

*Н.А. ЗАКАРИНА, Л.Д. ВОЛКОВА*

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

## МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МОНТМОРИЛЛОНИТЫ И КАОЛИНИТЫ В КРЕКИНГЕ МАЗУТА

### Аннотация

Определена активность бесцеллитных и цеолитсодержащих катализаторов на основе активированных гидроксокомплексами алюминия монтмориллонитовых и каолинитовых глин в крекинге мазута марки М-100. Павлодарского нефтехимического завода. Показано, что оптимальные выходы бензина 17,4% и легкого газойля (30,1%) удается получить на бесцеллитном Al(7,5)NaHMM-катализаторе, что коррелирует с максимальной суммарной кислотностью контактов.

**Ключевые слова:** крекинг мазута, монтмориллониты, каолиниты, бензин, легкой газойль, столбчатые глины.

**Тірек сөздер:** мазут крекингі, монтмориллониттер, каолиниттер, бензин, жәңіл газойль, бағыналы саз балшықтар.

**Keywords:** cracking of black oil, montmorillonites, caolinites, gasoline, light gasoil, pillared clays.

Актуальным направлением развития нефтепереработки в Казахстане представляется разработка новых перспективных катализаторов и технологий переработки тяжелых фракций нефти в ценные нефтепродукты (бензин, дизельное топливо, моторные масла и т.д.). В условиях, когда наращивание добычи нефти является все более затруднительным, основным направлением нефтеперерабатывающей промышленности становится переработка тяжелых остатков (мазуты, утяжеленные вакуумные газойли), высоковязкие нефти, природные битумы и уголь [1,2]. Несмотря на многочисленные работы в этой области, до настоящего времени не разработано простых и эффективных технологий, позволяющих использовать остаточные фракции нефти (т.кип. 360-520°C), являющихся трудноперерабатываемым сырьем.

В промышленной практике одним из основных вторичных процессов переработки углеводородного сырья, позволяющих получать высокооктановые бензины и компоненты дизельного топлива, является каталитический крекинг различных видов дистиллятного и остаточного сырья [3]. Катализаторы крекинга подобного сырья должны иметь заданный состав, строение активных центров, соответствующий набор физических (пористость, прочность,

насыпной вес, фракционный состав) и эксплуатационных (активность, селективность, стоимость, экологичность) характеристик для обеспечения высокого выхода целевых продуктов.

Катализаторы крекинга представляют собой композицию, состоящую из цеолитного компонента, отвечающего за активность, и матрицы, основное назначение которой состоит в обеспечении транспорта реагирующих молекул к активным центрам. Синтетический цеолит типа Y является активной составляющей большого числа промышленных катализаторов нефтехимических производств. Матрица катализатора, выполняя функции носителя-поверхности, на которой диспергируют активный компонент (цеолит) и вспомогательные добавки, должна одновременно обладать слабой кислотностью и способностью проводить предварительный крекинг высокомолекулярного исходного сырья.

В качестве матрицы используют, как правило, синтетические алюмосиликаты с высокими значениями удельной поверхности и оптимальной пористой структурой, обеспечивающей доступ к активным центрам крупным молекулам крекируемого сырья. Активные компоненты катализатора позволяют осуществить вторичные каталитические превращения углеводородного сырья с образованием конечных целевых продуктов.

Работами последних лет [4-6] было показано, что в качестве компонентов катализаторов крекинга (матрицы и связующего цеолитных катализаторов) могут быть применены столбчатые монтмориллонитовые и активированные каолинитовые глины. В Республике Казахстан имеются крупнейшие запасы природных бентонитов, которые могут быть использованы при производстве катализаторов. Запасов природных глин хватит на обеспечение нефтехимической промышленности на десятки лет.

В представленной работе столбчатый алюминиевый монтмориллонит и активированные алюминием каолиниты исследованы в крекинге мазута.

