

Каталітичний крекінг: практика і теорія, розвиток досліджень в Україні

Л.К. Патриляк

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

Подано стислий огляд основних етапів розвитку технології каталітичного крекінгу, еволюції каталізатора від природних алюмосилікатів до синтетичних цеолітів, формування сучасних поглядів на кислотну природу активності каталізатора крекінгу, шляхів становлення уявлень про карбоній-іонні механізми крекінгу. Розглянуто основні технології виробництва каталізатора крекінгу. Коротко представлено результати найновіших досліджень, виконаних в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України в галузі каталітичного крекінгу.

Каталітичний крекінг виник як подальший розвиток термічного крекінгу, вперше впровадженого у промисловість у 1912 р. [1]. Як відомо, основне їх призначення – збільшення виробництва бензинів за рахунок керосино-газойлевих фракцій нафти, вакуумних дистилатів і важких нафтових залишків. Обидва процеси докорінно різняться механізмом перебігу і здебільшого складом продуктів конверсії. У процесі каталітичного крекінгу реалізується ціла низка послідовно-паралельних реакцій, у яких беруть участь молекули як вихідної сировини, так і продуктів перетворення [2–15]: розщеплення парафінів до аліфатичних вуглеводнів меншої молекулярної маси; трансформація нафтенів до олефінів; деалкілування алкілароматичних вуглеводнів та їх розпад по бічних ланцюгах; крекінг олефінів до ненасичених продуктів меншої молекулярної маси; ізомеризація; перерозподіл алкільної групи між двома ароматичними вуглеводнями; диспропорціонування; перерозподіл водню; полімеризація, конденсація, коксоутворення.

Першими каталізаторами крекінгу вважають H_2SO_4 , H_3PO_4 та $AlCl_3$ [5] – каталізатори полімеризації олефінів, оскільки побічними продуктами полімеризації були фракції з температурою кипіння бензинів, але докорінні зміни у крекінзі пов'язані із застосуванням твердих каталізаторів. Піонерами технічного втілення крекінгу на останніх були вчені США, хоча безсумнівними науковими досягненнями у цьому напрямку позначені зусилля С.В. Лебедева, М.Д. Зелінського, О.О. Баландіна, Б.О. Казанського, А.Ф. Плате та ін. [5]. На період бурхливого розвитку каталітичного крекінгу припадають також початок і розквіт наукової діяльності В.С. Гутирі [5, 6, 16] в Азербайджанському науково-дослідному інституті нафтопереробної промисловості (АзНДІ НП), діяльності, яка завершилась впровадженням у 1953 р. першої в СРСР установки каталітичного крекінгу з пилвидним шаром каталізатора [5–7, 16]. З 1959 р. і до своєї кончини у 1973 р. В.С. Гутиря працював у системі Академії наук України, де його роботи знайшли продовження [17–20].

1. Основні етапи становлення технології каталітичного крекінгу

Крекінг на стаціонарному шарі каталізатора. Першим процесом каталітичного крекінгу, реалізованим у нафтопереробній промисловості в широкому масштабі у 1936 р., був процес Гудрі [2–4] із стаціонарним шаром формованого природного алюмосилікатного каталізатора на основі активованої кислотою відбілюючої глини такого складу: 76 % SiO_2 ; 16,8 % Al_2O_3 ; 1,6 % Fe_2O_3 ; 2,4 % CaO та 1,3 % MgO . Каталізатор завантажували у систему з декількох вертикальних колон-конвертерів, оснащених сіткою труб, по яких циркулювала розплавлена суміш солей для відводу тепла регенерації. Нагріті у трубчастій печі пари сировини надходили до одного з конвертерів і після перетворення на каталізаторі (0,5 МПа, 450–460 °С) переходили у ректифікаційну колону, де продукти конверсії ділились на бензин, лігроїн та дизпаливо. З відпрацюванням каталізатора в одному конвертері сировина автоматично переводилась у другий і т. д. Конвертер із відпрацьованим каталізатором відключався і після вакуумного видалення вуглеводневих парів продувався гарячим повітрям для випалювання смол і коксу. Тривалість циклу каталізу становила від 30 до 130 хв. Крекінг вели лише в одному з конвертерів, решта перебувала на різних стадіях регенерації каталізатора. Вихід бензину дорівнював 45 %, октанове число – 77–81 за моторним методом (о.ч. ММ). Газоутворення було набагато нижчим, ніж при термічному крекінзі, а за своїм складом газ характеризувався кількаразово вищим вмістом водню, пропілену, бутенів, ізобутану та *n*-бутану і, відповідно, в кілька разів нижчим вмістом метану та етану. Рідкі продукти відрізнялись високою хімічною стабільністю завдяки низькому вмісту олефінів.

Крекінг на рухомому шарі. Складність технічного оформлення описаного процесу, пересиченість схеми автоматикою покликали до життя вже у 1939 р. [21] процес з рухомим шаром порошкоподібного каталізатора того ж хімічного складу, що й у процесі Гудрі. Сировину прокачували через трубчасту піч, де вона

підігрівалась і випаровувалась, а на виході парів із печі у трансферну лінію вдувався катализатор у вигляді пудри. Відтак суміш парів сировини та катализатора надходила у реакційну камеру. Суміш газів і парів з відпрацьованим порошком катализатора вводилась у циклонний сепаратор, де порошок відділявся від вуглеводневих парів, безперервно видалявся із циклонного сепаратора та струменем гарячого повітря вдувався у регенераційну камеру. Із неї катализатор знову повертався у процес крекінгу, а вуглеводневі гази та пари з реакційної камери безперебійно надходили на ректифікацію. Тиск не перевищував 0,3–0,4 МПа. Вихід бензину з о.ч. 78–82 (ММ) сягав до 50 % на сировину. Бензин вміщував 10–12 % ароматичних вуглеводнів.

Безперервність процесу дозволила вилучити ненадійну автоматику, але головним прогресивним нововведенням було просторове розділення реактора та регенератора. Стадії крекінгу та регенерації не лімітували одна одну, що значно спростило технологію в цілому. Обидва принципи витримали перевірку часом і збереглись до сьогодні.

У 1941 р. було реалізовано процес каталітичного крекінгу у "киплячому" шарі пиловидного катализатора [22]. У 1942 р. впроваджено технологію з рухомим (спадаючим) шаром крупносферичного (3–4 мм) катализатора – процес "Термофор", який паралельно з першим процесом проіснував до 70-х років минулого сторіччя [13, 22], коли технологія "Термофор" була витіснена процесом з висхідним потоком мікросферичного (40–100 мкм) катализатора [23, 24].

У сучасних установках катализатор експлуатується в безперервному циркуляційному режимі у контурі реактор-регенератор. Особливо жорсткими (700–750 °С, парціальний тиск водяної пари – до 0,03 МПа) є умови в регенераторі, у якому катализатор "проводить" до 99 % часу. В результаті стирання мікросферичних частинок при постійному русі (в регенераторі реалізується режим киплячого шару) катализатор постійно втрачається. А тому в процесі роботи установки необхідне безперебійне її підживлення (приблизно 0,5–1,0 кг свіжого катализатора на 1 т переробленої сировини при загальній масі циркулюючої твердої фази 400–450 т на установці потужністю до 100 т/сутки). Важливим досягненням у розвитку процесу каталітичного крекінгу в колишньому СРСР зроблено Грозненським нафтовим науково-дослідним інститутом (ГрозНДІ) та Всесоюзним науково-дослідним інститутом нафтопереробної промисловості (ВНДІ НП) [10, 14].

2. Еволюція катализатора

Глини та аморфні синтетичні алюмосилікати. Носієм каталітичних властивостей відбілюючих глин кислотної активації був монтморилоніт [5, 6, 22], який не відзначається надто високою каталітичною активністю і не несе в собі достатніх резервів її підвищення шляхом, наприклад, варіювання компонентним складом,

застосуванням хімічного модифікування тощо. Значні переваги в цьому відношенні належать синтетичним алюмосилікатам, а тому вже з 1940 р. домінуючим катализатором крекінгу став синтетичний аморфний алюмосилікат [22], як крупно-, так і мікросферичний.

У крекінзі оксид кремнію сам по собі інертний, тоді як відповідним чином суміщений з ним алюміній вже у кількості 0,1 % веде до виникнення значної каталітичної активності. Спроби замінити оксид алюмінію оксидами деяких інших елементів – MgO, ZrO₂ та ThO₂, Cr₂O₃ – не дали позитивного результату [25].

Серед способів приготування алюмосилікатних катализаторів найпоширенішою була технологія сумісного висаджування алюмо- та силікагелів з наступним просочуванням змішаного гелю після того, як він зазнав синерезису, розчином солі алюмінію. Свіжовисаджений алюмосилікагель не виявляє кристалічної структури, однак остання розвивається в процесі його старіння. Активацію катализатора здійснювали витісненням з нього натрію катіонами алюмінію або амонію.

