

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕ-
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ**

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

**На тему: Катализаторы применяющие в НПЗ
их физические-химические
свойства, виды, характеристики, отравление и
виды их регенерации**

Группа: 30 P-09

Выполнил: Захидов Ш

Принял(а): _____

Ташкент - 2013

Катализатор — химическое вещество, ускоряющее реакцию, но не входящее в состав продуктов реакции [1]. Количество катализатора, в отличие от реагентов, после реакции не изменяется. Важно понимать, что катализатор участвует в реакции. Обеспечивая более быстрый путь для реакции, катализатор реагирует с исходным веществом, получившееся промежуточное соединение подвергается превращениям и в конце расщепляется на продукт и катализатор. Затем катализатор снова реагирует с исходным веществом, и этот каталитический цикл многократно повторяется.

Катализаторы в химии

Катализаторы подразделяются на гомогенные и гетерогенные. Гомогенный катализатор находится в одной фазе с реагирующими веществами, гетерогенный — образует самостоятельную фазу, отделённую границей раздела от фазы, в которой находятся реагирующие вещества [1]. Типичными гомогенными катализаторами являются кислоты и основания. В качестве гетерогенных катализаторов применяются металлы, их оксиды и сульфиды.

Реакции одного и того же типа могут протекать как с гомогенными, так и с гетерогенными катализаторами. Так, наряду с растворами кислот применяются имеющие кислотные свойства твёрдые Al_2O_3 , TiO_2 , ThO_2 , алюмосиликаты, цеолиты. Гетерогенные катализаторы с основными свойствами: CaO , BaO , MgO [1].

Гетерогенные катализаторы имеют, как правило, сильно развитую поверхность, для чего их распределяют на инертном носителе (силикагель, оксид алюминия, активированный уголь и др.).

Для каждого типа реакций эффективны только определённые катализаторы. Кроме уже упомянутых кислотно-основных, существуют катализаторы окисления-восстановления; для них характерно присутствие переходного металла или его соединения (Co^{+3} , $V_2O_5+MoO_3$). В этом случае катализ осуществляется путём изменения степени окисления переходного металла.

Много реакций осуществлено при помощи катализаторов, которые действуют через координацию реагентов у атома или иона переходного металла (Ti , Rh , Ni). Такой катализ называется координационным.

Если катализатор обладает хиральными свойствами, то из оптически неактивного субстрата получается оптически активный продукт.

В современной науке и технике часто применяют системы из нескольких катализаторов, каждый из которых ускоряет разные стадии реакции [2][3]. Катализатор также может увеличивать скорость одной из стадий каталитического цикла, осуществляемого другим катализатором. Здесь имеет место «катализ катализа», или катализ второго уровня (Имянитов).

В биохимических реакциях роль катализаторов играют ферменты.

Катализаторы следует отличать от инициаторов. Например, перекиси распадаются на свободные радикалы, которые могут инициировать радикальные цепные реакции. Инициаторы расходуются в процессе реакции, поэтому их нельзя считать катализаторами.

Ингибиторы иногда ошибочно считают отрицательными катализаторами. Но ингибиторы, например, цепных радикальных реакций, реагируют со свободными радикалами и, в отличие от катализаторов, не сохраняются. Другие ингибиторы (каталитические яды) связываются с катализатором и его дезактивируют, здесь имеет место подавление катализа, а не отрицательный катализ. Отрицательный катализ в принципе невозможен: он обеспечивал бы для реакции более медленный путь, но реакция, естественно, пойдёт по более быстрому, в данном случае, не катализированному, пути

Катализаторов нефтепереработки

изучения механизма деструктивного гидрирования основных классов соединений, входящих в состав нефтей, показывает, что практически для всех типов каталитических систем он одинаков с некоторой разницей в скоростях протекания отдельных стадий и направлений превращений промежуточных продуктов. В конечном итоге облагораживание остатков сводится к удалению серы, азота, кислорода, металлов и к увеличению соотношения водород : углерод в целевом продукте. Термодинамические аспекты протекания основных химических реакций каталитического гидрооблагораживания следует рассматривать в свете установившихся основных технологических параметров процессов, уже осуществленных в промышленности, или проходящих стадию исследовательской проработки

на пилотных или опытно-промышленных установках. Так, температурные пределы 360—420 °С, давление 10— 21 МПа, объемная скорость подачи сырья 0,3-1,0 ч⁻¹, кратность подачи ВСГ 800—1500 м³/м³ сырья, Объемное содержание водорода в циркулирующем газе 75—90%. Учитывая, что в системе присутствует значительное количество ВСГ, составляющего газовую фазу, сырье в жидкой фазе и катализатор в твердой фазе, то реакторы этих процессов относят к трехфазным системам. Процессы, использующие реакторы со стационарным слоем, обычно называют системами ТФСС . Процессы, осуществленные в реакторах с кипящим слоем катализатора, относят к системам с ТФКС , а с движущимся слоем катализатора — к системам ТФДС . Имеющиеся сообщения о попытках создания процессов с гомогенными катализаторами, т. е. составляющими одну фазу с жидким сырьем, пока не нашли должного освещения в литературе, кроме малочисленных зарубежных патентов, поэтому их рассмотрение не входит в предмет настоящей книги. Учитывая, что большинство из известных процессов осуществлено с использованием реакторов со стационарным слоем гранулированных пористых катализаторов, наибольшее внимание нами уделено системам с ТФСС, наиболее простым и достаточно хорошо изученным. В современные процессы каталитического гидрооблагораживания нефтяных остатков с ТФСС вложены все достижения технологии гидроочистки и гидрокрекинга тяжелых нефтяных дистиллятов, осуществляемые в реакторах со стационарным слоем, и специальные технологические приемы, направленные на снижение скорости дезактивации катализатора и обеспечение возможности получения продуктов стабильного качества в течение длительного времени до перегрузки катализатора. Другие системы являются модификациями ТФСС, в идее которых также было стремление обеспечить непрерывность процесса, стабилизировать качество продуктов из-за высокой скорости дезактивации катализатора периодическим выводом части его из реактора в ходе процесса, не перегружая весь катализатор.

