

УДК 665.64.097.3

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ КРЕКИНГ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

С.В. Лысенко, С.В. Баранова, А.А. Дергунов, Т.Н. Зангелов, М.Р. Погосян,  
Э.А. Караханов

(кафедра химии нефти и органического катализа; [ls@oil.chem.msu.ru](mailto:ls@oil.chem.msu.ru))

**Изучены превращения декалина, тетралина и  $\beta$ -*n*-бутилнафталина на микросферическом цеолитсодержащем катализаторе при температуре процесса глубокого каталитического крекинга 560° С. Установлено, что присутствие никеля на катализаторе приводит к увеличению в продуктах непредельных и ароматических соединений. Нанесение на катализаторы трис-(О,О-диизопропилдитиофосфата) сурьмы позволяет значительно снизить дегидрирующую активность никеля.**

Нефтяные газойли, используемые в качестве сырья в процессе каталитического крекинга, представляют собой сложную смесь соединений, содержащую нафтеновые, ароматические и парафиновые углеводороды. На активность катализаторов в крекинге газойлей при 450–500° С большое влияние оказывают соединения тяжелых металлов, главным образом, никеля и ванадия, которые содержатся в газойлях с концом кипения более 450° С. Для понимания превращений углеводородов, протекающих на катализаторах, проведено множество исследований, в которых рассмотрено поведение индивидуальных соединений при 450–500° С (температурном интервале процесса каталитического крекинга) на микросферических цеолитсодержащих катализаторах [1, 2]. Авторы [3, 4] изучали превращение индивидуальных углеводородов и газойлей как на свежих катализаторах, так и на отравленных соединениями тяжелых металлов, таких как никель и ванадий.

Было показано, что при 500° С никель даже в незначительных количествах обладает сильным дегидрирующим действием и способствует повышенному коксообразованию на катализаторах, что приводит к снижению выхода бензиновой и дизельной фракций. В большей степени дегидрированию подвергаются нафтеновые углеводороды с образованием ароматических и поликонденсированных ароматических соединений. Для снижения отравляющего действия никеля в промышленности широко применяют процесс пассивации тяжелых металлов на катализаторах крекинга с использованием в качестве пассиваторов соединений сурьмы, которые в небольших количествах добавляют в сырье. В работе [5] на примере крекинга модельных углеводородов было показано, что применение соединений сурьмы позволяет не только в значительной степени увеличить активность катали-

затора и снизить дегидрирующее действие никеля, но и увеличить в продуктах крекинга количество углеводородов изостроения. Указанные выводы хорошо согласуются с результатами, полученными при каталитическом крекинге вакуумных газойлей на лабораторных и пилотных установках при 500° [6].

Как правило, процесс каталитического крекинга направлен на получение максимального количества бензиновой или дизельной фракции из вакуумных газойлей. Однако в последнее десятилетие получил распространение процесс так называемого глубокого каталитического крекинга (DCC\*), направленный на получение из газойлей максимального количества газообразных олефинов, а также в значительных количествах бензиновой и дизельной фракций. Указанный процесс отличается от традиционного в основном тем, что его проводят при высоких температурах (560–580°), при большем времени контакта сырья с катализатором и большем количестве подаваемого в реактор пара [7, 8]. Эти особенности, на наш взгляд, оказывают влияние на характер превращения углеводородов, содержащихся в газойлях. В литературе практически отсутствуют сведения о превращениях углеводородов в условиях проведения процесса глубокого каталитического крекинга.

Цель настоящей работы состояла в изучении высокотемпературных превращений индивидуальных углеводородов как на свежих, так и на содержащих соединения никеля и сурьмы цеолитсодержащих катализаторах.

### Экспериментальная часть

Каталитический крекинг углеводородов проводили на лабораторной установке проточного типа, соответствующей стандарту ASTM.D 3907–92 с закрепленным слоем катализатора, при температуре 560° С и массовой скорости подачи сырья 7,9 ч<sup>-1</sup>. В качестве катали-

\* DCC-Deep Catalytic Cracking.

