

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»
Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра _____ Химическая технология и ресурсосбережение _____
(наименование)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Химия и технология продуктов основного органического и нефтехимического синтеза

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему Разработка катализаторов крекинга мазута на основе природных
алюмосиликатов Республики Казахстан

Студент _____ М.М. Бекешев _____
(И.О. Фамилия) (личная подпись)

Научный _____ к.х.н., доцент, И.В. Цветкова _____
руководитель (ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

Содержание

1 Литературный обзор	8
1.1 Современные технологии каталитического крекинга тяжелого нефтяного сырья.....	8
1.2 Катализаторы крекинга тяжелого углеводородного сырья	19
1.3 Механизм и химизм каталитического крекинга	25
1.4 Новые подходы в усовершенствовании процесса каталитического крекинга тяжелых нефтяных фракций	34
2 Методика эксперимента.....	38
2.1 Методика анализа катализаторов	38
2.2 Методика определения состава мазутов.....	41
2.3 Методика проведения каталитического крекинга	41
2.4 Методика анализа продуктов крекинга	44
3 Экспериментальная часть	46
3.1 Закономерности процесса крекинга мазута марки М-100	46
3.2 Крекинг мазута , полученного из нефти Кумкольского месторождения	71
Заключение.....	81
Список используемых источников	83
Приложение А Технологическая схема	92

Введение

Основной тенденцией в развитии мировой нефтеперерабатывающей промышленности является внедрение новых технологий, позволяющих максимально использовать углеводородное сырье для производства высококачественных целевых продуктов. Наблюдающийся в последние годы дефицит по разведанным запасам и добыче легких нефтей обусловил интенсификацию исследований и создание новых технологий для утилизации остаточных высококипящих фракций. Особое значение решение этой проблемы имеет для переработки казахстанских нефтей вследствие высокого содержания в них тяжелых углеводородов.

В этой связи при рассмотрении каталитических технологических схем наибольший интерес представляет каталитический крекинг – процесс каталитического деструктивного превращения тяжелых нефтяных фракций в компоненты моторных топлив и сырья для нефтехимии [1]

Условно нефтяное сырье можно разделить на:

- обычное (с температурой конца кипения 500°C);
- тяжелое (с температурой конца кипения до 620°C);
- остаточное – мазут и гудрон;
- смешанное - вакуумный дистиллят в смеси с мазутами или гудронами.

Развитие процесса каталитического крекинга позволило вовлечь в технологический процесс все более тяжелое сырье, в результате чего современные установки работают с мазутами, деасфальтизатами и их различными смесями [2].

При повышении температуры конца кипения вакуумных дистиллятов снижается расход нефти, а при переходе на мазут, кроме того, сокращаются капитальные и эксплуатационные затраты за счет исключения вакуумной перегонки мазута.

Как известно, переработка тяжелых видов сырья затруднена в первую очередь из-за того, что присутствующие в тяжелых фракциях металлы

необратимо отравляют катализаторы. Эта проблема может решаться предварительной деме­таллизацией сырья, что увеличивает расходы на проведение процесса каталитического крекинга. В настоящее время изучается введение различных добавок в катализаторы каталитического крекинга, которые пассивируют ванадий и никель, тем самым обеспечивая нормальное протекание процесса с хорошими выходами целевых продуктов без отравления катализатора [3].

Кроме того, технологические трудности осуществления крекинга нефтяных остатков обусловлены концентрированием в тяжелых фракциях азот- и серосодержащих соединений, которые необратимо отравляют промышленные катализаторы на основе дорогостоящих синтетических цеолитов. Поэтому в мировой практике процессы крекинга и гидрокрекинга нефтяных остатков проводятся после их предварительной соль­вентной деасфальтизации, которая отличается высокой энергоемкостью, повышенными капитальными и эксплуатационными затратами [4].

Таким образом, можно отметить следующие тенденции развития процесса каталитического крекинга:

- Разработка новых катализаторов, повышающих выход целевых продуктов и их качество, а также дающих возможность перерабатывать тяжелые виды сырья;
- Модернизация установок и упрощение аппаратного оформления, которые помогут снизить затраты на проведение процесса.

В патентной и научно-технической литературе отсутствуют сведения о методах приготовления композитных катализаторов из природных цеолитов и глин, эффективных при крекинге тяжелых нефтяных фракций.

Новым направлением является способ активации крекируемых высокомолекулярных углеводородов путем введения в реакционную зону добавок воздуха.

В настоящее время на казахстанских нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) используются зарубежные технологии и дорогостоящие импортные

катализаторы на основе синтетических цеолитов, поэтому приготовления активных при каталитическом крекинге нефтяных остатков композитных систем из минерального казахстанского сырья будет способствовать импортозамещению.

Актуальность и научная значимость настоящего исследования магистерской диссертации вытекает из перспективности каталитического крекинга тяжелых нефтяных фракций и необходимости определения закономерностей нового процесса - окислительного каталитического крекинга мазутов - с целью его оптимизации.

Объект исследования являются алюмосиликаты Республики Казахстан.

Предмет исследования разработка катализаторов крекинга мазута.

Гипотеза исследования состоит в том, что на композитных катализаторах оптимального состава окислительный крекинг высокомолекулярных углеводород, входящих в состав мазутов, протекает по радикальному механизму путем гомолитического распада молекул углеводородов в середине С-С цепи. В результате этого основным продуктом окислительного крекинга является фракция легкого газойля.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

1. установить зависимости выхода продуктов крекинга от соотношения компонентов в катализаторе и наличия в реакционной среде кислорода воздуха;
2. определить влияния углеводородного состава крекируемого сырья на закономерности каталитического процесса;
3. определить влияния воздуха на маршрут протекающих в ходе крекинга реакций.

Методы исследования. При выполнении магистерской диссертации использовались следующие физико-химические методы исследования:

- рентгеноспектральный флуоресцентный метод,

- метод тепловой десорбции азота,
- оригинальная установка окислительного крекинга мазута,
- хроматографический и хроматомасс-спектрометрический анализ продуктов крекинга,
- атмосферная и вакуумная перегонка,
- ИК-спектральный анализ катализаторов,
- дериватографический анализ катализаторов,
- рентгенофазовый анализ катализаторов.

Цель исследования является установление влияния технологических параметров окислительного крекинга мазутов на катализаторах из казахстанских природных алюмосиликатов на выход и качество получаемых светлых нефтепродуктов.

Научная новизна исследования заключается в оригинальности технологической схемы процесса и использовании в качестве катализаторов ранее не известных композитов из природных компонентов.

Личное участие автора в организации и проведении исследования состоит:

- в проведении исследований на оригинальной лабораторной установке окислительного крекинга мазута;
- определение фракционных составов исходного сырья и продуктов крекинга;
- исследований влияния соотношения компонентов в катализаторах из природных цеолитов и глин на их крекирующую активность.

Апробация и внедрение результатов работы велись в течение всего исследования, его результаты оформлены в виде научной статьи и тезиса:

- Тезис на всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (Левинтерские чтения) 2016г. на тему :Технологический взгляд на расширение возможностей малотоннажной химии.

- Апробация работы проводилась по программе коммерциализации по результатам научно-технологических работ Фонда науки Республики Казахстан. Представлен проект окислительного каталитического крекинга мазута. Результаты опубликованы в журнале №3 Башкирского химического журнала, 2020г.

Внедрение результатов работы предполагается путем апробирования ее

результатов на пилотной установке.

На защиту выносятся:

- зависимость выхода продуктов крекинга от соотношения компонентов в катализаторах из природных алюмосиликатов;
- активирующее влияние микро количеств кислорода воздух на крекинг мазутов, связанное с иницированием процесса образования углеводородных радикалов;
- взаимосвязь между природой крекируемых молекул, химическим составом оптимальных катализаторов и степенью конверсии высокомолекулярных углеводородов в средние дистиллятные фракции.

Структура магистерской диссертации. Работа состоит из введения, 3 глав (разделов), заключения, содержит 7 рисунков, 17 таблиц, список использованной литературы (91 источников), 1 приложения. Основной текст работы изложен на 92 странице.

1 Литературный обзор

1.1 Современные технологии каталитического крекинга тяжелого нефтяного сырья

При переработке тяжелого остаточного сырья возникает целый комплекс проблем, среди которых можно выделить следующие [5]:

- отравление катализатора содержащимися в крекируемом сырье тяжелыми металлами и в связи с этим интенсивное коксо и газообразование;
- повышение температуры в регенераторе за счет выжигания с поверхности катализатора большого количества кокса создает трудности в конструктивном оформлении регенератора;
- повышенные, по сравнению с крекингом традиционного сырья, выбросы оксидов серы и азота в атмосферу.

Отравление металлами и коксом является причиной роста коксовой нагрузки регенератора и повышения температуры регенерации до 800°C и выше, что исключает работу с замкнутым тепловым балансом катализатора, требует создания специальных конструкций регенератора, предусматривающих выжиг кокса в двух ступенях, отвод избыточного тепла и т.д.

Существуют проблемы также с неполным испарением высококипящих фракций, что приводит к увеличению выхода кокса и, как следствие, к повышенному закоксовыванию оборудования [6].

Решение вышеперечисленных задач возможно за счет создания [1]:

- новых термически стойких и стабильных к отравлению металлами катализаторов,
- конструкций регенератора, позволяющих проводить регенерацию при повышенных температурах [7],

- применения различных добавок к катализаторам, пассивирующих влияние тяжелых металлов на процесс,
- новых технологий, позволяющих значительно снизить вредное влияние токсичных выбросов на окружающую среду [8].

Проблема, которая решена технически, – это присутствие в тяжелых видах сырья смолисто-асфальтеновых веществ, серо-, азот- и металлосодержащих соединений [8]–[9].

Каталитический крекинг возник в начале 30-х годов двадцатого столетия и в ходе развития технологии видоизменялся по способу контакта сырья и катализатора [10] в:

- стационарном слое,
- движущемся слое шарикового катализатора,
- «кипящем» слое микросферического катализатора,
- аппаратах с лифт-реактором.

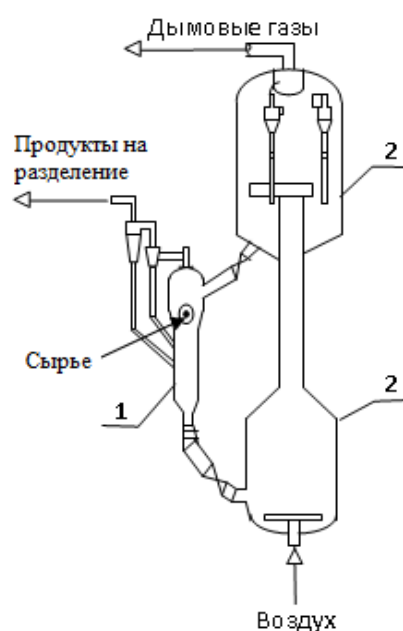
Компании Ashland Oil и UOP создали установку для каталитического крекинга мазута RCC, а французская компания Total и Французский институт нефти разработали процесс R-2-R [4]. Несмотря на отличия в конструктивных решениях они обладают схожими техническими решениями:

- присутствие в системе двух регенераторов с отдельной подачей воздуха и выводом дымовых газов;
- повышенная температура в зоне смешения катализатора с сырьем обеспечивает быстрое и почти полное испарение сырья, что приводит к снижению коксообразования;
- ввод сырья осуществляется с помощью головок Лавалья или труб Вентури, создающих ударную волну, что позволяет диспергировать сырье в аэрозоль;
- в самую нижнюю точку лифт-реактора подаются легкие фракции углеводородов, что позволяет отделить металлы от сырья непосредственно на катализаторе; выжиг кокса производится

воздухом, обогащенным кислородом, концентрация которого составляет 34-37%, что приводит к значительному уменьшению кокса на поверхности катализатора;

- для поддержания температуры в необходимом интервале используется охлажденный до нужной степени газойль;
- температурный режим поддерживается с помощью выносных холодильников и охлаждающих змеевиков внутри реактора .

Фирма, BARCO использовала технологию ультра короткого контакта катализатора с сырьем [11], отличием которой является изменение конструкции лифт-реактора . Подобная система носит название MSCC (миллисекундный каталитический крекинг) и успешно функционирует на многих установках [12].

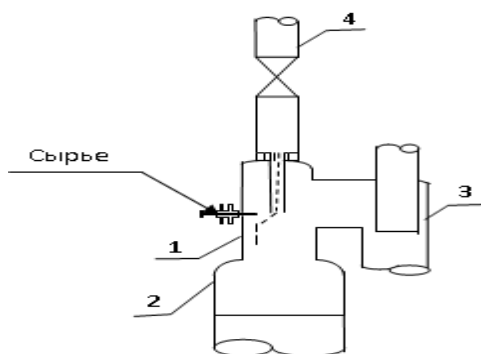


1 – реактор и отпарная секция; 2 – регенератор

Рисунок 1– Компановка установки MSCC

Технология процесса заключается в следующем: нефтяное сырье подводится перпендикулярно потоку катализатора , продукты крекинга и

катализатор перемещаются в первичный сепаратор, в котором происходит процесс разделения паров с катализатором [6].



- 1 – реактор;
- 2 – отпарная колонна ;
- 3 – первичный сепаратор;
- 4 – стояк регенерированного катализатора

Рисунок 2 – Реактор MSCC

Помимо преимуществ короткого времени контакта, связанных с увеличением выхода целевых продуктов, монтаж реакторов обходится на 20-30% дешевле по сравнению с лифт-реактором [13].

Разработана технология двухступенчатого крекинга, сочетающего:

- ультрамягкий крекинг в реакторе первой ступени с высоким выходом бензиновых и дизельных фракций, которые содержат небольшие количества ароматики, серы и азота.
- повторный жесткий крекинг остаточной фракции в реакторе второй ступени. Остаточная фракция может использоваться как рецикл с возвращением в поток исходного сырья.

Двухступенчатый крекинг используется для снижения содержания олефинов в бензинах с 40 – 60% до 10 – 35% об. В этом случае легкая нефтя с первой ступени направляется во вспомогательный реактор, где происходит гидрирование олефинов.

Процесс PetroFCC фирмы UOP (США) [14] осуществляется на катализаторе со специальными присадками и с рециклом на углероженного катализатора. Реакторно-регенераторный блок данной установки представлен на рисунке 3.

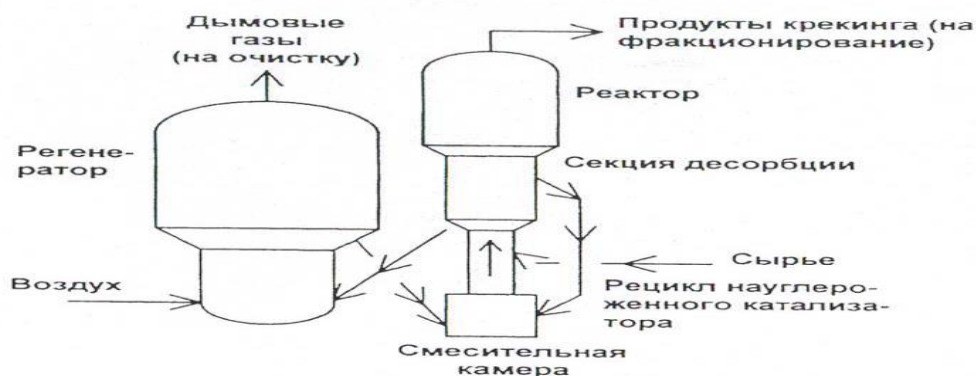


Рисунок 3 – Реакторно-регенераторный блок установки каталитического крекинга PetroFCC

Главной особенностью этого процесса является использование рецикла

на углероженного катализатора. Эта технология основана на том, что со временные катализаторы, несмотря на закоксованность, еще сохраняют существенную активность, причем в ряде случаев характеристики таких на углероженных катализаторов более предпочтительны, чем свежих, содержащих каталитические центры с экстремальной активностью. Как правило, кокс откладывается на более активных центрах, блокируя их, вследствие чего катализатор становится более мягким и селективным. Итогом является получение большего количества легких олефинов (особенно пропилена) и ароматических углеводородов [15].

По технологии RexCat [4] часть потока закоксованного (на углероженного) катализатора из секции десорбции с температурой около 530°C направляется не в регенератор, а по обводной линии снова на вход лифт-реактора (в смешительную камеру), где смешивается с

регенерированным катализатором, который имеет температуру около 700°C, что снижает общую температуру смеси.

В итоге повышается степень конверсии, увеличивается селективность и возможность гибкого регулирования конечных продуктов, особенно в направлении увеличения выхода пропилена и ароматики для нефтехимии, а также для производства высокооктановых компонентов и полимербензинов.

Выход продуктов по данной технологии составляет:

- этилена 12% об.,
- пропилена до 35% об.,
- бутиленов до 20% об.,
- бензола и п-ксилола – до 20% об.,
- газойля и остатка – до 13% об.

Процесс HSFCC[4] фирмы JCCP (Япония) и Saudi Aramco (Саудовская Аравия) – каталитический крекинг с увеличенным выходом пропилена, проводимый в реакторе с:

- нисходящим потоком сырья и катализатора,
- при повышенных температурах,
- коротком времени контакта сырья и катализатора,
- высоком отношении объема катализатора к объему сырья.

Реакторно-регенераторный блок этой установки представлен на рисунке 4.

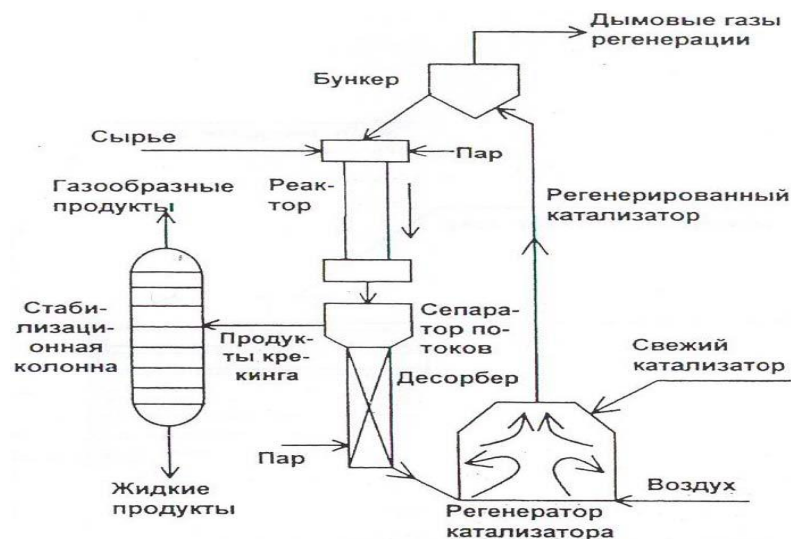


Рисунок 4 – Реакторно -регенераторный блок установки каталитического крекинга ИССР

Сырье, подогретое до 280°C , и катализатор из бункера поступают в верхнюю секцию реактора с одновременной подачей распыляющего пара. Поток сырья движется в реакторе вниз вместе с катализатором, падающим под действием гравитации.

С целью повышения выхода олефинов крекинг проводится при температуре $550 - 650^{\circ}\text{C}$ и выше, вместо традиционных $500 - 530^{\circ}\text{C}$, избегая при этом чрезмерного крекинга за счет сокращения времени контакта и повышения отношения объема катализатора к сырью.

При нисходящем движении катализатора и сырья полностью отсутствуют завихрения в потоке, вызывающие дополнительное поперечное перемешивание при обратном движении и удлинение времени контакта, как это имеет место в лифт-реакторе с восходящим потоком. При этом в узком интервале сохраняется одинаковое время контакта для всех частиц. Более короткое время контакта (менее $0,5\text{c}$) уменьшает побочные реакции, в том числе реакции насыщения олефинов водородом, полимеризации, коксования и т.п.

В этих реакторах осуществляется высокое отношение катализатор: сырье ($15 - 25$ и выше), поскольку в них нет необходимости увеличения

расхода потока сырья для обеспечения транспорта катализатора, что имеет место в лифт-реакторах.

Продукты крекинга из реактора эффективно отделяются в сепараторе благодаря использованию системы много ступенчатых циклонов (на схеме не указаны). Из сепаратора продукты крекинга направляются в стабилизационную колонну, а затем на ректификацию.

В десорбере с поверхности частиц катализатора водяным паром отпариваются адсорбированные углеводороды, далее катализатор подвергается регенерации и направляется в бункер регенерированного катализатора.

Выход пропилена увеличивается с традиционных 3 – 6% до 19 – 20%, выход высококачественного бензина с октановым числом 100 – с 40 до 48,5%.

Общая степень конверсии составляет 87 – 90%.

Имеются также установки [16]:

- одно ступенчатого крекинга в кипящем слое катализатора с частичным термическим крекингом,
- двухступенчатого крекинга с рециклом части нефти во вспомогательный лифт-реактор.

Они направлены на повышение выхода олефинов с выходом пропилена до 24%.

