6.

CRACARE CATALITICĂ

C. Ionescu, P. Roşca

6.1. ASPECTE GENERALE

Destinat fabricării de benzine ca produs principal, procesul de cracare catalitică a fost realizat pentru prima dată în instalații cu reactoare în strat fix, urmate, la scurt timp, de instalații cu catalizator în strat mobil în reactor și regenerator de tip Termofor. Încă din anii 1941 au apărut instalații de cracare catalitică cu strat fluidizat atît în reactor cît și în regenerator.

După utilizarea catalizatorilor sintetici amorfi cu 10—25% Al_2O_3, prin 1960 apar catalizatorii zeolitici, care conțin 10—25% site moleculare încorporate într-o matrice de alumo-silicat. Ei se caracterizează printr-o activitate mult mai mare decît cei amorfi (de 10—1 000 de ori mai mare, aceasta depinzînd de masa moleculară a hidrocarburilor cracate), selectivitate superioară și o rezistență hidrotermică ridicată.

Aceste caracteristici au determinat schimbarea tehnologiei procesului, apărînd instalații în care reacția se realizează în fază diluată chiar în conducta de transport a materiei prime, numită „riser" într-un timp de reacție de 4—6 s sau chiar mai scurt o dată cu creșterea activității catalizatorilor. Astfel s-au obținut conversii ridicate de 70—80% volum, ce au permis diminuarea recirculării, randamente mai mari de benzină de 50% volum, depuneri mai mici de cocs pe catalizator, temperaturi mai ridicate în reactor („riser") de cca. 520 540°C și temperaturi mai mari în regenerator (700—730°C), toate cu efecte tehnice și economice favorabile. De asemenea s-a realizat o extindere a bazei de materii prime trecîndu-se de la prelucrarea motorinelor grele la prelucrarea distilatelor de vid cu finaluri pînă la 550°C, iar în ultimul timp există tendința de a se utiliza chiar reziduuri de distilație atmosferică, integral sau în amestec, în diverse proporții cu distilatul în vid.

6.2. MATERII PRIME

Materia primă de bază utilizată în prezent pentru cracarea catalitică este distilatul de vid cu limite de distilare de 350—540°C. De asemenea se folosesc motorine grele de DA, distilate grele de la cocsare, de la reducerea de viscozitate și chiar reziduul de DA [1, 2, 3]. Distilatul de vid 350—540°C conține hidrocarburi cu un număr de atomi de carbon între 12—35 (predominant între 16—30). Hidrocarburile cu temperatură de fierbere mai mare de 540°C au mai mult de 35 atomi de carbon și sînt clasificate ca hidrocarburi reziduale. Dimensiunile hidrocarburilor cu 35 atomi de C sînt între 10—25 Å. Moto-

rinele ce fierb între 250—400°C au un număr de atomi de carbon între 10—20 și pot pătrunde în porii de 8—9 Å ai catalizatorului zeolotic.

Reziduurile de vid cu masa moleculară 10^3—10^5 — au dimensiunile moleculelor între 25—150 Å cu o medie în jurul a 50 Å. Creșterea procentului de reziduu și a distilatelor grele termice în amestec cu distilatul de vid supus prelucrării conduce la creșterea depunerilor de cocs și de metale pe catalizator, impunînd măsuri speciale [4, 5]. Efecte similare prezintă și creșterea finalului distilatului de vid peste 540 °C.

Influența caracterului chimic al materiilor prime este prezentată orientativ în tabelul 6.1 [6,7], iar caracteristicile fizico-chimice în tabelul 6.2 [8.9].

Tabelul 6.1. **Influența naturii materiei prime supuse cracării catalitice asupra randamentelor în produse** [6]

	Natura chimică a materiei prime		
	parafinică	naftenică	aromatică
Caracteristicile materiei prime			
densitate	0,855	0,893	0,934
punct de anilină, °C	110	87	63
conținut de sulf, % masă	0,13	0,40	0,90
conținut de azot, % masă	0,04	0,10	0,35
curba STAS, °C: 10% vol.	340	295	335
50% vol.	430	420	430
90% vol.	530	530	500
Conversia, % vol.	93	85	70
Randamentuele și calitatea produselor:			
H_2S, % masă	0,1	0,2	0,4
fracție C_2^- — % masă	2,5	2,8	3,0
fracție C_3 — % vol.	12	8,5	7,5
— propan	3,3	2,4	2,0
— propenă	8,7	6,1	5,5
fracție C_4, % vol.	22,5	19,0	16,8
— *n*-butan	2,5	1,9	1,4
— *i*-butan	8,0	7,3	5,9
— butaene	12,0	9,8	9,5
benzină (C_5 — 200°C), % vol.	73	70	54,2
— densitate	0,739	0,747	0,755
— conținut de sulf, % masă	0,01	0,04	0,10
— COR neetilată	94	95	97
— compoziția chimică:			
— parafin + naftone	45	45	38
— olefine	20	15	16
— aromatice	35	40	46
motorină ușoară, % vol.	5	10	20
— densitate	0,934	0,953	0,966
— conținut de sulf	0,15	0,50	1,0
motorină grea, % vol.	2	5	10
— densitate	1,000	1,076	1,101
— conținut de sulf	0,3	2,0	2,5
cocs, % masă	4,8	5,4	6,3

Tabelul 6.2. **Caracteristici fizico—chimice ale unor materii prime supuse cracării catalitice** [9]

Materia primă	Distilat de vid	Distilat de vid	Distilat de vid	Reziduu DA	Reziduu de vid	Reziduu de vid dezasfaltat	Motorină grea CC recirculată	Motorină de cocsare	Motorină parafinoasă
Ţiţeiul din care provine	Middle continent	West Texas	California	Gachsaran	Gachsaran	Gachsaran	—	California	South American
Caracteristici									
Densitate, °API	29,6	27,2	18,8	16,05	5,9	16,0	—	29,8	33,6
kg/m³	878,3	891,6	941,5	959	1 029,8	959,3	—	877,2	857,1
Masă moleculară	312	—	—	—	—	—	264	—	—
Punct de anilină, °C	82	96	66	—	—	—	—	35	113
Cocs Conradson, % masă	0,19	0,45	0,21	9,4	22,2	6,3	0,96	—	—
Hidrogen, % masă	12,48	—	—	—	—	—	8,83	—	—
Sulf, % masă	0,56	0,3	0,88	2,6	2,66	1,89	0,95	1,38	0,19
Azot, % masă Total	0,07	0,05	0,38	—	—	—	0,47	0,25	0,04
Bazic	0,03	—	—	—	—	—	0,04	—	—
Metale, ppm Ni	0,17	<3	<3	170	120	7,6	—	—	—
V	0,26				372	8,0	—	—	—
Fe	—				—	—	—	—	
Distilare ASTM, °C 5%	293	363	330	—	535	—	378	—	406
50%	374	424	453	—	—	—	—	—	472
95%	508	463	502	—	—	—	453	—	579
Compoziţie chimică, % masă									
parafine	28,5	—	—	—	—	—	4,3	—	—
naftene	36,2	—	—	—	—	—	19,4	—	—
aromate	35,3	—	—	—	—	—	76,3	—	—
Factor de caracterizare	—	12,1	11,5	—	—	—	—	—	12,9

Fig. 6.1. Influența temperaturii medii de fierbere a materiei prime asupra randamentului în benzină, la conversie 50% [62].

Compoziția chimică a materiei prime influențează stabilitatea termică, respectiv viteza reacțiilor de cracare catalitică, în sensul: aromatice nesubstituite < *n*-parafine < izoparafine < alchilciclopentani și alchilaromatice cu mai mult de 3 atomi de carbon în catenă sau cu structură *izo* a catenei.

Corelarea randamentului de benzină cu temperatura medie de fierbere a materiei prime $t_{50\%}$ este dată în figura 6.1 [7, 8]. Se observă că, pentru o materie primă parafinoasă, randamentul de benzină crește cu temperatura $t_{50\%}$, în timp ce pentru o materie primă aromatică, aceasta scade. Pentru o creștere a densității, Δd, cu 0,01 g/cm³ corespunde o creștere a cifrei octanice, ΔCO, de 1,4 unități [10].

De asemenea, la o creștere a factorului de caracterizare, ΔK, de 0,1, cifra octanică scade cu 0,37 – 0,67 octani [11].

Hidrotratarea distilatului de vid utilizat ca materie primă pentru cracarea catalitică reprezintă, în unele cazuri, o cale recomandată și justificată datorită îmbunătățirii randamentelor și a calității produselor obținute. Prin hidrotratare are loc îmbunătățirea calității materiei prime, oglindită prin schimbarea compoziției chimice respectiv a factorului de caracterizare K; C_A; C_N; C_P, a densității, cifrei de cocs Conradson, a conținutului de sulf și metale etc., așa cum se vede în tabelul 6.3 [12].

Tabelul 6.3. **Influența hidrotratării asupra calității unui distilat de vid** [12]

Caracteristică	Distilat de vid	Distilat de vid hidrotratat
1	2	3
Densitate la 15°C	0,934	0,905
Sulf, % masă	3,02	0,17
Azot bazic, ppm	220	150
Cocs Conradson, % masă	0,87	0,17
Punct de anilină, °C	77,4	89,8
Cifră de brom, g/100 g	4	2
Carbon/hidrogen	7,02	6,67
Viscozitate, cSt, la 50°C	57,6	35,3
la 100°C	10,2	—
Vanadiu, ppm	1,2	0,17
Nichel, ppm	0,2	0,03
Fier, ppm	—	0,3
Cupru, ppm	—	0,03
Factor de caracterizare	11,60	11,95
Distilare STAS, °C 5	351	368
10	385	383
95	551	550
99	580	583

Tabelul 6.3. (continuare)

1	2	3
Cromatografie prin eluție, % masă		
— Nearomate	44,4	55,9
— Aromate	52,8	43,6
— Rășini	2,8	0,5
Analiză n—d—M, % masă		
C_A	18,8	12,3
C_N	52,6	59,6
C_P	28,6	28,1

Pentru estimarea randamentelor și a calității produselor de reacție, la cracarea fracțiunilor distilate, în reactoare tip riser, s-au elaborat [13] o serie de corelații grafice (fig. 6.2—6.14) bazate pe nivelul de conversie dorit și pe calitatea materiei prime exprimată printr-un factor de corelare α calculat cu relația :

$$\alpha = 75 - 0{,}065\ TMVF - 0{,}9 \cdot S + 0{,}6\ PA - 0{,}26 \cdot \frac{PA}{D} \qquad (6.1)$$

în care : $TMVF$ — temperatura medie volumetrică de fierbere, °F ; S — conținutul de sulf, % masă ; D — densitatea, g/cm³ ; PA — punctul de anilină, °F.

Alături de hidrocarburi, materiile prime pentru cracarea catalitică conțin, în proporții diferite, rășini și asfaltene, compuși cu sulf, azot, oxigen și diverse metale atît sub forma unor combinații complexe cît și a unor compuși anorganici.

Fig. 6.2. Estimarea randamentului în fracția C_3-204°C (temperatura în reactor 500°C, catalizator zeolitic, fără recirculare).

Fig. 6.3. Estimarea randamentului de benzină în fracția C_3-204°C.

Fig. 6.4. Estimarea raportului total C_4/total C_3.

Fig. 6.5. Estimarea randamentului de propenă în fracția C_3.

Fig. 6.6. Estimarea randamentului de butene în fracția C_4. (Fracția C_4 conține ≈ 12% *n*-butan).

Fig. 6.7. Estimarea randamentului în cocs + gaze C_2^-.

Fig. 6.8. Estimarea raportului cocs/cocs+ gaze C_2^- (compoziția aproximativă a gazelor C_2^- în % masă : $H_2 = 1,7$; $CH_4 = 41,3$; $C_2H_4 = 23$; $C_2H_6 = 34$).

Fig. 6.9. Estimarea randamentului în H_2S.

Fig. 6.10. Estimarea densității fracției de benzină.

Fig. 6.11. Estimarea diferenței între randamentul de motorină total, exprimat în % masă și % volum (motorină totală = = 100 — Conversie, % vol.; motorină grea se consideră 5 % vol. față de materia primă).

Fig. 6.12. Estimarea densității fracției de motorină ușoară, MU (% masă MU = % vol. MU · $\rho_{MU}/\rho_{alimentare}$).

Fig. 6.13. Estimarea cifrei octanice Motor.

Fig. 6.14. Estimarea cifrei octanice Research a benzinei.

Conținutul de rășini și asfaltene, exprimat orientativ prin valoarea cifrei de cocs Conradson, crește în fracțiile reziduale cu adîncimea de distilare a țițeiului (tab. 6.4 [14]). Cu creșterea cifrei de cocs Conradson a materiei prime,

Tabelul 6.4. **Caracteristici ale distilatului de vid și ale reziduului de vid provenite din țiței Arabian ușor** [14]

Caracteristici	Distilat de vid	Reziduu de vid
Limite de distilare, °C	340–565	565+
Densitate, la 15°C	0,915	1,025
Sulf, % masă	2,27	4,29
Azot, % masă	0,08	0,34
Cocs Conradson, % masă	0,82	19,2
Metale, ppm		
Ni	0,3	21
V	0,2	69

pentru temperatură constantă la ieșirea din riser, crește temperatura de regenerare (fig. 6.15), crește randamentul de cocs (fig. 6.16) și scade atît randamentul cît și cifra octanică a benzinei (fig. 6.17 [14]).