и использовании концепций среднего диаметра молекул сырья и среднего диаметра пор катализатора не позволяют их считать достаточно строгими относительно физико-химических принципов, положенных в основу механизма протекающих реакций. Тем не менее они вполне применимы для обработки результатов испытания различных образцов катализатора в стандартных условиях и на .базе упрощенного математического анализа проводить отбор наиболее эффективных образцов. Естественно, для

обеспечения возможности проведения математической обработки необходимо определять все физико-химические показатели сырья и катализатора, включенные в представленные выше зависимости. Также необходимо располагать результатами экспериментов, проводимых для оценки параметров уравнений формальной кинетики. В частности, кажущаяся константа скорости реакции в уравнении k_{app} и может быть определена из уравнения или использована в дальнейшем для определения неизвестных параметров уравнений диффузионной кинетики. К числу таких параметров, определение которых представляется сложным, могут быть отнесены L , D и др. В целом комплексное использование методов формальной и диффузионной кинетики для обработки результатов экспериментов по исследованию процессов каталитического гидрооблагораживания нефтяных остатков позволяет получить более надежные результаты как для разработки технологии, так и для подбора эффективных катализаторов. В зарубежной литературе последних лет появились ряд публикаций, посвященных вопросам поиска оптимальной поровой структуры катализаторов для процессов каталитического гидрооблагораживания нефтяных остатков с применением математических методов, основанных на принципах диффузионной кинетики. Наиболее интересные результаты получены на базе развиваемых в последнее время представлений о протекании основных реакций в режиме конфигурационной диффузии. Учитывая большое влияние на эффективность используемых катализаторов накопления в порах отложений кокса и металлов, необратимо снижающих активность катализаторов, наибольшее внимание уделяется анализу закономерностей изменения физико-химических свойств гранул катализатора в процессе длительной эксплуатации. В качестве примера рассмотрим результаты анализа влияния размера пор катализаторов на скорость деметаллизации нефтяных остатков. Авторы предложили следующую зависимость для определения скорости деметаллизации с учетом физических свойств катализатора и времени его работы: „

Наибольшее распространение имеет водяной метод. Применяемая аппаратура и способ пропитывания частей водой аналогичны применяемым для определения кажущейся плотности ρ_{app} катализаторов. Разница лишь в том, что в данном случае нужно знать только массу навески и объем или массу воды, необходимой для насыщения навески. Определение проводят следующим образом.

Для измерения кислотности катализаторов наибольшее распространение получил метод индикаторного дифференциального титрования¹⁰⁶, ш, который дает возможность определить как общее количество кислотных центров, так и силу кислоты.

Диспропорционирование протекает в присутствии катализаторов. Наибольшее признание получили окиси молибдена, вольфрама, рения, нанесенные на окись алюминия или силикагель. В качестве промоторов используются окись кобальта, окись хрома. Промышленные катализаторы обычно содержат 2—4% окиси кобальта и 10—15% окиси молибдена. Особенно хорошо зарекомендовали себя катализаторы на основе окиси рения, содержание которой достигает 1—20%. Они прекрасно работают при 20—100 °С как при атмосферном, та и при повышенном давлении, эффективны в процессе этенолиза. Для диспропо[^] ционирования высших олефинов рекомендованы в качестве катализаторов кар» бонилы молибдена, вольфрама, рения на окиси алюминия.

Каталитический крекинг различных видов дистиллятного и остаточного сырья осуществляют с целью получения высокооктановых бензинов и газов с высокой концентрацией пропана, пропилена, бутанов и бутиленов. Процесс протекает при температуре 430—500° и давлении 0,5—1,0 ати в присутствии различных катализаторов, наибольшее распространено из которых получил алю-моснликатный.

их взаимосвязь, так как изменение любого из параметров требует подбора остальных. В то же время степень воздействия каждого параметра на выход и качество продуктов крекинга различен. Для цеолитсодержащих катализаторов наибольшее значение имеют характеристики сырья, время контакта катализатора с сырьем и полнота регенерации . В свою очередь время контакта катализатора с сырьем и полнота регенерации определяют тип реакционной системы и его инженерное оформление. В этом разделе будут рассмотрены основные закономерности влияния характеристик сырья, типа реакционной системы, оперативных условий и полноты регенерации на результаты крекинга.

Несмотря на большое разнообразие предлагаемых катализаторов, на практике находят применение лишь некоторые из них. Это связано с относительно высокой стоимостью большинства катализаторов, сложностью состава и технологии производства, а также сравнительно низкими

скоростями реакций, а в некоторых случаях, и недостаточной избирательностью превращения исходных мономеров в целевые продукты. Из известных катализаторов наибольшее распространение в промышленных процессах олигомеризации получили силикафосфатные, комплексные металлоорганические соединения и алюмосиликаты.

Из кислотных катализаторов наибольшее распространение в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности получили алюмосиликаты, галогениды алюминия, бора, сурьмы, оксид алюминия, сульфиды некоторых переходных металлов, а также ряд протонных кислот. Кислотные катализаторы используют в процессах каталитического крекинга, риформинга, изомеризации и других для ускорения реакций, протекающих по карбокатионному механизму.

Алкилбензолы получают в промышленности алкилированием бензола олефинами в присутствии катализаторов. Наибольшее значение из алкилбензолов имеют этилбензол, изопропил-бензол, втор-бутилбензол и алкилбензолы, полученные при алкилировании бензола тримерами и тетрамерами пропилена.

Наибольшее распространение имеет водяной метод. Применяемая аппаратура и способ пропитывания частиц водой аналогичны применяемым для определения кажущейся плотности катализаторов. Разница лишь в том, что в данном случае нужно знать только массу навески и объем или массу воды, необходимой для насыщения навески. Определение проводят следующим образом.

