

Н.А. ЗАКАРИНА, Л.Д. ВОЛКОВА, Г. М. МАХАТОВА, Ш. Ж. АЙТУГАНОВА

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЖЕЛЕЗО-АЛЮМИНИЕВЫЕ МОНТМОРИЛЛОНИТЫ В КРЕКИНГЕ ФРАКЦИЙ НЕФТИ

Биметаллические железо-алюминиевые монтмориллониты (ММ), полученные пилларированием железного монтмориллонита алюминием и натриевого ММ смесью железа и алюминия, испытаны в крекинге фракций нефти. Показано, что оптимальную активность в крекинге керосингазойлевой фракции и утяжеленного вакуумного газойля проявляет пилларированный алюминием FeMM с добавлением Y-цеолита

Кatalитический крекинг относится к одному из основных процессов современной нефтепереработки. Процессы каталитического крекинга включены в схемы нефтеперерабатывающих заводов и широко используются для количественного получения светлых нефтепродуктов из любого вида нефтяного сырья - от дистилятных фракций до тяжелых остатков нефти. В процессе каталитического крекинга наряду с реакциями расщепления могут протекать реакции изомеризации, циклизации, дегидрирования, способствующие повышению октанового числа (о.ч.) бензина.

Химизм каталитических превращений, протекающих в условиях процесса, достаточно хорошо изучен. Механизм реакции, как правило,

описывается в рамках карбоний-ионной теории [1]. Лимитирующей стадией реакции при использовании современных катализаторов является образование карбкатиона. С этой точки зрения представляет интерес поиск новых катализаторов с оптимальным соотношением Бренстедовских (Б.к.ц.) и Льюисовских (Л.к.ц.) кислотных центров.

В литературе часто встречаются работы, описывающие повышение выхода целевых продуктов каталитического крекинга путем введения в катализатор модифицирующих добавок. Особый интерес представляет использование в качестве матрицы и связующего катализаторов крекинга пилларированных глин с регулируемой кислотностью [2]. Процесс интеркалирования зак-

лючается в контролируемой реакции гидролиза катионов, и введении образующихся полиоксокатионов в межслоевое пространство слоистых силикатов. При термообработке комплексные катионы переходят в соответствующие оксиды металлов, которые действуют как опоры, фиксируя на расстоянии силикатные слои и, создавая тем самым, регулярные пористые структуры. При интеркалировании увеличивается термостабильность слоистых силикатов, формируется новая пористая структура, происходит увеличение удельной поверхности пилларированного материала, т.е. формируются важные параметры, определяющие возможность практического использования слоистых силикатов в качестве сорбентов и катализаторов.

Крекинг углеводородов был одним из первых изученных реакций, в которых были оценены принципиальные возможности действия каталитических пилларированных систем [3]. Было установлено, что реакция крекинга связана с Бренстедовской кислотностью. Было показано, что пилларированные алюминием ММ обладают той же активностью, что HY-цеолиты в крекинге УВ с размером молекул > 0.9 нм, которые присутствуют в тяжелых нефтяных фракциях. Предварительная кислотная активация ММ увеличивает количество Б.к.ц. [4].

Нестабильность Б.к.ц., их недостаточное количество и быстрое коксообразование из-за высокой Льисовской кислотности, а также неполная регенерация привели к необходимости активации AlMM редкоземельными металлами - церием. Например, модификация перечисленными добавками привело к увеличению термостабильности и активности столбчатых глин в крекинге тяжелых фракций нефти [3]. В крекинге углеводородов в [5] испытаны и смешанные Cr- и Fe-интеркалированные глины. Было отмечено, что FeAlMM более активен, чем AlMM.

Ранее мы [6] показали высокую активность катализаторов на основе модифицированного Таганского монтмориллонита в крекинге КГФ и ВГ. Задачей настоящего исследования является определение оптимального способа модификации монтмориллонита железной формы для получения активного катализатора реакции крекинга фракций нефти и сопоставление активности с кислотными характеристиками синтезированных композитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были изучены активности природного железного монтмориллонита (FeMM); FeMM, модифицированного добавлением цеолита; Fe-MM, активированного кислотой (FeHMM); FeMM и FeHMM, активированных пилларированием алюминием FeAlMM и FeAlHMM и NaMM модифицированного смесью алюминия и железа, в крекинге фракций нефти.