Cele mai obișnuite elemente contaminate care se găsesc în materia primă sînt sulful, azotul, oxigenul și metalele Cu, V, Ni, Fe, Na etc.

Azotul din materia primă supusă cracării catalitice este considerat a fi o otravă reversibilă a catalizatorului de echilibru. Un nivel ridicat de azot în materia primă mărește emisia de NO_x în gazele de ardere de la regenerator. Compușii cu azot sînt convertiți în riser în cianide sau amoniac, nivelul cres-

Fig. 6.15. Influența cifrei de cocs Conradson a materiei prime asupra temperaturii din regenerator (ardere completă a carbonului, fără preluare de căldură) [14].

Fig. 6.16. Influența cifrei de cocs Conradson a materiei prime asupra randamentului de cocs ——— cu preluare și – – – fără preluare de căldură din regenerator.

Fig. 6.17. Influenţa cifrei de cocs Conradson a materiei prime asupra randamentului şi cifrei octanice a benzinei [14]:
——— cu preluare şi — — — fără preluare de căldură din regenerator.

cînd cu creşterea cantităţii de azot din materia primă. Contaminarea cu cianide a produselor de reacţie, contribuie, în sistemul de fracţionare şi recuperare a gazelor, la creşterea efectului de coroziune al hidrogenului prin „blistering". Prezenţa compuşilor cu azot în fluxul de produse afectează stabilitatea acestora, în special culoarea motorinei uşoare.

Compuşii cu sulf din materia primă se distribuie în produsele de reacţie în mod diferit, aşa cum se vede în tabelul 6.5 [15, 16].

Tabelul 6.5. **Distribuţia sulfului în produsele obţinute la cracarea catalitică** [15]

Materia primă	Sulf în materia primă, % masă	Distribuţia sulfului în produsele de cracare (% faţă de sulful din materia primă)				
		H_2S	Benzină	Motorină uşoară	Motorină grea	Cocs
Distilat de vid (W. Texas)	0,7	40,7	7,5	28,8	19,5	3,5
Distilat de vid + 10 % reziduu (W. Texas)	1,0	38,0	5,8	21,6	20,8	13,8
Distilat de vid + 20 % reziduu de vid	1,32	39,1	5,5	18,6	18,2	18,6
Reziduu de vid (Arabian uşor) hidrodesulfurat	0,21	8,3	5,1	18,4	40,1	28,1
Reziduu de vid (Arabian greu) hidrodesulfurat	0,37	6,9	2,1	11,3	31,5	48,2
Reziduu de vid (Maya) hidrodesulfurat	0,71	15,0	2,4	10,3	28,6	43,7

Se remarcă faptul că există o distribuţie diferită în cazul materiilor prime desulfurate şi nedesulfurate la acelaşi conţinut iniţial de sulf. De exemplu, la conţnutul de 0,7 % masă sulf al distilatului de vid nedesulfurat circa 40 % din sulf trece în H_2S şi numai 3,5 % în cocs, pe cînd la materia primă desulfurată cu un conţinut de 0,71 % masă sulf, numai 15 % trece în H_2S şi 43,7 în cocs. De asemenea scade procentul de sulf în benzină şi motorină uşoară, crescînd în motorina grea de la 19,5 % la 38,8 %. Explicaţia constă în faptul că în urma desulfurării au rămas în materia primă combinaţii complexe grele

Fig. 6.18. Influența sulfului din materia primă asupra randamentului de benzină [17].

ale sulfului care se hidrogenează în mică măsură în timpul cracării catalitice. Compușii cu sulf din materia primă crează cîteva probleme pentru o rafinărie :

— O parte din cmpușii cu sulf trec în cocsul depus pe catalizator, ceea ce afectează activitatea de echilibru a acestuia.

— În regenerator, sulful este ars odată cu cocsul producînd SO_2 și SO_3 care sînt poluanți.

— O parte din sulf trece în H_2S care este corosiv. Pentru un conținut de 1—2% masă sulf în materia primă, H_2S poate reprezenta 10—15% din gazul sărac obținut. În general, sulful determină creșterea procentului de gaze ușoare C_1-C_2.

Creșterea conținutului de sulf din materia primă duce la o scădere a selectivității procesului [17]. Astfel, o creștere cu 1% masă a sulfului din materia primă determină [17] : creșterea randamentului de gaze C_1-C_2 cu 7%; scăderea randamentului de benzină cu aproximativ 3% la conversia constantă (fig. 6.18) ; scăderea COR la etilare.

Compușii cu oxigen prezenți în materiile prime supuse prelucrării sînt de tip acizi carboxilici, cel mai frecvent acizi monocarboxilici, care la temperaturi mai mari de 290°C reacționează cu suprafața metalului (producînd săruri), devenind contaminanți în materiile grele supuse cracării catalitice.

Compuții organo-metalici contaminați cei mai agresivi sînt cei cu nichel și vanadiu prezenți în materia primă sub fomă de porfirine, care nu sînt eliminate din țiței prin operația de spălare cu apă. Alte metale contaminate (Cu, Co, Cr, Fe, Sb, As, Pb) se găsesc în țiței sub forma unor combinații metalice complexe, care de asemenea, nu pot fi ușor extrase prin spălare cu apă. Se menționează că prin spălare cu apă se îndepărtează din țiței aproximativ 92% Na, 37,5% As, 22,5% Sb și unii compuși cu plumb [16].

Distribuția contaminanților în distilatul de vid și în reziduul de DA este dată în tabelul 6.6 [16].

Tabelul 6.6. **Distribuția contaminanților în distilatul de vid și reziduu DA** [16]

Contaminanți	Distilat de vid	Reziduu DA	30% Reziduu DA + + 70% Distilat vid
Ni, ppm	0,17	35	10
V, ppm	0,56	105	30
Na, ppm	—	30	8,5
Sulf, % masă	0,9	2,5	1,35
Azot, ppm,	770	2 500	1 260
Cocs Conradson, % masă	0,6	10,0	3,26
% dist. la 342°C	40	—	20

Sărurile de calciu și sodiu prezente în materia primă de la cracarea catalitică, au un efect de scădere a activității de echilibru a catalizatorilor.

Din punct de vedere al conținutului de metale s-au stabilit diverse relații prin care se indică calitatea materiei prime. De exemplu, factorul de metale Fm este dat de relația :

$$Fm = Fe + V + 10\ (Ni + Cu)$$

unde : Fm este factorul de metale ; Fe, V, Ni, Cu — metale în materia primă, ppm.

La $Fm = 1$ se asigură exploatarea normală a catalizatorului, în timp ce un $Fm = 3$ indică pericol de otrăvire a catalizatorului.

La o materie primă puternic contaminată rezultă o creștere a fracției $C_1 - C_2$ din gaze de circa 2 ori, raportul H_2/C_1 de la valori normale de 0,3 — 0,5 poate ajunge la valori 1,0 și mai mari, crește conținutul de olefine în fracția C_3 de la cca 70 — 75 % la 85 % și chiar mai mult.

Una dintre cele mai utilizate căi de lărgire a bazei de materii prime pentru cracarea catalitică este de a introduce reziduu de DA în proporție crescîndă în distilatul de vid (obținut din aceeași sursă) pînă la utilizarea integrală a reziduului.

Creșterea proporției de reziduu determină creșterea cifrei de cocs Conradson, creșterea conținutului de metale pe catalizator, creșterea ratiei de adaos de catalizator proaspăt, creșterea depunerilor de cocs asociată cu creșterea sarcinii termice a regeneratorului, scăderea randamentului de benzină, creșterea cifrei octanice a benzinei și a indicelui Diesel al motorinei ca urmare a intensificării reacțiilor de dehidrogenare favorizate de creșterea temperaturii pe reactor [18].

6.3. PRODUSELE DE REACȚIE DIN PROCESUL DE CRACARE CATALITICĂ. RANDAMENTE, CALITĂȚI

Principalul produs al procesului de cracare catalitică este benzina care reprezintă 50 — 60 % volum și care se caracterizează prin COR 86 — 93, uniformitatea COR pe întreaga curbă de distilare fiind rezultatul prezenței hidrocarburilor izoparafinice și olefinice în fracția ușoară și a hidrocarburilor aromatice în fracțiunile grele. Benzina are o cifră de brom de 91 — 110.

Gazele de cracare catalitică conțin 70 — 80 % masă hidrocarburi $C_3 - C_4$. Conținutul mare de olefine, în special C_3, le recomandă pentru utilizări petrochimice cît și pentru dimerizări și alchilări (avînd și un conținut ridicat de iC_4) la fabricarea de componenți octanici pentru benzine. O compoziție tipică a gazelor de la cracarea catalitică este dată în tabelul 6.7.

Fig. 6.19. Influența conversiei asupra randamentelor de benzină, gaze și cocs.

Tabelul 6.7. **Compoziția gazelor obținute la cracarea catalitică a distilatului de vid (350°—550°C) din țiței Iranian (Agha, Jari)** [19]

Component	% masă
H_2S	3,75
Hidrogen	1,25
Metan	7,00
Etilenă	3,00
Etan	6,00
Propilenă	21,00
Propan	9,50
Izobutenă	9,50
n-Butene	17,50
Izobutan	16,50
n-Butan	5,00

Randamentul de benzină, gaze și cocș, în funcție de conversie este prezentat în figura 6.19 [20].

Distilatul ușor este bogat în hidrocarburi aromatice avînd o cifră octanică respectiv un ID (indice Diesel) sub 40, de aceea pentru a fi utilizat drept combustibil Diesel se amestecă cu alte fracțiuni sau este supus procesului de hidrotratare.

Distilatele grele care rezultă din proces sînt parțial recirculate în reactor, după o prealabilă pregătire. Și ele au un conținut ridicat de hidrocarburi aromatice ceea ce le recomandă ca materii prime pentru fabricarea negrului de fum, sau a cocsului de electrozi prin procesul de cocsare.

6.4. CATALIZATORI PENTRU CRACAREA CATALITICĂ

6.4.1. Structură

Începînd cu 1962 s-a impus utilizarea industrială a catalizatorilor de tip alumosilicați cristalini (zeoliți) care, în prezent, înlocuiesc practic complet catalizatorii alumosilicați amorfi sintetici, cu 10 – 15% sau 20—25% masă Al_2O_3, utilizați inițial.

Alumosilicații se caracterizează prin structuri tetraedrice în care vîrfurile sînt ocupate de atomi de oxigen iar centrul de un atom tetravalent de siliciu sau de un atom trivalent de aluminiu care nesatisfăcînd valențele, apare cu sarcină negativă (fig. 6.20). Acești tetraedri sînt asociați în structuri tridimensionale complexe, care au un atom de oxigen comun. Neutralitatea electrică a structurii se realizează prin prezența unui număr de cationi (ioni de sodiu sau amoniu) egal cu numărul de sarcini negative ale anionilor de aluminiu (fig. 6.21) [19].

Fig. 6.20. Structura chimică de bază a alumosilicaților.

Fig. 6.21. Structura chimică extinsă a alumosilicatului.

Catalizatorii de cracare catalitică cristalini sau zeolitici sînt de asemenea alumosilicați. Blocul fundamental de construcție al zeoliților este format dintr-un tetraedru de 4 anioni de oxigen care înconjoară un ion mai mic de siliciu sau aluminiu.

Tetraedru de siliciu

Tetraedru de aluminiu

Tetraedrele sînt aranjate astfel încît fiecare din cei 4 anioni de oxigen este împărțit la rîndul lui cu un alt tetraedru de siliciu sau aluminiu. Rețeaua cristalină se extinde în spațiul tridimensional. Fiecare tetraedru de aluminiu necesită o sarcină de +1, de la un cation din structură, pentru a fi neutru. Cationul este de obicei sodiul din prepararea inițială, dar, pentru a obține activitatea catalitică, acești cationi sînt înlocuiți parțial, prin schimb de ioni, cu cationi ai metalelor alcalino-pămîntoase, cu cationul NH_4^+ sau cu cationi din grupa „pămînturilor rare".

Tetraedrele sînt combinate geometric (cu excluderea legăturii Al—O—Al) în unități secundare care formează elementul de construcție al structurii cristaline a zeolitului. Se obține astfel o structură ce delimitează cavități geometrice de forme și mărimi precis definite, legate între ele prin canale (pori) uniforme, cu diametre variind între 5—12 Å, care generează efectul de sită, respectiv permite difuzia selectivă a moleculelor de ractanți spre centrii activi ai catalizatorului.

Catalizatorii de cracare catalitică de tip zeolitic sînt constituiți dintr-o matrice de alumosilice amorfă, în care se înglobează 15—25% zeolit de tip X sau Y cu structură de faujasit (fig. 6.22), în care, parțial, cationii de Na au fost schimbați cu cationi ai „pămînturilor rare": Re, Ce, La sau cu NH_4^+ [21, 22, 23, 24].

