

УДК 665.644.2;622.36.16

Н.А. ЗАКАРИНА, Е.Д. БАРЛЫКБЕКОВ, Л.Д. ВОЛКОВА, Д.А. ЖУМАДУЛАЕВ

КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА БЕСЦЕОЛИТНЫХ И ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СТОЛБЧАТЫХ ГЛИН РАЗЛИЧНЫХ СОСТАВОВ И ИХ АКТИВНОСТЬ В КРЕКИНГЕ ТЯЖЕЛЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ

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

Методом термопрограммированной десорбции NH₃ определены кислотные центры пилларированных Al монтмориллонитов в Fe-форме. Проведены испытания пилларированных AlFeHMM и модифицированных HCeY и HZSM-5 катализаторов в крекинге вакуумного газойля. Подобран оптимальный состав цеолитсодержащего катализатора крекинга, на котором выход бензина достигает 32%, дизельного топлива 29%, а светлых продуктов 61%.

Процесс каталитического крекинга позволяет получать из тяжелого нефтяного сырья компоненты автомобильного бензина, дизельного топлива и газообразные углеводороды для нефтехимии[1]. Интенсификация этого процесса связана с разработкой новых высокоэффективных и селективных катализаторов. Известно, что активность катализатора крекинга определяется общей кислотностью катализатора, а селективность выхода продуктов – наличием кислотных центров определённой силы [2]. Одним из наиболее распространенных методов определения кислотности является термопрограммированная десорбция аммиака. Преимуществом использования аммиака для определения кислотности микро- и мезопористых систем заключается в том, что молекула NH₃, имеющая кинетический диаметр ~3,57 Å, имеет доступ ко всем кислотным центрам, включая и микропоры[2].

В представленной работе рассмотрены кислотные характеристики бесцеолитных и цеолитсодержащих пилларированных алюминием систем на основе железной формы Таганского монтмориллонита (FeMM) и бесцеолитных биоксидных (Al₂O₃+Fe₂O₃) столбчатых структур на основе натриевой формы Таганского монтмориллонита, пилларированной смесью гидроксокомплексов алюминия и железа и их активность в крекинге вакуумного газойля (ВГ).

Экспериментальная часть

Поскольку согласно данным литературы [3] основной вклад в кислотность катализаторов нефтепереработки вносит носитель и кислотность столбчатых глин может быть усиlena кислотной активацией FeMM и NaMM предварительно переводили в H-форму. Концентрацию вводимого в FeMM алюминия варьировали в интервале 2,5, 5,0 и 7,5 ммоль Al³⁺/ г.

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.- 205⁰C (с учетом фракции C₅₊ определяемой в газе). Крекинг ВГ исследовали в интервале температура 450-550⁰C, объемной скорости 2,4 и 3,6 ч⁻¹.

Для определения количества кислотных центров и их распределения по силе использовался метод термопрограммируемой десорбции аммиака. Перед началом опыта образец загружался в кварцевый реактор, который вставлялся в печь и сушится в токе воздуха при 200⁰C, затем из системы удалялся кислород с помощью аргона и проводилось восстановление. Катализатор насыщался аммиаком в течение 20 минут при 110⁰C. Излишки аммиака удалялись из системы продувкой аргоном. Затем температуру ячейки опускали до комнатной и включали линейный нагрев со скоростью 7,5⁰C/мин. При повышении температуры в токе газа-носителя-гелия при скорости подачи 80мл/мин проводилась термодесорбция аммиака до полного удаления адсорбата из образца. Окончание процесса определяли по установлению нулевой линии.

Объем десорбированного аммиака (см³) рассчитывали из площади пика с учетом калибровочного коэффициента.

Результаты и их обсуждение

Рисунок 1. Иллюстрирует кислотные характеристики активированного кислотой и неактивированного Таганского монтмориллонита в железной форме, в котором, по данным эмиссионного спектрального анализа, присутствует 6,0% оксида железа.