В качестве углеводородного сырья использовали керосингазойлевую фракцию (КГФ), вакуумный газойль (ВГ) с Т кип. - 205-350 °C, и утяжеленный ВГ с Т кип. - 350-580 °C, а также мазут. Эксперименты по крекингу реального сырья проводили в проточной установке со стационарным слоем катализатора в соответствии с ОСТ 38.01176-79. За активность принимали выход бензиновой фракции, выкипающей в интервале н.к. - 205 °C (с учетом фракции C₅₊, определяемой в газовой фазе). Отношение сырье: катализатор составляло 1:2. Крекинг КГФ осуществляли при 450 °C, объемной скорости подачи сырья 1,5 ч⁻¹. Крекинг ВГ и мазута проводили в интервале температур 450-500°C. Объемная скорость подачи ВГ - 1,5-2,4 ч⁻¹. Текстурные характеристики приготовленных катализаторов определяли по низкотемпературной адсорбции азота методом БЭТ. За раздвижением слоев монтмориллонита при пилларировании следили по данным рентгенофазового анализа РФА (дифрактометр DRON 4 x 0,7 Си с Кб- излучением).

Активацию ММ кислотой с получением FeHMM (из FeMM) и HMM (из NaMM) проводили по методике описанной в [7]. Исходный FeMM и активированный FeHMM пилларировали полигидроксокатионами (ПГК) алюминия при концентрации пилларирующего агента 2,5; 5,0 и 7,5 ммоль Al³⁺/г ММ по методике [8]. Для пилларирования HMM использовали смесь ПГК алюминия и железа с концентрацией 5,0 ммоль металла на 1 г ММ при соотношении Al: Fe = 5:1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным эмиссионного спектрального анализа в состав исходного ММ в Fe- форме входят следующие компоненты, мас. %.

Содержание железа в глине и образцах столбчатого ММ колеблется в пределах 4-5 %. Определены также довольно значительные количества титана (0,4 %).

Таблица 1. Состав исходного (1) Fe-MM и его пилларированных форм

Компоненты	Количество, масс. %			
	Исх. FeMM	2,5 ммоль Al ³⁺ / г FeMM	5,0 ммоль Al ³⁺ / г FeMM	7,5 ммоль Al ³⁺ / г FeMM
CaO	1,5	0,2	0,1	0,2
MgO	1,5	3,0	3,0	1,5
Fe ₂ O ₃	5,0	4,0	4,0	5,5
SiO ₂	>60,0	>60,0	>60,0	>60,0
Al ₂ O ₃	>10	>15	>15	>15
K ₂ O	<0,5	<0,5	<0,5	0,5
Na ₂ O	1,5	0,3	0,2	0,3
TiO ₂	0,4	0,4	0,4	0,4
Остальные компоненты	19,6	19,6	16,2	19,1

Таблица 2. Активность образцов FeMM в крекинге КГФ и мазута

Образец	Сырье	Топ, °C	Продукты крекинга, масс %				Конверсия, %	Остаток + потери, %
			Бензин	Легкий газойль	Газ	Кокс		
1	Мазут	450	14.9	27.7	20.0	4.8	39.7	32.6
		500	15.6	28.5	21.0	5.2	41.8	29.7
2	КГФ	450	26.0	-	24.0	4.8	54.8	45.2
		Мазут	450	15.5	24.3	22.0	4.5	42.0
3	КГФ	450	15.9	29.6	24.0	4.8	44.2	25.7
		500	26.6	-	24.0	5.0	55.6	44.4
4	КГФ	450	26.6	-	22.0	4.8	53.4	46.6

1. Fe-MM; 2. 2,5ммоль Al³⁺/г Fe-MM; 3. 5,0ммоль Al³⁺/ Fe-MM; 4.7,5ммольAl³⁺/ г Fe-MM

Для пилларированных FeMM систем с соотношениями Al³⁺/ глина = 2,5 и 5,0 ммоль Al³⁺/г четко фиксируется первый базальный рефлекс d₀₀₁, который составляет 17,6 и 19,2 Э, соответственно. Основные рефлексы железной формы MM совпадают с известными для Na и Ca форм Таганского MM. Для исходного Fe-MM базальный рефлекс не фиксируется. Для Na-формы Таганского MM первое базальное отражение составляет 12,6 Å [6].