Fig. 6.22. Structura geometrică a zeolitului de tip faujasit.

6.4.2. Relația suprafață-activitate

Este unanim acceptat faptul că reacțiile de cracare catalitică au loc printr-un mecanism carboionic ($>C^+$), catalitizatorul comportîndu-se în ansamblu ca un acid.

Aciditatea este atribuită centrilor de tip Brönsted, Lewis sau „defectelor" asociate intrinsec cu rețeaua cristalină și cîmpul electrostatic al cationilor catalizatorului. Centrii acizi provin din hidroliza cationilor multivalenți, deshidratarea severă a cristalelor, descompunerea termică a cationului de alchilamoniu NH_4^+, dehidroxilarea rețelei cristaline etc. [25, 26, 27].

Structura suprafeței zeolitului obținut în fază de preparare poate fi reprezentată schematic astfel:

Formarea zeolitului de tip Y cu hidrogen se realizează prin schimb de ioni, a Na^+ cu NH_4^+, urmată de descompunerea prin încălzire a acestuia în NH_3 și H^+, așa cum se vede schematic mai jos:

Protonul de H^+ se leagă, probabil, imediat cu un oxigen din rețeaua cristalină pentru a forma gruparea OH ca în schema:

formînd un centru acid Brönsted de tip protonic, respectiv donor de electroni.

Prin încălzirea la temperaturi de 450—500°C are loc dehidroxilarea structurii și se obține o nouă structură, prin formarea unui centru acid de tip

Centru bazic

Centru acid Lewis

Lewis. Deci prin pierderea a doi centri acizi Brönsted rezultă un centru acid Lewis, generînd astfel o pereche de centri pozitiv-negativ. Prin adăugare de apă și răcire are loc reacția inversă.

Privind mecanismul de formare și natura centrilor acizi (centri activi), multe ipoteze consideră că apa adsorbită pe suprafața catalizatorului generează grupe hidroxilice care se comportă ca donori de protoni. Sub acțiunea cîmpului electric al cationului, legătura coordinativă din molecula de apă se disociază [28, 29]:

$$Me^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Me^{2+}\ldots O\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \rightleftharpoons [Me-O\begin{matrix} H \\ \ \end{matrix}]^+ + H^+$$

$$[Me-O\begin{matrix} H \\ \ \end{matrix}]^+ + Me^{2+} \xrightarrow{T>500^\circ C} Me^+ - O - Me^+ + H^+$$

Protonul H^+ se asociază rapid cu oxigenul din rețeaua cristalină formînd grupe hidroxilice responsabile de aciditatea de tip Brönsted — așa cum s-a arătat mai sus.

S-a demonstrat că apa care conferă activitate catalizatorului este apa adsorbită pe suprafața catalizatorului și nu cea de constituție. Dacă centrii acizi de tip Brönsted sînt responsabili de formarea majorității carbocationilor (avînd o aciditate mai mare), centrii acizi de tip Lewis constituiți din aluminiu tricoordinat, acceptor de electroni, extrag mai ușor ionul de hidrură din moleculele de parafine formînd ioni carbonil. Acest aspect evidențiază necesitatea prezenței în structura catalizatorului a ambelor tipuri de aciditate (Brönsted și Lewis).

6.4.3. Proprietățile fizice și cataliticе ale catalizatorilor de cracare catalitică

Caracteristicile fizice ale catalizatorilor, care alcătuiesc așa-zisa textură a acestuia sînt exemplificate prin valorile cuprinse în tabelul 6.8. [30] în care se compară mai mulți catalizatori fabricați de același producător (Katalistiks).

Tabelul 6.8. **Caracteristici ale unor catalizatori proaspeți de cracare catalitică** [30]

	EKZ-2	EKZ-3	EKZ-4	Super-D	CBZ-3	MZ-7	MZ3-S
Densitate, g/cm³	0,66—0,69	0,65—0,67	0,60—0,63	0,64—0,74	0,50	0,81	0,50
Volumul porilor, cm³/g	0,23	0,28	0,4	0,32	0,43	0,18	0,51
Suprafață, m²/g	~110	~120	~150	~150	310	210	460

Proprietățile catalizatorilor determină performanțele realizate în exploatare și sînt strîns legate de proprietățile fizice menționate, de compoziția și structura chimică, de tehnologia de fabricare etc.

În cele ce urmează se vor examina proprietăți ca activitatea, selectivitatea, stabilitatea hidrotermică, regenerabilitatea, rezistența la otrăvire cu metale și rezistența mecanică la „atriție".

Activitatea catalizatorului este o mărime convențională care reprezintă mărimea conversiei realizată experimental, conform diverselor metode de determinare, exprimată prin procente de benzină sau benzină și gaze (sau alte mărimi măsurabile), obținute dintr-o anumită materie primă, într-o instalație de cracare catalitică de laborator, în condiții de lucru standardizate.

Activitatea ridicată a catalizatorilor de tip zeolitic pusă în evidență în mai multe lucrări de cercetare [31, 31, 33] se explică în principal prin:

a) densitatea mai mare a centrilor activi pe unitatea de suprafață a catalizatorului (de 10—100 ori mai mare ca la cei amorfi);

b) concentrația mai mare a moleculelor reactante în vecinătatea centrului acid ca rezultat al condensării capilare a moleculelor adsorbite în porii uniformi de dimensiuni mici ai zeoliților (concentrații de 50 de ori mai mari decît în porii mari ai catalizatorilor amorfi);

c) distribuția uniformă a tăriei acidității centrilor activi;

d) existența în porii catalizatorului zeolitic a unui potențial mai mari al, cîmpului electrostatic față de hidrocarburi, capabil să producă carboioni prin polarizarea legăturilor C—H.

Această activitate mare a catalizatorilor zeolitici a condus la creșterea conversiilor pe o trecere și la reducerea timpului de reacție la valori de 2—6 s față de 10—15 s în cazul catalizatorilor amorfi.

Selectivitatea catalizatorului de cracare catalitică se exprimă prin raportul dintre randamentul unui produs dat față de conversie. De exemplu: selectivitatea în benzină = % masă benzină / % masă conversie.

Zeoliții au o bună selectivitate pentru formarea lichidelor cu masă moleculară medie (benzină), respectiv hidrocarburi $C_5—C_{11}$ și mai proastă pentru formarea gazelor $C_1—C_2$. Randamentele mari de benzină se explică prin scăderea vitezei de rupere a legăturii C—C în raport cu creșterea vitezei de transfer a hidrogenului la carboionii intermediari, care se stabilizează oprind scindarea, înainte de atingerea nivelului final $C_1—C_4$.

De asemenea, s-a observat că raportul reacțiilor de transfer de hidrogen, cu formarea de hidrocarburi aromatice volatile, față de reacțiile care generează cocs, este mare pentru zeoliți, ducînd la depuneri mai mici de cocs pe catalizator [35].

Explicarea selectivității ridicate a zeoliților este următoarea:

a) Capacitatea microporilor uniformi ai zeoliților de a adsorbi hidrocarburi și de a mări concentrația reactanților (condensare capilară) favorizează reacțiile bimoleculare de transfer de hidrogen (recații probabile de ordinul II) în raport cu reacțiile de rupere de ordinul I.

b) Selectivitatea zeoliților poate să depindă de distribuția tăriei centrilor acizi. Astfel se afirmă că prezența unei acidități mai slabe în zeoliți ar explica selectivitatea lor în benzină, în sensul unei activități mai mici de cracare în raport cu transferul de hidrogen [35].

Centrii acizi puternici pot să favorizeze adsorbția puternică a carbocationului pe suprafața catalizatorului (în pori) împiedicînd transferul de hidrogen, care ar implica adsorbția moleculei formate. În felul acesta are loc continuarea cracării pe centrul acid cu formarea de cocs din speciile adsorbite [35].

Centrele cu aciditate mare au o selectivitate ridicată în formarea cocsului și a gazelor ușoare C_1-C_2. Gradul de nesaturare mai mic al produselor obținute pe zeoliți față de catalizatorii amorfi (la aceeași conversie) indică o hidrogenare a olefinelor înainte de a se desorbi de pe centrul acid. Sursa de hidrogen o constituie reacțiile de dehidrogenare a naftenelor, reacțiile de condensare cu formarea de cocs și, posibil, unele grupe hidroxil din structura catalizatorului.

Menționăm randamentul mai mare de benzină obținut pe catalizatori zeolitici, prin realizarea reacției în reactoare tubulare tip riser, benzina fiind produs intermediar într-un proces succesiv [36].

Stabilitatea hidrotermică a catalizatorilor se referă la regenerare în prezența vaporilor de apă la temperaturi ridicate (mai mari de 700°C).

Scăderea activității catalizatorului expus vaporilor de apă la temperaturi mai mari de 700°C se datorește reducerii suprafeței active ca urmare a schimbărilor ce au loc : un fenomen de colaps al porilor zeolitului (a structurii cristaline) cu o scădere a suprafeței ; o contracție a așa numitei „unități celulare a zeolitului", interpretată ca o migrare a aluminiului din rețea (dealuminizare) asociată cu creșterea raportului SiO_2/Al_2O_3 [37].

Activitatea catalitică este o funcție a ambelor mărimi — suprafața și mărimea unității celulare, a_0. Valoarea a_0 este o indicație a numărului de atomi de aluminiu reținuți în structură, în timp ce mărimea suprafeței indică măsura păstrării fazei cristaline.

Există corelații între mărimea unității celulare a_0 și activitatea catalizatorului, cît și între acestea și selectivitate. Cu scăderea mărimii unității celulare scade activitatea catalizatorului crește selectivitatea.

În figura 6.23 se prezintă corelația între activitatea specifică (conversie pe unitate de suprafață) și mărimea unității celulare a zeolitului, iar în figura 6.24 se arată corelația acestei mărimi cu selectivitatea exprimată prin mărimea COR [37]. Sînt publicate corelații ale variației mărimii unității celulare cu alte mărimi, cum ar fi : depunerea de cocs pe catalizator, conținutul de olefine din benzină, conținutul de aromatice C_6-C_8 în benzină etc. [37].

Catalizatorii zeolitici de tip faujasit sînt rezistenți la încălzire și acțiunea valorilor de apă [22]. Cu un raport SiO_2/Al_2O_3 mai mare, zeoliții de tip Y sînt

Fig. 6.23. Influența diametrului unității celulare asupra activității catalizatorului [37].

Fig. 6.24. Influența diametrului unității celulare asupra selectivității catalizatorului [37].

mai stabili decît cei de tip X [38]. Înlocuirea cationului de Na^+ în structura faujasitului de tip Y cu cationi polivalenți ai pămînturilor rare (care au un efect de inhibare a procesului de dealuminizare), a condus la obținerea unei noi familii de catalizatori „ultrastabili", (USY), cu suprafețe de 80—100 m^2/g și stabilitate termică la temperaturi mai mari de 1 000°C [3].

Regenerabilitatea catalizatorilor de cracare catalitică

Depunerile de cocs pe suprafața catalizatorului (în porii catalizatorului) în timpul reacțiilor de cracare se îndepărtează, prin ardere în curent de aer, în regenerator. Cocsul din pori avînd viteză mică de ardere (controlată de fenomene de difuzie) nu poate fi îndepărtată complet, rămînînd pe catalizator o cantitate de „cocs remanent".

Regenerabilitatea se exprimă prin procentul de cocs ars (din cel depus) în condiții stabilite (temperatură, durată, debit constant de aer) [39].

Sub aspectul regenerabilității, catalizatorii zeolitici necesită un timp scurt de regenerare, tolerează temperaturi mai ridicate (viteze de ardere mai mari) obținîndu-se o îndepărtare a cocsului pînă la valori ale cocsului remanent de 0,1 % masă sau mai scăzute [34, 38, 40]. Cocsul remanent afectează activitatea și selectivitatea catalizatorului, care scad cu creșterea acestuia.

Efectul cocsului remanent asupra conversiei și distribuției produselor de reacție sînt prezentate în figura 6.25 [41].

Fig. 6.25. Influența cocsului remanent asupra conversiei și randamentelor în produse de reacție [41]

Rezistența catalizatorului la otrăvirea cu metale

Metalele depuse pe suprafața catalizatorului modifică substanțial activitatea și selectivitatea acestuia. Catalizatorii zeolitici prezintă o rezistență deosebită la otrăvirea cu vanadiu, nichel, cupru, fier, sodiu și alte metale grele [22, 38, 42]. Dintre metalele menționate cele mai agresive sînt vanadiul și nichelul care au acțiuni diferite.

Vanadiul depus în faza de reacție pe suprafața catalizatorului migrează în timpul regenerării prin matricea de alumosilicat amorf și formează cu sita moleculară un amestec eutectic care se topește și distruge ireversibil sita moleculară (activitatea catalizatorului) [43, 44].

Fig. 6.26. Influența conținutului de metale depuse pe catalizator asupra conversiei și randamentului în produse de reacție [9].

