

N. A. Zakarina, Zh. Sh. Aytuganova, L.D. Volkova, O.K. Kim,

JSC« D.V.Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry», Almaty
zakarina_nelly@rambler.ru

TESTS OF ACTIVITY OF HY-CATALYST BASED ON Al(2,5)NaHMM MODIFIED BY LANTAN IN BIGGER LABORATORY REACTORS

Abstract. The data on activity HLaY catalyst on Al (2,5) NaHMM with zeolite content 15% are presented in the cracking of weighted vacuum gasoil in consolidated laboratory reactors with a fixed bed catalyst with volume 130 ml, 300 and with loading of catalyst 95 and 275 ml. The space velocity of feed rate was varied in the range of 0,65-2,1 h⁻¹, the ratio of catalyst: of from 0,9:1 to 3:1. As the raw materials used vacuum gas oil of Pavlodar petrochemical plant with boiling end 534^oC.

The results are compared with data for MAK10 installations (5ml) and OST 38.01176-79 (50ml).

It is shown that the ratio of catalyst: raw equal to 3: 1 at 500 and 520^oC in 130 ml reactor yield of gasoline - 49,2% and 49% is comparable with yields of gasoline in the 50 ml reactor (51,2%).

The maximum gasoline yield achieved 36,6% in 300 ml reactor at 500^oC, at $\omega = 0,7 \text{ h}^{-1}$ and a ratio of catalyst: raw material = 1.5:1. The content of isoparaffins - 27,9%, aromatic hydrocarbons -27,4% and alkenes-16,5% in the substantial absence of benzene was determined in the gasoline of cracking obtained in experiments in the 130 ml reactor at 550^oC and $\omega = 1,2 \text{ h}^{-1}$.

The data of the literature on the use of HY-zeolite catalysts in the form of a substituted rare earth cracking of heavy oil fractions were analyzed.

The conclusion about the possibility of using the proposed catalyst as part of a composite or self-contact in the process of cracking was made.

Key words: catalytic cracking, vacuum gasoil, catalysts, octane number, pillared montmorillonite.

УДК 665.753.4.038

Н.А. Закарина, Ш.Ж. Айтуганова, Л.Д. Волкова, О.К. Ким

(АО "Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского", г. Алматы)

ИСПЫТАНИЯ АКТИВНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ НУ-ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА Al(2,5)NaHMM В УКРУПНЁННЫХ ЛАБОРАТОРНЫХ РЕАКТОРАХ

Аннотация. Приведены данные по активности HLaY на Al(2,5)NaHMM катализаторе с 15% содержанием цеолита в крекинге утяжелённого вакуумного газойля в укрупнённых лабораторных реакторах со стационарным слоем катализатора объёмом 130 и 300 мл с загрузкой катализатора 95 и 275 мл. Объёмные скорости подачи сырья варьировали в интервале 0,65-2,1 час⁻¹, соотношения катализатор:сырьё от 0,9:1 до 3,0:1. В качестве сырья использовали вакуумный газойль Павлодарского нефтехимического завода с концом кипения 534^oC. Полученные результаты сопоставлены с данными для установок MAK10 (5мл) и OST 38.01176-79 (50мл).

Показано, что при соотношении катализатор:сырьё, равном 3:1 при 500 и 520^oC в 130 мл реакторе выход бензина 49,2 и 49% сопоставим с выходами бензина в 50 мл реакторе (51,2%).

В 300 мл реакторе при $\omega=0,7 \text{ час}^{-1}$ и соотношении катализатор:сырьё=1,5:1 максимальный выход бензина 36,6% достигнут при 500^oC. В бензине крекинга, полученного в опытах со 130 мл реактором при

550⁰С и $\omega=1,2$ час⁻¹ определено содержание 27,9% изопарафинов, 27,4% ароматических углеводородов и 16,5% алкенов при практически полном отсутствии бензола.

Проанализированы данные литературы по использованию H_Y-цеолитных катализаторов в замещённой редкоземельной форме для крекинга тяжёлых фракций нефти. Сделано заключение о возможности использования предлагаемого катализатора как составной части композитного или самостоятельного контакта в процессе крекинга.

Ключевые слова: каталитический крекинг, вакуумный газойль, катализаторы, октановое число, пилларированный монтмориллонит.

Введение

Известно, что при разработке процесса каталитического крекинга первостепенное значение имеет создание высокоэффективных катализаторов, отвечающих требованиям современной технологии [1-6]. В настоящее время 80% цеолитсодержащих катализаторов изготавливаются на основе цеолита Y [7-9]. При этом всё в большей степени Y-цеолит используют в ультрастабильной форме [10-11].

Общепризнанным является факт, что модифицированные редкоземельными элементами H_Y-цеолиты являются наиболее устойчивыми и активными компонентами катализаторов крекинга [12-14].

Редкоземельные элементы в составе цеолитных катализаторов обеспечивают повышенную активность, способствуют термостабильности контактов, увеличивают скорость реакции переноса водорода, обеспечивающей насыщение олефиновых углеводородов в бензинах крекинга [14].

