor expuse anterior pentru cracarea distilatelor (Cap. V-2.4.3).

V-3. Mecanismul reacțiilor

Spre deosebire de procesele de descompunere termică, în care speciile active care determină desfășurarea reacțiilor sunt radicali, în cracarea catalitică asemenea specii sunt carbocationii, formați pe centrele active ale catalizatorului. Deosebirea între rezultatele celor două procese este consecința deosebirilor între proprietățile celor două tipuri de specii.

Este de menționat că, în conformitate cu nomenclatura IUPAC, ionii care înainte erau denumiți ioni de carboniu, cum este CH₃⁺, poartă denumirea de *ioni de carbeniu*, spre deosebire de speciile de tipul CH₅⁺ care poartă denumirea de *ioni de carboniu*. Termenul *carbocationi* cuprinde ambele specii și în general toate speciile organice care poartă o sarcină pozitivă. Această nouă nomenclatură este utilizată în această lucrare.

V-3.1. Mecanismele formării carbocationilor

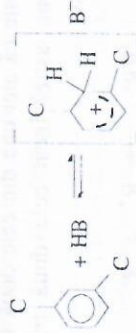
În general sunt patru căi posibile de formare a carbocationilor; ele vor fi examinate în cele ce urmează:

1. Adiția unui cation la o moleculă nesaturată cu formarea unui ion de carbeniu. O asemenea reacție va fi urmarea adsorbției unei alchene pe un centru Brönsted al catalizatorului, ionul format rămânând adsorbit pe centrul acid^{*)}.



^{*)} Parantezele pătrate marchează că ionul rămâne adsorbit.

O astfel de interacțiune poate avea loc și cu o moleculă aromatică, fapt dovedit pe cale calorimetrică [68]:



În acest caz sarcina electrică este delocalizată în structura ciclului.

Formarea ionilor de carbeniu prin adiția unui cation la o alchenă este unanim acceptată și pare să decurgă cu viteză cea mai mare pe catalizatorii de cracare catalitică, față de celelalte căi de formare a carbocationilor. În cazul curent al lipsei alchenelor în alimentare, se consideră că acestea se formează în urma reacțiilor de descompunere termică, ce decurg la viteze suficiente de mari la temperatura crăcării catalitice [500°C].

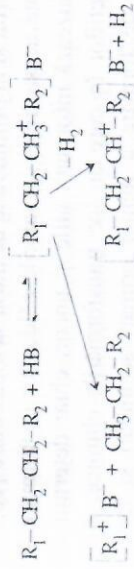
2. Formarea ionilor de carbeniu prin extragerea unui ion de hidrură de către un centru Lewis. Reacția poate fi ilustrată prin:



Ionul de carbeniu format rămânând și în acest caz adsorbit pe centrul activ.

Deoarece, așa cum s-a arătat în subcapitolul V-2.3, catalizatorii de cracare catalitică posedă ambele tipuri de centre, se consideră că ionii de carbeniu se formează atât prin mecanismul interacțiunii alchenelor cu centrele tip Brönsted cât și prin cea a alcanilor cu centrele Lewis.

3. Formarea intermediară a ionilor de carboniu. Acest mecanism este de dată mai recentă, el a fost propus în 1984 de Haag și Dessau [69]. Reacția ar avea loc prin intermediul ionilor de carboniu, care prin rupere ar da naștere la alcani inferiori și ioni de carbeniu. Drept alternativă, ionii de carboniu ar trece în ioni de carbeniu prin pierderea unei molecule de hidrogen. Mecanismul poate fi exemplificat prin reacțiile:



4. **Descompunere heterolitică.** Reacția este analogă celei de inițiere a reacțiilor de descompunere termică prin ruperea unei molecule în doi radicali. Deosebirea este că aici una din cele două fragmente ale moleculei păstrează doi electroni, astfel încât cele două fragmente poartă sarcini electrice de sens contrar:



Descompunerea heterolitică poate avea loc în procesele în fază lichidă; ea nu pare să aibă însă loc în cracarea catalitică unde carbocationul se formează în urma adsorbției pe centrul acid al catalizatorului.

V-3.2. Reacțiile carbocationilor

Ionii de carbeniu odată formați, sub formă adsorbită pe centrele active ale catalizatorului, pot provoca mai multe tipuri de reacții. O orientare privind direcția acestora o poate furniza cunoașterea căldurilor de formare a diferitelor tipuri de ioni.

În ceea ce privește datele disponibile privind aceste călduri trebuie făcută în primul rând observația că ele nu sunt rezultatul unor măsurători directe, ci al unor calcule și evaluări indirecte, efectuate în mod diferit de diverși autori. Astfel, Evans și Polanyi [70] au calculat căldura de adiție a protonului la o alchenă, Pritchard [71] a folosit energiile de ionizare și afinitățile electronului la carbonul legăturii C-H care urmează să fie ruptă, Magaril [73] potențialul de ionizare a radicalilor și afinitatea față de proton etc. Rezultatul reprezentat valorile uncorei sensibil diferite obținute de diverși autori - tabela V-3.

A doua observație este aceea că toate aceste valori au fost calculate pentru faza gazoasă și temperaturi ponderate, în timp ce energiile ionilor de carbeniu ce intervin în cracarea catalitică se referă la ioni adsorbiți pe centrele active ale catalizatorului și la temperaturi de ordinul a 500°C. Or, căldurile de adsorbție au valori destul de importante și diferă în funcție de ionul adsorbit și în primul rând de masa sa moleculară [18,73].

Cu toate aceste rezerve valorile căldurilor de formare a ionilor de carbeniu furnizează informații utile și uneori chiar determinante pentru decelarea direcțiilor în care au loc transformările chimice. Astfel, compararea căldurilor de formare a ionilor primari secundari și terțiarilor ale aceleiași

Tabela V-3
Căldurile relative ale reacțiilor de ionizare:
 $RH \longrightarrow R^+ + H^-$, față de formarea ionului CH_3^+

Tipul ionului format	Căldura de reacție (ΔH), în kJ/mol, dedusă pe baza datelor publicate de diverși autori			
	Evans, A.G. Polanyi M., [70]	Pritchard, H.O. [71]	Greensfelder, B.S. [72]	Franklin, J.L. Magaril, R.Z. [74] [73]
CH_3^+	0	0	0	0
$C_2H_5^+$	132	130	146	138
$C-C-C^+$	214	126	209	167
$C-C^+-C$	243	226	276	268
$C-C-C-C^+$	—	126	199	196
$C-C^+-C-C$	184	—	310	284
$C-C-C$	301	293	351	351
C				360




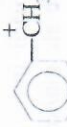
hidrocarburi, căldurile de adsorbție fiind în acest caz identice, furnizează informații cantitative privind stabilitatea relativă și direcția reacțiilor de izomerizare.

În scopul efectuării unor asemenea analize, în tabela V-4 sunt date căldurile de formare ale ionilor de carbeniu calculate de R.Z. Magaril [73]. Am selecționat aceste valori pe de-o parte pentru că ele sunt mai recente, pe de altă parte pentru că Magaril furnizează valori pentru un număr mult mai mare de ioni decât ceilalți autori, iar pentru a obține rezultate credibile este necesar să fie utilizate valori calculate pe baza unei metodologii identice.

Formarea carbocationilor constituie reacția de inițiere a succesiunii transformărilor ce urmează și care imprimă procesului caracterul unei descompuneri în lanț neramificat, analog descompunerii termice.

Reacțiile care urmează formării carbocationilor adsorbiți se referă la transformarea lor prin izomerizare de sarcină sau de schelet, prin interacțiuni cu molecule neadsorbite - transferul unui ion de hidură - și prin ruperea

Tabela V-4
Căldurile de formare a ionilor de carbeniu [73]

Ionul	Căldura de formare, kJ/mol	Ionul	Căldura de formare, kJ/mol
H ⁺	1537	C-C-C-C ⁺ -C	754
CH ₃ ⁺	1097	C-C-C ⁺ -C-C	762
C ₂ H ₅ ⁺	1185	C-C-C ⁺ -C	682
C ₂ H ₅ ⁺	955	C	854
C=C-C ⁺	930	C-C=C-C ⁺	854
C-C-C ⁺	917		854
C-C ⁺ -C	833		796
C-C-C-C ⁺	883		1202
C-C-C-C ⁺	812		925
C	846		
C-C-C ⁺	737		
C	800		
C-C ⁺ -C	708		
C ⁺ -C-C-C-C-C-C	699		
C-C ⁺ -C-C-C-C-C	695		
C-C-C-C ⁺ -C-C-C-C	812		
C			
C-C-C ⁺			
C			

legăturilor carbon-carbon. Combinarea ultimelor două reacții conferă procesului caracterul de descompunere în lanț. Carbocationii provoacă și reacții secundare cum sunt polimerizarea, ciclizarea etc. și care conduc final la formarea cocsului deșeurilor pe catalizator.

V.3.2.1. Izomerizarea de sarcină

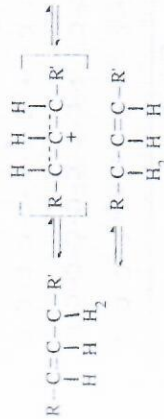
Izomerizarea de sarcină poate fi exemplificată prin reacția:



migrarea sarcinii fiind însoțită de migrarea în sens invers a unui atom de hidrogen.

Pentru motive energetice, această reacție are loc în direcția formării unui ion secundar dintr-unul primar sau/și prin transferul sarcinii electrice spre centrul moleculei. Datele din tabela V-5 referitoare la ionii propil, *n*-butil și cetil oferă datele energetice concrete care justifică această direcție de transformare.

Similară cu reacția de transfer de sarcină este cea de transferul dublei legături, fiind vorba și aici de migrarea unui atom de hidrogen [18,75]. Această reacție este explicată prin formarea unui compus intermediar discutat pe catalizator [76]:



Această ipoteză este confirmată indirect prin constatarea [77,78] migrării, în unele cazuri, a sarcinii electrice între carbonii 1 și 3:



V.3.2.2. Izomerizarea de schelet

Izomerizarea de schelet conduce la transformarea unui ion secundar în unul terțiar sau, la hidrocarburi cu cel puțin 6 atomi de carbon, la migrarea grupei metil de-a lungul lanțului principal.

Primul tip de izomerizare este cel care prezintă un interes practic; el este

justificat prin efectul energetic favorabil al unei asemenea restructurări a moleculei (vezi tabela V-5).

Tabela V-5

Căldurile de izomerizare și de ciclizare a ionilor de carbeniu

Reacția	Efectul termic, kJ/mol
<i>Izomerizare</i>	
$\overset{+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C} \rightarrow \overset{+}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}$	84
$\overset{+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \rightarrow \overset{+}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}$	71
$\overset{+}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}-\text{C} \rightarrow \overset{+}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}$	75
$\overset{+}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C} \rightarrow \overset{+}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}$	-8
$\overset{+}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}-\text{C} \rightarrow \overset{+}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}$	80
$\overset{+}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C} \rightarrow \overset{+}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}$	-130
$\overset{+}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \rightarrow \overset{+}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	92
$\overset{+}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \rightarrow \overset{+}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	9
$\overset{+}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \rightarrow \overset{+}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	4
<i>Ciclizare</i>	
$\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \rightarrow \overset{+}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	172

Din punctul de vedere al mecanismului de reacție, a fost propusă [79] formarea intermediară a ionilor ciclopropilici, ipoteză care a fost în general acceptată [18,73]. Izomerizarea ionului butil ar avea loc în acest caz conform mecanismului:



de fapt oricare din cele trei legături carbon-carbon ale ciclului se poate rupe dar numai una dintre ele conduce la formarea ionului izobutil.

Pentru ionul amil ar rezulta:



În acest caz două din cele trei ruperi posibile ale ciclului conduc la o structură *izo*, ceea ce constituie, în parte, explicația izomerizării mai ușoare a pentanului față de butan.

Deoarece, așa cum s-a arătat anterior, căldurile de adsorbție nu afectează decât în foarte mică măsură bilanțul energetic al izomerizării, efectul termic al izomerizării ionilor de carbeniu poate fi calculat pe baza căldurilor lor de formare, obținându-se rezultate corecte - tabela V-5.

V.3.2.3. Transferul unui ion de hidrură

Acest transfer poate fi ilustrat prin reacția:



care constă într-o substituție a ionului în urma interacțiunii ionului adsorbit pe centrul acid cu o moleculă din faza de vapori sau cu una adsorbită fizic.

Această reacție este deosebit de importantă, deoarece ea este responsabilă de caracterul de reacție în lanț al procesului de descompunere.

Transferul similar al unei grupări alchil, care ar putea fi exprimată prin reacția:



care ar fi fost constatată [80] pare mai puțin sigură; existența ei nu ar aduce modificări în mecanismul general al descompunerii.

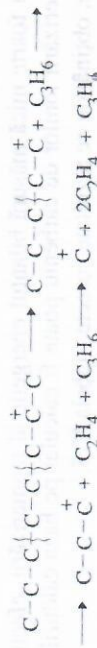
V.3.2.4. Ruperea legăturilor carbon-carbon

Similar descompunerii termice și pentru motive analoge, ionii de carbeniu suferă rupei în poziția β față de carbonul care poartă sarcina electrică.

Deosebirile în mecanismul descompunerii pe catalizatori acizi, față de descompunerea termică, sunt consecința deosebirilor între proprietățile energetice ale ionilor de carboniu, față de cele ale radicalilor.

Astfel, căldurile de formare mult mai mari a ionilor metil și etil față de ionii superiori, deosebire care este minimă la radicali (tabela II-3, vol I) conduc la viteze mult mai mici pentru ruperile în β care conduc la formarea ionilor de metil și de etil. De aici un raport mult mai mare $C_3 + C_4/C_1 + C_2$ în gazele crăcării catalitice, față de cel din crăcarea termică.

Pentru ilustrare se poate considera descompunerea ionului *sec*-octil:

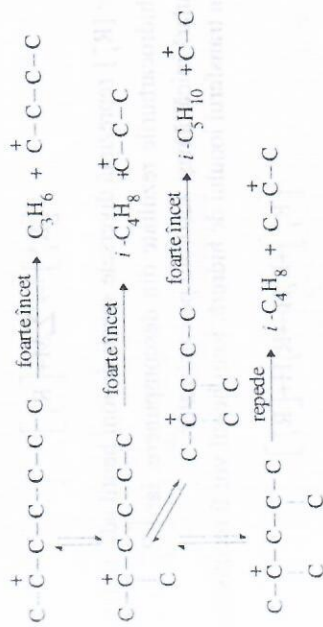


Cum, căldura de formare a ionului metil este cu 180 kJ/mol mai mare decât a ionului propil (tabela V-4), ultima rupere în β nu va avea loc sau va decurge cu o viteză foarte mică. În schimb, ionul propil va suferi o izomerizare de sarcină ceea ce va conduce la eliberarea unei energii de 84 kJ/mol (aceeași tabelă).

A doua deosebire față de comportarea radicalilor este consecința diferențelor foarte mari dintre căldurile de formare a ionilor primari, secundari și terțiar. Aceste diferențe, ținând seama de căldurile de adsorbție, sunt estimate la : 42 kJ/mol între ionul terțiar și secundar și la 105 kJ/mol între ionul secundar și primar [18].

Asemenea diferențe sunt minime la radicali. Astfel, pentru radicalii butil nu există diferență energetică între radicalul terțiar și secundar, și ea este de numai 5,4 kJ/mol în cazul radicalilor primar și secundar (tabela II-5, vol I).

Consecința este că ruperile în β care conduc la formarea ionilor primari vor avea loc cu viteze mici, mult mai mici decât cele de izomerizare de sarcină sau de schelet. În cazul moleculelor cu un număr mare de atomi de carbon, vor putea avea loc izomerizări repetate, ruperea care va avea loc dând naștere la un ion secundar. Cele expuse pot fi exemplificate prin următoarea schemă de reacție de izomerizare și de descompunere a unui ion heptil:



Această situație conduce la izomerizarea repetată a alcanilor înainte de a avea loc descompunerea lor, cu consecințe practice foarte importante: caracterul izoalecanic pronunțat al benzinelor, care le conferă o cifră octanică ridicată și preponderența structurilor *izo* în fracția butan-butenă.

În concluzie, reacțiile de descompunere a ionilor adsorbiți pe centrele active ale catalizatorului și interacțiunea acestora cu moleculele neadsorbite conduce la o succesiune în lanț a reacțiilor, conform următoarei scheme scrise pentru *n*-heptanal luat în considerare mai sus:

Inițierea lanțului pe centru Brönsted:



sau pe centrul Lewis:



Bineînțeles că, în afară de ionul menționat, vor lua naștere toți ceilalți ioni posibili, de predilecție secundari.

Propagarea lanțului prin reacții de izomerizare și descompunere în β .

Ionul 2-heptil astfel format va suferi reacțiile de izomerizare și de descompunere reprezentate prin schema dată mai sus pentru acest ion. Ionii 3- și 4-heptil formați prin reacția de inițiere vor suferi reacții analoge, cu formarea însă a altor specii finale.

Generalizând, se poate scrie:



în care: $[R_i^+]$ reprezintă diversele specii de ioni heptil adsorbiți pe catalizator, $\sum M$ - hidrocarburile rezultate din descompunere, iar $[R_j^+]$ - ionii de masă moleculară mică rămași adsorbiți pe catalizator.