Nichelul se depune pe suprafața catalizatorului (nu migrează), dar catalizează reacții de hidrogenare-dehidrogenare) care reduc selectivitatea catalizatorului, măresc depunerile de cocs, randamentul de gaze ușoare și de hidrogen, diminuînd conversia hidrocarburilor naftenice prin transformarea lor în hidrocarburi aromatice, înainte de a avea loc cracarea [45].

Sodiul prezent în materia primă (slaba desalinare sau introdus pentru diminuarea coroziunii) determină sinterizarea catalizatorului ducînd la deteriorarea ireversibilă a acestuia, care se accentuează în cazul regenerării la temperaturi ridicate.

Creșterea conținutului de metale pe catalizator (Ni + V) are ca efect scăderea conversiei, a randamentului în benzină, creșterea randamentului de gaze și cocs (fig, 6.26) [9].

Catalizatorul utilizat curent în exploatarea instalațiilor de cracare, numit catalizator de echilibru, își menține o valoare relativ constantă a activității prin extragerea din sistem a unei părți din catalizatorul uzat și introducere de catalizator proaspăt.

Rația de înlocuire cu catalizator proaspăt este dependentă de conținutul de metale al materiei prime și de nivelul de metale impus catalizatorului de echilibru [fig. 6.27) [46].

Pentru reducerea acțiunii metalelor s-a realizat așa-zisa pasivare, care în cazul Ni se face cu compuși de antimoniu (Sb) ce formează cu Ni un complex chimic, care blochează suprafața nichelului și îl face inactiv [47]. Raportul optim Ni/Sb variază între 1,5 – 5, depinzînd de materia primă, catalizator și condițiile de operare. Un exces de Sb duce la depunerea acestuia în echipamentul instalației.

Fig. 6.27. Influența conținutului de metale din materia primă și a nivelului de metale de pe catalizator asupra rației de înlocuire cu catalizator proaspăt [46].

Pentru pasivarea vanadiului, prin schimbarea stării acestuia într-o formă care nu mai interacționează cu zeolitul, se injectează unii compuși ai staniului, care reduc efectul negativ al vanadiului cu 30% asupra conversiei și cu cca 50% asupra formării de H_2 și cocs [47].

6.5. MECANISMUL REACȚIILOR DE CRACARE CATALITICĂ

Reacțiile de cracare catalitică se desfășoară printr-un mecanic carboionic similar cu reacțiile catalizate de acizi puternici, în medii omogene.

Ionul de carboniu se formează prin ruperea heterolitică a legăturii C—H sau C—C, în prezența centrului activ de pe suprafața catalizatorului.

$$C-H \rightarrow C^+ + H^- - E^+ \quad (6.2)$$

Energia necesară formării ionului de carboniu crește cu creșterea numărului de atomi de hidrogen legați de carbonul de la care se extrage ionul hidrură așa cum se vede în tabelul 6.9 [35]. Stabilitatea ionilor de carboniu

Tabelul 6.9. **Stabilitatea relativă a ionilor de carboniu**

Tipul de ion	Valori relative ale energiei de formare E_f, kcal/mol
	0
	14
	21

care reflectă reactivitatea legăturii C—H în formarea carboionilor scade în sensul creșterii energiei de disociere, după cum urmează [48]:

terțiar > secundar > primar > etil > metil

Din această cauză, posibilitatea de formare a carboionilor primari $C_2H_5^+$ și CH_3^+ este foarte mică în raport cu formarea celor secundari ($CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3$) și terțiari ($CH_3-\overset{+}{C}-(CH_3)_2$), fapt care explică ponderea mai mare a produselor cu 3 și 4 atomi de carbon în moleculă, în gazele obținute la cracarea catalitică.

Reacția de cracare catalitică asemănătoare celei de cracare termică (mecanism radicalic) se desfășoară după un mecanism în lanț cuprinzînd etape de inițiere (în care se formează carboioni), de propagare și de întrerupere a lanțului.

6.5.1. Formarea carbocationilor

Carbocationul poate să se formeze pe căi diferite, cum ar fi:

— interacțiunea unui centru acid de tip Brönsted cu o hidrocarbură nesaturată, prin adiția protonului la dubla legătură.

$$R-CH=CH_2 + HB \rightarrow R-\overset{+}{C}H-CH_3 + B^- \qquad (6.3)$$

— parafinele și naftenele formează carboioni prin extragerea ionului de hidrură pe centrii acizi de tip Lewis [35, 49].

$$RH + L \rightarrow R^+ + LH^- \qquad (6.4)$$

— atacul direct al protonului de pe centrul acid Brönsted asupra legăturii C—H sau C—C din molecula parafinică formînd ca intermediar o specie cu un atom de carbon pentavalent [35, 49)].

(6.5)

sau ruperea legăturii C—C.

(6.6)

— hidrocarburile aromatice pot de asemenea să acționeze ca acceptori de protoni.

(6.7)

Aceste reacții care duc la formarea carbocationului reprezintă etapa de inițiere.

6.5.2. Reacţiile carbocationilor

— Izomerizarea de poziţie sau structură prin migrarea ionului hidrură sau a grupărilor alchil în direcţia formării carbocationilor cu stabilitatea cea mai mare.

$$R-CH_2-CH_2-CH_2-\overset{+}{C}H_2 \overset{k_i}{\rightleftharpoons} R-CH_2-CH_2-\overset{+}{C}H-CH_3 \qquad (6.8)$$

$$R-CH_2-CH_2-\overset{+}{C}H-CH_3 \overset{k_i}{\rightleftharpoons} R-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{+}{C}}-CH_3 \qquad (6.9)$$

Aceste reacţii au viteze mai mari decît cele ale radicalilor, fapt ce face ca ponderea structurilor ramificate în produsele de reacţie să fie mai mare decît cele obţinute prin cracare termică (atît în gaze cît şi în benzină).

— Ruperea, sau scindarea heterolitică a legăturii C—C din poziţia β a ionului de carboniu cu masă moleculară mare şi formarea de olefine cu masă moleculară mai mică şi a unui ion de carboniu cu număr mic de atomi de carbon reprezintă o reacţie de bază a mecanismului în lanţ.

$$CH_3-\overset{+}{C}H-CH_2-CH_2-CH_2-R \xrightarrow{k_\beta} CH_3-CH=CH_2 + R-CH_2-\overset{+}{C}H_2 \qquad (6.10)$$

Dacă se formează un carbocation primar, acesta se izomerizează înainte de a suferi o nouă scindare β. Ruperea noului carbocation va duce la formarea de propenă sau izobutenă, prezenţa etilenei în produsele de cracare catalitică fiind rezultatul unor reacţii secundare de cracare termică.

— Interacţiunea unui carbocation cu o moleculă de hidrocarbură din masa de reacţie va duce la extragerea unui ion hidrură de la aceasta, generînd un carbocation cu masă moleculară mare care se va rupe apoi după regula β.

$$CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3 + RH \xrightarrow{k_H} CH_3-CH_2-CH_3 + R^+ \qquad (6.11)$$

Această reacţie de transfer de hidrogen (6.11) asigură propagarea lanţului de reacţii de cracare simultan cu stabilizarea carbocationilor cu masă moleculară mai mică.

Creşterea raportului dintre viteza de transfer a hidrogenului şi cea de scindare are ca efect creşterea randamentului de benzină, ruperea carbocationului oprindu-se la lanţuri de 6 — 14 atomi de carbon înainte ca toate ruperile după regula β să fi avut loc.

Reacţiile de scindare (cu izomerizarea aferentă) şi reacţiile de interacţiune ale carbocationilor reprezintă aşa-numita etapă de propagare.

6.5.3. Reacţii de întrerupere

Reacţiile de întrerupere, cu eliminare de hidrogen şi formarea unei olefine :

$$R-CH_2-\overset{+}{C}H-CH_3 \xrightarrow{k_E} R-CH=CH-CH_3 + H^+ \qquad (6.12)$$

duc la dispariţia carbocationului şi întreruperea lanţului de reacţie.

Olefinele formate prin reacțiile de scindare sînt parțial saturate prin reacții de transfer de hidrogen din diferite surse, marcînd o caracteristică importantă a cracării catalitice.

Reacțiile tipice de transfer la hidrogen (TH) la care participă olefinele sînt de tipul donor-acceptor [35] sau de disproporționare.

olefine + naftene → parafine + aromatice

$$3\ C_nH_{2n} + C_mH_{2m} \rightarrow 3\ C_nH_{2n+2} + C_nH_{2m-6} \tag{6.13}$$

olefine → parafine + aromatice

$$4\ C_nH_{2n} \rightarrow 3\ C_nH_{2n+2} + C_nH_{2n-6} \tag{6.14}$$

cicloolefine → naftene + aromatice

$$3\ C_nH_{2m-2} \rightarrow 2\ C_mH_{2m} + C_mH_{2m-6} \tag{6.15}$$

Hidrogenul transferat provine de la naftene sau din reacțiile de formare a cocsului. Transferul de hidrogen explică marea cantitate de izobutan și izoparafine, prin hidrogenarea olefinelor terțiare care se formează mai rapid decît olefinele normale.

Carbocationii sînt implicați de asemenea în reacțiile secundare de amplificare a numărului de atomi de carbon (polimerizare, alchilare, condensare și ciclizare) care pot să conducă la formarea cocsului pe catalizator. Cea mai mare parte din cocsul depus, rezultă din condensarea aromatelor prezente inițial în materia primă sau formate prin dehidrogenarea și ciclizarea olefinelor [35].

Reacțiile de transfer de hidrogen (TH) sînt pregnante la catalizatorii zeolitici față de cei amorfi, ($k_{TH} > k_\beta$, k_β — constanta vitezei de rupere). Viteza reacțiilor de (TH) pare a crește cu creșterea mărimii unității celulare (a_0) deci cu creșterea numărului de atomi de aluminiu din structură. Catalizatorii cu (a_0) mic, cei de tip ultrastabil (USY) prezintă o valoare mai mare a k_β, ca urmare a creșterii acidității datorită reducerii numărului de centri acizi prin dealuminizare. Tăria acidității centrilor acizi crește cu descreșterea lui (a_0), adică a dealuminizării [50]. Aceasta conduce la o activitate preponderentă de cracare. Reacția de TH este proporțională cu numărul centrilor activi sugerînd ideea că toți centri participă la transferul de hidrogen.

Efectele creșterii activității prin reacția de TH sînt următoarele [50]:

— cifra octanică a benzinei scade datorită hidrogenării olefinelor;

— randamentul de benzină crește datorită diminuării reacțiilor de scindare, deci datorită reducerii supracracării;

— depunerile de cocs cresc, deoarece naftenele se transformă în aromatice, care, în mare măsură, trec în distilatul ușor, iar o parte se adsorb pe catalizator generînd cocs;

— se obțin mai puține gaze;

— conținutul de olefine din benzină și LPG scade;

— procentul de hidrocarburi aromatice crește dar în special în motorină;

— conținutul de izoparafine în produse crește, deoarece olefinele terțiare au o mare reactivitate pentru TH.

Aceste rezultate sînt evidente cînd comparăm catalizatorii zeolitici cu cei amorfi, dar și cînd comparăm catalizatorii USY care au un raport mare

Si/Al cu catalizatorii cu pămînturi rare REY care au un conținut mai mare de aluminiu. Comparînd catalizatorii USY și REY se pot menționa în plus [50] :

— Catalizatorii USY au o mai bună stabilitate hidrotermică și o energie de activare mai mare decît REY ;

— Catalizatorii USY prezintă călduri de reacție mai mari de 20—50 kcal/kg de materie primă transformată datorită reacțiilor predominant endoterme de scindare β ;

— Catalizatorii USY au o rezistență mai scăzută la vanadiu decît catalizatorii REY cu toate că păstrează o mai bună cristalinitate, ceea ce înseamnă că metalele nu distrug zeolitul, ci numai îl neutralizează.

Avînd o energie de activare, E, mai mare, activitatea catalizatorului USY va crește mai puternic cu temperatura decît în cazul catalizatorului REY. Deci prin creșterea temperaturii pe reactor diferența de conversie (activitate) între catalizatorii USY și REY se va micșora, fără o creștere a cantității de cocs depuse, deoarece pe centrii activi ai catalizatorului USY se produce mai puțin cocs.

Datorită căldurii mari de reacție în cazul catalizatorului USY, apare necesară creșterea aportului de căldură în riser echivalent cu arderea unei cantități suplimentare de 0,3—0,6% masă cocs față de materia primă. Cererea pentru un supliment de cocs oferă posibilitatea utilizării materiilor prime mai grele.

Utilizarea catalizatorilor cu un conținut scăzut de aluminiu are drept efect o producție mai mare de gaze și H_2 necesitînd pasivarea Ni cînd se folosesc materii prime grele. Se menționează că prin combinarea catalizatorului USY cu o matrice poroasă se realizează un catalizator cu o bună activitate și selectivitate pentru conversia reziduurilor.

În general, activitatea și selectivitatea catalizatorilor zeolitici depind în mod esențial de componenții zeolitiului și în particular de constanta (a_0) cît și de textura lor, respectiv raza porilor.

