

типа. Современные и перспективные процессы каталитического крекинга требуют улучшения и оптимизации дополнительно таких свойств ЦСК как износостойкость, механическая прочность, текучесть, стойкость к отравляющему воздействию металлов сырья и т. д., а также тех свойств, которые обеспечивают экологическую чистоту газовых выбросов в атмосферу. Ниже приводится перечень наиболее типичных вспомогательных добавок:

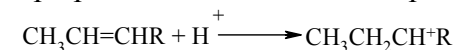
а) в качестве промоторов, интенсифицирующих регенерацию закоксованного катализатора, применяют чаще всего платину, нанесённую в малых концентрациях (< 0,1 % мас.) либо непосредственно на ЦСК или на оксид алюминия с использованием как самостоятельной добавки к ЦСК. Применение промоторов окисления на основе Pt позволяет значительно повысить полноту и скорость сгорания кокса катализатора и, что не менее важно, существенно понизить содержание монооксида углерода в газах регенерации, тем самым предотвратить неконтролируемое загорание CO над слоем катализатора в регенераторе, приводящее к прогару циклонов, котлов-утилизаторов и другого оборудования;

б) с целью улучшения качества целевых продуктов в последние годы стали применять добавки на основе ZSM-5, повышающие октановое число бензинов на 1-2 пункта;

в) для снижения дезактивирующего влияния примесей сырья на ЦСК в последние годы весьма эффективно применяют технологию каталитического крекинга с подачей в сырьё специальных пассиваторов металлов, представляющих собой металлоорганические комплексы сурьмы, висмута, фосфора или олова. Сущность эффекта пассивации заключается в переводе металлов, осадившихся на катализаторе, в неактивное (пассивное) состояние, например, в результате образования соединения типа шпинели. Пассивирующий агент вводят в сырьё в виде водо- или маслорастворимой добавки. Подача пассиватора резко снижает выход кокса и водорода, увеличивает выход и производи-

тельность установки.

Превращение углеводородов на поверхности цеолитов протекает по цепному карбокатионному механизму. Установлено, что все процессы начинаются атакой протона структурных гидроксильных групп катализатора молекулой углеводорода, в результате чего образуются карбокатионы. Присоединение протона к алкену приводит к образованию иона карбония, несущего положительный заряд и способного быстро расщепляться или изомеризоваться



Образование иона карбония возможно также при воздействии сильных кислотных центров цеолитов на алканы, аналогично суперкислоте. Причём в обоих моделях необязательным является перенос протона. Достаточно образование комплекса углеводород-протон с частичным переносом заряда.

Карбокатионы — чрезвычайно реакционноспособные соединения. Константы скорости ионных реакций на несколько порядков выше аналогичных радикальных реакций. Об относительной устойчивости карбокатионов можно судить по теплоте их образования, в кДж/моль:

Таблица 16.1

Теплота образования карбокатионов

CH_3^+	1097	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+$	883
CH_3CH_2^+	955	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^+\text{HCH}_3^+$	812
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$	917	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$	737
$\text{CH}_3\text{C}^+\text{HCH}_3^+$	833	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2^+$	8.2

Как следует из этих данных, стабильность карбокатионов возрастает в последовательности:

первичный < вторичный < третичный.

Основными реакциями карбокатионов, как и радикалов, являются мономолекулярный распад по β-правилу и бимолекулярные реакции замещения и присоединения.