Prin transferul ionului de hidură, ionii heptil vor fi reconstituiți:



în care: R_iH este molecula de *n*-heptan.

Reacțiile (a) și (b) se vor reproduce dând caracter de lanț procesului de descompunere.

Întreprerea lanțului în cazul crăcării catalitice are loc în urma blocării progresive a centrelor active, prin adsorbția puternică a unor ioni de masă moleculară mare, rezultați în general din reacții de polimerizare, ciclizare, dehidrogenare și condensare. Acești ioni nu sunt apti să accepte transferul ionului de hidură (reacția b) din cauza unor forțe prea puternice de atracție față de centrul activ și în consecință nu se desorb de pe suprafața catalizatorului.

*

O analiză mai amănunțită și mai aprofundată a mecanismului reacțiilor ce au loc în crăcarea catalitică a alcanilor, a fost efectuată recent de S.Tiong Sie [81]. În această analiză se ține seama concomitent de reacțiile de izomerizare prin intermediul ionilor de carboniu neclasi de structură ciclopropilică și de cele de rupere a moleculei. Formarea ionului ciclopropilic este considerată anterioară ruperii în β a moleculei. În fig. V-16 este dată comparația între mecanismul clasic și cel propus de S.Tiong Sie.

După cum rezultă din această schemă, mecanismul clasic conduce la formarea unei alchene și a unui *n*-alcan, fiind necesar ca explicarea formării

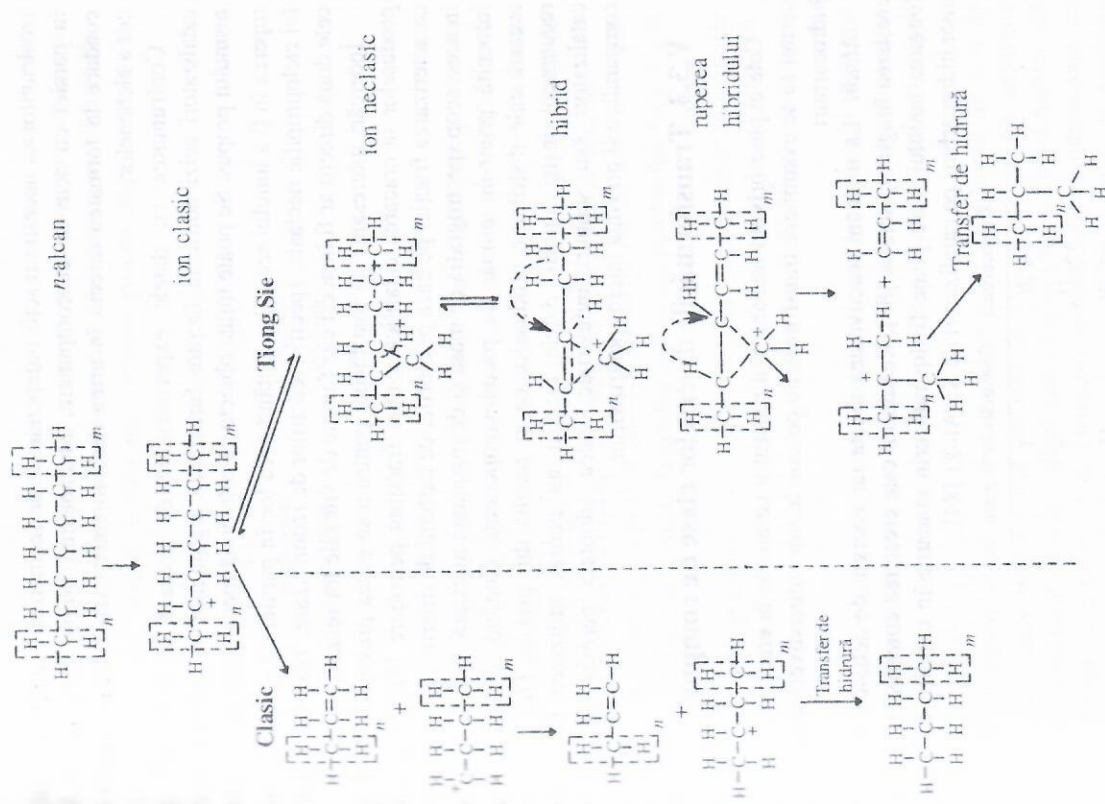


Figura V-16. Mecanismul crăcării catalitice a *n*-alcanilor : clasic și cel propus de S.Tiong Sie [81].

izoalcanilor să necesite reacții independente de izomerizare, care să decurgă în paralel cu cele de descompunere. Mecanismul propus de S.Trong Sie conduce la formarea directă în urma descompunerii izo-alcanilor odată cu cea a alchenelor.

Confruntarea cu datele experimentale de crăcare a *n*-alcanilor pe catalizatori acizi aduse în lucrare furnizează argumente în sprijinul mecanismului propus. Se poate totuși obiecta că cele două mecanisme nu se exclud, ruperea în β a ionului secundar putând avea loc în paralel cu formarea ionului ciclopropilic neclasic, specific reacțiilor de izomerizare. Transformarea în cele două direcții ar fi în acest caz funcție de vitezele lor relative.

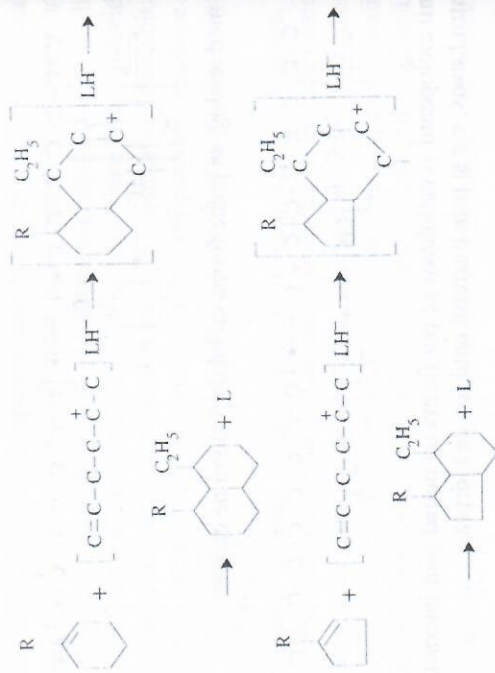
Încercări interesante au fost făcute pentru a se putea prevedea distribuția produselor la crăcarea catalitică a unei fracțiuni petroliere [82]. S-a căutat caracterizarea fracției pe baza proporției de carboni de diferite tipuri, folosind în acest scop spectrografia de masă și de rezonanță nucleară. Frația este apoi înlocuită printr-un număr de pseudocomponenți, căutând a se obține pe această cale distribuția produselor ce ar rezulta din proces. După cum se recunoșcut înșiși autorii, datele lucrării nu permit utilizarea lor pentru catalizatori sau scopuri industriale, calea adoptată permite însă studii comparative și prezintă interes pentru viitor.

V.3.3. Transformările diverselor clase de compuși

Cele expuse privind mecanismul reacțiilor ce au loc în crăcarea catalitică permit să se examineze transformările pe care le vor suferi diversele clase de hidrocarburi.

Alcani. La *n*-alcani reactivitatea crește iar energia de activare scade cu creșterea lungimii lanțului [83]. Rezultatul este creșterea conversiei odată cu lungirea lanțului, care poate fi ilustrată prin crăcarea în condiții identice a unor hidrocarburi pe catalizatori de Si-Al-Zr [84]:

Hidrocarbura	Conversia în % greut.
<i>n</i> -C ₃ H ₈	1
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	3
<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₄	18
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄	42



Asemenea reacții pot continua și conduce la formarea hidrocarburilor policiclice condensate. Bineînțeles că la asemenea reacții pot participa și hidrocarburile aromatice sau hidroaromatice.

Aromatizarea. Conform celor expuse în cap. V-1.6, dehidrogenarea ciclurilor de 6 atomi de carbon în hidrocarburi aromatice poate avea loc cu conversii mari în condițiile cracării catalitice. Combinată cu reacțiile redox anterior, ea poate conduce final la formarea de hidrocarburi aromatice policondensate.

Acest proces de aromatizare este favorizat de efectul catalitic al depunerilor de Ni, V și Fe formate pe suprafața catalizatorului și provenite din compușii organo-metalici respectivi conținuți în materia primă. Acest fenomen explică creșterea conversiei în cocs la otrăvirea catalizatorului cu metale.

Acceptând o asemenea succesiune de reacții rezultă în mod evident că în cocsul format se vor găsi nu numai hidrocarburi aromatice policiclice, în mare parte insolubile în solvenți, dar și compuși intermediari ai succesiunii de reacții. Cercetările efectuate asupra componentilor solubili în solvenți organici [101] vor contribui cu siguranță la elucidarea mai completă a căilor de formare a cocsului.

În cercetările aprofundate privind mecanismul formării cocsului trebuie avută în vedere posibilitatea formării în paralel, chiar pe catalizatori foarte

activi, a cocsului de origine termică, concluzie la care ajung unele cercetări recente [102].

V-4. Cinetica cracării catalitice

Analiza cineticii unui proces de cataliză eterogenă necesită examinarea prealabilă a fenomenelor de transfer de masă, care, în cazul catalizatorilor solizi, se referă la:

- difuzia reactanților prin stratul limită până la suprafața externă a particulelor de catalizator, însoțită de difuzia în sens invers a produselor de reacție, difuzia externă;
- difuzia prin porii catalizatorului până la centrele active ale acestuia - difuzia internă.

În cazul când viteza proceselor difuzionale este mai mică sau de același ordin de mărime cu viteza de reacție, ele vor influența cinetica globală a procesului, influența lor fiind însă diferită.

Difuzia externă este un proces premergător reacției. De aceea, în cazul când ea constituie procesul cel mai încet, ea va determina cinetica globală și va impune acesteia ecuațiile sale de viteză. Se zice că procesul are loc "în domeniul difuziei externe".

Difuzia internă prin porii catalizatorului decurge în paralel cu reacțiile chimice. Influența ei asupra vitezei de transformare a unei molecule depinde de drumul parcurs de aceasta prin pori înainte de a fi adsorbită pe un centru activ. Ea diminuează deci viteza reacțiilor și influențează cinetica acestora, fără a impune ecuații cinetice specifice..

Similar fenomenelor de difuzie au loc cele de transfer de căldură: extern prin stratul limită și intern prin masa particulei de catalizator. Influența lor asupra procesului global este cu atât mai mare cu cât valoarea căldurii de reacție este mai importantă.

Cracarea catalitică prezintă în plus unele particularități specifice. Astfel, reacțiile au loc în condițiile depunerii progresive a cocsului pe suprafața activă a catalizatorului, proces ce are loc suficient de intens pentru ca în formularea expresiilor cinetice să fie necesar să se țină seama de scăderea progresivă a activității catalizatorului.

Regenerarea prin arderea continuă a cocsului depus pe catalizator este un proces tot atât de important ca și cel de reacție, ceea ce impune examinarea

aprofundată a cineticii sale. Și aici apare specificul scăderii progresive a vitezei arderii cocsului pe măsură ce combustia pătrunde în interiorul porilor. În plus, resturile de cocs nearse diminuează activitatea catalizatorului și afectează deci reacția.

Cum, fenomenele difuzionale sunt similare pentru reacție și regenerare ele vor fi examinate în subcapitolele afectate acestor fenomene înainte de a se trece la examinarea cineticii reacțiilor de crăcare și a celei de ardere a cocsului.

V-4.1. Difuzia externă

Influența difuziei externe depinde în mod evident de grosimea stratului limită format în jurul particulelor de catalizator.

În cazul proceselor în strat staționar sau mobil, determinarea pe cale teoretică a grosimii acestuia întâmpină dificultăți majore, fiind necesar să se recurgă la ecuații empirice sau semiempirice, sau să se folosească unele metode experimentale.

Grosimea stratului limită este funcție de numărul Reynolds exprimat prin relația:

$$Re = \frac{v \cdot d}{\nu} \quad (V-1)$$

în care: v este viteza fluidului în m/s; d - dimensiunea caracteristică în m, iar ν - viscozitatea cinematică în m^2/s .

Determinarea experimentală a influenței eventuale a difuziei externe asupra vitezei globale de reacție se efectuează folosind reactoare în flux, care permit varierea în limite suficiente de largi a raportului H/D (înălțime/ diametru) al stratului de catalizator, păstrând constantă viteza de volum de alimentare. În aceste condiții modificarea lui H/D conduce la modificarea vitezei liniare a fluidului și implicit a numărului Reynolds și a grosimii stratului limită. În condiții când difuzia externă influențează viteza globală a procesului, viteze mai mari ale fluidului, deci rapoarte mai mari H/D , vor conduce la conversii mai mari - fig. V-19.

Trebuie menționat că difuzia externă modifică nu numai conversia, dar și ordinul de reacție și energia de activare. Dacă difuzia externă constituie etapa determinantă a vitezei procesului, ordinul de reacție va fi 1, iar energia de

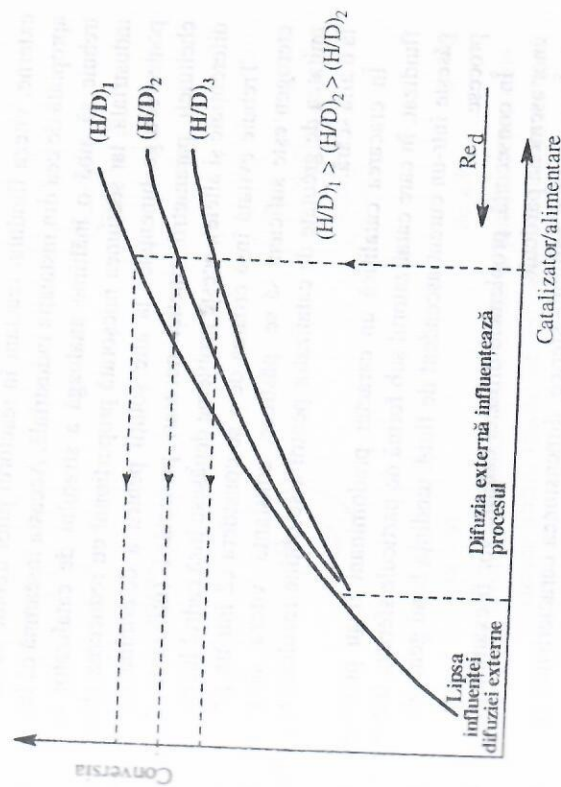


Figura V-19. Determinarea experimentală a influenței difuziei externe.

activare va lua valori specifice proceselor fizice, adică un ordin de mărime de câteva mii de calorii.

În cazul crăcii catalitice valoarea reală a energiei de activare a procesului catalitic poate fi mascată de energiile de activare mult mai mari ale procesului de crăcare termică care decurge în paralel la temperaturile crăcii catalitice. Determinarea energiei de activare nu poate deci constitui în acest caz un criteriu pentru determinarea domeniului în care are loc procesul.

Cele expuse conduc la consecințe deosebit de importante și cu un caracter general privind felul cum trebuie efectuată experimentarea pentru modelarea unui proces industrial. Cum, o astfel de experimentare se efectuează de regulă folosind aceeași materie primă și catalizator (cu aceeași dimensiune a particulelor pentru a se situa în condiții identice privind difuzia prin pori), rezultă că pentru a avea condiții identice în ceea ce privește influența difuziei

externe, viteza fluidului reactant în reactorul pilot trebuie să fie identică sau apropiată de cea din instalația industrială. Aceasta înseamnă că instalația pilot trebuie să aibă o înălțime analoagă a stratului de catalizator cu instalația industrială, iar secțiunea micșorată proporțional cu reducerea alimentării. Se poate recurge bineînțeles la alte soluții pentru a determina cu mai puțină cheltuieți parametrii cinetici necesari proiectării (utilizarea de reactoare diferențiale și altele), aceste probleme depășesc însă cadrul lucrării noastre.

Trebuie evitată însă eroarea de a se considera că într-un proces catalitic eterogen este suficient să se păstreze constantă viteza de alimentare pe unitatea de greutate de catalizator pentru a se obține rezultate reproductibile la o altă scară.

În crăcarea catalitică un caracter predominant îl au procesele în strat fluidizat, în care catalizatorul sub formă de particule sferice, independente se găsește într-un curent ascendent de fluid, tendința fiind generalizarea acestor procese.

În consecință, problemele difuziei externe vor fi examinate pentru cazul unor asemenea particule.

În cazul unei particule sferice, dimensiunea caracteristică ce intervine în relația (V-1) este diametrul particulei. La numere Reynolds foarte mici, domeniul Stokes, stratul limită, format în jurul particulei sferice, are o grosime practic uniformă. El se deformează la creșterea numărului Reynolds, ajungându-se la desprinderea sa în spațiul particulei când numărul Reynolds atinge o valoare de cca 30. Această desprindere ocupă progresiv o fracțiune din ce în ce mai mare din suprafața exterioră a particulei, unghiul față de punctul de incidență ajungând final la $Q_D=109,6$ și la $Re \geq 300$, moment în care pe $1/3$ din suprafața sferei stratul limită lipsește. Pe porțiunea pe care stratul limită este desprins se formează turbioane, care permit accesul direct al fluidului la suprafața exterioră a particulei.