S-a stabilit că diametrul optim al porilor, D_p, este aproximativ dublul dimensiunii moleculei pentru cazul cînd aceasta nu are dificultăți de pătrundere în pori, iar, în caz contrar, diametrul D_p va fi de 6 ori diametrul moleculei [50]. Pentru moleculele mari sînt optimi porii cu dimensiuni de 40 Å (2—6 ori diametrul moleculei). În cazul cracării moleculelor mari, dacă porii matricei sînt prea mici pentru difuzia moleculelor, sau prea mari ca să asigure o suprafață suficientă, vor predomina reacțiile de cracare termică avînd ca efect scăderea selectivității, randament mare de cocs și o conversie mică.

6.5.3. Cracarea catalitică a diferitelor clase de hidrocarburi

În general, pentru același număr de atomi de carbon în moleculă, reactivitatea claselor de hidrocarburi în procesul de cracare catalitică scade în ordinea : olefine > alchilaromate > naftene > polimetilaromate > parafine > aromate nesubstituite [25].

Principalele reacții prin care are loc cracarea hidrocarburilor sînt următoarele [35].

1. Cracarea hidrocarburilor parafinice cu formare de hidrocarburi olefinice și parafinice cu masă moleculară mai mică :

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_mH_{2m} + C_pH_{2p+2} \quad n = m + p \qquad (6.16)$$

2. Cracarea hidrocarburilor olefinice cu formarea de hidrocarburi olefinice cu masa moleculară mai mică :

$$C_nH_{2n} \rightarrow C_mH_{2m} + C_pH_{2p} \quad n = m + p \tag{6.17}$$

3. Dezalchilarea hidrocarburilor alchilaromatice :

$$ArC_nH_{2n+1} \rightarrow ArH + C_nH_{2n} \tag{6.18}$$

4. Cracarea catenelor hidrocarburilor alchilaromate cu formarea unei hidrocarburi alchilaromate cu catenă mai mică şi a unei olefine .

$$ArC_nH_{2n+1} \rightarrow ArC_nH_{2m+1} + C_pH_{2p} \quad n = m + p \tag{6.19}$$

5. Cracarea hidrocarburilor naftenice cu formarea hidrocarburilor olefinice :

$$C_nH_{2n} \rightarrow C_mH_{2m} + C_pH_{2p} \quad n = m + p \tag{6.20}$$

Alchilciclohexanii se transformă în ciclohexan şi hidrocarburi olefinice:

6. Reacţii de transfer de hidrogen de tip donor-acceptor :

Naftenă + olefină → hidrocarbură aromatică + hidrocarbură parafinică

7. Izomerizare :

Olefină → izoolefină

8. Transfer de grupe alchilice (transalchilare) :

$$C_6H_4(CH_3)_2 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5CH_3 + C_6H_5CH_3 \tag{6.21}$$

9. Reacţii de condensare :

(6.22)

10. Reacţii de disproporţionare a olefinelor cu masă moleculară mică :

$$2\,H_2C{=}CHCH_2CH_3 \rightarrow H_2C{=}CH{-}CH_3 + H_2C{=}CHCH_2CH_2CH_3 \tag{6.23}$$

11. Reacţiile naften-aromatelor care suferă ruperea ciclului naftenic şi ruperea catenei de la cicul aromatic cu formarea de parafine, olefine şi aromatice.

12. Hidrocarburile aromatice fără catene laterale suferă reacţii de condensare cu formare de cocs.

Ca urmare a reacţiilor de mai sus, produsele specifice ale cracării catalitice sînt : gaze, în care predomină C_3, C_4, cu un conţinut ridicat de olefine (50—70%) ; benzină cu cifră octanică mare (COR între 88—93), datorită conţinutului mare de hidrocarburi aromatice, izoparafinice şi olefinice ; motorină bogată în structuri aromatice şi naften-aromatice care-i conferă o cifră cetanică mică (sub 40) : cocs depus pe catalizator avînd un conţinut de 10—12% hidrogen şi 88—90% carbon.

6.6. ASPECTE TERMODINAMICE ÎN PROCESUL DE CRACARE CATALITICĂ

Unele mărimi termodinamice (constante de echilibru şi călduri de reacţie) sînt date în tabelul 6.10 [35, 46], din care rezultă că, la cracarea parafinelor şi olefinelor cu masă moleculară mare, se obţin conversii de peste 90%, la temperaturi mai mari de 400°C, cînd se pot produce şi unele reacţii de transfer de hidrogen prin care :

Cicloalcani + olefine → aromatice + parafine

Tabelul 6.10. **Date termodinamice pentru reacţiile caracteristice care au loc în procesul de cracare catalitică** [9]

Tipul reacţiei	Exemple de reacţii	Lg K_E (constante de echilibru) 450°C	510°C	527°C	Căldura de reacţie, kcal/mol, la 510°C
Cracare	$nC_{10}H_{22} \rightarrow nC_7H_{16} + C_3H_6$	2,04	2,46	—	17,78
	$i\text{-}C_8H_{16} \rightarrow 2\ C_4H_8$	1,68	2,10	2,23	18,68
Transfer de hidrogen	$4\ C_6H_{12} - 3\ C_6H_{14} + C_6H_6$	12,44	11,09	—	−60,87
	$ciclo\text{-}C_6H_{12} + 3\ 1\text{-}C_5H_{10} \rightarrow 3n-C_5H_{12} + C_6H_6$	11,22	10,35	—	−40,65
Izomerizare	$1-C_4H_8 \rightarrow trans\text{-}2-C_4H_8$	0,32	0,25	0,09	− 2,70
	$n\text{-}C_4H_{10} \rightarrow izo\text{-}C_4H_{10}$	−0,20	−0,23	−0,36	− 1,89
	$o\text{-}C_6H_4(CH_3)_2 \rightarrow m\text{-}C_6H_4(CH_3)_2$	0,33	0,30	—	− 0,72
	$ciclo\text{-}C_6H_{12} \rightarrow CH_3\text{-}ciclo\text{-}C_5H_9$	1,00	1,09	1,10	3,46
Transalchilare	$C_6H_6 + m\text{-}C_7H_6\ (CH_3)_2 \rightarrow 2C_6H_5CH_3$	0,65	0,65	0,65	−0,12
Ciclizare	$1\text{-}C_7H_{14} \rightarrow CH_3-ciclo\text{-}C_6H_{11}$	2,11	1,54	—	−21,08
Dezalchilare	$izo\text{-}C_3H_7-C_6H_5 \rightarrow C_6H_6 + C_3H_6$	0,41	0,88	1,05	22,53
Dehidrogenare	$n\text{-}C_6H_{14} \rightarrow 1-C_6H_{12} + H_2$	−2,21	−1,52	—	31,08
Polimerizare	$3C_2H_4 \rightarrow 1-C_6H_{12}$	—	—	−1,2	—
Alchilare	$1-C_4H_8 + izo-C_4H_{10} \rightarrow izo\text{-}C_8H_{18}$	—	—	−3,3	—

Izomerizarea alchilaromatelor, transalchilarea, dehidrogenarea parafinelor sînt reacţii intermediare iar atingerea echilibrului depinde de cinetica procesului.

Din examinarea tabelului 6.10 rezultă că, global, reacţiile de cracare catalitică sînt endoterme.

La conversii ridicate însă, reacţiile exoterme, ca transferul de hidrogen, ciclizarea şi condensarea au o pondere mare ceea ce duce la o scădere a endotermicităţii procesului şi a căldurii de reacţie.

Dependenţa căldurii de reacţie de catalizator şi de conversie poate fi exprimată prin relaţia empirică [51] :

$$q_r = 71{,}5\left[\frac{M-16}{M} - \sum \frac{y_i(M_i-16)}{(1-y)M_i}\right](x - 0{,}18\alpha_p^{i/n} - 0{,}68\alpha_0^{i/n})\cdot$$
$$\cdot[0{,}018 + 2{,}55\nu_0/\nu_p - 1{,}08(\nu_0/\nu_p)^2] \qquad (6.24)$$

în care : q_r este căldura de reacție a procesului, kJ/kg ; M — masa moleculară a materiei prime ; M_i — masa moleculară medie a produselor cu temperatura finală de distilare < inițialul materiei prime ; y_i — fracțiile masă ale produselor de reacție ; $1 - y_i = y$; x = conversia — totalitatea produselor (gaze și fracțiuni lichide) cu temperatura finală de distilare < inițialul materiei prime (fr. masă) ; $\alpha_p^{i/n}$ și $\alpha_0^{i/n}$ — raportul între structura izo și normală a hidrocarburilor parafinice și olefinice (kg/kg) ; ν_0 și ν_p — coeficienți stochiometrici ai ecuației generale de cracare catalitică :

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow \nu_p C_{n_1}H_{2n_1+2} + \nu_0 C_{n_1}H_{2n_1} + C_n - (\nu_p + \nu_0)n_1H_2(n + 1 - \nu_p - \\ -(\nu_i - \nu_0)_{n1}] \qquad (6.25)$$

Utilizînd această reacție pentru 3 materii prime cu masă moleculară diferită și aceeași conversie s-au obținut valori q_r diferite ($M = 210 - q_r = 279$;

$$M = 198 - q_r = 115 \; ; \; M = 372 - q_r = 342 \text{ kJ/kg}).$$

Alți autori propun relații empirice mai simple pentru calculul căldurii de reacție, pe catalizatori zeolitici [52] :

$$q_r = 229{,}2y^2 + 176{,}2y \qquad (6.26)$$

în care : y — fracția masă totală a produselor de reacție.

Valorile q_r obținute cu această relație, pentru aceeași conversie a diverselor motorine a variat între 240—300 kJ/kg. Relația este limitată la materiile prime cercetate (caracteristici nespecificate ale materiilor prime și ale catalizatorilor respectivi).

6.7. CINETICA REACȚIILOR DE CRACARE CATALITICĂ

Datorită complexității procesului de cracare catalitică, în care o multitudine de componenți chimici din diferite clase de hidrocarburi prezenți în materia primă se transformă prin numeroase reacții, primare și secundare, în prezența unui catalizator a cărui activitate și selectivitate se modifică rapid și continuu, tratarea cinetică a procesului pe baza unui mecanism complet este extrem de dificilă și nu s-a realizat pînă în prezent.

Ca în oricare proces de cataliză eterogenă, transformarea reactanților implică etape succesive de difuzie, adsorbție, reacție chimică, desorbție și difuzie a produselor de reacție formate.

În general, etapa de reacție este cea mai lentă și controlează viteza globală a procesului. De asemenea, cinetica este influențată de competitivitatea în adsorbția pe suprafață a diverșilor constituienți ai materiei prime și ai produselor de reacție, de blocarea temporară sau ireversibilă a unei părți a suprafeței sau a porilor de difuzie și de reacții chimice (secundare).

Datele experimentale obținute la cracarea catalitică a hidrocarburilor pure pledează pentru o relație cinetică globală de ordinul I :

$$-\frac{dn_A}{d\tau} = k_1 n_A \text{ (ireversibilă) [46]} \qquad (6.27)$$

în care : n_A — numărul de moli de reactant A ; k_1 — constante de viteză ; τ — timpul de reacție.

Fig. 6.28. Schema cinetică care ia în considerație reacția de transfer de hidrogen [46] (O+N→P+A).

Cu toate că reacția de bază este de ordinul I, din cauza diluției cu produsele de reacție (deci la conversii mari), după unii autori [53, 54], reacția se apropie de ordinul II, în raport cu materia primă netransformată.

$$-\frac{dn_A}{d\tau} = k_2 P W_c \left(\frac{n_A}{n_{A_0}}\right)^2 \tag{6.28}$$

unde: P — presiunea totală; W_c — masa catalizatorului; n_A/n_{A_0} — fracția de reactanți netransformați (n_{A_0} — moli inițiali, n_A — moli netransformați).

Din cauza dificultăților menționate, se impune tratarea cineticii procesului de cracare catalitică pe baza unor modele dezvoltate pe scheme cinematice simple, în care participanții la reacții sînt constituiți din grupuri de componenți.

Astfel, pentru motorine au fost elaborate modele care au la bază scheme cinetice cu 3 grupuri [46]:

$$A \xrightarrow{k_1} B$$
$$B \xrightarrow{k_2} C$$
$$A \xrightarrow{k_3} C$$

în care: A — motorină; B — benzină (C_5^+ — 205°C); C — gaze C_1-C_4 + + cocs.

Existența reacțiilor de transfer de hidrogen pe catalizatorii zeolitici cît și influența lor asupra compoziției benzinei este exprimată printr-un model cinetic succesiv-paralel, care ține seama atît de mecanismul carbocationic cît și de raportul constantelor de viteză k_H (transfer de hidrogen) și k_β (scizi-une β) (fig. 6.28) [46].

Jacob și colaboratorii [55, 56] au elaborat un model evoluat de tip succesiv-paralel în care cracarea catalitică a distilatelor de vid, motorinelor și fracțiunilor recirculate este reprezentată, printr-o schemă cinetică cu 10 grupuri (fig. 6.29).