Катализатори з вмістом Al₂O₃ 2–25 та близько 50 % називали відповідно низько- та високоглиноземними. В останньому випадку атомне співвідношення алюмінію та кремнію відповідає приблизно одиниці. Зі збільшенням вмісту алюмінію в алюмосилікатному катализаторі зростала його стабільність в експлуатації та при термообробці [25].

У 50–60-ті роки загального визнання набули крупносферичні катализатори, які готували за описаною схемою. Разом з тим вже у другій половині 40-х років під керівництвом В.С. Гутири було розроблено та реалізовано технологію мікросферичного алюмосилікатного катализатора [6], а тому виробництво крупносферичних алюмосилікатів з позицій сьогодення можна охарактеризувати як певною мірою регресивне на фоні більш ранньої і водночас прогресивнішої технології мікросферичних алюмосилікатних катализаторів.

Цеоліти як поворотний пункт до сучасного катализатора крекінгу. Синтез Р.М. Барером цеолітів у кінці 40-х років [26] був прологом до катализаторів крекінгу нового покоління. Інтенсивна робота над вивченням можливості використання цеолітів як катализаторів крекінгу починається з синтезом та промисловим випуском у 1954 р. широкопористого цеоліту NaX. Особливо плідною ця робота стає після одержання та налагодження виробництва у 1959 р. цеоліту NaY [27]. Справжня ж революція у каталітичному крекінзі відбулась після того, як у 1962 р. цеолітну фазу вдалось інкорпорувати у матрицю [28–30].

Нині галузь синтезу цеолітів перетворилась у самостійний, цілковито сформований розділ науки [26, 30–36], а їх роль у нафтопереробці та нафтохімії високо поцінована у найновіших працях [37–40]. Цеоліти можна трактувати як неорганічні полімери, що включа-

ють аніонну ґратку, складену зв'язаними між собою тетраедрами AlO_4 та SiO_4 із спільними кисневими атомами. Основним структурним елементом фожазитів є кубооктаедр, або содалітова комірка, яка включає 24 іони Si та Al, 36 кисневих аніонів, а геометрично має 8 гексагональних та 6 квадратних площин. Будучи з'єднаними між собою гексагональними призмами, содалітові комірки дають жорстку тривимірну структуру фожазиту (рис. 1, [41]) з безперервною системою порожнин загальною площею $\sim 800 \text{ м}^2/\text{г}$. Згідно з П. Вейсом [42], цеолітвмісний катализатор може розглядатись як прийнятний для практичного використання за наявності поверхні від 100 до кількох сотень квадратних метрів на 1 см^3 зразка. Пориста структура фожазиту складена системою великих і малих пор. Перша включає сферичні порожнини діаметром 1,2–1,3 нм, кожна з яких межує з чотирма ідентичними. Великі порожнини з'єднані між собою вхідними вікнами діаметром 0,8–0,9 нм, складеними з 12 кілець. Ці порожнини легко сорбують (практично прямокутна ізотерма) вуглеводні C_{18} – C_{25} , у тому числі ароматичні з одним, двома та трьома циклами у молекулі, які представлені у важких газоялях, хоча дуже громіздкі молекули не можуть у них проникнути. Система малих порожнин – це внутрішній простір содалітових комірок і гексагональних призм із вхідними 6-членними кільцями діаметром 0,25 нм. Вона недоступна для молекул органічних речовин, але здатна сорбувати воду та аміак. У структурі цеоліту наявні кристалографічно відмінні позиції кисню, позначені цифрами 1–4. Було виявлено також своєрідну ієрархію локалізації катіонів, зокрема катіони натрію в дегідратованому фожазиті типу Y локалізовані переважно в чотирьох позиціях – місцях I, Г, П та U (через U позначено центри содалітових комірок).

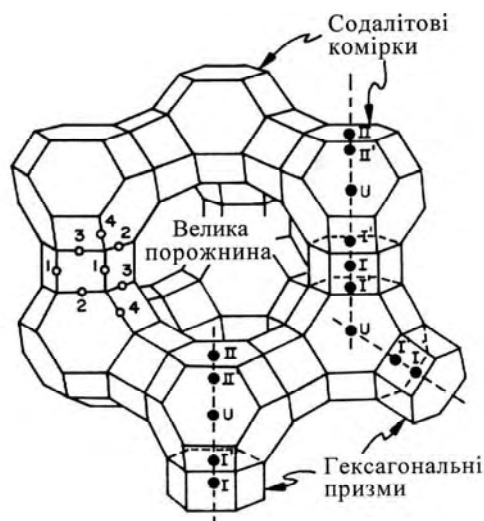


Рис. 1. Схема кристалічної ґратки фожазиту із зазначенням кисню різної локалізації (о), а також певних позаґраткових позицій (•)

Катіони La^{3+} (0,792 нм у гідратованому стані) можуть увійти у малі порожнини лише після позбавлення їх від гідратних оболонок прожарюванням чи дегідратацією у вакуумі. "Голі" катіони La^{3+} (0,23 нм) вільно проникають крізь вікна між великими та малими порожнинями. Кожен рідкісноземельний катіон може координуватись з трьома структурними кільцями содалітової комірки та трьома атомами кисню молекул води майже до октаедричної структури, а тому може давати винятково стійкі комплекси високої катіонної густини всередині содалітових комірок, залишаючи великі порожнини зовсім без катіонів [43].

Виняткова роль цеолітів в еволюції катализатора крекінгу впливає з їх кристалічності та регулярності структури, що робить порожнини строго визначеними за розмірами, а отже, до каталітичної активності додається молекулярно-ситовий ефект.

Переваги цеолітів у порівнянні з аморфним алюмосилікатом було підтверджено при крекінзі багатьох індивідуальних вуглеводнів і нафтових фракцій. Зокрема, застосований у промисловому крекінзі фожазит у рідкісноземельній формі перевершує аморфний алюмосилікат за активністю більш ніж у 10 000 разів [44].

Дуже важливою особливістю цеолітів є їх здатність сильно прискорювати одну з найважливіших стадій і реакцій каталітичного крекінгу – гідридний перенос. Цю особливість пов'язують [32] з високим адсорбційним потенціалом цеолітних порожнин і значно більшою концентрацією в цеоліті активних центрів порівняно з їх концентрацією у аморфному алюмосилікаті.

3. Розвиток поглядів на природу активності катализаторів крекінгу

Формування уявлень про кислотну природу активності. Алюмосилікатні катализатори як тверді кислоти по суті є аналогами рідких кислот. Та усвідомлення цієї аналогії було непростим. Позицію щодо кислотної природи активності катализаторів крекінгу було сформульовано далеко не відразу після промислової реалізації перших процесів. З висоти нинішнього розуміння проблеми це видається парадоксальним у зв'язку з двома, здавалось б, очевидними обставинами.

По-перше, згідно з В.С. Гутирею [5, 6], ще С.В. Лебедєв у 1935 р. першим з дослідників дав підстави для проведення паралелей між комплексною каталітичною дією природних алюмосилікатів і дією H_2SO_4 та AlCl_3 (В.С. Гутиря відзначає [5, с. 26], що передчасна смерть крупного вченого перервала подальший розвиток робіт, а через те ряд деталей, специфічних для каталітичної дії алюмосилікатів, що вже намітились у його дослідженнях, залишилися невисвітленими). Більше того, В.Е. Тищенко та Г.А. Рудаков, вивчаючи ізомеризацію пінену, ще у 1933 р. встановили [5], що глина флоридин за своєю дією подібна до H_2SO_4 , а Ф.Н. Гайер у тому ж році [45] показав навіть, що катализатор, який вміщує оксиди алюмінію та кремнію, проявляє кисло-

тні властивості.

По-друге, у 30-ті роки було встановлено, що обробка природних алюмосилікатів сірчаною чи соляною кислотою істотно підвищує їх каталітичні, зокрема крекінгові властивості [5, 6].

Проте навіть натяків на те, що активним початком алюмосилікатних каталізаторів можуть бути кислотні центри Бренстеда, не зустрічаємо.

Перші реальні успіхи у напрямку сучасних уявлень про природу активності каталізатора крекінгу було зроблено при спробі розкриття механізму каталітичного розщеплення вуглеводнів. Й. Туркевич та Р.К. Сміт припустили [46], що крекінг іде лише у разі обміну воднем, а вуглеводні адсорбуються тільки на деяких специфічних участках поверхні каталізатора. При цьому було постульовано здатність каталізатора віддавати чи приймати водневі атоми.