Для измерения кислотности катализаторов наибольшее распространение получил метод индикаторного дифференциального титрования^{108, 107}, который дает возможность определить как общее количество кислотных центров, так и силу кислоты.

Каталитический риформинг

Регенерация катализаторов на установках каталитического риформинга

Регенерация катализаторов производится в том случае, когда катализатор отработал положенный межрегенерационный период и его снижающаяся активность не может быть скомпенсирована изменением параметров технологического режима в пределах, предусмотренных технологической картой.

Основными признаками падения активности катализатора являются:

- 1) понижение выхода каталнзата;
- 2) падение октанового числа и увеличение выхода углеводородного газа; 3) снижение температурного перепада в реакторах;
- 4) резкое падение концентрации водорода в водородсодержащем газе;
- 5) падение концентрации ароматических углеводородов в каталнзате при повышении концентрации водорода в водородсодержащем газе.

Перед проведением регенерации следует убедиться, что изменение качества и выхода катализата, изменение показателей технологического режима действительно вызвано падением активности катализатора, а не связано с другими причинами — резким изменением качества сырья, смешением катализата с сырьем в теплообменниках реакторного блока и т. п. Для контроля работы теплообменников должны периодически отбираться пробы каталнзата до и после теплообменников для анализа па содержание ароматики и октанового числа.

Окислительная регенерация заключается в выжиге отложившегося на катализаторе кокса. Отлагающийся кокс блокирует поверхность катализатора, снижая тем самым его активность.

При нормальной эксплуатации катализатора (т. е. при соблюдении таких параметров, как давление, температура, кратность циркуляции водородсодержащего газа и качество сырья параметрам в технологической карте) коксообразование не превышает установленных норм.

Коксообразование усиливается, если в сырье попадают высококипящие фракции, содержащие полициклические углеводороды или парафиновые углеводороды высокого молекулярного веса, которые легко образуют олефины и диолефины; уменьшается кратность циркуляции водородсодержащего газа, понижается давление или значительно увеличивается температура; нарушается баланс гидрирующей-

дегидрирующей и кислотной функции катализатора вследствие отравления металлических центров или повышения кислотности носителя.

Путем окислительной регенерации активность катализатора может быть восстановлена почти до нормального уровня.

После выжига кокса катализаторы АП-64 и серии КР подвергаются оксихлорированию — обработке хлорсодержащими соединениями при высокой температуре в окислительной среде.

Перед регенерацией проводится ряд подготовительных операций в такой последовательности:

- 1) прекращение подачи хлорорганики (для установок, имеющих узлы дозированной подачи хлорорганики в реакторах);
- 2) снижение температуры в системе до 450—470 °С;
- 3) постепенное прекращение подачи сырья;
- 4) сокращение подачи топлива в реакторную печь;
- 5) перевод отделения стабилизации и экстракции на горячую циркуляцию;
- 6) перевод реакторной системы на газовую циркуляцию водородсодержащим газом при температуре 500 С (в течение 10—12 ч) с целью десорбции углеводородных газов из катализатора и максимального удаления серы;
- 7) постепенное снижение температуры в системе до 100—250 °С и остановка печей реакторного блока;
- 8) плавный сброс давления и опорожнение системы от нефтепродуктов;
- 9) продувка системы инертным газом до содержания горючих менее 0,5 % (об.).

Регенерация катализаторов проводится по газоздушному методу непрерывно и условно разделяется на три стадии:

- 1) выжиг адсорбированных углеводородов при температуре 250—300 С;
- 2) выжиг кокса при температуре 300—450 СС; 3
-) прокалка катализатора при температуре 450—500 °С.

Давление в системе и расход циркулирующего газа зависят от характеристики компрессоров и должны поддерживаться на проектном уровне. Рекомендуется, чтобы кратность циркуляции находилась в пределах 500—1000 м³/м³ катализатора.

Окислительная регенерация катализаторов селективного гидрирования АП-10, АП-15 проводится одновременно с регенерацией катализаторов риформинга при температуре, не превышающей 400 С, без изменения технологической схемы циркуляционного тракта.

Окислительная регенерация катализаторов АП-64 и серии КР осуществляется в условиях ограниченной влажности с защитой компрессоров от хлористого водорода.

Перед началом регенерации к системе подключают адсорбер с цеолитами. Во время регенерации цеолиты постепенно насыщаются влагой, по продолжают практически полностью улавливать хлористый водород. Влажность по мере отработки цеолитов повышается, достигая при оксихлорировании и окислительной прокалке 500—800 частей/млн.

Выжиг. Подготовленная к регенерации система заполняется инертным газом до давления 1—2 МПа и налаживается циркуляция по следующей схеме: компрессоры->теплообменная ппаратура->реакторы (если имеется реактор селективного гидрирования, то включая и его)->теплообменная аппаратура -> холодильники->адсорберы-осушители -> компрессоры. Постепенно поднимается температура на входе в реакторы до 250 °Сив этот момент контролируется содержание кислорода и углекислого газа на выходе из последнего реактора.

При содержании горючих менее 0,5 % (об.) и кислорода в в инертном газе 0,3—0,4 % (об.) подается воздух в последний реактор в таком количестве, чтобы концентрация кислорода в циркулирующем газе на входе в последний реактор была 0,5—0,6 % (об.), а на выходе составляла около 0,4 % (об.).

В этот период постоянно осуществляется контроль температур в реакторах. В реакторах наблюдается зона повышенных температур, которая последовательно передвигается в реакторе сверху вниз.

Содержание кислорода в выбрасываемом газе не должно превышать 0,4 % (об.); если это превышение наблюдается, то необходимо поднять температуру до 320—330 °С. При достаточном содержании кислорода в газе

температура должна повышаться, но не превышать 350 °С. При повышении температуры выше 350 °С подачу воздуха рекомендуется прекратить.

Первая стадия считается законченной, если температура на входе и выходе из реактора примерно равна, содержание кислорода на входе и выходе реактора одинаково, а рост концентрации углекислого газа в сбрасываемом газе прекратится.

