

Р. Х. ИБРАШЕВА, М. А. СУЛЕЙМЕНОВ, Ж. А. НУРГАЛИЕВ, М. Е. НАКАТАЕВ

ПРИРОДНЫЕ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИТЫ В РЕАКЦИЯХ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

На примере вакуумных дистиллятов жетыбайской и каражанбасской нефтей изучено влияние природы промотирующих добавок редкоземельных металлов на активность композита из чанканайского цеолита и нарынкольской глины в реакции крекинга при его проведении в условиях непрерывной подачи в проточный реактор низкопроцентной суспензии катализаторов в крекируемом сырье. Установлено,

что, несмотря на различную концентрацию серосодержащих соединений в исследованном сырье, маршрут реакций, протекающих в ходе крекинга вакуумных дистиллятов обеих нефтей, одинаков. Природа модифицирующих металлов, так же как и их концентрация в катализаторе, лишь незначительно влияет на крекирующие, изомеризирующие и дегидрирующие свойства композитов.

Современные микросферические катализаторы крекинга вакуумного газойля состоят из цеолитного катализатора, матрицы и связующего [1]. Регламентируемыми показателями химического состава получаемых композитов, ответственными за их каталитические свойства, являются концентрации оксидов алюминия, редкоземельных металлов, натрия и железа. Эти оксиды входят как в состав матрицы, так и цеолитного компонента [2]. Введение редкоземельных металлов в цеолит повышает активность и гидротермальную стабильность катализаторов. На основе редкоземельных форм цеолитов типа X и Y разработан целый ряд промышленных катализаторов крекинга [3–5]. Вопрос о применении индивидуальных редкоземельных элементов для промотирования катализатора исследовался в работе [6], в которой было показано, что все редкоземельные металлы высокоэффективны, хотя существенно различаются по степени активирующего воздействия. Кроме того, активность катализаторов зависит от концентрации в них редкоземельных металлов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Настоящая работа посвящена установлению закономерностей крекинга вакуумных дистиллятов казахстанских нефтей в присутствии композитных катализаторов из природных компонентов, активированных цирконием и редкоземельными металлами. Методики проведения эксперимента, определения выхода продуктов крекинга, анализа катализаторов, исходного сырья и образующихся светлых углеводородных фракций описаны ранее.

С целью разработки эффективных катализаторов крекинга варьировались природа модифицирующих редкоземельных и их концентрация. Катализаторы активировались при ионном обмене в растворах солей, содержащих 0,3; 0,6 и 0,9 мас.% редкоземельных металлов и циркония относительно навески композитного катализатора. Их фактическое содержание в катализаторах дано в табл. 1.

Таблица 1. Концентрация промотирующих металлов (мас.%) в композитных катализаторах

Теоретически рассчитанная	Определенная по результатам анализа		
	Zr	Pr	Nd
0,3	0,23	0,21	0,35
0,6	0,57	0,64	0,63

Из табл. 1 видно, что концентрации модифицирующих металлов, вводимых на стадии приготовления и фактически содержащихся в катализаторах, близки между собой.

Данные о содержании в исследованных нефтях серы и углеводородных фракций с различными температурными интервалами выкипания представлены в табл. 2.

Таблица 2. Фракционный состав и содержание серы в жетыбайской скважинной и каражанбасской нефтях

Фракционный состав	Содержание в нефтях, мас.%	
	жетыбайской скважинной	каражанбасской
Исходная нефть	100,0	100,0
Серы в исходной нефти	1,0	2,5
Бензин	3,5	3,3
Легкий газойль	34,4	31,0
Вакуумный газойль	21,3	22,1
Серы в вакуумном газойле	1,5	3,0
Тяжелый остаток	39,2	42,5
Потери	1,6	1,1

По фракционному составу обе нефти идентичны, но концентрация серы в вакуумном газойле каражанбасской нефти в 2 раза больше, чем в дистилляте скважинной жетыбайской.

Как показали исследования, закономерности, установленные при крекинге вакуумного газойля скважинной жетыбайской нефти на лантансодержащем композите, сохраняются при изменении природы редкоземельных металлов (табл. 3).

Выход светлых фракций в присутствии 0,2 мас.% модифицированных катализаторов увеличивается на 30–50 мас.% по сравнению с термическим крекингом. Незначительный максимум выхода бензина и легкого газойля наблюдается при проведении крекинга в суспензии с катализаторами, содержащими 0,23 мас.% Zr; 0,21 мас. % Pr и 0,35 мас. %Nd.