Процессы H-O il-HCC (Heavy Crude Conversion – переработка тяжёлой сырой нефти) и H-O il-RC (Residue Conversion – переработка нефтяных остатков) представляют собой жесткий много ступенчатый гидро крекинг при температуре 400–445°C и давлении 175–200 кгс/см² в кипящем слое катализатора, степень конверсии сырья в которых до стигает 65–90 %.

Процесс LC-Fining (Lummus conversion fining – конверсия и облагораживание) – процесс, предназначенный для переработки мазутов,

гудронов, сверхтяжёлых нефтей, нефтяных битумов с высоким содержанием серы.

Существуют также процессы для переработки сырья с высоким содержанием металлов, процессы со сравнительно небольшими капитальными затратами (Genoil Hydroconversion Upgrader), процессы с дешевыми катализаторами одноразового использования (феба-комби-крекинг, КЭНМЕТ и пр.) [17].

Между свойствами обычного – вакуумными газойлями (фракция 350 – 500°C) и более тяжелыми видами сырья существуют отличия, которые затрудняют переработку. При утяжелении фракционного состава в вакуумных газойлях и тем более в мазутах и более тяжелых остатках увеличивается содержание смолисто-асфальтеновых веществ, серо-, азот- и металлсодержащих соединений [4].

Соединения азота, которые имеют основной характер, нейтрализуют активные кислотные центры и вследствие этого снижают активность катализатора. Кроме того, азотистые соединения в ходе крекинга откладываются в составе кокса на поверхности катализатора и при его регенерации загрязняют газы регенерации оксидами азота.

Присутствие в сырье сернистых соединений не оказывает заметного влияния на активность катализатора, но ведет к получению сернистых продуктов, увеличению содержания серы в коксе, что при его регенерации сопровождается выбросом в атмосферу с дымовыми газами оксидов серы.

Утяжеление фракционного состава сырья крекинга ведет к увеличению содержания в нем ванадия и никеля [18]. Если в газойлях содержание металлов обычно не более 1 г/т, то в мазутах возрастает до 170 г/т. Соответственно при переработке такого сырья содержание металлов на катализаторе достигает 10 – 30 кг/т.

Металлы, адсорбированные на катализаторе, забивают поры, блокируют

активные центры, что приводит к дезактивации катализатора, увеличению его

дегидрогенизационных свойств. Наряду со снижением активности присутствие металлов способствует механическому разрушению катализатора.

Для предотвращения отравления катализатора металлами используют предварительную деме­таллизацию сырья, непрерывную деме­таллизацию части

циркулирующего в системе катализатора с применением добавок, пассивирующих отравляющее действие металлов и адсорбирующих их («ловушки»).

Предварительная подготовка остаточного сырья повышает выход и качество продуктов, но удорожает процесс. Для предварительной подготовки мазута к каталитической переработке в промышленной практике применяют следующие процессы [19-21]:

- деасфальтизация растворителем;
- адсорбционная термо деасфальтизация;
- гидрогенизационная переработка.

Процесс деасфальтизации мазутов растворителем основан на различном растворении углеводородных компонентов, содержащихся в нефтяном сырье. В результате обработки неполярными растворителями тяжелые асфальто–смолистые вещества коагулируют и осаждаются, а затем удаляются из процесса. В качестве неполярных растворителей применяют ожиженные легкие углеводороды ряда метана. Наиболее широкое применение получили пропан, бутан, а также легкий бензин C_5-C_6 [22].

Как более совершенные и рентабельные можно отметить процессы:

- ROSE (фирма «Kerr-Mogie»),
- Demex (фирма «UOP»),

проводимые при сверхкритической температуре, что значительно снижает их энергоемкость, а также процесс Добен, разработанный БашНИИ НП, в котором использование в качестве растворителя легкой бензиновой фракции позволяет снизить:

- кратность растворитель : тяжелый нефтяной остаток,
- уменьшить размеры аппаратов и потребление энергии, то есть капитальные и эксплуатационные затраты.

Процесс адсорбционной термодесфальтизации нефтяных остатков является комбинацией процесса селективного испарения сырья с процессом его декарбонизации и деметаллизации в псевдооживленном слое. Сырье испаряется в лифт-реакторе с минимальной термической конверсией, позволяющей сохранить в жидких продуктах водород. Термически нестабильная смолисто–асфальтеновая часть сырья адсорбируется на сорбенте–катализаторе с частичной термической деструкцией. Сорбент–катализатор разработан на базе каолина, имеет низкую удельную поверхность (около 15 м²/г) и обладает хорошим сродством к асфальтенам и металлам [19]. Процесс осуществляется при давлении 0,1–0,2 МПа и температуре 450–500°С.

Применение гидрогенизационных процессов подготовки сырья для установок каталитического крекинга является высокоэффективным промышленным мероприятием, позволяющим решить ряд технологических, экологических и экономических проблем:

- снизить содержание металлов и серы в сырье и выбросы оксидов серы в атмосферу;
- снизить коксуемость сырья;
- повысить выход целевых фракций и уменьшить расход катализатора.

Гидро очистку тяжелых нефтяных фракций, мазутов и гудронов проводят на дешевых катализаторах под давлением водорода от 10 до 15 МПа при температурах 300–400°С. При этом происходит разложение

металлсодержащих компонентов, а также удаление некоторой части серы и азота в виде сероводорода и аммиака .

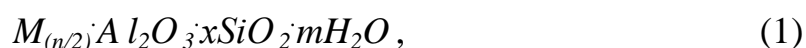
Гидро очистке подвергают также продукты полученные после деасфальтизации, но при более низких давлениях (7,0-10,0 МПа) на стационарных катализаторах. В результате гидро очистки степень обессеривания составляет 80–90%, снижение коксуемости – 50-80%, снижение содержания металлов – 85–90% [22].

1.2 Катализаторы крекинга тяжелого углеводородного сырья

Среди катализаторов каталитического крекинга лидирующую позицию занимают цеолитсодержащие композиты, которые включают в себя [23]:

- матрицу, состоящую из аморфного алюмосиликата;
- активный компонент, в качестве которого применяют цеолиты типа X, Y и ZSM-5;
- ряд добавок, которые повышают активность катализатора .

Цеолиты представляют собой пористые кристаллические алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных металлов со строго регулируемым размером пор [24]–[25]. Их активность, селективность и стабильность определяются химическим составом и физическими структурными характеристиками (размером пор, структурой и формой каналов, размером элементарной ячейки). В общем виде цеолиты имеют следующий состав:



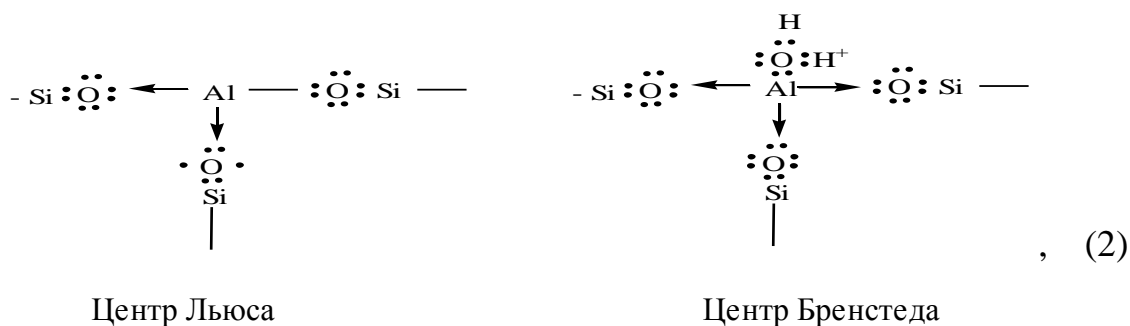
где M – катион металла ,

n – его валентность,

x – соотношение оксидов кремния и алюминия.

Цеолиты катализируют реакции кислотного-основного типа, что обусловлено кислотной природой их активных центров, обладающих протондонорными и электронодонорными свойствами [26].

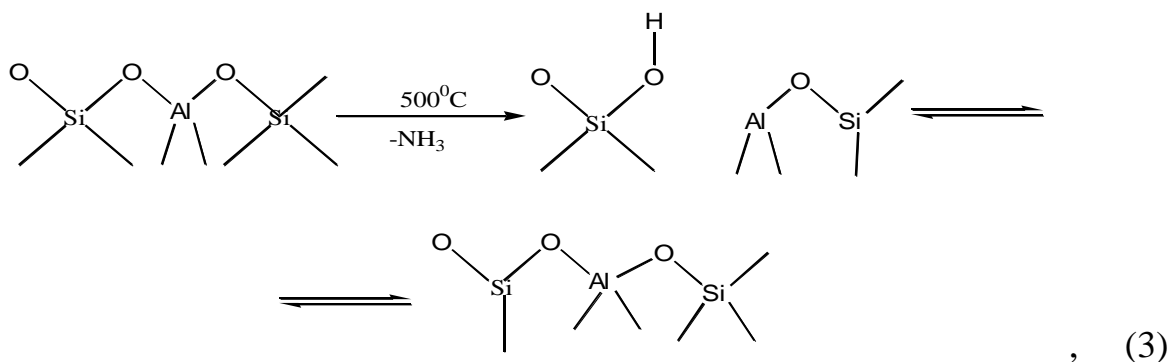
Активность и селективность цеолитов в реакции крекинга зависят от кислотных центров Бренстеда и Льюиса, расположенных на поверхности катализатора:



Кислотные центры Льюиса образуются при изоморфном замещении атомами алюминия атомов кремния в кристаллической решетке диоксида кремния, а также благодаря способности атома алюминия принимать электронную пару до заполнения р-орбитали.

При контакте молекулы воды с поверхностью Льюисовской кислоты происходит присоединение электронной пары, и часть поверхности покрывается гидроксильными группами, при этом цеолит приобретает свойства Бренстедовской кислоты с протонной кислотностью поверхности [27].

Считают, что в такой структуре имеет место равновесие формы с гидроксильной группой у атома кремния и апротонным центром с делокализованной формой:



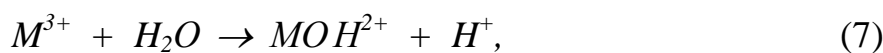
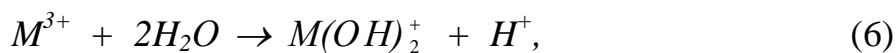
Методом ЯМР подтверждено [28] высказанное предположение [29] о подвижности протона, которая не ограничивается локализованным движением возле четырех атомов кислорода вблизи атомов алюминия и распространяется на всю решетку цеолита.

Считается, что ОН-группы в декационированных цеолитах типа Y, прокаленных при $\geq 400^\circ\text{C}$, статически распределяются в соответствии с положением каркасных атомов кислорода, а вероятность передачи протона ОН-групп цеолитов адсорбированным молекулам служит мерой брэнстедовской кислотности.

В катионных формах цеолитов ОН-группы образуются в результате гидролитического расщепления молекул воды под действием электростатического поля полизарядных катионов [30]. Для двухзарядных катионов:

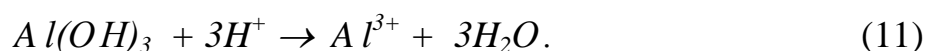
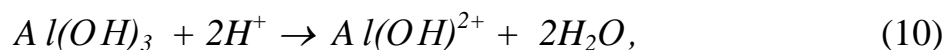
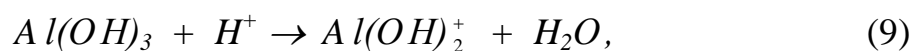


Для трехзарядных катионов:

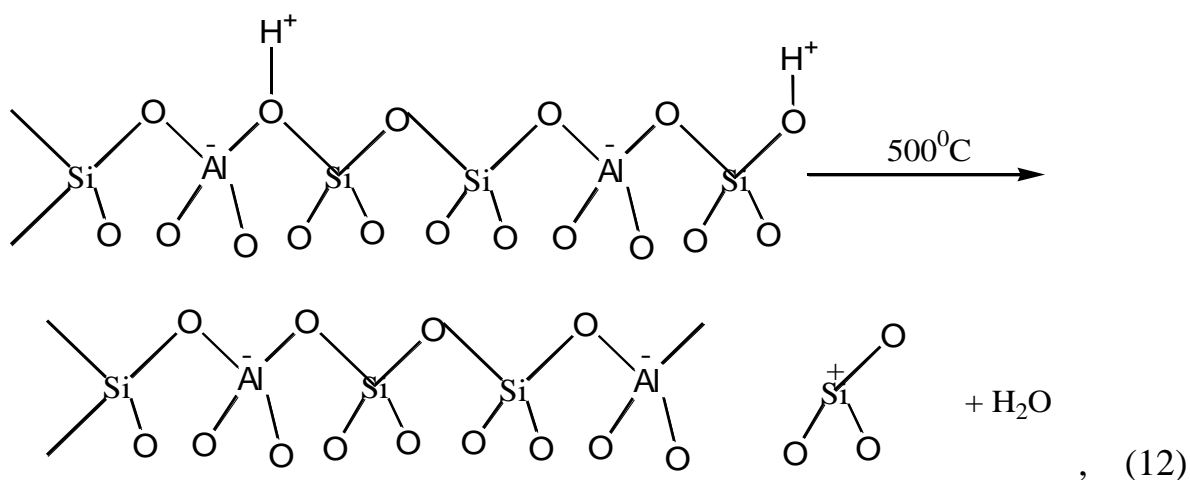


Протоны взаимодействуют с кислородом решетки, связанным с атомами кремния и алюминия, и образуют структурные ОН-группы.

В ультрастабильных цеолитах, в которых часть алюминия каркаса переходит в катионную форму, образование ОН-групп происходит аналогично, как у цеолитов с поливалентными катионами:



Нагревание цеолитов при температуре $>500^\circ\text{C}$ приводит к интенсивному дегидроксилированию с участием как структурных гидроксидов, так и ОН-групп, связанных с обменными катионами:



Термическая обработка сужает спектр кислотных центров, причем в большей степени – число слабокислотных центров.

В отличие от этого термопаровая обработка в первую очередь воздействует на сильно кислотные центры.

При крекинге нефтяных фракций конверсия зависит от общей кислотности [31]–[32]:

- рост доли сильных центров приводит к увеличению выхода газа и кокса,
- рост доли центров средней силы способствует увеличению выхода бензина и селективности катализаторов.

Созданию высоко селективных, активных и стабильных катализаторов крекинга способствует оптимизация состава и поровой структуры матрицы. В качестве матрицы чаще всего используют аморфный алюмосиликат с диаметром пор $> 500 \text{ \AA}$ (50 нм), так называемых мезопор.

При этом большие молекулы асфальтенов, смол и фракций выкипающих выше 500°C , подвергаются легкому крекингу на апротонных центрах в крупных порах матрицы с получением продуктов с молекулами меньших размеров без образования заметных количеств газа и кокса. Соотношение свойств матрицы и цеолита должно быть таким, чтобы на матрице подвергались крекингу фракции, кипящие выше 500°C с образованием фракции тяжелого газойля, а на цеолите – фракции, кипящие в пределах $300\text{--}500^\circ\text{C}$ с образованием бензина [33].

Наряду с участием непосредственно в реакциях крекинга матрица повышает стойкость катализаторов к отравляющему действию тяжелых металлов, выполняя роль их ловушек [34].

Матрица обеспечивает частицам катализатора заданную форму и механическую прочность, способствует отводу тепла от цеолитных кристаллов при регенерации и подводу тепла для реакции, а также диффузии сырья и продуктов реакции.

Для крекинга тяжелого сырья большую роль играет совершенствование цеолитов, в частности, разработаны высоко кремнеземистые цеолиты [35] и новые ультра стабильные, сверхвысоко кремнеземные цеолиты, которые характеризуются относительно невысокими скоростями реакций водородного переноса, в

результате чего снижается количество полициклических ароматических углеводородов, которые затем превращаются в кокс.

Синтезированы специальные катализаторы, обладающие улучшенной селективностью по выходу кокса, обладающие порами повышенного диаметра – так называемые мезопоры, – что позволяет углеводородам конденсироваться и не приводит к закупорке пор [36]. Мезо поры создаются с использованием цеолитов нового поколения, которые не позволяют водороду перемещаться слишком быстро, что ведет к уменьшению числа образовавшихся полиядерных соединений, предшествующих коксу [37].

В работе [38] разработаны гранулированные катализаторы крекинга серии «Адамант», которые имеют большой объем пор и хорошую для крекинга тяжелых углеводородов пористую структуру.

В состав катализатора входит цеолит RENU, имеющий уникальную микро и мезопористую структуру и определенный химический состав. Катализатор термически устойчив и имеет высокую стойкость к каталитическим ядам. Использование данного катализатора позволяет снизить выход кокса и газа и повысить выход бензина.

В [39] приведен состав катализатора крекинга на основе мезо пористых алюмосиликатов. Показано, что за счет варьирования условий синтеза получены катализаторы с широким спектром физико-химических свойств.

Авторами [40] предложена технология изготовления микро сферического катализатора «Октифайн». Катализатор устойчив к дезактивации и представляет собой ультра стабильный цеолит с уникальной микро и мезо пористой структурой и высоко избирательной матрицей, которая содержит в своем составе нано структурированный оксид алюминия, высоко селективный при крекинге тяжелых фракций.

Катализатор содержит:

- 0,27 % Na_2O ,
- 2,3 % оксидов редко земельных элементов.

Удельная площадь катализатора составляет не менее 300 м²/г, а насыпная плотность от 0,75 до 0,85.

В работе [41] исследовано влияние редкоземельных элементов на свойства катализатора. При содержании редкоземельных элементов в катализаторе:

- 0,5 % масс. достигается максимальная конверсия сырья (77-78%),
- 1,2% масс. - катализатор обладает хорошей активностью и избирательностью по бензину и низким коксообразованием.

При модифицировании цеолитов типа Y и ZSM-5 или их смесей в [42] использованы добавки из смешанных магний-алюминиевых и цинк-магний-алюминиевых оксидов. Такие добавки предлагается смешивать с готовым катализатором или вводить их на стадии формирования каталитической системы, что позволяет уменьшить содержание серы в бензине.

Кроме того, для систем La/MCM-41/ γ -Al₂O₃ и La/HMS/ γ -Al₂O₃ определено оптимальное содержание добавок, в результате чего на этих катализаторах получены бензин и дизельное топливо с низкой концентрацией серо содержащих соединений [43].

1.3 Механизм и химизм каталитического крекинга

При осуществлении каталитического крекинга происходит ряд последовательно – параллельных реакций, в которых участвуют как молекулы исходного сырья, так и молекулы, образующиеся в ходе реакции. Наиболее важными из них являются:

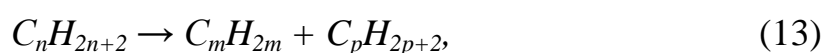
- крекинг парафинов с образованием алифатических углеводородов меньшей молекулярной массы;
- крекинг нафтенных с образованием олефинов;
- деалкилирование алкилароматических углеводородов;
- расщепление боковых цепей алкилароматических углеводородов;

- крекинг олефинов с образованием олефинов меньшей молекулярной массы;
- изомеризация;
- перераспределение алкильной группы между двумя ароматическими углеводородами;
- диспропорционирование олефинов с низкой молекулярной массой;
- перераспределение водорода;
- полимеризация, конденсация и коксообразование [44]–[46].

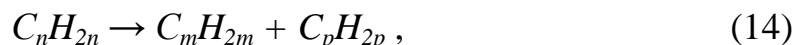
Химические превращения углеводородов крекируемого сырья, протекающие по карбений-ионному цепному механизму [47] на поверхности цеолитсодержащего катализатора, можно представить в следующей последовательности.

а) Первичные мономолекулярные реакции крекинга и деалкилирования (распад по С–С-связи) высокомолекулярных молекул исходного сырья с образованием низко молекулярных углеводородов:

1) крекинг парафинов с образованием низко молекулярных парафина и олефина:



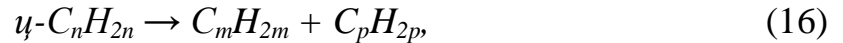
2) крекинг олефинов с образованием низко молекулярных олефинов:



3) деалкилирование алкилароматических углеводородов:

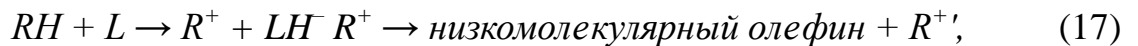


4) крекинг нафтенос с образованием олефинов:

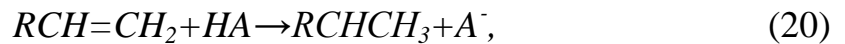


где $n = m + p$

Первичные реакции распада могут осуществляться либо термически по радикально-цепному механизму, либо каталитически на а протонных (льюисовских) центрах алюмосиликатной матрицы цеолитсодержащего катализатора:

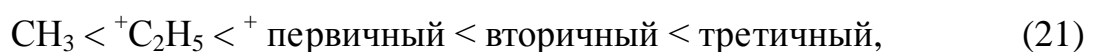


б) Вторичные бимолекулярные реакции углеводородов на поверхности цеолита с участием карбений-ионов, которые образуются присоединением протона к олефину (инициирование цепи):



Роль олефинов в инициировании крекинга н-бутана, катализируемого морденитом при 230°C была выявлена в работе [47]. Конверсия н-бутана заметно возрастает с увеличением концентрации олефинов, и таким образом, протонирование олефинов является наиболее важным механизмом инициирования.