Для крекинга нефтяного сырья в лабораторных условиях используют реакторы различных типов [15-16], в том числе установку определения микроактивности МАК-10 [17] и стандартную установку крекинга (ОСТ 38.01176-79)[18]. Ранее нами [19-20] было показано, что HLaY-катализатор на основе пилларированного алюминием кислотообработанного монтмориллонита, проявляет высокую активность в крекинге утяжелённого вакуумного газойля. Результаты были получены на установках определения микроактивности МАК-10 с объёмом 5 мл с выходом бензина 56,4% при 450⁰С и стандартной установке каталитического крекинга (ОСТ 38.01176-79) с объёмом катализатора 50 мл и с выходом бензина 51,2% при 480⁰С.

Целью настоящей работы стало исследование превращений утяжелённого углеводородного сырья в крекинге на модифицированном HLaY-цеолитном катализаторе на пилларированном алюминием NaНММ(Al(2,5)NaНММ+HLaY) в укрупнённых лабораторных реакторах.

Экспериментальная часть

Методики приготовления Al(2,5)NaНММ+HLaY-катализатора и работы описаны нами ранее [19-20]. Для испытания были использованы реакторы объёмом 130 и 300 мл с загрузкой 90 и 275 мл катализатора.

Плотность использованного катализатора - 560 кг/м³. Насыпной вес катализатора в реакторе 130мл (90мл катализатора) - 50,4г, в реакторе 300мл - 154 г. Массу подаваемого сырья в 300мл реакторе варьировали в интервале 100-170г, в реакторе 130мл 16,5-33г. Массовое соотношение катализатор:сырьё в реакторе 300мл варьировали в диапазоне 0,9:1 до 1,5:1. В реакторе 130 мл эти соотношения меняли от 1,5:1 до 3:1. Таким образом, были исследованы условия проведения процесса при более значительных нагрузках на катализатор, чем известные из литературы [21-22].

Al(2,5)NaНММ+HLaY-катализатор отличается [19] большой величиной удельной поверхности (319 м²/г), большое число мезопор (86,2%), высокая кислотность (384,5мкмоль /NH₃/г), большое суммарное содержание суммы сильных и средних кислотных центров (63,7%). Согласно данным элементного анализа, полученным методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии с системой микроанализа INCA - Energy 450, установленной на сканирующий электронный микроскоп JSM6610LV, JEOL, Япония, содержание лантана Al(2,5)NaНММ+HLaY-компоните составило 2,9%.

В работе был использован вакуумный газойль Павлодарского нефтехимического завода с концом кипения 534⁰С. Плотность использованного сырья - 0,8856г /см³.

Анализ жидкой и газовой фаз проводили на хроматографе "Хромос" GX-1000 с капиллярной колонкой 100 м для анализа бензиновой фракции.

Результаты и их обсуждение

Наиболее подробно процесс крекинга утяжеленного вакуумного газойля был изучен нами в укрупнённом 300 мл реакторе.

В таблице 1 приведены данные по крекингу ВГ с объёмными скоростями 0,8-1,6 час⁻¹ и малыми соотношениями катализатор:сырьё, равными при использовании 170 г подаваемого сырья 1,2:1 (по объёму) и 0,9:1 (по весу). Отмечены температуры начала кипения образующегося бензина. Таблица материального баланса крекинга включает пункты по выходу бензиновой фракции, лёгкого газойля, кокса, газа и тяжелого газойля в расчете на подаваемое сырьё. Конверсия ВГ включает сумму бензина, легкого газойля, газа и кокса. Выход бензиновой фракции дан без учета фракции C₅.

Таблица 1 - Материальный баланс крекинга ВГ ПНХЗ на (2,5)NaHMM+HLаУ при 480⁰С

Выход продуктов крекинга, % мас.				
Объёмная скорость подачи сырья, час ⁻¹	1,6	0,8	1,2	0,9
Масса сырья,г	171,3	166,4	170,4	100
Газ	2,0	0,7	3,1	2,2
Бензин	22,4	4,3	5,7	6,0
Кокс	1,5	3,8	1,9	4,5
Легкий газойль	59,4	50,9	82,3	65,7
Тяжелый газойль	12,7	38,3	9,4	19,6
Потери	2	2	2	2
Конверсия	85,3	59,7	90,6	78,4
Сумма светлых продуктов	81,8	55,2	85,6	71,7
Октановое число	81	81	81	81
Начало кипения бензина	48	44	66	102
Итого	100	100	100	100

Судя по данным литературы [21-22], при получении бензина используют соотношение катализатор:сырьё не менее 3:1.

Недостаточное количество катализатора приводит при довольно высоких объёмных скоростях 0,8-1,6 час⁻¹ к значительному увеличению выхода легкого газойля при малых количествах бензина и газа. Для $\omega=1,2$ час⁻¹ выход легкого газойля достигает 82,3%. В производственных условиях высокий выход лёгкого газойля - компонента дизельного топлива представляет самостоятельный интерес [23-24]. Показано, что при 480⁰С,соотношении катализатор:сырьё, близком к 1, и объёмной скорости подачи сырья в интервале 0,9-1,6час⁻¹ на Al(2,5)NaHMM+HLаУ-катализаторе крекинг ВГ идет с преимущественным образованием легкого газойля при высокой конверсии сырья(78,4-90,6%),что может найти практическое использование.

Углеводородный состав бензинов крекинга для двух параллельных опытов в реакторе объёмом 300 мл при 480⁰С приведен в таблице 2.

