

8. Гирич Т.Е., Гулямов Ю.М., Ганц С.Н.: Баркова В.В. Растворимость в системе $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{KCl} \leftrightarrow \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ при температурах кипения насыщенных растворов. // Журн.неорган.химии.-1981-Т.26.-№9.-С.2567-2569.

9. Халлиева Ш.Д. Растворимость в тройных водно-солевых системах $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 40°C . Четверная водно-солевая система $(\text{Na}^+, \text{K}^+)$, $(\text{Cl}^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-)$ H_2O при 40°C . // Изв. АН Туркм.ССР. Сер.физ.техн.хим. и геолог.наук.-1977.-№3-С.125-127.

10. Pat. 3650684 (USA). Manufacture of potassium metaphosphate. // Watson Jamesw.-Опубли. В РЖХим. 1973, 3Л72П.

11. Pat. 2437748 (FRG). Verfahren zur Herstellung von Kalium phosphat bzw. polyphosphat. // Worttunyon Ralph Eric, Somers Thomas Noel.-Опубли. в РЖХим. 1976, 22Л133П.

12. Pat. 1388145 (Eng.) Potassium phosphates forilistrs. // Thompson William Henry, Worthington Ralph.-Опубли. в РЖХим., 1976, 4Л167П.

К, Na // Cl, PO₃ – H₂O ЖҮЙЕСІНДЕГІ КАЛИЙ ХЛОРИДІ МЕН ГРЭМ ТҮЗЫ НЕГІЗІНДЕГІ КАЛИЙ МЕТАФОСФАТЫ

Б.Х. Хазиханова

К, Na // Cl, PO₃-H₂O жүйесіндегі ерігіштігі 10°, 20°, 30°C зерттелді және KCl, KCl+KPO₃, KPO₃, NaCl және NaPO₃ негізіндегі қатты ерітінділердің кристалдану аумақтары анықталды. Бөліп алынған қатты фазаларды химиялық анықтау әдісімен, дериватографиялық, ИҚ спектроскопия және рентгенфазалық әдістермен тазалығы бекітілді.

POTASSIUM METAPHOSPHATE ON A BASIS POTASSIUM CHLORIDE AND GRAM SALT IN SYSTEM K, Na // Cl, PO₃ – H₂O

B.Kh. Khazikhanova

The solubility in system K, Na // Cl, PO₃-H₂O is investigated at 10°, 20°, 30°C and the fields crystallization KCl, KCl+KPO₃, KPO₃, NaCl, firm solution on a basis NaPO₃ are determined. The individuality of the selected firm phases is confirmed by methods of the chemical analysis, derivatography, IR spectroscopy and X-ray of the analysis.

УДК 665.664.2:661.183.6

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ КЕРОСИНО-ГАЗОЙЛЕВЫХ ФРАКЦИЙ СМЕСИ 70% ЭМБИНСКИХ И 30% МАНГЫШЛАКСКИХ НЕФТЕЙ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

А.М. Шахманова, Т.А. Ягудеев, Н.У. Алиев

Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева, г. Алматы, Республика Казахстан, asshakhmanova@yandex.ru

Показано, что каталитическое превращение КГФ смеси 70% мангышлакских и 30% эмбинских нефтей на цеолитсодержащем катализаторе АШНЦ-3 при низких температурах с увеличением объемной скорости до $0,75 \text{ час}^{-1}$ приводит к незначительному росту мотобензина (при 375°C на 0,6%, при 400°C на 3,25%), однако дальнейшее повышение до $1,0 \text{ час}^{-1}$ ведет к значительному его снижению, максимальный выход бензина достигается при температуре 425°C и объемной скорости подачи сырья $0,75 \text{ час}^{-1}$ – 57,16%. Увеличение объемной скорости подачи сырья на ЦЕОКАР-2 при постоянной температуре также приводит к снижению глубины превращения, росту содержания легких каталитических газойлей, снижению газообразования и уменьшению выхода кокса.