У 1947 р. було зроблено першу спробу трактовки механізму каталітичного крекінгу на основі теорії іонних реакцій Р.С. Генсфордом [47], який описав цей механізм у термінах карбенієвих іонів Ф.С. Уйтмора [48, 49]. Дещо пізніше С.Л. Томас [50] незалежно від Р.С. Генсфорда запропонував аналогічний механізм, а головне ясно висловив припущення, що активною частиною каталізатора є кислота HAlSiO_4 .

Хоча кислотний характер алюмосилікатних каталізаторів перебував уже "поза сумнівом" [51], тим не менше активною частиною поверхні вважались або згадана кислота $(\text{HAlSiO}_4)_x$ [50], або атоми алюмінію з дефіцитом електронів [51]. Останнє можна трактувати і як здогад про одночасну наявність в алюмосилікатних каталізаторах двох типів кислотності – протонної та апротонної [52–54], тобто бренстедової та льюїсової. Лише у середині 50-х років настала визначеність щодо природи активних центрів [55].

Ідучи за визначеннями Й.Н. Бренстеда та Дж.Н. Льюїса, твердою кислотою може бути назване тіло, яке має властивість віддавати протон або приймати електронну пару відповідно. Глини відносяться до числа твердих кислот з найдовшою історією – її початок губиться у 20-х роках минулого століття. За глинами ідуть синтетичні аморфні алюмосилікати, а з 1970-х років – цеоліти.

Для характеристики сили кислотності твердофазних об'єктів використовують логарифмічну функцію Гаммета H_0 [56]: чим більше за абсолютною величиною від'ємне значення H_0 , тим сильніші кислотні центри. Так, величина H_0 вихідного монтморилоніту знаходиться в межах $+1,5 \dots -3,0$. Помітно сильнішу кислотність має каолініт: від $-3,0$ до $-5,6$. Однаково підвищеною кислотністю характеризуються водневі форми цих мінералів: від $-5,6$ до $-8,2$. Для синтетичних алюмосилікатів $H_0 \leq -8,2$. Для продовження послідовного ряду твердих кислот на рис. 2 наведено рідкі й тверді кислоти більшої сили, так званих суперкислот, для яких H_0 перебуває в діапазоні від -10 до -20 [57]. З

рис. 2 видно, що за силою кислотності алюмосилікатний каталізатор близький до концентрованої H_2SO_4 .

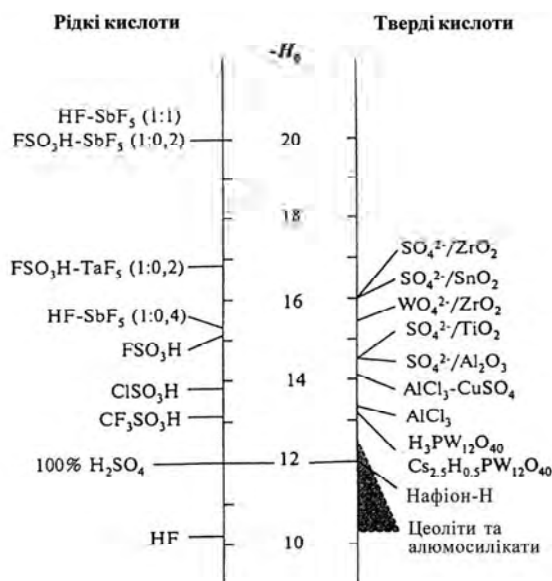


Рис. 2. Шкала суперкислотності з ілюстрацією кислотної сили деяких рідких і твердих кислот

Для визначення кислотності за шкалою Гаммета застосовують спеціальні індикатори та прийоми титрування. Використовують інші методи вивчення кислотності твердих тіл: адсорбцію газоподібних основ Льюїса [56, 58–65], диференціальний термічний аналіз з використанням хемосорбованого піридину [66], ІЧ-спектроскопію [67, 68], протонний магнітний резонанс [69–74], фотоелектронну спектроскопію [75], мікрокалориметрію [76].

Дуже чутливим, інформативним і широко використовуваним методом дослідження кислотності твердих каталізаторів є вивчення на них модельної реакції крекінгу кумолу [77–91], особливо у мікрояривах – ваговому [88], імпульсному [89, 90], маспектрометричному [91].

Механізм формування цеолітної кислотності. Наявність обмінних катіонів (як правило, натрію) відкриває широкі можливості модифікування цеолітів, передусім одержання їх кислотних форм [31–33, 92]. Цеоліти набувають помітної кислотності вже після обміну натрію на кальцій. Якщо при $300\text{ }^\circ\text{C}$ (мікроімпульсний метод) NaY практично не крекує кумолу [93, 94], то зразок $0,7\text{ CaNaY}$ за цих же умов демонструє практично повну його конверсію [95]. Хоча подібно до цеоліту NaY , CaNaY практично не поглинає в області валентних коливань ОН-груп $3500\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ [96–98], а адсорбція піридину на зразках теж не приводить до помітної різниці їх спектрів поглинання в області $1400\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ [98].

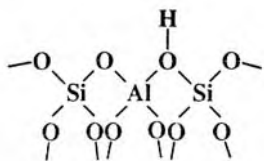
Природу кислотності кальційвмісних фожазитів можна вбачати в утворенні бренстедових центрів на

поверхні цеоліту через розщеплення молекул води в силовому полі катіонів кальцію [31, 34]. За аналогічною схемою трактують [31, 34] виникнення бренстедової кислотності в результаті введення інших катіонів з валентністю, більшою за одиницю. У разі лантану на кожному його катіоні можливий гідроліз однієї, двох чи навіть трьох молекул води. На противагу кальцію заміна натрію на лантан призводить до появи в ІЧ-спектрі смуги поглинання при 3550 см^{-1} , інтенсивність якої зростає зі збільшенням кількості введенного лантану, що дало змогу зробити припущення про аналітичність даної смуги [99–101].

LaNaY набагато активніший за CaNaY, обидва зразки істотно відрізняються між собою за співвідношенням пропілен:бензол у продуктах крекінгу кумолу [95]: на першому з них переважає пропілен, на другому – бензол. А отже, природа катіона має великий вплив на характер виникаючої кислотності. Причина відмінності може критись у різній дії катіона (як льюїсового центру) на генеровані гідроксили в напрямку більшого чи меншого зростання рухливості протонів. Так, введена в цеоліт кислота Льюїса (BF_3) утворює поверхневий комплекс з центрами Бренстеда, одночасно підсилюючи їх [102].

Проте заміна натрію на катіони інших металів не є домінуючим способом для формування кислотності цеолітів – основним є їх декатіонування заміщенням значної частини натрію амонієм з наступним термічним розкладом останнього до аміаку та протонів, які формують бренстедові кислотні центри. Зразки інтенсивно поглинають в області 3640 см^{-1} , а після адсорбції піридину дають смугу поглинання при 1550 см^{-1} , характерну для іону піридинію [57, 67, 68, 103–105].

Поверхневі кислотні OH-групи зображують у вигляді мостикових гідроксилів [106], коли атом кисню формально виступає тривалентним:

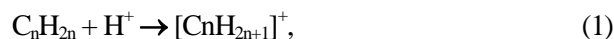


Слід вважати, що така передача поверхневої кислотності є достатньо адекватною. Так, у разі ступеня декатіонування NaY 84 % методом ЕПР знайдено [107–109] тільки 25 % кислотних центрів Льюїса, якими в цьому випадку можуть бути лише координаційно ненасичені атоми алюмінію, утворені під час декатіонування зразка. Не виключено, що зображена мостикова структура та структура з координаційно ненасиченим алюмінієм перебувають у термодинамічній рівновазі [110].

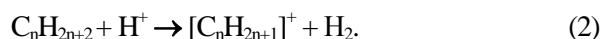
4. Механізм каталітичного крекінгу

Класичний механізм Б.С. Грінсфельдера. Вище вже

відзначено ту важливу роль, яку відіграли зусилля проникнення у механізм крекінгу для встановлення кислотної природи активних центрів каталізатора. Продуктивність спроб Р.С. Генсфорда [47] і С. Томаса [50] пояснити крекінг алкенів на основі теорії іонних реакцій стала очевидною відразу, і вже у 1949 р. Б.С. Грінсфельдер із співробітниками [111] запропонував класичний ланцюговий механізм, згідно з яким першою стадією реакції є протонування олефіну по ненасиченому зв'язку з утворенням карбенійових іонів (карбокатионів)



існування яких невдовзі було доведено експериментально [112, 113]. А. Обладу та співавт. [114] належить точка зору, що утворення карбокатиона можливе також через відрив гідрид-іона від парафінової молекули:

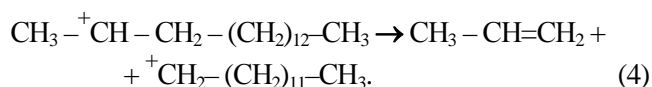


Однак в останніх роботах [110] така можливість ставиться під сумнів.