Prin gruparea componenților pe clase de hidrocarburi și pe intervale de distilare, constantele vitezelor de transformare corespunzătoare celor 10 grupuri rămîn relativ invariabile în raport cu limitele de distilare și compoziția chimică a alimentării. Modelul nu prevede interacțiunea dintre parafine și naftene. Nucleele aromatice din fracțiunile distilate medii și grele nu se transformă în

Fig. 6.29. Schema cinetică cu 10 grupuri ale căror simboluri exprimate în % masă față de materia primă sînt: P_l, N_l = molecule parafinice, respectiv naftenice 220—345°C) (analiză spectrografică de masă); C_{Al} = atomi de carbon în cicluri aromatice 220—345°C (metodă *n-d-M*), A_l = grupe substituite la aromate 220—345°C; P_h, N_h = molecule de parafine respectiv naftene 345°C + (analiza spectrografică de masă); C_{Ah} = atomi de carbon din cicluri aromatice 345°C + (metoda *n-d-N*); A_h = grupe substituite la aromate 345°C+; G = % masă benzină (C_5-220°C); C = % masă gaze C_1—C_4 + cocs; $P_l + N_l + A_l + C_{Al}$ = LFO, % masă (motorină ușoară 220—345°C); $P_h + N_h + A_h + C_{Ah}$ = NFO, % masă (distilat greu 345°C+).

benzină, dar sînt responsabile de cocsul înglobat în grupul *C*. În model sînt încorporați o serie de termeni „de atenuare" care iau în considerare dezactivarea catalizatorului datorită:

— depunerilor de cocs

$$\Phi(t_c) = \frac{\alpha}{1 + \beta \cdot t_c^{\gamma}} \tag{6.29}$$

— adsorbției nucleelor aromatice grele

$$f_{(C_{A_h})} = \frac{1}{1 + k_h \cdot C_{Ah}} \tag{6.30}$$

— neutralizării centrilor acizi cu azot bazic:

$$f_{(N_2)} = \frac{1}{1 + \frac{k_n}{100} \cdot \frac{\%\ \text{masă N bazic în alimentare}}{a} \cdot \theta} \tag{6.31}$$

unde: α, β, γ sînt constante de dezactivare a catalizatorului; t_c — timpul de staționare al catalizatorului în zona de reacție, *h*; k_h — coeficientul de adsorbție al nucleelor aromatice grele (% masă $C_{Ah})^{-1}$; k_n — coeficientul de adsorbție al azotului bazic (gN_2/g·catalizator)$^{-1}$; θ — timpul de staționare normalizat între limitele $t_{c=0}$ și t_c; *a* — raportul de contactare (g catalizator/g materie primă).

Influența temperaturii asupra vitezelor de reacție este concretizată prin ecuații de tip Arrhenius, ce introduc în model energiile de activare, E, corespunzătoare.

Din ecuația de bilanț material, care combină ecuația de continuitate pentru un reactor cu curgere de tip piston, în regim staționar izoterm, cu ecuația vitezelor de reacție (în care se iau în considerație funcțiile de atenuare prezentate mai sus) rezultă următoarea expresie matricială a modelului:

$$\frac{d\bar{a}}{dz} = f(C_{Ah})f(N_2)\Phi(tc)\frac{p\bar{M}}{S_w RT}K\bar{a} \qquad (6.32)$$

în care: $\bar{a}$ — vectorul compoziției pentru cele 10 grupuri; K — matricea constantelor de viteză de reacție; $z = z/L$ — distanța axială adimensională; P = presiunea în reactor, bari; T = temperatura în reactor, °K; a_j = concentrația componentului j, mol/g vapori; $\bar{M} = 1/\Sigma_{a_j}$ — masa moleculară medie a reactanților; S_w = viteza de masă, exprimată prin g alimentare/g catalizator·h; R = 82,05 constanta universală a gazelor.

Modelul permite calculul conversiei, al randamentului de benzină, de gaze + cocs și de distilate, în funcție de timpul de staționare al catalizatorului, de viteza de masă și de alte variabile ale procesului, pentru orice tip de materie primă. El poate fi aplicat atît în proiectare cît și în operarea instalațiilor.

În utilizarea acestui model este necesară determinarea experimentală a compoziției chimice a materiei prime pe clase de hidrocarburi. Dificultățile ce decurg din determinarea procentului de naftene au condus la elaborarea unui model cinetic cu 8 grupuri (fig. 6.30) [57].

Fig. 6.30. Schema cinetică cu opt grupuri exprimate în % masă față de materia primă:

$(P + N)_h$ = molecule de parafine și naftene 345°C+; C_{Ah} = atomi de carbon în cicluri aromatice 345°C+; A_h = grupe substituite la aromatice 345°C+; $(P + N)_l$ = molecule de parafine și naftene 220—345°C; C_{Al} = atomi de carbon în cicluri aromatice 220—345°C; A_l = grupe substituite la aromatice 220—345°C; G = % masă benzină (C_5-220°C); C = % masă gaze C_1—C_4 + cocs).

Folosind constantele de viteză ale modelului cu 10 grupuri și un factor de corelare, modelul cu 8 grupuri a condus la rezultate similare cu cele obținute cu modelul cu 10 grupuri prezentînd avantajul unei simplificări a analizelor și a utilizării.

6.8. EFECTUL VARIABILELOR DE OPERARE ASUPRA PERFORMANȚELOR PROCESULUI DE CRACARE CATALITICĂ

6.8.1. Temperatura de reacție

Reactoarele de tip riser sînt operate la temperaturi medii de 510—540°C, cu variații de 20—40°C între nodul de amestec al materiei prime cu catalizatorul (începerea reacției) și ieșirea din riser. Scăderea temperaturii în lungul riserului este determinată de exploatarea adiabatică a reactorului și căldura consumată în reacțiile endoterme ce au loc.

Temperatura medie de reacție, exprimată uneori ca temperatură echivalentă a vitezei medii adiabatice ($t_{ei\,ma}$) depinde de temperatura de începere a reacției (t_{ir}) și de temperatura de ieșire din riser (t_{er}). Temperatura de începere a reacției este determinată de temperatura de intrare în riser a materiei prime, de gradul de vaporizare al acesteia, de temperatura catalizatorului regenerat, de raportul masic catalizator/materie primă (a), de aburul introdus în nodul de amestec și, eventual, de rația de reciclu.

T_{ir} se calculează din bilanțul termic pe nodul de amestec, iar t_{er} este dată de relația :

$$t_{er} = t_{ir} - \Delta t_{riser}$$

Δt_{riser} — este funcție de mărimea conversiei, a căldurii de reacție, de tipul de catalizator și de pierderile de căldură.

Recent a fost elaborată o nouă procedură prin care se realizează controlul temperaturii de ieșire, într-o anumită măsură, independent de t_{ir}, printr-o injecție controlată de material de reciclu în riser, așa cum se vede din figura 6.31. Avantajele sînt evidente, avînd în vedere că temperatura finală de reacție determină condițiile termodinamice.

Creșterea temperaturii de reacție determină creșterea conversiei materiei prime.

$$\%\ Conversie = 100 - \%\ (distilat\ ușor + distilat\ greu + slury)$$

Cracara catalitică la temperaturi ridicate, timpi scurți de reacție (2 -6 în riser) și conversie constantă are ca efect : creșterea randamentului și a cifrei octanice a benzinei ; creșterea ponderii olefinelor C_2, C_3, C_4 în gaze ; scăderea randamentului de cocs [9, 12].

Creșterea temperaturii de reacție la același timp de contactare are ca efecte : creșterea conversiei, scăderea randamentului și creșterea cifrei octanice a benzinei (datorită creșterii caracterului aromatic și olefinic), scăderea cifrei cetanice și a I.D. al motorinei (prin creșterea conținutului de aromatice datorită intensificării reacțiilor secundare de dehidrogenare), creșterea ran-

Fig. 6.31. Sistemul de control al temperaturii de ieșire din riser prin injecție de reciclu (MTC).

damentului și a gradului de nesaturare al gazelor (datorită diminuării reacțiilor de transfer de hidrogen și a creșterii gradului de descompunere).

Efectul creșterii temperaturii asupra randamentelor de benzină și gaze la conversie cvasiconstantă este dat în tabelul 6.11 și figura 6.32.

Tabelul 6.11. **Influența temperaturii din reactor asupra performanțelor unei unități de cracare** [19]

Temperatură	482°C	538°C
Conversie	77,15	78,35
Randamente	% masă	% masă
Gaze C_2^-	1,09	1,91
Propenă	2,72	4,81
Propan	1,28	1,14
Butene	3,52	6,78
i-Butan	5,17	3,86
n-Butan	1,24	1,11
Pentene	1,47	3,57
i-Pentan	6,11	3,45
n-Pentan	1,32	0,83
Benzină C_6 — 180°C la 90% STAS	48,92	48,31
Motorină ușoară	15,20	15,80
Motorină grea	7,15	5,85
Cocs	4,81	2,85
Total	100,00	100,00

6.8.2. Raportul de contactare catalizator/materie primă

Raportul de contactare catalizator/materie primă variază la instalațiile industriale de tip riser între 5—10 kg/kg.

Creșterea raportului de contactare determină creșterea aportului de căldură în nodul de amestec, deci creșterea temperaturii, t_{tr}; la temperatură constantă (realizată prin micșorarea temperaturii materiei prime), creșterea raportului catalizatorilor/materie primă are ca efect creșterea conversiei, a randamentului în gaze, a raportului benzină/gaze, a randamentului de cocs, a conținutului de aromate în benzină și în distilatul ușor [12, 56], și reducerea conținutului de olefine în benzine, a timpului mediu de staționare a catalizatorului în reactor și a gradului de dezactivare a acestuia datorită depunerilor de cocs. Mărirea excesivă a raportului de contactare duce la creșterea conținutului de cocs remanent pe catalizatorul regenerat (ca urmare a scurtării timpului de regenerare), la uzura mecanică a catalizatorului (datorită vitezelor mari de recirculație), la creșterea cantității de gaze de ardere antrenate de catalizator din regenerator în sistemul de reacție (care au un efect diluant și afectează viteza reacției de cracare), la creșterea cantității de abur de stripare adsorbit pe catalizator și transportat în regenerator), la creșterea cantității de hidrocarburi grele adsorbite pe catalizator și transportate în regenerator (așa-zisul cocs de circulație).

Fig. 6.32. Influența temperaturii asupra conversiei și randamentelor produselor de reacție.

Amestecarea cît mai eficientă a fluxului de catalizator regenerat cu fluxul de materie primă este deosebit de importantă în asigurarea desfășurării uniforme a reacțiilor de cracare pe toată secțiunea de curgere a riserului. O amestecare slabă generează zone de concentrație ridicată a catalizatorului, unde temperatura crește excesiv, ceea ce determină formarea masivă a cocsului, ce conduce la dezactivarea catalizatorului chiar la intrarea în riser [58]. Pentru o cît mai bună amestecare se folosesc distribuitoare speciale prin care se injectează materia primă în fluxul de catalizator fluidizat cu un fluid (abur) introdus sub nodul de amestec (sistemul gaz-lift).

6.8.3. Timpul de reacție

Creșterea timpului de reacție, în anumite limite, are drept efect creșterea conversiei, după care, la valori mai mari ale timpului de reacție, conversia se menține aproximativ constantă sau crește foarte puțin (fig. 6.33), dar este

Fig. 6.33. Influența timpului de reacție asupra conversiei [59].

asociată cu apariția fenomenului de supracracare, care conduce la scăderea randamentului de benzină (fig. 6.34) [60].

Pentru timpi de reacție uzuali de 2—6 s corespunde o înălțime a rierului de 30—40 m. Reducerea timpului de reacție se face prin mărirea vitezei vaporilor în riser, care variază între 6—8 m/s [35] sau prin scurtarea înălțimii riserului.

La timpi scurți de reacție, selectivitatea în benzină este maximă, deoarece reacțiile secundare de supracracare a benzinei sînt minime [61]. De asemenea se formează mai puțin cocs [62] și are loc o conservare a olefinelor C_3, C_4 care nu suferă reacțiile de transfer de hidrogen.

Fig. 6.34. Influența timpului de reacție asupra randamentului în benzină [60].

6.8.4. Presiunea de lucru

În reactoarele de cracare catalitică, presiunea depășește cu puțin presiunea atmosferică.

Creșterea presiunii determină creșterea conversiei, asociată cu o ușoară scădere a randamentului în benzină și în fracție C_4 (tabelul 6.12, [63]), ca urmare a creșterii timpului de reacție:

$$\tau = \frac{\eta_t \bar{P} \bar{M}}{\bar{Z} R T \omega \rho_t} \tag{6.33}$$

în care: τ este timpul de reacție, s; η_t — fracția de volum liber total; P — presiunea medie în sistemul de reacție, bar; $\bar{M}$ — masa moleculară medie a reactanților; $\bar{Z}$ — factor de compresibilitate; ω — viteza volumetrică, h^{-1}; ρ_t — densitatea materiei prime în condiții de alimentare, kg/m^3.

