

УДК 543.6

ОБ ИЗМЕНЕНИИ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ДИСТИЛЛЯТА ПРЯМОГОННОГО МАЗУТА ПОСЛЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА В ПРИСУТСТВИИ 2-ЭТИЛГЕКСАНОАТОВ ЦИНКА, НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА

© 2018 г. И. А. Мустафин¹, О. М. Судакова², А. А. Кожанова², Е. О. Фокина²,
Э. Р. Валинурова^{1, 2, *}, А. Г. Мустафин², Р. Н. Галиахметов²

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

²Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

*E-mail: valinurova_elvira@mail.ru

Поступила в редакцию 30.05.2018 г.

Методом ГЖХ изучен компонентный состав дистиллята прямогонного мазута после каталитического термокрекинга в присутствии 2-этилгексаноатов (2ЭГ) цинка, железа(II), никеля(II). Отмечено различное поведение нанокатализаторов металлов в химических превращениях углеводородов (УВ) прямогонного мазута.

Ключевые слова: мазут, каталитический крекинг, нанокатализатор, хроматография.

DOI: 10.1134/S0028242118060102

Тяжелые нефтяные остатки, являющиеся сложными углеводородными системами, на сегодняшний день скапливаются в хранилищах нефтеперерабатывающих заводов. Однако применение новых технологий переработки позволяет максимально использовать их для получения ценных нефтепродуктов [1, 2].

Каталитический крекинг является исключительно эффективным методом химических превращений нефтяных остатков. Меняя природу катализатора, сырья и условий катализа можно добиться значительного повышения выхода целевых продуктов. Ранее в работах [3, 4] было показано, что нагревание вакуумного газойля и мазута западно-сибирской нефти в присутствии 2-этилгексаноата никеля приводит к образованию ультрадисперсной суспензии, оказывающей существенное влияние на процессы деструкции УВ. Термическая деструкция органических солей металлов может приводить к образованию оксидов, сульфидов металлов, восстановленной формы наночастиц металлов, проявляющих каталитическую активность в химических превращениях компонентов нефтяной дисперсной среды. Методы хроматографии и хромато-масс-спектрометрии [5] благодаря их высокой эффективности позволяют проследить за изменением химического состава нефтепродуктов и сделать определенные выводы о возможной роли нанокатализаторов и химизме протекающих процессов.

Цель работы – исследование состава дистиллята прямогонного мазута Западно-Сибирской нефти после каталитического термокрекинга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец мазута подвергали деструктивной разгонке на лабораторном аппарате Энглера при температуре до 400°C в присутствии 0.5 мас. % 2-этилгексаноатов (ЭГ) цинка, железа(II), никеля(II) фирмы ChemosGmbH производства Германии. Введение 2ЭГ металлов значительно повысил выход дистиллятов в среднем на 14–20%. Светлые продукты деструкции прямогонного мазута представляют собой широкую фракцию УВ, выкипающих в пределах 150–340°C [3].

Последующий анализ дистиллятов термокаталитического крекинга прямогонного мазута проводили методом ГЖХ на газовом хроматографе “Кристалл 5000” с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке (30 м × 0.25 мм). В качестве неподвижной жидкой фазы использовали 5% полисиларилена–95% полидиметилсилоксана. Анализ проводили при программированном нагреве термостата колонок в интервале температур 40–320°C. Для качественной и количественной идентификации использовали стандартные растворы смесей алканов, алкенов, аренов и нафтенных фирмы Supelco.