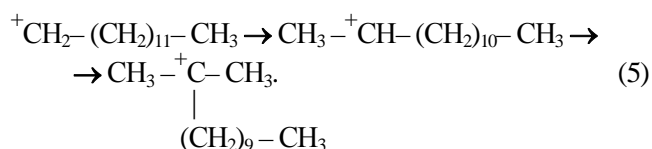
Згідно з класичною теорією [8, 111], карбокатиони іонізують молекули парафіну за механізмом ланцюгової реакції:



Розпад карбенійових іонів, за С. Томасом [50] та Б.С. Грінсфельдером [111], іде ступінчасто через розрив зв'язку С–С у β -положенні по відношенню до позитивно зарядженого атома вуглецю (β -розпад). Так, для карбокатиона $\text{C}_{16}\text{H}_{31}^+$ маємо



Виникаючі первинні карбокатиони схильні до ізомеризації з утворенням більш стійких вторинних, а у подальшому – третинних. Останнє вже є скелетною ізомеризацією:



Значне переважання розгалужених вуглеводнів у продуктах каталітичного крекінгу порівняно з продуктами термічного є однією з характерних ознак першого.

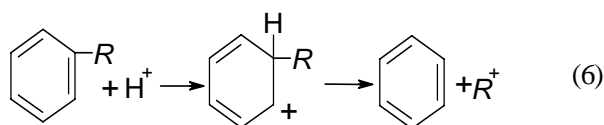
Згідно з класичним механізмом, розпад парафінових молекул має йти до утворення вуглеводнів C_3 – C_4 .

Значні ускладнення для класичного механізму крекінгу парафінів становить стадія (3), що веде до появи початкового карбокатиона на основі парафінової молекули, а тому теорія постулює або наявність олефінів у

парафіновій сировині як домішок, або їх виникнення шляхом чисто термічного розпаду парафінових молекул, що уможливує стадії (1) та (2) відповідно.

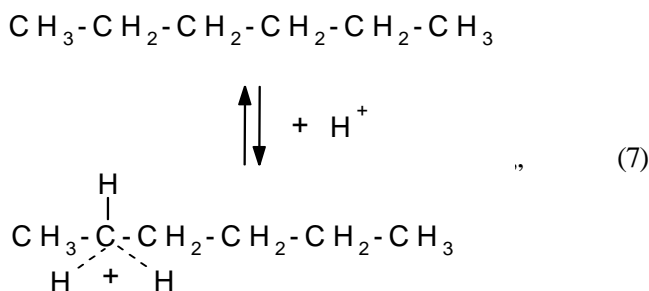
Крекінгу парафінів значною мірою уподібнюється крекінг нафтенів, особливо на початковій стадії, оскільки обидва типи вуглеводнів – насичені. Для випадку нафтенів питання зародження карбеніювого іона має ту ж актуальність, що і для парафінів.

Простіше в рамках класичного механізму виглядає початкова стадія крекінгу алкілароматичних вуглеводнів. Основний варіант механізму побудований [8] на аналогії між бензолним кільцем, як ненасиченою структурою, та олефіною молекулою. Перша стадія зводиться до утворення сильного комплексу протон-арен (або каталізатор-арен) з подальшим відщепленням іона карбенію

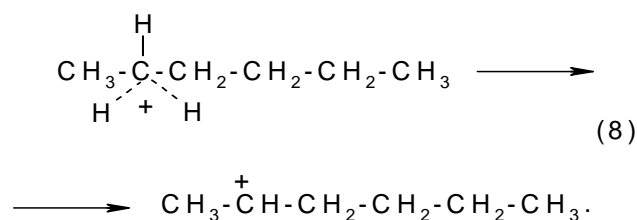


Механізм теж далеко не до кінця зрозумілий, бо вважається, що протон іде у позбавлену водню позицію. По-перше, це суперечить правилу Марковникова, по-друге, ця позиція є єдиною електропозитивною у кільці [115].

Сучасний механізм на основі уявлень Дж. Ола. Справжнім проривом у теорії органічних реакцій та реакційної здатності стали підходи Дж. Ола початку 1970-х років [116–121], які ґрунтуються на уявленні про суперкислотність, коли сила кислотних центрів за шкалою Гаммета на 8–10 порядків перевершує силу концентрованої сірчаної кислоти. Суперкислоти, за Дж. Ола, спроможні протонувати насичені молекули, в тому числі парафінові вуглеводні, до структур з пентакоординованим атомом вуглецю



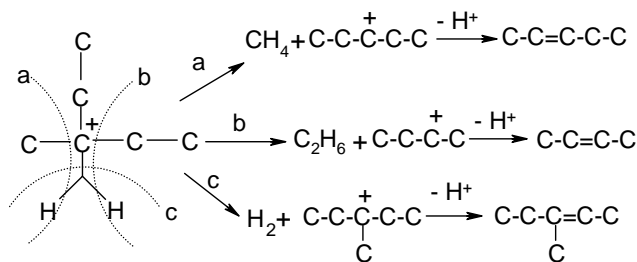
поіменованих карбеніювими іонами, які в подальшому, через втрату двох водневих атомів, можуть переходити до класичних карбенію-іонних структур [33, 101]



Стадія (7) є саме тою стадією, якої не вистачало класичній теорії крекінгу. Що ж до стадії (8), то її перебігу можуть сприяти льюїсові кислотні центри, які можуть утримувати відщеплений водень [101, 120].

Суперкислотна теорія Ола, створена в надрах органічної хімії, не відразу увійшла у теорію крекінгу вуглеводнів. До 1984 р. вона порівняно рідко згадувалась у цьому зв'язку [10, 123]. Величина суперкислотності для системи, наприклад $\text{SbF}_5\text{-HF}$ ($H_0 \sim -20$), не асоціювалась з кислотністю не те що алюмосилікатів, але й цеолітів, які за силою кислотних центрів знаходяться на рівні H_2SO_4 та HF ($H_0 \sim -8 \dots -10$) [124, 125]: не враховувалось дуже істотноше (на багато порядків) зростання сили кислотних центрів аморфних алюмосилікатів і цеолітів за рахунок підвищеної температури. Одним з перших, хто дуже близько підійшов до усвідомлення значущості теорії Ола для крекінгу, був С.Н. Хаджієв [10].

Наступним дуже серйозним кроком у розвитку суперкислотної теорії крекінгу був механізм крекінгу алканів В. Гаага та Р. Дессау [126]. Механізм виник на основі аналізу розподілу продуктів крекінгу 3-метилпентану та *n*-гексану на твердих кислотах (HZSM-5, цеоліт Y, алюмосилікат) при 350–550 °C у широкому діапазоні конверсії. За В. Гаагом і Р. Дессау, карбеніюві іони підлягають не β-, а α-розпаду:



Механізм знайшов широке визнання [110, 127, 128].

Зовсім недавно стали відомі експериментальні факти [129–132] (і це вже створює затруднення як для класичної, так і сучасної теорій крекінгу), згідно з якими на дейтерованих твердих кислотних чи навіть суперкислотних каталізаторах обмінні на дейтерій піддається водень лише первинних вуглецевих атомів ізобутану. Так саме при контакті повністю дейтерованого ізобутану з водневими формами цеолітів дейтерообмін між цеолітом і каталізатором відбувається лише за рахунок дейтерію первинних вуглецевих атомів [133].

Незважаючи на недоліки, класичний механізм не втрачає актуальності через те що суперкислотний механізм демонструє адекватність лише для крекінгу чи-

стих парафінів. У разі сумішей парафінів з олефінами протонування останніх іде, природно, набагато легше. Тобто класичний механізм продовжує співіснувати з сучасним.

Цілоком закономірно, що реакція крекінгу продовжує інтенсивно вивчатись з використанням тих чи інших індивідуальних вуглеводнів [110, 134–154]. Одним з них є кумол [10, 11, 25, 77–81, 141, 142, 155–157]. Не удаючись у детальний аналіз робіт, відзначимо два дуже важливих моменти.

По-перше, у ряді робіт з експериментального вивчення крекінгу кумолу [77, 78, 155] серед продуктів перетворення відсутній толуол за наявності крім бензолу та пропілену цілої гама інших продуктів.

По-друге, не зовсім виправданим видається уявлення про протонування молекули кумолу в позиції ізопропільного відгалуження з повною делокалізацією заряду у кільці.