Для данных катализаторов было изучено влияние температуры на процесс крекинга тяжелого газойля жетыбайской нефти (табл. 4).

Количество образующейся бензиновой фракции резко растет при увеличении температуры от 450 до 500°C, а при дальнейшем повышении до 550°C практически не изменяется. Содержание легкого газойля в продуктах крекинга для всех исследованных катализаторов проходит через максимум, соответствующий 500°C. Следует отметить, что при крекинге при 550°C происходит ин-

Таблица 3. Влияние природы и концентрации в цеолитном катализаторе промотирующих металлов на выход продуктов крекинга вакуумного дистиллята скважинной жетыбайской нефти (0,2%-ная суспензия катализатора в дистилляте, ω суспензии = 0,1 ч⁻¹, T=500°C)

Природа модифицирующего металла	Концентр. металлов, мас. %		Концентрация в продуктах крекинга, мас. %						
	в растворе	в катализат.	газа	бензина	легкого газойля	суммы светлых прод.	тяжелого остатка	потери	итого
Без кат.	0	0	0	5,0	20,0	25,0	65,0	10,0	100,0
Zr	0,3	0,23	0	12,4	20,6	33,0	48,5	18,5	100,0
	0,6	0,57	0	11,5	19,9	31,4	47,6	21,0	100,0
	0,9	-	0	11,2	18,9	30,1	41,6	28,3	100,0
Pr	0,3	0,21	0	12,8	23,8	36,6	48,8	14,6	100,0
	0,6	0,64	0	11,3	22,3	33,6	46,6	19,8	100,0
	0,9	-	0	11,2	21,0	32,2	46,1	21,7	100,0
Nd	0,3	0,35	0	13,0	26,2	39,2	35,0	25,8	100,0
	0,6	0,63	0	11,8	22,2	34,0	39,0	27,0	100,0
	0,9	-	0	11,4	21,7	33,1	35,7	31,2	100,0

Таблица 4. Влияние температуры на выход продуктов крекинга вакуумного дистиллята скважинной жетыбайской нефти (0,2%-ная суспензия катализатора в дистилляте, ω суспензии = 0,1 ч⁻¹)

Концентрация модифицирующего металла	T, °C	Концентрация в продуктах крекинга, мас.%						
		газа	бензина	легкого газойля	суммы светлых прод.	тяжелого остатка	потери	итого
0,23 Zr	450	0	3,0	13,9	16,9	82,9	0,2	100,0
	500	0	12,4	20,6	33,0	48,5	18,5	100,0
	550	46,7	14,3	16,0	30,3	21,9	1,1	100,0
0,21 Pr	450	0	3,3	16,5	19,8	80,0	0,2	100,0
	500	0	12,8	23,8	36,6	48,8	14,6	100,0
	550	43,4	17,0	18,5	35,5	19,6	1,5	100,0
0,35 Nd	450	0	3,7	12,4	16,1	82,3	1,6	100,0
	500	0	13,0	26,2	39,2	35,0	25,8	100,0
	550	43,4	16,7	17,6	34,3	23,8	-	101,5

тенсивное газообразование, по-видимому, за счет деструкции среднестиллятных продуктов реакции.

Влияние параметров на маршрут протекающих в ходе крекинга реакций можно проследить по данным табл. 5. При термическом крекинге преимущественно происходит дегидрирование образовавшихся низкомолекулярных алканов и в меньшей степени их изомеризация. Продукты дегидрирования – олефиновые углеводороды, по-видимому, циклизуются, о чем свидетельствует сравнительно высокое содержание в бензине термического крекинга ароматических углеводородов. При каталитическом крекинге преобладающей становится реакция изомеризации нормальных алканов, причем направление процесса не зависит ни от природы модифицирующего металла, ни от его концентрации в катализаторе (0,35

и 0,63 мас. % Nd). Повышение температуры каталитического крекинга до 550°C не только увеличивает глубину деструкции углеводородов (табл.4), но и усиливает дегидрогенизационные процессы с образованием олефиновых и диеновых углеводородов.

Несмотря на значительно большее содержание серы в исходном сырье (табл.5), выходы светлых продуктов крекинга вакуумного газойля каражанбаской нефти близки к полученным в тех же условиях для жетыбайской скважинной (табл. 6). Отличие состоит лишь в том, что при крекинге высокосернистого сырья газообразование происходит во всем исследованном интервале температур. Таким образом, концентрация серосодержащих соединений в исходных газойлях влияет на глубину расщепления углеводородов в ходе каталитического крекинга.

