

ХИМИЯ НЕФТИ И ОРГАНИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ

УДК 66.092.41:543.42

ВЛИЯНИЕ ПАССИВАЦИИ НИКЕЛЯ ЦИТРАТАМИ СУРЬМЫ, ОЛОВА И ВИСМУТА НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ

Э.А. Караханов, Н.Ф. Ковалева, С.В. Лысенко

(кафедра химии нефти и органического катализа)

Изучен состав жидких продуктов, полученных при крекинге тетралина и декалина при 530° на микросферическом цеолитсодержащем катализаторе крекинга после обработки его пассиваторами никеля на основе цитратов сурьмы, олова и висмута. Показано, что после обработки пассиваторами на основе соединений сурьмы и олова происходит уменьшение выхода продуктов дегидрирования. Прослежено также изменение выходов продуктов крекинга, изомеризации и алкилирования.

Использование пассиваторов тяжелых металлов на установках каталитического крекинга позволяет перерабатывать такие виды металлсодержащего сырья, как смесь мазута с газойлем или вакуумный газойль с концом кипения более 500°, в компоненты моторного топлива с высокими технико-экономическими показателями. Поиску новых эффективных пассиваторов на основе соединений сурьмы, олова и висмута посвящено значительное количество работ, например [1–3], что нельзя сказать об исследованиях состава продуктов крекинга в зависимости от применяемых пассиваторов. Это и является целью настоящей работы.

Экспериментальная часть

Крекинг тетралина и декалина (смесь цис- и транс-изомеров 1:1) проводили в проточной установке с неподвижным слоем катализатора при 530° и массовой скорости подачи сырья 15 ч⁻¹. Масса микросферического катализатора крекинга, содержащего фожазит в редкоземельной форме, составляла 4 г (удельная поверхность 170 м²/г, удельный объем пор 0.63 см³/г, содержание оксида алюминия 70 мас.%, содержание РЗЭ 4.7 мас.%). Регенерацию катализатора от кокса проводили в токе воздуха при 650°, термopаровую стабилизацию – в токе водяного пара в течение 6 ч при 750°. Отравление катализатора никелем до уровня 0.7 мас.% (в пересчете на никель) проводили бензольным раствором нафтената никеля, синтезированного по методике [4]. Пассиваторы на основе цитратов сурьмы, олова и висмута синтезировали по методике, описанной в [5]. Растворы пассива-

торов наносили на отравленный никелем катализатор методом «сухой пропитки». Концентрация пассиваторов на катализаторе составляла 0.36 мас.% в расчете на металл.

Жидкие продукты крекинга анализировали на хромато-масс-спектрометре «Finnigan-MAT-112S» с хроматографом «Varian-3700» (капиллярная колонка «OV-101», 0.25 мм×50 м) в режиме электронного удара при энергии ионизации 80 эВ. Обработку и расшифровку масс-спектров проводили с помощью системы обработки данных «SpectroSystem-MAT-188».

Содержание водорода в газообразных продуктах крекинга определяли хроматографически на набивной колонке с цеолитом «Linde-13X». В качестве газа-носителя использовали аргон.

Результаты и их обсуждение

При изучении влияния водорастворимых пассиваторов на основе цитратов сурьмы на состав продуктов в качестве исходного сырья использовали модельные углеводороды: тетралин, декалин и нонадекан. Указанные соединения были выбраны в качестве модельных потому, что они представляют основные классы углеводородов, содержащихся в газойлях.

На отравленный никелем катализатор наносили пассиватор в количестве 0.36 мас.% в расчете на металл, так как, согласно [5], при этих условиях достигается максимальный эффект пассивации никеля при крекинге газойля. В табл. 1 представлены данные по влиянию пассивации никеля на конверсию, выход водорода и жидкого катализата при крекинге тетралина и де-

