

АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

На правах рукописи

Г. А. ГАМИД-ЗАДЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ОТ ХАРАКТЕРА ИХ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ

АВТОРЕФЕРАТ

*диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук*

Научный руководитель—кандидат
технических наук, старший науч-
ный сотрудник С. А. *ЕФИМОВА*

Издательство Академии наук Азербайджанской ССР
Баку—1959

6
А-3

Работа выполнена в Азербайджанском научно-исследовательском институте нефтеперерабатывающей промышленности им. В. В. Куйбышева.

Отзывы и замечания просим присылать по адресу: Баку, Институт нефтехимических процессов Академии наук Азербайджанской ССР.

147385

ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ
БИБЛИОТЕКА
А. Ч. Киргизской ССР

Подписано к печати 1/VII 1959 г. ФГ 15693. Уч.-изд. л. 1,2.
Заказ 282. Тираж 150

Типография Академии наук Азербайджанской ССР. Баку, Рабочий проспект, 96.

XXI съезд Коммунистической партии Советского Союза наметил широкую программу развития промышленности в нашей стране, в выполнении которой большая роль принадлежит нефтеперерабатывающей промышленности. Директивами съезда предусмотрено создание новых заводов, представляющих комплекс установок для первичной и вторичной переработки нефтепродуктов.

Решения съезда и семилетний план развития народного хозяйства СССР направлены на изыскание новых резервов для увеличения поставок сырья предприятиям химической промышленности.

Крупной сырьевой базой для производства синтетического каучука, синтетического волокна, различных пластических масс и моющих средств является нефтеперерабатывающая промышленность. Осуществление поставленных перед нефтеперерабатывающей промышленностью задач может быть достигнуто путем углубления переработки нефти, внедрения ряда контактно-каталитических процессов, в частности, процесса каталитического крекинга тяжелого дистиллятного и остаточного нефтяного сырья с применением алюмосиликатных катализаторов.

Широкое внедрение процесса каталитического крекинга в нефтеперерабатывающую промышленность стало возможным лишь при использовании в качестве катализаторов алюмосиликатов, природных и синтетических.

Искусственный алюмосиликат впервые был получен Ф. Н. Гайером в 1933 г. путем пропитки силикагеля серноокислым алюминием.

Получение синтетических алюмосиликатов, более активных, чем природные, положило начало широким исследованиям в области каталитических превращений нефтепродуктов и индивидуальных углеводородов над гетерогенными катализаторами, в том числе исследованиям процесса каталитического крекинга различных нефтепродуктов над синтетическими алюмосиликатами, природными и активированными глинами.

Методы приготовления и каталитические свойства алюмосиликатных катализаторов широко исследованы А. В. Агафоновым, Ю. А. Битепаж, Ф. Н. Гайером, А. Г. Гурвичем, В. С. Гутыря, В. Е. Гущенко и Г. А. Рудаковым, З. Г. Зульфугаровым, Б. А. Казанским, С. В. Лебедевым, С. К. Макаровым, Б. П. Молдавским, И. И. Старостиным, К. В. Топчиевой, А. В. Фростом, Р. С. Хенсфордом и др.

В результате изучения каталитических свойств алюмосиликатов и природы их каталитической активности ученые пришли к выводу, что активность алюмосиликатов в значительной мере определяется их пористой структурой.

Итогом всех исследований явилась разработка промышленных способов приготовления синтетических алюмосиликатных катализаторов. На их базе были разработаны различные формы промышленных процессов каталитического крекинга и нефтяных дистиллятов.

Ряд авторов (И. Е. Неймарк с сотрудниками, Г. Х. Боресков, В. А. Дзисько, К. В. Топчиева, А. В. Агафонов и М. А. Калико, З. Г. Зульфугаров и др.) приводит результаты исследований зависимости каталитических свойств силикагелей и алюмосиликагелей от их пористой структуры. Они отмечают, что характер пористости контакта играет очень важную роль при осуществлении каталитических процессов.

В настоящее время для обеспечения установок каталитического крекинга катализатором, в зависимости от типа установки, разработаны и освоены два процесса синтеза алюмосиликатного катализатора — в форме шариков, диаметром 3—5 мм, и микросферического, с диаметром микросфер 0,25—0,06 мм и мельче.

