

УДК 665.656.2;622.361.16

Н. А. ЗАКАРИНА, Л.Д. ВОЛКОВА, Г.М. МАХАТОВА, А.А. ШАПОВАЛОВ

## СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИЛЛАРИРОВАННОГО АЛЮМИНИЕМ ЖЕЛЕЗНОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА В РЕАКЦИИ КРЕКИНГА ТЯЖЕЛЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ

В реакции крекинга легкой и тяжелой фракций нефти исследованы цеолитсодержащие и бесцеолитные композитные катализаторы с использованием столбчатого пилларированного алюминием Таганского железного монтмориллонита в Н- форме. Определены физико-химические характеристики синтезированных образцов монтмориллонита и катализаторов на их основе. Показана высокая активность цеолитсодержащего композитного катализатора в крекинге вакуумного газойля.

В практике приготовления катализаторов крекинга всё большее применение в качестве матрицы и связующего цеолитсодержащих катализаторов находят природные алюмосиликаты глины. Однако они характеризуются недостаточно высокой термической устойчивостью. В последние годы внимание исследователей привлекают столбчатые глины на основе смектитов. Использование для сшивания сложных алюмосиликатов различных оксидных фаз позволяет получать термостабильную матрицу с регулируемой кислотностью, что принципиально важно для синтеза катализаторов нефтепереработки. С другой стороны, вовлечение в производство катализаторов нефтепереработки природных материалов значительно удешевляет процесс и дает возможность наладить катализаторное производство на местном природном сырье, что особенно актуально для нашей Республики, испытывающей дефицит в отечественном бензине и располагающей большими запасами глин.

Целью настоящей работы является сопоставление катализитической активности композитных цеолитсодержащих и бесцеолитных катализаторов на основе железной формы монтмориллонита в процессе крекинга керосин-газойлевой фракций (КГФ) и тяжелого вакуумного газойля (ВГ) с физико-химическими характеристиками образцов столбчатых глин, полученных пилларированием гидроксокатионами алюминия.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Активированный железный монтмориллонит (FeHMM) пилларировали гидроксокатионами алюминия до соотношений  $\text{Al}^{3+}/\text{FeHMM}=2,5; 5,0$

и 7,5 ммоль  $\text{Al}^{3+}/\text{г}$  [1]. Текстурные характеристики приготовленных катализаторов определяли по низкотемпературной адсорбции азота методом БЭТ. За раздвижением слоёв железного монтмориллонита при пилларировании следили по результатам рентгенофазового анализа (дифрактометр DRON-4·0,7 с  $\text{Cu K}_\alpha$ -излучением). Крекинг КГФ ( $205\text{-}350^\circ\text{C}$ ), утяжеленного вакуумного газойля ( $350\text{-}580^\circ\text{C}$ ) проводили в кварцевом реакторе с неподвижным слоем катализатора при отношении сырье: катализатор, равном 1:2 в интервале температур крекинга  $450\text{-}500^\circ\text{C}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами было показано [2], что в состав железного монтмориллонита входит до 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . При кислотной активации содержание железа снижается лишь незначительно. Согласно данным РФА базальный рефлекс на малых углах у пилларированных образцов FeHMM не фиксируется.

Пористую структуру образцов характеризуют кривые распределения объема пор по их эффективным радиусам (рисунок 1).

Как следует из приведенного рисунка, пилларирование вызывает расширение области мезопор. Если на долю мезопор  $50\text{-}75\text{\AA}$  для FeHMM приходится около 40% всех пор, то для (2,5) и (5,0) AlFeHMM – 76,5% (область  $50\text{-}90\text{\AA}$ ) и 69,1% (область  $50\text{-}94\text{\AA}$ ), соответственно. Для образца (7,5) AlFeHMM на область  $25\text{-}50\text{\AA}$  приходится 50,8%. Самое большое процентное содержание микропор ( $10\text{-}25\text{\AA}$ ) – 6% зафиксировано для образца (5,0) AlFeHMM. Текстурные характеристики образцов представлены в таблице 1.