Т а б л и ц а 1

Крекинг тетралина и декалина на катализаторах, обработанных пассиваторами

Показатель	Тетралин	Декалин
Выход жидкого катализата, мас. % :		
до пассивации	92.8*	81.6
после обработки пассиватором на основе:		
цитрата сурьмы	84.1	72.2
цитрата олова	87.7	72.9
цитрата висмута	88.3	74.1
Конверсия, мас. % :		
до пассивации	68.9	64.5
после обработки пассиватором на основе:		
цитрата сурьмы	90.3	75.9
цитрата олова	88.4	73.9
цитрата висмута	86.5	73.1
Выход водорода, моль/моль углеводорода:		
До пассивации	0.38	0.49
после обработки пассиватором на основе:		
цитрата сурьмы	0.33	0.46
цитрата олова	0.26	0.32
цитрата олова	0.41	0.52

Т а б л и ц а 2

Влияние обработки катализаторов водорастворимыми пассиваторами на выход отдельных углеводородов

Продукты	Выход (на превращенный тетралин), мол. %			
	до обработки	после обработки цитратом		
		сурьмы	олова	висмута
Метилциклопентан	1.4	1.4	1.3	1.1
Бензол	9.4	8.8	15.3	10.8
Толуол	4.8	8.1	8.0	6.5
Этилбензол	2.9	3.2	2.2	2.4
Ксилолы	0.6	0.9	1.1	0.7
Пропилбензол	0.4	1.4	0.8	0.7
Индан	2.7	3.7	2.7	1.9
Бутилбензол	6.7	4.8	5.2	4.6
1-, 2-Метил-инданы	16.3	7.6	8.2	7.5
Нафталин	48.0	40.8	44.2	52.1
2-Метил-нафталин	2.5	6.1	5.3	4.8
1-Метил-нафталин	1.2	2.8	2.0	1.7
2-Этил-нафталин	0.5	1.0	0.6	0.6

калина. Минимальная конверсия тетралина и декалина на отравленных никелем катализаторах составляла 68.9 и 64.5%, а максимальная (после обработки отравленного катализатора соединением сурьмы) – 90.3 и 75.9% соответственно. Конверсия исходных углеводородов на катализаторах, обработанных пассиватором на основе цитрата олова, занимала промежуточное положение между значениями, достигнутыми на отравленном и пассивированном соединением сурьмы, образцах катализатора. Наименьшая конверсия тетралина

*Все величины, приведенные в табл. 1–3, являются средними арифметическими значений, полученных в трех- четырех независимых опытах.

и декалина на катализаторах, обработанных соединениями сурьмы, олова и висмута, составляла 86.5 и 73.1% соответственно. Конверсия тетралина и декалина на указанных образцах катализаторов находится в полном соответствии с выходом жидких продуктов, где наблюдается обратная картина. Так, например, выход жидких продуктов крекинга тетралина на отравленном катализаторе составлял 92.8%, в то время как на образце, обработанном соединением сурьмы, – 84.1%. Выход водорода после обработки катализаторов соединениями сурьмы и олова значительно снижается, а после обработки соединениями висмута, наоборот, возрастает и превышает значения, полученные на отравленном никелем катализаторе.

В целом конверсия тетралина и декалина, а также выход жидких продуктов и водорода находятся в хорошем соответствии с результатами, полученными при крекинге газойля на катализаторах, отравленных никелем и обработанных пассиваторами на основе цитратов сурьмы, олова и висмута [5].

В табл. 2 представлены результаты по влиянию обработки катализаторов водорастворимыми пассиваторами на выход (в расчете на превращенное исходное вещество) отдельных углеводородов, входящих в состав жидких продуктов, полученных при крекинге тетралина. Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что образование основного продукта дегидрирования – нафталина – уменьшается с 48.0 (на отравленном никелем катализаторе) до 44.2 мол%. на обработанном соединением олова и далее до 40.8 мол%. на катализаторе, обработанном пассиватором на основе цитрата сурьмы. В то же время после обработки катализатора соединением висмута выход нафталина на превращенный тетралин достигает 52.1 мол%. и превышает аналогичный показатель для отравленного катализатора. Суммарное образование бензола и алкилбензолов – продуктов, получающихся в результате разрыва С–С-связей в алифатическом кольце тетралина, возрастает с 18.1 мол%. на отравленном катализаторе до 22–27 мол%. на катализаторах, обработанных пассиваторами на основе цитратов сурьмы и олова. Образование бутилбензола – продукта деструктивного гидрирования тетралина – после обработки отравленного никелем катализатора уменьшается, что, вероятно, может быть связано с понижением выхода продуктов дегидрирования. Уменьшение выхода метилинданов при обработке катализатора пассиваторами, по всей видимости, связано с увеличением крекирующей способности катализатора, на что указывалось выше. Как известно, крекирующая способность цеолитсодер-