Рекомендованный технологический режим всех стадий синтеза указанных катализаторов предусматривает

формирование определенной пористой структуры алюмосиликата, оптимальной для крекирования керосиногазойлевых фракций.

Аналогичная зависимость исследовалась также и для шарикового катализатора. Кроме того, для выбора катализатора с оптимальной пористой структурой крекирования дистиллятного сырья различного углеводородного состава необходимо было исследовать зависимость показателей крекинга различного сырья от характера пористости катализаторов.

Диссертационная работа, объемом 165 стр. машинописи, состоит из введения, литературного обзора, описания методологии, экспериментального исследования, выводов, списка литературы и иллюстрирована 29 таблицами и 24 рисунками.

Рассмотрение результатов многочисленных исследований показало, что эффект каталитического процесса, осуществляемого над гетерогенным твердым катализатором, зависит от скорости проникновения реагирующих веществ в поры катализатора и встречной диффузии продуктов реакции и, что скорость указанных физических стадий зависит от характера пористости катализатора. Степень использования внутренней поверхности катализатора определяется доступностью этой поверхности молекулам крекируемого сырья.

Наиболее эффективно используется внутренняя поверхность широкопористого алюмосиликата. Удельная производительность, отнесенная к единице поверхности, у широкопористого катализатора больше, а величина его удельной поверхности обычно меньше, чем у тонкопористого катализатора.

Таким образом, для осуществления процесса каталитического крекинга какого-либо сырья необходимо применить катализатор с оптимальной пористой структурой, соответствующей размерам реагирующих молекул и целевому назначению процесса.

Исследования ряда авторов показали возможность формирования алюмосиликатных катализаторов с заданной пористой структурой путем изменения условий их приготовления: концентрации исходных гелеобразующих растворов, рН золя алюмосиликата, температуры золя в

момент его образования и в стадии синерезиса, длительности синерезиса, условий промывки, сушки и прокалки. В наибольшей степени характер пористости определяется режимом в стадии синерезиса и в стадии обезвоживания — сушки и прокалки.

Целью настоящего исследования является установление зависимости показателей крекинга дистиллятного сырья от характера пористой структуры синтетического алюмосиликатного катализатора, регулируемой путем изменения температуры в стадии синерезиса.

В главе, посвященной методологии исследования, описан метод приготовления опытных образцов алюмосиликатных шарикового и микросферического катализаторов; изложены методы исследования физико-химических свойств алюмосиликатных катализаторов: определение насыпного веса, механического износа, индекса активности и стабильности катализатора, регенерационной характеристики, содержания кокса на катализаторе, пористости, удельного объема пор, поверхности катализатора по методу Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ).

Для проведения исследования зависимости показателей крекинга тяжелого дистиллятного сырья от характера пористой структуры шарикового алюмосиликатного катализатора было намечено синтезировать три образца катализатора с различной пористой структурой.

С этой целью на промышленной катализаторной фабрике Ново-Бакинского нефтеперерабатывающего завода мы отобрали пробу свежесформированного шарикового алюмосиликатного катализатора, которая была разделена на три части. Эти пробы были обработаны в различных режимах в лабораторных условиях. Изменение структурной характеристики опытных образцов достигалось путем проведения синерезиса при температуре 45, 55 и 65°C.

В табл. 1 приведена характеристика свойств синтезированных образцов шарикового катализатора.

Для выбора катализатора с оптимальной пористой структурой для крекирования тяжелого дистиллятного сырья необходимо было исследовать зависимость технологической характеристики-показателей крекинга и регенерационной способности от характера пористости катализаторов.