Введение методом катионного обмена в цеолитную структуру редкоземельных металлов приводит не только к увеличению активности катализаторов по сравнению с другими катионными формами его, но и увеличивает термическую и гидролитическую стабильность катализатора /1, 2/

Наиболее активными показали себя смешанные кислые металлические формы цеолита «Х» и «У», где часть щелочных катионов замещена поливалентными катионами (Ca, Mg, mn, РЗМ и др.), а другая часть – катионом аммония, который впоследствии разрушался при температурных обработках, образуя декатионированные или кислые участки. Такие формы являются более активными, чем только катионные (металлические). Кислые металлические формы цеолитов «Х» и «У» дают в 2 раза

больше бензина, чем соответствующие металлические формы и, кроме того, являются более активными по сравнению со стандартным алюмосиликатным катализатором /3, 4/.

Исследования по каталитическому превращению керасино-газойлевой фракции смеси 70% эмбинских и 30% мангышлакских нефтей проводились на цеолитсодержащих катализаторах, АШНЦ-3 и ЦЕОКАР-2.

Керасино-газойлевые фракции нефтей представляют собой многокомпонентную углеводородную смесь (таблица 1). Углеводороды, присутствующие в них отличаются не только широким диапазоном температур выкипания, но и различной способностью к каталитическому расщеплению. Это малосернистое сырьё, содержащее высокий процент парафиновых углеводородов (которые хорошо крекируются на цеолитных катализаторах), обладает низкой коксуемостью, что важно для осуществления процесса в системах со стационарным слоем катализатора, что позволяет рассчитать при крекинге такого сырья выходы небольших количеств кокса.

Таблица 1 – Характеристика смеси КГФ 70% эмбинских и 30% мангышлакских нефтей

ρ^{20}_4	Фракционный состав						Углеводородный состав, % вес.			Содержание S%
	н.к.	10%	30%	50%	90%	к.к.	Олефиновые	Парафиновые и нафтеновые	Ароматические	
0,8371	210	248	266	285	330	358	1,2	80,6	18,2	0,20

Испытуемый цеолитсодержащий катализатор АШНЦ-3 - шариковый алюмосиликатный катализатор с цеолитным наполнителем формы «У» готовился введением в аморфную фазу 18% вес. цеолита Na, в котором мольное отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ составляло 4,5-4,9. После процесса синерезиса проводилась активация катализатора 2% раствором NH_4Cl при 50-55°C из расчета 5 эквивалентов NH_4Cl на 1 эквивалент цеолитносвязанного Na, после чего осуществляется процесс промывки, сушки и прокалки катализатора.

Цеолитсодержащий катализатор ЦЕОКАР-2 содержит в качестве наполнителя цеолит формы «У» и некоторое количество редкоземельных элементов [1, 2].

В качестве сравнения взят аморфный алюмосиликатный катализатор ШАС-2.

Цеолитсодержащие катализаторы обладают близкой структурой и средними размерами пор. Наибольшие и примерно равные индексы активности имеют катализаторы АШНЦ-3 и ЦЕОКАР-2, стабильность этих катализаторов на основе цеолита «У» также близка и составляет 50 и 52 пунктов.

Химический состав АШНЦ-3, в отличие от химического состава ЦЕОКАР-2, в котором содержание SiO_2 меньше и содержится некоторое количество редкоземельных элементов, которые отсутствуют в первом катализаторе.

По всем показателям, характеризующим катализаторы крекинга, цеолитсодержащие катализаторы значительно превосходят аморфные алюмосиликатные катализаторы.