Таблица 5. Групповой состав бензиновых фракций, полученных при крекинге вакуумного дистиллята скважинной жетыбайской нефти (0,2%-ная суспензия катализатора в дистилляте, ω суспензии = 0,1 ч⁻¹, T=500°C)

Состав углеводородов	Без катализатора	0,23% Zr	0,21 %Pr	0,21 %Pr, 550°C	0,35%Nd	0,63%Nd
н-Алканы	10,6	3,3	1,0	3,7	5,1	1,6
Изоалканы	27,1	50,0	59,3	19,8	47,0	51,0
Нафтенy	8,2	6,7	9,1	8,8	8,9	8,6
Олефины	31,1	6,7	4,8	25,0	11,5	9,3
Циклоолефины	2,0	1,7	2,4	1,8	0,7	1,7
Арены	14,7	17,6	19,1	22,8	16,1	20,6
Диеновые	1,5	1,5	1,1	12,2	4,8	2,4
Циклодиеновые	0	0	0,2	0	0,3	0
Неидентифицированные	4,8	12,5	3,0	5,9	5,5	4,8

Таблица 6. Влияние условий процесса на выход продуктов крекинга вакуумного дистиллята каражанбасской нефти (0,2%-ная суспензия катализатора в дистилляте, ω суспензии = 0,1 ч⁻¹)

Концентрация модифицирующего металла	T, °C	Концентрация в продуктах крекинга, % мас.						
		газа	бензина	легкого газойля	суммы светлых прод.	тяжелого остатка	потери	итого
0,23 Zr	450	2,6	5,4	-	-	-	-	-
	500	23,8	10,5	23,4	33,9	43,2	-	100,0
	550	24,5	10,6	22,0	32,6	34,8	8,1	100,0
0,21 Pr	500	30,1	12,5	25,6	34,1	29,7	6,1	100,0
	0,35 Nd	500	27,1	10,7	20,0	30,7	34,5	7,7
0,63 Nd		28,0	10,8	20,0	30,8	34,7	6,5	100,0

Таблица 7. Групповой состав бензиновых фракций, полученных при крекинге вакуумного дистиллята каражанбасской нефти (0,2%-ная суспензия катализатора в дистилляте, ω суспензии = 0,1 ч⁻¹, T=500°C)

Состав углеводородов	0,23%Zr	0,21 %Pr	0,35%Nd	0,63%Nd
н-Алканы	2,5	1,8	3,5	7,4
Изоалканы	50,4	54,0	54,0	51,1
Нафтенy	5,6	11,4	5,7	8,6
Олефины	6,3	9,4	7,5	5,9
Циклоолефины	2,9	1,7	3,8	2,6
Арены	21,6	15,4	16,7	14,7
Диеновые	1,0	2,8	1,1	1,2
Циклодиеновые	0	0,2	0	0
Неидентифицированные	9,5	3,3	7,5	3,4

Маршрут реакций крекинга при переходе от дистиллята жетыбайской скважинной (табл.5) к вакуумному газойлю каражанбасской нефти не изменяется (табл.7).

При варьировании природы и концентрации редкоземельных металлов, а также циркония в композите из природных цеолита и глины его каталитические свойства при крекинге вакуумных дистиллятов практически не изменяются. Независимо от концентрации серосодержащих соединений в тяжелых газойлевых фракциях при их крекинге на всех исследованных катализаторах преобладает процесс изомеризации образующихся низкомолекулярных углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kato Koichi, Ishida Katsuaki, Ishibashi Yasuashi, Saito Akira, Sekiju gakkaiishi // J.Jap.Petrol Inst. 1998. V.11, N5. P.297.
2. Козлов Н.С., Урбенович И.И., Русик М.Ф. Ультростабильные цеолиты. Минск, 1974. 153 с.
3. Evans L.P., Hart J.A., Johnson E.L., Malin R.T.//Oil and Gas J. 1963. V.61, N9. P.106.
4. Plank C.I., Rosinski E.I., Howthorne W.P.//Ind. Eng.Chem.1964. 3. P.165.
5. Eastipood S.C., Sailor R.A., Schwarts A.B.// Труды VII Мирового нефтяного конгресса предпринимателей. Мехико, 1967. С.17.
6. Stocmond D.H.//Oil and Gas J. V.62. P.50.

Казахский национальный университет им.аль-Фараби,
г.Алматы

Поступила 03.04.2006 г.