### Экспериментальная часть

Пилларирование монтмориллонитовой глины алюминием осуществляли по стандартной методике гидролизом водного раствора  $\text{AlCl}_3$  гидроксидом натрия [7-9] до соотношения  $\text{Al}^{3+}$ /глина 2,5 и 7,5 ммоль/г глины. Каолиниты модифицировали гидроксокомплексами Al той же концентрации. Для получения пилларированного материала использовали H-форму глины. Текстурные характеристики синтезированных образцов определяли методами низкотемпературной адсорбции азота на приборе ACUSORB и рентгенофазового анализа на приборе DPOH-4\*7 с CoKa-излучением. Каталитическую активность катализаторов крекинга определяли в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора с параметрами, соответствующими ГОСТу 38.01176-79 [10], в крекинге мазута при температуре 450-550 $^{\circ}\text{C}$ . Крекингу подвергали мазут марки М-100 ПНХЗ с  $T_{\text{кип}} > 500^{\circ}\text{C}$ . После крекинга собирали бензиновую фракцию до 205 $^{\circ}\text{C}$  и легкую газойлевую фракцию (205-350 $^{\circ}\text{C}$ ). Количество образовавшегося кокса определяли гравиметрически. Октановое число бензина измеряли по методике [11].

В работе использовали Таганский монтмориллонит, Павлодарский, Сарымсакский и Ермаковский каолиниты Восточного Казахстана, в состав которых по данным РФА входит и монтмориллонит.

Данные по химическому составу Таганского монтмориллонита и каолинитов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав природного Таганского монтмориллонита в Na-форме (NaMM), Сарымсакского (KS) и Ермаковского (KE) каолинитов и их кислотных форм NaHMM, HKS и HKE

Образец	Количество, % масс.							
	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$
NaMM	1,5	4	22,4	67,9	0,4	0,6	0,5	-
NaHMM	0,15	2,62	23,23	73,1	0,24	0,66	-	-
KS	1	2,5	27	60	0,8	5	3	0,4
HKS	1,11	1,32	16,36	72,08	0,33	4,48	3,16	1,07
KE	0,8	3	15	60	3	6	1,5	0,6
HKE	0,6	1,18	16,41	71,91	0,33	5,95	2,39	0,97

Общепринято считать [12-14] каолинит минералом, имеющим постоянный состав  $[Al_2SiO_2O_5(OH)_4]$  и стабильное отношение Si:Al. Доказано, однако, что в тонкодисперсных фракциях каолинитовых глин сосредоточены примеси ММ и других минералов с большой емкостью катионного обмена из-за гетеровалентного изоморфизма в структуре. При изучении Сарымсакского и Ермаковского каолинитов было показано, что в состав глин KE и KS входят ММ, кристобалит, мусковит как виде трудноотделимых механических примесей, так и в качестве элементов структуры смешанно - слойных образований. По особенностям пористой структуры слоистые алюмокальциевые силикаты можно разделить на несколько типов, из которых монтмориллонит относится к слоистым силикатам с расширяющейся структурной ячейкой, а каолинит к слоистым силикатам с жесткой структурной ячейкой [14]. Сопоставление особенностей пористой структуры и удельных поверхностей изученных глин методом низкотемпературной адсорбции азота показывает (таблица 2), что удельные поверхности NaMM и KS близки и составляют 48,2 и 49,1  $m^2/g$ , а поверхность Ермаковского каолинита почти в 2 раза выше 92,1  $m^2/g$ . Исходные каолиниты характеризуются широким набором пор с радиусами от 10 до 75-80 $\text{\AA}$ , причем большая часть пор-мезопоры. Для исходного ММ радиусы пор составляют 12-60 $\text{\AA}$ , а большая их часть (83%) представляет собой мезопоры с размерами 20-60 $\text{\AA}$ . Кислотная обработка приводит к росту удельной поверхности NaMM~ в 5 раз, а каолинитов в 1,5-2 раза. При этом область мезопор расширяется до 80 $\text{\AA}$ , а их количество растет. Близкая картина наблюдается и в случае HKS. Рентгенофазовым анализом установлена принадлежность исследуемой Павлодарской глины, как и KS и KE к каолинитовым состава  $Al_2SiO_2O_5(OH)_4$  (ASTM14-164) с основными рефлексами: (7,1; 4,34; 3,85; 3,57?) и  $\alpha$ -кварца  $SiO_2$ .