Т а б л и ц а 3

Влияние обработки катализаторов водорастворимыми пассиваторами на выход отдельных углеводородов при крекинге декалина

Продукты	Выход (на превращенный декалин), мол.%			
	до обработки	после обработки цитратом		
		сурьмы	олова	висмута
2-Метилбутан	2.3	1.4	1.5	2.4
2-Метилпентан	4.3	5.6	3.6	5.7
3-Метилпентан	2.3	0.6	2.5	1.1
Метилциклопентан	8.6	17.0	17.2	12.8
Бензол	4.4	3.4	3.3	2.5
Циклогексан	0.8	1.0	2.1	1.5
Диметилциклопентаны	7.8	5.1	3.6	5.4
Метилциклогексан	3.9	4.3	4.6	3.6
Этилциклопентан	1.9	1.0	1.3	1.0
Толуол	6.9	10.7	10.0	8.6
o-Ксилол	3.5	5.5	4.9	5.3
m-Ксилол	1.5	1.2	1.6	1.4
Этилтолуол	5.7	2.6	3.1	3.7
Индан	6.7	2.0	2.7	2.8
2-Метилиндан	3.2	2.0	2.3	4.8
1-Метилиндан	4.4	3.8	2.6	1.2
5-Метилиндан	4.2	2.8	3.1	3.7
4-Метилиндан	6.6	4.4	5.1	5.8
Тетралин	2.2	0.9	1.2	1.7
Нафталин	5.1	6.2	5.9	5.8
1-Метилнафталин	1.6	2.0	1.3	1.3
2-Метилнафталин	0.6	0.9	0.9	0.6

жащих катализаторов наряду с другими факторами находится в зависимости от кислотности. Изменение кислотности поверхности катализаторов после обработки пассиваторами, вероятно, является объяснением причины того, что суммарный выход алкилнафталинов увеличивается по сравнению с таким же показателем на отравленном катализаторе.

В табл. 3 представлены результаты по влиянию обработки катализаторов водорастворимыми пассиваторами на выход (в расчете на превращенное исходное вещество) отдельных углеводородов, входящих в состав жидких продуктов, полученных при крекинге декалина. Как и следовало ожидать, при крекинге декалина получается большее количество различных углеводородов, чем при крекинге тетралина, что связано с отсутствием в молекуле декалина ароматического ядра. Необходимо отметить, что выход отдельных продуктов в расчете на превращенный декалин на отравленном катализаторе не превышает 8.6 мол%.

(для метилциклопентана), а на реактивированном катализаторе 17.2 мол%, поэтому влияние обработки катализатора пассиваторами на состав жидких продуктов не так наглядно, как в случае крекинга тетралина, где выход нафталина превышает 40 мол%.

Образование продуктов дегидрирования (тетралин + нафталин) после пассивации никеля соединениями сурьмы и олова уменьшается, но незначительно. Количество указанных продуктов, как и в случае крекинга тетралина, на катализаторе, обработанном соединением висмута, несколько увеличивается по сравнению с отравленным катализатором. В то же время образование метилинданов – продуктов дегидроизомеризации декалина – изменяется с 18.4 мол% на отравленном катализаторе до ~13 мол% на катализаторах, обработанных пассиваторами на основе цитратов сурьмы и олова. Обращает на себя внимание резкое увеличение (с 8.6 до 17.2 мол%) образования метилциклопентана – одного из основных продуктов крекинга.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heavy metals deactivated by cracking additives // Oil and Gas J. 1977. **75**. P. 43.
2. Караханов Э.А., Лысенко С.В. // ЖВХО. 1989. С. 622
3. Караханов Э.А., Братков А.А., Лысенко С.В. // Нефтехимия. 1995. **35**. С. 421.
4. Караханов Э.А., Ковалева Н.Ф., Концевая А.И. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1985. **26**. С. 614.
5. Караханов Э.А., Ковалева Н.Ф., Лысенко С.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1998. **39**. С. 417

Поступила в редакцию 26.06.97