

УДК 665.644.2;622.36.16

Н. А. ЗАКАРИНА, Е. Д. БАРЛЫКБЕКОВ, Л. Д. ВОЛКОВА, Д. А. ЖУМАДУЛАЕВ.

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан)

ПИЛЛАРИРОВАННЫЕ ТИТАНОМ ПРИРОДНЫЕ МОНТМОРИЛЛОНИТЫ В КРЕКИНГЕ ВАКУУМНЫХ ГАЗОЙЛЕЙ

Аннотация. Изучены кислотные и катализические свойства бесцеолитных и цеолитсодержащих пилларированных титаном монтмориллонитов (ММ) Таганского месторождения в крекинге вакуумных газойлей. Установлена зависимость активности композитных катализаторов и направления превращения тяжелых углеводородов нефти от количества и силы кислотных центров.

Тірек сөздер: крекинг, вакуумды газойль, қатпарлы монтмолиллонит, бензин, жәңіл газойль.

Ключевые слова: крекинг, вакуумный газойль, стабильный монтмориллонит, бензин, легкий газойль.

Keywords: cracking, vacuum gasoil, pillared montmorillonite, dasolin, light gasoil.

Природные активированные глины, пилларированные различными катионами, проявляют высокую активность в процессе крекинга фракций нефти. [1] Большой интерес представляют катализаторы на основе пилларированных титаном глин, которые отличаются высокой удельной поверхностью, термостабильностью и большим содержанием кислотных центров [2, 3].

Целью данной работы являлось изучение кислотных и катализических свойств бесцеолитных и цеолитсодержащих пилларированных титаном монтмориллонитов (ММ) Таганского месторождения в крекинге тяжелых фракций нефти.

Экспериментальная часть

Катализаторы испытаны в крекинге вакуумного газойля (ВГ) Павлодарского нефтехимического завода (ПНХЗ) с концом кипения (к.к.) 576 °C и Шымкентского нефтеперерабатывающего завода (ШНПЗ) с к.к. 610 °C. За активность катализаторов принимали выход бензиновой фракции, дизтоплива. Крекинг проводили при объемной скорости подачи сырья 2,4 час⁻¹. Содержание кислотных центров (к.ц.) и их силу определяли методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака.

Результаты и их обсуждение

Методом термопрограммированной десорбции определена кислотность пилларированного различными количествами Ti Таганского монтмориллонита. С введением титана в ММ в Ca-форме общая кислотность снижается со 171,7 до 130 мкмоль NH₃/г, а с увеличением содержания Ti кислотность растет до 160–166,1 мкмоль/г (таблица 1).

Распределение кислотных центров, по силе определяется количеством введенного TiO₂: В случае концентрации Ti, равной 2,5 и 7,5 ммоль Ti/г глины, весь аммиак десорбируется в интервале 200–300°C, в то время как Ti(5,0)CaHMM катализатор характеризуется кислотными центрами слабой и средней силы.

Представляло интерес изучить влияние цеолита на общую кислотность и распределение к.ц. по силе. Из данных рисунка 1 видно, что NH₃ десорбируется на цеолитсодержащем катализаторе в интервале температур 50–550°C.

С введением цеолита существенно (в 1,4 раза) возрастает суммарное содержание к.ц., появляются центры со слабой и сильной энергией связи с поверхностью катализатора (таблица 1). Дальнейший рост суммарного содержания к.ц. наблюдается при введении дополнительно цеолита ZSM-5, в основном за счет роста количества сильных кислотных центров. Следует отметить уменьшение относительного количества слабых кислотных центров на ~8,1%.

Таблица 1 – Влияние цеолитов и содержания Ti на распределение кислотных центров для катализаторов на основе пилларирированного Ti монтмориллонита в Na- и Ca-формах