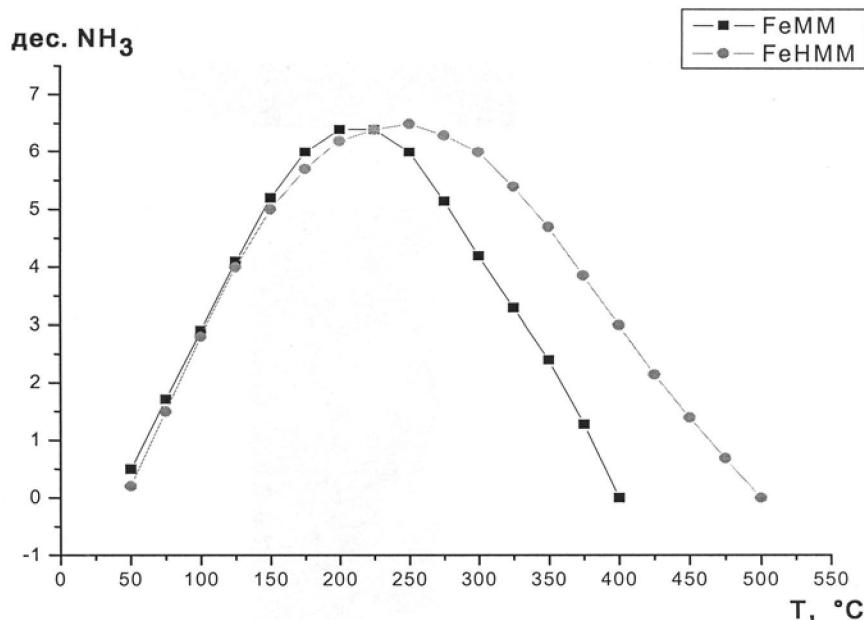


Рис. 1. Кислотные характеристики активированного кислотой и неактивированного FeMM

Визуальное сравнение кривых ТПД аммиака показывает, что кислотная обработка приводит к значительному росту кислотности FeHMM. Это проявляется в смещении максимума термодесорбционного пика в более высокотемпературную область и увеличении суммарной кислотности образцов (таблица 1).

Таблица 1. Кислотные характеристики исходного, активированного кислотой и пилларирированного алюминием FeMM.

Образец	Содержание	Кислотные центры			
		Слабые	Средние	Сильные	Общая кислотность
FeMM	%	42.0	44.6	13.4	100
	мкмоль NH ₃ /г	30.7	32.7	9.8	73.3
FeHMM	%	31.0	37.0	32.0	100
	мкмоль NH ₃ /г	29.3	35.2	30.5	95.9
Al(2.5)FeHMM	%	33.4	26.0	40.6	100
	мкмоль NH ₃ /г	82.8	64.4	100.6	247.8
Al(5.0)FeHMM	%	38.0	36.5	25.5	100
	мкмоль NH ₃ /г	82.8	79.5	55.7	218
Al(7.5)FeHMM	%	26.9	29.5	43.9	100
	мкмоль NH ₃ /г	73.8	80.5	120.1	274.4

Для плохо разрешенных термодесорбционных пиков аммиака, к числу которых относятся FeMM и FeHMM, в соответствии с работой [3,4], аммиак десорбирующийся в интервале температур 5-200°C, отнесен к слабым к.ц., в интервале 200-300°C - к средним, а выше 300°C к сильным к.ц. Если для FeMM суммарное содержание кислотных центров составляет 73,3 мкмоль NH₃/ г, то для FeHMM-95,9 мкмоль NH₃/ г.

Сравнение кислотных характеристик исходных форм монтмориллонита в Na- [5] и Fe-форме показывает, что общая кислотность FeMM (73,3 мкмоль NH₃/ г) превышает значение для NaMM (50,2 мкмоль NH₃/ г). Кислотная активация NaMM приводит к значительно большему росту общей

кислотности (224,5 мкмоль NH₃/г), чем для FeHMM (95,9 мкмоль NH₃/г). Отличаются образцы и по содержанию к.ц. разной силы.