Таблица 2 - Углеводородный состав бензина крекинга ВГ ПНХЗ на Al(2,5)NaHMM+HLаУ-катализаторе при 480⁰С

Углеводороды	Н-парафины	Изопарафины	АрУВ	Нафтенy	Олефины	Окси
C ₁ -C ₅	0,7	0,6	0,0	0,1	2,0	0,8
C ₆ -C ₁₀	4,3	17,3	17,8	12,4	19,9	0,0
C ₁₁ -C ₁₆	4,8	1,7	14,9	2,3	0,2	0,0
Итого	9,9	19,6	32,8	14,8	22,1	0,8

В мягких условиях крекинга утяжеленного вакуумного газойля содержание изопарафинов составляет 19,6%, ароматических углеводородов 32,8%, олефинов 22,1%.

Влияние температуры процесса на выход основных продуктов крекинга для соотношения катализатор:сырьё = 1,5:1 приведено на рисунке 1.

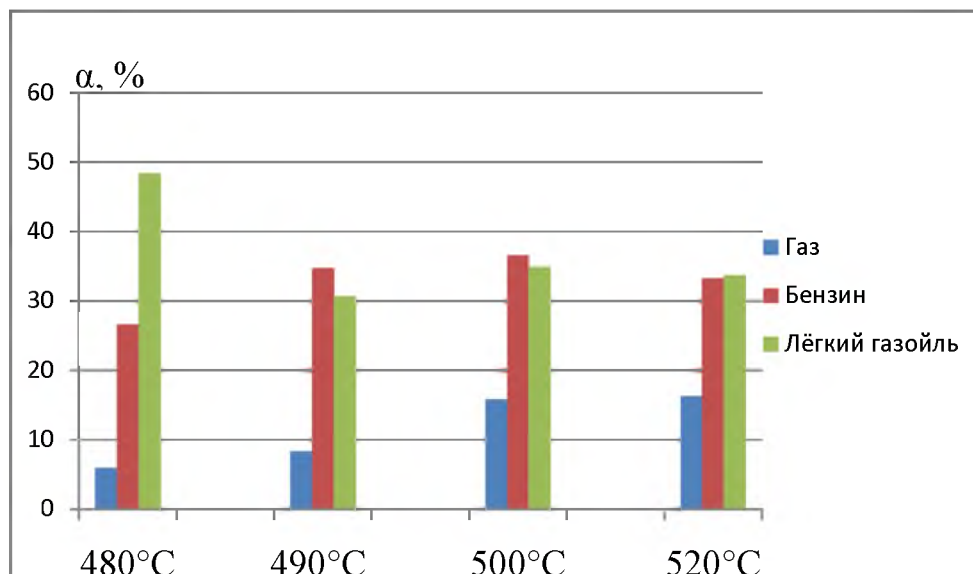


Рисунок 1 - Изменение выхода основных продуктов крекинга на $Al(2,5)NaHMM+HLaY$ от температуры процесса

Повышение температуры процесса от 450 до 520⁰С приводит к увеличению выхода газовой фазы от 3,0 (при 450⁰С) до 16,3 (при 520⁰С), бензина от 26,6% при 480⁰С до 36,6% при 500⁰С. Это оптимальный результат для соотношения катализатор:сырьё = 1,5:1,0. Выход лёгкого газойля с ростом температуры уменьшается от 48,4% при 480⁰С до 33,7% при 520⁰С.

Углеводородный состав бензинов крекинга для соотношения катализатор:сырьё = 0,9:1,0 приведен в таблице 3 для объёмной скорости 1,0 час⁻¹.

Таблица 3 - Углеводородный состав бензина крекинга на $Al(2,5)NaHMM+HLaY$ -катализаторе при 480⁰С в 300 мл реакторе

Углеводороды	Н-парафины	Изопарафины	АрУВ	Нафтенy	Олефины	Окси
C ₁ -C ₅	3,8	0,0	0	0,9	5,4	2,5
C ₆ -C ₁₀	0,7	34,9	10,8	12,6	17,3	0
C ₁₁ -C ₁₆	2,4	0,1	7,8	0	0,7	0
Итого	6,9	35,0	18,6	13,5	23,4	2,5

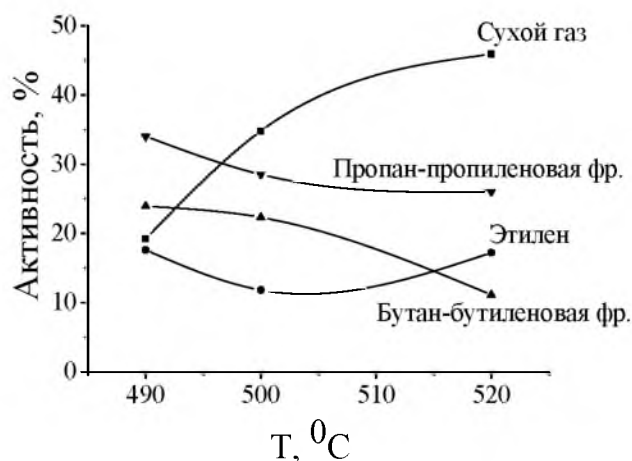


Рисунок 2 - Изменение состава газовой фазы при крекинге ВГ ПНХЗ на $Al(2,5)NaHMM+HLaY$ от температуры процесса при $\omega=0,7$ час⁻¹

В бензине крекинга присутствуют 35,0% изопарафиновых углеводородов, 18,6% ароматичес-

ких соединений, 13,5% нафтенев, 23,4 олефиновых углеводородов.