затора (6 г) использовали микросферический, содержащий фожазит в редкоземельной форме образец следующего состава (мас. %): 48,6  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 45,1  $\text{SiO}_2$  и 2,8 оксидов РЗЭ (в расчете на оксиды). Идентификацию жидких продуктов проводили на хромато-масс-спектрометре *Finnigan MAT 112S*, оборудованном хроматографом *Varian-3700* с капиллярной колонкой (0,26 мм×50 м, неподвижная фаза SE-30). Количественный анализ жидких продуктов проводили на хроматографе *Chrompack-CP9001* с пламенно-ионизационным детектором. Газообразные продукты крекинга определяли методом газодсорбционной хроматографии с использованием различных колонок – молекулярные сита 5Å ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) и щелочная окись алюминия ( $\text{C}_2$ – $\text{C}_4$ ). Регенерацию катализатора проводили в токе воздуха в течение 2 ч при температуре 650°. На катализатор никель наносили из бензольного раствора нафтената никеля. Трис-(О,О-диизопропилдитиофосфат) сурьмы (пассиватор никеля, используемый в процессе каталитического крекинга) наносили на никельсодержащий катализатор пропиткой из бензольного раствора. Образцы после нанесения соединений никеля и сурьмы сушили и подвергали регенерации.

### Обсуждение результатов

В качестве модельных соединений были выбраны декалин, тетралин и β-*n*-бутилнафталин, поскольку крекинг этих соединений в достаточно полной мере отражает процессы, протекающие при крекинге вакуумных газойлей.

Крекинг декалина на свежем катализаторе при 560° С приводит к образованию большого количества углеводородов, в том числе с большей молекулярной массой, чем у декалина (таких как алкилнафталины и фенантрены) (табл. 1), что указывает на сложную схему превращений углеводорода при высокотемпературном крекинге. Как видно из результатов, приведенных в табл. 1, при крекинге декалина на свежем катализаторе основными продуктами являются алкилбензолы (23,8 мол. %), нафталин (16,6 мол. %) и алкилнафталины (13,6 мол. %). Из данных, представленных на рисунке, следует, что крекинг декалина на свежем образце катализатора приводит к образованию значительных количеств как предельных, так и непредельных углеводородов  $\text{C}_2$ – $\text{C}_4$ , при этом образование нежелательного в процессе каталитического крекинга водорода незначительно.

При крекинге декалина на образце катализатора, содержащем 0,4 мас. % никеля, выход водорода более чем в 6 раз выше, чем на свежем катализаторе, что свидетельствует о сильном дегидрирующем действии никеля. При этом практически не меняется количество углеводородов  $\text{C}_2$ – $\text{C}_4$ . Нанесение на катализатор никеля до уровня 0,4 мас. % (в расчете на Ni) вызывает замет-

ное изменение выходов жидких углеводородов. Как показано в табл. 1, присутствие никеля приводит к резкому увеличению выхода метилпентанов (с 0,6 мол. % для свежего образца до 18,4 мол. % для никельсодержащего образца), что указывает на протекание процессов гидрогенолиза нафтенного кольца при крекинге декалина. Протекание процессов деструктивного гидрирования подтверждается, в частности, и тем фактом, что значительно уменьшается выход метилциклопентанов (с 5,9 до 2,5 мол. %) и циклогексана (с 1,5 до 0,7 мол. %). Количество образующихся углеводородов нафталинового ряда уменьшается с 30,2 мол. % (для свежего образца) до 23,8 мол. %, при этом суммарное количество бензола и алкилбензолов увеличивается с 26,5 до 32,3 мол. %. Это связано, по-видимому, с тем, что образующийся при дегидрировании нафтенного кольца исходного углеводорода тетралин преимущественно подвергается процессам деструктивного гидрирования, а именно гидрогенолизу и гидрокрекингу нафтенного кольца с образованием алкилбензолов и бензола. Дальнейшее дегидрирование тетралина с образованием нафталиновых углеводородов протекает в меньшей степени. Таким образом, наличие даже в небольших количествах на катализаторе никеля приводит к значительному изменению структуры продуктов крекинга декалина. Наряду с сильным дегидрирующим действием никель в значительной степени способствует протеканию процессов деструктивного гидрирования нафтенных колец.

При высокотемпературном крекинге тетралина выход водорода на образце катализатора, содержащего никель, более чем в три раза выше, чем на свежем, кроме того, количество образующихся олефиновых газов составляет 27,2 мол. %, тогда как на свежем образце – только 10,4 мол. %, что, как и в случае с декалином, указывает на сильную дегидрирующую активность никеля (рисунок). Крекинг тетралина на свежем катализаторе приводит к образованию большого количества различных жидких углеводородов (табл. 2). Образование соединений нафталинового ряда (нафталина и алкилнафталинов) наблюдается в значительно большей степени, чем при крекинге декалина, что указывает на более легкое дегидрирование нафтенного кольца тетралина: выход нафталина составляет 38,2 мол. %, а выход алкилнафталинов – 22,2 мол. %. Как в случае с тетралином, так и в случае с декалином достаточно высок выход алкилбензолов (16,5 и 23,8 мол. % соответственно). Нанесение никеля на катализатор до уровня 0,4 мас. % приводит к значительному уменьшению выхода алкилбензолов (с 16,5 до 13,0 мол. %), при этом выход бензола практически не меняется. Выход нафталина при крекинге тетралина уменьшается с 38,2 (для свежего образца) до 33,7 мол. % (для никельсодержащего образ-