На исходных Fe-и- Na-формах цеолита крекинг углеводородного сырья (КГФ) практически не происходит даже при высоких температурах. FeMM, модифицированный 15 % NaHY цеолита, в интервале температур 450 - 500°C осуществляет крекинг мазута с выходом бензина до 15,6% и легкого газойля -до 28,5% (табл. 2).

В крекинге КГФ на образце с соотношением Al³⁺/FeMM = 7,5 выход бензина при 450°C составляет 26,6% для Al³⁺/FeMM = 2,5 ммоль Al³⁺/г-26,0% и для Al³⁺/ FeMM = 5,0 ммоль Al³⁺/г- 26,6%. Таким образом, увеличение соотношения Al³⁺/ FeMM практически не оказывается на крекинге

КГФ. При крекинге мазута конверсия снижается на 10-20% по сравнению с результатами крекинга КГФ. Необходимо отметить значительные количества легкого газойля (T=205-350°C), образующегося при крекинге мазута. Таким образом, пилларирование железного монтмориллонита алюминием приводит к росту активности.

В крекинге мазута на композитном NaHY-FeMM - катализаторе при 500°C выход бензина составляет с учетом фракций C₅₊ - 19,6%, легкого газойля- 28,5%. Таким образом с введением NaHY активность катализатора возрастает. Поскольку активность катализаторов крекинга зависит от кислотности образцов, рассмотрим диаграмму изменения кислотных характеристик Al/FeMM для концентраций пилларирующего агента 2,5 и 5,0 ммоль Al³⁺/г FeMM.

Неактивированный FeMM имеет очень низкую кислотность - 27,3 мкмоль NH₃/г. Пилларирование приводит к увеличению суммарной кислотности в 4,6-6,6 раза. Повышение концентрации пилларирующего агента от 2,5 до 5,0 ммоль Al³⁺ на 1 г FeMM приводит к увеличению сум-

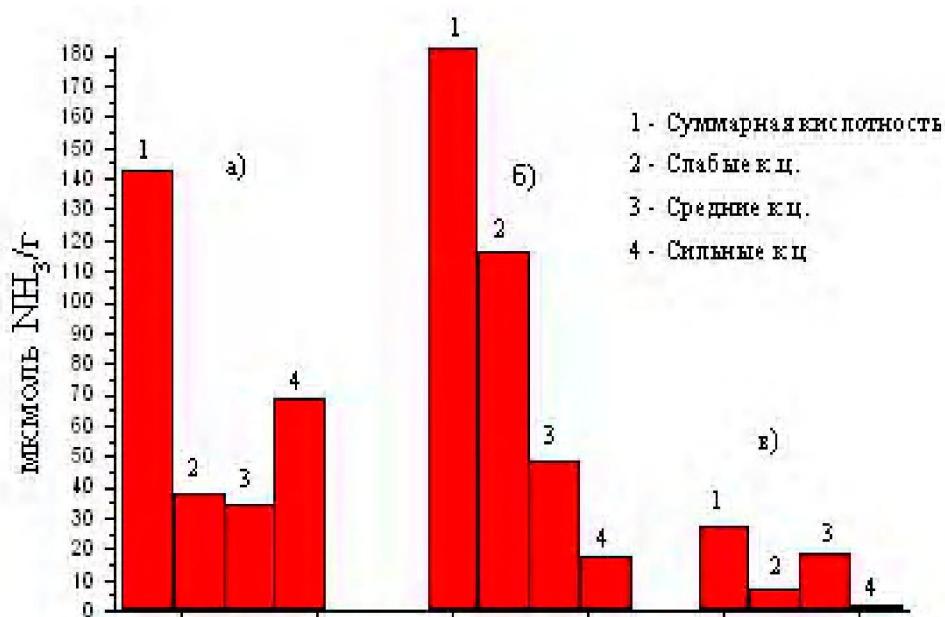


Рис. 1. Диаграмма изменения кислотных характеристик Fe-MM при пилларировании для Al(2,5) FeMM (а) и Al(5,0) FeMM (б)

марной кислотности от 144,1 до 181,5 мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}$ (рис. 1) и росту активности катализаторов. Образец Al (2,5) FeMM с большим содержанием сильных кислотных центров проявил достаточно высокую активность в крекинге мазута (табл. 2).