Tabelul 6.12. **Influența presiunii parțiale asupra performanțelor instalației de cracare catalitică** [63]

Presiunea, bari	0,69	1,72	2,76
Conversia, % vol.	69,3	70,4	75,7
Randamente:			
— benzină, % vol.	53,1	52,6	51,2
— cocs, % masă	7,4	9,6	12,4

Cu creșterea presiunii, conținutul de olefine din benzină scade ușor, ca rezultat al intensificării reacțiilor de transfer de hidrogen [46], fiind favorizate, atît termodinamic cît și cinetic, reacțiile de condensare ce conduc la creșterea depunerilor de cocs pe catalizator.

Operarea instalației la presiuni mai ridicate ar reduce consumul de energie la compresorului de gaze, dar ar crește consumul de energie al turbosuflantei de aer. În plus, presiunile mari de lucru ar mări pericolul de exploatare al instalației. Rezultă că nu este avantajos să se lucreze la presiuni pe reactor mai mari decît impun căderile de presiune din sistemul de fracționare a produselor. Presiunea din reactor determină și presiunea din sistemul de regenerare.

6.8.5. Variabilele procesului de regenerare a catalizatorilor de cracare catalitică

Cocsul depus pe catalizator în reactor este îndepărtat prin ardere în sistemul de regenerare. Deoarece arderea hidrogenului conținut în cocs are loc cu viteză mare, arderea carbonului controlează viteza globală conform ecuației [63]:

$$-\frac{d[c]}{dt} = k[C]P_{O_2} \tag{6.34}$$

unde: $[c]$ este conținutul de carbon pe catalizator, % masă; t — timpul, s; P_{O_2} — presiunea parțială a oxigenului, bar; k — constanta vitezei de reacție.

Gradul de îndepărtare a cocsului, respectiv cantitatea de cocs remanent pe catalizator după regenerare, influențează activitatea și selectivitatea cata-

lizatorului în sistemul de reacție, așa cum s-a discutat în capitolul referitor la catalizator.

Principalele variabile care sînt asociate procesului de regenerare sînt:

a) conținutul de cocs pe catalizator la intrare în regenerator (0,6—1,2% pe catalizator), avînd următoarele provenințe:

— Cocsul catalitic rezultat atît din cracarea hidrocarburilor pe centrele acide ale catalizatorului cît și din reacții de polimerizare și condensare.

— Cocsul de contaminare ca rezultat al depunerii de metale pe suprafața catalizatorului care promotează reacții de dehidrogenare și formare de cocs și o creștere a reacțiilor de cracare termică datorită blocării sau neutralizării centrelor active.

— Cocsul de recirculare și stripare, ca rezultat al antrenării unor hidrocarburi adsorbite și neeliminate prin stripare, care depinde de raportul de circulație (*a*), de volumul porilor catalizatorului, de distribuția porilor, de temperatură, de presiune, de timpul de stripare (circa un minut), de cantitatea de abur (circa 1% față de catalizator) și de eficacitatea stripării (dependentă și de construcția striperului).

— Cocsul din materia primă, care se corelează cu cocsul Conradson, cu conținutul de aromatice policiclice cu caracter bazic, care se adsorb ireversibil pe centrii acizi. Este influențat de modul de contactare al materiei prime cu catalizatorul regenerat.

Realizarea unei bune atomizări a materiei prime în nodul de amestec și a unei temperaturi mari de contactare a asfaltenelor și rășinilor cu granule fierbinți de catalizator duce la scindarea acestora în fragmente mai mici determinînd o scădere a cocsului depus. În acest sens se cere catalizatorului o bună stabilitate termică, aciditate controlată și unele proprietăți de suprafață. Distribuția cantitativă a acestor depuneri este dată în tabelul 6.13.

Tabelul 6.13. **Distribuția cantitativă (% masă) a depunerilor de cocs pe catalizator în raport cu sursele din care se formează (date obținute într-o instalație micropilot ARCO) [46]**

Catalizator Tip de reactor	Zeolit Riser	Zeolit Strat dens
Sursă de formare a cocsului		
— cocs catalitic	65	50
— cocs de contaminare	15	25
— cocs de recirculare	15	20
— cocs din materia primă	5	5

Viteza reacției de ardere scade cu scăderea conținutului de cocs pe catalizator. Timpul necesar arderii aceleeași cantități de cocs crește dacă conținutul de cocs pe catalizator la intrare în regenerator scade [46]. Deși activitatea catalizatorului scade cu creșterea conținutului de cocs remanent, reducerea acestuia prin regenerare este limitată la catalizatorii zeolitici la 0,05—0,1% masă din motive tehnologice (timp de regenerare și temperatură).

b) Temperatura de regenerare.

În ultimii ani a existat tendința creșterii temperaturii de regenerare de la 630—650°C pînă la valori de 700—750°C, asociată cu combustia cît mai completă la CO_2, astfel că raportul CO_2/CO a crescut de la valori de 0,7—1,5 pînă la valori 9—10, cu o reducere a CO (prin folosirea de aditivi) pînă la 50 ppm. Simultan, creșterea temperaturii a condus la reducerea cocsului remanent de la 0,2—0,4 la 0,1—0,05% masă). Aceasta a fost asociată cu creș-

terea conținutului de oxigen în gazele de ardere pînă la valori de 1—4% volum pentru arderea completă a CO [64].

La regeneratoarele operate convențional atît excesul de oxigen cît și procentul mare de CO poate conduce la o ardere în fază gaz (deasupra stratului de catalizator) a CO („afterburning") determinînd o creștere excesivă a temperaturii în zona cicloanelor [64] și riscul distrugerii acestora, ceea ce face necesară o răcire forțată prin injecția de apă în stratul fluidizat de catalizator, avînd consecințele negative discutate în capitolul referitor la catalizatori.

Consumul specific de aer variază între 11—14 kg aer/kg cocs ars, aceasta depinzînd de raportul CO/CO_2 (care este funcție de temperatura de regenerare) la care este operat regeneratorul.

Distribuția aerului și eficiența amestecării acestuia cu catalizatorul este o altă variabilă importantă. O insuficientă amestecare poate să conducă fie la zone de concentrații foarte mari de oxigen, responsabile de dezactivarea catalizatorului, datorită creșterii excesive a temperaturii, fie la creșterea cocsului remanent în cazul unor zone cu concentrație mică de oxigen. În literatură [64] sînt descrise moduri de realizare a distribuitoarelor de aer pentru mărirea eficienței de amestecare.

Creșterea temperaturii în regenerator conduce la reducerea conținutului de cocs remanent și la creșterea temperaturii în reactor în condițiile menținerii raportului de contractare și a temperaturii de preîncălzire a materiei prime la nivel constant. Valoarea maximă a temperaturii în regenerator este limitată atît de rezistența termică și hidrotermică a catalizatorului cît și de rezistența metalului din care sînt construite cicloanele și regeneratorul.

Temperatura din regenerator se corelează și cu presiunea, care influențează viteza reacției de ardere prin mărirea presiunii parțiale a oxigenului. Presiunea din regenerator se corelează la rîndul ei cu presiunea din reactor, cu consumul de energie al turbosuflantei de aer și cu investițiile suplimentare implicate de creșterea presiunii.

Alegerea presiunii de operare este o problemă de optim economic și de limitații tehnologice, care trebuie să ia în considerare consumul de energie al turbosuflantei de aer, energia recuperată dar și investiția suplimentară în cazul folosirii sistemului de recuperare cu turboexpander și efectele legate de creșterea presiunii în reactor și în sistemul de fracționare.

6.9. REALIZAREA INDUSTRIALĂ A PROCESULUI DE CRACARE CATALITICĂ

6.9.1. Tipuri de instalații de cracare catalitică în strat fluidizat cu catalizator în fază densă

Primele instalații de cracare catalitică în strat fluidizat au fost realizate în fază diluată, așa-numitul Model I. Toate celelalte modele pînă la apariția riserului au fost realizate în fază densă. La acest tip de instalații, starea de fluidizare realizată cu ajutorul vaporilor de materie primă a permis obținerea unui amestec omogen gaz-lichid, care conferă reactorului caracteristici apropiate de reactoarele cu amestecare perfectă.

a) Instalații cu reactor și regenerator alăturate

Instalația Model II (fig. 6.35) se caracterizează prin montarea regeneratorului mai sus decît reactorul. Transportul catalizatorului între cele

Fig. 6.35. Schema bloc a unei instalații de cracare catalitică în strat dens, cu reactorul și regeneratorul alăturate :

a — model II ; *b* — model III ; *1* — reactoare ; *2* — regeneratoare ; *3* — striper.

două vase se face în fază diluată cu aer la regenerator și cu vaporii de materie primă la reactor. Înainte de ieșirea din reactor, catalizatorul este stripat cu abur. Pentru reținerea particulelor antrenate atît în reactor cît și în regenerator se montează mai multe cicloane etajate de obicei în două trepte.

Prin montarea regeneratorului mai sus se reduce presiunea pe regenerator care conduce la scăderea cheltuielilor de comprimare a aerului, dar cresc investițiile.

La Modelul III, cele două vase sînt montate la același nivel efectul fiind creșterea presiunii în regenerator, ducînd la o intensificare a regenerării catalizatorului [62]. În aceste sisteme, transportul catalizatorului se face în fază diluată cu viteze mari care duc la uzarea mecanică a catalizatorului și la eroziunea conductelor de transport [39].

În instalațiile Model IV se realizează, în mare măsură, transportul în fază densă al catalizatorului prin folosirea unor conducte circulare în formă de U (fig. 6.36).

Introducerea vaporilor de materie primă și a unei părți din aer în conductele de transport în apropierea reactorului, respectiv a regeneratorului, limitează transportul în fază diluată.

Partea din conducta de transport cuprinsă între punctul de injecție a materiei prime și reactor, numită „riser" asigură, după unii, realizarea a 60—70%, după alții, a 85—90% din conversia totală, determinînd o creștere a conversiei finale în raport cu celelalte tipuri de instalații datorită deplasării reacției din reactorul în fază densă în conducta de transport aflată în fază diluată.

b) Instalații cu amplasare coaxială a reactorului și regeneratorului

Caracterizate prin montarea reactorului și regeneratorului într-o manta comună, instalațiile de acest tip prezintă avantajul reducerii consumului de metal, scurtării liniilor de transport și al reducerii pierderilor de căldură.

Din această categorie de instalații fac parte instalațiile de tip ORTOFLOW A și B [67] prezentate în figura 6.37, sau alte tipuri similare.

Fig. 6.36. Instalație de cracare catalitică în strat fluidizat model IV : *1* — reactor ; *2* — regenerator ; *3* — coloană de fracționare.

Fig. 6.37. Instalații de cracare catalitică în strat fluidizat : *a* — tip ORTOFLOW A ; *b* — tip ORTOFLOW B ; *1* — reactoare ; *2* — regeneratoare ; *3* — coloană de fracționare ; *4* — striper ; *5* — vas separator.

6.9.2. Instalații de cracare catalitică de tip „Riser"

Apariția catalizatorilor zeolitici, cu activitate și stabilitate hidrotermică mare, a condus la realizarea industrială a reacției de cracare direct în conducta de transport ascendentă („riser") la temperaturi ridicate de reacție și regenerare cu timpi de reacție foarte scurți.

Deplasarea totală a catalizatorului și vaporilor de materie primă în condiții de curgere apropiate de curgerea ideală de tip „piston", conferă riserului caracteristicile specifice reactorului tubular. Acest tip de reactor permite obținerea unor randamente mai mari de benzină, comparativ cu reactorul cu amestecare perfectă, corespunzător reactoarelor cu fluidizare în fază densă, deoarece benzina este un produs intermediar al unui mecanism de reacție succesiv (succesiv-paralel), lucru arătat pe larg în literatură [36].

În ultimii ani s-a generalizat realizarea industrială a instalațiilor cu riser și în mai multe cazuri s-au modificat cele cu reactor în fază densă.

Una din cele mai răspîndite instalații de cracare catalitică cu riser este cea de tip U.O.P. (fig. 6.38) [46, 62] cu regeneratorul și blocul de reacție (riser-separator) alăturate.

În figura 6.39 este prezentată o instalație de cracare catalitică care este caracterizată prin cracarea separată a materiei prime în riser și a distilatului greu recirculat în fază densă.

Consumurile de energie și utilități din instalațiile de cracare catalitică sînt prezentate în tabelul 6.14 [69].

Fig. 6.38. Instalație de cracare catalitică cu riser tip UOP :
1 — reactor ; *2* — cicloane ; *3* — striper ; *4* — regenerator.

Fig. 6.39. Instalație de cracare catalitică cu riser ORTOFLOW C :
1 — reactor ; *2* — regenerator.

Tabelul 6.14. **Consumul de energie și de utilități în instalațiile de cracare catalitică** [69]

Energie și utilități	Instalație de cracare catalitică cu riser tip UOP (turbosuflanta cu aer)	Instalație de cracare catalitică tip FLEXICRAKING	Instalație de cracare catalitică tip ULTRAORTOFLOW (pentru reziduu)
Combustibil, kcal/m³ mp	88 000	—	82 100
Energie electrică, kWh/m³ mp	6,5	37,7	50,3
Abur produs, kg/m³ mp	140	230,0	350
Abur consumat, kg/m³ mp	—	170,0	—
Apă răcire, m³/m³ mp	14,7	2,42	14,9
Catalizator, kg/m³ mp	—	0,35	3,5

6.9.3. Perfecționări tehnologice

Prelucrarea materiilor prime reziduale separat sau în amestec cu distilatul de vid, asociată cu îmbunătățirea performanțelor catalizatorilor, au impus perfecționarea tehnologică a sistemului de reacție și a celui de regenerare.