В газовой фазе для объёмной скорости 1,6 час⁻¹ содержание сухого газа 2,8%, пропан-пропиленовой фракции 25,3%, бутан-бутиленовой фракции 31%. На долю пентан-пентеновой фракции приходится 18,7%. Уменьшение объёмной скорости до 0,7 час⁻¹ приводит к росту выхода сухого газа до 5,7%. Содержание пропан-пропиленовой фракции - 2,8%, бутан-бутиленовой - 46,7%, пентан-пентеновой -41,7%.

Состав газовой фазы при крекинге ВГ на исследуемом катализаторе при различных температурах в реакторе объёмом 300 мл приведен на рисунке 2.

Состав газовой фазы отличается разнообразием. Рост выхода сухого газа до 45,9% наблюдается при 520⁰С. При 490⁰С он составляет 19,2%. С ростом температуры возрастает также выход этилена и уменьшается выход пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций. Оптимальный выход пропан-пропиленовой фракции (28,8%) найден в газовой фазе опыта при 480⁰С. В этих условиях содержание изобутана составляет 18,4%.

Пониженные выходы бензина в 300мл реакторе связаны, видимо, с большим количеством катализатора и рыхлой его структурой, которая удерживает вступающий в реакцию ВГ.

Исследование влияния параметров процесса на выход продуктов крекинга ВГ ПНХЗ были продолжены в 130 мл реакторе с загрузкой 95 г катализатора.

В таблице 4 приведены данные по активности Al(2,5)NaНММ+НLaY-катализатора в крекинге ВГ при различных температурах в 130 мл реакторе. В таблицу включены также данные по микроактивности полученного контакта на МАК-10 [20] при массовой скорости подачи сырья 25 час⁻¹. Следует отметить, что самый большой выход бензина был достигнут на этой установке при 450⁰С и массовой скорости подачи ВГ, равной 17,1 час⁻¹ и с учётом фракций C₅₊ составил 56,4%. В 50 мл реакторе выход бензина равен 54,2%. В крекинге ВГ в 130 мл реакторе масса подаваемого сырья - 33 г, объёмная скорость подачи 1,2 час⁻¹.

Таблица 4 - Активность пилярированного Al(2,5)NaНММ+НLaY-катализатора в крекинге ВГ ПНХЗ в реакторе 130 мл и на МАК-10

Наименование продуктов	Температура, °С				
	470 ⁰ С	480 ⁰ С	500 ⁰ С	520 ⁰ С	550 ⁰ С
Объёмная скорость подачи сырья	25 (масс.)	1,2ч ⁻¹	1,2 ч ⁻¹	1,2 ч ⁻¹	1,2 ч ⁻¹
Газ	19,6	7,6	7,8	8,1	8,2
Бензин	50,8	45,1	48,7	48,8	47,7
Кокс	4,5	6,8	7,0	7,9	8,0
Легкий газойль	11,4	13,0	10,3	12,3	10,1
Тяжелый газойль	10,7	25,5	24,2	22,9	24,0
Потери	3,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Конверсия	86,3	73,5	74,0	77,1	74,0
Сумма светлых продуктов	62,2	56,1	59,0	61,1	57,8
Октановое число	83	85	85	85	85
Итого	100	100	100	100	100

Данные по активности Al(2,5)NaНММ+НLaY-катализатора для ω=0,65 час⁻¹ приведены на рисунке 3. Соотношение Кт:сырьё при этом составило 3:1. Увеличение соотношения Кт:сырьё приводит к некоторому увеличению выхода бензина до 49,2 и 49% при 500 и 520⁰С. (Рисунок).

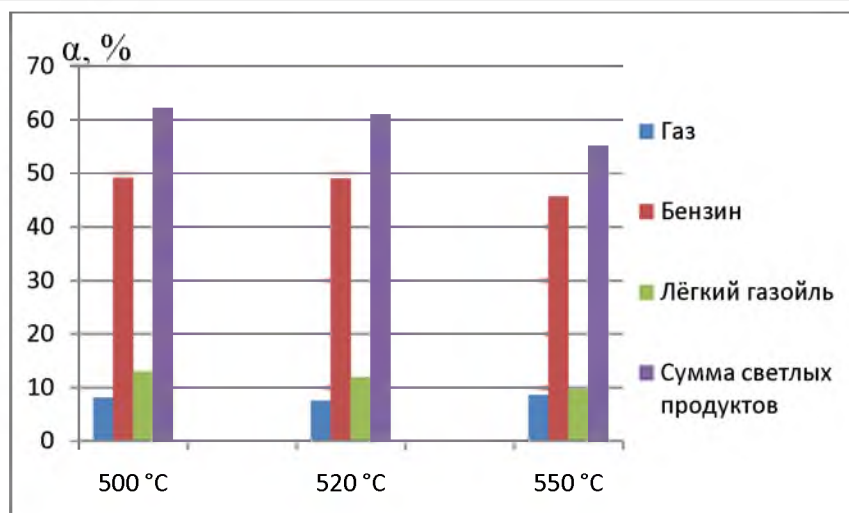


Рисунок 3 - Зависимости выхода основных продуктов крекинга ВГ ПНХЗ от температуры процесса при $\omega=0,65 \text{ час}^{-1}$ (соотношение Кг:сырьё= 3:1)

Оптимальной температурой крекинга в 130 мл реакторе с 48,7 - 48,8% выходом бензина является 500-520⁰С. Конверсия сырья при этом 74,0 - 77,1%, что лишь незначительно меньше данных, полученных на установке МАК-10 (50,8%) [20].