Каолиниты, использованные в работе, таким образом, являются смесью различных минеральных фракций, из которых четко фиксируемыми являются каолинит и монтмориллонит, на чем и основано их применение в каталитических процессах.

Использованный мазут марки М-100 является топочным мазутом и представляет собой смесь остатков прямой перегонки нефти, тяжелых газоэмульсий каталитического крекинга, гидрокрекинга, коксования, отходов от переработки масел и других процессов.

Таблица 2- Текстурные характеристики Таганского монтмориллонита, Сарымсакского и Ермаковского каолинитов в исходной и активированной формах

Образец	$S_{уд}$ , кв. м/г	Объем пор. куб. см/г	Радиус, $R, \text{\AA}$	Относительное содержание, %	
				Микропоры ( $\square 20\text{\AA}$ )	Мезопоры (20-80 $\text{\AA}$ )
NaMM	48.2	0.478	12-60	17.0	83.0
NaHMM	245.1	0.468	15-80	12.9	87.1
KS	49.1	0.119	10-80	25.1	74.9
HKS	73.6	0.345	10-65	8.4	91.6
KE	92.1	0.287	10-75	10.8	89.2
HKE	177.3	0.24	10-80	22.8	77.2

### Результаты и их обсуждение

В таблице 3 приведены данные по активности бесцелевого катализатора Ермаковского каолинита в Н-форме (HKE) и его модифицированных гидроксокомплексами алюминия форм Al (5,0)HKE и Al (7,5) HKE в крекинге мазута М-100. Содержание бензина во всех таблицах дано с учетом фракции C<sub>5+</sub>. Сравнение данных таблицы 3 показывает, что максимальные выход бензина (6,3-10%) и суммы светлых продуктов (30,3-41,5%) в интервале температур 450-550 $^{\circ}C$  приходятся на Al (2,5)HKE-контакт, который превосходит по активности HKE-катализатор. На этом катализаторе наиболее высокий выход светлых продуктов, наблюдается при 500 $^{\circ}C$  и составляет 41,5%. В этих условиях конверсия также максимальна 71,7%, а тяжелый остаток переработки мазута составляет 26,9%, т.е.~75% всего мазута крекируется с образованием газообразных углеводородов, бензина и легкого газоэмульсии.

Таблица 3- Выход продуктов крекинга мазута М-100 на НКЕ, Al(2,5)НКЕ и Al(5,0) НКЕ-катализаторах

Катализатор	НКЕ			Al(2,5)НКЕ			Al(5,0) НКЕ		
	450	500	550	450	500	550	450	500	550
Газ	13,6	16,5	20,6	10,5	17,6	22,8	12,8	17,8	23,8
Бензин	4,6	5,0	6,2	6,3	8,8	10,0	60	7,3	7,7
Кокс	8,6	10,3	9,8	8,9	12,6	11,8	7,5	7,3	7,5
Легкий газойль	15,7	19,1	19,1	24,0	32,7	25,3	17,7	23,7	17,2
Остаток (350 <sup>0</sup> C)	55,4	47,1	42,4	47,9	26,9	28,1	47,7	38,9	40,3
Потери	2,1	2,0	1,9	2,4	2,0	2,1	2,0	2,2	2,6
Конверсия	42,5	50,9	55,7	49,7	71,7	69,9	23,7	31,0	24,9
Сумма светлых продуктов	20,3	24,1	25,3	30,3	41,5	39,3	23,7	31,0	24,9
Октановое число	83	80	83	80	78	83	79	85	80

Несколько большую активность по сравнению с Ермаковским каолинитом в крекинге мазута показали контакты на основе модифицированной гидроксокомплексами алюминия Сарымсакской глины (таблица 4).

