

ПИЛЛАРИРОВАННЫЙ АЛЮМИНИЕМ ТАГАНСКИЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ В КРЕКИНГЕ УТЯЖЕЛЕННОГО ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Аннотация

Изучена каталитическая активность катализаторов на основе пилларированного Al Таганского монтмо-риллонита в исходной форме в реакции крекинга утяжеленного вакуумного газойля. Получены данные по стабильности катализатора в ходе эксплуатации в лабораторных условиях.

Ключевые слова: крекинг, пилларированный монтмориллонит, вакуумный газойль.

Кілт сөздер: крекинг, пилларирленген монтмориллонит, вакуумдық газойль.

Keywords: cracking, pillarirovanny montmorillonite, vacuum gasoil.

В последние годы внимание исследователей при синтезе цеолитсодержащих катализаторов крекинга в качестве носителей привлекают пилларированные глины с регулярной пористой структурой, способные стабилизировать H-форму цеолита Y при термической и гидротермальной обработках катализатора в ходе опыта [1].

Другая интересная особенность каталитических композитов в крекинге с использованием глин заключается в способности разрыва углерод – углеродных связей в большей степени, чем отрыв водорода, и изомеризации углеводородов в разветвленные молекулы [2]. Пилларированные глины, кроме того, обладают собственной каталитической активностью и могут служить катализаторами крекинга [3]. Они доступны, достаточно дешевы, что делает их использование экономически целесообразным. Ранее [4] нами было показано, что катализаторы на основе пилларированной алюминием H- формы Таганской глины, проявляют активность в крекинге вакуумных газойлей даже в отсутствие цеолита. Однако при кислотной обработке, повышающей кислотность монтмориллонитовых контактов, снижается их механическая прочность, что является нежелательным в производстве и эксплуатации катализаторов крекинга. Кислотность и активность катализатора может быть повышена введением цеолитов в H- форме.

Целью настоящей работы было получение и исследование физико – химических характеристик и каталитической активности пилларированного алюминием монтмориллонита в натриевой форме (NaMM), модифицированного цеолитом Y, в крекинге утяжеленных вакуумных газойлей.

Экспериментальная часть

H-форму цеолита NaY с силикатным модулем, равным 4,75, получали трехкратным ионным обменом в 1N NH₄Cl с последующим [2] отмыванием от ионов хлора и термическим разложением аммонийной формы цеолита при 500⁰ С. Степень ионного обмена по данным атомно-эмиссионного анализа составляет 90,1%. Перед пилларированием глину измельчали до частиц 0,25 мм и оставляли на сутки для набухания. Процесс пилларирования проводили медленным прикапыванием к глине пилларирующего агента, представляющего собой олигомерный гидроксокомплекс алюминия [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺ (Al₁₃⁷⁺). Готовили пилларированную глину состава 2,5 ммоль Al³⁺ /г NaMM. Синтез гидроксокомплекса проводили по методике [3]. Методика состоит в гидролизе водного раствора AlCl₃ (0,2 М) в водном растворе NaOH (0,5 М) до конечного значения pH=4,5. После старения пилларированного раствора в течение суток его добавляли в 5% суспензию глины. Пилларированный материал переносили на воронку и отмывали от Cl⁻ ионов. Влажный пилларированный материал смешивали с HУ-цеолитом (15 масс.%), формовали в гранулы, высушивали в течение суток при комнатной температуре, далее при 150⁰С (2 часа) и 550⁰С (2 часа).

Катализатор испытывали в крекинге Шымкентского завода «Пертоказахстан Ойл продактс»(ШНПЗ) с концом кипения 610⁰С.