Углеводородный состав бензинов крекинга на Al(2,5)NaHMM+HLaY-катализаторе в интервале температур 500-550⁰С и $\omega=1,2$ и $0,65 \text{ час}^{-1}$ в 130 мл реакторе приведен в таблице 5.

Таблица 5 - Углеводородный состав бензина крекинга на Al(2,5)NaHMM+HLaY-катализаторе в интервале температур 500-550⁰С в 130 мл реакторе

Углеводороды	Н-парафины	Изопарафины	АрУВ	Нафтены	Олефины	Окси соед.
500 ⁰ С $\omega=1,2 \text{ час}^{-1}$						
C ₁ -C ₅	0,6	2,6	-	0,1	0	0
C ₆ -C ₁₀	4,9	14,4	19,1	23,2	21,4	1,2
C ₁₁ -C ₁₆	2,0	0,4	9,4	0,4	0,2	0
Итого	7,6	17,4	28,5	23,7	21,6	1,2
500 ⁰ С $\omega=0,65 \text{ час}^{-1}$						
C ₁ -C ₅	0,2	0,0	0,0	0,0	0	0
C ₆ -C ₁₀	2,7	15,0	27,2	17,8	15,2	0,5
C ₁₁ -C ₁₆	2,0	3,8	11,7	0,6	2,7	0
Итого	4,9	18,7	39,6	18,4	17,9	0,5
520 ⁰ С $\omega=1,2 \text{ час}^{-1}$						
C ₁ -C ₅	0,3	0	0	0	0,2	0
C ₆ -C ₁₀	2,7	24,2	23,7	16,5	18,6	0,5
C ₁₁ -C ₁₆	1,8	3,3	8,3	0	0,4	0
Итого	4,8	27,5	32,0	16,5	19,2	0,5
520 ⁰ С $\omega=0,65 \text{ час}^{-1}$						
C ₁ -C ₅	0,5	0,0	0	0	0	0
C ₆ -C ₁₀	1,6	11,5	27,5	20,8	20,8	1,4
C ₁₁ -C ₁₆	1,4	2,0	9,3	0,1	0,2	0
Итого	3,5	13,5	36,8	20,9	21,0	1,4
550 ⁰ С $\omega=1,2 \text{ час}^{-1}$						
C ₁ -C ₅	0,5	0,0	0	0	0,2	0
C ₆ -C ₁₀	3,3	26,6	18,2	19,9	13,7	1,2
C ₁₁ -C ₁₆	2,7	1,3	9,2	0,6	2,6	0
Итого	6,5	27,9	27,4	20,5	16,5	1,2
550 ⁰ С $\omega=0,65 \text{ час}^{-1}$						
C ₁ -C ₅	0,3	0,0	0	0	0,2	0
C ₆ -C ₁₀	2,2	19,8	25,4	19,9	16,6	0,5
C ₁₁ -C ₁₆	2,0	1,8	11,0	0,1	0,1	0
Итого	4,5	21,7	36,4	20,0	16,9	0,5

Из анализа полученных результатов следует, что уменьшение объёмной скорости подачи ВГ от 1,2 до 0,65 час⁻¹, т.е. увеличение времени контакта Кт с сырьём приводит к увеличению выхода ароматических углеводородов. Максимальный выход АрУ составляет 39,6% при 500⁰С для $\omega=0,65$ час⁻¹. Изопарафинов больше всего образуется при 520⁰С. Уменьшение объёмной скорости до 0,65час⁻¹ практически при всех температурах приводит к уменьшению выхода изопарафинов. Максимальное содержание изопарафинов - 27,9% приходится на 550⁰С с $\omega=1,2$ час⁻¹. Определяющей в составе бензинов крекинга является фракция C₆-C₁₀.

Среди ароматических углеводородов в составе бензина крекинга количество бензола не превышает 0,1мас. %.

Данные по составу газовой фазы при крекинге ВГ на исследуемом катализаторе при 500⁰С в реакторе объёмом 130 мл при $\omega=1,2$ час⁻¹ представлены в таблице 6.

Таблица 6 - Состав газовой фазы крекинга ВГ на Al(2,5)NaHMM+HLAУ при 500⁰С

Состав газа	Выход, %
Сухой газ (метан+этан)	33,3
Этилен	14,3
Пропан-пропиленовая фракция (ППФ)	15,0
Бутан-бутиленовая фракция (ББФ):	48,0
Σ C ₂ - C ₄ - алкенов	43,2

В газовой фазе зафиксировано повышенное содержание легких алкенов(43,2%).