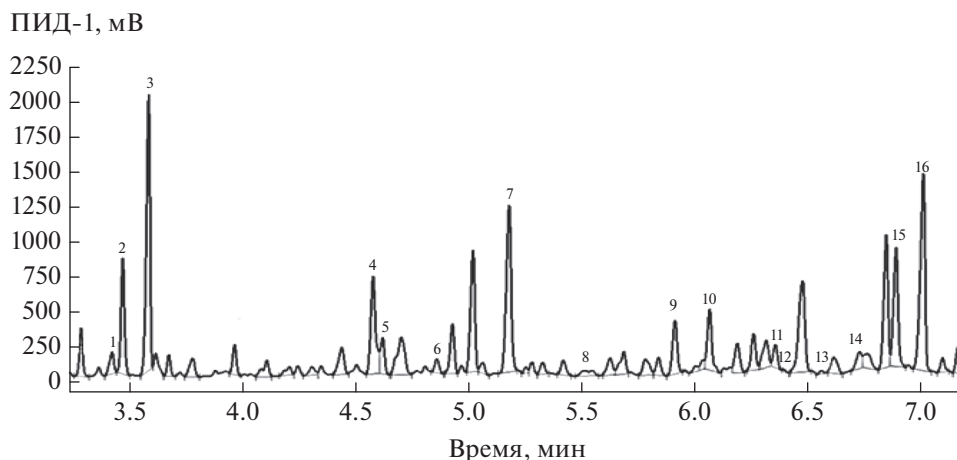


Рис. 1. Хроматограмма дистиллята каталитического крекинга прямогонного мазута в присутствии 2ЭГ цинка. Капиллярная колонка 30 м, НЖФ: 5% полисиларилена–95% полидиметилсилоксана. Программирование температуры: от 40 до 320°C, 15°C/мин. Компоненты: 1 – *цис*-1,3-диметилциклопентан, 2 – *транс*-1,3-диметилциклопентан, 3 – *n*-пентан, 4 – *n*-гексан, 5 – толуол, 6 – 1,2,4-триметилциклопентан, 7 – 1-этил-1-метилциклопентан, 8 – изопропилциклопентан, 9 – *n*-пропилциклопентан, 10 – 1,1,4-триметилциклогексан, 11 – *сис*-1,2,4-триметилциклогексан, 12 – этилбензол, 13 – *m*-ксилол, 14 – *сис*-1,2,4-триметилциклогексан, 15 – 1,1,2-триметилциклогексан, 16 – изобутилциклопентан.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 в качестве примера, представлена хроматограмма дистиллята каталитического крекинга прямогонного мазута после добавления 2ЭГ цинка.

Сравнение хроматограмм дистиллятов крекинга исходного прямогонного мазута и мазута после каталитического крекинга в присутствии 2ЭГ металлов показало, что качественный состав компонентов смесей достаточно похож, но наблюдается некоторое различие в количественном содержании основных компонентов.

Данные, приведенные в табл. 1, показывают, как меняется суммарное содержание предельных, непредельных и ароматических углеводородов (УВ) при использовании в каталитическом крекинге нанокатализаторов на основе различных металлов. Никель повышает концентрацию алканов почти на 5%, в 2 раза снижает содержание алкенов и на 8% – алкилзамещенных ароматических УВ, незначительно снижает также концентрацию нафтенов. Присутствие железа незаметно сказывается на изменении концентрации алка-

нов, алкенов, но способствует небольшому росту нафтенов, и более заметному спаду содержания алкилзамещенных ароматических УВ. Использование цинксодержащего катализатора приводит к существенному возрастанию, более чем на 6 и 2%, концентрации нафтенов и ароматических УВ соответственно. По-видимому, цинк более активен в процессах циклизации.

Для уточнения роли катализаторов в сложных процессах, происходящих в дисперсионной среде, рассмотрим изменение концентрации индивидуальных компонентов в дистиллятах. На рис. 2–5 приведены гистограммы по изменению массовой доли некоторых наиболее представительных компонентов каждого класса УВ при использовании различных катализаторов. Как видно из рис. 2, введение катализаторов на основе цинка, действительно понижает содержание таких алкилзамещенных бензола как *n*-гексилбензол, 1,2-диметил-4-этилбензол, 1,2-диметил-2-этилбензол, в то же время содержание бензола и толуола возрастает, что свидетельствует о том, что цинк катализирует процессы деалкилирования ароматических УВ. Введение железа, напротив, способству-

Таблица 1. Изменение массовой доли (ω , %) алканов, нафтенов, аренов и алкенов в дистиллятах прямогонного мазута после каталитического термокрекинга в присутствии 2ЭГ металлов

Углеводороды	ПМ исх.	ПМ + (2ЭГ-Ni(II))	ПМ + (2ЭГ-Fe(II))	ПМ + (2ЭГ-Zn)
Алканы	6.1	10.8	6.2	6.6
Алкены	1.4	0.5	1.2	1.5
Нафтены	9.8	9.2	10.5	15.7
Ароматика	14.0	8.0	12.2	15.9