На долю слабых к.ц. в NaMM приходится 8% всех центров, а в FeHMM-13,4%. При кислотной обработке содержание сильных кислотных центров для NaHMM увеличивается до 39,9%, а для FeHMM-до 32,1%.

Изменение кислотных характеристик FeHMM при пилларировании гидроксокомплексом алюминия иллюстрируют рисунок 2 и таблица 1.

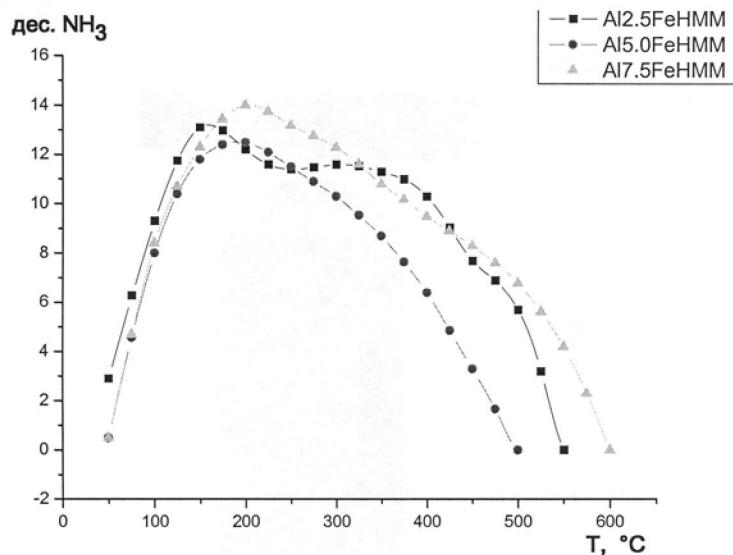


Рис. 2. Спектр кислотности Al (2,5) FeHMM, Al (5,0) FeHMM и Al (7,5) FeHMM – катализаторов

Сопоставление полученных результатов по кислотным характеристикам пилларированного FeHMM приводит к следующим основным выводам. Общая кислотность при переходе от FeHMM к AlFeHMM возрастает от 95,9 мкмоль NH₃/г (для FeHMM) до 218-274,4 мкмоль NH₃/г. для AlFeHMM. Оптимальное содержание к.ц. отмечено для образца Al (7,5) FeHMM. На этот же катализатор приходится максимальное содержание сильных к.ц. (43,9%) и сумма средних и сильных к.ц. (73,4%) против 66,6% для Al (2,5) FeHMM и 62% для Al (5,0) FeHMM. При увеличении концентрации пилларирующего агента удельная поверхность контактов возрастает от 83,4 до 212 м²/г. В сочетании с информацией о том, что при пилларировании FeHMM гидроксокомплексами алюминия происходит раздвижение слоёв ММ, о чём свидетельствует рост первого базального рефлекса с 14,1 до 17,6 Å и на долю мезопор, необходимых для активации крупных молекул углеводородов, приходится 95% всех пор [4], сделан вывод о пригодности пилларированного алюминием железного монтмориллонита в качестве катализатора реакции каталитического крекинга. Ранее [5] нами было показано, что пилларированный алюминием Таганский монтмориллонит из натриевой формы проявляет высокую активность в крекинге углеводородного сырья.

Испытания AlFeHMM в крекинге ВГ показали, что исходный FeHMM проявляет высокую активность, причем суммарное количество образующегося бензина и дизельного топлива составляет 42-43% в зависимости от температуры опыта (табл.2). Этот катализатор отличается повышенным газообразованием 26,0-31,0%. При переходе и Al(2,5)FeHMM количество образующихся газообразных продуктов резко снижается, особенно при 500°C, а выход бензина и легкого газойля растет на 3-5%. Дальнейшее увеличение содержания Al до 5,0 ммоль/г приводит к снижению выхода газов до 3,7% при 500°C при одновременном росте выхода светлых продуктов в основном за счет увеличения количества дизельного топлива (31%). На Al(7,5)FeHMM катализаторе резко возрастает выход газообразных продуктов до 35-38%, при этом количество светлых продуктов остается довольно высоким 38,0-45,0%.