Т а б л и ц а 1

## Крекинг декалина при 560° С (жидкие продукты)

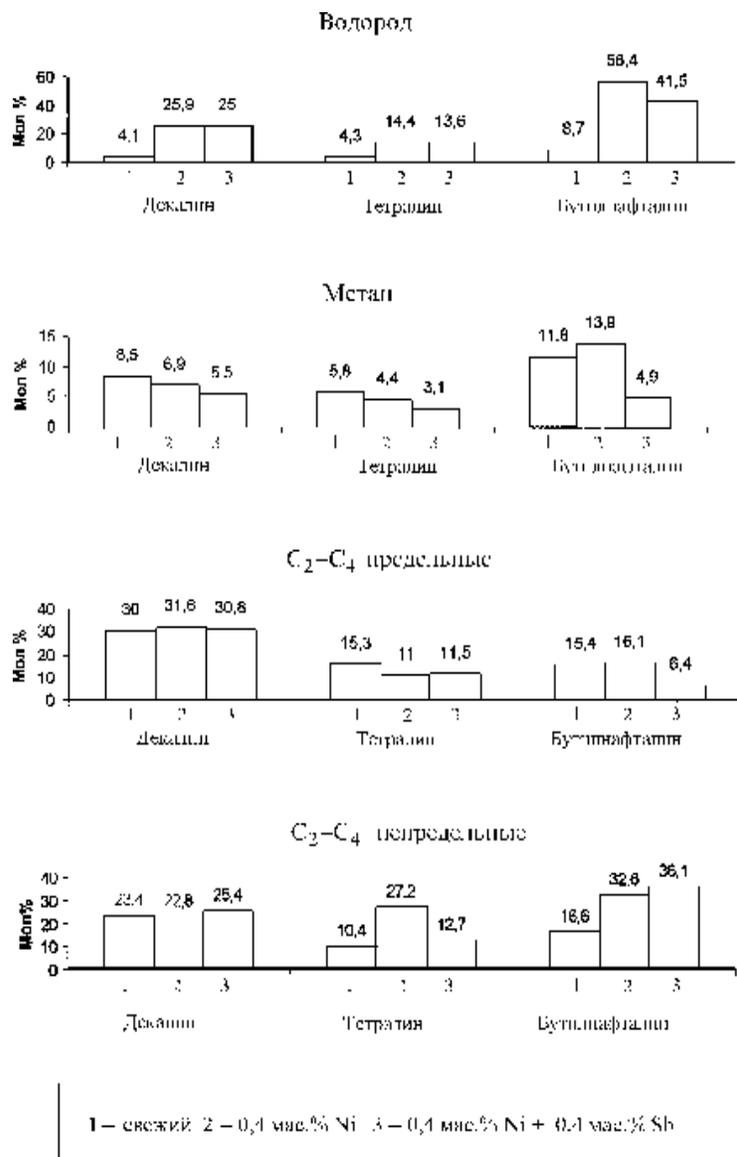
Соединение	Выход (мол.%) на образцах катализатора		
	свежем	содержащем 0,4 мас.% Ni	0,4 мас.% Ni + 0,4 мас.% Sb
Метилпентаны	0,6	18,4	17,2
Метилциклопентан	5,9	2,5	13,6
Бензол	2,7	10,9	6,3
Циклогексан	1,5	0,7	1,8
Алкилбензолы, в том числе:	23,8	21,4	15,5
толуол	6,8	3,5	2,9
этилбензол	1,4	3,1	1,9
ксилолы	3,2	4,9	3,1
пропилбензолы	1,3	1,5	1,5
этилтолуолы	3,0	0,7	0,7
триметилбензолы	0,4	0,3	0,5
индан	0,3	0,5	0,1
бутилбензолы	1,4	3,2	0,3
диэтилбензолы	3,9	1,2	0,8
метилпропилбензолы	0,4	1,3	1,5
метилинданы	1,7	1,1	2,2
тетралин	*	0,1	*
Нафталин	16,6	8,9	8,0
Алкилнафталины, в том числе:	13,6	14,9	12,6
метилнафталины	8,8	9,4	1,9
этилнафталины	2,6	2,6	3,1
диметилнафталины	1,3	0,7	0,7
пропилнафталины	0,9	2,2	6,9
Фенантрен	0,7	0,6	0,2
Метилфенантрен	*	0,3	*

\* Здесь и далее выход &lt; 0,1 мол.%.