Образец	Содержание к.ц	Кислотные центры			
		Слабые <200°C	Средние 200-300°C	Сильные >300°C	Общая кислотность
Ti(2.5)CaHMM	%	–	100	–	100
	мкмольNH ₃ /г	–	130	–	130
Ti(5.0)CaHMM	%	34,5	65,5	–	100
	мкмольNH ₃ /г	57,3	108,8	–	166,1
Ti(7.5)CaHMM	%	–	100	–	100
	мкмольNH ₃ /г	–	160	–	160
Ti(7.5)CaHMM +HY	%	45,9	24,7	29,2	100
	мкмольNH ₃ /г	105,6	56,8	67,2	229,6
Ti(7.5)CaHMM+HY+HZSM-5	%	37,8	22,6	39,5	100
	мкмольNH ₃ /г	115,8	69,2	121,0	306,0
Ti(7.5)NaHMM+HY	%	43,0	25,3	31,6	100
	мкмольNH ₃ /г	88,1	51,8	64,7	204,6

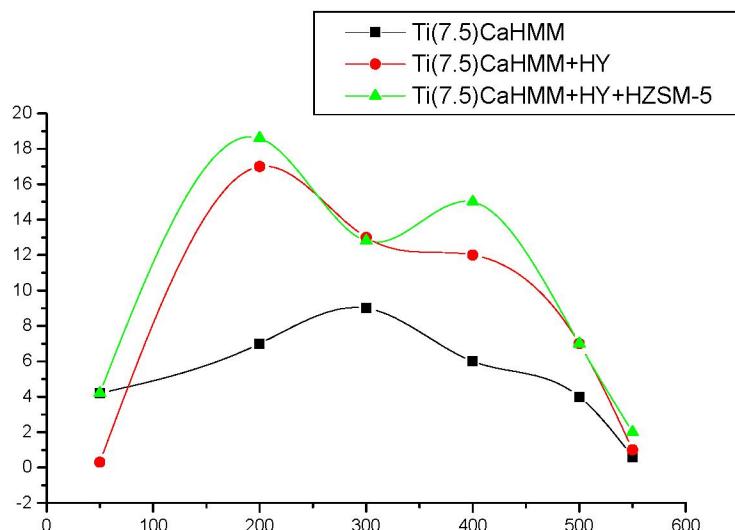


Рисунок 1 – Кривые термодесорбции NH₃
с Ti(7.5)CaHMM (1), Ti(7.5)CaHMM+HCeY (2), Ti(7.5)CaHMM+HCeY+HZSM-5

Сопоставление результатов по кислотности образцов одинакового состава нанесенных на Ca- и Na-формы ММ показывает, что общая кислотность немного выше (229,6 мкмоль/г) у Ti(7.5)CaHMM+HY по сравнению с данными на Ti(7.5)NaHMM+HY (204,6 мкмоль/г). При этом распределение к.ц. по силе сохраняется примерно одинаковым на двух образцах цеолитсодержащих катализаторов.

Выход светлых продуктов (бензин+легкий газойль) при крекинге ВГ ПНХЗ и ШНПЗ на бесцеолитных катализаторах на основе пилларирированного Ti монтмориллонита (TiNaHMM, TiCaHMM) колеблется в пределах 39,9-41,6% при 550°C (рисунок 2).

Из рисунка 2 видно, что при крекинге ВГ ПНХЗ и ШНПЗ наибольшую активность по выходу светлых продуктов проявил катализатор на основе TiCaHMM. Так, суммарный выход бензина и легкого газойля из ВГ ПНХЗ на TiCaHMM составляет 41,6% по сравнению с 39,9% на TiNaHMM. Аналогичная картина наблюдается при сопоставлении выходов светлых продуктов при крекинге

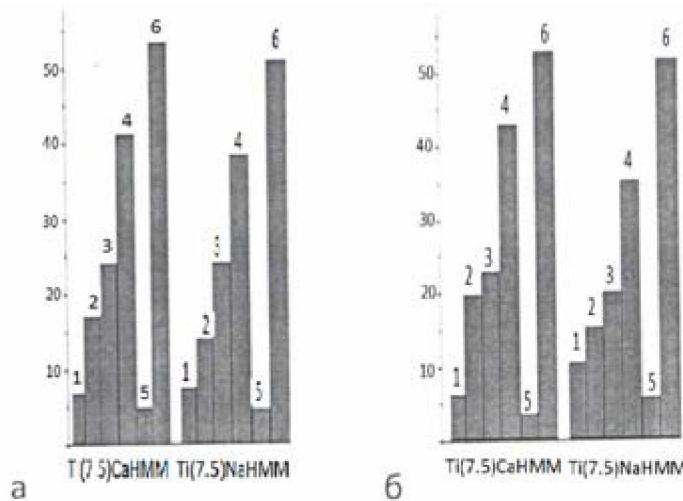


Рисунок 2 – Материальный баланс крекинга ВГ ПНХЗ (а) и ВГ ШНПЗ (б) на Ti(7,5)CaHMM, Ti(7,5)NaHMM, при 550°C: 1 – газ, 2 – бензин, 3 – легкий газойль, 4 – сумма светлых продуктов, 5 – кокс, 6 – конверсия