Таблица 1

Качества синтезированных образцов шарикового алюмосиликатного катализатора

№ № образ-ца	Т-си-нерезиса, °C	Насыпной вес, г/см ³	Структурная характеристика				Каталитические свойства						
			Пористость, %	Удельный объем пор, см ³ /г	Удельная поверхность по методу адсорбции КОН или по методу БЭТ м ² /г	Распределение пор (А) по их радиусам, %	Индекс каталитической активности	Индекс стабильности каталитической активности					
1	65	0,58	58,15	0,582	216,0	310	до 10	29,0	2,1	80,3	36,0	25,6	
							10-20	9,3	0,5	2,1	80,3	36,0	25,6
							20-30	41,5	0,4	1,9	94,2	37,4	25,9
							30-40	17,6	0,2	2,0	97,3	41,8	28,0
							40-50	0,5	0,2	2,0	97,3	41,8	28,0
							50	2,1	0,2	2,0	97,3	41,8	28,0
							7 до 30	80,3	0,2	2,0	97,3	41,8	28,0
2	55	0,65	53,25	0,463	243,0	320	до 10	30,4	2,1	80,3	36,0	25,6	
							10-20	26,5	0,4	1,9	94,2	37,4	25,9
							20-30	37,3	0,2	2,0	97,3	41,8	28,0
3	45	0,74	50,63	0,420	347	38,2	до 10	38,2	2,1	80,3	36,0	25,6	
							10-20	47,0	0,4	1,9	94,2	37,4	25,9
							20-30	12,1	0,2	2,0	97,3	41,8	28,0

С этой целью над синтезированными опытными образцами шарикового алюмосиликатного катализатора 1,2 и 3 на лабораторной установке были проведены опыты крекирования фракции, выкипающей в пределах 350—500°C, выделенной из смеси бакинских парафинистых нефтей. Взятые для крекинга сырье характеризуется следующими данными (фракция и вес. %); d_4^{20} — 0,936; н. к. — 343°C; фр. до 350°C — 3; фр. 350 — 500°C — 89,8; фр. выше 500°C — 7,2.

Для характеристики качеств жидких продуктов крекинга, также зависящих от качества катализатора, определялись: йодные числа и сульфуруемость автобензинов, йодные числа, сульфуруемость и цетановые индексы дистиллятов дизельных топлив.

Крекинг проводился при следующем режиме: температуре — 450°C; объемной скорости подачи сырья — 0,7, 1,0 и 1,5; количестве водяного пара, подаваемого с сырьем — 10% на сырье и продолжительности цикла — 1 час. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Из приведенных экспериментальных данных ясно, что показатели крекинга данного сырья в значительной степени зависят от структурной характеристики алюмосиликатного катализатора.

В исследованном интервале скорости подачи сырья от 0,7 до 1,5 веса сырья на вес катализатора в час выход автомобильного бензина возрастает с повышением насыпного веса применяемого катализатора, т. е. максимальный выход получается при использовании более тонкопористого катализатора с насыпным весом 0,74.

Выход дизельного топлива имеет максимум в случае применения среднепористого катализатора с насыпным весом 0,65. Выход суммы светлых продуктов крекинга возрастает с повышением насыпного веса в исследованном интервале от 0,58 до 0,74.

С точки зрения качества автомобильного бензина применение тонкопористого катализатора более благоприятно, так как автобензины, полученные над широкопористым катализатором (насыпной вес 0,58) характеризуются высокими йодными числами.

Для дизельного топлива отмечается обратная зависимость. Применение широкопористого катализатора обеспечивает получение топлива с более высоким цетановым

Таблица 2

Показатели крекинга вакуумного отгона от мазута из смеси бакинских парафинистых нефтей (фр. 350°C—500°C) над образцами шарикового алюмосиликатного катализатора с различным насыпным весом