Т а б л и ц а 2

## Крекинг тетралина при 560° С (жидкие продукты)

Соединение	Выход (мол.%) на образцах катализатора		
	свежем	содержащем 0,4 мас.% Ni	0,4 мас.% Ni + 0,4 мас.% Sb
Бензол	8,2	8,0	14,7
Алкилбензолы, в том числе:	16,5	13,0	23,2
толуол	7,1	4,7	9,1
этилбензол	2,5	2,3	3,0
ксилолы	5,0	2,4	3,5
пропилбензолы	0,8	1,4	2,5
этилтолуолы	0,3	1,1	3,0
индан	0,2	0,1	0,7
бутилбензолы	0,1	0,4	0,3
диэтилбензолы	0,1	0,3	0,4
метилинданы	0,3	0,3	0,7
тетралин	0,1	*	*
Нафталин	38,2	33,7	43,3
Алкилнафталины, в том числе:	22,2	15,6	11,1
метилнафталины	19,4	9,0	9,0
этилнафталины	1,4	1,7	1,3
диметилнафталины	1,4	4,9	0,8
Фенантрен	*	6,8	0,2
Метилфенантрен	0,2	5,6	0,3



Выходы газообразных продуктов на различных образцах катализатора при крекинге модельных соединений при 560° С

ца). Однако это не указывает на низкую активность никеля в реакциях, идущих с выделением водорода, так как суммарный выход алкилнафталинов и углеводородов фенантренового ряда увеличивается с 22,4 до 28,0 мол. %.

При крекинге тетралина значителен вклад реакций деструктивного гидрирования на никельсодержащем образце катализатора. На гидрогенолиз нафтенового кольца, в частности, указывает значительное увеличение образования пропил- и бутилбензолов при снижении общего количества алкилароматических соединений (табл. 2). Однако на никельсодержащем образце катализатора преобладают реакции дегидрирования и деструктивного дегидрирования. Кроме того, резко увеличивается соотношение непредельных к предельным углеводородам в газообразных продуктах по срав-

нению с аналогичным показателем в случае применения катализатора, не содержащего никель.

Анализ данных по высокотемпературному крекингу β-*n*-бутилнафталина на свежем катализаторе показал, что суммарный выход газообразных и жидких продуктов достаточно низок и составляет 68 мас. % Это объясняется способностью β-*n*-бутилнафталина легко дегидроциклизироваться и образовывать поликонденсированные ароматические соединения, а следовательно, легко образовывать вещества, входящие в состав кокса. Из данных, представленных на рисунке, видно, что, как и в случае с декалином и тетралином, на образце катализатора, содержащего никель, при крекинге β-*n*-бутилнафталина резко увеличивается выход водорода (в 6,5 раз). Также значительно возрастает выход непредельных углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. При крекинге β-*n*-бутилнафталина

Т а б л и ц а 3

Крекинг  $\beta$ -*n*-бутилнафталина при 560° С (жидкие продукты)

Соединение	Выход (мол.%) на образцах катализатора		
	свежем	Содержащем 0,4 мас.% Ni	0,4 мас.% Ni + 0,4 мас.% Sb
Бензол	0,3	0,2	0,6
Толуол	1,0	0,5	2,3
Метилинданы	0,4	0,2	0,2
др. алкилбензолы	3,3	2,0	3,6
Нафталин	36,2	35,9	30,0
Алкилнафталины, в том числе:	32,5	25,2	18,8
метилнафталины	24,9	18,7	14,8
этилнафталины	3,7	4,3	2,7
пропилнафталины	2,5	0,8	0,4
бутилнафталины	1,4	1,4	0,9
Метилбензоинданы	1,1	2,1	1,3
Фенантрен	1,0	3,9	1,2
Метилфенантрены	1,6	5,9	1,6
Этилфенантрены	1,1	0,4	1,9

на свежем образце катализатора в жидких продуктах (табл. 3) преобладают нафталиновые углеводороды, выход которых (мол.%) составляет: 36,2 (нафталин), 32,5 (алкилнафталины). Алкилбензолы образуются в малых количествах (4,7 мол.%). Это объясняется тем, что ароматическое кольцо крекируется с трудом. Следует отметить, что образование нафталина и алкилнафталинов при крекинге  $\beta$ -*n*-бутилнафталина происходит другим способом, нежели при крекинге тетралина и декалина, где преобладают процессы дегидрирования алициклического кольца с последующим его алкилированием образующимися алкенами. При крекинге  $\beta$ -*n*-бутилнафталина преобладают процессы каталитического расщепления бутильного фрагмен-

та. Нанесение никеля на катализатор приводит к еще большему уменьшению выхода алкилбензолов до 2,7 мол.%. Выход нафталина практически не меняется, однако выход алкилнафталинов снижается до 25,2 мол.%.