5. Технології каталізатора крекінгу

Вдале суміщення цеолітної та матричної фаз у межах мікросфери [28–30] привело, як уже говорилось, до різкого прогресу в каталітичному крекінзі завдяки заміні аморфного алюмосилікатного каталізатора цеолітвмісним [22]. Наукова література стосовно каталізатора крекінгу не вельми багата на публікації з детальним розглядом ролі матриці, хоча її важливість встановлено давно [10, 11, 106, 158–160], рівно як і на інші деталі, пов'язані з технологією каталізатора з огляду на особливу комерційну значущість даного продукту [161–165].

Узагальнено можна говорити про дві основні технології: змішування та *in situ* [14].

Перша ґрунтується на використанні готового цеоліту Y з можливими домішками цеолітів деяких інших типів [166–171]. Модифіковану до кислотної форми цеолітну фазу гомогенізують з матричною компонентою, суспензію формують до мікросфери, а останню прожарюють для надання їй належної міцності [172]. В ролі матриці використовують каолін, кремнегель, алюмогель, деякі оксиди та спеціальні добавки [173–176].

Технологія *in situ* передбачає синтез цеолітної фази у попередньо сформованій каоліновій мікросфері з використанням каолінових оксидів кремнію та алюмінію [177, 178]. Після формування мікросфери шляхом розпилювальної сушки частину її прожарюють при температурі 1000–1100 °С для надання міцності, а частину – при 740–800 °С для перетворення каоліну у метакаолін з активацією оксидів кремнію та алюмінію. Синтез цеолітної фази (умови процесу орієнтують на одержання цеоліту Y) локалізується на поверхні мезопор і транспортних каналів у мікросфері. Цеолітвмісну мікросферу піддають активації іонним обміном з проміжними ультрастабілізаціями.

Кожна з технологій має як переваги, так і недоліки,

що дає змогу їм успішно конкурувати, займаючи відповідні ніші на світовому ринку [179].

Виробники каталізаторів приділяють значну увагу застосуванню промотуючих елементів. Серед останніх непогано зарекомендували себе метали групи 1B [180], Ga, Zn [181] та Mn [20, 182], що підвищують термостійкість каталізаторів.

У результаті жорсткості режиму експлуатації свіжий каталізатор протягом перших циклів різко змінює свої фізико-хімічні та каталітичні характеристики – великих руйнувань зазнає цеолітна фаза, у кілька разів падає активність. Цей період іменують періодом стабілізації – при подальшій циркуляції основні експлуатаційні характеристики каталізатора місяцями залишаються відносно стабільними. Такий каталізатор називають стабілізованим, або рівноважним.

Основними характеристиками зразків є показники їх роботи не у свіжосинтезованому, а рівноважному стані. Через те виникає вельми складна проблема прогнозування поведінки синтезованого каталізатора в умовах реального крекінгу, тобто після його стабілізації [183]. При розробці В.С. Гутирею та співавт. [6] аморфного алюмосилікатного каталізатора зразки стабілізували прожарюванням при 800 °С протягом 2 год у повітрі. Такі умови є недостатньо жорсткими для стабілізації сучасних цеолітвмісних каталізаторів – для них продуктивнішим виглядає суміщення дії високих температур з руйнівною дією водяної пари [183].

6. Розробка вітчизняного каталізатора

За відсутності власного виробництва цеолітів і наявності великих запасів високоякісного каоліну Україні доцільно орієнтуватись на технологію *in situ*. Останніми роками в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України виконано цикл робіт [90, 93, 184–199], спрямованих на створення вітчизняного мікросферичного цеолітвмісного каталізатора крекінгу на базі високоякісного каоліну Просянівського родовища Дніпропетровської обл.

Знайдено оптимальні співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ та $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, що забезпечують максимальні виходи цеолітної фази у складі цеолітвмісної мікросфери (ЦВМС). Для реакційних середовищ оптимального складу вивчено кристалізацію цеоліту в часі. Встановлено, що вміст цеолітної фази ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,6\text{--}4,8$) може становити 65–70 %, однак для синтезу каталізатора рекомендовано ЦВМС із вмістом цеоліту 39 % [184]. Така ЦВМС за співвідношенням мікро-, мезо- та макропористості дуже близька до товарного каталізатора корпорації Енгельгард з вмістом цеоліту близько 15 % [185]. Це свідчить про близькі дифузійно-кінетичні характеристики обох об'єктів.

Метод термопрограмованої десорбції аміаку виявляє в ЦВМС (як і в порошкоподібному NaY виробництва АТ "Сорбент", Росія) невелику кількість сильних кислотних центрів [185].

При 320 °С ЦВМС лише хемосорбує кумол без ознак крекінгу, тоді як подальший прогрів наважки до 450–500 °С дає цілу гаму продуктів крекінгу з аномальним розподілом компонентів у порівнянні з їх розподілом для катализатора: дуже високий вміст *n*-пропілбензолу за відсутності етилбензолу [93, 185, 186]. Першу відмінність трактовано через утворення домішкового толуолу в результаті попередньої лінеаризації ізопропільної групи кумолу зі швидкістю, вищою за швидкість виникнення толуолу. Другу – відсутністю льюїсових кислотних центрів на ЦВМС та NaY, що перешкоджає формуванню класичного карбокатиона із неklasичного.

Встановлено закономірності формування кислотності та активності катализатора іонним обміном натрію ЦВМС на катіони амонію та лантану [187].

Експериментально змодельовано процес стабілізації катализатора в промисловій установці та запропоновано експрес-метод лабораторної стабілізації синтезованих зразків обробкою їх в атмосфері чистої водяної пари при 800 °С, який імітує процес промислової стабілізації [187, 188].

Показано, що катализатори, одержані *in situ*, характеризуються вищою термовологостійкістю, ніж катализатори методу змішування, завдяки ефективнішій стабілізуючій ролі матриці, спричиненій наявністю генетичного зв'язку між матричною та цеолітною компонентами [187, 189, 190]. Однак спектр кислотності катализаторів, одержаних *in situ*, збагачений кислотними центрами середньої сили, які сприяють олігомеризації олефінів, тоді як катализатори змішування характеризуються меншим вмістом таких центрів [187].

Зроблено спробу регулювання кислотного спектру цирконієм. Показано здатність останнього до видалення центрів середньої сили. Сформульовано положення, згідно з яким реакція крекінгу, що реалізується на сильних центрах, відвертає перебіг на них олігомеризації олефінів [187]. Виявлено термовологостабілізуючу дію цирконію на цеолітну фазу. Основна перевага синтезованого катализатора є поєднання максимальної стабілізуючої ролі матриці по відношенню до цеолітної фази (перевага способу *in situ*) з оптимальним кислотним спектром (перевага способу змішування).

Встановлено, що молярне співвідношення пропілен/бензол у продуктах крекінгу кумолу може змінюватись у широких межах – від 0,7 для свіжих і термопарооброблених (800 °С, 2 год, пара) до 1,6 для термооброблених (800 °С, 2 год, повітря) зразків [187, 188, 191].

Досліджено динаміку зміни співвідношення толуол/етилбензол у продуктах крекінгу кумолу в ході дезактивації катализатора на зразках різної природи активності та кислотної сили [187]. Встановлено, що на свіжосинтезованих зразках з високою бренстедовою кислотністю переважає толуол, а з їх дезактивацією, рівно як і на стабілізованих катализаторах з льюїсовою компонентою кислотності, домінує етилбензол.

Запропоновано механізм активації молекули кумолу протонуванням її у фенільне ядро з локалізацією позитивного заряду в *o*-положенні та наступним β-розпадом карбокатиона до пропілену та бензолу, або ж локалізацією заряду у місці ізопропільного відгалуження, подальшою лінеаризацією радикалу та крекінгом карбокатиона до толуолу [187, 192, 193]. В обох випадках катализатором вивільняється олефін та утримується ароматичний карбокатион аж до відновлення активного центру. Реалізується також механізм активації суперкислотним протонуванням по третинному вуглецевому атому ізопропільної групи. Тепер маршрут подальшого перетворення залежить від природи кислотності зразка. За відсутності льюїсової компоненти у складі активних центрів реалізується α-розпад неklasичного карбокатиона з вивільненням бензолу та утримуванням до відновлення активного центру. Наявність льюїсової компоненти веде до перетворення неklasичних карбокатионів до класичних через відщеплення молекули водню з подальшою лінеаризацією ізопропільної групи та крекінгом карбокатиона за правилом β-розпаду з утворенням етилбензолу.