Выжиг кокса осуществляют сразу после окончания первой стадии, не прекращая циркуляции газа: система циркуляционного тракта дренируется от возможных скоплений воды, температура на входе в реакторы поднимается до 300—400 °С. При достижении этой температуры начинается подача воздуха в систему в таком количестве, чтобы температура в слое катализатора не превышала 450 °С; в противном случае расход воздуха должен быть снижен.

Не допуская повышения температуры в слое катализатора выше 450 °С, подачу воздуха в систему продолжают вести из расчета, чтобы содержание на входе в последний реактор было около 1,0 % (об.).

Для ускорения процесса на этой стадии подача воздуха может производиться во все реакторы одновременно, но требуется весьма тщательный лабораторный контроль.

Прокалка катализатора проводится при температуре 450—500 °С и увеличенных расходах воздуха в такой последовательности: не уменьшая циркуляцию газа, температуру на входе во все реакторы поднимают до 450 °С—480 °С и подают воздух в первый реактор. При этом не должно наблюдаться скачков температуры в слое катализатора.

Переход от второй стадии к третьей осуществляется постепенно при снижении интенсивности горения вплоть до его полного прекращения.

После прекращения горения во всех точках для контроля за полной регенерацией катализатор выдерживается при температуре 500 °С и концентрации кислорода в газе 3,0 % (об.) в течение 4—5 ч.

На третьей стадии резко сокращается потребление кислорода и соответственно должна регулироваться подача воздуха

Регенерация катализатора

Регенерация катализатора происходит при движении его в аппарате сверху вниз поочередно в нескольких зонах, одинаковых по конструкции и назначению. В каждой зоне имеются устройства для ввода воздуха и вывода дымовых газов, а также змеевик, по которому движется охлаждающая смесь. Число зон зависит от кратности циркуляции катализатора. В каждой зоне выжигают часть кокса и перед поступлением в следующую зону катализатор охлаждают. Скорость слоя катализатора в регенераторе не должна превышать 0 25 м / с, чтобы предотвратить значительный механический износ футеровки и внутренних устройств.

Регенерация катализатора улучшается при осуществлении в секционированном аппарате противотока за-коксованного катализатора и воздуха.

Регенерация катализатора происходит при движении его в аппарате сверху вниз поочередно в нескольких зонах, одинаковых по конструкции и назначению. В каждой зоне имеются устройства для ввода воздуха и вывода дымовых газов, а также змеевик, по которому движется охлаждающая смесь. Число зон зависит от кратности циркуляции катализатора. В каждой зоне выжигают часть кокса и перед подачей в следующую зону катализатор охлаждают. Скорость слоя катализатора в регенераторе не должна превышать 0 25 м / с, чтобы предотвратить значительный механический износ футеровки и внутренних устройств.

Регенерация катализатора осуществляется при продувке реактора одним только водяным паром. В связи с тем, что при подаче водяного пара регенерация катализатора идет не полностью, а образующиеся при этом газы (CO - f - EU) оказывают восстанавливающее действие на катализатор, в реактор периодически подается воздух, который окисляет восстановившиеся компоненты катализатора и выжигает кокс, не вступивший во взаимодействие с водяным паром.

Регенерация катализатора проводится непосредственно в реакторах путем выжига кокса в смеси воздуха с инертным газом и обеспечивает полное восстановление активности. Регенерацию можно проводить без прекращения работы установки, для чего предусмотрен четвертый резервный реактор, включаемый в периоды регенерации катализатора в одном из рабочих реакторов.

Регенерация катализатора осуществляется одновременно с подъемом его в верхний бункер установки путем выжига кокса с применением циркулирующего дымового газа, содержащего менее 2 % кислорода. Регенерация должна проводиться при умеренных температурах и требует точного регулирования.

Регенерация катализаторов осуществляется чаще всего перегретым до 370 - 400 С водяным паром.

Регенерация катализатора производится смесью воздуха с низкотемпературным насыщенным паром.

Регенерация катализатора проводится промыванием горячим растворителем при 150 - 200 С и отжигом на воздухе при 480 - 600 С.

Регенерация катализаторов, содержащих столько кокса, обходится дорого.

Регенерация катализатора может производиться обычным способом смесями воздуха с инертным газом, как без рециркуляции, так и с рециркуляцией. Во время стадии регенерации вода, образующаяся в результате сгорания углеродистых отложений, вызывает гидролиз некоторой части фторидов металлов и часть фтора теряется из катализатора. Однако количество теряющегося таким путем фтора невелико. Разработан метод восполнения этой потери фтора при последующей работе установки, обеспечивающий полное восстановление активности катализатора после регенерации.

Регенерация катализатора для одностадийного дегидрирования бутана (как и любого дегидрирующего алюмо-хромового катализатора) состоит по крайней мере из трех процессов: выгорания углистых отложений, окисления катализатора и десорбции воды. Литературные данные по регенерации различных катализаторов, а также результаты исследования регенерации катализаторов дегидрирования бутана в бутилен изложены в гл. Аналогичные исследования были выполнены и по изучению регенерации катализатора № 117 для одностадийного дегидрирования бутана в вакууме.

Регенерация катализатора, заключающаяся в выжиге отложившегося на нем кокса, проводится паровоздушной смесью при температуре 460 - 500 С

Свойство катализатора

Ухудшение свойств катализатора

Давно замечено, что добавление к катализатору веществ, которые сами по себе катализаторами не являются, может сильно влиять на скорость реакции (то есть определять эффективность катализатора в проводимой химической реакции). Вещества, увеличивающие этот показатель, — промоторы - обычно тугоплавки, их кристаллическая структура сходна со структурой катализатора. А вещества, ухудшающие каталитические свойства, — каталитические яды легкоплавки или даже летучи.

Интересно, что соединения, ядовитые для живых организмов (сероводород, циановодород, сулема и др.), как правило и являются каталитическими ядами. Ухудшение каталитических свойств под влиянием добавок по аналогии назвали "отравлением" катализатора. "Отравление" происходит потому, что "яд" имеет свойство прочно прикрепляться к поверхности катализатора и «заслоняет» её от реагентов.