Сопоставление активности катализаторов в крекинге с кислотными свойствами показывает, что рост крекирующей активности обусловлен увеличением количества средних и сильных кислотных центров и повышением температуры максимумов десорбции NH₃. Так, при переходе от FeHMM к Al(2,5)FeHMM суммарное количество средних и сильных к.ц. растет с 65,7 мкмоль NH₂/г до 164,4 мкмоль NH₃/г, а максимумы пиков десорбции NH₃ сдвигаются с 250 до 344°C.

Таблица 2. Материальный баланс крекинга ВГ на FeHMM и AlFeHMM с различным содержанием Al.

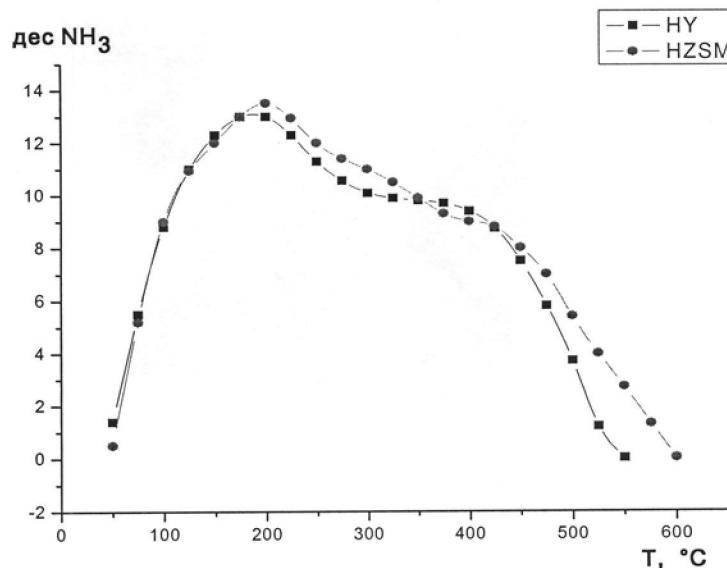
Катализатор	FeHMM		Al(2.5ммоль) FeHMM		Al(5.0ммоль) FeHMM		Al(7.5ммоль) FeHMM	
	500	550	500	550	500	550	500	550
Продукты крекинга, % масс.								
Газ	26.0	31.0	11.0	27.0	3.7	12.0	35.0	38.0
Бензин (н.к-205 ⁰ С)	17.0	20.0	19.0	24.0	16.0	17.0	17.0	19.0
Легкий газойль (205-350 ⁰ С)	26.0	22.0	28.0	20.0	31.0	11.0	21.0	26.0
Сумма светлых продуктов	43.0	42.0	47.0	44.0	47.0	28.0	38.0	45.0
Кокс	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0	2.0	2.0
Тяжелый остаток+потери	28.0	25.0	40.0	27.0	47.3	57.0	25.0	15.0
Итого	100	100	100	100	100	100	100	100
Конверсия	72.0	75.0	60.0	73.0	52.7	43.0	75.0	85.0
Октановое число	75	80	85	80	75	80	80	85

Пилларированные глины могут служить хорошим исходным материалом для приготовления цеолитсодержащих катализаторов. На основе Al(5,0)FeHMM были приготовлены HY и HZSM-содержащие катализаторы крекинга.