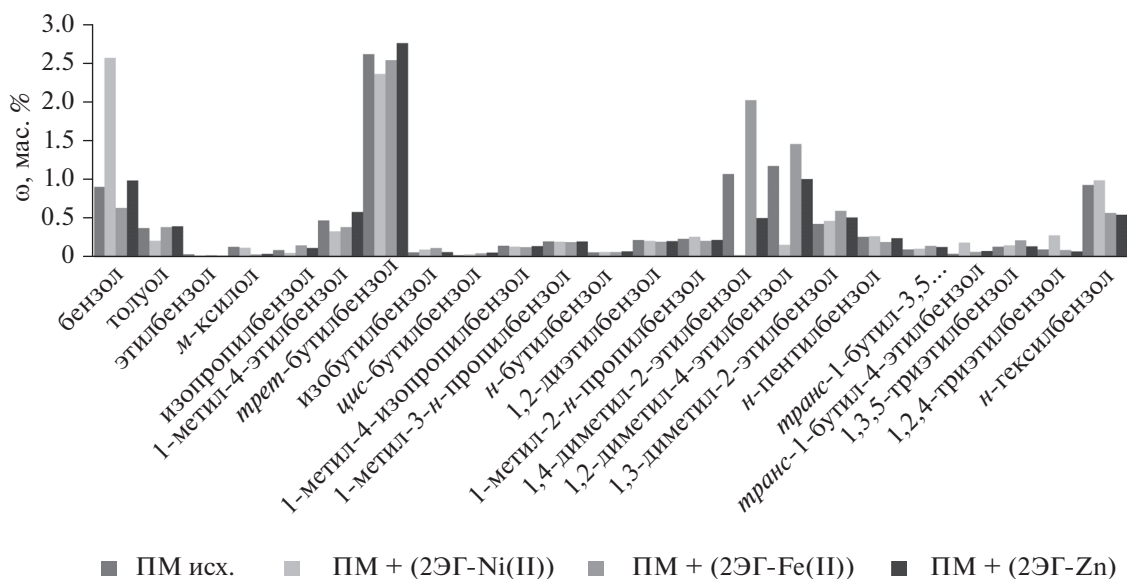


Рис. 2. Массовая доля идентифицированных ароматических углеводородов в дистиллятах прямогонного мазута после каталитического термкрекинга в присутствии 2ЭГ металлов.