Evoluția descrisă a stratului limită odată cu creșterea numărului Reynolds este reprezentată în fig. V-20.

Este evident că în această situație, în cazul unui catalizator poros desprinderea stratului limită va permite accesul direct al reactanților la o parte din suprafața externă, ceea ce va fi suficient pentru pătrunderea acestora, prin pori, în interiorul particulei de catalizator. Efectul de frânare a procesului de către difuzia externă, dacă o astfel de frânare există, se va

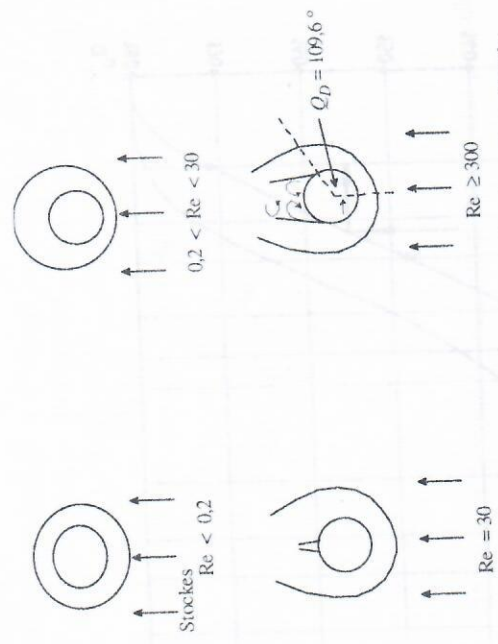


Figura V-20. Evoluția stratului limită format în jurul unei particule sferice libere, situate într-un curent ascendent de fluid.

diminua deci începând cu $Re=30$ și va deveni practic nulă când numărul Reynolds se va apropia de 300.

Având în vedere importanța cunoașterii variației unghiului de desprindere Q_D și a fracției de suprafață astfel eliberată - f_s , în funcție de numărul Reynolds, aceste variații sunt reprezentate în graficul din fig. V-21, folosind în întocmirea lui cercetările experimentale publicate [103-105].

De fapt, ceea ce în mod curent este denumit strat limită, nu este un strat staționar format în jurul particulei de catalizator. Este vorba de faptul că, din cauza forțelor tangențiale de frecare, viteza fluidului la suprafața particulei este nulă și crește progresiv cu distanța pentru a atinge la o distanță d viteza din spațiul liber dintre particule. Pentru secțiunea mediană a unei particule sferice, acest profil de viteze este reprezentat în fig. V-22.

Pentru simplificare, în tratarea difuziei externe acest profil de viteze este asimilat de multe ori cu o peliculă de fluid staționar. Din punct de vedere hidrodinamic grosimea unei astfel de pelicule poate fi considerată egală cu "grosimea de deplasare" - δ^* - definită prin egalitatea debitului de fluid care

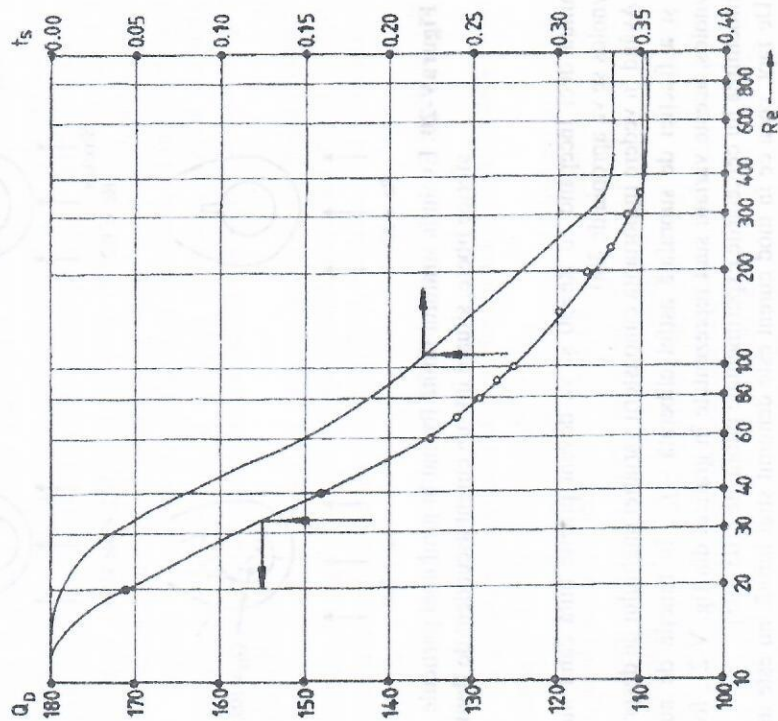


Figura V-21. Variația unghiului de desprindere Q_D și a fracției de suprafață liberă - f_s - funcție de numărul Reynolds.

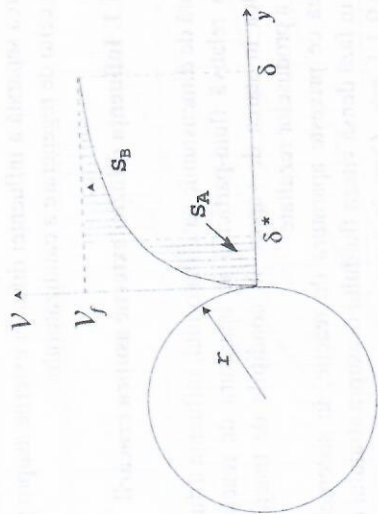


Figura V-22. Profilul de viteze în secțiunea mediană a unei particule sferice. Grosimea de deplasare δ^* și definierea ei grafică ($S_A = S_B$).

se scurge real în jurul particulei și cel care s-ar scurge cu viteza din flux în cazul existenței unui strat ipotetic staționar de grosimea δ^* - fig. V-22.

În anexa 1 sunt redată ecuațiile deduse de autor pentru determinarea grosimii de deplasare în secțiunea mediană și grosimea de deplasare medie formată în jurul unei granule sferice libere, în funcție de numărul Reynolds exprimat prin ecuația (V-1) [106].

Din cele expuse rezultă că pentru a se analiza influența difuziei externe asupra proceselor de reacție și de regenerare în crăcarea catalitică, este necesar să se cunoască domeniul Reynolds în care se desfășoară procesul, iar în acest scop, conform relației (V-1): vitezele fluidelor, viscozitățile lor și diametrul mediu al particulelor de catalizator.

Pentru procesele de crăcare catalitică fluid astăzi practic generalizate se folosesc aproape exclusiv catalizatori sintetici microsferici având caracteristicile [107]:

- diametrul $d_p = 55 \times 10^{-6} - 70 \times 10^{-6} \text{ m}$

- densitatea aparentă $\rho_a = 1120 - 1760 \text{ kg/m}^3$

V-5. Influența factorilor tehnologici

Factorii tehnologici ce influențează reacțiile de cracare catalitică pot fi grupați în modul următor:

- temperatura
- presiunea
- materia primă
- recircularea
- catalizatorul și cocsul remanent
- raportul de contactare.

În ceea ce privește viteza de volum, influența acesteia rezultă din cele expuse anterior în cap. V-4 consacrat cineticii crăcării catalitice.

V-5.1. Temperatura

În cracarea catalitică ca și în cazul altor procese, influența temperaturii asupra vitezei de reacție este exprimată prin relația lui Arhenius:

$$k = A e^{\frac{-E}{RT}} \quad (V-63)$$

Trebuie remarcat că, fiind vorba de un proces de cataliză eterogenă, energia de activare măsurată experimental (în condiții în care fenomenele de difuzie nu influențează viteza de reacție) este energia aparentă E^* , care include căldurile de adsorbție a reactanților și de desorbție a produselor. Legătura între energia aparentă de activare și energia de activare a reacției propriu-zise E este dată de relația :

$$E^* = E - \lambda_A + \lambda_B \quad (V-64)$$

în care: λ_A și λ_B sunt căldurile de adsorbție a reactanților, respectiv a produselor.

A doua remarcă se referă la deosebirile extrem de mari între energiile de activare calculate de diverși cercetători pe baza datelor experimentale și care variază între limitele 20-125 kJ/mol. Într-o lucrare a noastră anterioară [1] s-au dat exemple și s-au analizat cauzele acestor deosebiri.

Sunt două cauze principale care au condus la asemenea diferențe:

$n-C_6H_{14}$	153 kJ/mol
$n-C_7H_{16}$	123 kJ/mol
$n-C_8H_{18}$	104 kJ/mol

Pentru fracțiunile petroliere, atmosferice și de vid, majoritatea lucrărilor [4] propun valori cuprinse între 40000 și 60000 kJ/mol. Cercetările noastre privind cracarea catalitică a unui distilat de vid folosind un catalizator microsferic de echilibru clasic extras dintr-o instalație industrială au condus la valori de cea 60000-70000 kJ/mol [97]. S-a constatat concomitent că adausul de α -metil-naftalină nu modifică în mod sensibil valoarea energiei de activare.

Variația energiei aparente de activare cu masa moleculară dovedește o valoare mai mare a energiilor de activare corespunzătoare descompunerii benzinei în gaze față de cea a formării benzinei din materia primă [1,127].

Cum, formarea și descompunerea benzinei constituie două reacții succesive, rezultă că, similar cracării termice, creșterea temperaturii conduce la scăderea maximumului de benzină. Această concluzie dedusă teoretic [1] este confirmată experimental, între altele prin determinările efectuate într-o instalație pilot tip riser redată în fig. V-33 [169].

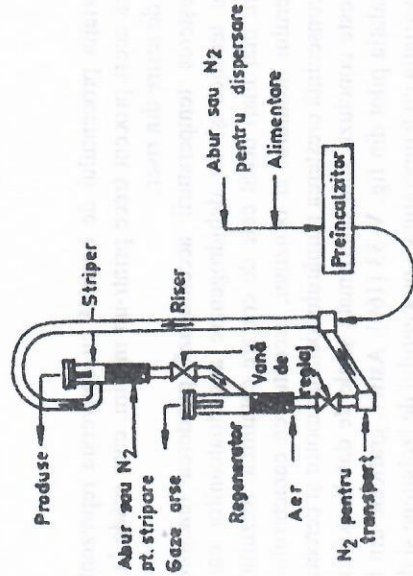


Figura V-33. Instalația pilot cu reactor riser [169]

- forma ecuației cinetice folosite pentru calculul constantelor de viteză la două temperaturi;
- influența fenomenelor de difuzie în condițiile în care au fost efectuate determinările.

Prima sursă de erori poate fi evitată înlocuind în ecuația lui Arrhenius scrisă sub forma:

$$\ln \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (V-65)$$

raportul constantelor de viteză, prin raportul duratei de reacție necesare pentru obținerea aceluiași conversii la cele două temperaturi (vezi vol. I p.148-149).

Într-adevăr, cum orice relație cinetică poate fi scrisă sub forma:

$$k = w \cdot f(x)$$

pentru două temperaturi și conversie x constantă, pe baza acestei relații, se poate scrie:

$$\frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = \left(\frac{w_{T_1}}{w_{T_2}} \right)_{x=const} \quad (V-66)$$

ceea ce permite înlocuirea în relația (V-65) a raportului constantelor de viteză cu raportul vitezelor de volum și eliminarea necesității cunoașterii formei ecuației vitezei de reacție.

Se pot astfel calcula energiile de activare ale formării depunerilor de cocs pe catalizator, pentru care lipsesc ecuații cinetice sigure.

În ceea ce privește influența fenomenelor de difuzie, singura soluție este utilizarea unor tehnici experimentale care elimină asemenea influențe, ceea ce s-a realizat în multe cercetări, mai ales în cercetări mai recente [154,156, 157,168]. Înainte de a prelua valorile obținute pentru energiile de activare, este necesar deci o analiză a tehnicii experimentale și de calcul folosite.

Analizând în acest spirit datele publicate, se pot trage concluzii privind valorile medii ale energiilor de activare medii, pentru că, așa cum este normal, ele variază în funcție de caracteristicile catalizatorului și ale materiei prime.

Pentru n -alcani inferiori, energiile de activare [83] arată scăderea energiei de activare cu masa moleculară:

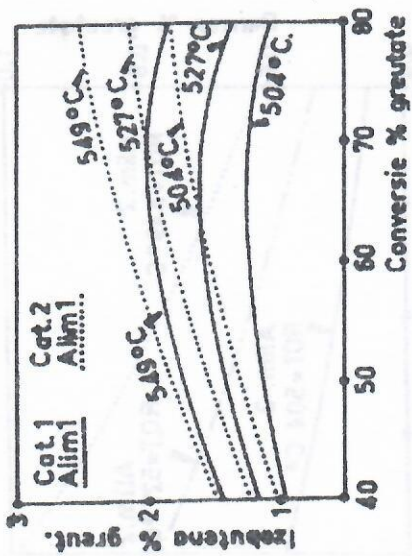


Figura V-35. Variația procentului de izobutene cu temperatura de ieșire din riser pentru doi catalizatori [169].

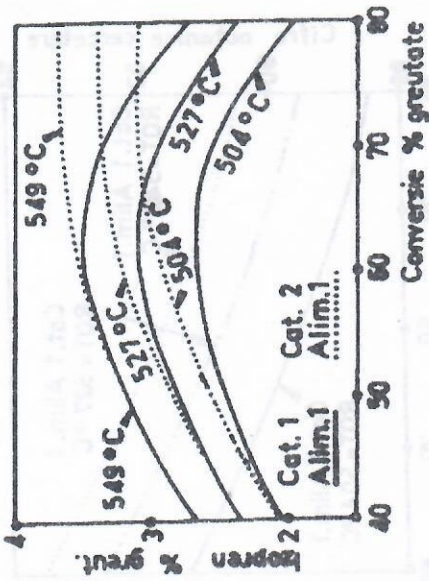


Figura V-36. Variația procentului de izopentene cu temperatura de ieșire din riser pentru doi catalizatori [169].

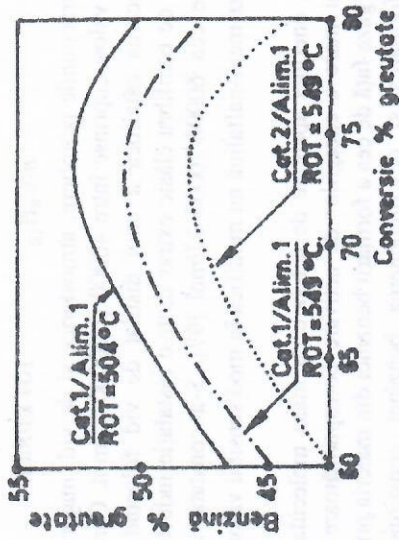


Figura V-34. Variația procentului de benzină cu conversia la două temperaturi și pentru doi catalizatori [169]. ROT-temperatura de ieșire din riser.

Variația procentului de benzină cu conversia reprezentată în fig. V-34 arată că acest procent trece printr-un maxim, care scade la creșterea temperaturii de ieșire din riser.

Creșterea temperaturii accentuează ponderea reacțiilor secundare de crăcare termică și de dehidrogenare a cicloalcanilor care au energii de activare mai mari decât cele de crăcare catalitică. Rezultatul este creșterea caracterului nesaturat al benzinei, accentuarea caracterului său aromatic și drept consecință creșterea numărului octanic motor și cercetare.

Aceste concluzii sunt confirmate și ele de datele experimentale obținute în instalația pilot din fig. V-33 [169]. Astfel, graficele din fig. V-35 și V-36 redau variația cu temperatura a procentului de izobutene și de izopentene, fig. V-37 producția de benzen, iar graficele din fig. V-38 și V-39 cifra octanică cercetare și motor a benzinei.

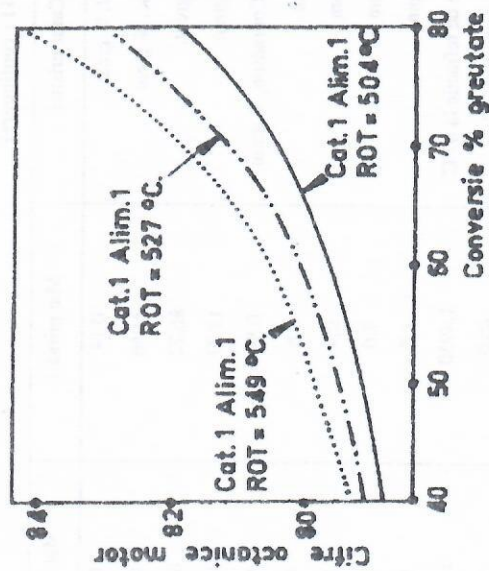


Figura V-39. Variația cifrei octanice motor cu conversia și temperatura de ieșire din riser [169].

Toate aceste grafice sunt construite pentru două materii prime și doi catalizatori de echilibru ale căror caracteristici principale sunt redată în tabelele V-11 și V-12.