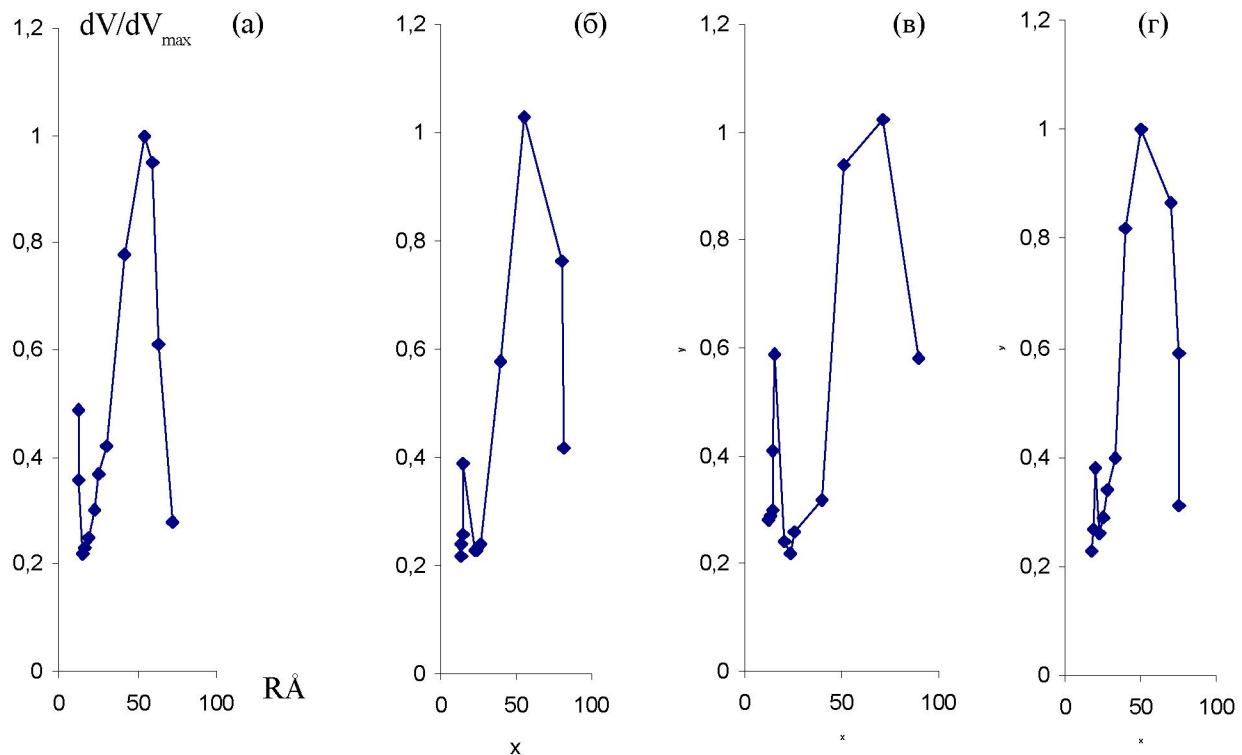


Рис. 1. а) FeHMM; б) (2,5) AlFeHMM; в) (5,0) AlFeHMM; г) (7,5) AlFeHMM

Таблица 1. Физико-химические характеристики FeHMM и AlFeHMM с различными содержанием  $\text{Al}^{3+}$ 

Образец	$S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$D_{\text{ср}}$ , $\text{нм}$	Суммарный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$
FeHMM	69,8	16,0	0,279
(2,5) AlFeHMM	55,0	12,0	0,166
(5,0) AlFeHMM	133,2	5,9	0,195
(7,5) AlFeHMM	70,3	14,7	0,259

Таблица 2. Материальный баланс крекинга КГФ на AlFeHMM с различными соотношениями моль  $\text{Al}^{3+}/\text{FeHMM}$  при  $450^{\circ}\text{C}$  и скорости подачи  $1,5 \text{ час}^{-1}$ 