Углеводороды фенантренового ряда образуются в гораздо большем количестве (10,2 мол.%), чем на свежем образце (3,7 мол.%). Значительное увеличение выхода метилбензоинданов (с 1,1 для свежего образца до 2,1 мол.% для никельсодержащего образца) и увеличение выхода фенантрена (с 1,0 до 3,9 мол.%) объясняется, по-видимому, большим вкладом реакций дегидроциклизации исходной молекулы  $\beta$ -*n*-бутилнафталина под действием никеля.

Для выяснения влияния трис-(О,О-диизопропилдитиофосфата) сурьмы на выход продуктов декалин, тетралин и  $\beta$ -*n*-бутилнафталин подвергали крекингу при 560° на никельсодержащем катализаторе (0,4 мас. % Ni), обработанном пассиватором до уровня 0,4 мас. % (в расчете на Sb). Во всех случаях происходит снижение выхода водорода по сравнению с аналогичными показателями, полученными при использовании никельсодержащего катализатора, который не подвергался обработке. Так, выход водорода при крекинге декалина на сурьмосодержащем образце уменьшается на 3,5 отн.%, при крекинге тетралина – на 5,6 отн.%,  $\beta$ -*n*-бутилнафталина – на 26,4 отн.% (рисунок). Выход непредельных газообразных углеводородов при крекинге декалина выше на сурьмосодержащем образце катализатора, тогда как при крекинге тетралина значительно ниже. Это указывает на снижение вклада реакций деструктивного гидрирования, ката-

лизируемых никелем, при добавлении соединения сурьмы в случае с декалином, а при крекинге тетралина снижается дегидрирующая активность никеля при добавлении пассиватора. Выходы алкилбензолов при крекинге тетралина и  $\beta$ -*n*-бутилнафталина на сурьмосодержащем образце составляют 23,2 и 6,1 мол.% соответственно, что выше, чем на образцах, содержащих никель (13,0 и 2,7 мол.%). Суммарные выходы углеводородов нафталинового и фенантренового рядов уменьшаются при крекинге декалина, тетралина и  $\beta$ -*n*-бутилнафталина и составляют 20,8, 54,9 и 53,5 мол.%, в то время как на никельсодержащем катализаторе эти выходы составляют 24,7, 61,7 и 71,3 соответственно (табл. 1–3).

Полученные результаты указывают на то, что в целом обработка никельсодержащего катализатора соединениями сурьмы уменьшает его активность в реакциях дегидрирования углеводородов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Corma A., Miguel P.J., Orchilles A.V., Koermer G. // *J.Catal.* 1994. **145**. P.181.
2. Wojciechowski B.W. // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1998. **40**. P. 209.
3. Tompe R., Jaras S., Vannerberg Nils-Gosta // *Appl. Catal.* 1984. **13**. P. 171.
4. Баранова С.В., Братков А.А., Зангелов Т.Н. и др. // *Нефтехимия.* 2002. **42**. С. 340.
5. Караханов Э.А., Ковалева Н.Ф., Лысенко С.В. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 1999. **40**. С. 60.
6. Караханов Э.А., Баранова С.В., Лысенко С.В. // *Нефтехимия.* 1999. **39**. С. 353.
7. Fu A., Bonilla J.A., Batachari A. // *Oil and Gas J.* 1998. **96**. № 2. P. 49.
8. Zaiting Li, Wenyuan Shi. // 15<sup>th</sup> Proc. World Petrol. Congress. 1998. **2**. P. 803.

Поступила в редакцию 26.12.2002г.

## HIGH TEMPERATURE CRACKING OF HYDROCARBONS ON THE ZEOLITE-CONTAINING CATALYSTS

S.V. Lysenko, S.V. Baranova, A.A. Dergunov, T.N. Zangelov, M.R. Poghosyan, E.A. Karakhanov

(Division of Petroleum and Organic Catalysis; ls@oil.chem.msu.ru)

The transformations of decalene, tetralene and  $\beta$ -*n*-butylnaphtalene on microspherical zeolite-containing catalysts at Deep Catalytic Cracking temperature (560°C) have been studied. It has been established that nickel on the catalyst results the increasing of the amount of unsaturated and aromatic compounds in cracking products. The treatment of catalysts by antimony tris-O,O-diisopropyldithiophosphate on the surface of allows to decrease significantly the dehydrogenating activity of nickel.