

Катализатор состава 5% Al_2O_3 , 95% SiO_2

	475°												490°											
	Число подаваемых молей газойля в час																							
	0,68	0,34	0,17	0,085	0,043	0,028	0,0098	0,68	0,34	0,17	0,085	0,043	0,028	0,0098	0,68	0,34	0,17	0,085	0,043	0,028	0,0098			
Фракция с концом кип. 210° (бензин)	5,7	6,0	8,0	11,4	12,4	13,0	15,0	6,4	9,6	11,3	14,0	15,6	16,6	17,0	9,3	14,0	14,6	14,7	15,9	17,5	19,5			
Газ	0,17	0,22	0,28	0,59	1,2	3,2	5,0	0,25	0,60	0,90	2,90	5,50	7,40	12,3	0,5	1,5	2,6	3,9	7,5	9,0	19,5			
Кокс* (продукты уплотнения)	0,42	1,97	3,5	5,8	9,9	10,5	12,9	0,9	3,5	4,9	6,9	13,2	14,2	15,3	2,2	4,2	4,8	11,3	17,1	17,4	19,1			
Неизмененный газойль	92,5	89,0	84,4	80,0	75,3	70,0	60,0	91,4	84,9	80,0	71,3	60,8	59,3	49,7	86,6	82,0	78,4	67,8	55,5	52,1	39,5			
Сумма	98,8	97,2	96,2	97,5	98,8	96,7	92,9	98,95	98,6	97,1	95,1	95,1	97,5	94,3	98,6	98,7	97,4	97,7	96,0	96,0	97,6			
Продолжительность опыта в мин.	60	60	60	60	180	180	480	60	60	60	60	120	180	480	60	60	60	60	120	180	480			

Выход продуктов в вес. %

скоростей процесса по суммарному количеству прореагировавшего газойля.

Опыты проводились в каталитической печи, применяющейся в нашей лаборатории. Схема установки показана на рис. 1. Существенное отличие применявшейся нами установки для исследования каталитического процесса от применявшихся в других лабораториях заключается в использовании прозрачной печи. Нагревательный провод намотан непосредственно на специальную каталитическую трубку, которая помещена в стеклянный закрытый асбестовыми пробками кожух. Такая печь дает постоянное температурное поле на большой длине (2). Другим существенным отличием установки является применение для подачи медицинского шприца с пришлифованным поршнем, который подается грузом, соединенным с часовым механизмом. Изменяя длину маятника часового механизма, можно осуществлять различную скорость подачи жидкости в реакционную трубку.

В качестве исходного вещества был взят парафинистый газойль, выкипающий в интервале 210—360°. Катализатором служили два образца синтетического алюмосиликатного катализатора в форме аэрогеля, имевшего состав: 1) 5% Al_2O_3 , 95% SiO_2 и 2) 30% Al_2O_3 , 70% SiO_2 . Кинетика изучалась путем пропуска газойля с различной скоростью при заданной температуре. В опытах определялся выход газа, бензина, выкипающего от начала кипения катализа-

та до 210°, «кокса» (продуктов уплотнения) и количество неизменившегося газойля. За количество неизменившегося газойля принималась фракция, выкипающая от 210°; в ее состав входили и полимеры. Но так как их количество было, как показывали разгонки, невелико (не больше 2%) и лежит в пределах ошибок опыта, то они не выделялись.

Таблица 2

Катализатор состава 30% Al_2O_3 , 70% SiO_2

	400°					450°					490°				
	Число подаваемых молей газойля в час														
	0,17	0,085	0,043	0,028	0,0098	0,17	0,085	0,043	0,028	0,0098	0,17	0,085	0,043	0,028	0,0098
Выход продуктов в вес. %															
Фракция с концом кип. 210° (бензин) . . .	16,0	17,9	18,4	20,0	19,5	19,4	21,8	23,0	24,8	24,5	27,8	28,6	28,9	28,0	22,9
Газ	0,2	0,6	0,7	1,3	2,8	1,3	3,1	3,9	6,9	16,0	7,1	12,5	14,0	17,7	25,6
«Кокс» (продукты уплотнения)	5,0	6,5	9,2	9,6	11,2	6,9	7,9	8,2	12,3	15,3	7,7	12,3	17,5	19,5	21,0
Неизменный газойль	74,2	70,9	68,5	67,0	62,0	69,3	63,3	57,9	53,1	41,6	57,3	45,7	38,8	34,2	28,6
Сумма	95,4	95,9	96,8	97,9	95,5	96,9	96,1	93,0	97,1	97,4	99,9	99,1	99,2	99,4	98,1
Продолжительность опыта в мин.	60	60	120	180	480	60	60	120	180	480	60	60	120	180	480

Полученные результаты сведены в табл. 1 и 2. Выходы всех продуктов даны в весовых процентах от исходного количества.