Еще большие изменения активности и кислотности образцов можно ожидать для H-формы FeMM и пилларированных образцов на ее основе.

Модифицирование FeMM кислотой приводит к росту удельной поверхности от 4,4 до 133,2 $\text{м}^2/\text{г}$. Рассмотрим, как сказывается пилларирование FeHMM на кислотности и активности контактов. Выход бензина при крекинге КГФ форме FeHMM, активированном цеолитом NaHY (таблица 3), достигает 42,6 % при 500°C; при крекинге ВГ -

28,8, а легкого газойля - 36,9%. Октановое число бензина, определенное расчетным методом [9], составляет при крекинге КГФ и при крекинге ВГ 75 - 78,3 единицы.

Повышенная активность активированного кислотой FeHMM с добавлением NaHY –цеолита определяется как его общей кислотностью (таблица 4), так и высоким содержанием средних и сильных кислотных центров, на долю которых приходится 80%.

Как было показано нами ранее [10], на пилларированном алюминием FeHMM при крекинге КГФ и ВГ выход бензина примерно такой же, как на цеолитном катализаторе (таблицы 3,5).

Достаточно высокие выходы бензина и светлых продуктов свидетельствуют о перспектив-

Таблица 3. Материальный баланс крекинга КГФ и утяжеленного ВГ на NaHY – FeHMM катализаторе при 500°C

Выход продуктов, % масс	КГФ	ВГ
Газ	10.7	12.7
Бензин (н.к.-205°C)	42.6	28.8
Легкий газойль (205-350°C)	-	36.9
Остаток при перегонке (> 205°C)	40.7	5.0
Тяжелый остаток (> 350°C)	-	14.3
Кокс	3.9	5.0
Потери	2.1	2.3
Итого	100.0	100.0
Конверсия	57.2	83.4
Октановое число бензина	75.0	78.3
Сумма светлых продуктов	-	65.7

Таблица 4. Кислотность (FeMM + NaHY) композита

Содержание к.ц.	Кислотные центры			
	Слабые <200°C	Средние 200-300°C	Сильные > 300°C	Общая кислотность
% мкмоль NH ₃ /г	20.0 40.5	24.5 49.5	55.5 122.0	100 202

Таблица 5. Материальный баланс крекинга КГФ и утяжеленного ВГ на AlFeHMM композитах при соотношении 5.0 ммоль Al³⁺/г FeHMM

Выход продуктов, % масс	КГФ	ВГ
Газ	21.7	10.9
Бензин (п.к.-205°C)	39.5	29.2
Легкий газойль (205-350°C)	-	37.1
Кокс	4.6	5.1
Остаток при перегонке (> 205°C) + потери	34.2	17.7
Итого	100	100
Конверсия	65.8	82.3
Сумма светлых продуктов (бензин+лег. газойль)	-	66.3
Октановое число бензина	74.5	79.5

*Выход бензина дан с учетом фракции C₅

ности использования пилларированного железного ММ в Н- форме для крекинга утяжеленного ВГ.

Пилларированный биметаллический алюминий - железный HMM из Na-формы имеет довольно значительную кислотность (рисунок 2). Максимумы пиков ТПД аммиака 100, 177 и 323°C. Расчет показывает что при общий кислотности 202.4 мкмоль NH₃/г ММ на долю слав-

ых к.ц. приходится 52%, средних кц-30.1%, сильных -17.9%. Катализатор, однако, не показал активности, найденной для пилларированного алюминием железного ММ в Н-форме, что связано с большим содержанием слабых кислотных центров.