Таблица 4- Выход продуктов крекинга мазута на Al(HKS)-катализаторах

Катализатор	Al(2,5)HKS			Al(5,0)HKS			Al(7,5) HKS		
	450	500	550	450	500	550	450	500	550
Газ	17,0	18,2	22,0	19,1	14,0	13,0	21,2	20,0	20,4
Бензин ( $C_{5+}$ )	12,1	12,2	12,3	13,0	14,3	14,5	15,1	15,6	15,3
Кокс	6,6	6,8	8,9	5,9	6,3	6,6	4,8	4,9	4,8
Легкий газойль	13,9	14,1	14,3	15,5	22,5	17,5	23,4	22,1	23,3
Остаток (350 <sup>0</sup> C)	48,2	46,6	40,1	44,2	40,9	46,3	33,1	34,9	34,2
Потери	2,2	2,1	24	2,3	2,0	2,1	2,4	2,5	2,0
Конверсия	49,6	51,3	57,5	53,5	57,1	51,6	64,5	62,6	63,8
Сумма светлых продуктов	26,0	26,3	26,6	28,5	36,8	32,0	38,5	37,7	38,6
Октановое число	80	79	78	81	80	81	79	80	81

Выход бензина на Al(7,5) $\leftrightarrow$ HKS достигает 15,6% при 500<sup>0</sup>C. Концентрация гидроксокомплекса 7,5 ммоль Al<sup>3+</sup>/г глины оказалось оптимальной в крекинге мазута. На эту же концентрацию Al<sup>3+</sup> в гидроксокомплексе приходится наибольшее количество светлых продуктов (37,7-38,6%).

Обработка Павлодарского каолинита гидроксокомплексам алюминия, (5,0 ммоль Al<sup>3+</sup>/г каолинита) приводит к некоторому к росту удельной поверхности с 10,9 до 13,1 см<sup>3</sup>/г и двукратному увеличению объема пор (от 0,136 до 0,284 см<sup>2</sup>/г), расширению области мезопор (2,0-8,0 нм) по сравнению с немодифицированной Н-формой. По данным РФА кристаллическая структура модифицированной глины даже после прокаливания при 550<sup>0</sup>C практически не претерпевает изменений [9]. Возможно, что эффект введения гидроксокатионов алюминия в глину приводит к поверхностной адсорбции гидроксокатионов и последующему дополнительному формированию кислотных поверхностных центров и увеличению активности катализатора.

На примере Павлодарского каолинита (НКП) была сравнена (таблица 5) активность цеолитсодержащего НКП+HY и бесцеолитного модифицированного Al(5,0)НКП катализаторов, а также влияние введения добавки хром (0,15%).

Таблица 5- Выход продуктов крекинга мазута (М-100) на Al(5,0) $\leftrightarrow$ НКП и НКП+HY-катализаторах

Катализатор	Al(5,0)НКП			НКП+HY			НКП+HY+015%Cr		
	450	500	550	450	500	550	450	500	550
Газ	1,9	3,6	3,8	18,9	21,1	25,1	19,0	24,3	21,0
Бензин	9,0	10,7	9,6	6,3	10,1	8,6	6,7	10,0	11,3
Кокс	5,0	5,9	5,0	7,0	7,4	6,6	7,2	7,3	7,4
Легкий газойль	32,6	34,1	34,4	30,2	31,0	26,6	30,3	28,8	30,2
Остаток (350 <sup>0</sup> C)	49,4	43,7	44,0	35,3	28,3	30,6	34,7	27,2	26,8
Потери	2,1	2,0	2,2	2,3	2,1	2,2	2,1	2,4	2,3
Конверсия	39,5	54,3	52,8	62,4	69,6	67,2	63,2	70,4	66,5
Сумма светлых продуктов	41,6	44,8	44,0	36,5	41,1	35,2	37,0	38,8	38,1
Октановое число	80	79	78	81	81	78	80	80	80