Выход продуктов, % масс	$\text{Al}^{3+}/\text{г}=2,5$	$\text{Al}^{3+}/\text{г}=5,0$	$\text{Al}^{3+}/\text{г}=7,5$
Газ	23.7 (20.5)**	21.7 (22.5)	10.7 (9.7)
Бензин* (н.к- $205^{\circ}\text{C}$ )	39.1 (39.5)	39.5 (39.6)	40.6 (40.3)
Кокс	5.0 (4.7)	4.6 (4.9)	5.1 (5.0)
Непрореагир. сырье ( $>205^{\circ}\text{C}$ )			
+потери	32.2 (35.3)	34.2 (33.0)	43.6 (45.0)
Итого	100 (100)	100 (100)	100 (100)
Конверсия	67.8 (64.7)	65.8 (67.0)	56.4 (55.0)
О.ч бензина	76.5 (75.8)	74.0 (74.5)	76.0 (74.5)

\*Выход бензина дан с учетом фракции  $C_{5+}$ .

\*\*В скобках приведены результаты повторных опытов.

Сопоставительный анализ данных рисунка 1 и таблицы 1 показывает, что композитный катализатор на основе (5,0) AlFeHMM имеет наибольшую поверхность  $133,2 \text{ м}^2/\text{г}$  и наименьший диаметр пор.

Приготовленные катализаторы были испытаны в крекинге КГФ нефти. В таблице 2 приведе-

ны данные по материальному балансу крекинга КГФ при различных соотношениях  $\text{Al}^{3+}/\text{глини на бесцеолитном AlFeHMM}$  катализаторе.

Из таблицы 2 видно, что с увеличением концентрации вводимого  $\text{Al}^{3+}$  выход бензина из КГФ растёт на  $\sim 1,5\%$  с 39,1 до 40,6%. Общая конвер-

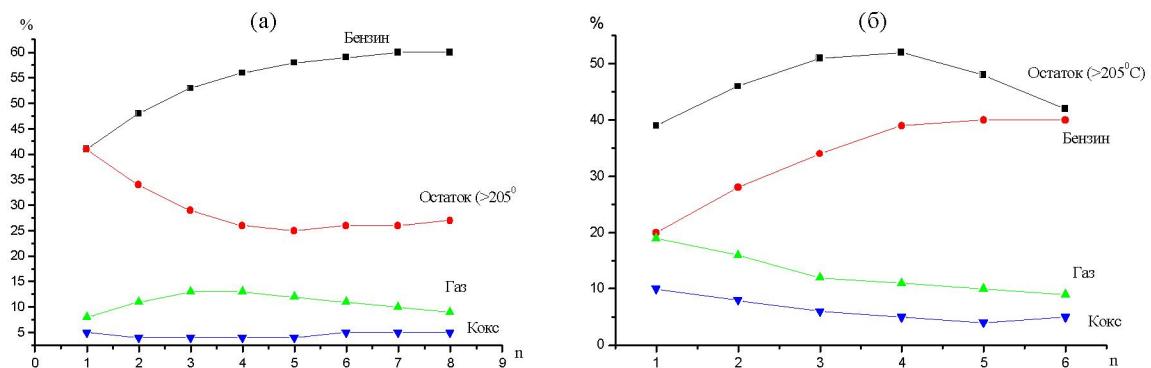


Рис. 2. Зависимость выхода продуктов крекинга КГФ от числа циклов процесса для FeHMM+NaHY (а) и (5,0)AlFeHMM (б)- катализаторов при объемной скорости 2,9 час<sup>-1</sup>

Таблица 3. Материальный баланс крекинга ВГ на бесцеолитном(І) и цеолитсодержащих (ІІ,ІІІ) катализаторах при различных температурах: (І) – AlFeHMM; (ІІ) – FeHMM+NaHY; (ІІІ) – AlFeHMM+NaHY