Таким чином, продовжується вдосконалення технологій каталітичного крекінгу, технологій виробництва катализатора, поглиблюється розуміння природи його активності та механізмів перебігу реакцій крекінгу. Певною інтенсифікацією позначено дослідження ряду аспектів каталітичного крекінгу в Україні. На основі великого масиву експериментальних даних з синтезу катализаторів, їх термопарової та хімічної модифікації, вивчення фізико-хімічних і каталітичних властивостей проміжних і кінцевих форм синтезованих зразків знайдено оптимальні умови синтезу та модифікації катализаторів, створено лабораторну модель їх стабілізації, запропоновано інші експериментальні методики. В результаті вдалось, як нам здається, просунутись у розумінні природи активності катализаторів і механізму крекінгу алкілароматичних вуглеводнів. Розроблений у лабораторних умовах катализатор витримує за ОСТ 38.01161-78 порівняння з товарними зразками корпораций Грейс/Девісон і Енгельгард. Одержані дані покладено в основу технологічної схеми та техніко-економічного обґрунтування виробництва.

Література

1. Hatch L.F., *Hydrocarbon Process*, 1969, **48** (2), 77.
2. Houdry E.J., Burt W.F., Pew A.E., Peters W.A., *Refiner. Natural Gasoline Mfr.*, 1938, **17** (11), 574.
3. Houdry E.J., Burt W.F., Pew A.E., Peters W.A., *Natl. Petrol. News*, 1938, **30** (48), 570.
4. Houdry E.J., Burt W.F., Pew A.E., Peters W.A., *Oil and Gas J.*, 1938, **37** (28), 40.

5. Гутьря В.С., *Крекинг и риформинг нефтепродуктов в присутствии алюмосиликатных катализаторов*, Баку, Азнефтеиздат, 1944.
6. Гутьря В.С., *Каталитические процессы в нефтепереработке и нефтехимии*, Киев, Наук. думка, 1988.
7. Крамской В.П., *Элементы теории процессов крекинга и риформинга над циркулирующим мелкодисперсным контактно-каталитическим материалом*, Баку, Азнефтеиздат, 1958.
8. Гринсфельдер Б.С., *Химия углеводородов нефти*, Ленинград, Гостоптехиздат, 1958, Т. 2, 114.
9. Облад А.Г., Милликен Т.Х., Миллс Г.А., *Там же*, 140.
10. *Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах*, Под ред. С.Н. Хаджиева, Москва, Химия, 1982.
11. Войцеховский Б.В., Корма А., *Каталитический крекинг. Катализаторы, химия, кинетика*, Москва, Химия, 1990.
12. Scherzer J., *Octane-enhancing Zeolitic FCC Catalysts: Scientific and Technical Aspects*, New York, Marcel Dekker, Inc., 1990.
13. *AKZO Catalytic Symposium 1991. Fluid Catalytic Cracking*, Ed. by V. van Keulen, Amersfoort (Netherlands), AKZO Chem. Div., 1991.
14. Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р., *Катализаторы процессов глубокой переработки нефти*, Москва, Химия, 1992.
15. *Fluid Cracking Catalysts*, Ed. by M.L. Occelli, P. O'Connor, New York, Marcel Dekker, Inc., 1997.
16. Виктор Степанович Гутьря / Биобиблиография ученых УССР, Под ред. В.П. Мусиенко, Киев, Наук. думка, 1985.
17. Галич П.Н., Голубченко И.Т., Гутьря А.А. и др., *Нефтехимия*, 1962, **2** (2), 193.
18. Галич П.Н., Голубченко И.Т., Гутьря В.С. и др., *Укр. хим. журн.*, 1965, **31** (11), 1117.
19. Голубченко И.Т., Галич П.Н., Гутьря В.С. и др., *Докл. АН СССР*, 1968, **182** (6), 1348.
20. Тарануха О.М., *Катализ и катализаторы*, 1974, Вып. 12, 117.
21. Foster A.L., *Refiner. Natural Gasoline Mfr.*, 1939, **18** (10), 412.
22. Venuto P.B., Habib E.T., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1978, **18** (1), 1.
23. Letzsch W.S., Dharia D.J., *Fluid Cracking Catalysts*, Ed. by M.L. Occelli, P. O'Connor, New York, Marcel Dekker, Inc., 1997, 1.
24. O'Connor P., Olthof F.P., Smeink R., Coopmans J., *Fluid Cracking Catalysts*, Ed. by M.L. Occelli, P. O'Connor, New York, Marcel Dekker, Inc., 1997, 85.
25. Скарченко В.К., *Алюмосиликатные катализаторы в свете современной теории гетерогенно-каталитических процессов*, Киев, Изд-во АН УССР, 1963.
26. Barrer R.M., *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, London, Acad. press, 1982.
27. Milton R.M., *ASC Symp. Ser.*, 1989, **398**, 1.
28. Plank C.J., Rosinski E.J., Hawthorne W.P., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 1964, **3** (3), 165.
29. Plank C.J., Rosinski E.J., *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.*, 1967, **63** (73), 26.
30. Oblad A.G., *Oil and Gas J.*, 1972, **70** (13), 84.
31. Брек Д., *Цеолитовые молекулярные сита: структура, химия, использование*, Москва, Химия, 1976.
32. Рабо Дж., *Химия цеолитов и катализ на цеолитах*, Москва, Мир, 1980, Т. 1.
33. Рабо Дж., *Химия цеолитов и катализ на цеолитах*, Москва, Мир, 1980, Т. 2.
34. Жданов С.П., Хвощев С.С., Самулевич Н.Н., *Синтетические цеолиты*, Москва, Химия, 1981.
35. *Zeolite Synthesis*, Eds M.L. Occelli, H.E. Robson, *ACS Symp. Ser.*, 1989.
36. Feijen E.J.P., Martens J.A., Jacobs P.A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, **84**, 3.
37. Degnan T.F., *Topics in Catal.*, 2000, **13** (4), 349.
38. Marcilly C.R., *Ibid.*, 357.
39. Martino G., *Proc. 12th Int. Cong. on Catal.*, Granada (Spain), 2000, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, **130**, 83.
40. Levinbuk M.I., Usachev N.Y., *Ibid.*, 2471.
41. Scherzer J., Bass J.L., Hunter F.D., *J. Phys. Chem.*, 1975, **79**, 1194.
42. Weisz P.B., *Chem. Technol.*, 1973, **3** (8), 498.
43. Olson D.H., Kokotailo G.T., Charnell J.F., *J. Colloid and Interface Sci.*, 1968, **28**, 305.
44. Miale J.N., Chen N.Y., Weisz P.B., *J. Catal.*, 1966, **6** (2), 278.
45. Gayer F.H., *Ind. Eng. Chem.*, 1933, **25**, 1122.
46. Turkevich J., Smith R.K., *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 466.
47. Hansford R.C., *Ind. Eng. Chem.*, 1947, **39**, 849.
48. Whitmore F.C., Church, J.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 3710.
49. Whitmore F.C., *Ind. Eng. Chem.*, 1934, **26**, 94.
50. Thomas C.L., *Ibid.*, 1949, **41**, 2564.
51. Milliken T.H., Mills G.A., Oblad A.G., *Discuss. Faraday Soc.*, 1950, (8), 279.
52. Trambouze Y.J., Perrin M., de Mourgues L., *Advan. Catal.*, 1957, **9**, 544.
53. Грязнова З.В., Панченков Г.М., *Успехи химии*, 1959, **28** (5), 1523.
54. Топчиева К.В., *Пробл. кинетики и катализа*, 1960, **10**, 247.
55. Шмерлинг Л., *Химия углеводородов нефти*, Ленинград, Гостоптехиздат, 1958, Т. 2, 213.
56. Танабе К., *Твердые кислоты и основания*, Москва, Мир, 1973.
57. Corma A., *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 559.
58. Ono Y., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1992, **34** (3), 179.
59. Gorte R.J., Biaglow A.I., *Fluid Cracking Catalysts*,