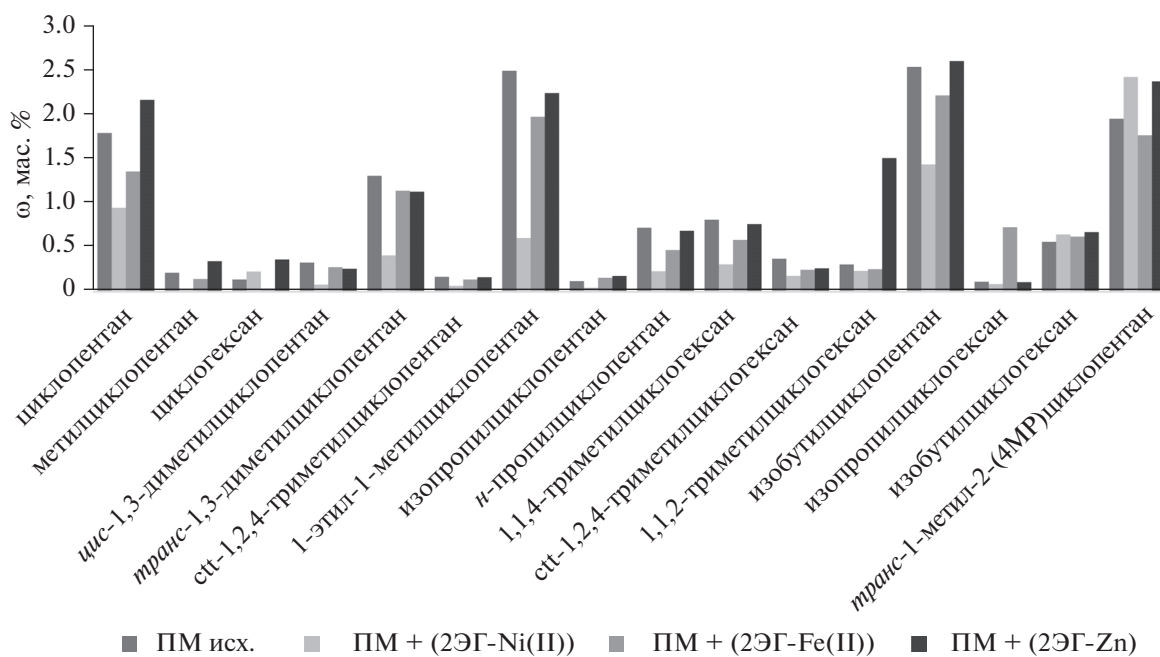


Рис. 3. Массовая доля идентифицированных нафтеннов в дистиллятах прямогонного мазута после каталитического термкрекинга в присутствии 2ЭГ металлов.

ет уменьшению содержания бензола и росту его алкилзамещенных гомологов, например 1,2-диметил-4-этилбензола, 1,2-диметил-2-этилбензола, 1,4-диметил-2-этилбензола. Это подтверждает известный факт о том, что катализаторы на основе железа могут быть активны в процессах алкилирования бензола и дегидрирования алкилнафтеннов.

При анализе рис. 3 можно заметить, что катализаторы на основе цинка повышают содержание нафтеннов. Например, увеличивается массовая доля циклопентана по сравнению с исходным мазутом на 22%, метилциклопентана – на 60%, циклогексана – в три раза, изобутилциклопентана – на 1.9%, в то время как, применение катализаторов на основе никеля и железа способствует снижению

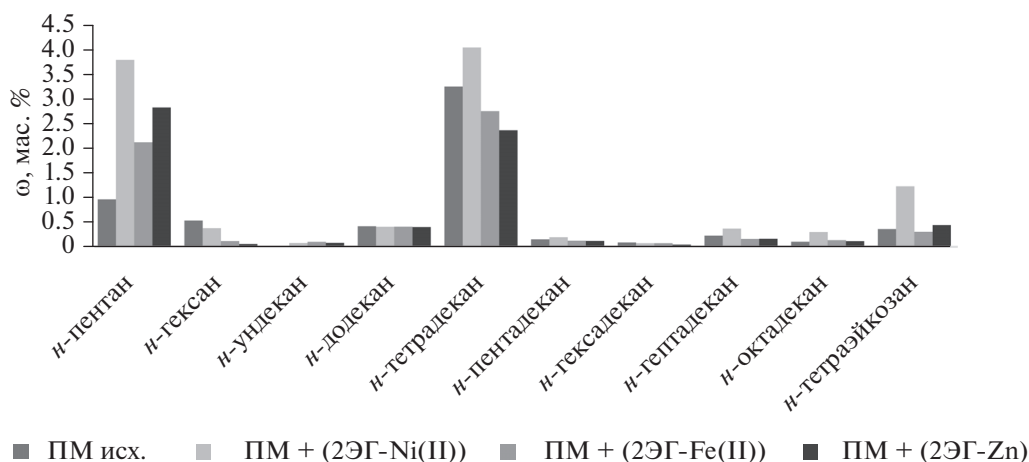


Рис. 4. Массовая доля идентифицированных алканов в дистиллятах прямогонного мазута после каталитического термкрекинга в присутствии 2ЭГ металлов.