Различие в реакционной способности образующихся карбкатионов обуславливает вероятные направления превращений и степень участия их в дальнейших реакциях. Установлено, что стабильность карбениевых ионов возрастает в ряду [48]–[49]:



Третичный карбениевый ион является самым стабильным. Именно этим обусловлен высокий выход изо парафиновых углеводородов, особенно изо бутана, при каталитическом крекинге.

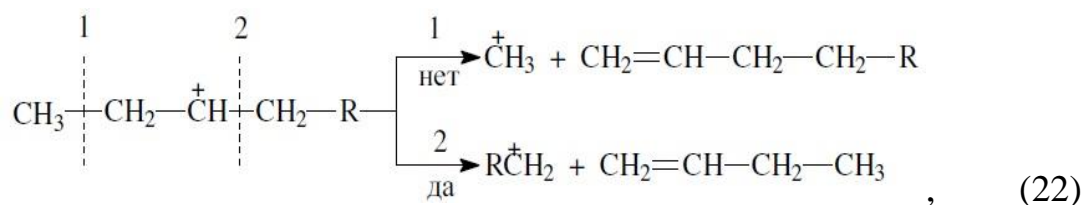
Реакции развития цепи включают следующие наиболее характерные реакции карбениевых ионов:

- распад C–C-связи,
- перенос гидрид-иона (H-перенос),
- изомеризацию, циклизацию,
- дециклизацию,
- деалкилирование,
- алкилирование,
- полимеризацию,
- поликонденсацию и др.

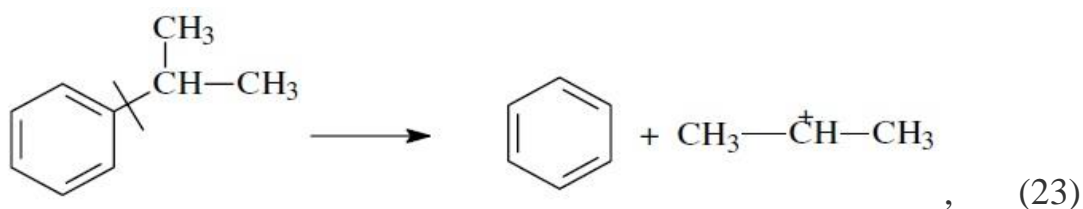
Обрыв цепи превращений карбениевых ионов происходит возвратом протона к поверхности катализатора или отнятием электрона от центров Льюиса.

Распад C–C-связи карбений-иона является одной из наиболее важных целевых реакций, приводящих к образованию низкомолекулярных топливных фракций и C₃–C₄ углеводородов в газах каталитического крекинга. Для этой реакции применимы следующие правила:

- легче всего разрывается C–C-связь, находящаяся в β -положении по отношению к атому углерода, несущему заряд (правило — β -распада);
- у образующихся олефинов имеется двойная связь у первого углеродного атома;
- из нескольких возможных вариантов более вероятен β -распад карбений-иона с образованием олефина с меньшей длиной цепи:



Продукт первичного β -распада — карбений-ион RC^+H_2 может снова крекироваться до образования более стабильных карбокатионов или углеводородов (после отдачи протона или присоединения электрона); более выгодным для алкилароматических или алкилнафтеных углеводородов является отрыв всей алкильной группы:



По сколько образование C^+H_3 и C^+H_2 требует высоких энергетических затрат, цепной распад карбокатионов прерывается до образования карбениевых ионов с числом углеродных атомов 3 – 5.

Перенос гидрид-иона (H-перенос) можно проиллюстрировать следующим образом:

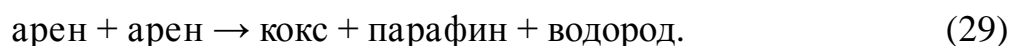
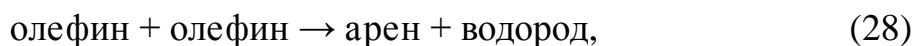
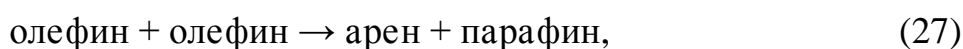
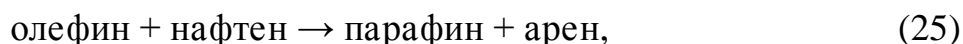


Установлено, что лучшими гидридными донорами являются нафтены, полициклические нафтены или нафтенно-ароматические углеводороды, изоалканы и даже олефины. Энергетически более выгоден отрыв гидрид-иона от третичного, затем вторичного и менее выгоден от первичного углеродного атома.

Нафтенные, алкилароматические и изопарафиновые углеводороды часто содержат третичные атомы углерода и поэтому интенсивно участвуют в реакциях H-переноса. Активными акцепторами гидрид-ионов

являются наименее стабильные карбений-ионы или углеводороды, содержащие несколько π -связей, на пример диолефины. Именно Н-перенос обуславливает повышенный выход топливных фракций и химическую стабильность бензинов каталитического крекинга.

По Н-переносу осуществляются следующие реакции каталитического крекинга:

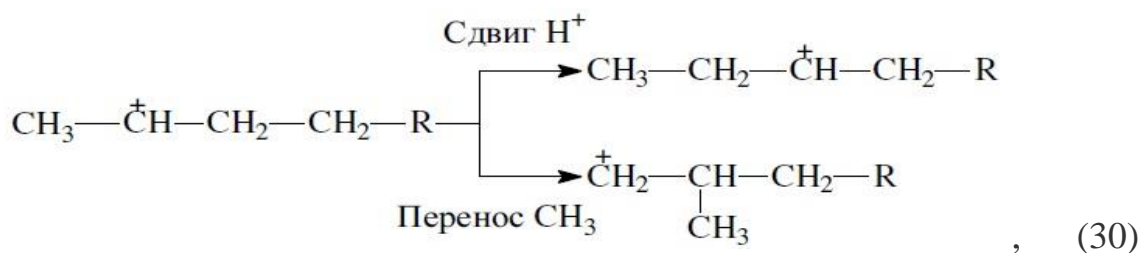


По скольку протонирование двойной связи обычно происходит быстро по сравнению с отрывом гидрид-иона, следует ожидать, что крекинг олефинов будет идти быстрее, чем крекинг парафинов при условии, что образование карбений-ионов – самая медленная стадия. Это предположение было подтверждено экспериментально: олефины крекируются со скоростью на два порядка выше, чем парафины [49]–[50].

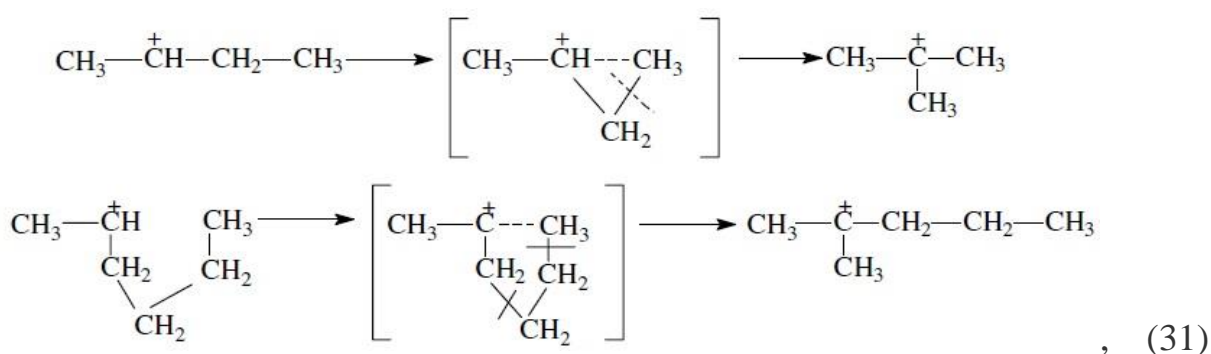
Изомеризация карбениевых ионов является, наряду с распадом, важной целевой реакцией, повышающей товарные качества продуктов каталитического крекинга.

В большинстве случаев изомеризация протекает быстрее, чем крекинг, и потому часто предшествует β -ра распаду. Сочетание реакций изомеризации и β -распада обуславливает повышенное содержание в продуктах каталитического крекинга углеводородов изо строения.

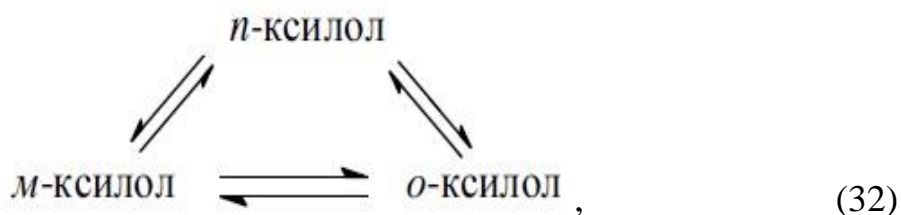
Изомеризация карбениевых ионов может происходить либо путем передачи протона (гидридный сдвиг), либо метильной группы (скелетная изомеризация) вдоль углеводородной цепи:



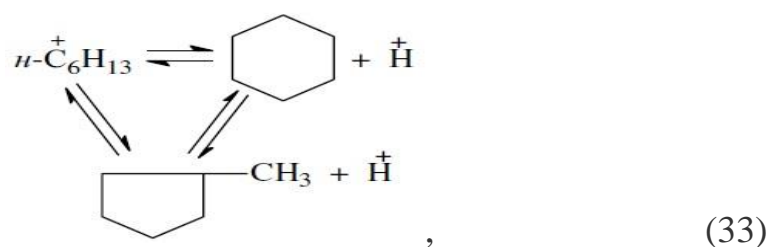
Для реакций изомеризации предложен механизм, согласно которому процесс осуществляется через образование промежуточных циклических структур:



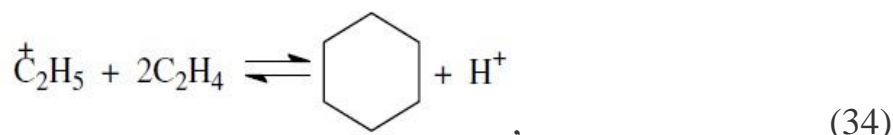
и переносом метильной группы внутри молекулы при изомеризации ди- и полиметилбензолов. Так, ксилолы подвергаются взаимопревращению:



Циклизация и дециклизация как обратимые реакции с участием карбений-ионов протекают, по-видимому, через мультиплетную хемосорбцию:



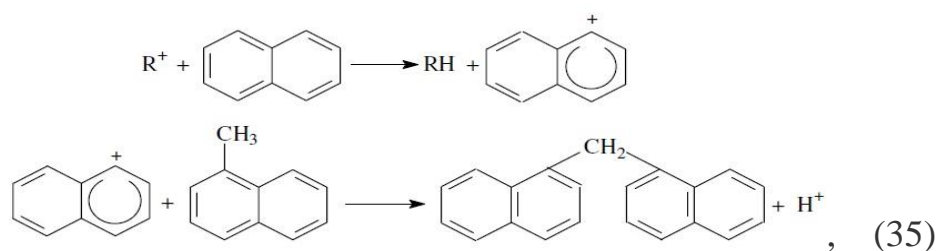
или через диеновый синтез:



Циклогексаны в этих условиях могут подвергаться дегидрированию в арены посредством Н-переноса. Бициклические циклоалкановые карбениевые ионы ароматизируются в большей степени, чем моноциклические.

Алкилирование и полимеризация — реакции, противоположные крекингу, протекают по карбений-ионному механизму. При температурах ниже 400°C они доминируют над крекингом, а при высоких температурах равновесие смещается в сторону деалкилирования и деполимеризации.

Конденсация ароматических углеводородов, дающая соединения с более высокой молекулярной массой, вплоть до кокса, протекает по механизму: ареновый карбений-ион вступает в последовательные реакции присоединения (конденсации) к ароматическим углеводородам и Н-переноса. Процесс конденсации вследствие высокой стабильности полициклического аренового карбений-иона может продолжаться до обрыва цепи:



Коксообразование. При осуществлении реакций углеводородов на кислотных катализаторах образуется углеродистый материал, называемый коксом, который не десорбируется с поверхности катализатора. Вследствие экранизации поверхности коксовыми отложениями активность катализатора крекинга быстро снижается. Эта дезактивация является обратимой, так как после окислительной регенерации первоначальная активность практически полностью восстанавливается. При этом тепло регенерации используется для обеспечения теплового баланса в системе.

Образующийся при крекинге нефтяного сырья кокс принято подразделять на четыре типа:

- «каталитический» кокс, который образуется на кислотных катализаторах;
- «дегидрогенизационный» кокс, образующийся в результате реакций дегидрирования на металлах, осадившихся из сырья;
- «хемосорбционный» кокс, получающийся в результате необратимой хемосорбции высококипящих полициклических аренов и смолисто асфальтеновых компонентов сырья (т. е. связанный непосредственно с коксуемостью сырья);
- «десорбируемый» кокс, остающийся в порах катализатора в результате неполной десорбции в отпарных зонах реакционных аппаратов.

Образование «каталитического» кокса связано с реакциями циклизации олефинов, конденсации, алкилирования и H-переноса.

Полициклические арены, олефины и полиолефины более коксогенны, чем парафины и нафтены.

Интенсивность образования «дегидрогенизационного» кокса определяется содержанием и типом отлагающегося из сырья на катализаторе металла. Наибольший выход этого типа кокса обеспечивают кобальт, никель, медь и в меньшей степени ванадий, молибден, хром и железо.

Интенсивность образования кокса, помимо свойств катализатора и химического состава сырья, определяется также кинетическими параметрами технологического процесса.

1.4 Новые подходы в усовершенствовании процесса каталитического крекинга тяжелых нефтяных фракций

В работах [51]–[53] изложены принципы новых технологических процессов переработки мазута и жидкого битума при их озонлизе и радиоллизе. Большая глубина превращения озонированного мазута обусловлена появлением в системе, помимо углеводородных радикалов, пероксидных радикалов, образовавшихся вследствие распада продуктов озонлиза компонентов мазута.

Пероксидные радикалы активно влияют на развитие радикально-цепных реакций. Распад продуктов озонирования под действием температуры повышает общую концентрацию активных, коротко живущих радикалов, способных продолжать развитие цепей крекинга.

Под действием термолизированных продуктов озонлиза компонентов мазута возрастают также скорости вторичных реакций поликонденсации диеновых структур.

В отличие от термического крекинга тяжелых нефтяных фракций каталитический крекинг исследовался не для озонированного сырья, а в присутствии воздуха [54]–[56].

В работе [56] изучены процессы:

- крекинга вакуумного дистиллята на цеолиталюмосиликатном катализаторе,
- риформинг бензиновых фракций на модифицированном катализаторе

в присутствии кислорода воздуха при его концентрации в реакторе меньше нижнего предела взрываемости реакционной смеси.

Каталитический крекинг вакуумного дистиллята проводили на проточной лабораторной установке с неподвижным слоем микро сферического катализатора типа ДА–250 фирмы «Crase» при атмосферном давлении, температуре $500\pm 5^\circ\text{C}$, массовой скорости подачи сырья $20 \text{ г/см}^3\cdot\text{час}$ в инертной атмосфере и в присутствии воздуха, который подавали в количестве, обеспечивающем содержание кислорода в реакционной смеси не более 5% ма с. на сырье.

Присутствие кислорода способствует повышению выхода светлых фракций, однако приводит к росту выхода углеводородных газов (в наименьшей степени при содержании кислорода 1,3% мас.), а также содержанию кокса на катализаторе. Выход углеводородного газа возрастает только при введении в реакционную смесь 2,5% мас. кислорода.

Выход бензиновой фракции увеличивается с достижением максимума при содержании кислорода 2,5–4% мас. Бензиновая фракция, полученная в присутствии кислорода, имеет более высокое (на 1,5–2,3ед.) октановое число, чем эта же фракция, полученная в отсутствие кислорода. Это может быть объяснено наличием в ней кислородсодержащих углеводородных соединений, что подтверждается ИК-спектрами. Выход легкого газойля возрастает в среднем на 2,4% мас. Суммарный выход светлых фракций в присутствии кислорода увеличивается на 5,2% мас.

При окислительном каталитическом крекинге бензиновой и керосиновой фракций, основными факторами влияющими на показатели процесса, являются температура и коэффициент избытка воздуха [54].

На основании полученных результатов был сделан вывод [54] о целесообразности исследований окислительного каталитического крекинга более тяжелых видов сырья, прежде всего вакуумного газойля. Установлено [55], что при его крекинге в интервале температур 500–550°C с ростом коэффициента избытка воздуха от 3 до 4% с дальнейшей стабилизацией его величины в диапазоне 4–6% выход жидких продуктов повышается. Увеличение подачи воздуха в реактор способствует также росту выхода бензиновой фракции. Это свидетельствует о том, что глубина переработки сырья возрастает не только с увеличением температуры, но и избытка воздуха. Полученные результаты позволяют сделать вывод о целесообразности переработки тяжелых нефтяных фракций окислительным крекингом.

В отличие от вышерассмотренных работ [54]–[56], в которых использовались катализаторы на основе синтетических цеолитов, в [57]–[65] окислительный каталитический крекинг вакуумных дистиллятов жетыбайской и каражанбасской нефтей проводился на композитном катализаторе из природных цеолита и глины.

Его 0,2%-ная суспензия в вакуумном газойле непрерывно подавалась в проточную установку. Особенностью данного процесса является ликвидация стадий: десорбции углеводородов с поверхности катализатора (отпарка катализатора), регенерации катализатора из-за его одноразового использования а процессе вследствие дешевизны и доступности композитов из природных компонентов.

Установлено, что в ходе окислительного каталитического крекинга увеличивается глубина деструкции высокомолекулярных углеводородов, вследствие чего происходит значительное газообразование, а суммарный выход светлых продуктов составляет 50–55% мас. по сравнению с 36–40% мас. при крекинге в инертной атмосфере.

Наличие воздуха в реакционной смеси изменяет маршрут реакций, протекающих в ходе крекинга. В отличие от инертной атмосферы, где

преобладающей являлась реакция изомеризации n-алканов (57% изоалканов) при окислительной деструкции вакуумного газойля усиливается процесс дегидрирования входящих в его состав парафинов до олефиновых углеводородов.

При сопоставлении технологических характеристик окислительного крекинга тяжелых нефтяных фракций на композитах из природных компонентов [57]–[65] с известными промышленными процессами каталитического крекинга нефтяных остатков [4],[11],[16] становится очевидным преимущество нового способа .

Вывод

Наиболее перспективным методом получения светлых углеводородных фракций является проведение каталитического крекинга нефтяных остатков в окислительной среде, Создание новых каталитических систем этого процесса на основе композитов из природного сырья – наиболее перспективный путь повышения экономической эффективности разрабатываемой технологии.

2 Методика эксперимента

2.1 Методика анализа катализаторов

Химический состав активированного цеолита и глины, а также цеолитсодержащих композитов определялся рентгеноспектральным флуоресцентным методом [66]. Методика заключается в возбуждении рентгеновской флуоресценции элементов, входящих в состав анализируемого образца, смешанным первичным излучением, источником которого служит рентгеновская трубка с серебряным анодом. Изменение интенсивности флуоресцентных K_{α} – линий определяемых соединений производилось с помощью анализатора рентгеновской флуоресценции А РФ–6, укомплектованного рентгеновской трубкой с серебряным анодом.

Концентрация лантана в катализаторах измерялась на спектрографе ДФС–13 по градуировочным графикам, построенным по эталонному образцу [67]. Нижний предел количественного определения лантана этим методом составляет 10^{-3} – $10^{-2}\%$.

Фазовый состав цеолитсодержащих композитов определялся рентгеноспектральным методом [68]. Методика заключается в измерении интенсивности отраженных рентгеновских лучей дифрагирующих на кристаллах исследуемого образца. Источником рентгеновских лучей служила рентгеновская трубка с медным анодом, при напряжении 35 кV, токе трубки – 20 мА.

Измерение производилось на рентгеновском дифрактометре ДРОН–4, оснащенном управляющей микро ЭВМ "Искра–330". Относительная ошибка измерений составляла 10%.

Интерпретация дифрактограмм проводилась с использованием картотеки "ASTM Powder Diffraction File" и дифрактограмм чистых от примесей соединений, входящих в состав анализируемых образцов. Для

основных компонентов, если это необходимо, производился расчет их концентраций в образцах.

Примеси, идентификация которых затруднена из-за их малых содержаний и наличия только 1–2 дифракционных рефлексов или плохой окристаллизованности, указывались в полученных результатах как возможные предполагаемые соединения.

По полученным дифрактограммам образцов и результатам расчета межплоскостных расстояний проводилась идентификация минеральных фаз, содержащихся в анализируемой пробе. Расчет параметров кристаллической ячейки производился при появлении не менее четырех дифракционных рефлексов, по одному–двум рефлексам рассчитывался только один параметр [69].