- Ed. by M.L. Occelli, P. O'Connor, New York, Marcel Dekker, Inc., 1997, 217.
60. Abello M.C., Gorriz O.F., Rivarola J.B., Velasco A.P., *Appl. Catal. A: General*, 1995, **129** (1), 93.
61. Hashimoto K., Masuda T., Fujikata Y. et al., *Ibid.*, 1997, **162** (1/2), 29.
62. Hashimoto K., Masuda T., Fujikata Y. et al., *Ibid.*, 57.
63. Niwa M., Katada N., *Catal. Surv. Jpn.*, 1997, **1** (2), 215.
64. Miyamoto Y., Katada N., Niwa M., *Microp. Mesop. Mater.*, 2000, **40** (1–3), 271.
65. Triantafillidis C.S., Vlessidis A.G., Evmiridis N.P., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, **39**, 307.
66. Бремер Г., Штайнберг К.Х., *Основы предвидения каталитического действия*, Москва, Наука, 1970, Т. 2, 339.
67. Уорд Дж., *Химия цеолитов и катализ на цеолитах*, Москва, Мир, 1980, Т. 1, 147.
68. Kotrel S., Rosynek M.P., Lunsford J.H., *J. Catal.*, 1999, **182**, 278.
69. Heeribout L., Semmer V., Batamack P. et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1996, **101A**, 831.
70. Turov V.V., Brei V.V., Khomenko K.N., *Microp. Mesop. Mater.*, 1998, **23** (3/4), 189.
71. Heeribout L., Semmer V., Batamack P. et al., *Ibid.*, 1998, **21** (4–6), 565.
72. Derouane E.D., He H., Derouane-Abd Hamid S.B., Ivanova I., *Catal. Lett.*, 1999, **58**, 1.
73. Semmer-Herlédan V., Heeribout L., Batamack P. et al., *Microp. Mesop. Mater.*, 2000, **34** (2), 157.
74. Иванова И.И., *Рос. хим. журн.*, 1998, **42** (1/2), 67.
75. Defosse C., Canesson P., *Faraday Trans. Soc.*, 1976, **72** (11), 2565.
76. Auroux A., *Topics in Catal.*, 1997, **4**, 71.
77. Corma A., Wojciechowski B.W., *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 1982, **24** (1), 1.
78. Wojciechowski B.W., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1998, **40** (3), 209.
79. She L., Su H., Li X., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1985, **20**, 335.
80. Bielanski A., Malecka A., *Zeolites*, 1986, **6** (4), 249.
81. Ghoneim F.B., Selim M.M., *Egypt. J. Chem.*, 1985, **28** (3), 183.
82. Fukase S., Wojciechowski B.W., *J. Catal.*, 1988, **109** (1), 180.
83. Ширинская Л.П., Комаров В.С., Тельбиз Г.М. и др., *Докл. АН БССР*, 1977, **21** (11), 1012.
84. Sultann E.A., Selim M.M., *J. Chem. Soc. Pak.*, 1989, **11** (2), 96.
85. Dadyburjor D.B., Bellare A., *J. Catal.*, 1990, **126** (1), 261.
86. Malecka A., *Pol. J. Chem.*, 1991, **65** (4), 589.
87. Macedo J.C.D., Mota C.J.A., de Menezes S.M.C. et al., *Appl. Clay Sci.*, 1994, **8** (5), 321.
88. Liu Z., Dadyburjor D.B., *J. Catal.*, 1992, **134** (2), 583.
89. Youseff A.M., Ahmed A.I., Samra S.E. et al., *Adsorpt. Sci. and Technol.*, 1998, **16** (3), 175.
90. Ліхньовський Р.В., Яковенко А.В., Патриляк Л.К. та ін., *Каталіз і нефтехімія*, 2001, (7), 1.
91. Brei V.V., Kaspersky V.A., Khomenko K.N., Chuiko A.A., *Adsorpt. Sci. and Technol.*, 1996, **14** (6), 349.
92. Van Santen R.A., De Gauw F.J.M.M., *Proc. 12th Int. Cong. on Catal.*, Granada (Spain), 2000, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, **130**, 127.
93. Патриляк К.І., Ліхньовський Р.В., Патриляк Л.К. та ін., *Каталіз і нефтехімія*, 2000, (4), 19.
94. Patrylak K.I., Likhnyovskyi R.V., Patrylak L.K., *Abstracts Dutch-Ukrainian Int. Colloquium on Catal.*, Kyiv, 2000, 85.
95. Яковенко А.В., Ліхньовський Р.В., Патриляк К.І., *Каталіз і нефтехімія*, 2001, (7), 5.
96. Тельбиз Г.М., Галич П.Н., Гутьря В.С., *Докл. АН СССР*, 1982, **262** (1), 256.
97. Тельбиз Г.М., *Автореф. дис... канд. хим. наук*, Киев, 1984.
98. Патриляк Л.К., Бартош П.І., Кукушкіна А.В., *Доп. НАН України*, 1999, (7), 145.
99. Патриляк К.І., Бортышевский В.А., Цупрык И.Н. и др., *Докл. АН СССР*, 1985, **283** (2), 384.
100. Патриляк К.І., Цупрык И.Н., Бортышевский В.А. и др., *Материалы Третьей Все союз. конф. "Применение цеолитов в катализе"*, Москва, АН СССР, 1985, 7.
101. Патриляк К.І., Сидоренко Ю.Н., Бортышевский В.А., *Алкилирование на цеолитах*, Киев, Наук. думка, 1991.
102. Makarova M.A., Bates S.P., Dwyer J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 11309.
103. Паукштис Е.А., Юрченко Э.Н., *Успехи химии*, 1983, **52** (3), 426.
104. Corma A., Nieman J., *AKZO Catalytic Symposium 1991. Fluid Catalytic Cracking*, Ed. by B. van Keulen, Amersfoort (Netherland), AKZO Chem. Div., 1991, 217.
105. Кустов Л.М., *Рос. хим. журн.*, 1998, **42** (1/2), 163.
106. Якобс П., *Карбонийонная активность цеолитов*, Москва, Химия, 1983.
107. Патриляк Л., Тарануха О., *Вісн. Держ. ун-ту. "Львівська політехніка"*, Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування, 1998, (342), 235.
108. Patrylak L., *Adsorpt. Sci. and Technol.*, 1999, **17** (2), 115.
109. Патриляк Л.К., Тарануха О.М., *Доп. НАН України*, 1999, (6), 163.
110. Kissin Y.V., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 2001, **43** (1/2), 85.
111. Greensfelder B.S., Voge H.H., Good G.M., *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **41**, 2573.
112. Rubalcava H., *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, 1517.
113. Leftin H.P., *Ibid.*, 1960, **64**, 1714.
114. Облад А., Милликен Т., Милс Г., *Каталіз в органічній хімії*, Москва, Изд-во иностр. лит., 1953, 185.