Tabela V-11
Caracteristicile materiilor prime folosite în experimentele redată în fig. V-34+V-39 și V-44+V-45

Caracteristici	Mat. primă 1	Mat. primă 2
Densitate, 15°C	0.9188	0.9554
Distilație, D.1160, °C	278	286
	455	423
	565	504
S total, % greut.	0.55	0.29

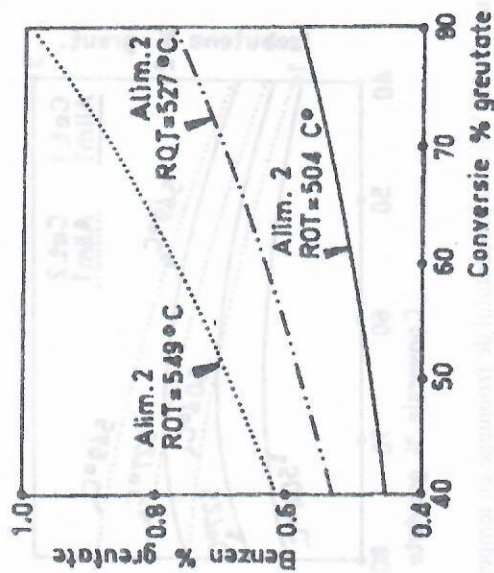


Figura V-37. Variația conversiei în benzen în funcție de temperatura de ieșire din riser (ROT) [169].

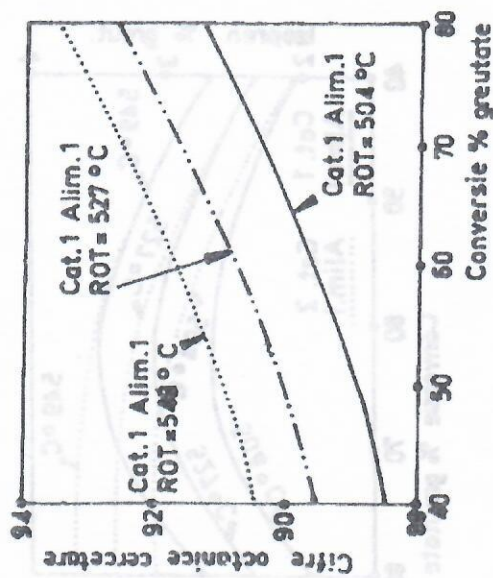


Figura V-38. Variația cifrei octanice cercetare cu conversia și temperatura de ieșire din riser [169].

Tabela V-12 (continuare)

Caracteristici	Catalizator 1	Catalizator 2
<i>Conținut de metale, ppm în greut.</i>		
Fier	3410	10800
Nichel	647	2220
Vanadiu	447	2045
Sodiu	2387	6100
Bismut	-	10
Antimoniu	-	< 10
<i>Microactivitate, MAT</i>	74	66

Datele privind energia de activare a formării cocsului practic lipsesc, ceea ce este explicabil prin absența unor ecuații cinetice privind formarea lui, care să prezinte suficientă siguranță.

Folosirea relațiilor (V-65) combinată cu (V-66), care elimină necesitatea cunoașterii formei ecuației cinetice, conduce la valori $E \approx 25.000$ kJ/mol [97], valoare care pare să scadă cu creșterea caracterului aromatic al materiei prime.

Valoarea mai mică a energiei de activare față de cea a descompunerii globale a materiei prime explică scăderea procentului de cocs odată cu creșterea temperaturii de reacție, în condițiile unei conversii totale constante - tabela V-13 [170].

Tabela V-13
Influența temperaturii asupra crăcării catalitice a unei motorine grele
($d=0,8822$) [170]

Caracteristici	Temperatura medie în reactor, °C	
	454	482
Viteza de volum, h ⁻¹	0,8	1,3
Conversia, % greut.	55,1	55,1
		55,1

Tabela V-11 (continuare)

Caracteristici	Mat. primă 1	Mat. primă 2
N total, % greut.	0,18	0,36
N bazic, % greut.	0,056	0,12
C, % greut.	86,72	87,72
H, % greut.	12,27	11,61
Cocs Conradson, % greut.	0,89	0,15
V, ppm	0,6	0,02
Ni, ppm	0,4	0,04
Fe, ppm	7,0	0,03
Va, ppm	1,8	0,50
Indice de refracție la 67°C	1,4950	1,5069
Punct de anilină, °C	80,0	60,0
Masa moleculară	371	322

Tabela V-12

Caracteristicile catalizatorilor de echilibru folosiți în experiențele redată în fig. V.34+V.39 și V.45+V.46

Caracteristici	Catalizator 1	Catalizator 2
<i>Suprafața specifică, m²/g</i>		
Zeolit	41,7	109,3
Matriță	109,1	46,4
<i>Conținut de pământuri rare, % greut</i>		
Ceriu	0,72	0,04
Lantan	1,07	0,17
Neodim	0,51	0,05
Prazeodim	0,16	0,03

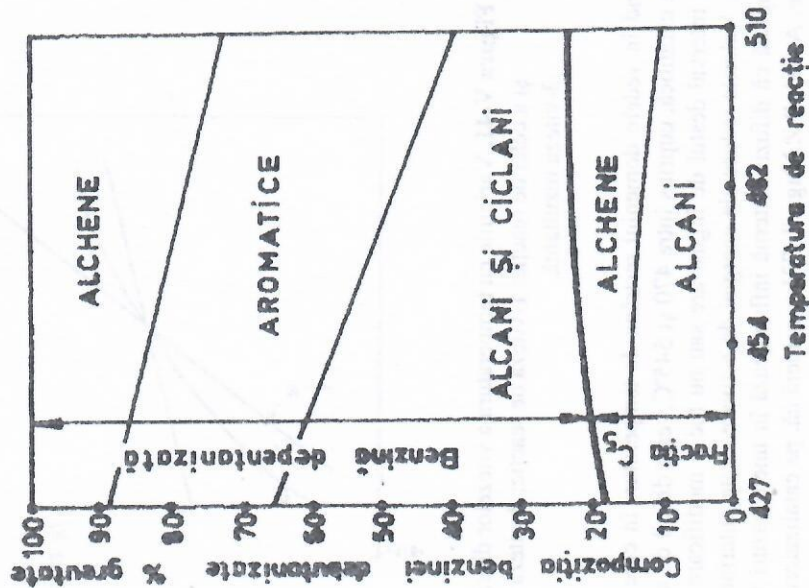


Figura V-40. Influența temperaturii asupra compoziției benzinei dehidrogenate și a fracției C₅ [171].

În urma influenței fenomenelor de difuzie, mai puțin influențate de temperatură decât cele de reacție, energia de activare se poate diminua cu temperatura (Fig. V-41).

Tabela V-13 (continuare)

Caracteristici	Temperatura medie în reactor, °C		
	454	482	510
<i>Randamente, % greut.</i>			
Hidrogen	0,04	0,05	0,06
Metan	0,71	0,85	1,29
Etenă	0,40	0,55	0,75
Etan	0,60	0,75	1,05
Propenă	2,40	3,35	4,40
Propan	2,10	2,15	2,15
Izobutan	5,10	4,20	3,35
<i>n</i> -Butenă	2,90	4,00	5,60
<i>n</i> -Butan	1,40	1,30	1,25
Benzină debutanizată	34,6	33,5	32,2
Motorină ușoară	15,8	13,8	12,4
Motorină grea	29,1	31,1	32,5
Cocs	4,85	4,20	3,70
<i>Caracteristicile benzinei:</i>			
Tensiunea de vapori, torr	374	379	384
Densitatea	0,7511	0,7579	0,7649
Cifra octanică F ₁ a benzinei cu tensiunea de vapori 517 torr	91,2	94,0	95,0
Idem, cu 0,8 ml/TEP	97,6	98,6	99,0

Datele din tabel, cu toate că se referă la un catalizator clasic, confirmă cele arătate anterior pentru un catalizator zeolitic: creșterea cifrei octanice, a caracterului nesaturat al gazelor și a caracterului aromatic al benzinei, ilustrat prin creșterea densității, odată cu creșterea temperaturii de reacție.

Variația caracteristicilor benzinei cu temperatura de reacție este redată în detaliu în fig. V-40 [171].

a energiei aparente de activare mai mari pentru descompunerea benzinei decât pentru formarea ei, și a unui coeficient de difuzie mai mare pentru moleculele de benzină decât a celor de materie primă. Drept urmare, în mod normal, frânarea prin difuzie va interveni la temperaturi mai mari pentru benzina formată în proces, decât pentru materia primă supusă crăcării catalitice. Influența difuziei externe va putea deci conduce la o scădere a maximumului de benzină.

Influența difuziei interne este similară celei a difuziei externe, cu deosebirea că ea este puternic influențată de structura și repartiția porilor și de dimensiunea moleculelor materiei prime. În plus, influența chiar foarte puternică a difuziei interne nu poate reduce valoarea energiei aparente de activare decât cel mult la jumătate din valoarea energiei de activare a reacției propriu-zise.

Deosebirile mari în structura catalizatorilor și diversitatea materiilor prime folosite în cracarea catalitică fac dificilă formularea unor concluzii general valabile privind influența difuziei interne asupra vitezei globale. Se poate totuși afirma că asemenea influențe sunt minime în cazul folosirii catalizatorilor microsferici și pot deveni importante pentru catalizatorii granulari folosiți în procesele cu strat mobil de catalizator.

V-5.2. Presiunea

În cracarea catalitică presiunea variază în limite foarte înguste, determinate de tipul instalației și de condițiile de circulație a catalizatorului. Ea nu constituie un factor tehnologic asupra căruia se poate acționa în alegerea regimului tehnologic a unei instalații date.

Totuși, cunoașterea influenței presiunii asupra reacțiilor de cracare catalitică prezintă o mare importanță. Ea contribuie la înțelegerea cauzelor care conduc la unele deosebiri de performanță a instalațiilor de tip diferit și permite ameliorări în perfecționarea concepției unei instalații de tip dat.

În analiza termodinamică a proceselor de cracare (Cap. V-1) s-a arătat cum presiunea favorizează reacțiile de polimerizare ce decurg în stratul adsorbit pe suprafața catalizatorului și conduc final la formarea cocsului.

Aceste concluzii teoretice sunt integral confirmate de datele experimentale, publicate [172] privind influența presiunii asupra performanțelor reactorului unei instalații pilot de cracare catalitică, redată în tabela V-14.

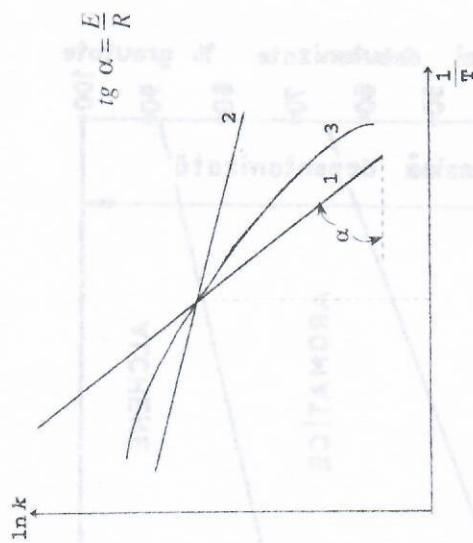


Figura V-41. Variațiile cu temperatura a vitezelor difuziei externe și a celei de reacție: **1**-viteza de reacție; **2**-viteza de difuzie; **3**-viteza rezultantă.

Având în vedere domeniul restrâns de temperaturi în care este realizată cracarea catalitică, cuprins între 470 și 545°C, este dificil de a verifica dacă în acest interval destul de îngust are sau nu loc o modificare a energiei de activare. Valorile reduse ale energiei de activare citate anterior [1] permit să se presupună că difuzia externă influențează în unele cazuri viteza crăcării catalitice. Astfel, R.Z. Magaril [73] consideră că, pe catalizatori sub formă de sfere cu diametrul de 3-5 mm folosiți în procesele cu strat mobil, trecerea în domeniul difuziei externe are loc la temperaturi de 480-510°C, iar pe catalizatori microsferici folosiți în procesele în strat fluidizat, la 540-560°C. Cum, aceste aprecieri se referă la catalizatori sintetici clasici cu 12-25% Al₂O₃, este de presupus că pentru catalizatorii zeolitici mai activi temperaturile de trecere în domeniul difuziei externe pot fi mai reduse.

Trebuie remarcat că temperatura de trecere de la etapa de reacție la cea de difuzie este diferită pentru reacția de descompunere a materiei prime în benzină și cea de descompunere a acesteia în gaze. Deosebirea este urmare

selectivă a uleiurilor și uleiurile dezasfaltate, uneori hidrotratate în prealabil.

Perfecționările aduse cracării catalitice au permis includerea în alimentare a unor proporții variabile de fracții reziduale, în general primare, cu condiția respectării unor limitări privind cocsul Conradson și conținutul de metale sau chiar cracarea directă a păcurei primare (vezi subcapitolul VI-13).

Recircularea motorinelor, mai ales a celor grele, afectează sensibil rezultatele procesului, datorită caracterului lor aromatic. Cum recircularea constituie un factor tehnologic independent, ea este examinată separat în subcapitolul următor.

În mod curent, pentru estimarea performanțelor cracării catalitice, se folosește factorul de caracterizare al materiei prime propus de Watson și Nelson [173], care, exprimat în unități metrice [174] este dat de expresia:

$$K = \frac{1,216\sqrt[3]{T}}{d} \quad (V-67)$$

în care: T este temperatura medie molară de fierbere în K , iar d - densitatea la $15,56^\circ C$ față de apă la $15,56^\circ C$.

Datele din tabela V-15 redau legătura între factorul de caracterizare și randamentele în benzină și în cocs pentru fracții obținute din distilarea țiteiului și pentru motorinele de recirculare [175].

Tabela V-15

Efectul factorului de caracterizare asupra randamentelor la o conversie constantă de 60% [175]

Factorul de caracterizare	Fracții primare		Fracții recirculate	
	% vol. benzină	% greut. cocs	% vol. benzină	% greut. cocs
11,0	—	—	(35,0)	—
11,2	(49,5)	(12,5)	37,0	(11,5)
11,4	47,0	9,1	39,0	9,0
11,6	45,0	7,1	40,0	7,2
11,8	43,0	5,3	41,09	6,0
12,0	41,5	4,0	(41,5)	(5,3)
12,2	(40,0)	(3,0)	—	—

Notă. Cifrele din paranteză reprezintă estimatii, instalația neputând lucra în aceste condiții.

Tabela V-14

Influența presiunii asupra performanțelor unui reactor pilot de cracare catalitică, în condiții echivalente de lucru [172]

	Presiunea parțială a hidrocarburilor, barr	
	0,69	1,72
Conversia globală în % vol.	69,30	70,40
Benzină, în % vol.	53,10	52,60
Cocs, în % greut.	7,40	9,60
Randament relativ în butilene	1,00	0,86
		2,76
		75,70
		51,20
		12,40
		0,72

Din tabelă rezultă în mod evident creșterea procentului de cocs rezultat odată cu creșterea presiunii în reactor. În ceea ce privește randamentul și calitatea altor produse obținute, efectul presiunii nu prezintă influențe semnificative, cu excepția scăderii caracterului nesaturat al produselor ilustrat în tabel prin randamentul relativ în butilene.

Cum, în instalațiile industriale presiunile în reactor și regenerator sunt interdependente, o creștere a presiunii în reactor conduce la o creștere a acesteia în regenerator și de aici a vitezei de ardere a cocsului. Rezultă o diminuare a cocsului remanent și o creștere a activității medii a catalizatorului. Pentru acest motiv creșterea presiunii în sistemele industriale trebuie analizată ținând seama de modificările de performanțe pe care ea le va produce în ambele aparate.

V-5.3. Materia primă

Baza alimentării instalațiilor de cracare catalitică o constituie fracția largă obținută prin distilarea în vid a țiteiului, mai rar cu un adaus de motorină primară.

Se include de regulă în alimentare produsul de la fundul coloanei de fracționare a instalației de cracare catalitică, cu scopul recuperării pe această cale a catalizatorului antrenat. Acest produs are în general un inițial de distilare în jur de $420-450^\circ C$.