ВГ ШНПЗ на катализаторах на основе Na- и Ca- форм ММ (рисунок 2, б). На TiNaHMM выход бензина -14,5%, а легкого газойля – 19,0% при 550° С. Сумма светлых продуктов из ВГ ШНПЗ значительно ниже (32,9 и 33,5% при 500 и 550°C), соответственно, чем из ВГ ПНХЗ.. Октановые числа бензинов из ВГ ПНХЗ составляют 82–84, а из ВГ

ШНПЗ равны 80–81. Максимальный выход светлых продуктов из ВГ ШНПЗ также наблюдается на Ti (7,5) СаНММ: выход бензина при 550°C составляет 22,1%, а легкого газойля – 25,8%, сумма светлых продуктов – 47,9%. На Ti (7,5) NaHMM выход светлых продуктов ниже, максимальный выход бензина составляет 14,5% а легкого газойля – 21,1%.

В таблице 2 приведены данные по активности цеолитсодержащих Ti (7,5) NaHMM+HCeY и Ti (7,5)CaHMM+HCeY-катализаторов в крекинге ВГ ПНХЗ при температурах 500–550°C.

Анализ данных таблицы 2 показывает, что выходы светлых продуктов немного выше на Ti (7,5) NaHMM+HY по сравнению с результатами на Ti (7,5)CaHMM+HY. С увеличением температуры крекинга с 500 до 550°C выходы бензина падают на 6,5–2,1%, а легкого газойля увеличиваются на 14,9–2,8%. Необходимо отметить, что влияние температуры наиболее резко изменяет выход бензина и легкого газойля при крекинге ВГ ПНХЗ на Ti (7,5)NaHMM-катализаторе. Выход легкого газойля достигает 48,3% на этом катализаторе при 550°C. Сумма светлых продуктов составляет 58,1% на TiNaHMM-катализаторе. Октановые числа бензинов из ВГ ПНХЗ на Ti(7,5)NaHMM+HY выше и составляют 70–71, в то время как на Ti(7,5)CaHMM+HY величины октановых чисел бензинов на 2–10 единиц ниже (60–69).

Таблица 2 – Материальный баланс крекинга ВГ ПНХЗ на Ti(7,5)CaHMM+HY, Ti(7,5)NaHMM+HY при различных температурах

Катализатор:	Ti(7,5)CaHMM+HY		Ti(7,5)NaHMM+HY	
Температура, °C	500	550	500	550
Газ	2.1	31.3	1.6	1.4
Бензин (н.к – 205°C)	12.7	10.6	16.3	9.8
Легкий газойль (205-350°C)	25.8	28.6	33.4	48.3
Сумма светлых продуктов	38.5	39.2	49.7	58.1
Тяжелый остаток + потери	55.1	26.4	44.4	34.0
Кокс	4.3	3.1	4.3	6.5
Итого	100	100	100	100
Конверсия	44.9	73.6	55.6	66.0
Октановое число по И.м.	69	60	70	71

Анализ полученных результатов свидетельствует о достаточно высокой крекирующей активности композитных катализаторов на основе пилларированных Ti^{4+} ММ Таганского месторождения. На этих катализаторах образуется большое количество легкого газоилья при крекинге тяжелых вакуумных газоильей.

Введение цеолита HZSM-5 в состав $Ti(7,5)CaHMM+HY$ приводит к резкому снижению выходов бензина и легкого газоилья (таблица 3). На этом катализаторе выход газообразных продуктов растет до 16,4% по сравнению с 2,1% при 500°C, что коррелирует с ростом количества сильных кислотных центров при введении цеолита HZSM-5.