Катализатор (образец)	Насыпной вес, г/см ³	Режим крекинга		Материальный баланс крекинга, вес. % на сырье				Выход автобензина, вес. % на сырье	Выход диз. топлива, вес. % на сырье	Сумма светлых продуктов крекинга, вес. % на сырье	Выход флегмы выше 350°C	Качества автобензина			Качества дизельного топлива			Цетановый индекс	Удельный вес газа	Глубина разложения, вес. % на сырье
		Т°С	скорость подачи сырья, вес/вес к-ра в час	жидкие	газ	кокс	потери					D_{20}^4	Йодное число, по Маршесу	Сульфуруемость, об. %	d_4^{20}	Йодное число, по Любли	Сульфуруемость, об. %			
1	0,58	450	0,7	85,7	6,6	2,5	5,2	20,9	31,3	52,2	33,5	0,7692	91,0	37,0	0,8944	19,0	42,0	38,0	1,36	66,5
1	0,58	450	1,0	86,6	6,8	2,5	4,1	23,7	27,1	50,8	35,8	0,7645	76,0	39,0	0,8762	20,0	42,0	45,0	1,45	64,2
1	0,58	450	1,5	88,2	4,9	2,8	4,1	19,2	22,2	41,4	46,8	0,7523	76,0	30,0	0,8817	20,0	38,0	41,0	1,60	53,2
2	0,65	450	0,7	84,0	9,0	3,0	4,0	20,3	35,3	55,6	28,4	0,7604	63,0	32,0	0,8851	17,0	44,0	40,0	1,40	71,6
2	0,65	450	1,0	86,2	7,5	3,0	3,3	23,4	31,4	54,8	31,4	0,7612	62,0	33,0	—	—	—	—	1,50	68,6
2	0,65	450	1,5	87,4	5,5	3,2	3,9	19,5	29,6	49,1	38,3	0,7387	67,0	29,0	0,8953	35,0	42,0	34,0	1,55	61,7
3	0,74	450	0,7	83,0	8,6	3,8	4,6	28,9	32,7	61,6	21,4	0,7732	60,0	34,0	0,9007	16,0	50,0	34,4	1,50	78,6
3	0,74	450	1,0	85,5	6,9	3,1	4,5	25,3	29,3	54,6	30,9	0,7519	57,0	37,0	0,8884	16,0	46,0	39,0	1,60	69,1
3	0,74	450	1,5	88,1	5,7	2,8	3,4	24,4	28,6	53,0	35,1	0,7476	28,0	24,0	0,8849	17,0	46,0	36,0	1,52	64,9

числом, чем при использовании тонкопористого катализатора.

Сравнение регенерационной характеристики образцов шарикового катализатора с различной пористой структурой показало, что наименьшая интенсивность выжигания кокса в течение всего периода регенерации имеет место на тонкопористом катализаторе 3.

Так, если при выжиге первых 20% кокса на катализаторе 3 интенсивность горения составляет 60 г/л катализатора в час, то на катализаторе 1 интенсивность горения в тот же период составляет 75 г/л катализатора в час, т. е. на 25% больше, чем у катализатора 3. При выжиге 50% кокса на катализаторе 3 интенсивность выжигания равна 28 г/л против 55 г/л на катализаторе 1. Катализатор 2 по своей регенерационной характеристике в начальной стадии выжигания кокса очень близок к таковой катализатора 1. После выжигания 50% кокса интенсивность выжигания снижается, однако остается значительно более высокой, чем у катализатора 3.

С учетом лучшей регенерируемости для переработки тяжелого дистиллятного сырья следует рекомендовать катализатор 2 с насыпным весом около 0,65 и индексом активности около 37,4, в структуре которого 94% пор имеют радиус до 30 Å.

Для проведения исследования зависимости показателей крекинга тяжелого дистиллятного сырья от характера пористой структуры микросферического алюмосиликатного катализатора были синтезированы образцы микросферического алюмосиликатного катализатора с различной структурной характеристикой. Изменение характера пористости достигалось осуществлением стадии синерезиса при различных температурах.

В табл. 3 приведены результаты детального исследования свойств синтезированных опытных образцов алюмосиликатного микросферического катализатора.

Из данных табл. 3 видно, что наблюдающееся при повышении температуры синерезиса увеличение содержания крупных пор (крупнее 20 Å) в катализаторах, приводит к понижению индекса каталитической активности так как несмотря на увеличение удельного объема пор в единицу веса катализатора величина его каталитической поверхности уменьшается в значительной степени.

Таблица 3

Условия синтеза и качества опытных образцов микросферических катализаторов

№ образца	Т °С	Синерезис		пористость вс. %	удельная поверхность по методу БЭТ, м ² /г	удельный объем пор, мл/г	Структурная характеристика				Каталитич. свойства				Удельная активность, отнесенная к 1 м ² поверхности, 10 ³			
		среда	насыпной вес г/мл				распределение пор Å по их радиусам				индекс каталитической активности		индекс каталитической активности					
6	65	вода	0,594	62,3	302	0,655	до-10	20,6	11,3	15,3	28,4	9,0	5,0	2,1	8,3	30,0	22,3	9,95
8	55	"	0,715	51,0	361	0,433	10-20	37,9	29,8	18,5	6,7	2,1	1,1	0,9	3,0	34,0	27,2	9,45
27	40	"	0,845	48,8	427	0,402	20-30	54,0	32,3	6,7	2,2	1,0	0,7	0,2	2,9	37,5	28,0	8,80
10	45	0,2% раствор (NH ₄) ₂ SO ₄	0,827	53,8	376	0,457	30-40	40,4	29,5	22,5	3,3	1,9	—	2,4	—	35,4	25,5	9,40
12	55	вода	0,706	54,5	—	0,510	40-50	—	—	—	—	—	—	—	36,4	—	—	—