Заключение

В результате проведенного исследования по крекингу в укрупнённых 300 и 130 мл реакторах и сравнения с ранее полученными результатами в 5 и 50мл реакторах можно сделать вывод об эффективности Al(2,5)NaHMM+HLAУ-катализатора (15% цеолита) в крекинге утяжелённого вакуумного газойля и возможности использования его в укрупнённых реакторах.. Повышенному выходу бензина на контакте способствует увеличение соотношения катализатор:сырьё до 3:1. Оптимальными температурами процесса в укрупнённом 130 мл реакторе являются 500 и 520⁰С. Бензин крекинга отличается повышенным содержанием изопарафинов и практически полным отсутствием бензола. Разработанный катализатор может быть рекомендован для практического использования.

При малых соотношениях катализатор:сырьё, равных 0,9:1 при объёмных скоростях 0,9-1,6 час⁻¹ основным продуктом крекинга утяжеленного вакуумного газойля становится лёгкий газойль с выходом до 82,3%, что также является практически важным результатом.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бодрый А.Б., Рахматуллин Э.М., Гариева Г.Ф., Илибаев Р.С. О новых гранулированных катализаторах каталитического крекинга // Катализ в промышленности, 2014, №5. -С.19-22.
- [2] Фалькович Г.С., Ростанин Н.Н., Виленский Л.М, Иняева Г.В., Нефедов Б.К. Новые технологии переработки углеводородного сырья с использованием цеолитсодержащих катализаторов // Катализ в промышленности, 2002, №3. - С.12-18.
- [3] Болгов А.Я., Храпов В.П. Опыт эксплуатации отечественных катализаторов на установках каталитического крекинга // Нефтепереработка и нефтехимия, 2001, №11. -С.40-44.
- [4] Шевелев В.А. Сырьё, катализатор и технология процесса каталитического крекинга // Нефтепереработка и нефтехимия, 2001, №11. -С.22-27.
- [5] Горденко В.И. Поэтапное совершенствование производства катализаторов крекинга // Нефтепереработка и нефтехимия, 2000, №11. -С.30-34.
- [6] Доронин В.П., Сорокина Т.П., Дуплякин В.К. Отечественные микросферические катализаторы крекинга. Опыт разработки и применения // Катализ в промышленности, 2003, №2. -С.34-48.
- [7] Кубасов А.А. Цеолиты в катализе: сегодня и завтра// Соросовский образовательный журнал Химия, 2000, Т.6, №2. -С.44-51.
- [8] Колесников С.И., Колесников И.М., Кильянов М.Ю. Крекинг на цеолитсодержащих катализаторах // Химия и технология топлив и масел, 2003, №6. – С. 41-44.
- [9] Ишмияров М.Х., Рахимов Х.Х., Лукьянчиков М.И. Синтез и свойства шариковых катализаторов на основе фожазита // Нефтепереработка и нефтехимия, 2003, №10. -С.56-60.

- [10] Абрамова А.В., Сливинский Е.В., Гольдфарб Ю.Я., Панин А.А., Куликова Е.А., Клигер Г.А. Создание эффективных цеолитсодержащих катализаторов для процессов нефтепереработки и нефтехимии // Кинетика и катализ, 2005, Т. 46, №5. – С. 801-812.
- [11] Павлов М.Л., Патрикеев В.А., Костина Н.Д. Синтез и свойства шарикового катализатора крекинга на основе высокомодульного фожазита // Химия и химические технологии - настоящее и будущее: исследования, инновации, технологии: III Междунар. науч. конф., г. Стерлитамак, 2000 г. / г. Стерлитамак, 2000 - С.101-104.
- [12] Доронин В.П., Сорокина Т.П. Научные основы разработки промышленных катализаторов крекинга // Нефтепереработка и нефтехимия, 2000, №11. -С.22-23.
- [13] Глазов А.В., Генералов В.Н., Горденко В.И., Доронин В.П., Дубков И.В. Научные основы разработки промышленных катализаторов крекинга // Российский химический журнал, 2014, №4. -С.57-59.
- [14] Доронин В.П., Сорокина Т.П., Липин П.В., Потапенко О.В., Короткова Н.В., Горденко В.И. Разработка и внедрение цеолитсодержащих катализаторов крекинга с контролируемым содержанием редкоземельных элементов // Катализ в промышленности, 2014, №5. – С. 9-13.
- [15] Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир. 1984. -520 с.
- [16] Берти Дж. Лабораторные реакторы для каталитических исследований в монографии «Катализ в промышленности». М.: Мир. 1986, Т.1. - С.50-58.
- [17] Установка для определения активности микросферических катализаторов крекинга МАК- 10. Руководство по эксплуатации АИФ 2.779.005 ПС.
- [18] ОСТ 38.01176-79 Катализаторы крекинга шариковые. Методы испытания.1979-01-01.-М: Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР: Изд-во стандартов,1979.-10 с.
- [19] Закарина Н.А., Айтуганова Ш.Ж., Волкова Л.Д., Дәлелханұлы Ө. Активность и стабильность HLaY – цеолитных катализаторов крекинга вакуумных газойлей с матрицей из монтмориллонита в H-форме пилларированном алюминием // Нефтепереработка и нефтехимия, 2014, №5. - С.19-22.
- [20] Айтуганова Ш.Ж., Волкова Л.Д., Закарина Н.А. Изучение каталитического крекинга вакуумного газойля на HLaY – цеолитном катализаторе на пилларированном алюминием монтмориллоните на установке определения микроактивности МАК-10 // Известия НАН РК, Сер. химия и технология, 2016, №3.- С.75-81.
- [21] Доронин В.П., Липин П.В., Сорокина Т.П. Влияние условий проведения процесса на состав продуктов при традиционном и глубоком каталитическом крекинге нефтяных фракций // Катализ в промышленности, 2012, №1. С. 27-32.
- [22] Ишмияров М.Х., Смирнов В.К., Мельников В.Б., Лукьянчиков И.У., Вершинин В.И., Макарова Н.П., Патрикеев В.А., Бабаев М.И., Макаров А.Е. Шариковый катализатор крекинга с повышенным насыпным весом и улучшенными регенерационными характеристиками // Нефтепереработка и нефтехимия, 2005, №7. - С.13-15.
- [23] Капустин В.М., Рудин М.Г. Химия и технология переработки нефти. М.: РГУ Нефти и газа им. И.М.Губкина. 2013. - 498с.
- [24] Дик П.П., Климов О.В., Будукова С.В., Леонова К.А., Перейма В.Ю., Герасимов Е.Ю., Данилова И.Г., Носков А.С. Никель молибденовые алюмосиликатные катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля, ориентированные на повышенный выход дизельной фракции // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности, 2014, №3. – С. 49-58.