Величина удельной поверхности катализаторов определялась методом тепловой десорбции, который позволяет выполнять измерения поверхности в диапазоне 0,1–500 м²/г [70]. Опыты проводились на приборе ГХ–1 сравнительным методом, основанном на сравнении количества азота, адсорбированного в одинаковых условиях образцами с известной (стандарт) и измеряемой поверхностью. В качестве рабочей использовалась газовая смесь, содержащая 6% азота в гелии. Адсорбция азота проводилась при температуре жидкого азота (-196°С). Расчет удельной поверхности производился по формуле:

$$S_x = \frac{Q_l \cdot M_{ст} \cdot S_{ст}}{M_x \cdot Q_{ст}}, \quad (36)$$

где S_x , $S_{ст}$ – удельная поверхность неизвестного и стандартного образцов, м²/г;

M_x , $M_{ст}$ – масса навесок образцов, г;

Q_x , $Q_{ст}$ – площади десорбционных пиков, условные единицы.

Ошибка опытов не превышала 10% [71]–[72].

ИК-спектральный анализ катализаторов проводился на приборе Specord IR-75 фирмы "Karl Zeiss". Порошки катализаторов запрессовывались с KBr (100 мг KBr и 1 мг пробы). Погрешность определения волновых чисел в диапазоне 2000 и 400 см^{-1} – составляла $\pm 2 \text{ см}^{-1}$, а 4000 и 2000 см^{-1} - $\pm 3 \text{ см}^{-1}$ [73].

Кислотные центры поверхности катализаторов определялись ИК-спектральным методом по адсорбции аммиака и оксида углерода (II). Перед анализом катализатор прессовался в таблетку (навеска ~50-60 мг), которая с помощью специального держателя помещалась в кювету-реактор. Катализатор вакуумировался при 10^{-3} и 10^{-5} мм. рт. ст. в течение часа при комнатной температуре. Затем в кювете-реакторе происходила адсорбция газов на поверхности катализаторов, которая осуществлялась в течение 20 мин. Адсорбцию проводили при 25 и 200°С. ИК-спектры образцов снимались до и после адсорбции газов, а также после их десорбции при двух исследованных температурах. Погрешность определения волновых чисел в диапазоне 2000 и 400 см^{-1} – составляла $\pm 2 \text{ см}^{-1}$, а 4000 и 2000 см^{-1} - $\pm 3 \text{ см}^{-1}$ [74].

Термический анализ катализаторов проводился на дериватографе Q-1500Д производства фирмы "MOM" (Венгрия). Данный метод позволяет определять вещественный состав образцов и изучать термохимические особенности содержащихся в них соединений. Диапазон изменения температуры в ходе опытов составлял от 20 до 1000°С при скорости нагрева 10 °/мин. Съемка выполнялась в строго однозначных условиях нагрева образцов с использованием в качестве эталонного вещества прокаленной Al_2O_3 , а в качестве термодатчиков - платино-родиевых термопар.

В результате анализа были получены: дифференциальные термоаналитические (ДТА), дифференциальные термогравиметрические (ДТГ), термогравиметрические (ТГ) и температурные (Т) кривые, чувствительность которых составляла: для ТГ=200 мг=500 μV , для

ДТА =250μV, для ДTG=500 μV. На основании полученных кривых были сделаны заключения относительно состава многокомпонентных систем и проведены количественные оценки сложных комплексных соединений с помощью специальных методик [75]–[77]. Кроме того, с помощью термического анализа определена кинетика термического разложения исследуемых образцов и энергетические параметры входящих в их состав конкретных минеральных комплексов. Ошибка опытов не превышала 10%.

2.2 Методика определения состава мазутов

Фракционный состав мазутов определен на основании перегонки при атмосферном [78] и пониженном давлениях [80]. Отбирались фракции:

- бензиновая я: н.к.–185⁰С;
- легкого газойля: 185–350⁰С;
- вакуумного газойля: 350–500⁰С;
- тяжелого остатка : свыше 500⁰С.

Содержание каждой фракции определялось гравиметрическим методом и выражалось в процентах массовых. Ошибка определения не превышала 0,5%.

Содержание серы в мазуте определялось методом высоко температурного окисления проб [81] с последующим кислотнo-основным титрованием образующейся сернистой кислоты [82]–[83].

В исходном мазуте, а также в бензиновых и керосино-газойлевых фракциях, полученных в результате крекинга, наличие кислород- и серосодержащих соединений определялось ИК–спектральным методом, который, кроме того дает возможность установить качественный состав углеводородов в анализируемых пробах [74].

2.3 Методика проведения каталитического крекинга

На рисунке 1 представлена схема проточной установки каталитического крекинга. Перед началом опытов реактор 2 продувался

инертным газом и нагревался до температуры опыта (470–485 С). Затем из термостатированного проградуированного сосуда 1 суспензия катализатора в крекируемом сырье с заданной скоростью подавалась в реактор 2. Для предотвращения осаждения порошка катализатора суспензия непрерывно перемешивалась током инертного газа. Кроме того, для уменьшения разницы температур исходного сырья и реактора, сосуд 1 термостатировался при 97°С.

Дозирование скорости подачи суспензии производилось с помощью крана 3 и выражалось в виде объемной скорости:

$$\omega = \frac{V_{\text{подачи}}}{V_{\text{реактора}}}, \quad (37)$$

где ω - объемная скорость, час⁻¹

$V_{\text{подачи}}$ - скорость подачи суспензии в реактор, л/час

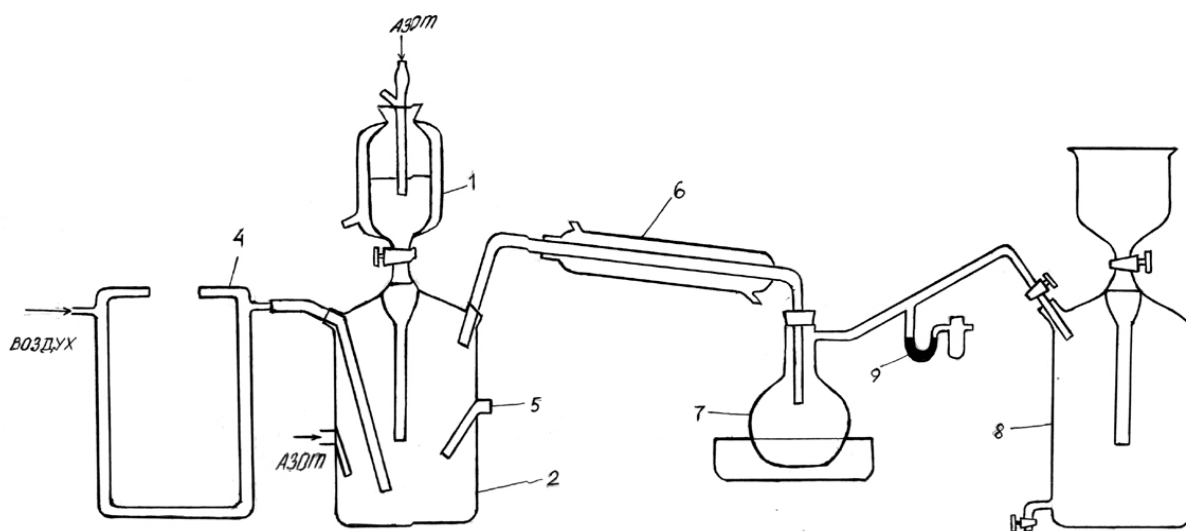
$V_{\text{реактора}}$ - объем реактора, л.

При проведении окислительного крекинга в реактор 2 одновременно с подачей суспензии поступал воздух, скорость продувки которого регистрировалась проградуированным реометром 4, регулировалась с помощью нагнетающего насоса и выражалась в виде объемной скорости аналогично вышеописанному.

Проточный реактор 2 термостатировался изолированной электрической обмоткой. Пропускаемый через нее электрический ток и, соответственно, степень нагрева реактора регулировалась ЛАТРОм. Температура реакционной смеси регистрировалась с помощью помещенной в карман 5 термопары.

Пары, выходящие из реактора 2, конденсировались в холодильнике 6, жидкие продукты крекинга собирались в охлаждаемой льдом колбе Вюрца 7, а газообразные – в газометре 8. Равновесность скоростей процессов выделения в ходе крекинга газообразных углеводородов и их поступления в газометр 8 определялась с помощью ртутного манометра 9.

После окончания опыта рассчитывался выход газовой, жидкой фракции и кокса (мас.%). Масса газообразных продуктов устанавливалась по плотности газа с помощью пикнометра, а жидкой фракции – взвешиванием колбы Вюрца на аналитических весах до и после опыта. Затем жидкая фракция подвергалась разгонке [56], по результатам которой определялось содержание в продуктах крекинга бензина, легкого газойля и тяжелого остатка. Коксообразование рассчитывалось на основании результатов взвешивания реактора до и после проведения процесса каталитического крекинга. Ошибка опытов рассчитывалась согласно [84]–[85] и не превышала 1%.



1 - термоста тируемый сосуд для суспензии катализа тора в крекируемом сырье; 2 - реактор; 3 - кра н для регулирова ния подачи суспензии в реактор; 4 - реометр для регистраии пода чи воздуха в реактор; 5 - карма н для термопа ры; 6 - холодильник; 7 - приемник для жидких продукто в крекинга ; 8 - газометр для сбора газообразных продукто в крекинга ; 9 - ртутный манометр.

Рисунок 5 – Схема установки окислительного каталитического крекинга

2.4 Методика анализа продуктов крекинга

Анализ газообразных продуктов крекинга проводился на газовом хроматографе с пламенно-ионизированным детекторе на колонке:

- для углеводородных газов – длиной 2 м и внутреннем диаметре 2 мм, заполненной сорбентом поралак с размерами частиц 8,2–8,3 мм;
- неуглеводородные газы анализировались с помощью насадочной колонки длиной 1 м. с цеолитом Na X с размером частиц 0,25–0,5 мм.

Газ-носитель аргон подавался со скоростью 3 мл/мин. Программированная развертка температуры производилась для углеводородного газа в интервале 25–165 °С с выдержкой при 25 °С в течении 7 минут; а для неуглеводородного – 40–100 °С, со скоростью 8 °/мин.

Определение углеводородного состава бензиновых фракций проводилось газохроматографическим методом на хроматографе ЦВЕТ–530 с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке из нержавеющей стали длиной 50 м и внутренним диаметром 0,2 мм, заполненной 7% сквалана. Газ-носитель – аргон подавался со скоростью 1,0–1,3 мл/мин, делитель потока 1:20. Программированная развертка температуры производилась в интервале 40–110 °С со скоростью 2 °/мин.

Обработка результатов анализа бензиновых фракций проводилась по специальной компьютерной программе, использующей библиотеку 370 индексов удерживания Ковача для углеводородов каталитического крекинга нефтяных фракций [86].

Анализ легких газойлей проводился на хроматографе Хром – 5 с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке длиной 60 м и диаметром 0,32 мм с 3% неподвижной фазы – Е–301. Газ-носитель – аргон, скорость подачи – 1,5–2,0 мл/мин.

Температура изменялась в диапазоне 60–270 °С со скоростью 6 °/мин. Идентификация углеводородов проводилась сравнением их времен

удерживания с временами удерживания эталонных веществ [87]. Ошибка опытов не превышала 2-3 %.

Индивидуальный углеводородный состав керосино-газойлевых фракций определялся с помощью хроматомасс-спектрометра HP 5890/5972. Использовалась капиллярная колонка SPB-5 (Supelco) длиной 30 см, с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной покрытия фильтра 0,25 мкм. В качестве газа-носителя использовался гелий с линейным потоком 1мл/мин. Температура испарителя 280°C. Температура колонки программировалась следующим образом: начальная температура 30°C (4 мин.), подъем температуры до 180°C со скоростью 10 °/мин., затем до 280°C со скоростью 15°C/мин. Конечное время при 280°C - 5 мин. Детектор использовали в SCA N-mode [88]. Ошибка опыта не превышала 1-2%.

Вывод

На основании лабораторных практических работ разработана принципиальная технологическая схема, приложение А.

3 Экспериментальная часть

3.1 Закономерности процесса крекинга мазута марки М-100

3.1.1 Фракционный и углеводородный состав мазута М-100

Для определения влияния добавок воздуха на:

- маршрут реакций крекинга тяжелых нефтяных остатков,
 - механизм активации молекул входящих в их состав углеводородов
- с помощью широкого круга физико–химических методов были исследованы закономерности крекинга мазута М–100 при различных условиях проведения процесса.

В таблице 1 и на рисунке 6 представлены характеристики исследуемого мазута .

Таблица 1– Фракционный состав и содержание серы в мазуте М–100

Фракционный состав углеводородов фракции		Содержание, мас.% серы
Исходный мазут	100,0	0,7
Бензин	0,3	-
Легкий газойль	41,1	0,4
Вакуумный газойль	18,4	1,3
Тяжелый остаток	39,3	0,7
Потери	0,9	-

Мазут М–100 относится к сернистыми и содержит остаточные фракции светлых нефтепродуктов, преимущественно легкий газойль (фракцию 185–350 °С) .

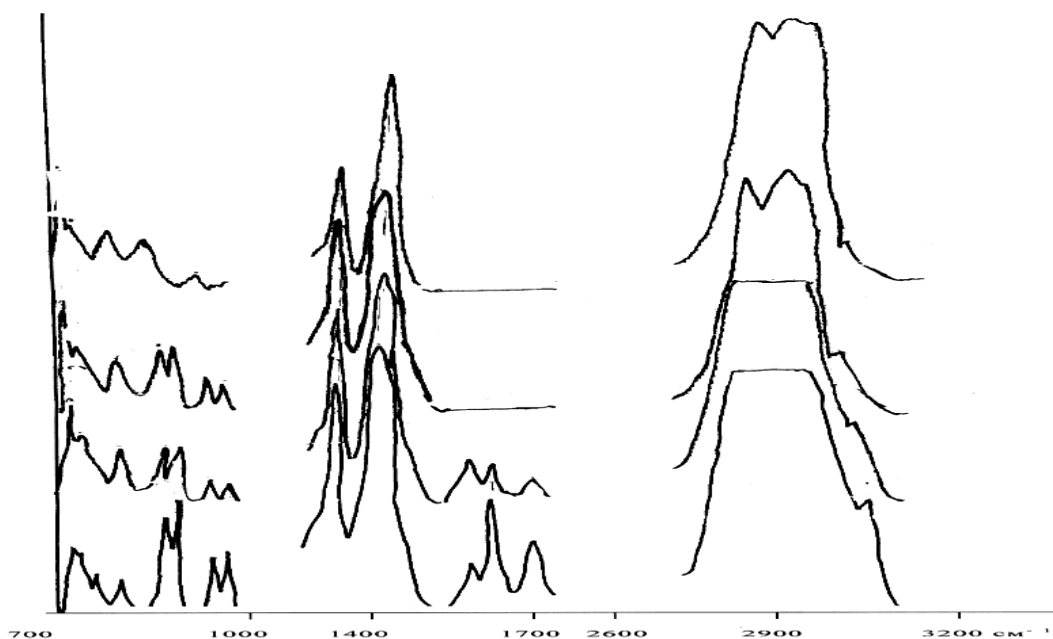
По данным ИК–спектрального анализа фракций мазута М–100 на рисунке 6 в их состав, наряду с алканами нормального строения, входит значительное количество олефиновых и ароматических углеводородов.

О наличии олефинов свидетельствуют сильные полосы поглощения (п.п.) при 3080–3050 см–1 в спектрах бензина и двух фракций (185–340 °С и

340–350°С) легкого газойля, а также полоса средней интенсивности для тяжелого остатка.

Ароматические углеводороды также концентрируются в легких фракциях, т.к. интенсивность п.п. при 1700 1640 и 1600–1580 см⁻¹ уменьшается при переходе от бензина к легкому газойлю (185–340°С), а в спектрах для фракции 340–350°С и тяжелого остатка п.п. при 3150, 1700 и 1620 см⁻¹ нет.

Однако основную массу во всех фракциях составляют алифатические углеводороды с характерными для деформационных колебаний этих молекул п.п. при 1480–1380 и 980–700см⁻¹.



Обозначения кривых: исходный мазут (1); бензин (2); легкий газойль (3); тяжелый остаток (4).

Рисунок 6 - ИК-спектры мазута М-100 и его фракций

3.1.2 Влияние состава катализаторов на процесс крекинга мазута М-100 на композитах из тайжузгенского цеолита и нарынкольской глины

В таблице 1 приведены результаты, полученные при крекинге мазута М-100 на тайжузгенском цеолите, нарынкольской глине и их композитах в инертной среде и в присутствии в реакторе добавок воздуха.

Таблица 2 – Крекинг мазута М-100 в 0,2%-ных суспензиях цеолитсодержащих композитов ($\omega_{\text{сусп.}}=1,0 \text{ ч}^{-1}$, $T=470^\circ\text{C}$)

Содержание цеолита в композите, мас.%	Выход продуктов крекинга, мас.%							Итого
	газ	бензин	легкий газойль 185-340°C	легкий газойль 340-350°C	общее количество легкого газойля	тяжелый остаток	пери	
В инертной атмосфере								
0	2,0	1,7	14,8	11,4	26,2	71,0	0	100,9
5	1,6	1,8	30,4	19,6	50,0	46,8	0	100,2
10	1,1	1,2	37,8	16,0	53,8	42,8	1,1	100,0
14	1,4	0,9	51,6	19,8	71,4	27,1	0	100,8
20	0,9	0,8	32,3	11,1	43,4	55,2	0	100,3
50	1,3	0,9	28,7	8,8	37,5	59,9	0,4	100,0
80	0,9	0,9	25,2	5,3	30,5	67,6	0,1	100,0
100	0,8	0,8	20,3	3,1	23,4	73,9	1,1	100,0
При подаче воздуха ($\omega=0,15 \text{ ч}^{-1}$)								
0	2,8	2,0	21,7	12,2	33,9	62,2	0	100,9
5	1,9	1,2	32,6	16,2	48,8	48,4	0	100,3
10	0,9	0,9	47,6	13,3	60,9	37,5	0	100,2
13	1,2	1,1	48,4	28,8	77,2	20,3	0,2	100,0
14	0,8	1,1	52,5	33,2	85,7	11,9	0,5	100,0
15	1,1	1,1	46,2	21,6	67,8	29,9	0,1	100,0
20	1,3	1,3	37,9	16,2	54,1	42,7	0,6	100,0
50	1,3	1,1	33,7	9,9	43,6	53,5	0,5	100,0
80	1,4	1,0	28,6	7,9	36,5	60,8	0,3	100,0
100	1,1	0,9	26,1	5,9	32,0	65,6	0,4	100,0

Оптимальным по выходу легкого газойля при крекинге как в инертной среде, так и в присутствии микроколичеств воздуха является композит, содержащий 14 мас.% активированного тайжузгенского цеолита.

Для выяснения влияния соотношения компонентов в катализаторах на их активность были определены химический (таблица 3) и фазовый

(таблица 4) составы исходных тайжузгенского цеолита, нарынкольской глины и их композитов, сняты дериватограммы (таблица 5) и ИК–спектры всех исследованных образцов.

Таблица 3 – Химический состав катализаторов по данным рентгено спектрального флуоресцентного анализа

Химический состав	Нарынкольская глина	14%-ный цеолитсодержащий композит	20%-ный цеолитсодержащий композит	Активированный тайжузгенский цеолит
SiO ₂	37,95	39,98	47,28	68,02
Ca O	20,45	19,79	15,14	1,94
Al ₂ O ₃	8,49	9,97	11,51	14,28
MgO	6,10	6,27	4,61	1,41
Fe ₂ O ₃	4,07	3,77	4,01	1,76
K ₂ O	1,91	2,29	3,16	4,47
Na ₂ O	1,10	<0,50	0,55	1,08
TiO ₂	0,44	0,23	0,45	0,29
P ₂ O ₅	0,11	0,13	0,11	0,03
MnO	0,09	0,15	0,11	0,06
потери при прокаливании	19,47	17,43	13,52	7,04
La	0	0,20	0,20	0,24
итого	100,45	100,21	100,65	100,62

Как видно из таблицы 3, соотношение SiO₂/Al₂O₃ в тайжузгенском цеолите равно ≈5, а в 14% и 20%-ных композитах ≈4.

В целом соотношение оксидов в катализаторах изменяется пропорционально их концентрации в исходных компонентах и доле этих компонентов в исследованных композитах. Результаты анализов образцов (таблицы 3-5) хорошо совпадают между собой по основным соединениям, содержащимся в природных компонентах и композитных катализаторах.