Таблица 3 – Выход продуктов крекинга ВГ (Павлодарский НХЗ) на $Ti(7,5\text{ммоль})CaHMM+HY+HZSM-5$

Катализатор:	$Ti(7,5)CaHMM+HY+HZSM-5$	
Температура, °C	500	550
Газ	16,4	19,8
Бензин (н.к – 205 °C)	7,8	11,6
Легкий газоиль (205-350 °C)	15,6	14,4
Сумма светлых продуктов	23,4	26,0
Тяжелый остаток (>350 °C)	21,6	21,7
Кокс	5,9	6,2
Остаток + Потери	32,7	33,4
Итого	100	100
Конверсия	45,7	44,9
Октановое число	84	85

Сравнение результатов, полученных, при крекинге ВГ на бесцеолитных композитных катализаторах на основе пилларированных титаном монтмориллонитовых глинах Казахстанских месторождений показывает, что по выходу светлых продуктов (бензин+легкий газоиль) при крекинге ВГ ПНХЗ при 550°C катализаторы располагаются в ряд: $Ti\ CaHMM$ (41,6%) > $Ti\ NaHMM$ (39,9%); в крекинге ВГ ШНПЗ: $Ti\ CaHMM$ (47,9) > $Ti\ NaHMM$ (33,5%).

Выявлены корреляции каталитической активности в крекинге ВГ с относительным содержанием суммы средних и сильных кислотных центров.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Gil A., Gandia L.M., Vicente M.A. Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Application of Pillared Clays // Catal. Rev. - Sci. Eng. – 2000. – Vol. 42. – P. 145-212.
- 2 Sterte J. Synthesis and properties of Titanium oxide cross-linked montmorillonite // Clay and Clay minerals. – 1986. – Vol. 34, N 6. – P. 658-664.
- 3 Закарина Н.А., Корнаухова Н.А., Жумадуллаев Д.А., Шаповалов А.А. Физико-химические характеристики и каталитическая активность Ni-катализаторов, нанесенных на пилларированный титаном монтмориллонит, в гидроконверсии н-гексана // Известия НАН РК. Сер. хим. – 2012. – № 2. – С. 7-12.

REFERENCES

- 1 Gil A., Gandia L.M., Vicente M.A. Recent advances in the Synthesis and Catalytic Application of Pillared Clays. Catal. Rev. - Sci. Eng. **2000**, 42, 145-212.
- 2 Sterte J. Synthesis and properties of Titanium oxide cross-linked montmorillonite. Clay and Clay minerals, **1986**, 34, 6. 658-664.
- 3 Zakarina N.A., Kornaukhova N.A., Zhumadullayev D.A., Shapovalov A.A. Physical and chemical characteristics and catalytic activity of Ni – the catalysts put on pillarirovanny with the titan montmorillonite, in hydroconversion of N-geksana NAN RK'S News, it is gray. chemical, **2012**. 2, 7-12.

Резюме

Н. А. Закарина, Е. Д. Барлықбеков, Л. Д. Волкова, Да. А. Жұмадуллаев

(«Д. В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан)

ВГ КРЕКИНГІНДЕГІ ТИТАНМЕН ПИЛЛАРИРЛЕНГЕН ТАБИҒИ МОНМОРИЛЛОНИТТЕР

ВГ крекингіндегі цеолит құрамды және цеолитсіз титанмен пилларирленген Таған кенорнындағы монтмориллониттердің (ММ) қышқылдық және каолиттік қасиеттері зерттелді. Композитті катализаторлар белсенділігі және мұнайдың ауыр көмірсутектерінің айналу бағытының қышқылды орталықтарының күші мен санына тәуелділігі орнатылды.

Тірек сөздер: крекинг, вакуумды газойль, қатпарлы монтмолиллонит, бензин, женіл газойль.

Summary

N. A. Zakarina, E. D. Barlykbekov, L. D. Volkova, D. A. Zhumadullaev

(D. V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan)

PILLARED TITAN NATURAL MONTMORILLONITES IN CRACKING OF VACUUM GASOILS

Acid and catalytic properties of redileless bestseolitnykh and zeolite containing pillaritet by titan montmorillonites (MM) of the Tagansky field in cracking of vacuum gasoils are studied.

Keywords: cracking, vacuum gasoil, pillared montmorillonite, gasoline, light gasoil.

Поступила 29.01.2014г.