REFERENCES

- [1] Bodryy A.B., Rakhmatullin E.M., Gariyeva G.F., Ilibayev R.S. (2014) Catalysis in industry [Kataliz v promyishlennosti] 5: 19-22. (In Russian)
- [2] Falkovich G.S., Rostanin N.N., Inyayeva G.V., Nefedov B.K. (2012) Catalysis in industry [Kataliz v promyishlennosti] 3: 12-18. (In Russian)
- [3] Bolgov A.Ya., Hrapov V.P. (2001) Oil refining and petroleum chemistry [Neftepererabotka i neftehimija] 11: 40-44. (In Russian)
- [4] Shevelev V.A. (2001) Oil refining and petroleum chemistry [Neftepererabotka i neftehimija] 11: 22-27. (In Russian)
- [5] Gordenko V.I. (2000) Oil refining and petroleum chemistry [Neftepererabotka i neftehimija] 11: 30-34. (In Russian)
- [6] Doronin V.P., Sorokina T.P., Duplyakin V.K. (2003) Catalysis in industry [Kataliz v promyishlennosti] 2: 34-38. (In Russian)
- [7] Kubasov A.A. (2000) Sorov educational journal [Sorovskiy obrazovatelnyy zhurnal Khimiya] 2: 44-51. (In Russian)
- [8] Kolesnikov S.I., Kolesnikov I.M., Kilianov M.Yu. (2003) Chemistry and technology of fuel and oils [Himija i tehnologija topliv i masel] 6: 41-44. (In Russian)
- [9] Ishmiyarov M.Kh., Rakhimov Kh.Kh. (2003) Oil refining and petroleum chemistry [Neftepererabotka i neftehimija] 10: 56-60. (In Russian)
- [10] Abramova A.V., Slivinskiy E.V., Goldfarb Yu.Ya., Panin A.A., Kulikova E.A., Kliger G.A. (2005) Kinetics and catalysis [Kinetika i kataliz] 5: 801-812. (In Russian)
- [11] Pavlov M.L., Patrikeev V.A., Kostina N.D. Synthesis and properties of ball cracking catalyst based on faujasite of high modulus. Proceedings of 3-rd International scientific Conference on Chemistry and chemical technology - present and future: research, innovation, technology, Sterlitamak, Russia. P.101.
- [12] Doronin VP, Sorokina TP (2000) Oil refining and petroleum chemistry [Neftepererabotka i neftehimija] 11: 22-23. (In Russian)
- [13] Glazov A.V., Generalov V.N., Gordenko V.I., Doronin V.P., Dubkov I.V.(2007) Russian chemical journal [Rossiyskiy khimicheskii zhurnal] 4: 57-59. (In Russian)