Однако целый ряд экспериментов показывает, что катализатор прекращает работать задолго до того, как вся поверхность блокируется каталитическим ядом: например, чтобы "отравить" железный катализатор, применяемый для синтеза аммиака, достаточно заблокировать всего лишь 0,1% его поверхности.

В 1925 г. английский физикохимик Хью Скотт Тейлор (1890—1974) выдвинул теорию активных центров катализа, призванную объяснить данные по "отравлению" катализаторов. Он предположил, что в катализе участвует не вся поверхность, а лишь некоторые её участки, названные активными центрами.

Теория активных центров позволила уточнить механизм действия промоторов и "отравления" катализаторов. Каталитические яды блокируют поверхность (и соответственно активные центры), а промоторы стабилизируют или увеличивают её площадь. Например, небольшие количества примесей в веществе препятствуют его кристаллизации: вместо крупных кристаллов образуются мелкие, имеющие большую площадь поверхности, то есть площадь поверхности, к единице объёма или к единице массы. Кроме того, оказалось, что под влиянием добавок меняются число активных центров и характерные для них энергии адсорбции. Активным

центрам свойственны очень высокие энергии адсорбции, т. е. реагент (вещество, вступающее в химическую реакцию) «прилипает» к ним гораздо легче, чем к другим местам. Но и среди активных центров выделяются более «сильные», способные притягивать не одну, а две, три и более молекул реагента, — полимолекулярные центры катализа.

Свойства катализаторов

Свойства катализа не всегда подчиняются правилу «дважды два — четыре». Например, если нанести катализатор тонким слоем на неактивное в катализе вещество, затем точно так же подготовить другой катализатор и смешать их, то логично ожидать, что каталитическое действие этой смеси будет средним арифметическим. Но на деле ускорение реакции часто превосходит ожидаемое! Результат сложения превышает сумму слагаемых. Такое явление называется синергизмом (от греч. «синергия» — «сотрудничество», «содействие»).

Ещё одно интересное и важное свойство — сопряжение реакций. В частности, если каталитическая реакция идёт с выделением энергии, то эта энергия может не рассеиваться, а тратиться «с пользой» на термодинамически невыгодные процессы. Например, человек существует благодаря тому, что за счёт энергии, образующейся при реакции окисления углеводов, в клетках протекают (с поглощением энергии) процессы синтеза белков и других необходимых организму веществ.

Чтобы объяснить эти и другие необычные явления, нужно вместо рассмотрения химической реакции и катализатора по отдельности изучать каталитическую систему в целом, то есть сам процесс. В этот процесс входят исходные вещества и продукты, катализаторы, площадь и состояние их поверхности, промоторы, растворитель, элементарные стадии реакции, поступление реагентов и отвод продуктов и многое другое. Такой подход к изучению проблемы называют системным.

Повышение эффективности катализаторов

Так как активные центры катализаторов расположены на поверхности катализатора, то для большего эффекта нужно увеличить поверхность катализатора, то есть измельчить его.

Но нужно учитывать также и удобство использования катализаторов. Для большего эффекта получения требуемых продуктов реакции в качестве

катализатора выбирают пористые вещества с большой по площади поверхностью.

Альтернативой такому удобству является использование катализатора на носителях, которые в свою очередь - носители - также могут эффективно участвовать в химической реакции. Носители – это материалы с большой площадью поверхности, на которые очень тонким слоем нанесён катализатор. В отдельных случаях носитель может изменять даже ход самой реакции. Например, если сульфат бария покрыть палладием (здесь – сульфат бария – носитель), то в целом это соединение можно применять как платиновый катализатор, а если мель нанести палладий – то катализатор будет проявлять свойства никеля! Соответственно при реакциях мы получим и разные химические продукты реакции.

Иногда возникает вопрос, какой из предложенных катализаторов эффективнее? Для этого надо сравнить их свойство ускорять (а для ингибиторов – замедлять) химическую реакцию при получении требуемых продуктов реакции. Существует параметр катализатора, по которому и определяется его свойство – это активность катализатора.

Активность катализатора – есть не что иное – как скорость химической реакции при наличии катализатора, по отношению к 1-це объёма или массы катализатора, минус скорость этой реакции, если бы катализатор отсутствовал. Активность катализатора является его главным показателем!

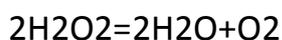
Есть ещё один важный показатель – селективность катализатора. Селективность – это способность, протекания химической реакции в определённом направлении, то есть свойство получать те продукты реакции, на которые направлена химическая реакция.

Наиболее выраженные свойства катализаторов - свойства селективности и активности – у ферментов.

Фермент – катализаторы природного происхождения. Созданным искусственным катализаторам стараются придать такие же свойства, как у ферментов путём увеличения площади поверхности, числа активных центров и энергии адсорбции катализаторов. Можно ли улучшить свойство селективности? Да. Нужно смоделировать фермент. Ферменты имеют активным центром комплексное сложное химическое соединение,

содержащее металл. Таки способом получают мелкокомплексные катализаторы.

Примером химической реакции, которая значительно ускоряется под действием именно мелкокомплексного катализатора, является разложение перекиси водорода на воду и кислород:



Скорость реакции при мелкокомплексном катализаторе, конечно выше, чем при его отсутствии, но всё же не может сравниться со скоростью действия ферментов!

Как известно ион металла может быть связан в ферменте с органическим веществом. Исследования показали, что, например, ион железа (Fe - III-валентного) даже в составе соли этого железа может разлагать перекись водорода (H_2O_2). Но если этот же ион железа соединён с молекулой фермента, то реакция разложения перекиси водорода происходит в миллион раз быстрее! Другой пример, медь (Cu - II-валентная) в составе обычной соли этот ион разлагает перекись в миллион раз медленнее, чем, если бы такой ион входил в состав комплексного соединения меди и аммиака. А если ион меди входит в состав белкового соединения, то разложение перекиси происходило бы еще быстрее!