Таблица 4 – Фазовый состав катализаторов (I – прокаленный, II – непрокаленный) по данным рентгеновской дифрактометрии и величины их удельных поверхностей

Фазовый состав	Нарынкольская глина		10%-ный композит		14%-ный композит		20%-ный композит		Тайжузгенский цеолит	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
SiO ₂ кварц	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1

Продолжение таблицы 4

Фазовый состав	Нарынок льская глина		10%-ный компо зит		14%-ный компо зит		20%-ный компо зит		Тайжугенский цеолит	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
(K,Na) ₂ [Si ₃ AlO ₈] полевой шпат	2	2	3	2	3	3	3	1	2	2
CaCO ₃ кальцит	3	0	2	0	2	2	2	3	0	0
CaSO ₄ ангидрит	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0
CaSO ₄ ·2H ₂ O гипс	4	0	5	8	8	0	5	0	0	0
CaMg(CO ₃) ₂ доломит	5	0	6	4	4	0	6	0	0	0
K[AlSi ₃ O ₈] калиевый полевой шпат	8	4	7	3	5	5	7	4	3	3
Al ₄ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₈ смешано-слоистый глинистый минерал	7	0	8	5	7	0	8	5	0	0
[Na, Ca] _{0,33} (Al, Mg) ₂ · Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·nH ₂ O смектит	6	0	4	4	6	4	4	7	0	0
KAl ₂ (OH) ₂ [AlSi ₃ O ₁₀] слюда	9	5	9	6	9	6	9	6	4	0
(Mg, Fe, Al) ₅ (Al, Si) ₄ · O ₁₀ (OH) ₈ хлорит	10	0	10	7	10	7	10	8	0	0
параметры ячейки цеолита	отсутств.	отсутств.	b ₀ =18,06Å	отсутств.	b ₀ =17,96Å	отсутств.	b ₀ =18,06Å	отсутств.	A ₀ =17,69 Å b ₀ =18,06Å c ₀ =7,46Å β=116,6	b ₀ =17,96Å
S _{уд.} , м ² /г	29,5	11,8	31,8	20,5	28,5	21,4	28,7	17,2	6,6	5,5

Примечание: Нумерация минералов приведена в порядке убывания их концентрации в анализируемых образцах

Кроме оксидов кремния и алюминия большую долю в составе нарынкольской глины и композитов занимает кальцит. Как видно из таблицы 3, потери при прокаливании увеличиваются симбатно концентрации в них оксида кальция.

Для глины эти потери происходят в первую очередь за счет разложения кальцита, гипса, доломита и в меньшей степени – смектита, смешанно-слоистого глинистого минерала и хлорита (таблица 4). При этом величина удельной поверхности глины уменьшается в 2,5 раза.

Для 10%-ного цеолитсодержащего композита полное разложение кальцита сопровождается ростом содержания в прокаленном катализаторе шпатов и доломита. Уменьшение количества разлагающихся при прокаливании композита минералов влияет на изменение величины его удельной поверхности. По сравнению с глиной при прокаливании 10%-ного композита она уменьшается значительно меньше.

Следует отметить, что для 14%-ного цеолита содержание фазы кальцита после прокаливании не изменяется, а для 20%-ного композита – немного уменьшается. Потери в ходе прокаливании этих катализаторов обусловлены разложением доломита и гипса, а для 14%-ного, кроме того, – смешанослойного глинистого минерала.

В отличие от вышерассмотренных образцов активированный цеолит после термической обработки практически не изменяет своего минерального состава, в результате чего его удельная поверхность остается почти такой же. Однако структура его кристаллической решетки нарушается, в то время как для композитных катализаторов после термической обработки она полностью исчезает.

По данным термографического анализа в состав 14%-ного цеолитсодержащего композита входит фаза сколецита (28%), имеющего кристаллическую цеолитную структуру (таблица 5).

Таблица 5 – Минеральный состав и термоаналитические параметры катализаторов по данным термографического анализа

Соста в катализа торов	Содержание минералов в катализатора х, %				
	нарынкольска я глина	10%-ный цеолит	14%-ный цеолит	20%-ный цеолит	тайжузгенски й цеолит
Ква рц SiO ₂	α-SiO ₂ ↔ β-SiO ₂ при 540°C.	α-SiO ₂ ↔ β-SiO ₂ при 545°C.	α-SiO ₂ ↔ β-SiO ₂ при 540°C.	α-SiO ₂ ↔ β-SiO ₂ при 540°C.	α-SiO ₂ ↔ β-SiO ₂ при 540°C.
Кальцит Ca CO ₃	7,6 При 710-760°C выделяется 3,33% CO ₂ .	10,3 При 710-770°C выделяется 4,52% CO ₂ .	11,4 При 640-870 °C выделяется 5,0% CO ₂ .	9,2 При 710-770°C выделяется 4,05% CO ₂ .	отсутств.

Продолжение таблицы 5

Соста в катализа торов	Содержание минералов в катализатора х, %				
	нарынкольска я глина	10%-ный цеолит	14%-ный цеолит	20%-ный цеолит	тайжугзенски й цеолит
Кмектит [Na, Ca] _{0,33} (Al, Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·NH ₂ O	18,0 При 50-250°C потеря 0,95%, при 250-535°C потеря 2,38%. Итого потеря 3,33% массы.	20,0 При 50-250°C потеря 1,43%, при 250-550°C потеря 2,4%. Итого потеря 3,83% массы.	Следы При 50-250°C потеря 5% , при 800-900°C. экзотермическая перестройка кристаллической структуры.	23,0 При 50-250°C потеря 1,9%, при 250-550°C потеря 2,4%. Итого потеря 4,3% веса .	отсутств.
Гипс CaSO ₄ ·2H ₂ O	11,4 Дегидроксилирования при 60-105°C и 105-140°C с потерей 2,38% веса .	6,8 Дегидроксилирования при 90-120°C, и 120-140°C с потерей 1,43% веса .	4,5 Дегидроксилирования при 105-110°C и 120-140°C.	6,8 Дегидроксилирования при 95-120°C и 120-145°C с потерей 1,43% веса .	отсутств.
Доломит CaMg(CO ₃) ₂	20,9 Диссоциация с выделением CO ₂ при 535-645°C и 645-710°C с потерей 10% веса .	16,5 Диссоциация с выделением CO ₂ при 530-645°C и 645-710°C с потерей 8,1% веса .	13,9 Диссоциация с выделением CO ₂ при 570-640°C и 640-870°C с потерей 6,66% веса .	13,9 Диссоциация с выделением CO ₂ при 535-645°C и 645-710°C с потерей 6,66% веса .	отсутств.
Сколецит (цеолит) Ca [Si ₃ Al ₂ O ₁₀].3H ₂ O	отсутств.	отсутств.	28% Дегидроксилирования ние с последовательным выделением 3H ₂ O .	отсутств.	следы По кинетическим данным идентифицирована фаза сколецита .

Наличие фазы цеолита (сколецита) является отличительной особенностью 14%-ного цеолитсодержащего композита, что обуславливает его максимальную активность в реакции крекинга (таблица 2). В других исследованных образцах и даже в исходном цеолите эта фаза не обнаруживается.

Формирование цеолитной структуры происходит, по-видимому, за счет оптимального соотношения в 14%-ном цеолитсодержащем композите взаимодействующих между собой на стадии термической обработки фаз кальцита, смешанно-слоистого глинистого минерала и гипса с образованием сколецита.

Подтверждением этого является сохранение фазы кальцита в составе прокаленного 14%-ного цеолитсодержащего катализатора, в то время как для других образцов она исчезает, а в 20%-ном цеолитсодержащем катализаторе уменьшается (таблица 3).

Таким образом, различие химического состава катализаторов с разным соотношением исходных компонентов является причиной образования разных минеральных и фазовых структур в результате термической обработки.

Это различие влияет на кислотные свойства непрокаленных и прокаленных образцов.

Для 10%-ного цеолитсодержащего непрокаленного композита данные ИК-спектрометрического исследования свидетельствуют о наличии льюисовских центров, обладающих слабой кислотностью. На это указывает появление п.п. в области $2090\text{--}2140\text{ см}^{-1}$ после адсорбции на катализаторе оксида углерода. Они соответствуют характеристическим полосам поглощения (п.п.) комплексов CO с льюисовскими кислотными центрами и полностью исчезают после вакуумирования образца.

Аммиак более прочно адсорбируется на кислотных центрах 10%-ного цеолитсодержащего композита, т. к. в результате адсорбции аммиака и последующего вакуумирования катализатора при 25°C и 200°C в спектрах сохраняются слабые п.п. в области $1300\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, характерные для валентных колебаний молекул аммиака.

Прокаливание исследуемого катализатора не изменяет вид полученных ИК-спектров.

В спектрах непрокаленного образца 14%-ного цеолитсодержащего катализатора, помещенного между пластинками KBr, присутствуют п.п. в области 3600 и 3200 см^{-1} обусловленные валентными колебаниями OH-групп, а в области 1120–860 см^{-1} – структур TO_4 цеолитного каркаса.

Как показано в [48] для CaY и в [89] для 0,57La 0,14CaNa Y полоса поглощения при 3600 см^{-1} вызвана валентными колебаниями OH-групп, образующихся в результате диссоциации воды на катионе Ca^{2+} . Эта полоса не изменяется в присутствии пиридина или аммиака [48], что указывает на отсутствие кислотных свойств у группы, которой она соответствует. Литературные данные подтверждаются результатами ИК-спектрального анализа: после адсорбции аммиака при 25°C полоса в области 3600 см^{-1} сохраняется.

При изменении формы исследуемого образца – для таблетированного 14%-ного цеолитсодержащего композита – положение характеристических полос OH-групп в спектре несколько изменяется.

После адсорбции оксида углерода при 25°C п.п. OH-групп исчезают, но появляется средняя п.п. при 2160 см^{-1} и слабая при 2100 см^{-1} , которые соответствуют комплексам CO с льюисовскими кислотными центрами. Одновременно уменьшается интенсивность полос валентных колебаний молекул аммиака (1610 см^{-1}) и полос поглощения, характеризующих структуру TO_4 цеолитного каркаса.

После десорбции при 25°C комплексы адсорбированного на кислотных центрах CO разрушаются, но резко усиливается интенсивность полос, валентных колебаний молекул аммиака (1780 и 1280 см^{-1}).

При повышении температуры до 200°C адсорбция CO уменьшается, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности п.п. при 2150 см^{-1} . Следует отметить, что после десорбции CO при 200°C в спектре появляется п.п. при 3540 см^{-1} . В работе [48] установлено, что для CaY формы цеолита эта полоса характеризует кислоту Бренстеда и соответствует структурным OH-

группам с кислородом O-3, O-2 и O-4, которые вступают в содалитовую ячейку. Эти центры слабо взаимодействуют с основаниями при низкой температуре и сильно при высокой температуре.

Эти данные подтверждаются результатами по адсорбции аммиака на исследованном катализаторе. На ИК-спектре, снятом после адсорбции аммиака при комнатной температуре, сохраняется сильная п.п., при 3600 см^{-1} , которая отсутствует в спектре после высокотемпературной адсорбции аммиака.

Следует отметить, что адсорбция при 25°C и 200°C как CO, так и аммиака не приводит к образованию на поверхности катализатора прочно связанных соединений, т.к. после десорбции при соответствующих температурах п.п., характерные для колебаний комплексов CO (2100 и 2160 см^{-1}) и аммиака ($1780\text{--}1400\text{ см}^{-1}$), связанных с кислотными центрами катализатора, в спектрах отсутствуют.

Вышеприведенные данные свидетельствуют о том, что непрокаленный 14%-ный композит не обладает сильными кислотными центрами.

После прокаливания этого образца в спектрах сохраняются только слабые п.п. обусловленные валентными колебаниями OH-групп. Следовательно в результате прокаливания происходит дегидроксилирование и десорбция из композитного катализатора входящих в его структуру молекул воды и аммиака.

Адсорбция CO происходит на прокаленном катализаторе сильнее по сравнению с непрокаленным. Об этом свидетельствует увеличение интенсивности п.п. после прокаливания катализатора. при $2140\text{--}2060\text{ см}^{-1}$, характерных для комплексов CO с люисовскими кислотными центрами. Кроме того, после термической обработки значительно усиливается энергия связи с кислотными центрами катализатора адсорбированного аммиака, т.к. после его десорбции при 25°C в спектре сохраняются линии, характерные для валентных колебаний молекул аммиака ($1680\text{--}1480\text{ см}^{-1}$).

Таким образом, в результате прокаливания данного катализатора образуются как льюисовские, так и бренstedовские кислотные центры, имеющие более высокую кислотность по сравнению с непрокаленным катализатором.

ИК–спектры непрокаленного и прокаленного 20%-ного цеолитсодержащего катализатора указывают на уменьшение кислотности его центров по сравнению с катализатором, в состав которого входит 14 мас.% активированного тайжузгенского цеолита .

На основании полученных данных (таблицы 2–4) можно сделать вывод о том, что на стадии прокаливания 14%-ного цеолитсодержащего композита происходит дегидроксилирование, формирование цеолитного каркаса и образование более сильных кислотных центров, что обуславливает его высокую крекирующую активность по сравнению с композитами других составов.

Так как мазут М–100 содержит 41,1% масс. остаточного легкого газойля (таблица 1) было исследовано влияние соотношения компонентов в катализаторах на закономерности крекинга содержащегося в исходном мазуте тяжелого остатка . Для этого мазут подвергался перегонке с отбором фракции, кипящей выше 350°С, которая крекировалась на исходных нарынкольской глине, активированном тайжузгенском цеолите и их композитах в инертной и окислительной средах (таблица 6).

Таблица 6 – Влияние состава композитов на выход продуктов каталитического крекинга тяжелого остатка мазута М-100 ($w_{\text{суп.}}=1,0$ час¹, 0,2мас.% катализатора в сырье, $T=470^{\circ}\text{C}$)

Содержание цеолита в композите, мас.%	Выход продуктов крекинга , мас.%							Итого
	газ	бен-зин	легкий газойль 185-340°С	легкий газойль 340-350°С	общее количество легкого газойля	тяже-лый остаток	по те ри	
В инертной атмосфере								
0	0,9	0,9	0,7	0	0,7	97,5	0	100,0
5	1,0	0,9	2,2	1,9	4,1	94,0	0	100,0
10	1,2	1,0	11,5	2,2	13,7	84,1	0	100,0
13	1,3	1,1	15,0	13,6	28,6	69,0	0	100,0

Продолжение таблицы 6

Содержание цеолита в композите, мас. %	Выход продуктов крекинга, мас. %							Итого
	газ	бен-зин	легкий газойль 185-340°C	легкий газойль 340-350°C	общее количество легкого газойля	тяжелый остаток	по те ри	
14	1,4	1,2	15,3	13,7	29,0	68,4	0	100,0
15	1,2	1,1	12,7	6,1	18,8	78,9	0	100,0
20	1,1	1,0	6,1	1,3	7,4	90,5	0	100,0
50	1,0	0,9	2,1	1,2	3,3	94,8	0	100,0
80	0,9	0,9	1,1	1,0	2,1	96,1	0	100,0
100	0,7	0,8	0,8	0	0,8	97,6	0	100,0
При подаче воздуха ($\omega = 0,15 \text{ ч а с}^{-1}$)								
0	1,0	1,1	1,8	0	1,8	96,1	0	100,0
5	1,2	1,1	2,0	3,1	5,1	92,6	0	100,0
10	1,3	1,1	16,9	4,1	21,0	76,6	0	100,0
13	2,6	1,2	17,8	15,7	33,5	62,7	0	100,0
14	2,8	1,3	21,9	20,2	42,1	53,8	0	100,0
15	2,5	1,3	15,6	8,5	24,1	72,1	0	100,0
20	1,4	1,2	7,3	3,2	10,5	86,9	0	100,0
50	1,3	1,2	3,1	3,0	6,1	91,4	0	100,0
80	1,3	1,1	1,8	1,0	2,8	94,8	0	100,0
100	1,1	1,0	1,2	0,9	2,1	95,8	0	100,0

Как и в случае крекинга исходного мазута М-100 максимальную активность в реакции расщепления высокомолекулярных углеводородов проявляет 14%-ный композит.

Для всех катализаторов, независимо от их состава, введение в реакционную зону добавок воздуха увеличивает выход светлых продуктов. Это свидетельствует об иницировании процесса крекинга содержащимся в воздухе кислородом. В работе [90] доказан механизм иницирования термокрекинга тяжелых нефтяных остатков кислородом воздуха за счет распада пероксидных радикалов, образующихся при окислении тяжелого углеводородного сырья, и накоплении в реакционной среде первичных радикалов.

3.1.3 Влияние параметров процесса на закономерности крекинга мазута М-100

На оптимальном 14%-ном цеолитсодержащем композитном катализаторе исследована зависимость выхода и углеводородного состава продуктов крекинга мазута М-100 от условий проведения процесса.

Для определения влияния добавок воздуха и катализатора крекинг осуществлялся в:

- инертной атмосфере в отсутствие катализатора (термический крекинг),
- при подаче в реактор воздуха (окислительный термический крекинг),
- инертной атмосфере в 0,2 мас.-%-ной суспензии мелкодисперсного композита (каталитический крекинг),
- при подаче в реактор суспензии катализатора в мазуте и одновременно воздуха (окислительный каталитический крекинг).

Результаты, полученные при крекинге мазута М-100 и его тяжелого остатка в вышеперечисленных условиях, представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Влияние катализатора и воздуха на выход продуктов крекинга мазута М-100 и его тяжелого остатка ($w_{\text{сусп.}}=1,0 \text{ час}^{-1}$, $T=470^\circ\text{C}$)

Концентрация катализатора, мас.%	$w_{\text{возд.}}$, час ⁻¹	Выход продуктов крекинга, мас.%							Итого
		газ	бензин	легкий газойль 185-340°C	легкий газойль 340-350°C	общее количество легкого газойля	тяжелый остаток	потери	
Мазут									
0	0	0,9	1,2	25,8	13,7	39,5	58,4	0	100,0
0	0,15	1,1	1,0	30,1	18,5	48,6	49,3	0	100,0
0,2	0	1,4	0,9	51,6	19,8	71,4	26,3	0	100,0
0,2	0,15	0,8	1,1	52,5	33,2	85,7	11,9	0,5	100,0
Тяжелый остаток									
0	0	0,6	0,8	0,8	1,2	2,0	96,6	0	100,0
0	0,15	1,1	1,0	4,1	3,7	7,8	90,1	0	100,0
0,2	0	1,4	1,2	15,3	13,7	29,0	68,4	0	100,0
0,2	0,15	2,8	1,3	21,9	20,2	42,1	53,8	0	100,0

Выход газообразных продуктов и бензина очень мал и не зависит от условий осуществления процесса, а также фракционного состава крекируемого сырья (исходный мазут или фракция, выкипающая выше 350°С). Следовательно, во всех случаях легкие продукты образуются в результате деструкции высокомолекулярных углеводородов тяжелого остатка.

При термическом крекинге его конверсия составляет лишь 3,4%. Введение в реакционную зону воздуха повышает ее до 9,9% за счет увеличения выхода легкого газойля.

При каталитическом крекинге образование легкого газойля по сравнению с окислительным термическим увеличивается на 21,2мас.%, а при окислительном каталитическом - еще дополнительно на 13,1мас.%.

В результате в оптимальных условиях конверсия тяжелого остатка мазута М-100 достигает 46,2%, а при крекинге исходного мазута выход среднестиллятной фракции составляет 85,7 мас.% (таблица 7) за счет содержания в мазуте 41,1 мас.% остаточного легкого газойля (таблица 1).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что на композите оптимального состава при окислительном крекинге происходит деструкция высокомолекулярных углеводородов, входящих в состав мазута М-100.

По результатам хроматографического анализа количественный состав газообразных продуктов термического и окислительного термического крекинга почти идентичен (таблица 8). Отличие состоит лишь в том, что в присутствии воздуха образуется несколько больше метана, а содержание пропилена и бутилена снижается по сравнению с термическим крекингом в инертной среде, т.е. при окислительном термическом крекинге увеличивается глубина деструкции газообразных углеводородов.

При каталитическом крекинге выход метана максимален, образующийся этан дегидрируется до этилена, о чем свидетельствует резкое увеличение в газах крекинга водорода, а углеводородов C₃-C₄

практически нет. Следовательно, на катализаторе протекают реакции глубокой деструкции газообразных углеводородов и их дегидрирования.

При окислительном каталитическом крекинге состав газа близок к показателями для окислительного термического.