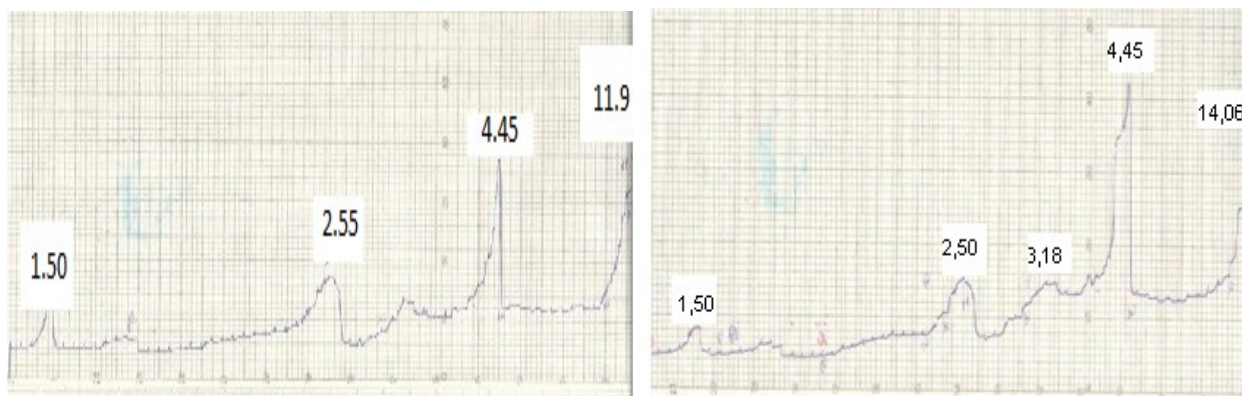
Крекинг проводили на лабораторной проточной установке с неподвижным слоем катализатора, соответствующей стандарту [5], при 500 и 550⁰С при различных объемных скоростях. Об активности катализатора судили по выходу бензина и суммы светлых продуктов.

Текстурные характеристики катализаторов определили по изотермам адсорбции и десорбции азота на приборе «Accusorb» (метод БЭТ). Контроль за изменением фазового состава синтезированных образцов глин и катализаторов с их использованием осуществляли рентгенографически на приборе «DRON-4*0,7» с CuK_α –излучением.

Анализ углеводородного состава продуктов крекинга проводили на хроматографе «Кристаллюкс -4000М» с пламенно – ионизационным детектором и капиллярной колонкой DB-Petro длиной 50м; температура 250⁰С; газ-носитель - гелий. Регистрацию и обработку хроматограмм проводили с применением программы « NetChrom-win» (продукции ООО МПФ «Мета Хром»).

Результаты и их обсуждение

Данными рентгенофазового анализа показано, что кристаллическая структура исходного NaMM при пилларировании сохраняется. Первое базальное отражение (d_{001}) для Al(2.5) NaMM+HУ возрастает по сравнению с NaMM от 11,9 до 14,1 Å, то есть взаимодействие пилларирующего агента с глиной приводит к проникновению катионов алюминия в межслоевое пространство и вызывает раздвижение его слоев на $d=2,2$ Å (рисунок 1).



a)

б)

Рисунок 1 – Дифрактограммы исходного (а) и пилларированного алюминием Al(2.5) NaMM+HY (б)

Таганского монтмориллонита

Изменение текстурных характеристик катализаторов по данным изотерм низкотемпературной адсорбции азота представлено в таблице 1. Из данных таблицы 1 следует, что удельная поверхность исходного NaMM увеличивается при пилларировании алюминием NaMM от 48,2 до 149,3 м²/г. Размер пор исходного NaMM изменяется в пределах 12 – 60 Å, а в пилларированном образце область изменения размера пор расширяется до 10-75 Å.

Таблица 1 – Физико – химические характеристики NaMM и Al(2,5) NaMM+HY образцов

Образец	$d_{001}, \text{Å}^0$	$d, \text{Å}^0$	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{max}, \text{см}^3/\text{г}$	$R, \text{нм}$
NaMM	11,9	-	48,2	0,478	1,2-6,0
Al(2,5) NaMM+HY	14,1	2,2	149,3	0,101	1,0-7,5

Кривые распределения пор по их эффективным радиусам для Al(2,5) NaMM+HY – образца приведены на рисунке 2. В пилларированных системах на долю микропор (< 20 Å) приходится 37,7%, мезопор-62,3%.

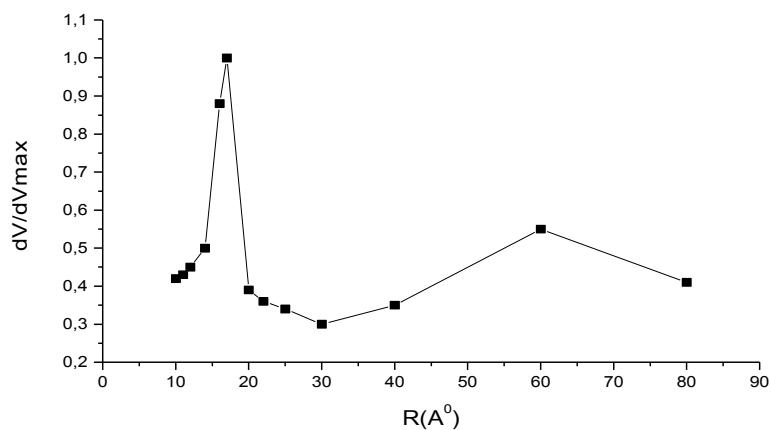


Рисунок 2 – Распределение пор по их эффективным радиусам на образце Al(2,5)NaMM+HY