Замечено, что каталитическая активность комплексного соединения с металлом возрастает с увеличением сложности молекулы. Конечно белки, по сравнению с другими веществами (органическими и неорганическими) имеют очень большие молекулы. Катализаторы, созданные на основании таких молекул, эффективны и широко применяются в промышленности. Но оказалось, что вовсе не требуется всегда использовать белковые вещества. Достаточно того, чтобы активная группа была встроена в "чашеобразные" молекулы или молекулы, имеющие пустотелую форму. Примером таких молекул может служить циклодекстрины (по форме напоминающие бублик) или короннообразные молекулы веществ - краун-эфиров, которые свою форму принимают лишь при определённых условиях. Циклические углеводороды, которые состоят из бензольных колец, могут иметь форму чаш или ваз. Даже получают молекулы в виде яйцеобразных полостей (кавитанды, обозначают «углубление» или «полость»

Функции катализатора

Функции катализатора сводятся к образованию свободных радикалов или в результате разложения, или при взаимодействии с этиленом. Перекиси, персульфаты или алкильные производные металлов (например, тетраэтилсвинец) при разложении содействуют образованию радикалов. Кислород же, невидимому, действует непосредственно на молекулу этилена с образованием свободного радикала, который уже и инициирует полимеризацию. Свободный радикал взаимодействует с молекулой этилена с образованием большего активного радикала, который присоединяется к новой молекуле этилена, и таким образом строится полимерная цепь.

Функция катализатора гидрирования сводится, таким образом, к поставке электронов на свободные орбитали реагентов, обеспечивающих возможность образования новых связей X - H в переходных комплексах того или иного состава и строения.

Функции катализаторов отверждения пеноэпоксидов сводятся не только к изменению скорости реакции отверждения, но и к одновременному снижению температуры отверждения, повышению температуры размягчения смолы и к улучшению макроструктуры пенопластов.

Определены функции катализаторов в каждом виде указанных реакций и на основе этих функций предложена классификация гидрогенизационных катализаторов и рекомендованы способы проверки их эффективности.

Такая функция катализатора проявляется тем сильнее, чем выше скорость процессов переноса водорода между реагентами и катализатором. Если же растворимость и коэффициент диффузии водорода в катализаторе значительны, то возможен перенос водорода через макроскопические слои катализатора. Катализатор, одновременно являющийся мембраной, проницаемой для водорода, качественно отличается от ранее известных катализаторов гидрирования и дегидрирования.

Обе эти функции катализатора определяются как свойствами самого катализатора, так и свойствами реагирующих частиц и образующихся из них радикалов.

Пиридоксаль выполняет функции электрофильного ферментативного катализатора рацемизации α -аминокислот. Эта реакция также ускоряется в присутствии ионов металлов. Как можно заключить на основании схемы

(7.32), рацемизация сопровождается реакцией трансаминирования. В системе пиридоксаль - аланин - алюминий рацемизация и трансаминирование конкурируют при всех значениях pH, но при pH 9 и 5 доминирующими становятся рацемизация и трансаминирование соответственно. Рацемизацию можно рассматривать просто как образование имина, который уже не располагает асимметрическим центром, а регенерация исходной аминокислоты должна приводить к рацемической смеси.

Для усиления расщепляющей функции катализаторов в них вводят галогены, дополнительные оксидные добавки или проводят предварительное деалюминирование цеолита.

Гидрирующая и изомеризирующая функции катализаторов во многих отношениях независимы друг от друга. Тем не менее совместное действие этих двух факторов препятствует осаждению продуктов коксообразования на поверхности контактной массы. Продолжительность рабочего периода катализатора без регенерации составляет несколько месяцев. В процессе работы уменьшается поверхность и каталитическая активность γ -Al₂O₃. Однако наиболее значительные изменения обусловлены укрупнением мелких кристаллов Pt, в результате которого снижается удельная активность металла и уменьшаются гидро- и де-гидрогенизационные функции контактной массы.

Еще более сложны функции катализатора при высокотемпературной гидроочистке, при которой процессы гидрирования непредельных и сернистых соединений должны сочетаться с гидрокрекингом насыщенных углеводородов, а иногда с гидродеалкилированием гомологов бензола. Алюмомолибденокобальтовый катализатор, который в основном удовлетворяет всем требованиям, внушает опасения недостаточной устойчивостью при применении водяного пара и склонностью к закоксуванию.

Гидрирующая и изомеризирующая функции катализаторов во многих отношениях независимы друг от друга. Тем не менее совместное действие этих двух факторов препятствует осаждению продуктов коксообразования на поверхности контактной массы. Продолжительность рабочего периода катализатора без регенерации составляет несколько месяцев. Однако наиболее значительные изменения обусловлены укрупнением мелких

кристаллов Pt, в результате которого снижается удельная активность металла и уменьшаются гидро - и дегидрогенизационные функции контактной массы.

Таким образом, функции катализатора состоят в облегчении замещения водорода в бензольном ядре или усилении подвижности водородного атома в бензольном ядре. Промежуточным этапом реакции оказывается образование сложного эфира из катализатора и олефина. Недавно Ипатьев обнаружил, что алкилирование фенолов олефинами происходит над фосфорной кислотой как катализатором так легко, что могут применяться даже олефины, разбавленные другими углеводородами.

Создание катионитов, совмещающих функции катализатора и промотора, является интересным направлением.

В этом процессе функцию катализаторов окисления и промоторов выполняет инертный пористый носитель. Вместе с тем в обоих процессах обязательна добавка катиона щелочного металла

Самые общие сведения о функции катализатора в идущей реакции дает изучение кинетики каталитического процесса. Участие катализатора в отдельных стадиях цепного превращения, приводящих к образованию или расходованию различных продуктов окисления, отражается на кинетике их накопления.

Во второй группе газоанализаторов функции катализатора и чувствительного элемента разделены. Примером такого газоанализатора является газоанализатор типа ТХГ-5 для определения концентрации горючих газов в избытке кислорода и кислорода в избытке горючих газов.