В таблице 3 и на рисунке 3 приведены данные по кислотным характеристикам HY и HZSM-цеолитных катализаторов на основе Al(5,0)FeHMM. Суммарное содержание к.ц. HZSM-содержащего образца (253.7 мкмоль NH₃/г) больше, чем HY-содержащего контакта (226, 5 мкмоль NH₃/г). Содержание сильных кислотных центров катализаторов примерно одинаковое, а средних кислотных центров у HZSM-образца больше по сравнению с HY-контактом (32,6% против 25,3% для HY-содержащего цеолита).

Таблица 3. Кислотные характеристики HY и HZSM цеолитсодержащих катализаторов на основе пилларированного алюминием FeMM.

Образец	Содержание	Кислотные центры			
		Слабые	Средние	Сильные	Общая кислотность
Al(5.0)FeHMM+HY	%	36.9	25.3	37.8	100
	мкмоль NH ₃ /г	83.3	57.3	85.6	226.2
Al(5.0)FeHMM+HZSM	%	29.6	32.6	37.8	100
	мкмоль NH ₃ /г	75.1	82.7	95.4	253.2

**Рис. 3.** Спектр кислотности Al(5,0)FeHMM+HY и Al(5,0)FeHMM+HZSM катализаторов

Для процесса катализитического крекинга всегда важно суммарное содержание средних и сильных к.ц. [6,7]. Оно оптимально для HZSM-содержащего катализатора и составляет 70,4%. Для HY-цеолитного катализатора сумма средних и сильных к.ц. составляет 63,1%.

Рост суммарного содержания средних и сильных к.ц. способствует повышению крекирующей способности цеолитсодержащих катализаторов на основе AlFeHMM (табл.4) с образованием газообразных продуктов и повышенного, по сравнению с бесцеолитным катализатором, количества бензина и легкой газойля. Наилучшие результаты по выходам бензина (32%) и легкого газойля (29%) при 500⁰C были получены на Al(5,0)FeHMM, модифицированном цеолитом HCeY. Сумма светлых продуктов на этом катализаторе при 500⁰C составляла 61%, а конверсия 93%.

При введении цеолита HZSM-5 в AlFeHMM количество газов возрастает до 64,8-67,8%, а суммарное содержание светлых продуктов не превышает 13-14%.

Таблица 4. Материальный баланс крекинга ВГ на цеолитсодержащих катализаторах на основе AlFeHMM.

Катализатор	Al(5.0ммоль) FeHMM		Al(5.0ммоль) FeHMM+HCeY		Al(2.5ммоль) FeHMM+HZSM-5	
Температура, °C	500	550	500	550	500	550
Продукты крекинга, % масс						
Газ	3.7	12.0	27.0	30.0	64.0	67.8
Бензин (н.к-205 ⁰ C)	16.0	17.0	30.0	32.0	8.0	9.0
Легкий газойль (205-350 ⁰ C)	31.0	11.0	21.0	29.0	5.0	5.0
Сумма светлых продуктов	47.0	28.0	51.0	61.0	13.0	14.0
Кокс	2.0	3.0	2.0	2.0	3.0	2.7
Тяжелый остаток + потери	47.3	57.0	20.0	7.0	20.0	15.5
Итого	100	100	100	100	100	100
Конверсия	52.7	43.0	80	93.0	80	84.5
Октановое число	75	80	82	85	75	80

Представляет интерес сопоставление пиллерированного алюминием FeHMM и NaMM, пиллерированного смесью гидроксокомплексов алюминия и железа. При пиллерировании Na-формы MM смесью гидроксокомплексов алюминия и железа были выбраны соотношения Al³⁺: Fe³⁺, равные 1:1 и 1:5 [8, 9] при общем содержании металлов, равном 2,5 ммоль на 1г глины. В таблице 5 приведены кислотные характеристики образцов.

Таблица 5. Кислотные характеристики биоксидного (Al+Fe) монтмориллонита и HY-цеолитсодержащего катализатора на его основе.