Выход бензина и светлых продуктов крекинга мазута на модифицированном бесцеолитном контакте Al(5,0)НКП выше, чем на цеолитсодержащем композите НКП+HY. Так, при 500°C выход бензина 10,7%, а легкого газойля 34,1%, а на НКП+HY 10,1 и 31,0%, соответственно. Дополнительное введение хрома мало влияет на активность композитного цеолитсодержащего катализатора. Небольшой рост выходов бензина (на 2,7%) и легкого газойля (на 3,6%) наблюдается при крекинге мазута на этом катализаторе при 550°C.

Подобное поведение бесцеолитного катализатора на основе модифицированного гидроксокомплексами алюминия каолинита, вероятно, свидетельствует о прошедших изменениях в текстуре и кислотности композита. По нашему мнению, явно влияние кислотности катализаторов проявляется при использовании столбчатой монтмориллонитовой глины (рисунок 1).

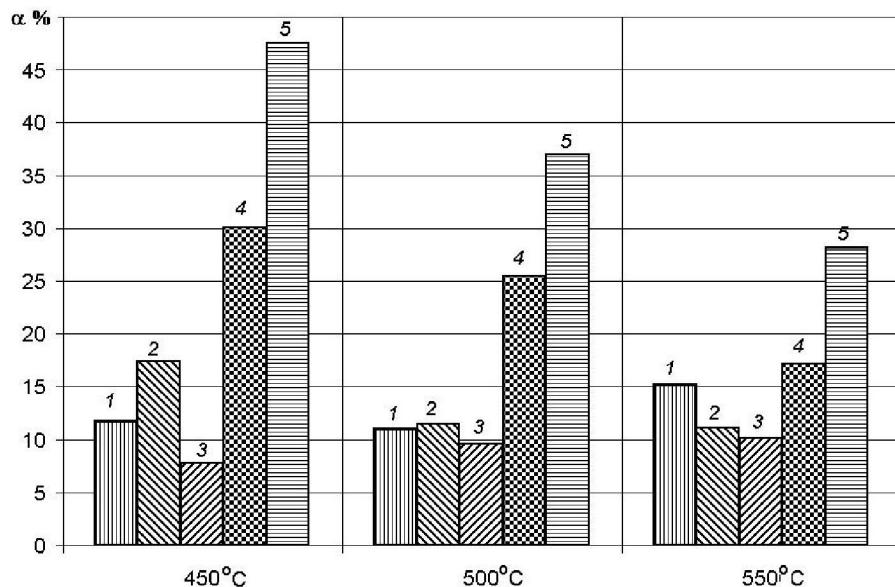


Рисунок 1- Выход основных продуктов крекинга мазута на Al(5.0)NaHMM при 450, 500 и 550°C.  
1-газ, 2-бензин, 3-кокс, 4-легкий газойль, 5-сумма светлых продуктов

По сравнению с каолинитовыми контактами по выходу бензина и светлых продуктов Al(7,5)NaHMM превосходит каолинитовые образцы. Выход бензина при 450°C составляет 17,4%, легкого газойля- 30,1%, а сумма светлых продуктов 47,5%. Как было показано ранее проведенными исследованиями [10], максимальная кислотность пилларированного алюминием монтмориллонита составляет 407,7 мкмоль NH<sub>3</sub>/г, а у каолинитовых глин лишь 138мкмоль NH<sub>3</sub>/г. По уменьшению выходов светлых продуктов (бензин +легкий газойль) изученные катализаторы располагаются в ряд: Al(5,0)NaHMM (47,5% при 450°)> Al(5,0)НКП (44,8% при 500°)> Al(2,5)НКЕ (41,5% при 500°)> Al(7,5)НKS (38,5% при 450°). Интересно сопоставить активности синтезированных нами катализаторов с известными в литературе с использованием глин. Согласно данным [15] на композитном катализаторе из неактивированной Павлодарской глины и 25% Чанканайского активированного клиноптилолита, используемого в качестве цеолитной составляющей контакта, и на 100% активированном клиноптилолите выход бензина из мазута ПНХЗ не превышает 5% даже в присутствии воздуха.