Данные по активности цеолитсодержащего Al(2,5)NaMM+HY катализатора в крекинге ВГ ШНПЗ при объемной скорости подачи сырья $1,2 \text{ час}^{-1}$ приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Материальный баланс крекинга ВГ ШНПЗ на Al(2,5)NaMM + HY катализаторе при различных температурах

Сырье	ВГ ШНПЗ	
	500°C	550°C
Выход продуктов, масс.%		
Газ	23,6	31,6
Бензин	10,9	15,8
Кокс	6,0	3,2
Дизтопливо 205-350°C	23,4	19,4
Тяжелый газойль	34,2	22,9
Потери	1,9	2,1
Конверсия	63,9	75,0
Сумма продуктов	100	100

Сумма светлых продуктов	34,3	35,2
Октановое число	85	85

Выход бензина при 500⁰С для ВГ ШНПЗ составляет 10,8%, а дизтоплива 23,4%, соответственно.

Повышение температуры приводит при той же объемной скорости подачи сырья к росту активности катализатора. Выход светлых продуктов составляет 34,3 и 35,2% при крекинге ВГШНПЗ. При крекинге ВГ отмечено повышенное газообразование, усиливающееся с повышением температуры. Обращают на себя внимание высокие значения октановых чисел образующихся бензинов, определяемые по методике[6].

После каждого из опытов в соответствии с методикой работ проводили регенерацию катализатора при 600⁰С в течение 2-х часов в токе воздуха. Стабильность работы катализатора после регенерации показана на рисунке 3, где «п»-означает порядковый номер порции ВГ при одной и той же скорости подачи 1,2 час⁻¹.

Из рисунка 3 видно, что с увеличением числа опытов, выход светлых продуктов (суммы бензина и дизтоплива), практически не меняется, кокса -растет, газа- проходит через небольшой максимум в области 4-6 порций поданного сырья.

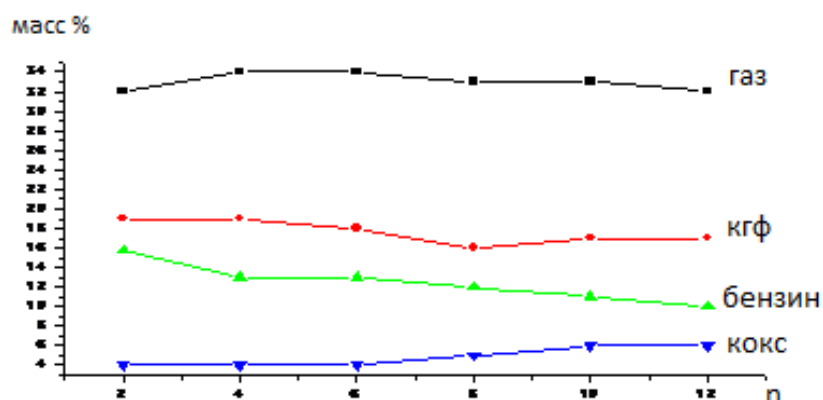


Рисунок 3 – Зависимость выхода основных продуктов крекинга (масс. %) от числа поданных «порций» ВГ ШНПЗ при $w=1,2\text{час}^{-1}$ и $T=550^{\circ}\text{C}$

Для определения оптимальных условий ведения процесса крекинга было определена зависимость выхода основных продуктов от скорости подачи сырья, которую варьировали от 1,3 до 2,2 час⁻¹ в области 4-6 порций поданного сырья, что соответствует времени подачи 33 и 20 минут.