Таблица 2 - Материальный баланс каталитического крекинга на катализаторе ШАС-1 ($t=431-442^\circ\text{C}$, $V_{об.}=1,01-1,02 \text{ час}^{-1}$)

Наименование продуктов	Смесь 70% эмбинской и 30% мангышлакской КГФ			
	I	II	III	Средняя за проб
Нестабильный мотобензин	42,1	42,2	44,8	43,1
Жирный газ	9,1	8,5	8,0	8,5
Каталитический легкий газойль	33,4	38,0	35,4	35,6
Каталитический тяжелый газойль	10,1	5,9	6,3	7,4
Кокс	3,8	3,9	4,0	3,9
Потери	1,5	1,5	1,5	1,5
Глубина превращения	56,0	55,6	57,8	56,5

Селективность	75,18	75,90	77,50	76,3
Бензин/газ	4,63	4,96	5,6	5,07
Бензин/кокс	11,09	10,82	11,2	11,05
Бензин/легкий газойль	1,26	1,11	1,26	1,21

Таблица 3 - Оптимальные и рекомендуемые параметры каталитического крекинга смеси КГФ 70% эмбинских и 30% мангышлакских нефтей.

Параметры	Оптимальные параметры		Рекомендуемые параметры	
	АШНЦ-3	ЦЕОКАР-2	АШНЦ-3	ЦЕОКАР-2
Температура, °С	425	400	450	425
Объемная скорость подачи сырья, час ⁻¹	0,75	0,75	1,0	1,0
1. Мотобензин	57,16	56,57	52,53	52,17
2. Легкий каталитический газойль	12,83	15,33	17,41	15,28
3. Тяжелый каталитический газойль	8,25	9,24	0,56	7,73
4. Газ	17,25	15,55	17,64	21,54
5. Кокс	3,51	2,31	2,86	2,28
6. Потери	1,0	1,0	1,0	1,0
7. Катализат	78,25	81,95	75,87	76,36
8. Глубина превращения	78,92	76,43	74,03	76,99
9. Селективность	72,42	74,02	70,91	67,76
10. Бензин/газ	3,31	3,64	2,98	2,42
11. Бензин/кокс	16,28	24,49	18,37	22,88
12. Бензин/легкий газойль	3,85	3,95	3,02	3,41

Полученные экспериментальные данные показывают, что каталитическое превращение данного сырья на АШНЦ-3 при низких температурах с увеличением объемной скорости до 0,75 час⁻¹ приводит к незначительному росту мотобензина (при 375⁰С на 0,6% , 400⁰С на 3,25%), однако дальнейшее повышение до 1,0 час⁻¹ ведет к значительному его снижению, в первом случае приблизительно на 4,0%, а во втором на 5,0% . максимальный выход бензина достигается при температуре 425⁰С и объемной скорости подачи сырья 0,75 час⁻¹ – 57,16%, несколько меньшей выход характерен для температуры 450⁰С, при той же объемной скорости – 56,74%. Для температуры 475⁰С изменение объемной скорости не оказывает столь существенного влияния и выходы мотобензина близки между собой.

С увеличением объемной скорости подачи сырья на ЦЕОКАР-2 при постоянной температуре также приводит к снижению глубины превращения, росту содержания легких каталитических газойлей, снижению газообразования и уменьшению выхода кокса.

В результате каталитического разложения керосино-газойлевых фракций смеси 30% мангышлакских и 70% эмбинских нефтей на цеолитсодержащих катализаторах АШНЦ-3 и ЦЕОКАР-2 можно сделать заключение, что выходы мотобензина на 10-12% абс. превышают данные полученные на аморфном катализаторе ШАС-2 (таблица 2). При этом процесс крекинга с достижением оптимальных выходов на цеолитных катализаторах происходит при более мягких режимных условиях (таблица 3). На цеолитсодержащих катализаторах образуется больше газа и меньше кокса, и вследствие глубокого распада (на 20%) ниже выход легких каталитических газойлей.

Литература

1. Миначев Х.М., Гаравин В.И., Пигузова Л.И., Витухина А.С. Синтез новых цеолитов// Изв. АН СССР. ОХН. – 1985. - Т. 7 - С. 11-16.
2. Миначев Х.М., Гаравин В.И., Исаков Я.И. Цеолиты, их синтез, свойства и применение. М.: Наука, 1985. - 374 с.
3. Planc C.I., Rosinski E.I., Ind. E-ng. Chem. Prod. A Develop. - 3. - 1994, - P. 165.
4. Planc C.I., Rosinski E.I., Chem. Ing. Prod. Symposes 63.-1997.- V. 73. – P. 26-30.