Возможно, что появление активности у модифицированных гидроксокомплексами алюминия каолинитов связано как с присутствием в составе глины монтмориллонита, так и с внедрением частиц алюминия в мало расширяющееся межслоевое пространство глин, как в случае слюдистых глин [16].

Таким образом, катализаторы на основе столбчатых монтмориллонитов и модифицированных гидроксокомплексами алюминия каолинитов можно успешно использовать в крекинге такого углеводородного сырья, как мазут с получением 10-17% бензина, 23-34% легкого газойля, что представляет безусловный практический интерес.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Нефедов Б.К. Углубленная переработка нефтяных остатков как стратегическое направление развития нефтеперерабатывающей промышленности России в 2010-2020 гг. //Катализ в промышленности 2010. №4. С. 39-50.
- 2 Пармон В.Н., Носков А.С. Отечественные катализаторы и новые ресурсосберегающие каталитические процессы в современной России. // Катализ в промышленности. 2001. №1. С. 6-16.
- 3 Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты-М.: Техника, 2001. 384 с.
- 4 Клапцов В.Ф., Нефедов Б.К., Маслова А.А. и др. Влияние содержания цеолита и природы матрицы на свойства катализаторов крекинга. //Химия и технология топлив и масел. 1986. №3. С.3-5.
- 5 Цисун Е.Л., Коновалычиков О.Д., Савин Е.М., и др. Каолинитовые глины- связующие формованных цеолитсодержащих адсорбентов. //Химия и технология топлив и масел. 1991. №2. С.12-13.
- 6 Доронин В.П., Сорокина Т.П. Научные основы разработки промышленных катализаторов крекинга. //Нефтепереработка и нефтехимия. 2000. №11. С. 22-25.
- 7 Gil A., Yandia L.M. Recent Advances in the synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays //Catal. Rev. Sci Eng 2000. V.42. P. 145-212.
- 8 Figueras F. Pillared Clays as Catalysts. //Catal. Rev. Sci Eng 1998. V.30. P. 457-499.
- 9 Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Акурекова А.К и др. Изомеризация н-гексана на Pt-, Pd- и Ni-катализаторах, нанесенных на столячный монтмориллонит. //Нефтехимия. 2008. Т. 48. №3. С. 187-193.
- 10 OST38.01176-79 Катализаторы крекинга шариковые,-1979-01-01.-М.: Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР: Изд-во стандартов. 1979.
- 11 Колесников С.И., Колесников И.М. //Нефтепереработка и нефтехимия. 1996. №6. С.30.
- 12 Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев.: Наукова думка,1975. 352 с.
- 13 Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев.: Наукова думка,1988. 248 с.
- 14 Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев.: Наукова думка,1981. 208 с.
- 15 Заманбекова А.Т., Нургалиев Ж.А., Ибрашева Р.Х., Сулейменов М.А. Оптимизация способа активации катализаторов из природных алюмосиликатов, используемых в крекинге мазута Павлодарского нефтехимического завода. //Вестник НАН РК. 2003. №6. С. 30-36.
- 16 Hoshimoto K. Toukai N. Nom expanding mica incorporating alumina in the interlayer regions: a new preparation technique of fine particles of alumina. //J Mol. Cat. A. Chemical, 1999. V.138. P. 56-66.