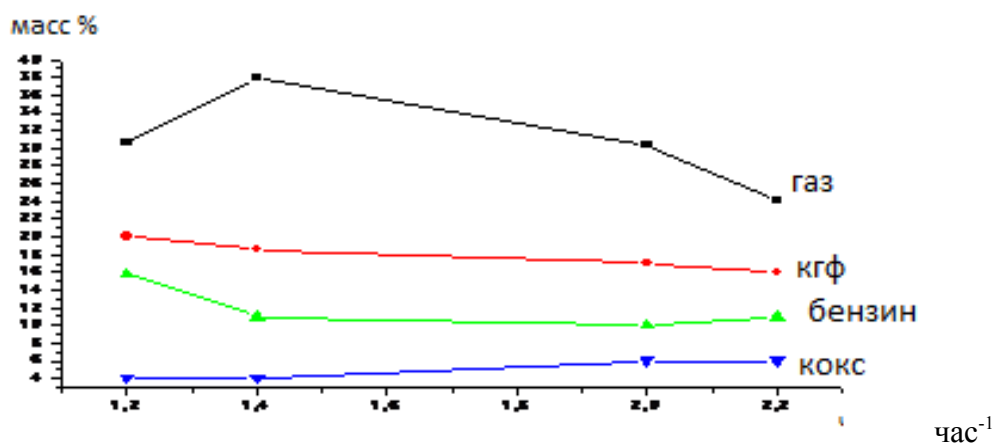


Рисунок 4 – Зависимость выхода основных продуктов крекинга ВГ ШНПЗ (масс. %) от объемной скорости подачи при 550^oC

Увеличение объемной скорости подачи от 1,2 до 2,2 час⁻¹, то есть сокращение времени контакта сырья с катализатором приводит к уменьшению выхода газа (от 30,3 до 20,8%) и некоторому уменьшению выхода бензина (от 15,8 до 11%) и дизтоплива (от 20 до 10%).

Из полученных данных следует, что оптимальными условиями проведения крекинга утяжеленных ВГ на Al(2,5) NaMM+HY катализаторе являются температура 550^oC и скорость подачи 1,4 час⁻¹.

Сравнение результатов эксперимента с ранее полученными данными [4] по активности пилларированного алюминием цеолитсодержащего катализатора на основе кислотно активированной Таганской глины свидетельствует о том, что синтезируемые катализаторы, отличаясь повышенной твердостью, несколько уступают пилларированным контактам на основе H-форм Таганского монтмориллонита по выходу бензина и особенно КГФ (14,3 и 24% против 17,5 и 35,5%) для H-формы [4].

Представляет интерес сопоставление характеристик бензина крекинга на разработанном катализаторе Al(2,5) NaMM+HY со свойствами базового бензина (ГОСТ Р 51866 – 2002), составленного по рецепту: изомеризат -15% масс, риформат 35/11-600-46% масс., УККФ-36% масс., толуол 3% масс.

Хроматографическим методом был определен фракционный и углеводородный состав бензина, рассчитаны плотность бензина и его октановое число (таблицы 3 и 4).

Таблица 3 – Фракционный состав бензина крекинга ВГ ШНПЗ на Al(2,5) NaMM+HY

Объемная доля, %	Температура отгона по объему, °C	Норма по ТУ
------------------	----------------------------------	-------------

0,5	37,5	
10	72,8	
30	100,5	до 71% при 100°C
75	150,8	не менее 75% при 150°C
90%	174,1	<190°C
99,5(к.к)	204,7	не выше 210°C
О.ч. по и.м.	77	85
О.ч.по показ.преломления [6]	83	

Температура начала кипения бензина по данным фракционной перегонки - 37,5°C. Конец кипения - 204,7°C. Полученный бензин из ВГ ШНПЗ уступает базовому по содержанию фракции до 100°C и величине О.ч. по исследовательскому методу, но соответствует нормативам ТУ (ГОСТ 2177) по температуре отгона для 75 и 90% объемной доли и плотности.

Плотность бензина крекинга ВГШНПЗ при 18°C составила 772 кг/м³. По ГОСТ Р 51069 при 15°C допустим интервал плотностей бензина 720-775 кг/м³.

Таблица 4 – Групповой состав бензина крекинга ВГ ШНПЗ на Al(2,5) NaMM+НУ

Наименование	Массовая доля, %	Объемная доля, %
Изопарафины	16,4	17,7
Ароматика	36,4	32,3
Парафины	6,4	6,9
Нафтены	13,8	13,8
Олефины	27,0	29,3
Кислородсодержащие	0,0	0,0
Неизвестные	0,0	0,0
	100	100

Судя по групповому составу продуктов, бензин крекинга на Al(2,5) NaMM+HY катализаторе содержит большое число ароматических нафтеновых и непредельных углеводородов (олефинов). По сравнению с бензином крекинга ВГ ШНПЗ на Al(2,5) NaHMM+HSeY катализаторе на основе кислотной обработанной глины (NaHMM) [4] полученный бензин отличается повышенным содержанием олефиновых и ароматических углеводородов, что, вероятно, может говорить об изменении направления превращений на образцах, отличающихся кислотностью.