70% МАҢҒЫШЛАҚ ЖӘНЕ 30% ЕМБІ МҰНАЙЫНЫҢ КЕРОСИН-ГАЗОЙЛ ФРАКЦИЯСЫНЫҢ ЦЕОЛИТ ҚҰРАМДЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДАҒЫ КАТАЛИТИКАЛЫҚ КРЕКИНГІ

А.М. Шахманова, Т.А. Ягудеев, Н.У. Алиев

70% Маңғышлақ және 30% Ембі мұнайының керосин фракциясы АШНЦ-3 цеолитқұрамды катализаторында төмен температурада $0,75 \text{ сағ}^{-1}$ -қа дейінгі көлемдік жылдамдықтың артуымен мотобензиннің шығымын артады (375°C –та 0,6 %-ға, 400°C –та 3,25 %-ға), бірақ 1 сағ^{-1} дейін артуы оның кемуіне әкеледі, бензиннің максималды шығымы 425°C температурасында және шикізаттың берілу көлемдік жылдамдығы $0,75 \text{ сағ}^{-1}$ -57,16 % жетеді. Катализатор цеокар 2 шикізаттың берілу көлемдік жылдамдығының осуі қалыпты температурада айналу тереңдігінің төмендеуіне жеңіл каталитикалық газольдік мөлшерінің артуымен қатар газ түзілуімен кокстың шығымын төмендетеді.

CATALYTIC CRACKING OF KEROSENE – GAS FRACTIONS OF A MIXTURE OF 70% EMBA OIL AND 30% MANGYSHLAK OIL OVER ZEOLITE CATALYSTS

A.M. Shakhmanova, T.A. Yagudeev, N.U. Aliyev

It is shown that the catalytic conversion of a mixture of 70% of the KGF Mangyshlak and 30% of Emba oil over zeolite catalyst Aluminum ball caused by the zeolite catalyst (ABCZC) low temperatures with increasing flow rate up to 0.75 h^{-1} resulted in a slight increase in motobenzina (at 0.6% 375°C , 400°C to 3.25%), but further increase to 1.0 hour^{-1} leads a significant reduction in his, the maximum yield of gasoline reached at 425°C and volumetric flow rate of raw material 0.75 h^{-1} - 57.16%. Increase the volume flow rate raw materials for Tseoкар-2 at a constant temperature also reduces the degree of transformation, growth of light catalytic gas oil content, lower gas production and decrease in the yield of coke.

УДК 665.664.2:661.183.6

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТА, ПОЛУЧЕННОГО КРЕКИНГОМ ЭМБИНСКИХ НЕФТЕЙ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

А.Т. Ягудеев, Е.М. Шайхутдинов

Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева, г. Алматы, Республика Казахстан, asshakhmanova@yandex.ru

Изучено влияние технологических параметров продукта, полученного крекингом эмбинских нефтей на цеолитсодержащих катализаторах. Показано, что применение цеолитсодержащих катализаторов позволяет значительно повысить выход мотобензина по сравнению с промышленным катализатором при заметном уменьшении содержания кокса.

Нортоном [1] было изучено каталитическое действие цеолитов Ca, Na, NaX на пропилен, помещенный на несколько часов в автоклав, при t - $200\text{-}300^\circ\text{C}$ и давлении 17-35 атм. В результате реакции была получена целая серия углеводородов C4-C18 и выше, а также изопарафиновые углеводороды C₆, C₉ и C₁₂. Состав продуктов реакции сходен с составом продуктов, получаемых при использовании кислотных катализаторов (например, фосфорной кислоты на кизельгуре). Вейсом и Фрилеттом [2] показано, что цеолит NaX является активным катализатором при крекинге нормальных парафинов. Нами изучено влияние технологических параметров на углеводородный состав продукта, полученного крекингом эмбинских нефтей на цеолитсодержащих катализаторах, проведен анализ КГФ эмбинских нефтей, характеристика которых приведена в таблице 1.