№ образца 147385
ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ
БИБЛИОТЕКА

С целью определения оптимальной структуры алюмосиликатного катализатора для крекирования дистиллятного высоко-молекулярного сырья была проведена серия опытов крекинга фракции, выкипающей в пределах 350—500°C, из смеси бакинских парафинистых нефтей.

Опыты крекинга данного сырья были проведены на катализаторах 6, 7, 8, значительно отличающихся по своей пористой структуре.

Эффективность исследуемых катализаторов оценивалась общей глубиной разложения сырья, выходом газа, кокса, автобензина, дистиллята дизельного топлива и суммарным выходом светлых продуктов крекинга, а также качествами этих продуктов. В табл. 4 приведены показатели процесса крекинга указанного сырья на опытных образцах микросферического катализатора.

Из данных табл. 4 следует, что при использовании широкопористого катализатора 7 уменьшение скорости подачи сырья сопровождается увеличением общей глубины разложения от 65,0 до 70,9% за счет увеличения газообразования; параллельно увеличивается выход автобензина и уменьшается выход дистиллята дизельного топлива. Таким образом, суммарный выход светлых продуктов крекинга практически не изменяется.

В случае применения среднепористого катализатора 6 общая глубина разложения при уменьшении скорости подачи сырья возрастает уже в большей степени — от 70,0 до 84,8% за счет резкого усиления газо-и коксообразования. Выход автобензина при этом увеличивается от 24,6 до 28,6%, а выход дистиллята дизельного топлива снижается всего на 2%.

На тонкопористом катализаторе глубина разложения при малой скорости подачи сырья 0,7 достигает 90% от сырья, при этом выход бензина значительно меньше, чем при скорости 1,0 и 1,5. Следовательно, значительная часть сырья $\approx 37,0\%$ разлагается на газ и кокс.

Сопоставление результатов крекинга над катализаторами 7 и 6 при скорости подачи сырья 0,7 показывает, что применение катализатора с большим содержанием тонких пор (6) способствует увеличению глубины разложения, при этом возрастание глубины разложения в случае применения катализатора 6 происходит за счет рез-

Таблица 4
Показатели крекинга фр. 350—500°C из смеси Бакинских парафинистых нефтей над образцами алюмосиликатного микросферического катализатора при температуре 450°C

№ катализатора	Весовая скорость подачи сырья, вес/вес к-ра в час	Баланс крекинга, вес. % на сырье				Выход суммы светлых продуктов крекинга, вес. %	Глубина разложения, вес. % на сырье	Удельная активность, отнесенная к 1 м ²		Качества автобензина		Качества дистиллята дизельного топлива		
		газ	кокс	автобензин	дистиллят дизельного топлива			% разлож.	% светлых	Мартенсу	об. % сульфидируемость	нодное число, по Марпенсу	об. % сульфидируемость	нодное число, по Марпенсу
7	0,7	13,2	2,5	25,1	25,1	50,2	70,9	23,0	16,6	135,0	40,0	46,0	60,0	23,0
7	1,0	9,7	2,6	23,9	26,8	48,3	68,1	22,5	16,0	130,0	43,0	47,0	42,0	30,0
7	1,5	7,4	2,8	19,9	29,9	49,8	65,0	21,5	16,5	131,0	47,0	45,0	44,0	31,0
6	0,7	17,0	9,8	28,6	25,2	53,8	84,8	23,4	14,9	39,0	43,0	28,0	64,0	20,0
6	1,0	13,7	5,7	26,6	27,1	53,7	78,7	22,4	14,8	62,0	41,0	29,0	66,0	20,0
6	1,5	10,8	2,6	24,6	27,0	51,6	70,0	19,4	14,3	69,0	40,0	30,0	64,0	21,0
8	0,7	26,8	10,0	21,9	26,3	48,2	90,0	21,0	11,3	43,0	42,0	12,0	74,0	17,0
8	1,0	21,6	7,0	28,1	23,2	51,3	84,0	19,7	12,0	56,0	40,0	13,0	74,0	15,0
8	1,5	18,5	4,9	28,1	23,6	51,7	80,0	19,2	12,5	57,0	36,0	15,0	72,0	17,0