Конечно, подобная трактовка функций катализатора носит умозрительный характер, но здесь важно было подчеркнуть, что в этой реакции катализатор способствует реализации ДВУХ ПРОТИВОПОЛОЖНЫХ ТИПОВ превращения.

Между крекирующей и гидрирующей функциями катализатора существует определенное оптимальное соотношение. Реакции крекинга не должны протекать быстрее, чем гидрирование продуктов крекинга.

Между крекирующей и гидрирующей функциями катализатора должно существовать определенное оптимальное соотношение.

Изомеризация тесно связана с крекирующей функцией катализатора, так как алюмосиликат обычно катализирует не только крекинг, но и изомеризацию.

Общая картина усложняется и тем, что некоторые гидрирующие компоненты, например драгоценные металлы, также обладают изомеризирующей активностью, проявляющейся независимо от изомеризирующей активности кислотных центров.

В живых клетках ферменты выполняют функции катализаторов. Они отвечают за то, чтобы биохимические реакции протекали со скоростью, необходимой для поддержания жизненных процессов. Поскольку в клетках могут идти сотни химических реакций, каждый биокатализатор должен управлять только совершенно определенным процессом, и выполнять свою функцию, присутствуя в минимальных количествах.

Следует различать морфологическую специфичность и морфологические функции катализаторов по отношению к исходным веществам и к продуктам реакции. В первом случае катализатор из смеси веществ близкого состава, но разного строения заставляет реагировать только определенные формы. Так, в биокатализе часто (а в обычном катализе редко) определенные катализаторы в рацемической смеси оптических изомеров вызывают превращение только одного из двух оптических изомеров. Если при этом взаимное превращение изомеров происходит достаточно медленно, то расходуется преимущественно или исключительно один изомер, а в остатке остается почти или вовсе нетронутый второй изомер. Как показывает опыт, такую асимметрическую селективность обычно проявляют только катализаторы, сами обладающие оптической активностью. В гомогенном катализе это установить легче, чем в гетерогенном, так как в последнем встречаются системы, в которых твердое тело, как целое, вращает плоскость поляризации света, а поверхностные атомы этим свойством не обладают; или, наоборот, при отсутствии оптической активности у катализатора в целом отдельные активные центры его поверхности или поверхностные слои в целом могут ее проявлять. Встречаются очень различные степени асимметрической селективности.

В этом случае должна изменяться крекирующая функция катализатора

В зависимости от сорта топлива изомеризирующая функция катализаторов должна проявляться в обоих случаях в максимальной мере.

Селективное отравление одной из двух функций катализатора сернистыми соединениями (металл) или азотистыми основаниями (кислота) блокирует реакции, меченные соответственно буквой М или О, и снижает суммарную

активность. В первом случае ароматизация оказывается затронутой больше всех прочих стадий М и продуктом является смесь изомерных нафтен [101]; во втором случае не может происходить никакой изомеризации и метилциклопентан только гидрогенолизуется в парафины, а циклогексан превращается в бензол.

Во 2 - й группе функции катализаторов тоньше и сложнее. В основе селективности может лежать регулирование относительных величин скоростей независимых параллельных реакций или определенных этапов сложного процесса, либо одновременное регулирование соотношения скоростей процессов обоих типов.

Помимо научных исследований, позволяющих выявить характерные функции катализатора и кинетические параметры, при разработке катализатора необходимо было определить физико-механические и физико-химические его свойства.

Надо иметь в виду, что обе функции катализатора способствуют протеканию не только желательной реакции, но и таких нежелательных побочных реакций, как крекинг, полимеризация и образование кокса; последнее наблюдается при повышении температуры и особенно при снижении давления в системе.

Наряду с этим важнейшее значение имеет и изомеризирующая функция катализатора, которая должна обеспечивать высокое соотношение парафинов изо - и нормального строения в продуктах гидрокрекинга. В то же время катализатор гидрокрекинга должен иметь и определенную гидрирующую активность

При этом степень осернения практически не меняет расщепляющую функцию катализатора, но заметно улучшает гидрирующую - вследствие уменьшения коксообразования. Введение галоида, как указывалось выше, улучшает гидрирующую активность катализатора и активность к расщеплению колец.

В заключение этого раздела главы, посвященного функциям катализаторов, перечислим как более традиционные, так и более современные формулировки основных функций катализатора.

Природа сернистых соединений влияет на дегидрирующую и изомеризующую функции катализатора платформинга.

В случае синтеза эфиров, когда смолы выполняют функцию катализатора реакции алкилирования, об их эффективности трудно судить только по значению обменной емкости. Поэтому в технические условия для катализаторов синтеза эфиров дополнительно введен показатель активности, определяемый по реакции дегидратации третбутанола. Однако он является косвенным и не отражает реальных каталитических свойств смол в реакции образования эфиров.

Как показали результаты исследований, активности кислотной и гидрирующей функций катализатора находятся в сбалансированном состоянии при оптимальном содержании хлора на его поверхности. При этом для монометаллического катализатора типа АП-64 этот оптимум находится на уровне 0,6 % мае.

Полученные данные достаточно однозначно подтверждают выводы о быстрой дезактивации гидрокрекирующих функций катализаторов гидрообессеривания остатков.

В табл. 1.1 показана зависимость константы скорости второго порядка как функции катализатора.

Полимеризацией 3,3-дизамещенных оксиэтанов в присутствии алкоголята алюминия, выполняющего функции катализатора, при различных условиях получают высокомолекулярные полимеры.

При одинаковых радикалах в полном и кислом фосфитах последний выполняет функции катализатора реакции.

При одинаковых радикалах в полном и кислом фосфитах последний выполняет функции катализатора реакции. При проведении реакции триэтил-фосфита с кислым этиловым эфиром фенилфосфинистой кислоты был получен этиловый эфир этилфенилфосфиновой кислоты.