Образец	Содержание	Кислотные центры			
		Слабые	Средние	Сильные	Общая кислотность
(Al ³⁺ +Fe ³⁺) (2,5)NaHMM (Al:Fe)=1:5	%	41.1	35.7	23.2	100
	мкмоль NH ₃ /г	77,1	67,1	43,5	187,5
(Al+Fe)(2,5) NaHMM Al:Fe=1:1	%	34,6	31,8	33,5	100
	мкмоль NH ₃ /г	61,2	56,3	59,3	176,9
(Al+Fe)(2,5) NaHMM+HY Al:Fe=1:1	%	37,9	33,9	28,1	100
	мкмоль NH ₃ /г	72,1	64,4	53,4	189,9

Для (Al+Fe) (2,5)NaHMM достичь значений общей кислотности образцов, как в случае Al – FeHMM не удается. Суммарная кислотность биоксидного (Al+Fe) HMM не превышает 188 мкмоль NH₃/г. Количество сильных кислотных центров 33,5% отмечено для соотношения Al:Fe=1:1. У этого же образца найдено максимальное значение суммы средних и сильных к.ц. Внесение в систему HY-цеолита лишь незначительно увеличивает кислотность катализатора до 189,9 мкмоль NH₃/г. Таким образом достичь кислотности пиллерированных алюминием катализаторов на основе железной формы монтмориллонита в случае биоксидного (Al+Fe) образца из NaMM не удается.

Сопоставление крекирующих свойств двух типов катализаторов на основе AlFeHMM и (Al+Fe) NaHMM [10] показывает, что на (Al+Fe) NaHMM, катализаторе модифицированном цеолитом NaHY выход бензина и легкого газойля при крекинге ВГ составляет 17,8 и 29% соответственно, что значительно ниже, чем на катализаторах на основе AlFeHMM, что коррелирует с результатами исследования к.ц. методом термодесорбции NH₃.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что рост суммарного количества средних и сильных кислотных центров катализаторов, полученных путем пилларирования(Al^{3+} и $\text{Al}^{3+}+\text{Fe}^{3+}$) и последующего их модифицирования цеолитами, (HY, HZSM-5) способствует повышению выходов бензина и дизельного топлива при крекинге вакуумного газойля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хаджисев С.Н. Каталитический крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах- М: Химия, 1982.- 280 с.
2. Турутинова В., Пилянкевич О.А., Прлипко А.И., Тельбиз Г.М., Ильин В.Г. Влияние кристалличности цеолитов типа пентасила на характер их кислотности. //Теорет. и эксперим. химия.-1995.-Т.31, № 1.- С.48-51.
3. Абрамова А.В., Сливинский Е.В., Гольдфарб Ю.Я. Создание эффективных цеолитсодержащих катализаторов для процессов нефтепереработки и нефтехимии // Кинетика и катализ. – 2005. – Т. 46, № 5, – С.801-812.
4. Mokaya R, Jones W. Pillared clays and pillared acid-activated clays a comparative study of physical acidic catalytic properties // J Catal.- 1995.- V.153, №1. – P. 76-85.
5. Закарина Н.А, Акурекова А.К, Волкова Л.Д и др. Изомеризация н-гексана на Pd-содержащем столбчатым алюминием монтмориллонита // Известия НАН РК. Серия химическая.- 2005, № 5.- С. 3-7.
6. Закарина Н.А, Волкова Л.Д, Барлыкбеков Е.Д. и др. Пилларированный алюминием Таганский монтмориллонит в Fe-форме в крекинге керосино-газойлевой фракции //Евразийский симпозиум по инновациям в катализе и электрохимии: Алматы, 2010. – С. 71-72.
7. Закарина Н.А. Щукина О.В, Волкова Л.Д. Крекинг углеводородов на монтмориллоните //Материалы II между. научно-практической конференции «Теоретическая и экспериментальная химия». Караганда, 2004.- С. 218-220.
8. Zhao D, Wang Y, Yang Y. et. all Preparation and characterization of hydroxy-FeAl pillared clays //Clays and Clays Minerals.- 1993.- V41, № 43.- P. 317-27.
9. Панасюгин А.С, Рат'ко А.И, Трофименко Н.Е и др. Влияние смешанных гидроксокомплексов Fe/Al на пористую структуру монтмориллонита //Кolloidnyj журнал.- 1999.- Т. 6, №5.- С. 687-692.
10. Айтұганова Ш.Ж. Крекинг фракций нефти на композитных катализаторах, содержащих столбчатые глины //Автореферат канд. дис.- Алматы, 2010.-21c.