кого увеличения выхода газа и кокса и некоторого увеличения выхода автобензина.

При применении более тонкопористого катализатора 8 в том же режиме глубина разложения возрастает за счет усиления газо-и коксообразования, выход бензина при этом понижается.

При увеличении скорости подачи сырья до 1,0 применение тонкопористого катализатора, с точки зрения получения автобензина, становится более целесообразным, так как выход автобензина на катализаторе 8 больше, чем в случае применения катализаторов 6 и 7. На катализаторе 6 такого же выхода автобензина можно достигнуть только при уменьшении скорости подачи сырья до 0,7; на широкопористом катализаторе 7 такой выход автобензина в исследованном интервале скоростей достигнут не был.

Дальнейшее увеличение весовой скорости подачи сырья до 1,5 над всеми катализаторами приводит к значительному уменьшению глубины разложения за счет резкого снижения газа и коксообразования. При этом выход автобензина на катализаторе 8 остается на уровне 28,1%, тогда как на катализаторах 6 и 7 уменьшается соответственно до 24,6 и 19,9%.

Максимальный выход дистиллята дизельного топлива 29,9% получается на широкопористом катализаторе 7 при скорости подачи сырья, равной 1,5; уменьшение весовой скорости подачи сырья сопровождается уменьшением выхода дистиллята дизельного топлива. Применение более тонкопористых катализаторов 6 и 8 приводит к некоторому уменьшению выхода дистиллята дизельного топлива (23,0 и 27%, вместо 29,0 на катализаторе 7). Изменение скорости подачи сырья в меньшей мере влияет на выходы дистиллята дизельного топлива, чем на выходы автобензина.

Для характеристики удельной активности исследуемых катализаторов общая глубина разложения сырья и суммарный выход светлых продуктов крекинга были отнесены к 1 м² удельной поверхности катализатора.

Приведенные в табл. 4 данные показывают, что удельная активность широкопористого катализатора 7 как по степени разложения, так и по сумме выхода светлых продуктов крекинга выше, чем у более тонкопорис-

тых катализаторов 6 и 8. Это следует объяснить тем, что часть их поверхности, образованная тонкими порами, недоступна молекулам крекируемого сырья и, следовательно, не используется в процессе.

Сопоставление качеств продуктов крекинга, приведенных в табл. 4, показывает, что на тонкопористом катализаторе 8 получают бензины с наименьшим йодным числом. Однако получающиеся дизельные топлива имеют худшие качества, цетановый индекс изменяется при разных режимах от 12 до 15, тогда как на широкопористом катализаторе 7 цетановый индекс при скоростях подачи сырья 1,0 и 1,5 равен 30.

Оценка регенерируемости образцов микросферического катализатора с различной пористой структурой осуществлялась нами в аппарате для индексации катализаторов.

Полученные данные приведены в табл. 5.

Таблица 5

Регенерационная характеристика катализаторов с различной пористой структурой

№ катализатора	Насыпной вес, г/мл	Регенерационная характеристика, г/л-час		
		T=620°C 70 л/час	T=550°C 70 л/час	T=550°C 35 л/час
10	0,680	132	—	—
12	0,706	131	—	—
6	0,715	134	93	37
8	0,845	171	108	63

Сопоставление регенерационной характеристики исследованных катализаторов с различной пористой структурой показывает, что на катализаторах с одинаковой пористостью (6, 10 и 12) интенсивность выжигания кокса одного порядка.

Интенсивность выжигания кокса на тонкопористом катализаторе 8 при температуре 620°C значительно выше (на 30%), чем на катализаторе 6.

Результаты исследования зависимости показателей крекинга фракции 350—500°C из бакинской нефти от структурной характеристики алюмосиликатного микросферического катализатора показывают следующее.