115. Липович В.Г., Полубенцева М.Ф., *Алкилирование ароматических углеводородов*, Москва, Химия, 1985.
116. Olah G.A., *J. Chem. Soc.*, 1972, **94** (3), 808.
117. Olah G.A., *Chem. Brit.*, 1972, **8** (7), 281.
118. Olah G.A., Halpern Y., Shen J., Mo V.K., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93** (5), 1251.
119. Olah G.A., Olah J.A., *Ibid.*, 1256.
120. Ола Г.А., *Успехи химии*, 1975, **44** (5), 793.
121. Olah G.A., Prakash G.K.S., Sommer J., *Superacids*, New York, John Wiley & Sons, 1985.
122. Патриляк К.И., Бортышевский В.А., Гутыря В.С. и др., *Докл. АН СССР*, 1985, **282** (6), 1382.
123. Topchieva K.V., *Applications of Zeolites in Catalysis*, Budapest, Akad. Kiado, 1979, 35.
124. Haw J.F., Hall M.B., Alvarado-Swaisgood A.E. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 7308.
125. Иванов А.В., Кустов Л.М., *Рос. хим. журн.*, 1998, **44** (2), 21.
126. Haag W.O., Dessau R.M., *Proc. 8th Int. Cong. Catalysis*, Berlin, Dechema, Frankfurt am Main, 1984, 305.
127. Kotrel S., Knozinger H., Gates B.C., *Microp. Mesop. Mater.*, 2000, **35/36**, 11.
128. Corma A., Orchilles A.V., *Ibid.*, 21.
129. Sommer J., Hachomy M., Garin F. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 1135.
130. Sommer J., Habermacher D., Hachomy M. et al., *Appl. Catal. A: General*, 1996, **46**, 193.
131. Sommer J., Sassi A., Hachoumy M. et al., *J. Catal.*, 1997, **171**, 391.
132. Sommer J., Jost R., Hachoumy M., *Catalysis Today*, 1997, **38**, 309.
133. Engelhardt J., Hall W.K., *J. Catal.*, 1995, **151**, 1.
134. Zhao Y., Bamwenda G.R., Groten W.A., Wojciechowski B.W., *Ibid.*, 1993, **140**, 243.
135. Falabella Sousa-Aguiar E., Pinhel da Silva M., Murta Valle M.L. Forte da Silva D. *Preprints, Amer. Chem. Soc., Div. Petr. Chem.*, 1994, **39** (3), 356.
136. Wojciechowski B.W., *Ibid.*, 360.
137. Xie C.-G., Pan R.-N., Li Z.-T., *Ibid.*, 393.
138. Bamwenda G.B., Zhao Y.X., Wojciechowski B.W., *J. Catal.*, 1995, **157**, 209.
139. Zhao Y.X., Wojciechowski B.W., *Ibid.*, 1996, **163**, 365.
140. Zhao Y.X., Wojciechowski B.W., *Ibid.*, 1996, 374.
141. Cumming K.A., Wojciechowski B.W., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1996, **38** (1), 101.
142. Wojciechowski B.W., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, **36** (8), 3323.
143. Yaluris G., Madon R.J., Dumesic J.A., *J. Catal.*, 1997, **165**, 205.
144. Galiano M.C., Sedran U.A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, **36**, 4207.
145. Corma A., Miguel P.J., Orchilles A.V., *J. Catal.*, 1997, **172**, 355.
146. Kissin Y.V., *Ibid.*, 1998, **180**, 101.
147. De la Puente G., Sedran U.A., *Ibid.*, 1998, **179**, 36.
148. Kung H.H., Williams B.A., Babitz S.M. et al., *Catalysis Today*, 1999, **52**, 91.
149. Kotrel S., Rosynek M.P., Lunsford J.H., *J. Catal.*, 2000, **191**, 55.
150. Kazansky V.B., Senchenya I.N., Frash M., Van Santen R.A., *Catal. Lett.*, 1994, **27** (3/4), 354.
151. Pieterse J.A.Z., Seshan K., Lercher J.A., *Proc. 12th Int. Cong. on Catal.*, Granada (Spain), 2000, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, **130**, 2567.
152. Jentoft F.C., Gates B.C., *Topics in Catal.*, 1997, **4**, 1.
153. Kung H.H., Williams B.A., Babitz S.M. et al., *Ibid.*, 2000, **10**, 59.
154. Isernia L., Quesada A., Lujano J., Imbert F.E., *Proc. 12th Int. Cong. on Catal.*, Granada (Spain), 2000, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, **130**, 2483.
155. Asprey S.P., Wojciechowski B.W., *J. Catal.*, 1996, **159**, 246.
156. Malecka A., *Ibid.*, 1997, **165**, 121.
157. Bellare A., Dadyburjor D.B., *Ibid.*, 1993, **140** (2), 510.
158. Roelofsen J.W., *AKZO Catalytic Symposium 1991. Fluid Catalytic Cracking*, Ed. by B. van Keulen, Amersfoort (Netherland), AKZO Chem. Div., 1991, 235.
159. Bremer H., Wendlandt K.-P., Vogt F. et al., *Proc. Int. Symp. on Zeolite*, Shiofok (Hungary), 1985, 369.
160. Hayward C.-M., Winkler W.S., *Hydrocarbon Process*, 1990, **69** (2), 55.
161. Brait A., Seshan K., Lercher J.A., *Appl. Catal. A: General.*, 1998, **169** (2), 299.
162. Weinstabl H., Ecker A., Brait A. et al., *Ibid.*, 315.
163. Haas A., Harding D.A., Nee J.R.D., *Microp. Mesopor. Mater.*, 1999, **28** (2), 325.
164. De la Puente G., Souza-Aguiar E.F., Zotin F.M.Z. et al., *Appl. Catal. A: General*, 2000, **197** (1), 41.
165. Rawet R., Cerqueira H.S., Pinto J.C., *Ibid.*, 2001, **207** (1/2), 199.
166. Adewuyi Y.G., *Ibid.*, 1997, **163** (1/2), 15.
167. Fajula F., Kubicek N., Vaudry F. et al., *Ibid.*, 1998, **175** (1/2) 159.
168. Dzikh I.P., Lopes J.M., Lemos F., Ribeiro F.R., *Book of Abs. of 4th Eur. Cong. on Catal. (EuropaCat-IV)*, Rimini (Italy), 1999, 630.
169. Aitani A., Yoshikawa T., Ino T., *Catalysis Today*, 2000, **60** (1/2), 111.
170. Degnan T.F., Chitnis G.K., Schipper P.H., *Microp. Mesop. Mater.*, 2000, **35/36**, 245.
171. Wallenstein D., Harding R.H., *Appl. Catal. A: General*, 2001, **214** (1), 11.
172. Gilson J.-P., *Pat. 4834867 USA*, Publ. 30.05.89.
173. Avidan A.A., *AKZO Catalytic Symposium 1991. Fluid Catalytic Cracking*, Ed. by B. van Keulen, Amersfoort (Netherland), AKZO Chem. Div., 1991, 43.
174. Алиев Р.Р., Лупина М.И., *Хим. технология топлив и масел*, 1995, (4), 17.
175. Gamero M.P., Maldonado M.C., Morenno M.J.C.

- et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, **111**, 375.
176. Wang J.-S., Li B.-L., Xu X.-Z. et al., *Fluid Cracking Catal.*, Ed. by M.L. Occelli, P. O'Connor, New York, Marcel Dekker, Inc., 1997, 111.
177. Horzera J.P., Edison N.J., *Pat.* 3752772 USA, Publ. 14.08.73.
178. Himpisi F.L., Matawan N.J., *Pat.* 4581341 USA, Publ. 08.04.86.
179. Hartman M.E., *AKZO Catal. Symp. 1991. Plenary Session*, Ed. by B. van Keulen, Amersfoort (Netherland), AKZO Chem. Div., 1991, 1.
180. Chu P., *Pat.* 4845063 USA, Publ. 04.07.89.
181. Gilson J.-P., *Pat.* 4834867 USA, Publ. 30.05.89.
182. Plank C.J., Rosinski E.J., *Pat.* 3325397 USA, Publ. 06.02.61.
183. Sedran U.A., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1994, **36**, 405.
184. Патриляк К.И., Назарок В.И., Выпирайленко В.Й. и др., *Журн. прикл. химии*, 1999, **72** (5), 798.
185. Ліхньовський Р.В., Дис. ... канд. хім. наук, Київ, 2001.
186. Patrylak K.I., Likhnyovskyi R.V., Patrylak L.K., *Abstracts of Dutch-Ukrainian Int. Colloquium on Catal.*, Kyiv, 2000, 85.
187. Патриляк Л.К., Дис. ... канд. хім. наук, Київ, 2001.
188. Patrylak L., *Adsorpt. Sci. and Technol.*, 2000, **18** (5), 399.
189. Patrylak K.I., Patrylak L.K., Manza I.A., Taranookha O.M., *Book of Abstracts of 4th Eur. Cong. on Catal. (EuropaCat-IV)*, Rimini (Italy), 1999, 122.
190. Патриляк Л.К., Ліхньовський Р.В., Кукушкіна А.В. та ін., *Укр. хім. журн.*, 2000, **66** (2), 100.
191. Патриляк Л.К., Тарануха О.М., Манза І.А. та ін., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (7), 9.
192. Patrylak L.K., *Abstracts of Dutch-Ukrainian Int. Colloquium on Catal.*, Kyiv, 2000, 84.
193. Патриляк Л.К., *Катализ и нефтехимия*, 2000 (4), 16.
194. Патриляк Л., Ліхньовський Р., Манза І. та ін., *Тези II наук.-техн. конф. "Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості"*, Львів, 1999, 44.
195. Ліхньовський Р., Патриляк Л., Кукушкіна А. та ін., *Там же*, 45.
196. Patrylak L., *Abstracts of 4th Polish-Ukrainian Symp. "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Application"*, Lublin (Poland), 1999, 20.
197. Patrylak K., Likhnyovskyi R., Patrylak L. et al., *Abstracts of 5th Ukrainian-Polish Symp. "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Application"*, Odessa, 2000, 149.
198. Patrylak L., Patrylak K., Lebeda R., Skubiszewska-Zięba J., *Ibid.*, 152.
199. Патриляк К.И., Назарок В.И., Выпирайленко В.Й. та ін., *Пат.* 28551А України, Опубл. 29.12.1999, 16.10.2000.

Надійшла до редакції 27 листопада 2001 р.

Каталитический крекинг: практика и теория, развитие исследований в Украине

Л.К. Патриляк

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52*

Представлен сжатый обзор основных этапов развития технологии каталитического крекинга, эволюции катализатора от природных алюмосиликатов к синтетическим цеолитам, формирования современных взглядов на кислотную природу активности катализатора крекинга, путей становления представлений о карбоний-ионных механизмах крекинга. Рассмотрены основные технологии производства катализатора крекинга. Коротко представлены результаты новейших исследований, выполненных в Институте биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины в области каталитического крекинга.

Catalytic Cracking: practice and theory, development of researches in Ukraine

L.K. Patrylak

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax.: (044) 573-25-52*

Concise review of the basic stages of catalytic cracking technology development, of the catalyst evolution from natural aluminosilicates to synthetic zeolites, of the formation of modern sights on the acid nature of cracking catalyst activity, of the progress of idea about carbon-ion cracking mechanisms have been shown. The basic technologies of the cracking catalyst considered. The results of the newest researches carried out in the Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine in catalytic cracking field have been shortly presented.