Sunt incluse în alimentare motorinele provenite din procesele de cracare termică, reducere de viscozitate și cocsare, extracțele de la solvențarea

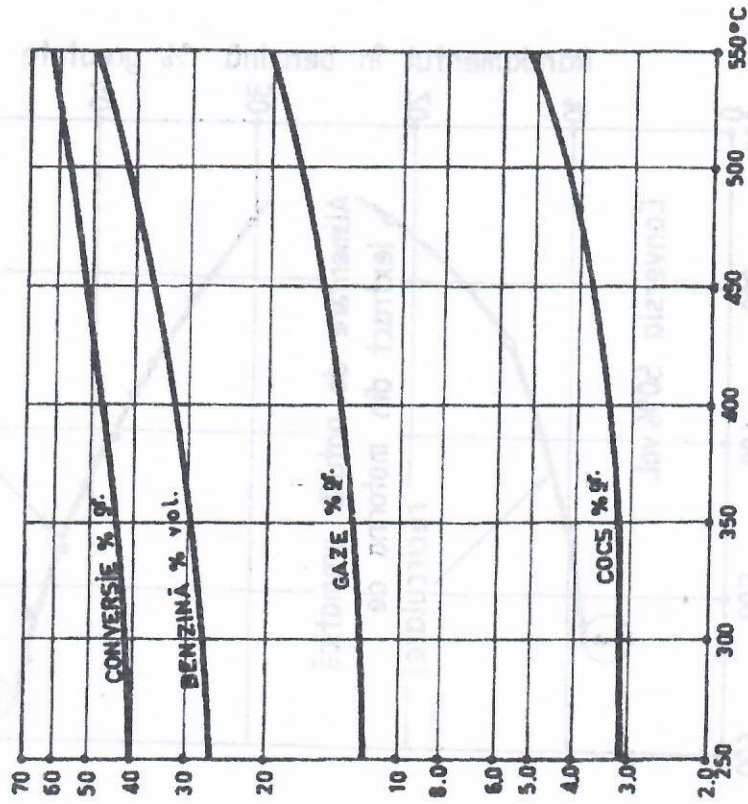


Figura V-42. Efectul temperaturii medii de fierbere a materiei prime asupra randamentului în produse. Cracare în condiții constante la 482°C [176]

Tabela V-16

Efectul factorului de caracterizare asupra conversiei și a randamentului de benzină, la un procent constant de 5,3% cocs [175]

Factorul de caracterizare	Fractii primare		Fractii recirculate	
	Conversie, %	Benzină, % vol.	Conversii, %	Benzină, % vol.
11,0	-	-	30,0	20,0
11,2	50,0	39,0	39,0	26,5
11,4	52,0	40,0	45,0	31,5
11,6	56,0	41,5	51,0	35,5
11,8	60,0	43,5	57,0	39,0
12,0	(70,0)	(52,0)	60,0	41,0
12,2	-	(66,0)	-	-

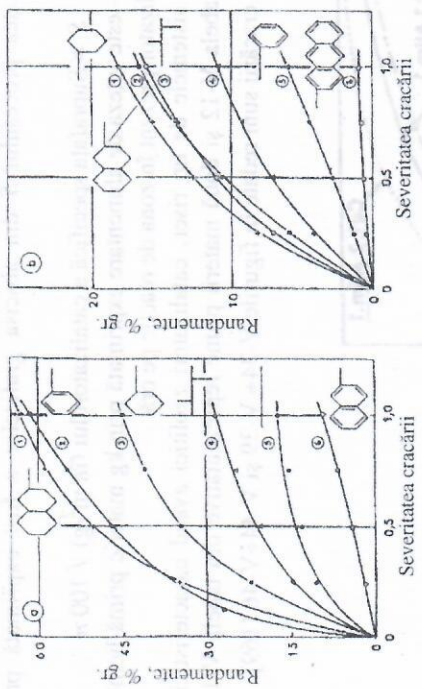
Notă. Datele din paranteze corespund unor estimări.

Cum instalațiile sunt în general obligate să lucreze la un regim care să conducă la o conversie în cocs constantă, datele din tabela V-16 furnizează corelații între factorul de caracterizare, conversie și randamentul în benzină la o conversie constantă de 5,3% în cocs [175].

Influența limitelor de distilare ale materiei prime asupra randamentului în produse este ilustrată în fig. V-42 [176]. Din această figură rezultă o creștere a conversiei și a randamentelor pentru toate produsele rezultate odată cu creșterea temperaturii medii de fierbere a materiei prime. Totuși, pentru randamentul în benzină această creștere este cu atât mai sensibilă cu cât caracterul ei este mai alcanic și poate prezenta o variație inversă pentru materii prime puternic aromatice - fig. V-43 [177].

Datele din tabelele V-15 și V-16 și din fig. V-42 și V-43 corespund unui catalizator convențional și fluidizării în fază densă.

Conversia diferitelor clase de hidrocarburi în funcție de severitatea procesului este dată în graficele din fig. V-44a-c [177]. Aceste rezultate au fost obținute într-o instalație pilot folosind un catalizator convențional, temperatura de reacție de 482°C și o materie primă cu 50% vol. distilat la 371°C.



b). Răndamentul în fracția C4

- 1. Monocicloalcani ; 2. Policicloalcani;
- 3. Izoalcani ; 4. Alcani normali;
- 5. Monocicloaromatice;
- 6. Policicloaromatice .

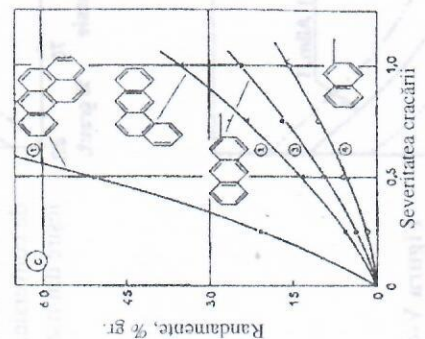


Figura V-44. Influența naturii chimice a alimentării asupra performanțelor reactorului [177].

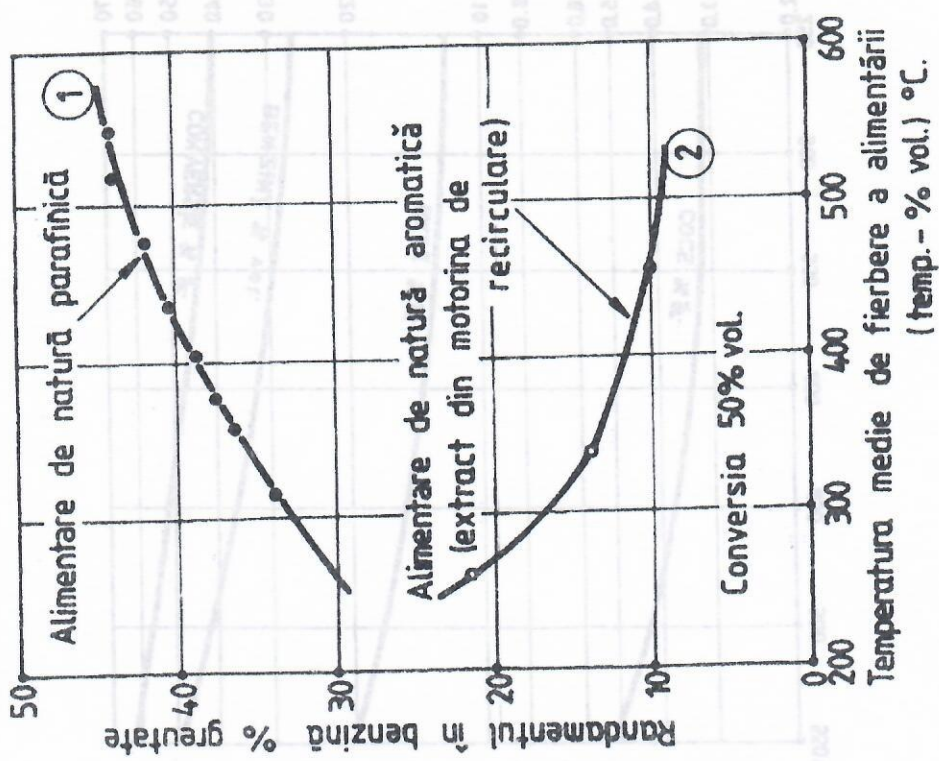


Figura V-43. Influența temperaturii medii de fierbere a materiei prime asupra răndamentului în benzină [177].

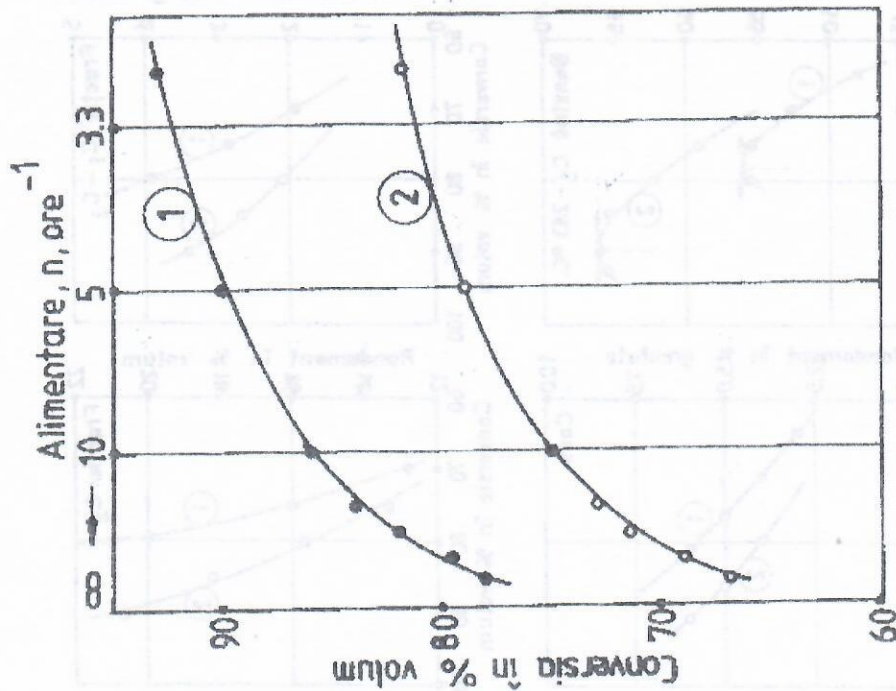


Figura V-49. Influența naturii catalizatorului asupra conversiei la diverse viteze de alimentare [188]:
 1 - catalizator amorf; 2 - catalizator zeolitic.

În cazul catalizatorilor zeolitici de mare activitate, maximul de benzină se situează la conversii globale mai mari decât în cazul catalizatorilor clasici, efect explicat prin creșterea vitezei reacțiilor de crăcare a materiei prime, fiind afectată mult mai puțin viteza de crăcare a benzinei. În aceste condiții recircularea devine mai puțin interesantă și este sau complet eliminată sau redusă la cel mult 15% din alimentarea proaspătă.

V-5.5. Catalizatorul

Problemele privind structura, mecanismul acțiunii precum și perfecționarea continuă a catalizatorilor de crăcare catalitică au fost expuse în Cap. V-2.

În completare, în acest subcapitol vor fi expuse:

- performanțele comparative ale catalizatorilor în condițiile de utilizare;
- influența cocsului remanent asupra performanțelor;
- efectele de îmbătrânire a catalizatorului în exploatare și menținerea activității de echilibru;
- metodele de testare a catalizatorului.

V-5.5.1. Performanțe comparative

Performanțe comparative între catalizatorii amorf și zeolitici sunt prezentate în fig. V-49 și V-50 [188].

Aceste rezultate au fost obținute într-o instalație pilot în strat fluidizat folosind: 1 - un catalizator amorf cu $28,1 \text{ Al}_2\text{O}_3$, suprafața specifică $119 \text{ m}^2/\text{g}$, volumul porilor $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$ și 2 - catalizatorul zeolitic Davison XZ-25 având $28,2 \text{ Al}_2\text{O}_3$, suprafața specifică $105 \text{ m}^2/\text{g}$, volumul porilor $0,28 \text{ cm}^3/\text{g}$. A fost crăcată o motorină cu $d = 0,857$, K (factor de caracterizare) = $12,9$, S (% greut. sulf) = $0,19$ și limite de distilare $375-611^\circ\text{C}$, fără recirculare la temperatura de 510°C la un raport de circulație catalizator/alimentare = 7 .

Efectul conținutului de zeolit în catalizator asupra randamentelor în produse și a cifrei octanice la o conversie constantă de 70% este redată în fig. V-51 [189]. S-a utilizat în aceste experimentări o motorină din Texasul de Vest și un catalizator REY pretrat timp de 12 ore la 827°C cu aer + 20% abur. Condițiile de experimentare au fost: $t = 493^\circ\text{C}$, raportul catalizator/alimentare = 5 , conversie constantă de 70% .

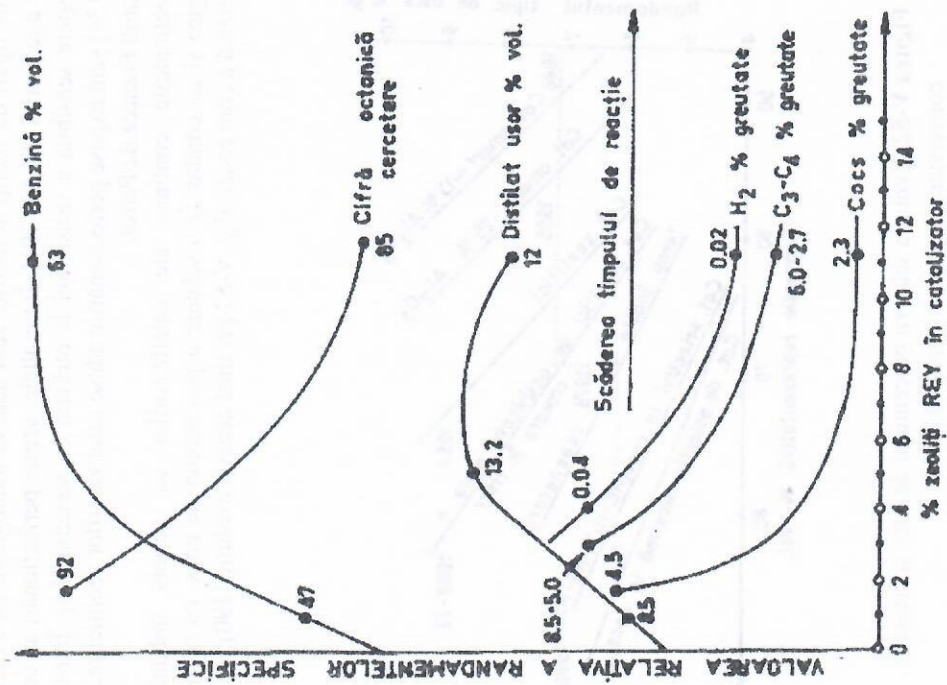


Figura V-51. Influența conținutului de zeolit în catalizator asupra randamentului în produse [189].

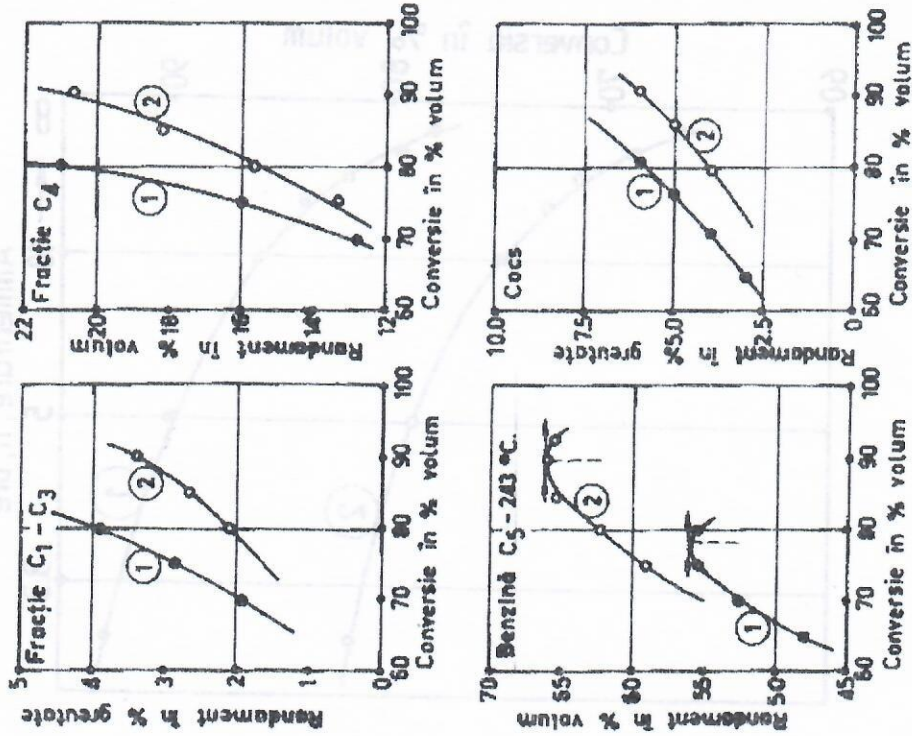


Figura V-50. Influența naturii catalizatorului asupra randamentelor în produse [188]:

1 - catalizator amorf ; 2 - catalizator zeolitic.

V-5.5.2. Cocsul remanent

Procentul de cocs remanent rămas pe catalizator după regenerare influențează sensibil conversia, influență ilustrată prin graficul din fig. V-53 [194]. Graficul a fost construit pe baza rezultatelor obținute într-o instalație pilot în strat fluidizat Davison, folosind o motorină din Texasul de Vest având $d = 0,893$, limitele de distilare 354-502°C, factorul de caracterizare 12,1 și conținutul de sulf 0,30%. Catalizatorul AGZ-50 Davison a fost pretrat timp de 12 ore cu 20% abur diluat cu aer la 826°C, după care el avea o suprafață specifică de 120 m²/g și un volum al porilor de 0,32 cm³/g.