При варианте переработки вакуумного дистиллята с получением максимального количества автобензина целесообразно применение катализатора 8 с тонкопористой структурой. Применение такого катализатора позволяет увеличить производительность установки по сырью, автобензину и газу примерно в два раза по сравнению с широкопористым катализатором.

При этом производительность по дизельному топливу увеличивается на 10%.

При работе установки по варианту максимальной выработки дизельного топлива целесообразно применение среднепористого катализатора 6, что позволит увеличить производительность установки по выходу дизельного топлива при значительно меньшей затрате сырья.

Далее изучалась зависимость эффекта каталитического крекинга различных групп углеводородов от пористой структуры алюмосиликатного микросферического катализатора. Выявлялась избирательность действия катализаторов разной пористой структуры в процессе крекинга различных классов углеводородов. Была осуществлена серия опытов крекирования нефтяных фракций различного углеводородного состава над синтезированными образцами микросферического катализатора.

Для проведения этой работы из трех типичных бакинских нефтей были выделены фракции, выкипающие в пределах 225—350°C. Полученные фракции были обработаны сернистым газом до практически полного удаления ароматических углеводородов.

Таким образом, были получены три фракции, представляющие собой смесь парафинистых и нафтеновых углеводородов в различных соотношениях. Для выявления влияния ароматических углеводородов, содержащихся в сырье, на эффект каталитического крекинга на исследуемых катализаторах фракция одной из нефтей в исходном виде до деароматизации (сырье 4) также подвергалась крекингу.

Характеристика исследуемых типов сырья для крекинга приведена в табл. 6.

Крекинг всех четырех типов сырья осуществлялся при весовой скорости подачи сырья 1,0, температуре 450°C и продолжительности цикла 30 минут на широкопористом катализаторе 7 и среднепористом 27.

Таблица 6

Характеристика сырья крекинга

Константы	Сырье			
	1	2	3	4
Удельный вес D_4^{20}	0,8254	0,8374	0,8572	0,8879
Уд. рефракция n_D^{20}	1,4555	1,4640	1,4670	1,4890
Углевод. состав, вес. %				
Ароматических	0	0	0	35,9
Нафтеновых	27,0	75,0	82,2	48,7
Парафиновых	73,0	25,0	17,8	15,4

Сырье 2 подвергалось также крекингу на тонкопористом катализаторе 8.

Для оценки избирательности исследуемых катализаторов в процессе крекирования сырья различного углеводородного состава вычислялся условный параметр Y , предложенный профессором В. С. Гутыря, характеризующий соотношение выходов нежелательных и желательных компонентов в весовых процентах на крекируемое сырье по следующей формуле:

$$Y = \frac{H_2 + CH_4 + C}{C_4H_{10} + C_4H_8 + (C_5 - 205^\circ C)}$$

где: H_2 — выход водорода в вес % на сырье;
 CH_4 — " метана "
 C — " кокса "
 C_4H_{10} — " бутанов и изобутана "
 C_4H_8 — " бутиленов "
 $(C_5 - 205^\circ C)$ — " автобензина включая C_5 и выше "

В ы в о д ы

В итоге проведенной работы исследованы зависимости каталитических свойств (индекс активности, стабильности и регенерируемости) алюмосиликатных шарикового и микросферического катализаторов от условий формирования их пористой структуры, а также зависимости технологических показателей процесса крекинга различного дистиллятного сырья от характера пористости применяемых катализаторов. На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы.

1. При повышении температуры в стадии синерезиса от 45 до 65°C структурная характеристика катализатора изменяется в значительной степени; удельный объем пор возрастает от 0,420 до 0,582 см³/г, а удельная поверхность катализаторов уменьшается от 259 до 216 м²/г (по адсорбции КОН) вследствие того, что увеличение удельного объема пор происходит за счет образования большого количества крупных пор (радиусом 20—40Å) от 12,6 до 59,0%.

2. Отмеченное изменение структурной характеристики сопровождается изменением каталитических свойств алюмосиликатного катализатора. Так, у шарикового катализатора:

- а) индекс активности снижается от 41,8 до 36,0;
- б) индекс стабильности снижается от 28,9 до 25,6;
- в) механическая прочность катализатора ухудшается.