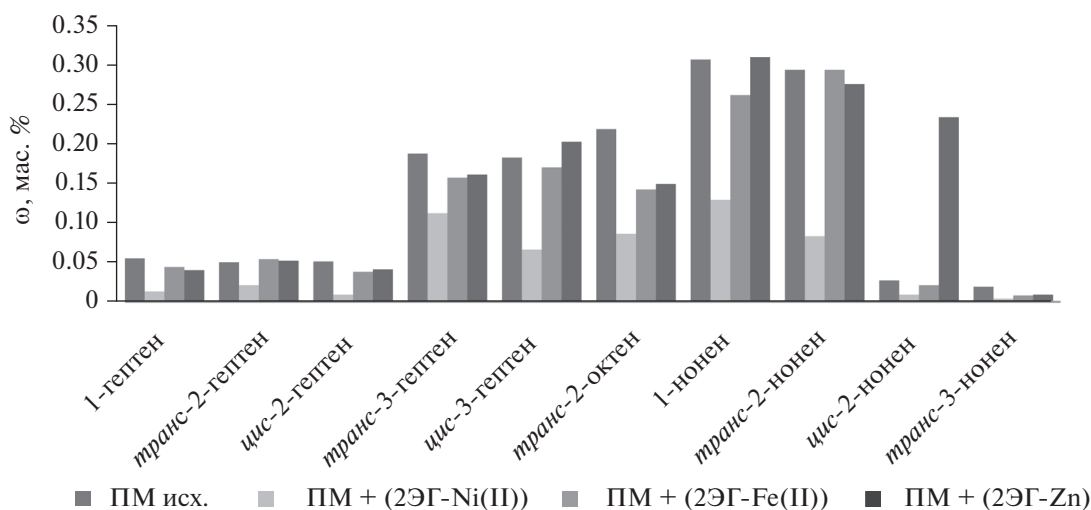


Рис. 5. Массовая доля идентифицированных алкенов в дистиллятах прямогонного мазута после каталитического термкрекинга в присутствии 2ЭГ металлов.

массовой доли циклопентана и практически всех идентифицированных циклоалканов почти в 2 раза. Это еще раз подтверждает то, что катализаторы, полученные из 2ЭГ никеля и железа, проявляют одинаковый механизм в каталитических процессах крекинга мазута. По-видимому, это объясняется близким строением электронных оболочек металлов, имеющих незавершенный электронами d -подуровень. Такие катализаторы активны в процессах гидрирования, дегидрирования, гидрогенолиза нефти в электронном катализе. Катализаторы на основе цинка (сульфиды и оксиды) наиболее активны в процессах циклизации, крекинга, изомеризации, алкилирования, деалкилирования, полимеризации углеводородов, и с их использованием реализуется ионный катализ [6].

Каталитический крекинг мазута в присутствии 2ЭГ металлов, как видно из рис. 4, сопровождается распадом более тяжелых алканов и изомеризацией n -алканов. Возрастает содержание n -пентана в дистиллятах почти в 2–3 раза при параллельном снижении содержания более тяжелых алканов. Крекинг мазута в присутствии 2ЭГ никеля приводит к более существенному росту n -алканов в смеси, и резкому снижению олефинов. По-видимому, никель в большей степени инициирует процесс с участием карбоний-ионов, образующихся преимущественно присоединением протона к олефину с последующим распадом карбокатионов и образованием парафиновых УВ. Перенос водорода обуславливает следующие реакции каталитического крекинга [6]:

олефин + нафтен → парафин + арен,
олефин + парафин → парафин + олефин,
олефин + олефин → арен + парафин,
олефин + олефин → арен + водород,
арен + аренкокс + парафин + водород и т.д.

Использование катализаторов на основе железа и никеля уменьшает содержание алкенов. В присутствии никеля концентрация некоторых непредельных УВ снижается более чем в три раза. Введение цинксодержащего катализатора отражается небольшим ростом *цис*-3-гептена, *цис*-2-нонена, 1-нонена (рис. 5).

Из приведенных результатов следует, что нанокатализаторы на основе никеля, железа и цинка реализуют различный катализ крекинга мазута. Меняя природу катализаторов можно регулировать направленность термokatалитических реакций в дисперсионной среде нефтепродуктов.

Работа выполнена при поддержке проекта № 15-13-001115 Российского научного фонда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотухин В.А. // Химическое и нефтегазовое месторождение. 2004. № 10. С. 8.
2. Galiakhmetov R.N., Sudakova O.M., Mustafin A.G., Akhmetov A.F. // International J. of Applied Engineering Research. 2015. V. 10. № 21. P. 14864.
3. Мустафин И.А., Судакова О.М., Галиахметов Р.Н., Ахметов А.Ф., Мустафин А.Г. // Мир нефтепродуктов. 2016. № 12. С. 18.
4. Кричко А.А., Озаренко А.А., Озаренко Е.А., Фросин С.Б., Зекель Л.А., Малолетнев А.С., Шпирт М.Я., Заманов В.В. // Катализ в промышленности. 2007. № 2. С. 30.
5. Ахметов А.Ф., Имашева М.У., Коржова Л.Ф. // Башкирский химический журнал. 2014. Т. 21. № 1. С. 82.
6. Ахметов С.А., Сериков Т.П., Кузеев И.Р., Баязитов М.И. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа. С.-Петербург: Недра, 2006. 868 с.