## REFERENCES

- 1 Nefedov B.K. Kataliz v promyshlennosti. **2010**. 4. 39-50.
- 2 Parmon V.N., Noskov A.S. Kataliz v promyshlennosti. **2001**. 1. 6-16.
- 3 Kaminskij Je.F., Havkin V.A. Glubokaja pererabotka nefti: tehnologicheskij i ekologicheskij aspekty-М.: Tehnika, **2001**. 384.
- 4 Klapcov V.F., Nefedov B.K., Maslova A.A. i dr. Himija i tehnologija topliv i masel. **1986**. 3-5.
- 5 Cisun E.L., Konoval'shnikov O.D., Savin E.M., i dr. Himija i tehnologija topliv i masel. **1991**. 2. 12-13.
- 6 Doronin V.P., Sorokina T.P. Neftepererabotka i neftehimija. **2000**. 11 22-25.
- 7 Gil A., Yandia L.M. Catal. Rev. Sci Eng **2000**. 42. 145-212.
- 8 Figueras F. Catal. Rev. Sci Eng **1998**. 30. 457-499.
- 9 Zakarina N.A., Volkova L.D., Akurpeko A.K i dr. Neftehimija. **2008**. 48. 3. 187-193.
- 10 OST38.01176-79 Katalizatory krekinga sharikove,-1979-01-01.-М.: Ministerstvo neftepererabatyvajushhej i neftehimicheskoy promyshlennosti SSSR: Izd-vo standartov, 1979.
- 11 Kolesnikov S.I., Kolesnikov I.M. Neftepererabotka i neftehimija. **1996**. 6. 30.
- 12 Tarasevich Ju.I., Ovcharenko F.D. Adsorbciya na glinistykh mineralah. Kiev: Naukova dumka, **1975**. 352.
- 13 Tarasevich Ju.I. Stroenie i himija poverhnosti sloistyh silikatov. Kiev.: Naukova dumka, **1988**. 248.
- 14 Tarasevich Ju.I. Prirodnye sorbenty v processakh ochistki vody. Kiev.: Naukova dumka, **1981**. 208.
- 15 Zamanbekova A.T., Nurgaliiev Zh.A., Ibrasheva R.H., Sulejmenov M.A. Vestnik NAN RK. **2003**. 6. 30-36.
- 16 Hoshimoto K. Toukai N. J Mol. Cat. A. Chemical, **1999**. 138. 56-66.

## Резюме

Закарина Н.А., Волкова Л.Д.

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

## МАЗУТ КРЕКИНГІДЕ ТҮРЛЕНДІРЛІГЕН КАОЛИНИТТЕР МЕН МОНТМОРИЛЛОНИТТЕР

Павлодар мұнайхимия заводының М-100 маркалы мазутының крекингінде алюминий гидрокомплекттерімен белсендердірліген монтмориллонит және каолинит саз балшыктары негізіндегі цеолитқұрамды және цеолитсіз катализаторлардың белсенділігі анықталды. Бензиннің (17,4%) және женіл газойлың (30,1%) тиімді шығымдарын алу, қышқылдығының максималды қосындысына байланысты цеолитсиз Al(7,5)NaHMM-катализаторында жүзеге асырылатыны көрсетілді.

**Тірек сөздер:** мазут крекингі, монтмориллониттер, каолиниттер, бензин, женіл газойль, бағыналы саз балшыктар.

### **Summary**

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

#### **CRACKING OF BLACK OIL OVER MODIFIED MONTMORILONITES AND KAOLINITES**

The activity of zeolitefree and zeolitecontaining catalysts on the basis of activated by aluminium hydrocomplexes of montmorilonites and kaolinites clays in cracking of black oil (M-100) of the Pavlodar petrochemical plant was determined. It was shown that the optimal yields of gasoline is equal to 17,4% and light gasoil is equal to 30,1% over zeolitefree Al(7,5) NaHMM- catalyst were obtained, that correlates with maximal total acidity of contact.

**Keywords:** cracking of black oil, montmorillonites, caolinites, gasoline, light gasoil, pillared clays.