В качестве эффективного адсорбента сернистого ангидрида, который одновременно выполняет функции катализатора восстановления оксидов азота, применяются активированный уголь, кокс и сажа с высокоразвитой поверхностью.

Первая четкая, хотя и весьма узкая, кинетическая формулировка функций катализаторов выдвинута Вильгельмом Оствальдом. По Оствальду, они сводятся к ускорению реакций, протекающих, хотя и медленнее, без катализаторов.

Для аппаратов со стационарным слоем катализатора разработаны специальные энергосберегающие катализаторы, совмещающие функции катализатора и массообменной насадки. Применение таких катализаторов в реакторах позволяет снизить гидравлическое сопротивление насыпного слоя и энергозатраты при прохождении потока через слой, интенсифицировать тепло - и массообмен, повысить степень использования объема гранулы и увеличить срок эксплуатации катализатора. Энергосберегающие формованные катализаторы обладают высокой механической прочностью, что позволяет использовать в процессе его пневмо-транспортные загрузку и выгрузку.

Таким образом, при увеличении в сырье азотистых соединений наибольшему изменению подвергается расщепляющая функция катализатора. Это свидетельствует о том, что азотистые соединения, в особенности основного характера, блокируют кислотные центры, ответственные за расщепление углеводов

ЕСЛИ же эти металлы присутствуют в активной форме, то они проявляют функции катализаторов окисления каучука и оказывают существенное влияние не только на его стабильность, но и на эксплуатационные показатели изделий на его основе. Синтетические каучуки не содержат в своем составе белковых веществ или других агентов, способных связывать примеси металлов переменной валентности в неактивную форму, а потому вопрос регламентирования содержания в них этих примесей приобретает более важное значение, чем для натурального каучука. Как правило, для синтетических каучуков предельно допустимые нормы содержания примесей металлов переменной валентности более жесткие, чем для натурального каучука. [1]

В растворе д-шетилаформамида, в присутствии бензола, выполняющего в данном случае функцию катализатора, полимеризация винилиденцианида наблюдается и при - 75, причем в течение 3 - 5 мин. При этом образуется

высоковязкий раствор полимера в диметилформамиде, из которого можно формовать весьма прочные нити.

В настоящее время принято считать, что во многих случаях структурирующая и активирующая функции катализатора совмещаются. Произведенная нами проверка показала, что такие широко распространенные промоторы металлических катализаторов, как окислы алюминия, хрома, бериллия, магния, кальция и других металлов, трудно восстанавливаемых из окислов, проявляют исключительно структурирующее действие по отношению к никелю, использованному в качестве катализатора в реакции разложения метана на элементы

Катализаторы алюмоплатиновые процесса риформинга АП-56 и АП-64 (ТУ 2177-021-04610600-2000)\



Катализаторы алюмоплатиновые АП-64 и АП-56 применяются в процессе риформинга не гидроочищенных бензиновых фракций.

Катализаторы АП-56 и АП-64 представляют собой платину, равномерно распределенную по внешней и внутренней поверхности экструдатов носителя – фторированного или нефторированного активного оксида алюминия.

Внешний вид – цилиндрические гранулы коричневого цвета.

Наименование показателя Значение показателя для марки

АП-56 АП-64

1. Массовые доли компонентов (в пересчете на прокаленный при 850оС), %:

- платины, в пределах
- железа, не более
- оксида натрия, не более
- фтора, в пределах
- хлорид-иона, в пределах

0,52-0,58

0,02

0,013

0,27-0,37

-

0,60-0,64

0,017

0,015

-

0,65-0,85

- | | | |
|--|---------|---------|
| 2. Насыпная плотность катализатора, г/см ³ , в пределах | 0,6-0,8 | 0,6-0,8 |
| 3. Средний коэффициент прочности катализатора, кг/мм, | 1,0 | 1,0 |
| 4. Диаметр гранул, мм, в пределах | 2,6-3,0 | 2,6-3,0 |
| 5. Массовая доля частиц размером менее 1мм,%, не более | 0,3 | 0,3 |
| 6. Массовая доля потерь при прокаливании, % не более | 6,8 | 6,8 |
| 7. Удельная поверхность, м ² /г, не менее | 195 | 195 |
| 8. Общий объем пор, см ³ /г, не менее | 0,65 | 0,65 |

9. Каталитические свойства:

- активность – октановое число дебутанизованного бензина по моторному методу, %, не ниже

- селективность выход дебутанизированного бензина с октановым числом 86 для катализатора АП-64, %, не менее

Фойдаланилган адабиётлар.

- 1.
2. Тўраев Т.Б. Менглиев Ш.Ш. Ишлаб чиқариш корхоналарини лойihalаш асослари фани бўйича ўқув услубий мажмуа. Тошкент-2013.
3. Тўраев Т.Б. Менглиев Ш.Ш. Нефт ва газни қайта ишлаш катализ фани бўйича ўқув услубий мажмуа Тошкент-2013.
4. Нуруллаев Ш.Н. Арипджанов О.Ю. Ёқилғи ва углеродли моддалар кимёвий технологияси фани бўйича ўқув услубий мажмуа Тошкент-2013. .
5. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. Издат. Москва-2000 Стр.116.
6. Регламенты установок каталитического риформинга. Л-35-11/300, Лч-35-11/600.
7. Средин В.В. Тарасенков П.М. Оборудование и трубопроводы установок каталитического риформинга и гидроочистки. 1963.
8. Современные катализаторы нефтепереработки. – ЦНИИТЭ нефтехим, 1999.
9. Бориов Г.С. Брыков В.П. Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию. Химия, 1991. Стр.496
10. С.А.Фармазов. Эксплуатация оборудования нефтеперерабатывающих заводов. Издат. Химия 1969г.
11. Молоканов Ю.К. Процессы и аппараты нефтегазо-переработки. Москва Химия-1980г.

12. Поникаров.И.И. Поникаров С.И. Рачковский С.В. Расчеты машин и аппаратов химических производств и нефтегазопереработки (примеры и задачи). Альфа-М, 2008. -720стр.