Выход продуктов,% мас	Температура крекинга									
	І			ІІ			ІІІ			
Газ	450	500	500	450	500	550	450	500	550	
Бензин (н.к- 205°C)	6.8	6.4	5.0	8.2	11.9	10.9	9.2	11.7	8.2	
Бензин (н.к- 205°C)	14.8	19.6	16.9	27.5	28.8	29.2	26.4	28.9	30.5	
Легкий газойль (205-350°C)	16.7	20.1	19.6	38.5	36.9	37.1	45.7	43.6	53.6	
Кокс	5.2	5.0	5.1	5.2	5.0	5.1	5.0	5.1	4.9	
Остаток (>205°C)	56.5	48.9	53.4	20.6	17.4	17.7	13.7	10.7	2.8	
+потери	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
Итого	43.5	51.1	46.6	79.4	82.6	82.3	86.3	89.3	97.2	
Конверсия*	31.5	39.7	41.5	66.0	65.7	66.4	72.1	75.5	84.1	
Сумма светлых продуктов**	76.0	77.2	75.5	79.0	78.5	79.5	78.5	79.5	77.5	
Октановое число										

\*конверсия включает сумму бензин, газ, кокс и лёгкий газойль

\*\*сумма светлых продуктов (бензин+легкий газойль)

сия снижается за счёт увеличения количества непрореагированного сырья.

Проведён сопоставительный анализ крекирующей способности бесцеолитного катализатора на основе FeHMM и катализатора, модифицированного цеолитом NaHY. Показано, что на цеолитсодержащем катализаторе выход бензина из КГФ несколько выше, чем на бесцеолитном такого же состава (рисунок 2). Активность цеолитсодержащего катализатора в течение 8 циклов опытов в режиме крекинг - регенерация растёт, выход бензина увеличивается до 60%, в то время как на бесцеолитном (5,0) AlFeHMM катализаторе максимальный выход бензина составляет 53%. Содержание газа и кокса на обоих катализаторах близко и мало изменяется от опыта к опыту (рисунок 2 а и б).

Одним из перспективных направлений дальнейшего развития каталитического крекинга яв-

ляется переработка утяжеленных вакуумных газоэфиров с концом кипения до 580°C. Проверена активность синтезированных катализаторов в крекинге малосернистого (0,34% масс. S) вакуумного газоэфира Павлодарского нефтехимического завода с T<sub>кип</sub> = 350-580°C (табл. 3).

Из исследованных катализаторов максимальная конверсия в крекинге утяжеленного вакуумного газоэфира у пилотированного оптимальным количеством алюминия и модифицированного NaHY – цеолитом (15% масс.) композитного катализатора на основе FeHMM (таблица 3, III). Для этого катализатора высокая конверсия и сумма светлых продуктов (72,1-84,1%). За ним следует композитный (15%) FeHMM+NaHY (таблица 3, II). Не содержащий цеолита (7,5) AlFeHMM менее активен (таблица 3, I). Наибольшую активность в крекинге утяжеленного ВГ проявляют цео-

литсодержащие катализаторы с использованием пилларированного AlFeHMM.

Высокие выходы бензина (до 60,3%) при крекинге КГФ и высокая активность (AlFeHMM+NaHY) – композитного катализатора в крекинге ВГ Павлодарского НПЗ, на котором выход бензина составляет 30,5%, легкой фракции до 53,6%, с суммой светлых продуктов до 84,1%, и конверсией до 97,2%, дают основание предложить разработанный катализатор для переработки утяжеленного ВГ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Figueras F. // Catal Rev Sci Eng. 1988. V. 30(3). P. 457-490.
2. Махатова Г.М., Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Шаповалов А.А., Григорьева В.П. // Доклады V Международного

Беремжановского съезда по химии и химической технологии. Алматы, 7-9 декабря. С. 170-174.

#### Резюме

Жеңіл және ауыр мұнай фракцияларын крекингілеу реакцияларында Н түріндегі бағаналы алюминиймен пилларленген Таған темір монтмориллонитін қолданылуымен цеолитті және цеолитсіз композитті катализаторлары зерттелді. Синтезделген монтмориллонит үлгілерінің және олардың негізінде жасалған катализаторлардың физика-химиялық сипаттамалары анықталды. Вакуумді газойль крекингіндегі цеолитті композитті катализаторларының жогары белсенділігі көрсетілді.

Институт органического катализа  
и электрохимии им.Д.В Сокольского МОН РК,  
г.Алматы  
Поступила 3.06.07