REFERENCES

1. Hadzhiev S.N. M: *Himija*, 1982, 280 (in Russ.)
2. Turutina V., Piljankevich O.A., Prilipko A.I., Tel'biz G.M., Il'in V.G. *Teoret. i eksperim. Himija*. 1995, T.31, № 1, 48-51 (in Russ.)
3. Abramova A.V, Slivinskij E.V, Gol'dfarb Ju.Ja. *Kinetika i kataliz*, 2005, T. 46, № 5, 801-812 (in Russ.)
4. Mokaya R, Jones W. *J Catal*, 1995, V.153, №1, 76-85 (in Eng.)
5. Zakarina N.A, Akurpekova A.K, Volkova L.D i dr. *Izvestija NAN RK. Serija himicheskaja*, 2005, № 5, 3-7 (in Russ.)
6. Zakarina N.A, Volkova L.D, Barlykbekov E.D. i dr. *Evrazijskij simpozium po innovacijam v katalize i elektrokhimi*: Almaty, 2010, 71-72 (in Russ.)
7. Zakarina N.A. Wukina O.V, Volkova L.D. *Materialy II mezhdu. nauchno-prakt konf «Teoreticheskaja i jeksp. Himija*. Karaganda, 2004, 218-220 (in Russ.)
8. Zhao D, Wang Y, Yang Y. et. *Clays and Clays Minerals*, 1993, V41, № 43, 317-27 (in Eng.)
9. Panasjugin A.S, Rat'ko A.I, Trofimenko N.E i dr. *Kolloidnyj zhurnal*, 1999, T. 6, №5, 687-692 (in Russ.)
10. Ajtuganova Sh.Zh. *Avtoreferat kand. dis.* Almaty, 2010, 21 (in Russ.)

Закарина Н.А., Барлықбеков Е.Д., Волкова Л.Д., Жұмадуллаев Да.

БАҒАНДЫ ТОПЫРАҚ НЕГІЗІНДЕГІ ҚҰРАМДАРЫ ӘРТҮРЛІ ЦЕОЛИТҚҰРАМДАС ЖӘНЕ ЦЕОЛИТСІЗ
КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫҢ ҚЫШҚЫЛДЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ МҰНАЙ АУЫР
ФРАКЦИЯЛАРЫНЫң КРЕКИНГ ПРОЦЕСІНДЕГІ БЕЛСЕНДІЛІГІ

Термопрограммалық NH_3 десорбция әдісімен Al-мен пилларирленген Fe-формадағы монтмориллонит қышқылдық ортада анықталды. Пилларирленген AlFeHMM және түрлендірілген HCeY және HZSM-5 катализаторында вакуумды газойльді крекингтеу зерттеуі жүргізілді.

Zakarina N.A, Barlykbekov E.R., Volkova L.D., Jumadullaev D.A.

ACID PROPERTIES OF ZEOLITE-FREE AND ZEOLITECONTAINING CATALYSTS ON BASE OF DIFFERENT COMPOSITIONS PILLARED CLAYS AND THEIR ACTIVITY IN THE CRACKING OF HEAVY OIL FRACTIONS

By method of thermo-programmed desorption of NH_3 were determined acid centres of pillared Al montmorillonite in Fe-form. Also tests of pillared AlFeHMM catalysts modified by HCeY and HZSM-5 zeolites were carried out in vacuum gas-oil cracking.