Таблица 8 – Состав газообразных продуктов (%) крекинга мазута М-100 ($w_{\text{суп.}}=1,0 \text{ час}^{-1}$, $T=470^\circ\text{C}$)

Состав газа	Условия проведения крекинга			
	без катализатора, без воздуха	без катализатора, $w_{\text{возд.}}=0,15 \text{ час}^{-1}$	0,2мас.% 14%-ного цеолитсодержащего композита, без воздуха	0,2мас.% 14%-ного цеолитсодержащего композита, $w_{\text{возд.}}=0,15 \text{ час}^{-1}$
Водород	2,8	3,4	10,7	4,3
Метан	16,2	20,1	68,0	21,8
Этан	15,5	18,4	4,9	20,1
Этилен	25,4	25,7	11,7	29,3
Пропан	5,6	5,6	0,1	5,6
Пропилен	17,6	14,0	0,1	12,2
Бутилен	9,2	6,1	0,2	2,8
Оксид углерода	6,3	6,7	4,9	3,8
Диоксид углерода	1,4	0	0	0,1

Результаты по зависимости углеводородного состава бензинов от условий проведения крекинга представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Влияние условий процесса на углеводородный состав бензинов крекинга мазута М-100 ($w_{\text{суп.}}=1,0 \text{ час}^{-1}$, $T=470^\circ\text{C}$)

Состав углеводородов, %	Условия проведения крекинга			
	без катализатора, без воздуха	без катализатора, $w_{\text{возд.}}=0,15 \text{ час}^{-1}$	0,2мас.% 14%-ного цеолитсодержащего композита, без воздуха	0,2мас.% 14%-ного цеолитсодержащего композита, $w_{\text{возд.}}=0,15 \text{ час}^{-1}$
Н-парафины	23,6	24,9	7,1	17,8
Изопарафины	46,2	45,6	55,8	40,2
Нафтены	14,8	15,8	15,8	22,8
Олефины	4,9	5,2	6,3	3,9
Циклоолефины	0	0	1,1	0
Арены	10,1	8,2	12,7	15,1
Диеновые	0	0	0,9	0
Октановое число (И.М.)	71,3	70,5	76,6	76,2

В отсутствие катализатора соотношение углеводородов различных классов не изменяется при переходе от инертной к окислительной атмосфере.

В присутствии катализатора в инертной среде резко усиливается процесс изомеризации n-алканов и в значительно меньшей степени – дегидрирования образующихся легких углеводородов.

Кислород воздуха изменяет маршрут реакций каталитического крекинга – увеличивается доля реакций циклизации до нафтенных и ароматических при одновременном уменьшении процесса изомеризации.

Однако изомеризация углеводородов, входящих в состав бензинов, во всех исследованных условиях преобладает над другими реакциями, протекающими в ходе крекинга.

Результаты хроматомасс-спектрометрического определения индивидуального углеводородного состава легких газойлей крекинга мазута М-100 представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Влияние условий процесса на индивидуальный углеводородный состав легких газойлей, образующихся при крекинге мазута М-100 ($w_{\text{суп.}}=1,0 \text{ час}^{-1}$, $T=470^\circ \text{C}$)

Углеводороды	Содержание в легких газойлях, %			
	Без катализатора, без воздуха	без катал., $w_{\text{возд.}}=0,15 \text{ час}^{-1}$	0,2мас.% 14%-цеолитсодержащего композита, без воздуха	0,2мас.% 14%-цеолитсодержащего композита, $w_{\text{возд.}}=0,15 \text{ час}^{-1}$
Гептен-1 C_7H_{14}	0	0	0	1,92
Гептан C_7H_{16}	0	0	0	2,82
Октен-1 C_8H_{16}	0	0	0,22	0,69
Октан C_8H_{18}	0	0	0,44	1,30
Нонен-1 C_9H_{18}	0,59	0,31	0,33	0,67
Нонан C_9H_{20}	0,70	0,46	0,43	1,07
Децен-1 $C_{10}H_{20}$	0,77	0,53	0,54	0,83
Декан $C_{10}H_{22}$	0,88	0,63	0,61	1,37
Метилдекан $C_{10}H_{22}$	0	0,20	0,18	0
4-этил-1,2-диметилбензол $C_{10}H_{14}$	0,43	0,42	0,30	0
Ундецен-1 $C_{11}H_{22}$	0,80	0,61	0,52	1,01
Пентилциклогексан $C_{11}H_{22}$	2,11	1,34	1,43	0,77
Ундекан $C_{11}H_{24}$	1,04	0,84	0,68	1,43
Додецен-1 $C_{12}H_{24}$	0,97	0,77	0,61	1,26
Додекан $C_{12}H_{26}$	1,58	1,25	0,87	2,24

Продолжение таблицы 10

Углеводороды	Содержание в легких газойлях, %			
	Без катализатора, без воздуха	без катал., $w_{\text{возд.}} = 0,15 \text{ час}^{-1}$	0,2мас.% 14%-цеолитсодержащего композита, без воздуха	0,2мас.% 14%-цеолитсодержащего композита, $w_{\text{возд.}} = 0,15 \text{ час}^{-1}$
1-бутил-2-пентил-циклопропан C12H24	0,44	0,36	0,25	0,65
2-бутил-1-октанол C12H25OH	0,51	0,42	0,18	0
Тридекан C13H28	1,56	1,27	0,98	2,70
2,6-диметилундекан C13H28	0,51	0,44	0,29	0,70
3-гексил-1,1-диметилциклопентан C13H26	0	0,21	0,11	0
Тридецен-1 C13H26	0,97	0,77	0,57	1,25
2,3,6-триметилнафталин C13H14	1,35	0,66	0,82	0
2-бутил-1,1,3-триметилциклогексан C13H26	2,15	1,25	1,21	0
6-метилтридекан C14H30	0	0,39	0,23	0
3-тетрадецен C14H28	0	0,52	0,19	0
1-тетрадецен C14H28	1,09	0,82	0,53	1,31
Тетрадекан C14H30	2,28	1,79	1,24	2,88
Октилциклогексан C14H28	0,49	0,90	0,20	0
4-этилтетрадекан C15H32	0,89	0,48	0,47	0
3-этилтетрадекан C15H32	0	0,66	0,38	0,63
2,6,10-триметилдодекан C15H32	0,51	0,41	0,20	0,51
2-метилтетрадекан C15H32	0	0,57	0,24	0
1-пентадецен C15H30	1,29	0,91	0,64	1,09
Пентадекан C15H32	3,24	2,37	1,80	3,36
1-гексадецен C16H32	1,49	0,96	0,82	0,99
Гексадекан C16H34	4,42	3,01	2,54	3,29
2-метилгексадекан C17H36	1,28	0,83	0,72	0,72
2,9-диметилпентадекан C17H36	0	1,06	0,78	0
1-гептадецен C17H34	1,49	0,81	0,85	0
5-гептадецен C17H34	0	0,86	0,83	0,77
Гептадекан C17H36	3,57	2,36	2,22	3,47
3-диметилпентадекан C17H36	0	0,97	0,96	0

Продолжение таблицы 10

Углеводороды	Содержание в легких газойлях, %			
	Без катализатора, без воздуха	без катал., $w_{\text{возд.}} = 0,15 \text{ час}^{-1}$	0,2мас.% 14%-цеолитсодержащего композита, без воздуха	0,2мас.% 14%-цеолитсодержащего композита, $w_{\text{возд.}} = 0,15 \text{ час}^{-1}$
1-октадецен $C_{18}H_{36}$	3,6	2,16	0,88	1,02
Октадекан $C_{18}H_{38}$	4,13	2,83	2,75	3,96
2,6,10,14-тетраметилтетрадекан $C_{18}H_{38}$	2,61	1,66	1,94	1,43
2,6,11-триметилметилпентадекан $C_{18}H_{38}$	1,73	1,13	1,07	0,70
2,6,10-триметилметилпентадекан $C_{18}H_{38}$	0	0,78	0,75	0,53
2-метилоктадекан $C_{19}H_{40}$	2,68	2,31	1,95	1,32
2-метилоктадекан $C_{19}H_{40}$	3,60	2,28	1,57	1,10
4-метилоктадекан $C_{19}H_{40}$	1,34	0,88	1,49	0
3-метилоктадекан $C_{19}H_{40}$	0	1,15	1,73	0
2,4-диметилгептадекан $C_{19}H_{40}$	2,31	2,22	1,63	1,60
Нонадекан $C_{19}H_{40}$	4,34	3,17	3,19	4,88
6-пропилгептадекан $C_{20}H_{42}$	1,98	1,91	1,89	1,82
2-метилнонадекан $C_{20}H_{42}$	2,06	1,45	1,63	1,15
3-метилнонадекан $C_{20}H_{42}$	1,33	0,98	1,74	0,93
Эйкозан $C_{20}H_{42}$	5,56	4,40	4,54	6,55
3-метилэйкозан $C_{21}H_{44}$	0	1,91	1,98	1,76
5-метилэйкозан $C_{21}H_{44}$	3,04	2,43	2,68	0
Генэйкозан $C_{21}H_{44}$	4,33	3,82	3,82	6,63
Докозан $C_{22}H_{46}$	3,41	3,48	3,13	5,05
5-пропилнонадекан $C_{22}H_{46}$	1,64	2,53	2,66	2,82
3-бутилнонадекан $C_{23}H_{48}$	0	1,71	1,49	1,96
3-метилдокозан $C_{23}H_{48}$	0	1,06	0,92	0
Тетракозан $C_{24}H_{50}$	1,29	1,41	0,98	3,13
Пентакозан $C_{25}H_{52}$	0,58	0,80	0,36	2,49
Гептакозан $C_{27}H_{56}$	0	0,21	0	1,17

Симметричный распад высокомолекулярных углеводородов, происходящий при окислительном каталитическом крекинге мазута, идет с образованием альфа-алкенов и алканов соответствующих гомологических рядов, начиная с гептена-1 и гептана (C_7) и заканчивая октадеценом-1 и октадеканом (C_{18}). Альфа-алкены и алканы образуются при реакциях деструкции и перераспределения водорода в молекулах образующихся низкомолекулярных углеводородов [91].

Свидетельством симметричной деструкции является наличие в продуктах крекинга альфа -алкенов и алканов с одинаковым числом атомов углерода вследствие разрыва -С-С-связи в молекулах тяжелых углеводородов в середине цепочки, где энергия связи наименьшая вследствие ее снижения от концов к середине пропорционально длине углеродной цепи [91].

Исходя из этого, С7–С18-углеводороды должны образоваться в эквимолярных количествах при распаде С14–С36-углеводородов. Из таблицы 10 видно, что концентрация алканов в гомологическом ряду С7 – С18 больше, чем соответствующих альфа -алкенов. Это может быть вызвано их изомеризацией, что подтверждается присутствием изомеров с таким же количеством атомов углерода в молекулах.

Молекулярный вес продуктов крекинга изменяется при варьировании условий его проведения.

При термическом крекинге в инертной атмосфере и в присутствии воздуха наиболее легкие углеводороды не образуются, о чем свидетельствует тот факт, что в полученных газойлях идентифицированы алкены и алканы с числом атомов углерода в цепочке, равным девяти и более.

Введение катализатора приводит к активации и крекингу высокомолекулярных и в незначительной степени среднемолекулярных углеводородов, деструкция которых затруднена вследствие меньшей длины углеводородной цепи.

В результате окислительного каталитического крекинга получают самые легкие углеводороды (С7–С8), которые отсутствовали в продуктах термического и каталитического крекинга в инертной атмосфере.

Следовательно, кислород воздуха инициирует молекулы углеводородов среднестиллятной фракции, образующейся в результате крекинга тяжелой фракции, то есть при окислительном каталитическом

крекинге распад больших молекул до легких углеводородов происходит дважды.

Наряду с деструкцией в этих условиях идет изомеризация, причем в меньшей степени при термическом и окислительном каталитическом крекинге.

По данным индивидуального углеводородного состава полученных бензинов (таблица 11) их образование наиболее вероятно по карбкатионному механизму, в отличие от гомолитического распада высокомолекулярных углеводородов до легких газойлей.

Так как в бензинах не обнаружено н-алканов и альфа-алкенов с одинаковым числом атомов углерода в цепочке, то симметричное расщепление молекул углеводородов легкого газойля, приводящее к получению углеводородов бензиновой фракции, исключается.

Установлено [48]–[49], что третичный карбениевый ион является самым стабильным чем обусловлен высокий выход третичных изопарафиновых углеводородов при каталитическом крекинге. О карбкатионном механизме свидетельствует наличие большого количества углеводородов изомерного строения с положением заместителя у третичного атома углерода в бензине окислительного каталитического крекинга мазута М–100 (таблица 11).

Таблица 11 – Влияние катализатора и воздуха на углеводородный состав (%) бензинов крекинга мазута М-100 ($\omega_{\text{суспен.}}=1,0 \text{ час}^{-1}$, $T=470^\circ\text{C}$)

Углеводороды	Условия проведения крекинга	Концентрация, %
Парафины		
Н-бутан	термический	0,39
Н-пентан		1,06
Н-гексан		2,06
Н-гептан		3,86
Н-октан		4,81
Н-нонан		6,17
Н-декан		5,03

Продолжение таблицы 11

Углеводороды	Условия проведения крекинга	Концентрация, %	
Н-пентан	окислительный термический крекинг	0,68	
Н-гексан		2,16	
Н-гептан		3,74	
Н-октан		5,06	
Н-нонан		6,86	
Н-декан		5,82	
Н-гексан	каталитический	0,32	
Н-гептан		0,92	
Н-октан		0,86	
Н-нонан		2,21	
Н-декан		2,32	
Н-бутан	окислительный каталитический	0,61	
Н-пентан		0,71	
Н-гексан		1,35	
Н-гептан		2,19	
Н-октан		2,39	
Н-нонан		1,78	
Н-декан		1,11	
Изопарафины			
2-метилбутан	термический	0,71	
2-метилпентан		0,67	
3-метилпентан		1,54	
3-метилгексан		1,13	
2,3-диметилгексан		0,89	
2,3-метилэтилпентан		2,76	
2-метилгептан		0,86	
3,3-метилэтилпентан		1,09	
2,2,5-триметилгексан		2,95	
2,2,3,4-тетра метилпентан		2,43	
2,2-диметил-3-этилпентан		1,71	
3-метил-3-этилгексан		0,70	
2,3,4,-триметилгексан		0,74	
4-метилоктан		1,98	
3-метилоктан		3,95	
2,3,3-триметилгептан		2,05	
3,4,4-триметилгептан		1,80	
3,3,4-триметилгептан		2,07	
4-метилнонан		0,75	
2-метилнонан		1,61	
2,2,6-триметилоктан		4,16	
2-метилпентан		0,52	
3-метилпентан		1,34	
2,3-диметилпентан		термический	0,56
3-метилгексан			1,02
2,5-диметилгексан			0,63
2,3-диметилгексан	2,89		

Продолжение таблицы 11

Углеводороды	Условия проведения крекинга	Концентрация, %
2-метилгептан		0,82
3,3-метилэтилпентан		1,06
2,2,5-триметилгексан		2,69
2,2,3,4-тетра метилпентан		2,17
2,4-диметилгептан		0,68
3-метил-3-этилгексан		1,53
2,3,4-триметилгексан		0,67
4-метиоктан		1,97
2-метилоктан	термический	1,55
3-метилоктан		3,33
2,2,4,4-тетраметилгексан		1,32
2,3,3-триметилгептан		2,26
3,4,4-триметилгептан		1,85
4,5-диметилоктан	термический	2,01
3-метилнонан		0,66
2-метилнонан		1,87
2,2,6-триметилоктан		4,51
3-метилпентан		3,68
3-метилгексан		2,83
2-метилгептан		2,71
4-метилгептан		1,51
2,2,5-триметилгексан		4,37
2,2-диметилгептан		2,31
2,4,4-триметилгексан		1,75
3-метил-3-этилгексан		3,17
3,3,4-триметилгексан		3,30
2,3-диметилгептан		1,99
4-метилоктан		3,41
3,3-диэтилпентан		4,32
2,3-диметил-3-этилпентан		1,47
2,3,3-триметилгептан		1,15
3,4,4-триметилгептан		1,31
4-метил-4-этилгептан		3,09
2,2,7-триметилоктан		2,25
2,3,4-триметил-3-этилпентан		3,42
Изопентан		0,77
2-метилпентан		0,72
3-метилпентан		2,68
3-метилгексан		0,83
3,3-диметилгексан		0,77
2,3-диметилгексан		0,78
2-метилгептан		1,71
3-этилгексан		0,82
2,2,5-триметилгексан		3,37

Продолжение таблицы 11

Углеводороды	Условия проведения крекинга	Концентрация, %
2,4,4-триметилгексан		1,75
3-метил-3-этилгексан	термический	1,17
2,3-диметилгептан		0,99
4-метилоктан		2,41
3,3-диэтилпентан		3,32
4-метил-4-этилгептан		1,09
2,2,7-триметилоктан		0,73
2,3,4-триметил-3-этилпентан		3,42
Нафтенy		
1,1,2-триметилциклопентан	термический	0,51
Метилциклопентан		0,55
Циклогексан		0,75
1,3-диметилциклопентан		2,09
Метилциклогексан	термический	1,01
Метиленциклогексан		0,52

Углеводороды	Условия проведения крекинга	Концентрация, %
1,2,4-триметилциклопентан		0,77
Циклогептан		0,57
1,2-этилметилциклопентан		0,67
1,1-метилэтилциклопентан	термический	0,51
1,2-метилэтилциклопентан		0,67
Этилциклогексан		3,12
1-метил-3-пропилциклопентан		0,93
Метилциклопентан	окислительный термический	0,52
1,3-диметилциклопентан		1,77
1,1,3-триметилциклопентан		1,27
Метиленциклогексан		0,52
1,2,4-триметилциклопентан		0,53
1,1,2-триметилциклопентан		0,79
1,2,3-триметилциклопентан		0,77
1,3-этилметилциклопентан		0,73
1,1-метилэтилциклопентан		0,44
Этилциклогексан		3,37
1-метил-3-пропилциклопентан		0,63
1,1,3-триметилциклогексан		0,51
3-этилциклогептан		0,59
1-циклопентил-3-метилбутан		0,58
1,3-диметилциклопентан		каталитический
1,1,3-триметилциклопентан	0,77	
Метиленциклогексан	0,88	
1,2,3-триметилциклопентан	1,03	
Циклогептан	1,76	
1,3-этилметилциклопентан	0,66	

Продолжение таблицы 11

Углеводороды	Условия проведения крекинга	Концентрация, %	
1,1-метилэтилциклопентан		0,72	
1,2-метилэтилциклопентан		0,97	
Пропилциклопентан		0,94	
Этилциклогексан		0,69	
1-метил-1-пропилциклопентан		0,63	
1-бутилциклопентан	окислительный каталитический	0,77	
1,1-диметилциклопентан		0,76	
1,3-диметилциклопентан		4,21	
1,1,3-триметилциклопентан		0,87	
Метиленциклогексан		0,78	
1,2,3-триметилциклопентан		4,33	
Циклогептан		2,46	
1,3-этилметилциклопентан		1,46	
1,2,3-триметилциклопентан		1,75	
1,1-метилэтилциклопентан		0,82	
1,2-метилэтилциклопентан		0,87	
Пропилциклопентан		1,84	
Этилциклогексан		1,79	
1-метил-3-пропилциклопентан		1,24	
1-бутилциклопентан		1,67	
Олефины			
2,4-диметилпентен-1		термический	0,29
3-этилпентен-1			0,33
5-метилгексен-2			0,37
Гептен-3 транс			0,55
2-метилгексен-2	0,30		
3-метилгексен-2	окислительный термический	0,31	
2,3-диметилпентен-2		0,35	
Гептен-2		0,29	
Ноборнан		0,78	
Децен-4-транс+децен-1-цис		0,57	
Децен-2-транс		0,42	
4-метилпентен-1		0,39	
4-метилгексен-2		0,70	
5-метилгексен-2		0,33	
Гептен-3		0,43	
2-метилгексен-2		0,22	
3-метилгексен-2		0,47	
2,4,4-триметилпентен-1		0,24	
Норборнан		0,77	
2,4-диметилгептен		0,45	
Децен-4 транс+децен-1 цис	0,52		
Гексен-2	каталитический	0,52	
3-метилпентен		1,23	
5-метилгексен-1		0,63	
4-метилгексен-2		0,53	

Продолжение таблицы 11

Углеводороды	Условия проведения крекинга	Концентрация, %
Гептен-3 транс		0,59
Гептен-2 цис		0,65
3-метилгексен-2		0,56
2,3-диметилпентен-2		0,51
3,4-диметилгексен-3		0,67
5-метилгексен-1	окислительный каталитический	0,63
4-метилгексен-2		0,53
Гептен-3		0,59
3-метилгексен-2		0,56
2,3-диметилпентен-2		0,51
Децен-5		1,10
Арены		
Бензол	термический	0,30
Толуол		1,02
П-ксилол		0,74
М-ксилол		2,32
О-ксилол		1,77
1-метил-3-этилбензол	термический	0,33
1-метил-4-этилбензол		0,42
1,3,5-триметилбензол		0,48
1,2,4-триметилбензол		0,71
1-метил-3-изопропилбензол		0,96
1-метил-4-изопропилбензол		0,73
Толуол		0,90
М-ксилол	окислительный термический	1,60
1-метил-4-этилбензол		0,42
1,3,5-триметилбензол		0,53
1,2,4-триметилбензол		1,07
1-метил-3-изопропилбензол		1,47
1-метил-4-изопропилбензол	1,26	
Бензол	каталитический	0,67
Толуол		1,48
Этилбензол		2,00
П-ксилол		0,67
М-ксилол		0,81
1-метил-3-этилбензол		2,78
1-метил-2-этилбензол		1,18
1,3,5-триметилбензол		1,00
1,2,4-триметилбензол		0,93
Бензол		окислительный каталитический
Толуол	5,82	
Этилбензол	1,67	
М-ксилол	1,65	
О-ксилол	5,28	
1-метил-4-этилбензол	0,96	
1,2,4-триметилбензол	3,52	

Продолжение таблицы 11

Углеводороды	Условия проведения крекинга	Концентрация, %
Диеновые		
Гексадиен-1,5	каталитический	0,20
Гексадиен-1,3 транс		0,34
Гексадиен-2,4 транс		0,38
Гексадиен-1,5	окислительный каталитический	0,20
Гексадиен-1,3 транс		0,44
Гексадиен-2,4 транс		0,48
Циклоолефины		
3-этилциклопентен	каталитический	0,30
1-этилциклопентен		0,79

Таким образом, причиной малого выхода легких фракций по сравнению со среднедистиллятной (таблица 7) является меньшая, чем у синтетических цеолитов, кислотность активных центров композита из природных компонентов, в результате чего эти центры активируют процесс симметричной деструкции высокомолекулярных углеводородов, а энергетически более затрудненный крекинг легких углеводородов по карбионному механизму практически не идет.