6.9.3.1. *Perfecționări ale sistemului de reacție.* La instalațiile de tip riser discutate anterior, au apărut îmbunătățiri privind :

— Sistemul de injecție gaz-lift, care asigură o mai bună dispersare a materiei prime, prin utilizarea mai multor diuze (în locul sistemului „baionetă") prin care se pulverizează materia primă în fluxul de catalizator aflat în fază diluată de transport, cu ajutorul unui efluent (abur sau alt gaz sau vapori) [38]. Se asigură astfel o omogenizare rapidă a sistemului gaz-solid, cu reducerea timpului de staționare a catalizatorului în zona de injecție, avînd ca rezultat creșterea randamentului de benzină, reducerea depunerilor de cocs și a randamentului de gaze [58].

— Controlul temperaturii de ieșire din riser, independent de temperatura de începere a reacției (temperatura din nodul de amestec) problemă discutată la subcapitolul 6.8.1.

— Separarea catalizatorului de produsele de reacție printr-un sistem de cicloane montate la ieșirea din riser, evitîndu-se continuarea reacției în stratul dens de catalizator din vasul de separare.

Perfecționările menționate sînt concretizate, între altele, la instalația de tip ULTRAORTOFLOW, redată în figura 6.40 [70].

Fig. 6.40. Instalație de cracare catalitică cu riser tip ULTRAORTOFLOW : *1* — reactor ; *2* — striper ; *3* — riser ; *4* — regenerator.

6.9.3.2. *Perfecționările sistemului de regenerare.* Metodele de regenerare sînt diferențiate în raport cu modul de operare și tehnologia de realizare a regeneratorului [64].

Regenerarea convențională, caracterizată prin arderea parțială a carbonului în monoxid de carbon se realizează la temperaturi de 650—670°C, cu un conținut de cocs remanent de 0,3—0,4 % masa și un raport CO_2/CO cuprins între 0,7—1,5. În aceste condiții este posibilă apariția fenomenului de ardere a CO deasupra stratului de catalizator, în zona cicloanelor (afterburning), fiind necesară o injecție de apă ce prezintă efectele negative discutate anterior. Pentru limitarea acestui fenomen se menține un exces de oxigen în gazele de ardere de 0,1—0,5 % vol. [64].

Regenerarea cu arderea completă a carbonului la CO_2 produce un excedent de căldură care este preluat de catalizator (prin căldura sensibilă) și are drept efect o creștere a temperaturii pînă la 700—740°C. Se folosesc două tehnologii distincte sau combinate prin care se realizează regenerarea la temperaturi înalte, și anume : regenerarea cu exces de aer, cu 1—4 % vol. oxigen în gazele de ardere și oxidarea CO la CO_2 prin utilizarea promotorilor (care sînt metale nobile depuse pe catalizator în faza de preparare [71]).

Alegerea modului de operare convențională sau la temperaturi înalte este determinată de eficiența regenerării cu implicații asupra conversiei, distribuției produselor de reacție, asupra gradului de recuperare a energiei, investițiilor etc.

Ca perfecționări ale aparaturii de regenerare sînt de menționat :

— Cuplarea regenerării în fază densă (convențională) cu regenerarea succesivă în riser și recircularea unei părți din catalizatorul fierbinte în zona de începere a reacției (fig. 6.41 [72]). Regenerarea în reactorul tubular conduce la scurtarea timpului de regenerare, pentru același conținut de cocs remanent, la reducerea zestrei de catalizator și la diminuarea pierderilor de catalizator prin abraziune.

— Regenerarea în două trepte, în serie (fig. 6.42 [72]) caracterizată prin contactarea succesivă a catalizatorului cu două curente de aer proaspăt, în două compartimente distincte ale regeneratorului. În prima treaptă se realizează o regenerare de tip convențional, cu menținerea cantității de oxigen sub valoarea stoechiometrică. Se operează la temperatură de 610—630°C, cu un raport CO_2/CO mai mare de 2,5. În această treaptă are loc arderea completă a hidrogenului și a unei părți (60—70 %) din carbonul conținut în cocsul depus pe catalizator. În treapta a doua se continuă arderea carbonului din cocs pînă la un conținut de cocs remanent sub 0,1 % masă. Temperatura ajunge la 720—740°C, fără pericolul hidrodezactivării catalizatorului, deoarece vaporii de apă, proveniți atît de la striparea catalizatorului cît și din arderea H_2 au fost eliminați în prima treaptă de regenerare. Se lucrează cu exces de aer, astfel că se realizează și arderea CO la CO_2, în funcție de posibilitățile de preluare a căldurii. În figura 6.43 este prezentat un regenerator în două trepte cu eliminarea gazelor de ardere în fiecare treaptă [73].

O instalație industrială de cracare catalitică cu regenerare în două trepte care prelucrează integral rezidii de distilare atmosferică a fost pusă în funcțiune (Japonia) în 1987 [74].

Fig. 6.41. Regenerator cu riser : *1* — regenerator ; *2* — cicloane ; *3* — riser.

Fig. 6.42. Regenerator în două trepte cu eliminarea gazelor arse într-o singură treaptă : *1* — regeneratorul 1 ; *2* — regeneratorul 2 ; *3* — cicloane.

Fig. 6.43. Regenerator în două trepte cu eliminarea gazelor de ardere în două trepte : *1* — regeneratorul 1 ; *2* — regeneratorul 2 ; *3* — riser ; *4* — cicloane.

6.10. CONDUCEREA ȘI EXPLOATAREA INSTALAȚIILOR DE CRACARE CATALITICĂ

Elementele principale care stau la baza procesului de conducere al unităților de cracare catalitică sînt bilanțurile de energie și de materiale, în care se reflectă influența majorității variabilelor de operare.

6.10.1. Bilanțul termic

Instalațiile de cracare catalitică sînt operate astfel încît grupul reactor regenerator să se mențină continuu în echilibru termic, căldura necesară vaporizării și transformării materiei prime în reactor fiind asigurată prin arderea în regenerator a cocsului depus pe catalizator. Transferul de căldură între regenerator și reactor este realizat prin intermediul catalizatorului care circulă continuu între cele două aparate.

Fluxurile termice principale implicate în bilanțul termic sînt arătate în figura 6.44 iar expresiile 6.35—6.37 reprezintă ecuațiile simplificate ale bilanțului termic pe reactor și regenerator [9, 43, 75, 76]:

$$G_c C_c \Delta t = G_F \Delta H_F + G_{RC} \Delta H_{RC} + G_{AS} \Delta H_{AS} + G_F \Delta H_{RX} + \\ + G_K \Delta H_{AK} + Q_{RX} \tag{6.35}$$

$$G_c C_c \Delta t = G_K C_K (t_G - t_{RX}) - G_A C_{pA} (t_G - t_A) - G_K \Delta H_K - Q_{RG} + \\ + G_K \Delta H_{AK} \tag{6.36}$$

Fig. 6.44. Schemă simplificată a bilanțului termic pe blocul reactor-regenerator.

Din ecuațiile 6.35 și 6.36 rezultă ecuația de bilanț termic global:

$$-G_K\Delta H_K = G_F\Delta H_F + G_{RC}\Delta H_{RC} + G_{AS}\Delta H_{AS} + G_F\Delta H_{RX} +$$

$$+ G_A C_{pA}(t_G - t_A) + G_K C_K(t_G - t_{RX}) + Q_{RX} + Q_{RC} \qquad (7.37)$$

unde: G_c — debitul de circulație al catalizatorului, kg/h; G_F — debitul de materie primă proaspătă, kg/h; G_{RC} — debitul de reciclu, kg/h; G_A — debitul aerului de combustie, kg/h; G_K — debitul de cocs format în reacție, kg/h; G_{AS} — debitul de abur de stripare, kg/h; C_c — căldura specifică a catalizatorului (cca 0,27 kcal/kg °C [67]); C_{pA} — căldura specifică a aerului, kcal/kg °C; C_K — căldura specifică a cocsului (cca 0,4 kcal/kg °C); ΔH_F — diferența dintre entalpia materiei prime în fază vapori la temperatura de ieșire din riser și entalpia materiei prime în fază lichidă la temperatura de preîncălzire, kcal/kg; ΔH_{RC} — diferența dintre entalpia reciclului în fază vapori la tempefatura de ieșire din riser și entalpia reciclului în fază lichidă la temperatura cu care acesta intră în riser, kcal/kg; ΔH_{AS} — diferența dintre entalpia aburului la ieșire din riser și entalpia aburului la intrare în striper; ΔH_{RX} — căldura de reacție, kcal/kg materie primă; ΔH_K — căldura de ardere a cocsului la temperatura gazelor arse, kcal/kg cocs; ΔH_{AK} — căldura de adsorbție a cocsului la temperatura de ieșire din riser (700 kcal/kg); Q_{RX} — pierderi de căldură în reactor, kcal/h (2,5% din căldura adusă de catalizator, $G_C \cdot C_C \cdot t_{RG}$) [77]; Q_{RC} — pierderi de căldură în regenerator, kcal/h (6% din căldura dezvoltată la arderea cocsului [85]; t_G —temperatura de ieșire a gazelor arse, °C; t_A — temperatura de intrare a aerului în regenerator, °C; t_{RX} — temperatura de ieșire din reactor, °C; t_{RG} — temperatura în fază densă din regenerator, °C.

$$\Delta t = t_{RG} - t_{XR}, \text{ °C}$$

Din ecuația de bilanț termic pe regenerator se poate calcula debitul de circulație al catalizatorului, iar din ecuația de bilanț termic global se poate obține temperatura de preîncălzire a materiei prime. Debitul de circulație al catalizatorului se poate verifica pe baza analizei conținutului de cocs pe catalizator înainte și după regenerare.

$$G_c = G_F \frac{c_m}{c_i - c_f}$$

în care: c_m — randamentul în cocs față de materia primă, % masă; c_i, c_f — conținutul de cocs pe catalizator înainte și după regenerare, % masă.

Deoarece cocsul este format în majoritate din carbon și hidrogen, căldura de combustie se determină în funcție de compoziția acestuia și de raportul CO/CO_2, cunoscînd efectul termic al reacțiilor care au loc la regenerare.

	Căldura de reacție, ΔH_{298}, kcal/kg
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O\ (g)$	28 900
$C + O_2 \leftarrow CO_2\ (g)$	8 140
$C + \frac{1}{2} O_2 \leftarrow CO\ (g)$	2 450

Căldura de ardere a cocsului la temperatura standard se poate calcula cu relația :

$$\Delta H_K = 28\,900h + (1-h)\frac{r}{1-r}\,2\,450 + \frac{1-h}{1+r}\,8\,140, \text{ kcal/kg cocs}$$

unde : h = fracție masă H_2 în cocs ; $r = \frac{\%\ CO}{\%\ CO_2}$ (din analiza Orsat).

Compoziția cocsului se determină prin analiză elementară sau, orientativ, se poate calcula prin analiza Orsat, considerînd cocsul constituit numai din carbon *(c)* și hidrogen *(h)* [79] :

$$c = \frac{Y_{CO} + Y_{CO_2}}{8{,}87 + 0{,}578 \cdot Y_{CO_2} + 0{,}745\,Y_{CO} - 0{,}422\,Y_{O_2}} \tag{6.40}$$

unde : Y_{CO}, Y_{CO_2}, Y_{O_2} = % vol. gaze din analiza Orsat ;

$$h = 1 - c$$

6.10.2. Recuperarea energiei din gazele de ardere

Recuperarea căldurii din gazele de regenerare se face prin producerea aburului în schimbătoare de căldură sau în cazne de abur prin arderea CO la CO_2 (CO — boiler), iar energia lor mecanică, în multe cazuri, se recuperează prin expansie în turbine de gaze. Pentru protejarea turbinei de expansie și micșorarea pierderilor de catalizator s-a prevăzut regeneratorul cu o a treia treaptă de separare a particulelor de catalizator pînă la dimensiuni de 10 μ [80]. Prin aceasta se reduce concomitent și poluarea mediului.

Túrbinele de expansie sînt montate pe același ax cu motorul generator de curent, cu suflanta de aer și o turbină cu abur folosită numai la pornire (fig. 6.45) [81, 82].

Energia recuperată cu turbina de expansie depinde de temperatura, presiunea și cantitatea de gaze de ardere ,avantajele maxime fiind obținute pentru presiuni pe regenerator de 1,7—2,0 bar [71]. La presiuni mai mari, energia consumată de suflanta de aer depășește energia recuperată de turbina de expansie.

Fig. 6.45. Schemă de recuperare a energiei din gazele de ardere cu turbină de expansie : *1* — regenerator ; *2* — separator III ; *3* — turbină de expansie ; *4* — motor/generator ; *5* — suflantă ; *6* — turbină cu abur.