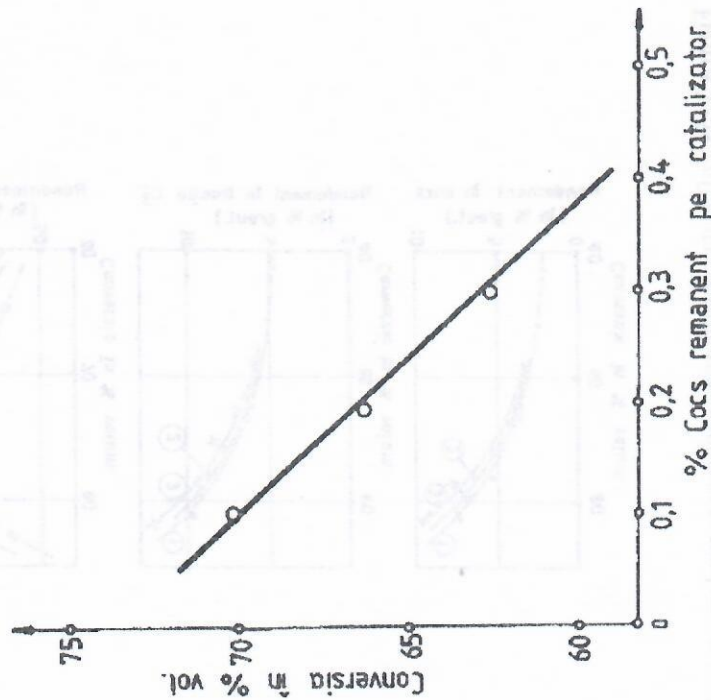


Figura V-53. Scăderea conversiei în urma creșterii cocsului remanent.

Informații mai amănunțite privind performanțele catalizatorilor fabricați cu diferite tipuri de zeoliți și matrițe sunt date în monografia lui J.Scherzer [6] și în alte lucrări [64,190,191]. Între altele, aceste perfecționări au condus la o creștere sensibilă a rezistenței la otrăvire cu vanadiu [64]. Într-o altă lucrare [34] sunt expuse perfecționările aduse catalizatorilor zeolitici realizați de Institutul Francez de Petrol.

Perfecționările continue ale catalizatorilor au permis îmbunătățiri tehnologice și au condus la o scădere a procentului de cocs, cu o creștere concomitentă a conversiei. Fig. V-52 prezintă această evoluție [190].

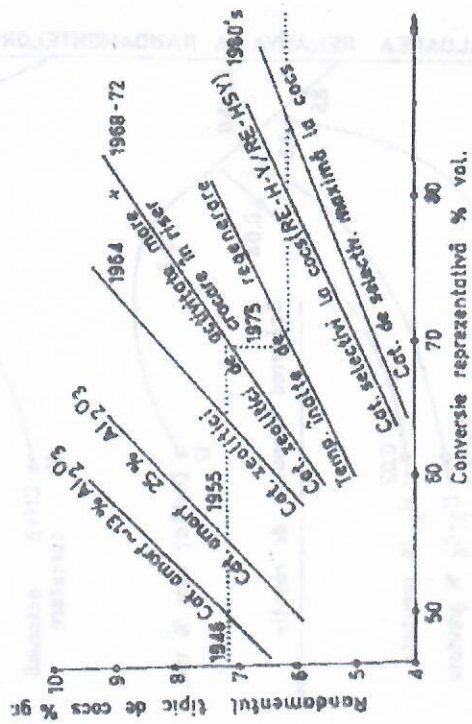


Figura V-52. Evoluția scăderii procentului de cocs și creșterii conversiei în cracarea catalitică [190].

Natura și structura catalizatorului influențează de asemenea numărul octanic cercetare (RON) și motor (MON) al benzinei [192,193], variațiile se limitează însă la 2-3 unități octanice.

O cantitate mai mare de cocs care se obține pentru catalizator cu un cocs remanent mai ridicat s-ar datorata acțiunii catalitice a acestuia, care ar orienta reacțiile spre descompuneri mai avansate în cocs și gaze [195,196].

V-5.5.3. Îmbătrânirea; activitatea de echilibru

În cursul exploatarei, catalizatorii de cracare catalitică sunt supuși unui fenomen de îmbătrânire, cauzat în principal de:

- influența repetată a vaporilor de apă la temperaturi ridicate, care are loc la fiecare ciclu de regenerare;

- depunerea metalelor grele, în special Ni și V, pe suprafața catalizatorului. Acestor efecte principale li se poate adăuga acțiunea sodiului, care poate fi prezent în mod accidental în materia primă sau în picăturile de apă antrenate de vapori.

Îmbătrânirea hidrottermală - termen care definește acțiunea combinată a vaporilor de apă și a temperaturilor ridicate este de natură texturală pentru matrice și de natură structurală pentru zeolit [197]. Ea se manifestă cel mai puternic în primele cicluri de contact cu catalizatorul și este cu atât mai intensă cu cât temperatura este mai ridicată.

Efectul asupra matricei se manifestă prin diminuarea suprafeței specifice și a activității catalitice ale centrelor active ale acesteia. Concomitent porozitatea poate fi afectată diminuându-se accesibilitatea reactanților spre cristalele de zeolit situate în interior.

Efectul asupra zeolitului se manifestă în special prin înlocuirea atomilor de aluminiu tetraedric situați pe pereții celulelor de zeolit cu atomii de siliciu, provenind probabil din structurile amorfe. Rezultă o creștere a raportului Si/Al al structurilor accesibile pentru reactanți și de aici o scădere a activității catalitice.

Aceste modificări conduc la formarea unor structuri mai stabile din punct de vedere hidrotermal. La temperaturi de peste 850°C zeolitul este complet distrus.

Zeolitul și matricea prezintă viteze diferite de îmbătrânire, de aceea reprezentarea îmbătrânirii catalizatorului prin ecuații de tip Arrhenius conduce la următoarea ecuație globală:

$$k = A_m e^{-E_M/RT} + A_z e^{-E_z/RT} \quad (V-71)$$

în care: k - constanta vitezei de dezactivare exprimată în general în zile⁻¹, E_M

Influența cocsului remanent asupra randamentelor în produse la diferite valori ale conversiei este redată în fig. V-54 [195]. Din grafic rezultă că influența negativă a cocsului remanent se accentuează cu creșterea conversiei.

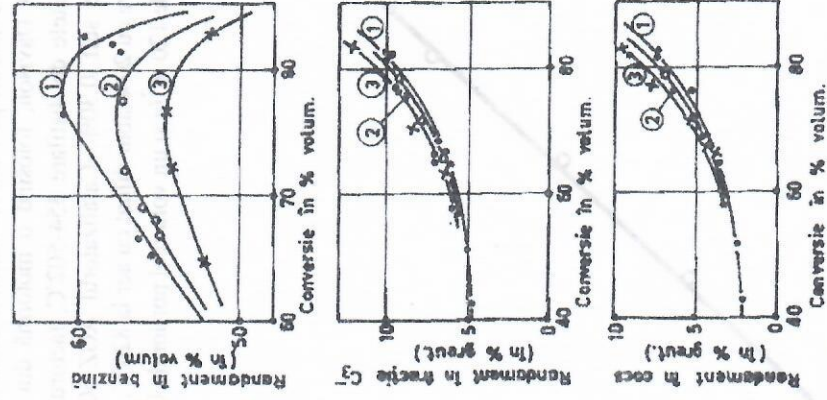


Figura V-54. Influența cocsului remanent asupra randamentului în produse [195]. Conținutul de cocs în catalizatorul regenerat: 1- 0,1% greut.; 2- 0,2% greut.; 3- 0,4% greut.

de Na₂O în catalizator. Figura V-56 ilustrează aceste influențe: catalizatorul REY conține zeolit Y și metale rare, pe când HY nu le conține. Comportare și mai bună din punctul de vedere al stabilității hidrottermale îl au catalizatorii ultrastabili promotați cu metale rare USY [197, 201].

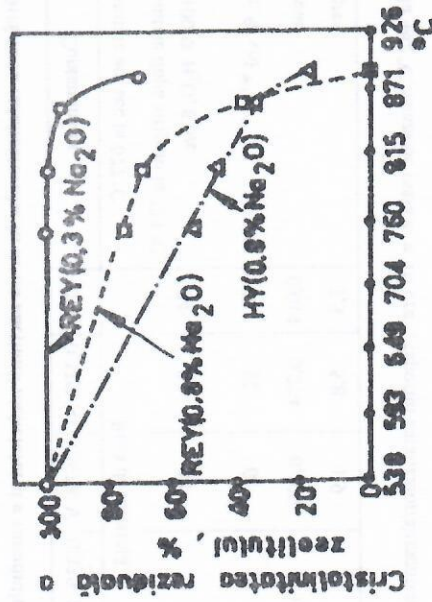


Figura V-56. Stabilitatea hidrottermală comparativă a unor catalizatori (REY conține metale rare).

Îmbătrânirea datorită metalelor. Vanadiul și nichelul sunt metalele cu acțiunea de otrăvire cea mai puternică.

Acțiunea nichelului este mai simplă, ea constă în formarea pe suprafața catalizatorului a centrelor metalice catalitice active în reacțiile de dehidrogenare. Drept urmare, otrăvirea cu nichel conduce la o creștere a proporției de hidrogen în gaze și de coac depus pe suprafața catalizatorului și ca urmare la o scădere a activității. Datele din tabela V-21 ilustrează aceste efecte ale otrăvirii cu nichel și, în paralel, efectele cu totul diferite ale degradării catalizatorului prin acțiunea vanadiului [202].

Alte metale, cum este fierul au, mai ales în prezența sulfului, acțiuni similare cu cele ale nichelului. Aceste acțiuni fiind mult mai slabe, ele sunt în general neglijate în evaluarea fenomenului de îmbătrânire.

În timp ce îmbătrânirea datorită nichelului nu modifică structura cristalină

și E_z - energiile de activare pentru deactivarea matriței, respectiv a zeolitului iar A_m și A_z - factorii preexponențiali respectivi.

Conform cercărilor lui Chester și Stover [198], $E_z > E_M$, la temperaturi mai ponderate fiind determinantă viteza de deactivare a matriței, iar la temperaturi mai înalte cea a zeolitului. Cele două viteze sunt egale la aproximativ 780°C. În fig. V-55 este reprezentată variația constantei vitezei de deactivare cu temperatura.

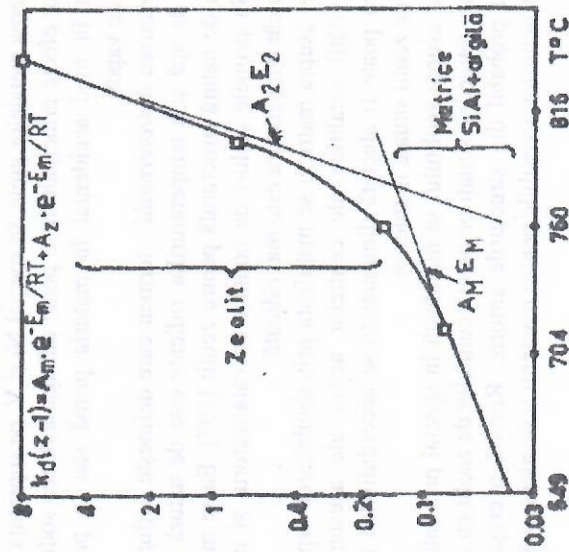


Figura V-55. Variația constantei vitezei de deactivare hidrottermală cu temperatura [198]; durata de tratare cu abur 12 ore.

Prezența pământurilor rare frânează extracția atomilor de aluminiu de pe pereții celulelor de zeolit, mărind stabilitatea hidrottermală a catalizatorului [199-201]. Un efect invers, acela de micșorare a stabilității, îl are conținutul

Efectele îmbătrânirii în urma acțiunii vanadiului și a nichelului asupra unor catalizatori industriali au făcut obiectul unor studii experimentale care au permis determinarea efectului de îmbătrânire asupra constantelor cinetice. În prelucrarea rezultatelor experimentale s-au folosit atât modelul cu 3 componente din schema (a), pag. 101 cât și cel cu 5 componente din fig. V-28, obținându-se constantele cinetice pentru catalizatorii impregnați cu Ni și V comparativ cu cele corespunzătoare catalizatorului proaspăt [207].

O altă cercetare analizează efectul îmbătrânirii în urma acțiunii nichelului și a vanadiului, în paralel cu acțiunea protectoroare exercitată de stibiu. Trecerea cinetică utilizează modelul cu 4 componente, în care gazele și cocsul formează componente aparte. Și în această lucrare sunt obținute efectele îmbătrânirii asupra valorilor constantelor cinetice [208].

Ambele lucrări citate prezintă un mare interes pentru examinarea mai aprofundată a fenomenului de îmbătrânire.

Este de remarcat rezerva cu care pot fi extrapolate rezultatele obținute în laborator prin otrăvirea catalizatorului în general cu naftenați de Ni și V, la rezultatele otrăvirii în instalațiile industriale cu compuși organometalici de natura porfirinelor. De altfel, au fost semnalate deosebiri între efectele celor două tipuri de otrăviri [209].

Activitatea de echilibru. În analiza măsurilor ce conduc la diminuarea efectelor îmbătrânirii trebuie ținut seama de faptul că, în instalațiile industriale, activitatea catalizatorului este menținută la un anumit nivel prin adaosul de catalizator proaspăt, nivel denumit "activitate de echilibru".

Adaosul de catalizator variază în general în limitele 0,4-0,57 kg/m³ pentru crăcarea catalitică a motorinelor și a distilatelor de vid și 1,0-1,2 kg/m³ pentru crăcarea reziduurilor.

Corelarea dintre conținutul de metale al materiei prime, cantitatea de catalizator adăugată și conținutul de metale al catalizatorului de echilibru este dată în graficul din fig. V-57 [210].

Din acest grafic rezultă că decizia în ceea ce privește cantitatea de catalizator proaspăt adăugat față de o materie primă dată depinde de conținutul în metale al acesteia și de toleranța față de metale a catalizatorului de echilibru.

În ceea ce privește diminuarea îmbătrânirii hidrotermale, ea poate fi obținută prin: diminuarea conținutului în sodiu al zeolitului, introducerea în structură a pământurilor rare și folosirea catalizatorilor de înaltă stabilitate de tip USY.

a zeolitului și nu diminuează conversia, îmbătrânirea produsă de vanadiu afectează foarte puternic cristalinitatea și diminuează sensibil conversia - Tabela V-21.

Tabela V-21
Îmbătrânirea catalizatorului în urma acțiunii nichelului și a vanadiului [202]

Contaminanți	0%	0,33% Ni	0,67% V	0,33% Ni+0,67% V
% cristalinitate aer sec la 677 °C	Bază de referință			
% cristalinitate după stripare la 723 °C, 2 bar cu 100 % H ₂ O, 8 ore	84	84	38	38
Conversie, % vol *)	80	82	61	61
H ₂ , % greut	0,014	0,274	0,109	0,244
Cocs, % greut.	3,3	5,8	1,9	2,5

*) Testare la 482 °C, viteză de masă $n = 16 \text{ ore}^{-1}$, raportul catalizator/alimentare = 3.

Acest efect este datorat faptului că vanadiul depus pe catalizator, în urma contactului acestuia cu materia primă, migrează în condițiile regenerării spre cristalele de zeolit. Pentru ca această migrație să fie slab oxidantă trebuie să depășească 550-560°C, mediul trebuie să fie slab oxidant pentru a menține vanadiul sub formă de oxid, iar aburul trebuie să fie prezent.

Distrugerea zeolitului, după ce vanadiul ajunge prin migrație la cristalele de zeolit este explicată de cei mai mulți autori [197,203-206] prin formarea unui eutectic, cu temperatură de fuziune redusă, între V₂O₅ și zeolit. Această explicație concordă cu efectele cunoscute privind interacțiunile între V₂O₅ și silice. Prezența sodiului accentuează efectul vanadiului.

V₂O₅ interacționează de asemenea cu oxizii pământurilor rare prezente în zeoliții Y tip REY, în special cu lantanul. Zeoliții suprasabii Y lipsiți de pământuri rare - tip USY - par ceva mai puțin afectați.

Imaginile obținute cu microscopul atomic au permis să se constate modificările în structura suprafeței catalizatorului în urma acțiunii vanadiului [206].

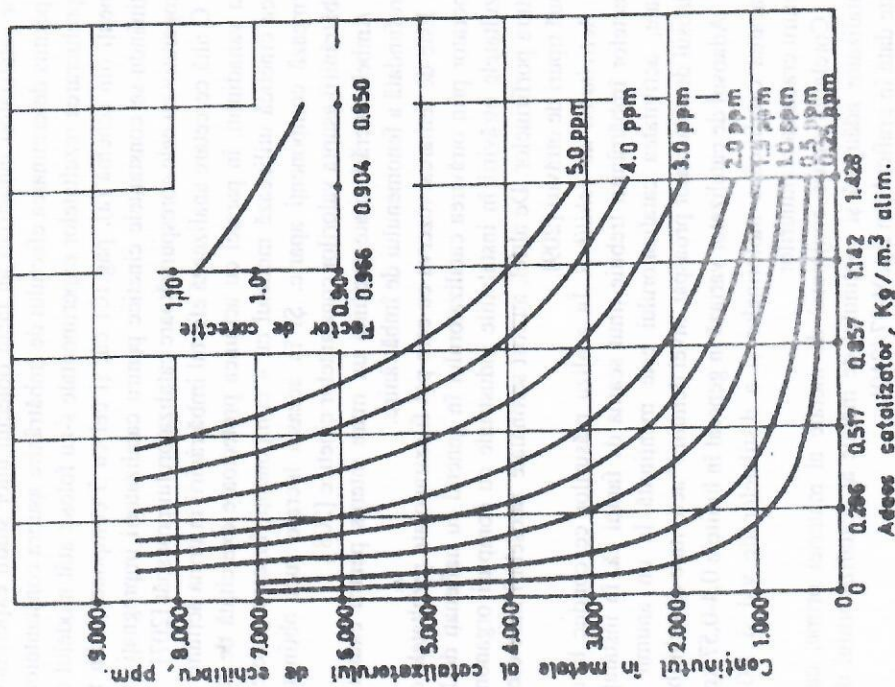


Figura V-57. Conținutul de metale al catalizatorului de echilibru funcție de adaosul de catalizator și de conținutul de metale al materiei prime (graficul este construit pentru o alimentare cu $d = 0,904$; pentru alte densități se înmulțește rezultatul cu factorul de corecție) [210].