3. При крекировании фракции 350—500°C из бакинской парафинистой нефти максимальный выход автобензина получается над шариковым катализатором, обладающим тонкопористой структурой с индексом каталитической активности 41,8%. Максимальный выход дизельного топлива получается при использовании среднепористого катализатора 2 с насыпным весом 0,65, обеспечивающего более высокие моторные качества топлива; цетановый индекс 40, вместо 34 на тонкопористом катализаторе. С учетом лучшей регенерируемости для переработки тяжелого дистиллятного сырья из смеси бакинских парафинистых нефтей следует рекомендовать шариковый катализатор 2 с насыпным весом около 0,65 и индексом активности около 37,4.

4. Повышение температуры синерезиса от 40 до 65°C при приготовлении микросферического алюмосиликатного катализатора приводит к понижению насыпного веса, увеличению удельного объема пор от 0,402 до 0,650 мл/г и уменьшению удельной поверхности от 427 до 302 м²/г по БЭТ. При этом увеличение удельного объема пор происходит за счет увеличения содержания крупных пор (радиусом более 20Å) от 15,7 до 68,0% и соответствующего уменьшения содержания тонких пор, вследствие чего уменьшается удельная поверхность катализатора.

5. Изменение характера пористости микросферического катализатора при повышении температуры синерезиса от 40 до 65°C приводит к соответствующему уменьшению индекса активности от 37,5 до 30,0 и индекса стабильности от 28,0 до 22,3.

При крекинге фракции 350—500°C из бакинской парафинистой нефти максимальный выход автобензина получается над микросферическим алюмосиликатным катализатором 8 с тонкопористой структурой. Кроме этого, получается 18,5—26,8% газа, который является сырьем нефтехимического синтеза.

Максимальный выход дизельного топлива получается при крекинге того же сырья над среднепористым катализатором 27.

6. Для крекинга парафинистого сырья желательно применение среднепористого катализатора 27. Применение этого катализатора позволяет получить большие выходы автобензина и бутан-бутиленовой фракции, чем в случае применения широкопористого катализатора 7.

Качества продуктов крекинга получаются над обоими катализаторами практически одинаковые.

7. Оптимальные показатели крекинга нефтяного сырья (сырье 2 и 3) — максимальные выходы автобензина и бутан-бутиленовой фракции получаются также на среднепористом катализаторе 27; применение как более широкопористого катализатора 7, так и более тонкопористого (8) приводит к снижению выхода автобензина на 10—15% и выхода бутан-бутиленовой фракции на 30—40% соответственно. Применение широкопористого катализатора 7 для крекирования нефтяного сырья может быть рекомендовано лишь для получения дизель-

ного топлива более высокого качества; цетановый индекс 43,9 вместо 39,5—39,8 получается в случае крекирования над более тонкопористыми катализаторами 27 и 8.

8. Для крекирования сырья, содержащего в значительном количестве ароматические углеводороды, целесообразно применение широкопористого катализатора 7, обеспечивающего больший выход автобензина, а также лучшее качество дизельного топлива.

9. Проведение исследования зависимости эффекта каталитического крекинга различных групп углеводородов от пористой структуры алюмосиликатного микросферического катализатора и обсуждение связи между каталитической активностью и характером пористой структуры позволяет еще раз констатировать, что выход продуктов реакции крекинга в основном зависит от характера пористой структуры катализатора.

Исходя из вышеизложенного заключаем, что на основе выведенных в результате проведенного исследования закономерностей для крекирования данного сырья с учетом характера целевых продуктов, можно рекомендовать тип алюмосиликатного катализатора с определенной структурной характеристикой, обеспечивающего оптимальные показатели процесса крекирования данного сырья, а также выбрать условия формирования алюмосиликатного катализатора желаемой структуры.

Результаты проведенных исследований доложены и обсуждены в лаборатории химии и технологии катализаторов АзНИИ НП им. В. В. Куйбышева и на Новобакинском нефтеперерабатывающем заводе.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих изданиях:

1. Сб. трудов АзНИИ НП, 1958, вып. 3.
2. Сб. трудов ИНХП, АН. Азерб. ССР, 1959, вып. 4.