- [14] Doronin V.P., Sorokina T.P., Lipin P.V., Potapenko O.V., Korotkova N.V., Gordenko V.I. (2014) Catalysis in industry [Kataliz v promyshlennosti] 5: 9-13. (In Russian)
- [15] Setterfield Ch. (1984) Practical Course of heterocatalysis [Prakticheskij kurs geterogenogo kataliza]. Mir, Russia. (In Russian)
- [16] Berti Dzh. (1986) Laboratory Reactors for catalytic research in monograph of Industrial Catalysis [Laboratornyye reaktory dlya kataliticheskikh issledovanij v monografii Kataliz v promyshlennosti]. Mir, Russia. (In Russian)
- [17] Apparatus for determining the activity of microspheres catalyst of cracking MAK- 10. Operating Instructions AMF PS 2.779.005 [Ustanovka dlya opredeleniya aktivnosti mikrosfericheskikh katalizatorov krekinga MAK- 10. Rukovodstvo po ekspluatatsii AIF 2.779.005 PS]. (In Russian)
- [18] OST 38.01176-79 Ball cracking catalysts. Methods of tests [OST 38.01176-79 Katalizatory krekinga sharikovyye. Metody ispytaniya]. Moscow, Russia, 1979. (In Russian)
- [19] Zakarina N.A., Aytuganova Sh.Zh., Volkova L.D., Dalekhan O. (2014) Oil refining and petroleum chemistry [Neftepererabotka i neftehimija] 5: 19-22. (In Russian)
- [20] Aytuganova Sh.Zh., Volkova L.D., Zakarina N.A. (2016) News of NAS RK. Sery of chemistry and technology [Izvestiya NAN RK. Seriya khimiya i tekhnologiya] 3:75-82. (In Russian)
- [21] Doronin V.P., Lipin P.V., Sorokina T.P.(2012) Catalysis in industry [Kataliz v promyshlennosti] 1: 27-32. (In Russian)
- [22] Ishmiyarov M.Kh., Smirnov V.K., Melnikov V.B., Lukianchikov I.U., Vershinin V.I., Makarova N.P., Patrikeyev V.A., Babayev M.I., Makarov A.E. (2005) Oil refining and petroleum chemistry [Neftepererabotka i neftehimija] 7: 13-15. (In Russian)
- [23] Kapustin V.M., Rudin M.G. (2013) Chemistry and technology of oil refining [Himija i tehnologija pererabotki nefti]. RSU after M.I. Gubkin, Russia. (In Russian)
- [24] Dik P.P., Klimov O.V., Budukova S.V., Leonova K.A., Perejma V.Ju., Gerasimov E.Ju., Danilova I.G., Noskov A.S. (2014) Catalysis in oil refining industry [Kataliz v neftepererabatyvajushhej promyshlennosti] 3: 49-58. (In Russian)

Н.А. Закарина, Ш.Ж. Айтуганова, Л.Д. Волкова, О.К. Ким

(Д.В.Сокольский атындағы "Жанармай, катализ және электрохимия институты" АҚ, Алматы қаласы)

ЛАНТАНМЕН ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН ИУ-ЦЕОЛИТТИ $Al(2,5)NaHMM$ КАТАЛИЗАТОРДЫҢ АКТИВТІЛІГІН КҮРДЕЛІ ТӘЖІРИБЕЛІК РЕАКТОРДА ЗЕРТТЕУ

Андатпа. Ауыр вакуумды ғазойлді крекингілеу үшін көлемі 30 және 300 мл күрделі лабораториялық реакторларға стационарлы қабаты бар катализатордың 95 және 275 мл жүктелген 15% $HLaY$ қосылған $Al(2,5)NaHMM$ -ге катализаторының активтілігі туралы мәліметтер келтірілген. Шикізаттың ағу жылдамдығы $0,65-2,1 \text{ сағ}^{-1}$ интервалы аралығында жүргізілді, катализатордың шикізатқа қатынасы $0,9:1,0$ -дан $3:1$.

Шикізат ретінде соңғы қайнау температурасы $534^{\circ}C$ тең Павлодар мұнайхимиясы зауытының вакуумды ғазойлі қолданылды.

Алынған мәліметтер МАК-10 (5мл) және ЖСТ 38.01176-79 (50мл) қондырғыларында алынған мәліметтермен салыстырылды.

500 және $520^{\circ}C$ температурада катализатордың шикізатқа қатынасы $3:1$ тең 130 мл реакторда жанармайдың шығымы $49,2$ және 49% , яғни 50 мл реактордағы жанармай шығымына ($51,2\%$) жақын.

Катализатордың шикізатқа қатынасы $1,5:1$ тең 300 мл реакторда ($\omega=0,7 \text{ сағ}^{-1}$) $500^{\circ}C$ температурада жанармайдың максималды шығымы $36,6\%$ құрады. Тәжірибеде 130 мл реакторда ($550^{\circ}C$ және $\omega=1,2 \text{ сағ}^{-1}$) крекинғ жанармайында $27,9$ изопарафиндер, $27,4$ ароматты көмірсутектер және $16,5$ алкендер (бензол мүлдем жоқ) бар екені анықталды.

Мұнайдың ауыр фракцияларын крекингілеу үшін ИУ-цеолитті катализаторларды сирекжер металдарына ауыстыру түрінде қолдану туралы әдебиет мәліметтері зерттелінді.

Ұсынылып отырған катализаторды крекинғ үрдісінде композитті немесе өзбетінше жүретін үлгінің құрамдас бөлігі ретінде қолдануға болатыны туралы айтылды.

Кілт сөздер: каталитикалық крекинғ, вакуумды ғазойл, катализаторлар, октан саны, пилларирленген монтмориллонит.

Сведения об авторах:

Закарина Н. А. - д.х.н, профессор, АО Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, г. Алматы, ул. Кунаева 142, тел. 291-67-90;

Волкова Л.Д. - к.х.н, в.н.с., АО Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, г. Алматы, ул. Кунаева 142, тел. 291-67-90;

Айтуганова Ш.Ж. - к.х.н, с.н.с., АО Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, г. Алматы, ул. Кунаева 142, тел. 291-67-90;

Ким О.К. - к.х.н., с.н.с., АО Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, г. Алматы, ул. Кунаева 142, тел. 291-67-90