În figura V-58 este reprezentată influența vitezei de alimentare asupra conversiei pentru diferite valori ale raportului de contactare. Aceste date au fost obținute într-o instalație pilot în strat fluidizat Amoco, la temperatura medie de reacție de 495°C și presiunea de 1,38 bar. S-a utilizat o materie primă având densitatea 0,883, un final de distilare de 393°C și având compoziția în % greutăți: 27,1% alcani, 43,9% ciclani, 29,0% aromatice și 0,59% sulf. Catalizatorul avea în toate cazurile un conținut de cocs remanent de 0,10%.

În ceea ce privește randamentele la o conversie constantă, creșterea raportului de contactare conduce la o scădere a hidrogenului și a gazelor C₁-C₄, lasă nemodificat randamentul în benzină și conduce la o creștere a cocsului.

Acest din urmă fenomen este explicat prin cantitățile de produse lichide ce rămân în porii catalizatorului și ajung în regenerator, cantitatea astfel transportată crescând cu creșterea raportului de contactare. Cum, cantitățile de lichid rămas în pori depind de distribuția porilor catalizatorului și de condițiile de stripare, nu pot fi date corelații general valabile.

Ansamblul de date experimentale obținute în instalații pilot și cele industriale au permis formularea următoarei corelații empirice [4]:

$$\frac{x}{1-x} = C \cdot n^{-0,35} \cdot a^{0,65} \cdot e^{-\frac{7000}{T}} \quad (\text{V-73})$$

în care: x este conversia, C - constantă care depinde de natura materiei prime și a catalizatorului, n - viteza de masă exprimată în kg materie primă pe kilogram catalizator în zona de reacție, pe oră, T - temperatura în reactor.

Raportul de contactare nu trebuie să depășească limitele care corespund duratei de ședere minime a catalizatorului, necesare pentru a se asigura regenerarea până la nivelul de cocs remanent dorit.

V-6. Regenerarea catalizatorilor

Cu excepția instalațiilor cu catalizator staționar, demult părăsite, regenerarea catalizatorilor prin arderea cocsului depus se efectuează în mod continuu în regeneratorul instalației.

obțin la scară semipilot și pilot, informații interesante sunt date în monografia lui John J. Mc.Ketta [11].

V-5.6. Raportul de contactare

În cracarea catalitică cu strat mobil sau fluidizat, catalizatorul circulă continuu între reactor și regenerator. Intensitatea acestei circulații, analog proceselor termice în care solidul este purtătorul de căldură, este exprimată prin raportul de contactare a definit prin relația:

$$a = \frac{G_{cat}}{G_{mp}} \quad (\text{V-72})$$

în care: G_{cat} și G_{mp} sunt cantitățile de catalizator, respectiv de materie primă care circulă în aceeași unitate de timp prin reactor.

Creșterea raportului de contactare micșorează cantitatea de cocs ce se găsește pe catalizator la ieșirea acestuia din reactor. Conținutul mediu de cocs depus pe catalizator fiind astfel diminuat, activitatea catalizatorului și deci și conversia cresc, dacă ceilalți parametri tehnologici rămân nemodificați. Datele din tabela V-22 obținute într-o instalație pilot în strat fluidizat Davison pentru trei catalizatori și o materie primă cu limitele de distilare 260-427 °C ilustrează acest efect. În toate determinările, condițiile de reacție au fost: temperatura medie în reactor 482 °C, viteza de alimentare exprimată în kg alimentare pe kg de catalizator pe oră = 2.

Tabela V-22
Influența raportului de contactare asupra conversiei [218]

Catalizatorul	Conversia la raport de contactare:	
	$a = 3$	$a = 6$
XZ-40	84,8 %	90,2 %
DZ-7	83,1 %	86,8 %
XZ-25	72,4 %	84,6 %

Capitolul VI

REALIZAREA INDUSTRIALĂ A CRACĂRII

CATALITICE

VI-1. Selecționarea și pregătirea materiei prime

Materia primă de bază în cracarea catalitică o constituie, încă din perioada 1970-1980, distilatul de vid obținut din păcura primară. În funcție de conjunctură și de cerințele de combustibil de focare, această alimentare era completată cu distilatul rezultat prin reducerea viscozității sau cocsarea reziduului de vid, sau cu uleiul rezultat din dezasfaltarea acestuia. În foarte rare cazuri era inclusă în alimentare o parte din motorina primară.

Cresțerea prețului țițeiului începând din anii 1970 și creșterea progresivă a consumului de benzină au accentuat tendințele de transformare cât mai completă a țițeiului în combustibili de motor și de substituire a combustibilului de focare cu gaze naturale, energie hidroelectrică și electronucleară și uneori chiar cu cărbune. Această situație a condus la extinderea și chiar generalizarea cracării catalitice și la amplificarea sensibilității a prelucrării reziduului de vid prin cocsare, reducere de viscozitate și cocsare. Concomitent s-au făcut investiții importante pentru transformarea integrală a reziduului de vid în produse ușoare prin hidrocracare.

Situația s-a schimbat fundamental la mijlocul anilor 1980. Diferența între prețul combustibilului de focare și al benzinei, care era de 125 \$/t la începutul anilor 1980, a scăzut în câțiva ani la 20 \$/t. Concomitent, diferența între costul țițeiurilor ușoare și al celor grele a scăzut de la 50-60 \$/t la 12 \$/t.

În aceste condiții investițiile importante necesare pentru realizarea proceselor de hidrocracare au devenit nerentabile și s-a dovedit necesară căutarea altor soluții mai ieftine pentru transformarea completă a reziduurilor în produse ușoare.

Astfel, a apărut soluția cracării catalitice directe a păcurii primare, mai întâi drept adaus la alimentările tradiționale, ulterior ca atare.

Cracarea directă a păcurilor primare a necesitat realizarea unor

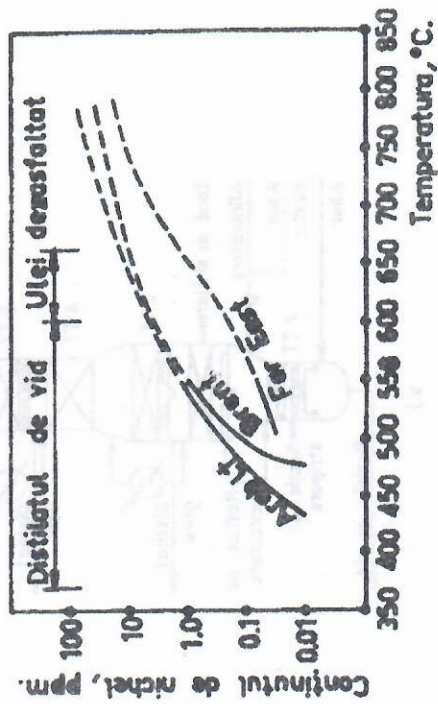


Figura VI-1. Distribuția nichelului pentru păcuri provenite din trei țiteuri [2].

Distilatul ușor, obținut în partea de sus a celor două coloane, a avut în toate cazurile un PRF final de 390°C și a fost utilizat drept component pentru combustibilul Diesel. Numai distilatul greu era destinat cracării catalitice.

Pentru o materie primă având caracteristicile:

PRF inițial	360 °C
Densitate	0,9965
Masă moleculară	505
Cocs Conradson	8,3% greut.
Nichel	28 ppm

au fost analizate rezultatele ce se obțin pentru patru regimuri de lucru redată în tabela ce urmează:

catalizatori cu caracteristici adecvate și punerea la punct a unor instalații de tip special, capabile să ardă cantități mult mai mari de cocs depuse pe catalizator.

În utilizarea pentru alimentarea cracării catalitice a diverselor materii prime enumerate, inclusiv a păcurii, se pune problema asigurării unei cantități minime de metale grele, în special Ni și V, și a unui cocs Conradson cât mai scăzut, pentru a se asigura astfel performanțele economice rentabile procesului de cracare.

Seleționarea materiilor prime și exigențele impuse proceselor de pre-parare pentru a satisface aceste cerințe fac obiectul subcapitolelor care urmează.

VI-1.1. Distilarea în vid a păcurii

Tendințele actuale de a depăși un final de distilare de 565 °C, precum și creșterea producției de țiteuri grele cu un cocs Conradson ridicat și un conținut mai mare de nichel și vanadiu, au impus optimizarea coloanelor de distilare în vid.

Soluțiile anvizajate depind în mare măsură de caracteristicile țiteiului prelucrat, iar soluțiile tehnologice și constructive descrise se referă în general la prelucrarea țiteiurilor de o anumită calitate [1-4]. Totuși, aceste date și informații permit să se tragă unele concluzii generale, inclusiv cele privind dezvoltările recente și tendințele de viitor.

Evaluarea calității unui distilat de vid, care urmează a fi utilizat în cracare catalitică, se face, în afara analizelor curente și a curbei punctelor reale de fierbere (PRF), prin curbele de distribuție a cocsului Conradson, a nichelului și a vanadiului. Acest mod de reprezentare este exemplificat prin curbele de distribuție a nichelului pentru trei țiteuri reprezentative, redată în fig. VI-1 [2].

O analiză amănunțită a efectului diverselor soluții tehnologice asupra calității distilatului de vid care alimentează cracarea catalitică a fost efectuată de S.W. Golden și G.R. Martin [1].

Au fost utilizate în această cercetare două coloane de vid tipice, reprezentate în fig. VI-2a și b, în figuri este redat numărul de talere teoretice pentru secțiunea specifică a fiecărei coloane.

Regimul de lucru	1	2	3	4
Caracterizarea regimului	uscat	umed	fără stripare	cu stripare
Coloana din fig. VI-2	b	a	b	a
Injecție de abur:				
- în serpentina cuptorului, t/h	-	1,34	2,86	1,34
- în stripier, t/h	-	1,82	-	1,82
Presiunea în vârful coloanei, mm Hg	8	50	20	20
Presiunea în zona de vaporiz., mm Hg	18	66	35	35
Reflux de ocolire a zonei de alimentare, % față de alimentare	3%	3%	3%	3%

Alimentarea în toate cazurile a fost de $6,65 \text{ m}^3/\text{s}$, iar refluxul intern în secțiunea de separare între distilate, prevăzută cu 4 plăci teoretice de fracționare, de $0,98 \text{ m}^3/\text{s}$. Distilatul ușor obținut a fost în toate cazurile de $0,82 \text{ m}^3/\text{s}$.

Conținutul în vanadiu, nichel și cocsul Conradson al distilatului greu, destinat cracării catalitice, în funcție de finalul său pentru cele patru regimuri tehnologice, sunt redată în fig. VI-3a,b,c.

Având în vedere că cele mai bune rezultate corespund regimului 4, acest regim și un PRF final al distilatului de 569°C au fost alese pentru cercetările care au urmat.

A fost variat numărul de talere teoretice în zona de stripare a rezidului și procentul de reflux ce ocolește alimentarea. Pentru trei regimuri s-au efectuat redistilări PRF ale distilatului cu finalul 569°C obținut, determinându-se conținutul de metale și cocs în funcție de procentul de distilat - fig. VI-4a-c [1].

Încercările de a reduce de la 3 la 2 sau 1 numărul de trepte de spălare păstrând refluxul de ocolire de 3%, au condus la concluzia unei creșteri substanțiale a conținutului mediu, mai ales de vanadiu, în distilat, numărul de 3 trepte de spălare dovedindu-se astfel necesar.

Importanță s-a dovedit și eficiența realizării constructive a zonei de spălare. Înălțimea echivalentă unui taler teoretic a fost găsită a fi pentru:

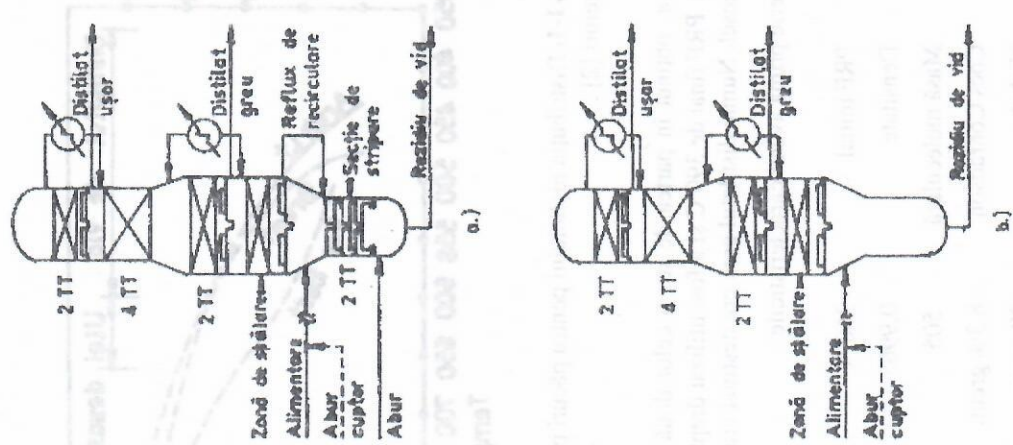


Figura VI-2. Coloane de vid tipice pentru prepararea distilatului pentru cracarea catalitică:

- a) Coloană prevăzută cu talerele de stripare a rezidului;
b) Coloană fără dispozitiv de stripare.

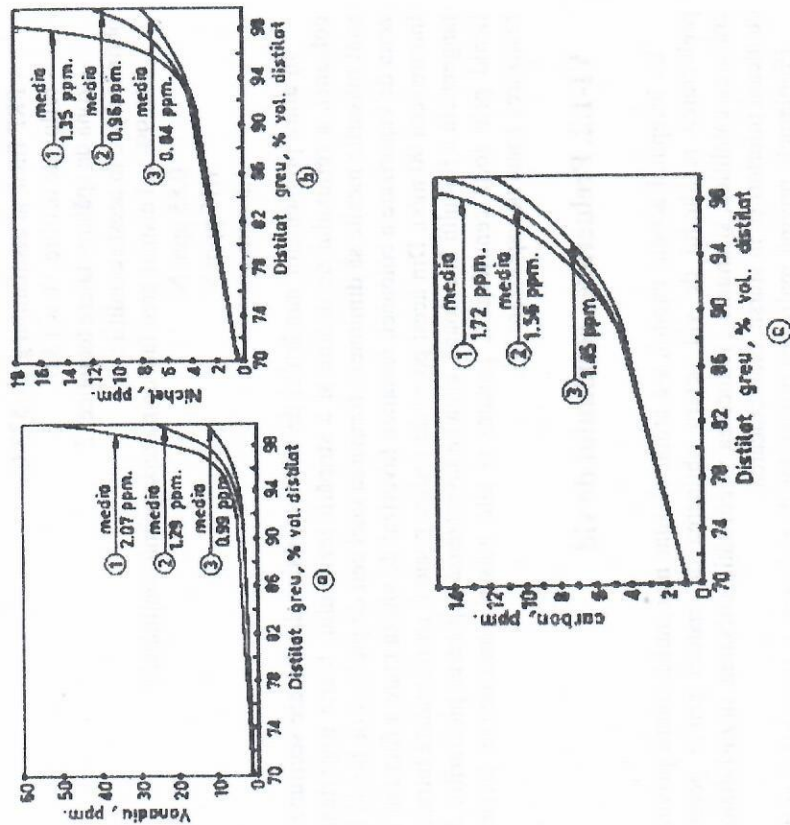


Figura VI-4a-c. Distribuția contaminanților în distilatul greu [1] :

1. 1 taler teoretic de spălare, 1% reflux de ocologie ;
2. 2 talere teoretice de spălare, 2% reflux de ocologie ;
3. 3 talere teoretice de spălare, 3% reflux de ocologie .