Выход бензина при крекинге КГФ - 32%, при крекинге утяжеленного ВГ-17% с суммой свет-

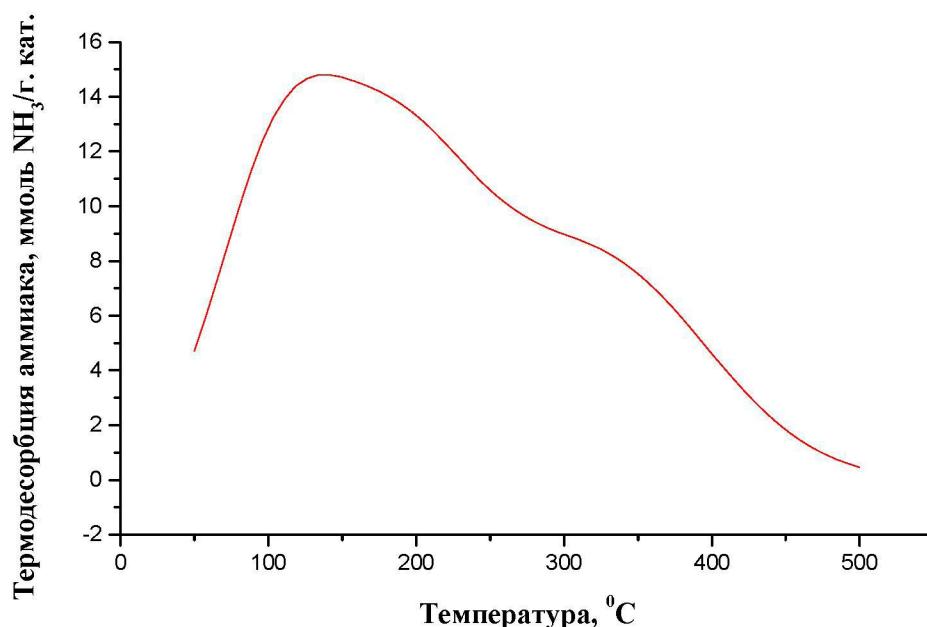


Рис. 2. Изменение спектра кислотности AlFeHMM - монтмориллонита

лых продуктов 50%. Октановое число - 76 единиц.

Приведенные данные свидетельствуют о преимуществах использования пилларированного алюминием железного монтмориллонита в Н-форме с добавлением У-цеолита, особенно в крекинге утяжеленного ВГ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Войцеховский Б.В., Корма А. Каталитический крекинг М: Химия. 1990. 152 с.
2. Vaughan D. E.W. // Catal. Today. 1988. V 2,3. P. 187-198.
3. Ocelli M.L., Jnnes K.A., Hsu F. S.S. Hightower J.W. // Appl. Catal. 1985. V14. P. 69-82.
4. Mokaya R, Jones W. // J.Catal., 1995. - V153.- NI. - P 76-85
5. Skoularikis N.D., Coughlin R.W., Corrado K. // Appl. Catal. 1988. V39. P. 61-76.
6. Закарина Н.А, Щукина О.В, Волкова Л.Д. // Материалы II Международной научно-практ. конф. «Теоретическая и экспериментальная химия, Караганда, 16-17 сентября 2004 г. с 218-220».

7. Батталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. Алма-Ата: Наука 1986-167 с.

8. Figueras F. / Catal. Rev. Sci. Eng 1988. V. 30. N3. P. 457-499.

9. Колесников Ш., Колесникова И.М. //Нефтепереработка и нефтехимия. НТИС-М: ЦНИИ ТЭ. Нефтехимия 1996. №6. С. 30-31.

10. Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Махатова Г.М. и др. //Известия НАН РК. Серия химическая 2007 №3 с.10-13

Резюме

Темір монтмориллонтине алюминий және натрий монтмориллонитін егізу арқылы алынған биметалды темір-алюминийді монтмориллониттер (ММ) мұнай фракциялары крекингісінде зерттелінді. Керосингазойл және ауыр вакуумды газойл фракцияларын крекин-гілеуде алюминий және У-цеолиттің ішінде FeMM он-тайлы белсенділік көрсетті.

*Институт органического катализа
и электрохимии им. Д.В.Сокольского МОН РК,
г.Алматы* Поступила 06.06.2008 г.