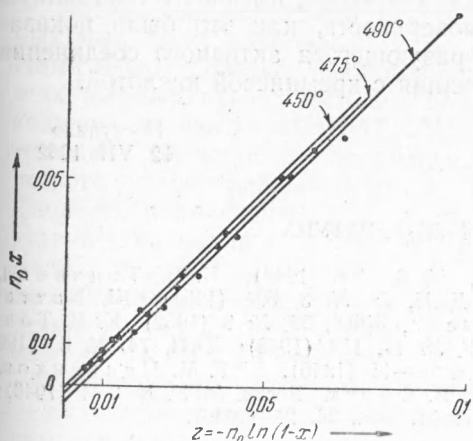


Рис. 2. Проверка применимости уравнения (1) к экспериментальным данным для катализатора состава 5% Al_2O_3 , 95% SiO_2

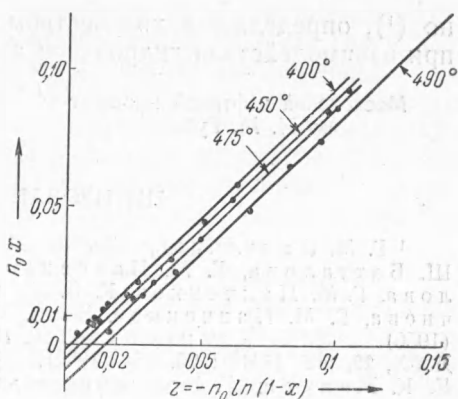
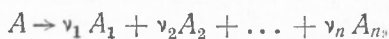


Рис. 3. Проверка применимости уравнения (1) к экспериментальным данным для катализатора состава 30% Al_2O_3 , 70% SiO_2

Реакцию каталитического крекинга углеводородов в общем виде можно записать следующим образом:



где A — исходное вещество, A_i — продукты реакции, ν_i — стехиометрические коэффициенты, которые при такой записи могут быть дробными.

В данном случае мы подразумеваем под A газойль. В случае каталитического крекинга углеводородов в присутствии алюмосиликатного катализатора можно считать, что реакция имеет первый порядок, причем исходное вещество адсорбируется слабо, а некоторые продукты реакции (продукты уплотнения) сильно ⁽¹⁾. В этом случае кажущаяся константа k скорости процесса, как было показано одним из нас ⁽³⁾, определяется следующим равенством:

$$k = n_0 \frac{B}{bl} [-\ln(1-x) - x], \quad (1)$$

где n_0 — число грамм-молекул газойля, поступающих в единицу времени в начале реакционной зоны; b — адсорбционный коэффициент, характеризующий газойль; $B = \sum v_i b_i$ — сумма произведений из адсорбционных коэффициентов на стехиометрические коэффициенты для продуктов реакции; x — суммарный выход всех продуктов; l — длина реакционной зоны.

Как видно из рис. 2 и 3, это уравнение хорошо описывает процесс крекинга на обоих типах катализаторов. Численное значение кажущихся констант скоростей для различных температур приведено в табл. 3.

Таблица 3

Т-ра в°	Значение $k \cdot 10^4$ для катализаторов состава	
	5% Al_2O_3 , 95% SiO_2	30% Al_2O_3 , 70% SiO_2
400	—	11,0
450	1,3	5,4
475	2,7	—
490	4,4	13,8

Данные табл. 3 позволяют рассчитать кажущуюся энергию активации: для катализатора, содержащего 5% Al_2O_3 , она равна 34 600 кал/моль, а для катализатора, содержащего 30% Al_2O_3 , она равна 30100 кал/моль. Энергия активации для катализаторов, содержащих различное количество Al_2O_3 , приблизительно одинакова, что говорит об однотипности каталитических центров. Активность катализатора, имеющего постоянную поверхность, как это было показана

но ⁽¹⁾, определяется количеством образующегося активного соединения при взаимодействии гидроокиси алюминия с кремниевой кислотой.

Московский нефтяной институт
им. И. М. Губкина

Поступило
12 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. М. Панченков, Вестн. МГУ, № 6, 105 (1948); К. В. Топчиева, Ш. Батталова, Г. М. Панченков, ДАН, 78, № 3, 501 (1951); Ш. Батталова, Г. М. Панченков, К. В. Топчиева, ЖФХ, 26, № 6 (1952); К. В. Топчиева, Г. М. Панченков, Вестн. МГУ, № 11, 133 (1948); ДАН, 74, № 6, 1109 (1950). ² Б. В. Клименок, ЖПХ, 19, № 10—11 (1946). ³ Г. М. Панченков, ЖФХ, 22, 209 (1948); 26, 454 (1952). ⁴ А. В. Фрост, Вестн. МГУ, № 3, 4 (1946); Е. К. Манкаш, Г. Борисова и др., Нефть хоз., 24, 26 (1946).