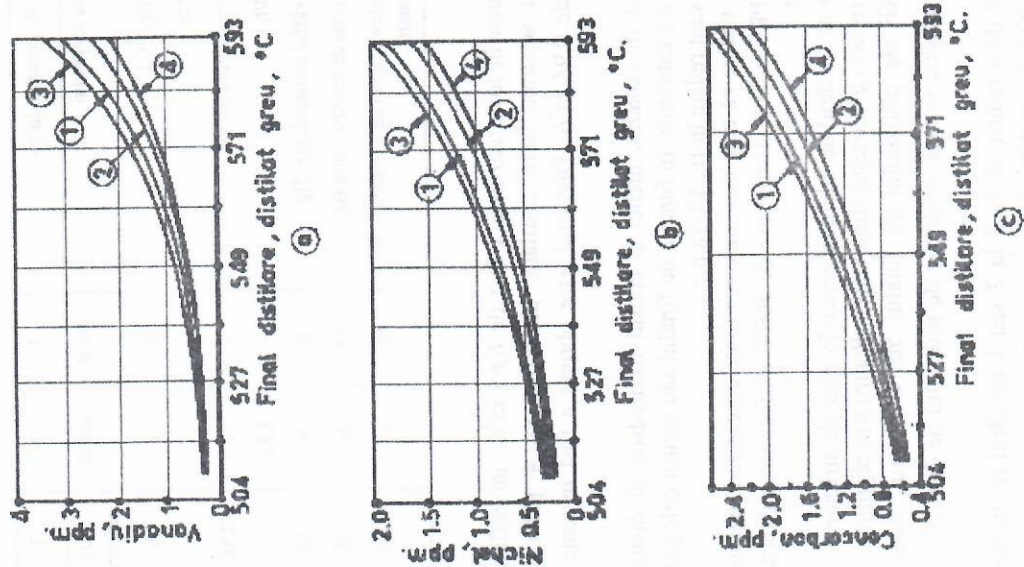


Figura VI-3a-c. Calitatea distilatului greu ; conținutul de vanadiu a, de nichel b și de cocs Conradson c, în funcție de regimul de lucru [1].

Această orientare este limitată prin creșterea conținutului de Ni și V și a cocsului în produsul obținut la trecerea spre alcani superiori, tabela VI-1. Datele din această tabelă sunt orientative, randamentele și conținutul de metale în produs dezasfaltat fiind în mare măsură funcție de țiteul din care provine distilatul de vid și de particularitățile procesului de dezasfaltare.

Tabela VI-1
Performanțele dezasfaltarării cu alcani inferiori a unui reziduu de vid din țitei arab ușor [5]

Caracteristici și randamente	Alimentare	Dezasfaltare cu:		
		C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂
Densitate, d ₄ ¹⁵	1,003	0,935	0,959	0,974
Viscozitate la 100 °C, cSt	345	34,9	63	105
Cocs Conradson, % greut.	16,4	1,65	5,30	7,90
Asfalteni (insolubile în n-C ₇), % greut.	4,20	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Nichel, ppm	19	1,0	2,0	7,0
Vanadiu, ppm	61	1,4	2,6	15,5
Sulf, % greut	4,05	2,55	3,30	3,65
Azot, ppm	2875	1200	1950	2170
Randamente, % greut	100	45,15	70,10	85,50

În general se apreciază că dezasfaltatul obținut folosind propanul, amestecat cu distilatul de vid respectiv, poate fi supus fără alte tratamente cracării catalitice în instalații clasice. Cel obținut cu butan poate fi supus direct cracării catalitice în amestec cu distilatul de vid numai în instalații apte de a prelucra o materie primă grea, în timp ce dezasfaltatul obținut cu pentani necesită o hidrofinare prealabilă.

Este de remarcat că hidrocarburi alcanice se folosesc de multe ori în amestec și că, în afara alcanilor C₃-C₅, sunt folosite pentru dezasfaltare și benzinele ușoare lipsite de hidrocarburi aromatice.

În ceea ce privește tipurile de instalații, alegerea depinde de

- plasă metalică de mare eficiență 65-200 cm ;
 - umplutură dezordonată 125-150 cm ;
 - umplutură ordonată 100-120 cm ,
- față de eficiența unui taler de fracționare care a fost de 0,25 talere teoretice.

Condițiile de lucru final alese au fost:

- regimul 4 de lucru din tabela dată anterior
 - PRF final al distilatului greu, 573°C
 - reflux de ocolire, % vol 3,0
 - zona de spălare- talere teoretice, 2
- obținându-se în aceste condiții :
- 20,9% vol distilat greu față de materia primă conținând :
 - 0,85 ppm Ni
 - 1,15 ppm V
 - 1,5 ppm cocs

În afara problemelor numărului de talere teoretice din fiecare secțiune a coloanei, a refluxului de ocolire și a stripării rezidului, foarte importante sunt măsurile menite să diminueze formarea unei ceți de picături de lichid în zona de vaporizare a coloanei, fenomen favorizat de viteza mare a fluxului la intrare (cca 90 m/s). Din acest punct de vedere poate fi recomandată intrarea tangențială a fluxului în coloană, ceea ce favorizează separarea picăturilor de lichid prin forță centrifugală, precum și alte măsuri constructive privind realizarea zonei de vaporizare [4].

VI-1.2. Prelucrarea rezidului de vid

La începutul acestui capitol, s-a arătat că sunt mai multe soluții privind prelucrarea rezidului de vid pentru obținerea de materii prime pentru cracarea catalitică, și anume : reducerea viscozității, cocsarea, dezasfaltarea cu alcani inferiori și, în sfârșit, hidrocracarea.

Problemele privind realizarea proceselor de reducere a viscozității și de cocsare au fost expuse în Cap. II, iar cel de hidrocracare este expus în Cap. XI.

În ceea ce privește procesul de dezasfaltare, el diferă de dezasfaltarea clasică cu propan, folosită în fabricarea uleiurilor, prin utilizarea alcanilor superiori, care asigură randamente sensibili mai mari în produs dezasfaltat.

VI-1.3. Utilizarea directă a păcurii primare

Accastă soluție a putut fi anvizajată în urma realizării instalațiilor de crăcare catalitică prevăzute cu două regeneratoare, capabile să ardă cantități mult mai mari de cocs și prevăzute cu dispozitive ce permit extragerea din regenerător a surplusului de căldură rezultat.

Concomitent au trebuit să fie realizați catalizatori capabili să suporte proporții mai mari de contaminanți.

Modul de utilizare a păcurii primare drept alimentare a crăcării catalitice și anume necesitatea unei eventuale pretratări depinde de procentul de cocs și mai ales de conținutul de metale. Sunt în general acceptate următoarele limite [7-9]:

Conținutul de metale (Ni+V), ppm	Cocs Conradson, % greut.	Pretratatamentul recomandat
< 30	5-10	Fără pretratere
30-150	10-20	Hidrofinare
> 150	20	Cocsare; procedee speciale de cocsare

Rezultatele crăcării directe a păcurii primare, în comparație cu cea a unui distilat, sunt redată în tabela VI-3.

Cantitățile mari de metale pe catalizatorul în echilibru fac obligatorie utilizarea pasivatorilor, în special a antimoniului. Pasivarea conduce la o creștere cu cca 4% a raportului benzină/conversie și o scădere cu cca 16% a procentului de cocs. Reducerea reacțiilor secundare catalizate de metale (dehidrogenare, demetilare etc.) conduce la o scădere cu cca 45% a cantității de hidrogen și cu cca 25% a celei de hidrocarburi C₁-C₂.

O tehnologie aparte o constituie combinarea crăcării catalitice a reziduiului cu procese speciale de contactare într-un sistem "riser" a materiei prime cu un material solid inert, încălzit la temperaturi înalte prin arderea cocsului depus - procesele ART [9,10] și 3D[11].

Aceste procese realizează de fapt o cocsare pe purtător de căldură, într-un sistem riser, ceea ce permite un timp foarte scurt de contact și temperaturi înalte. Prezența butadienei în produsele de reacție în cazul procesului ART [9] dovedește că temperatura de reacție depășește 600-650°C.

hidrocarburile folosite pentru dezasfaltare. Este de recomandat însă ca instalația să utilizeze tehnica recuperării solventului în condiții supercritice - procedeu ROSE - care conduce la economii importante de energie. Examinarea în amănunt a realizării diverselor variante de instalații de dezasfaltare depășește cadrul acestei lucrări.

O comparație între rezultatele ce se obțin prin crăcarea catalitică a distilatului de vid singur și a completării lui cu produsele rezultate din reducerea viscozității, cocsare sau dezasfaltare este dată în tabela VI-2. În același tabel sunt redată și randamentele ce se obțin prin crăcarea directă a păcurii primare cu și fără hidrofinare prealabilă, procese ce sunt expuse în continuare.

Tabela VI-2
Randamentele ce se obțin folosind diferite soluții de alimentare a crăcării catalitice
Țiței arab ușor [6]

Produce	CC distilat	CC+ red. visc.	CC+ cocsare	CC+ dezasfalt.	CC a păcurii primare	
					Fără hidrofinare	Hidrofinare prealabilă
Gaze lichefiate, % vol.	2,2	2,2	2,3	2,6	2,6	2,8
Benzină grea, % vol	4,6	4,8	4,8	4,1	3,5	3,6
Benzină, % vol	48,9	49,6	52,7	56,7	58,9	65,1
Petrol reactor, % vol	6,3	6,2	6,2	6,2	6,3	6,3
Motorină Diesel, % vol	20,4	21,6	27,4	20,6	24,1	25,1
Total combustibili de motor, % vol	82,4	84,4	93,4	90,2	95,4	102,9
Combustibil de focare, % greut	23,2	20,9	5,5	15,2	8,7	3,9
Cocs produs final, % greut	-	-	5,3	-	-	-
Cocs ars în regenerator, % greut.	1,8	1,8	1,8	3,0	4,5	2,9
Total produse grele, % greut.	25,0	22,7	12,6	18,2	13,2	6,8

de 70 F₂ și 80F₁. Frația 343°C+ care trece la alimentarea cracării catalitice sau a hidrocracării este similară cu un distilat de vid. Procesul permite prelucrarea reziduurilor foarte grele de vid și chiar a bitumurilor naturale [9]. Se semnalează un consum oarecare de ARTCAT în proces.

Materialul solid inert de contactare folosit în procesul 3D[11] nu se consumă în proces. El permite prelucrarea materiilor prime foarte grele, având densități de ordinul 0,975, un conținut de cca 43% componenți cu temperaturi de fierbere peste 540°C și 10,7% cocs Conradson. La un conținut de 2,6%S și 440 ppm metale în materia primă supusă procesului, pare necesară hidrofinarea produsului obținut înaintea cracării lui catalitice.

O instalație industrială 3D de 500.000 t/an a fost realizată în 1989 [11].

O oarecare similitudine cu aceste procese o poate constitui cracarea catalitică a produsului lichid obținut prin exploatarea țițeiului prin combustie subterană, care a făcut obiectul unor cercetări ale noastre [11]. Caracteristicile analitice principale ale materiei prime au fost:

Densitate, $d_4^{20} = 0,9274$

Factor de caracterizare, $K = 11,4$

Masă moleculară, $M = 347$

Factor de metale 8,9 ppm

Experiențele comparative efectuate într-o instalație de cracare catalitică cu strat fix de catalizator au dovedit o comportare a acestui produs similară cu cea a unui distilat de cocsare.

VI-1.4. Hidrofinarea prealabilă a alimentării

Hidrofinarea prealabilă a alimentării este în măsură să amelioreze sensibil performanțele cracării catalitice [12,13].

O cercetare sistematică privind eficacitatea hidrofinării distilatelor grele în amestec cu motorinele de cocsare și de reducere a viscozității a fost efectuată recent [13]. În tabela VI-4 sunt redată ameliorările calitative ale materiei prime, a randamentelor și diminuarea emisiilor de SO₂ în atmosferă ce se obțin în diferite condiții de lucru. Aceste date au fost obținute pentru distilatele grele obținute din țițeiuri din SUA și Canada, care corespund calitativ unor distilate similare obținute din țițeiurile din Arabia Saudită și Rusia. Acestor distilate li s-a adăugat 20% în greutate motorină de cocsare.

Tabela VI-3

Rezultatele cracării directe a unei păcuri primare comparativ cu cea a unui distilat [8]

Caracteristicile alimentării	Distilat	Păcură primară
Densitate, d_4^{15}	0,8927	0,9267
Carbon Ramsbottom, % greut.	0,11	5,1
Ni, ppm	-	4,6
V, ppm	-	10,5
Randamente	75,7	74,4
Conversie, % vol.		
Hydrogen, Nm ³ /m ³ alimentare lichidă	0,135	0,455
C ₁ +C ₂ , Nm ³ /m ³ alimentare lichidă	0,765	1,26
Alchene C ₃ +C ₄ , % vol.	11,8	14,0
Alceni, C ₃ +C ₄ , % vol.	9,0	4,4
Benzină, % vol.	60,1	56,5
Distilat ușor, % vol.	13,6	16,0
Fund coloană, % vol.	10,7	10,6
Cocs, % greut.	4,6	11,7
Catalizator de echilibru		
Nichel, ppm	177	4290
Vanadiu, ppm	426	5490

În procesul ART totalitatea asfaltenelor, 95% din compuși organo-metalici și 30%-50% din cei cu sulf și azot sunt distruși, fără a afecta hidrogenul conținut în hidrocarburi. Cantitatea de cocs depusă pe suportul denumit ARTCAT și ars pentru reîncălzirea acestuia reprezintă 80-90% din cocsul Ramsbottom, față de 130-170% pentru cocsările clasice. Sulful este eliminat în cea mai mare parte sub formă de SO₂ și SO₃ împreună cu gazele de ardere.

După contactarea în riser și separarea ARTCAT-ului produsele sunt răcite prin injectarea unui lichid rece și separate prin fracționare. Se obține o oarecare cantitate de benzină cu un conținut de 50% alchene, o cifră octanică

reducerea cantității de combustibil de focare și de cocs este redată în tabela VI-2.

Limitele între care o asemenea soluție este rentabilă depind de diferența dintre costul benzinei și cel al păcii primare, precum și de sursa și costul hidrogenului, condiții ce trebuie analizate de la caz la caz.

În general, se consideră că hidrofinarea prealabilă a păcii folosite pentru alimentarea crăcii catalitice poate fi recomandată dacă conținutul de nichel și vanadiu este cuprins între limitele 30-150 ppm, iar cel de cocs Conradson între 10% și 20%.

Pentru materii prime care depășesc aceste limite, sunt de recomandat procesele speciale de cocsare cu o durată foarte scurtă de contact - ART și 3 D - descrise în partea finală a Cap. VI-1.3.

În ceea ce privește hidrofinarea prealabilă a distilatelor, ea este aplicată de un număr mare de instalații de crăcare catalitică. Un factor important îl constituie reducerea practic completă a emisiilor SO_x în atmosferă, un factor deosebit de important din punctul de vedere al protecției mediului înconjurător.

VI-2. Istoricul procesului și variantele realizării sale

VI-2.1. Instalații cu strat staționar și mobil

După cum s-a arătat în Cap. V-2, procesul de crăcare catalitică pe catalizatorii de aluminosilice a fost realizat industrial pentru prima dată de E.J.Houdry și Socony Vacuum Oil Co., sub forma unei instalații cu catalizator staționar și funcționare ciclică, având capacitatea de prelucrare de 320 m³/zi.

Instalația pusă în funcțiune la 6 aprilie 1936 la rafinăria Paulsboro era prevăzută cu 3 reactoare, care asigurau, cu ajutorul unui sistem de valve automatizate, o funcționare ciclică: 10 min. reacție și 10 min. regenerare, operații separate prin câte 5 min. de stripare.

În afara dificultăților tehnice de realizare, inclusiv de prelucrare a căldurii de regenerare, sistemul prezenta dezavantajul major de schimbare continuă a compoziției efluentului în cursul ciclului, conversia scăzând sensibil pe măsura depunerii cocsului pe catalizator.

Pentru a elimina acest neajuns, Socony Vacuum Co. a realizat instalația

Tabela VI-4
Efectele hidrofinații prealabile
a alimentării [13]

Severitatea hidrofinații Modul de operare	Nehidrofinaț		Regim blând		Regim mediu	
	max. benzină	max. benzină	max. benzină	max. motorină	max. benzină	max. motorină
<i>Alimentarea crăcii catalitice</i>						
Dens., g/cm ³	0,9123	0,8866	0,8927	0,8745	0,8805	
Sulf, ppm în greut.	17500	100	178	33	53	
Azol, ppm în greut.	1050	140	185	8	10	
Factor de caract., K	11,75	11,96	12,10	12,12	12,27	
Temp. medie de fierbere, °C	416	376	433	376	437	
<i>Randamentele crăcii catalitice</i>						
Gaze uscate, % greut.	4,0	2,9	1,8	3,1	2,0	
C ₃ +C ₄ , % greut.	14,0	16,6	9,8	19,4	11,4	
Benzină, % greut.	46,2	55,9	36,6	58,6	38,5	
Motorină, % greut.	20,0	13,6	43,3	11,2	41,7	
Ulei decantat, % greut.	9,8	4,7	4,4	3,3	3,3	
Cocs, % greut.	6,0	4,6	2,6	3,4	2,0	
<i>Sulf în produse</i>						
Benzină, ppm în greut.	2700	6	-	<3	-	
Motorină, ppm în greut.	27400	146	-	70	-	
Ulei decantat, ppm în greut.	33700	443	-	156	-	
<i>Emisii de sulf în atmosferă</i>						
SO _x în g/kg alimentare	4,235	0,109	-	0,037	-	

Hidrofinarea prealabilă se aplică și în cazul crăcii catalitice directe a păcii. O astfel de combinare a proceselor a fost realizată pentru prima dată în 1981 la rafinăria Sweeny din Texas și Berger tot în SUA, cu rezultate încurajatoare. Eficiența unei asemenea măsuri în special în ceea ce privește