На долю бензола в продуктах крекинга приходится 0,12%. Согласно ГОСТ 29040 эта величина не должна превышать 1%.

В результате проведенного исследования разработан HY – цеолитный на пилларированном алюминии Таганском монтмориллоните катализатор для крекинга утяжеленного вакуумного газойля, отличающийся повышенной твердостью и стабильностью в процессе, что делает его потенциальным объектом для использования в укрупненных испытаниях.

Выражаем благодарность сотрудникам лаборатории физметодов кхн, снс Шаповалову А.А. и Григорьевой В.П. за проведенные определения характеристик катализаторов (дифрактограммы и распределение пор по размерам для двух образцов катализаторов).

ЛИТЕРАТУРА

1 Раджагопалан К, Хабиб Е.П. Технология производства связующих материалов для цеолитных катализаторов //Нефть,газ и нефтехимия за рубежом. 1993, №8. С. 81-86.

2 Эрих В.Н., Белянин Б.В. Химия и технология нефти и газа - Л.: «Химия. 1985, 205с.

3 Gil.A., Korili. S.A., Vicente A. Recent Advances in the Control and Characterization of the Porous Structure of Pillared Clay Catalysts //Catalys.Reviws. 2008, V.50. P.153-226.

4 Закарина Н.А., Волкова Л.Д. Крекинг утяжеленных вакуумных газойлей на HSeY – цеолитных катализаторах, нанесенных на пилларированный алюминий монтмориллонит в Na- и Ca- формах //Промышленность Казахстана. 2011, №10.С. 70-72.

5 ОСТ 38.01176-79. Катализаторы крекинга шариковые. 1979-01-01-М.: Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР: Издательство стандартов. 1979.

6 Колесников С.И., Колесников Н.М. Графическое определение октанового числа бензинов // Нефтепереработка и нефтехимия. 1996, №6. С.30-32.

REFERENCES

- 1 Radzhapolan K., Chabib E.P.// Neft, gas i neftehimia za Rubezhom, **1993**, №8
- 2 Erich B.N., Beljanin B.V. Chemia i technologia nefti i gasa. L: "Chimia" **1985**, 205c (in Russ.).
- 3 Gil.A., Korili. S.A., Vicente A.//Catalys.Reviws, **2008**, V.50. P.153-226.
- 4 Zakarina N.A., Volkova L.D. // Promyshlennost Kazachstana, **2011**, №10, C. 70-72 (in Russ.).
- 5 OST 38.01176-79. Katalisatori krekinga sharikovie, **1979** -01-01-M.: Ministerstvo neftepererabativayuchej i neftechimicheskoy promishlennosty SSSR: Izd-vo standartov, **1979**, c (in Russ.).
- 6 Kolesnikov S.I., Kolesnikov N.M. // Neftepererabotka i neftechimija, **1996**, N6, C.30-32 (in Russ.).

Резюме

Л.Д. Волкова, Н.А. Шадин, Н.А. Закарина

КРЕКИНГТЕ АУЫР ВАКУУМДЫ ГАЗОЙЛЬ РЕАКЦИЯСЫНДА АЛЮМИНИЙМЕН ПИЛЛАРИРЛЕНГЕН ТАҒАНДЫҚ МОНТМОРИЛЛОНИТ

Крекингте ауыр вакуумдық газойль реакциясындағы алюминиймен пилларирленген Тағандық монтмориллониттың бастапқы формасы негізіндегі катализаторлардың каталитикалық белсенділігі зерттеуі жүргізілді. Зертханалық жағдайда жүзеге асырғанда катализаторлар тұрақтылығы бойынша мәліметтер алынды.

Кілт сөздер: крекинг, пилларирленген монтмориллонит, вакуумдық газоиль.

Summary

L.D. Volkova, N.A.Schadin, N.A. Zakarina

TAGAN MONTMORILLONITE PILLARED BY ALUMINIUM IN CRACKING OF THE WEIGHTED VACUUM GASOIL

The catalytic activity of catalysts on the base of pillared by aluminium Tagan montmorillonite in initial form in the reaction of heavy – weight vacuum gasoil cracking is studied. The data of catalyst stability are found at the laboratory conditions.

Keywords: cracking, pillarirovanny montmorillonite, vacuum gasoil.