3.2 Крекинг мазута, полученного из нефти Кумкольского месторождения

3.2.1 Углеводородный и фракционный состав мазута

В таблице 11 представлены результаты по определению фракционного состава мазута из кумкольской нефти и содержанию серы, входящей в состав углеводородных молекул различных фракций.

Таблица 11 – Фракционный состав и концентрация серы в мазуте и его фракциях

Фракционный состав	Содержание, мас.%	
	углеводородов фракции	серы
Мазут	100,0	0,5
Бензин	0,6	-
Легкий газойль	25,3	0,2
Вакуумный газойль	35,9	0,6
Гудроновый остаток	37,7	0,5

Продолжение таблицы 11

Фракционный состав	Содержание, мас.%	
	углеводородов фракции	серы
Потери	0,5	-

Несмотря на то, что исходная нефть предварительно подвергалась ректификации, в мазут входят остаточные количества:

- 0,6 мас.% бензина;
- 25,3 мас.% керосино-газойлевой фракции.

Однако основное содержание составляют тяжелые фракции:

- 35,9 мас.% вакуумного дистиллята;
- 37,7 мас.% тяжелого остатка.

При определении концентрации серы во фракциях мазута установлено, что ее максимум наблюдается в вакуумном газойле и гудроновом остатке.

По данным ИК-спектрального анализа в мазуте содержатся парафиновые углеводороды. Полосы поглощения в области 2920 и 2840 см⁻¹ указывают на валентные колебания СН-связи, а в области 1450-1360 см⁻¹ – относятся к δСН-связи. Полоса поглощения при 700 см⁻¹ вызвана колебаниями связи в углеводородной цепочке (СН₂)_n-групп.

Углеводородный состав всех исследованных фракций идентичен составу исходного мазута,

Данные хроматомасс-спектрометрического анализа остаточного легкого газойля подтверждает вывод, сделанный по результатам ИК-спектроскопии о содержании в этой фракции парафиновых углеводородов в основном с числом атомов углерода в молекулах от 10 до 21 (таблица 12).

Таблица 12 – Индивидуальный углеводородный состав содержащегося в мазуте легкого газойля

Углеводороды	Содержание, % масс.	Углеводороды	Содержание, % масс.
С4Н10-бутан	0,1050	С11Н24-2,3,7-триметилотан	0,1815
С5Н12-2-метилбутан	0,0460	С11Н24-ундекан	1,4482

Продолжение таблицы 12

Углеводороды	Содержание, % масс.	Углеводороды	Содержание, % масс.
C5H12-пентан	0,2110	C12H26-2-метилундекан	0,4344
C6H14-2-метилпентан	0,0688	C12H26-додекан	1,7655
C6H14-гексан	0,1895	C13H28-2,6-диметилундекан	0,2552
C7H16-метилциклогексан	0,2676	C13H28-тридекан	2,2393
C7H16-гептан	0,3491	C14H30-3-метилтридекан	0,2731
C8H18-2-метилгептан	0,1354	C14H30-тетрадекан	0,1354
C8H18-2,3,3-триметилпентан	0,1041	C15H32-2,6,10-триметилдодекан	0,3189
C8H18-3,3-диметилгексан	0,1457	C15H32-пентадекан	3,9199
C8H18-октан	0,3813	C16H34-7-пропилтридекан	0,4014
C9H20-2,3,3,4-тетраметилпентан	0,1390	C16H34-гексадекан	7,0678
C9H20-нонан	0,9699	C17H36-3-метилгексадекан	0,3241
C10H22-3-этил-5-метилгептан	0,3406	C18H38-2,6,10-триметилпентадекан	0,9614
C10H22-2,5,5-триметилгептан	0,4166	C18H38-октадекан	6,6597
C10H22-декан	1,0459	C20H42-эйкозан	32,9594
C11H24-2-метилдекан	0,1323	C21H44-генийкозан	8,5370

Таким образом, мазут из кумкольской нефти относится к парафинистому типу и по углеводородному составу существенно отличается от мазута М-100 (рисунок 2).

3.2.2 Крекинг парафинистого мазута на композитах из тайжузгенского цеолита и нарынкольской глины

Результаты по выходу продуктов крекинга мазута в 0,2%-ной суспензии с катализаторами на основе нарынкольской глины и тайжузгенского цеолита представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Выход продуктов крекинга мазута в 0,2 %-ных суспензиях композитов с различным соотношением нарынкольской глины и тайжузгенского цеолита ($w_{\text{сусп.}}=1,0 \text{ ч а с}^{-1}$, $T=480^{\circ}\text{C}$)

Содержание цеолита в композите мас. %	Выход продуктов крекинга, мас. %							Итого
	газ	бензин	легкий газойль 185-340°С	легкий газойль 185-340°С	общее кол-во легкого газойля	тяжелый остаток	потери	
В инертной атмосфере								
0	2,7	1,8	16,4	9,0	25,4	70,1	0	100,0
5	3,1	1,8	16,3	9,0	25,3	69,8	0	100,0
10	4,9	1,8	16,4	9,0	25,4	67,7	0,2	100,0
14	5,3	1,9	16,3	9,0	25,3	67,5	0	100,0
20	4,9	1,8	16,3	9,0	25,3	67,9	0,1	100,0
50	4,6	1,8	16,3	9,0	25,3	68,3	0	100,0
80	4,2	1,8	16,3	9,0	25,3	68,7	0	100,0
100	4,3	1,7	16,4	9,0	25,4	67,9	0,7	100,0
При подаче воздуха ($w=0,2 \text{ ч}^{-1}$)								
0	3,1	1,0	21,1	6,5	27,6	68,3	0	100,0
5	3,7	1,2	21,2	7,8	29,0	65,9	0,2	100,0
10	4,2	1,3	21,4	8,4	29,8	64,6	0,1	100,0
14	4,6	1,6	21,9	11,2	33,1	60,6	0,1	100,0
20	4,6	1,7	21,9	11,0	33,9	59,8	0	100,0
50	4,9	1,7	21,9	10,8	32,7	60,7	0	100,0
80	4,9	1,8	21,9	10,6	32,5	60,8	0	100,0
100	4,9	1,9	21,9	9,5	31,4	61,8	0	100,0

Из таблицы 13 видно, что в инертной атмосфере крекинг мазута в очень незначительной степени идет до газообразных углеводородов и бензина, т.к. содержание легкого газойля в продуктах крекинга по сравнению с его содержанием в исходном мазуте (таблица 11) не увеличивается. Причем изменение количественного соотношения цеолита и глины не влияет на активность композитов.

При подаче в реактор воздуха выход газа и бензина не изменяется, а легкого газойля на 2-8 мас. % возрастает.

В таблице 14 даны результаты крекинга тяжелой фракции, входящей в состав мазута, которая выкипает при температурах выше 350 °С.

Таблица 14 – Выход продуктов крекинга фракции, выкипающей выше 350°С, в 0,2%-ных суспензиях композитов с различным соотношением на рынкольской глины и тайжугенского цеолита ($w_{\text{сусп.}}=1,0 \text{ ч а с}^{-1}$, $T=480^\circ\text{C}$)

Содержание цеолита в композите, мас. %	Выход продуктов крекинга, мас. %							Итого
	газ	бензин	легкий газойль 185-340°С	легкий газойль 340-350°С	общее кол-во легкого газойля	тяжелый остаток	потери	
В инертной атмосфере								
0	1,9	0,8	0	0	0	97,3	0	100,0
5	2,1	0,8	0	0	0	97,1	0	100,0
10	2,2	0,8	0	0	0	97,0	0	100,0
14	2,6	0,8	0,6	0	0,6	96,0	0	100,0
20	2,3	0,8	0,4	0	0,4	96,5	0	100,0
50	2,1	0,8	0	0	0	97,1	0	100,0
80	2,0	0,8	0	0	0	97,2	0	100,0
100	1,8	0,7	0	0	0	97,5	0	100,0
При подаче воздуха ($w=0,2 \text{ ч а с}^{-1}$)								
0	2,4	0,8	1,5	1,1	2,6	94,2	0	100,0
5	2,8	0,8	2,1	1,8	3,9	92,5	0	100,0
10	3,1	0,9	2,8	1,8	4,6	91,4	0	100,0
14	3,7	1,1	5,6	2,4	8,0	87,2	0	100,0
20	3,2	1,0	5,6	2,2	7,8	88,0	0	100,0
50	2,9	0,9	5,4	2,1	7,5	88,7	0	100,0
80	2,7	0,9	5,2	2,1	7,3	89,1	0	100,0
100	2,1	0,8	4,8	2,0	6,8	90,3	0	100,0

Из сопоставления данных таблиц 13 и 14 следует, что выход газа и бензина при крекинге высокомолекулярных углеводородов, входящих в тяжелую фракцию мазута, уменьшается в два раза, а образование легкого газойля в инертной среде практически не происходит.

Следовательно газообразные и углеводороды бензиновой фракции образуются в незначительной степени в основном за счет крекинга входящего в состав мазута остаточного легкого газойля.

Крекинг же высокомолекулярных углеводородов с образованием 2-8% масс. легкого газойля происходит на исследованных катализаторах только при введении в реакционную среду воздуха (таблица 14).

Результаты по крекингу парафинистого мазута (таблицы 13 и 14) значительно отличаются от полученных на композитах тех же составов для

мазута М-100 (таблицы 2 и 5), выход легкого газойля при крекинге которого достигает 85,7% масс. и 42,1% масс., соответственно.

Это может быть связано с природой входящих в состав мазута углеводородов.

Парафиновые углеводороды содержат очень прочные -С-С- и -С-Н-связи [91] поэтому для их деструкции необходимы:

- высокая температура;
- участие очень активных частиц типа свободных радикалов;
- присутствие катализаторов с сильными кислотными центрами.

Так как композиты из тайжугенского цеолита и нарынкольской глины практически не активны в реакции крекинга мазута, содержащего парафиновые углеводороды, можно сделать вывод о том, что каталитические центры таких композитов не активируют стабильные молекулы алканов, в результате чего радикально-цепные процессы их деструкции не развиваются на поверхности этих систем даже в присутствии кислорода воздуха, инициирующего образование пероксидных радикалов [90].

Мазут М-100 содержит в своем составе большое количество олефиновых углеводородов (рисунок 6), что является причиной его высокой конверсии по сравнению с парафинистым мазутом при окислительном крекинге на одном и том же катализаторе (таблицы 2,5 и 13,14).

Роль олефинов в инициировании крекинга н-бутана показана в работе [47] - конверсия н-бутана заметно возрастает с увеличением концентрации олефинов. Предположение о том, что крекинг олефинов идет быстрее, чем крекинг парафинов было подтверждено экспериментально: олефины крекируются со скоростью на два порядка выше, чем парафины [49,50].

3.2.3 Крекинг парафинистого мазута на композитах из тайжузгенского цеолита и мангистауской глины

При замене в катализаторах на рынольской глины на мангистаускую крекирующая активность композита, содержащего 14% массовых тайжузгенского цеолита при окислительном крекинге парафинистого мазута (таблица 15) и тяжелого остатка мазута (таблица 16) резко увеличивается (сравни с таблицами 13 и 14).

Таблица 15 – Выход продуктов крекинга мазута в 0,2%-ных суспензиях композитов с различным соотношением тайжузгенского цеолита и мангистауской глины ($w_{\text{сусп.}}=1,0 \text{ ч}^{-1}$, $T=480^\circ \text{C}$)

Содержание цеолита в композите мас. %	Выход продуктов крекинга, мас. %							Итого
	газ	бензин	легкий газойль 185-340°С	легкий газойль 185-340°С	общее кол-во легкого газойля	тяжелый остаток	потери	
В инертной атмосфере								
0	0,5	0,5	15,3	5,0	20,3	78,4	0,3	100,0
5	1,5	0,7	16,6	5,5	22,1	75,5	0,2	100,0
10	2,7	0,9	33,3	7,8	41,1	54,8	0,5	100,0
14	4,3	2,5	40,7	8,0	48,7	44,2	0,3	100,0
20	4,3	2,1	26,7	8,1	34,8	58,3	0,5	100,0
50	4,3	1,9	19,6	8,5	28,1	65,2	0,5	100,0
100	4,2	1,7	16,7	8,9	25,6	68,2	0,2	100,0
При подаче воздуха ($w=0,2 \text{ ч}^{-1}$)								
0	0,8	0,6	17,0	6,7	23,7	74,5	0,4	100,0
5	2,2	0,9	19,6	8,3	27,9	68,7	0,3	100,0
10	4,1	2,4	37,9	10,9	48,8	44,4	0,3	100,0
14	5,4	3,4	51,1	15,6	66,7	34,2	0,3	100,0
20	4,7	2,1	38,9	13,2	52,1	40,8	0,3	100,0
50	4,8	1,7	26,8	11,8	38,6	54,5	0,4	100,0
100	4,9	1,9	21,9	10,1	32,0	61,2	0	100,0

Таблица 16 – Выход продуктов крекинга фракции, выкипающей выше 350°С, в 0,2 %-ных суспензиях композитов с различным соотношением тайжугзенского цеолита и мангистауской глины ($w_{\text{сusp.}}=1,0 \text{ ч}^{-1}$, $T=480^\circ\text{C}$)

Содержание цеолита в композите мас. %	Выход продуктов крекинга, мас. %							Итого
	газ	бензин	легкий газойль 185-340°С	легкий газойль 185-340°С	общее ко л-во легкого газойля	тяжелый остаток	потер и	
В инертной атмосфере								
0	0,1	0	0	0	0	99,5	0,4	100,0
5	0,1	0	0	0	0	99,6	0,3	100,0
10	0,1	0,1	2,5	12,9	15,4	83,9	0,5	100,0
14	0,2	0,3	2,7	14,8	17,5	81,3	0,7	100,0
20	0,1	0,1	1,5	7,8	9,3	90,3	0,4	100,0
50	0,1	0,1	0,5	2,6	3,1	96,3	0,4	100,0
100	0,1	0,1	0	0	0	99,5	0,3	100,0
При подаче воздуха ($w=0,2 \text{ ч}^{-1}$)								
0	0,1	0	0	0	0	99,6	0,3	100,0
5	0,2	0	0	0	0	99,3	0,5	100,0
10	0,2	0,3	4,1	20,5	24,6	74,6	0,3	100,0
14	0,3	0,5	6,9	35,4	42,3	56,3	0,5	100,0
20	0,2	0,3	2,6	13,3	15,9	83,3	0,3	100,0
50	0,2	0,2	2,3	11,8	14,1	85,0	0,5	100,0
100	0,1	0,1	1,3	6,6	7,9	91,6	0,3	100,0

Из сопоставления данных таблиц 2,5 и 15,16 следует, что, как и в случае цеолитсодержащих катализаторов с нарынкольской глиной, оптимальным при крекинге парафинистого мазута является 14%-ный цеолитсодержащий композит с мангистауской глиной.

Основным продуктом крекинга парафинистого мазута также является легкий газойль (таблицы 15 и 16). Введение в реакционную зону воздуха не влияет на выход газа и бензиновой фракции, в то время как выход легкого газойля на катализаторе оптимального состава увеличивается при крекинге мазута и его фракции, выкипающей при температуре выше 350°С, соответственно на 18% и 24,8% масс. по сравнению с крекингом в инертной атмосфере.

Как отмечалось выше, это связано с иницированием высокомолекулярных углеводородов кислородом за счет образования

пероксидных радикалов и вследствие этого развитием на поверхности активного катализатора радикально-цепных реакций их деструкции.

Вероятно крекинг входящей в состав мазута фракции легкого газойля, также как и для мазута М-100, идет по другому механизму ввиду отсутствия аналогичного эффекта по влиянию воздуха на образование газа и бензиновой фракции.

Для определения причин различия в активности катализаторов из природных компонентов при крекинге мазута, содержащего парафиновые углеводороды, методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа определен химический состав активированного тайжузгенского цеолита и мангистауской глины, а также композитных катализаторов на их основе (таблица 17).

Таблица 17 – Химический состав мангистауской глины, активированного тайжузгенского цеолита и катализаторов с различным соотношением этих компонентов

Химический состав	Мангистауская глина	14%-ный цеолитсодержащий композит	20%-ный цеолитсодержащий композит	Активированный тайжузгенский цеолит
Ca O	51,36	46,69	40,01	1,94
SiO ₂	4,25	10,28	19,57	68,02
Al ₂ O ₃	0,56	1,54	3,45	14,28
MgO	1,95	1,70	1,57	1,41
Fe ₂ O ₃	0,28	0,31	0,6	1,76
K ₂ O	0,13	0,52	1,08	4,47
Na ₂ O	0,45	0,48	0,43	1,08
TiO ₂	0,01	0,01	0,08	0,29
P ₂ O ₅	0,04	0,04	0,06	0,03
MnO	0	0	0	0,06
Потери при прокаливании	40,95	38,40	33,14	7,04
La	0	0,05	0,13	0,24
Итого	99,88	100,02	100,12	100,62

Из сопоставления данных таблиц 3 и 17 видно, что мангистауская глина содержит намного больше оксида кальция, чем нарынкольская, поэтому в структуре оптимального катализатора содержится очень большое количество катионов кальция.

Известно [48], что присутствие незэранированных катионов и вследствие этого заряд решетки в порах цеолитов создают сильные электростатические поля. По оценке Демпси [36] напряженность поля вблизи катионов Ca²⁺ в местах II цеолитной структуры составляет более чем 4 эВ/А. О значительном влиянии этих полей свидетельствует тот факт, что цеолит Na Y, модифицированный катионами кальция, намного активнее при крекинге н-гексана, чем аморфный алюмосиликат [48]. Характер крекинга н-гексана на Na Y соответствует свободно радикальным реакциям и, как следствие, требует гомолитического разрыва связей С-Н и С-С с образованием свободных радикалов.

Вывод

- Для деструкции стабильных молекул парафинов необходима их дополнительная активация за счет электростатического воздействия катионов кальция, входящих в цеолитный каркас композита оптимального состава из тайжугенского цеолита и мангистауской глины.
- Различие в концентрации катионов кальция в составе катализаторов с нарынкольской и мангистауской глинами влияет на их крекирующие свойства и объясняет значительно более высокую активность при крекинге парафинистого мазута композита на основе кальцитной мангистауской глины по сравнению с катализатором, содержащим нарынкольскую глину.

Заключение

Полученные в магистерской диссертации результаты позволяют установить закономерности крекинга тяжелых нефтяных фракций по новой технологической схеме в условиях однократного использования композитных катализаторов из природных цеолита и глин.

Активирующее влияние введения в реактор добавок воздуха обусловлено радикальным механизмом реакции деструкции высокомолекулярных углеводородов мазута. Инициирование кислородом воздуха дает положительный эффект только в том случае, если на кислотных центрах композитных катализаторов развивается процесс образования углеводородных радикалов.

При одновременном воздействии на крекируемые молекулы активных центров оптимального катализатора и кислорода воздуха установлен синергизм по выходу среднедистиллятной фракции.

Концентрация и кислотность активных центров определяются количественным соотношением в композитах цеолита и глины, а также формированием в композите оптимального состава цеолитной структуры за счет взаимодействия содержащихся в нем минеральных фаз между собой в результате термической обработки катализатора.

Условия процесса крекинга мазута М-100 определяют углеводородный состав образующихся продуктов. В отсутствие катализатора маршрут реакций в инертной и окислительной средах идентичен, что обуславливает совпадение составов как газообразных, так и светлых жидких углеводородных фракций. На композите оптимального состава степень их деструкции и изомеризации увеличивается, а в присутствии воздуха начинается вторичный процесс симметричного распада среднемолекулярных углеводородов с образованием углеводородов бензиновой фракции.

Композиты из тайжузгенского цеолита и нарынкольской глины неактивны в реакции крекинга мазута, содержащего химически стабильные парафиновые углеводороды. Различие в каталитической активности катализатора оптимального состава из тайжузгенского цеолита и нарынкольской глины при окислительном крекинге мазутов М-100 и парафинистого обусловлено разным углеводородным составом исследованных мазутов:

- в мазут М-100 входят в значительном количестве как парафиновые, так и олефиновые углеводороды, а также нафтеновые и ароматические;
- мазут из кумкольской нефти содержит парафиновые углеводороды.

Для деструкции стабильных молекул парафинов необходима их дополнительная активация за счет электростатического воздействия катионов кальция, входящих в цеолитный каркас композита оптимального состава из тайжузгенского цеолита и мангистауской глины.

Различие в концентрации катионов кальция в составе катализаторов с нарынкольской и мангистауской глинами влияет на их крекирующие свойства и объясняет значительно более высокую активность при крекинге парафинистого мазута композита на основе кальцитной мангистауской глины по сравнению с катализатором, содержащим нарынкольскую глину.

Оптимальные композитные катализаторы позволяют проводить процесс крекинга мазутов без их предварительной очистки и с высокой степенью конверсии до дизельной фракции.

Высокая экологичность разработанного способа окислительного каталитического крекинга обусловлена его следующими особенностями:

- исключается выброс в атмосферу серосодержащих газов, образующихся на стадиях гидроочистки тяжелого сырья и регенерации катализатора ;
- безотходность процесса, продуктами которого являются газообразные углеводороды, используемые в нефтехимическом синтезе, фракции моторных топлив и гудроновый остаток, содержащий в качестве наполнителя отработанный катализатор.

Список используемых источников

1. Ганцев А.В., Виниченко М.В. Современное состояние и перспективы развития процесса каталитического крекинга нефтяного сырья // *Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн.* - 2019. № 12(66).
2. Ademiluyi T., Adebayo T.A. Fuel gases from pyrolysis of waste polyethylene sachets // *J. Appl. Sci. Environ. Manage.* - 2017. -V. 56. - No. 2. -P. 21-26.
3. Ганцев К.Е., Ершов Д.С., Хафизов А.Р., Мустафин И.А., Станкевич А.В., Сидоров Г.М. Современное состояние и тенденции развития процесса каталитического крекинга // *Фундаментальные исследования.* – 2017. – № 12 (часть 2) – С. 282-286.
4. Солодова Н.Л., Терентьева Н.А. Современное состояние и тенденции развития каталитического крекинга нефтяного сырья. // *Вестник Казанского технологического университета* –2012.- № 1.-Т. 15.-С.141-147.
5. Ахметов С.А. Физико-химическая технология глубокой переработки нефти и газа : Учебное пособие. – Уфа : УГНТУ. - 2014. – 304 с.
6. Scherzer J. Octane-enhancing, zeolitic FCC catalysts: scientific and technical aspects. Marcel Dekker, Inc. - 2015. - P. 41-109.
7. New FCC catalyst. *Hydrocarbon Processing.* - 2016. - No. 3. - P. 29-35.
8. Ay Ion E., Colino A.F., Navarro M.V., Murillo R., Garcia T., Mastral A.M. Waste tire pyrolysis: comparison between fixed bed and moving bed reactor. // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2018. - V. 47. - P. 4029-4033.
9. Seth D., Sarkar A. Thermal pyrolysis of polypropylene: effect of refluxcondenser on the molecular weight distribution of products // *Chemical Engineering Science.* - 2014. - V. 59. - No. 12. - P. 2433-2445.
10. Chiu S.J., Cheng W.H. Thermal degradation and catalytic cracking of poly (ethyleneterephthalate) // *Polymer Degradation and Stability.* - 2013. - V. 63. - P. 407-412.

11. Vasile C., Pakdel H., Mihai B., Onu P., Darie H., Cio calteu S. Thermal and catalytic decomposition of mixed plastics // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. - 2013. - V. 57. - P. 287-303.

12. Сафин З.И. Комплексная оценка нефтеперерабатывающих заводов и заводов по переработке тяжелых нефтей и природных битумов / З.И. Сафин А.Ф. Кемалов, Р.А. Кемалов, Н.А. Терентьева // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Т. 14. – № 9. – С. 188-191.

13. Venuto P.B., Habib E.T. Catalyst-feedstock-engineering interactions in fluid catalytic cracking // Catal. Rev. - 2016. - V. 18. - No . 1. - P. 25.

14. Романовский Б.В., Топчиева К.В., Иванова Т.М. // В кн. «Современные проблемы физической химии». – М.: Изд-во МГУ, 2017. – Т. 8. – С. 78-110.

15. Venuto P.B., Habib E.T. Catalyst-feedstock-engineering interactions in fluid catalytic cracking //Catal.Rev. -2018. - V.18. - No .1. - P. 1-158.

16. Knight, J.Maximize propylene from your FCC unit / J. Knight, K. Mehlberg // Hydrocarbon Processing – 2011. – № 9. – С. 91-95.

17. Козин В. Г. Современные технологии производства компонентов моторных топлив: Учебное пособие / В. Г. Козин и др. – Казань: , 2008. – 328 с.

18. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. /Нефтяные дисперсные системы. – Москва . – 1990. 224 с.

19. Хайрутдинов И.Р., Сайфуллин Н.Р., Султанов Ф.М. /Энергосберегающие процессы деасфальтизации остатков нефти.: Уфа . - 1993. - 72с.

20. Прогрессивный процесс (ROSE) переработки вакуумных остатков в масляные деасфальтиты или в сырье каталитического крекинга.: Москва . – 1992. - 51с.

21. Хайрутдинов И.Р. /Глубокая переработка углеводородного сырья / Москва . – 1992. - 50с.

22. Патент России. № 2132355. Способ получения жидких продуктов из тяжелых нефтяных остатков. Опубл. 27.06.99.
23. Гильмутдинов А.Т., Хисамова Л.З. Обзор современных катализаторов, используемых в процессах каталитического крекинга // Электронный журнал «Вопросы науки и образования». 2019. № 5. С. 10-14.
24. Баррер Р. Гидротермальная химия цеолитов. - Москва. - 1985. - 420с.
25. Миначев Х.М., Исаков Я.И. Металлсодержащие цеолиты в катализе. - Москва. - 1976. - 112с.
26. Масагутов Р.М. Алюмосиликатные катализаторы и изменение свойств при крекинге нефтепродуктов. - М., Химия, 2016. - 272 с.
27. Миначев Х.М., Харламов В.В. /Окислительно-восстановительный катализ на цеолитах. - Москва. - 1990. - 149с.
28. Freude D., Oehme W., Schmiedel H., Staudte B. NMR Investigation of Proton Mobility in Zeolites // J. Catal. - 1974. - V. 32. - № 1. - P. 137-143.
29. Tung S.E. Zeolitic Aluminosilicate III. Dynamic (Time Variant) Bronsted Acidity // J. Catal. - 1970. - V. 17. - №1 - P. 24-27.
30. Vayssilov Georgi N., Rosch Notker. Influence of alkali and alkaline earth cations on the bronsted acidity of zeolites // J. Phys. Chem. - 2001. - V. 105. - № 19. - P. 4277-4284.
31. Katada Naonobu, Kageyama Yasuyoshi, Niwa Miki. Acidic property of Y- and mordenite type zeolites with high aluminium concentration under dry conditions // J. Phys. Chem. -2000. - V. 104. - № 31. - P. 7561-7564.
32. Freude, Oehme W., Schmiedel H., Staudte B. NMR Studies Concerning Bronsted Acidity of Zeolites // J. Catal. - 1977. - V. 49. - №2. - P. 123-134.
33. Левинтер М.Е., Ахметов С.А. /Глубокая переработка нефти. - Москва. - 1992. - 224с.
34. Барсуков О.В., Росоловская Е.Н. Влияние пористой структуры цеолитсодержащих катализаторов на их активность и селективность // Кинетика и катализ. - 1984. - Т. 25. - №6. - С. 1392-1398.

35. Xue G., Ji G., Yan H. Morphology and Molecular Motion of Poly (ethylene terephthalate) in Polymer/Oligomer Gel. *Macromolecules*. - 2017. - V. 31. - P. 7706-7711.
36. Gates B.C., Katzer J.R., Schiut G.C.-A. /*Chemistry of Catalytic Processes*. N.Y.: McGraw-Hill. Inc. - 1979. - 464 p.
37. Knight J., Mehlberg K. Maximize propylene from your FCC unit. // *Environ. Eng. Res.* - 2014. - V. 9. - No. 2. - P. 33-34.
38. Бодрый А.Б., Рахматуллин Э.М. О новых гранулированных катализаторах каталитического крекинга // *Катализ в промышленности*, - 2014. - № 5. - С. 19-22.
39. Лысенко С.В., Крюков И.О. Свойства мезопористых алюмосиликатов, полученных с использованием неионогенных ПАВ // *Вестник Моск. Университета*. - 2011. - Т. 52. - № 2. - С. 139-144.
40. Бодрый А.Б., Усманов И.Ф. Отечественные микросферические катализаторы крекинга: разработка, производство и опыт промышленной эксплуатации // *Катализ в промышленности*. - 2014. - № 5. - С. 14-18.
41. Доронин В.П., Сорокина Т.П. Разработка и внедрение цеолитсодержащих катализаторов крекинга с контролируемым содержанием редкоземельных элементов // *Катализ в промышленности*. - 2014. - № 5. - С. 9-13.
42. Доронин В.П., Липин П.В. Перспективные разработки: катализаторы крекинга и добавки к ним // *Катализ в промышленности*. - 2014.- № 5. - С. 82-87.
43. Серопонижающие добавки на основе MCM-41 и HMS в каталитическом крекинге вакуумного гайзойля / А.П. Готов, А.Г. Никифорова, Н.С. Лешаков, С.В. Лысенко, Э.А. Караханов // *XX Менделеевский съезд по общей прикладной химии*. Екатеринбург. - 2016. - С. 106.

44. Вязков В.А., Алиев Р.Р., Радченко Е.Д., Гусейнов А.М., Елфимов М.В. Цеолитсодержащие катализаторы в процессах переработки нефтяных фракций // Химия и технология топлив и масел. – 1992. - №1. - С. 3-6.

45. Жоров Ю.М., Пивоварова Н.М., Панченков Г.М. Влияние группового химического состава сырья на результаты каталитического крекинга // Химия и технология топлив и масел. – 1983. - №3. - С. 7-10.

46. Жоров Ю.М. /Моделирование физико-химических процессов нефтепереработки и нефтехимии. – Москва. – 1978. - 376 с.

47. Радченко Е.Д., Гусейнов А.М., Алиев Р.Р. Катализаторы крекинга остаточного нефтяного сырья // Обз. инф. Перераб. нефти ЦНИИТЭнефтехим. – 1991. - №1. - С. 1-46.

48. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г. /Химия каталитических процессов. - Москва. – 1981 - 551с.

49. Maxwell J., Williams C., Muller F., Krutzen B. Zeolite catalysis - for the fuels of today and tomorrow // Spec. Chem. – 1993. V. – 13. - №2 - P. 79-86.

50. Humphries A., Yanik S.J., Gerritsen L.A., Connor P.Q., Desal P.M. Catalyst helps reformulation // Hydrocarbon Process. – 1991. - V. 70. - №4. - P. 69-72.

51. Лихтерова Н.М., Лунин В.В., Торховский В.Н. Переработка тяжелого нефтяного сырья. Концепция новой технологии // Химия и технология топлив и масел. – 1999. - №3. - С. 3-5.

52. Лихтерова Н.М., Лунин В.В., Торховский В.Н., Французов В.К., Калиничева О.Н. Влияние озонирования и жесткого УФ-облучения на реологические свойства мазута и жидкого битума // Химия и технология топлив и масел. – 1999. - №5. - С. 33-36.

53. Во смериков А.В., Коробицына Л.Л., Антонова Н.В., Короткова Э.Ф., Вагин А.И., Сивиролов П.П. Облагораживание топливных фракций озонированной нефти на цеолитсодержащем катализаторе // Нефтехимия. – 1999. - Т. 39. - №1. - С. 38-41.

54. Гориславец С.Н., Ильенко Б.К. Возможности процесса окислительного крекинга при переработке углеводородного сырья // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1994. - №5-6. - С. 15-19.

55. Ильенко Б.К., Гориславец С.Н. Повышение глубины отбора светлых нефтепродуктов окислительным крекингом среднего и тяжелого нефтяного сырья // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1997. - №6. - С. 8-12.

56. Колесников С.И., Звягин В.О., Колесников И.М. Каталитические крекинг и риформинг в присутствии кислорода воздуха // Химия и технология топлив и масел. – 1999. - №2. - С.10-12.

57. Жубанов К.А., Ибрашева Р.Х., Туремуратова Г.Т. Каталитический крекинг вакуумного дистиллята в суспензии с цеолитсодержащими композитами на основе природного сырья // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Санкт-Петербург. - 1998. - Т. 2. - С.65-66.

58. Ибрашева Р.Х., Туремуратова Г.Т., Жубанов К.А. Крекинг легкого газойля Жетыбайской нефти в суспензии с катализаторами из природного сырья // Вестник КазГУ. серия хим. – 1999. - №2 (14). - С. 9-12.

59. Туремуратова Г.Т., Ибрашева Р.Х., Жубанов К.А. Влияние активации природных цеолитсодержащих композитов на процесс крекинга вакуумного газойля Жетыбайской нефти // Вестник КазГУ. серия хим. – 1999. - №2 (14). - С. 13-16.

60. Жубанов К.А., Ибрашева Р.Х., Туремуратова Г.Т., Гаджиев Р.А. Влияние условий процесса на маршрут каталитического крекинга вакуумных дистиллятов Жетыбайской нефти // Изв. МН и ВО РК, НАН РК. – 1999. - №3.- С. 92-96.

61. Туремуратова Г.Т., Ибрашева Р.Х., Жубанов К.А., Гаджиев Р.А. Крекинг вакуумных дистиллятов казахстанских нефтей на промотированных РЗМ катализаторах из природного сырья. А. (Деп. в КазгосИНТИ, 30.04.99, №8628-Ка 99).

62. Ибрашева Р.Х., Туремуратова Г.Т., Гаджиев Р.А. Новые аспекты каталитического крекинга тяжелых фракций казахстанских нефтей на природных цеолитсодержащих композитах // Вестник КазГУ. серия хим. – 1999. - № 4 (16). - С. 104-109.

63. Патент РК. №23611. Способ каталитического крекинга нефтяного сырья. Опубл. Б.И. - №43. - 2000.

64. Ibrasheva R.H., Zhubanov K.A. Catalytic cracking of heavy oil fractions over natural zeolite contained composites // Proc. Studies in surface sci. and catal. - New-York. – 2000. - P. 2447-2452.

65. Бикбулатова А.Б., Ибрашева Р.Х., Гаджиев Р.А., Жубанов К.А. Влияние состава цеолитсодержащих композитов на крекинг вакуумного дистиллята каражанбаской нефти // Вестник КазГУ. серия хим. – 2000. - №1(18). - С. 41-45.

66. Симаков В.А., Петров Е.Н., Сорокин И.В. Рентгеноспектральные методы: Инструкция НСАМ. – Москва. – 1984. - 212с.

67. Логинова Л.Г., Малашкина М.М. Спектральные методы: Инструкция НСАМ. – Москва. – 1980. - 122с.

68. Герасимов В.Н., Доливо-Добровольская Е.М., Каменцев И.Е. /Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. – Ленинград. 1975. - 399с.

69. Уманский Я.С. /Рентгенография металлов. – Москва. – 1967. - 235с.

70. Под ред. Киселева А.В., Древинга В.П. /Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. – Москва. – 1973. 220с.

71. Под ред. Киселева А.В. /Физико-химическое применение газовой хроматографии. - Москва. – 1973. - 199с.

72. Под ред. Киселева А.В., /Практические работы по газовой хроматографии. – Москва. – 1968. - 285с.

73. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. /Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. – Москва. – 1979. - 238 с.
74. Киселев А.В., Лыгин В.И. /Инфракрасные спектры по поверхностных соединений. – Москва. – 1972. - 459 с.
75. Иванова В.П. /Термический анализ минералов и горных пород. – Ленинград. – 1974. - 399 с.
76. Цветков А.И., Вальяшихина Е.П., Пилюян Г.О. /Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов. – Ленинград. – 1964. - 167 с.
77. Саматов И.Б., Урумбаев Б.У. Термохимические особенности кальцит – доломитовых образований (на примере Центрального Казахстана) // Геология Казахстана. – 1997. - №2. - С.49-54.
78. ГОСТ 11011-85 СССР. /Метод определения фракционного состава в аппарате АРН-2. – Москва. – 1985. - С.282-291.
79. Писаренко В.В. /Справочник лаборанта - химика. – Москва. – 1970. - 192 с.
80. ГОСТ 2177-66 СССР. Метод определения фракционного состава. – Москва. – 1988. - С.265-275
81. ГОСТ 1437-75 СССР. Ускоренный метод определения серы. – Москва. – 1988. - С.1-8.
82. Крешков А.П. /Основы аналитической химии. – Москва. – 1976. – 472 с.
83. Алексеев В.Н. /Количественный анализ. – Москва. – 1972. - 504с.
84. Агекян Т.А. /Основы теории ошибок. – Москва. – 1972. - 170с.
85. Гордон А., Форд Р. /Спутник химика. – Москва. – 1976. - 541 с.
86. ГОСТ 23781-87 СССР. Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава. – Москва. – 1987. - С. 55-62.
87. Виддергаус М.С. /Газовая хроматография как метод исследования нефти. – Москва. – 1973. - 525 с.

88. Соломин В.А., Ляпунов В.В., Жумабекова С.О., Коваль А.П., Ергожин Е.Е. Исследование состава тенгизской нефти методом хромато-масс-спектрометрии //Известия МОН РК, НАН РК. серия хим. – 2002. - №4(334). - С.81-90.

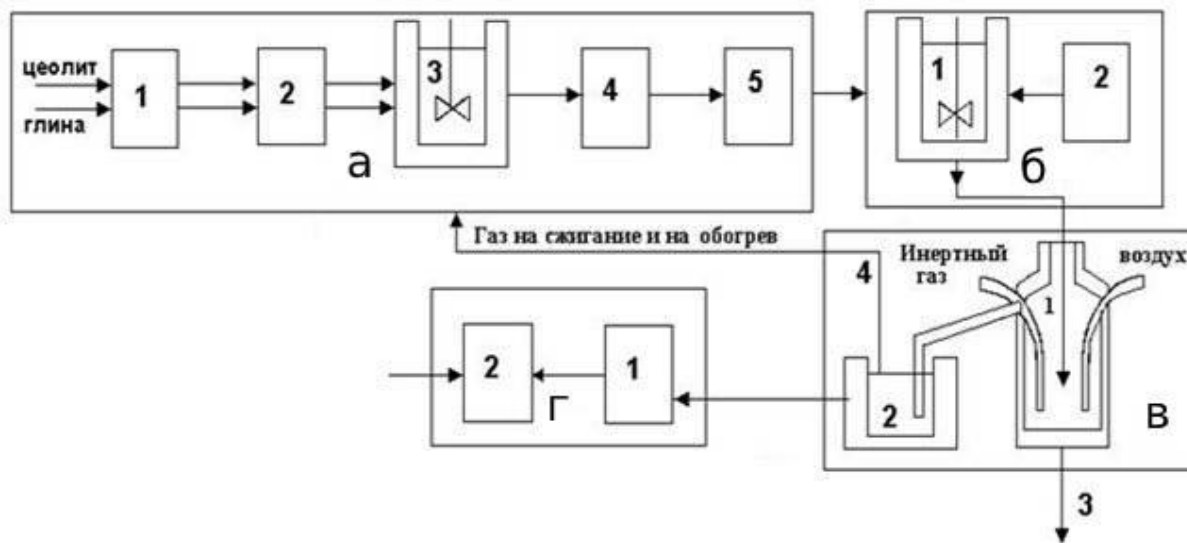
89. Кашковский В.И., Галич П.Н. Исследование кислотных центров поликатионных форм цеолитов типа Y в реакции алкилирования изоалканов олефинами // Нефтехимия. – 1999. - Т.39. - №4. - С.312-319.

90. Галиев Р.Г., Луганский А.И., Мороз И.В., Ермакова А.Н. Обоснование механизма активации термокрекинга гудрона кислородом воздуха //Мирнефтепродуктов. – 2008. - №7. – С.16-19.

91. Магеррамов А.М., Ра. Ахмедова Р.А., Ахмедова Н.Ф. Нефтехимия и нефтепереработка / Учебник для высших учебных заведений. Баку: Изд-во «Баку Университети». – 2009. - 660 с.

Приложение А

Технологическая схема



- а) блок приготовления катализатора: 1 – шаровая мельница; 2 – сита; 3 – термостатированная емкость с мешалкой; 4 – печь для прокаливания; 5 – реактор электромагнитной активации катализатора.
- б) блок приготовления суспензии композита в мазуте: 1 – термостатируемая емкость с мешалкой; 2 – реактор электромагнитной активации мазута.
- в) блок окислительного крекинга: 1 – термостатируемый проточный реактор с системами подачи инертного газа, воздуха и суспензии катализатора в мазуте, 2 – охлаждаемая проточная емкость конденсации жидких продуктов крекинга; 3 – вывод гудронового остатка в смеси с отработанным катализатором; 4 – система сброса и сжигания газов крекинга
- г) блок ректификации продуктов крекинга: 1 – вывод бензиновой фракции; 2 – вывод фракции легкого газойля.