

## ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА NaY В УСЛОВИЯХ ТРАНС- АЛКИЛИРОВАНИЯ-ГИДРОКРЕКИНГА

Р.М.Мустафаева

ОАО «Научно-производственный центр Олефин», г. Баку

*В настоящем сообщении приводятся результаты исследований активности модифицированных катализаторов на основе цеолита типа NaY в условиях трансалкилирования-гидрокрекинга концентратов ароматических углеводородов C<sub>7</sub> и C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> с получением бензола и ксилолов. Более стабильным оказался катализатор ЦА-СаУ, который был испытан в условиях трансалкилирования-гидрокрекинга в течение 80 часов.*

Особую актуальность при переработке жидких продуктов пиролиза приобретает разработка процессов, позволяющих получать высокие выходы бензола, ксилолов и других ароматических углеводородов, исключая потери части компонентов сырья и снижающих расход водорода. Использование процессов переалкилирования ароматических углеводородов C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> является более рациональным способом переработки пироконденсата.

По результатам проведенных исследований была разработана каталитическая система на основе цеолита морденита с активными компонентами Мо и Си, эффективно сочетающая переалкилирование ароматических углеводородов C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> с гидро-

крекингом неароматических компонентов сырья [1,2].

С целью подбора и разработки более эффективного катализатора процесса переалкилирования ароматических концентратов C<sub>7</sub> и C<sub>9</sub> проводились сопоставительные испытания ряда цеолитсодержащих катализаторов, синтезированных на основе NaY.

При проведении сопоставительных испытаний на лабораторной установке более высокую активность по сравнению с АШНЦ-3 и ЦЕОКАР-2 как по трансалкилированию, так и по гидрокрекингу проявили опытно-промышленный и лабораторные образцы катализаторов А-45 и ЦА-СаУ (табл.1).

**Таб. 1.** Сопоставление активности различных цеолитных и цеолитсодержащих катализаторов в условиях трансалкилирования-гидрокрекинга. Сырье – модельная смесь, содержащая толуол - 60, н-гептан – 11.9, н-нонан – 6.0, мезитилен – 22.1% мас. (T=550°C, P=атм., V=2 час<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>:сырье=5:1 мольн.)

| Катализатор       | Время от начала опыта, час | Содержание катализата, % мас. |        |        |           | В том числе аромат., % мас. |                 |                  | Содержание кокса на катализаторе, % мас. |
|-------------------|----------------------------|-------------------------------|--------|--------|-----------|-----------------------------|-----------------|------------------|--|
|                   |                            | Неаромат. у/в                 | бензол | толуол | мезитилен | ΣC <sub>8</sub>             | ΣC <sub>9</sub> | ΣC <sub>10</sub> |  |
| А-45 <sup>x</sup> | 0.5                        | 8.7                           | 8.9    | 46.8   | 3.4       | 29.4                        | 6.2             | 0.4              | -  |
|                   | 1.5                        | 14.4                          | 3.7    | 55.2   | 7.5       | 12.7                        | 13.4            | 0.3              | -  |
|                   | 2.5                        | 19.6                          | 2.9    | 55.3   | 11.6      | 6.1                         | 15.8            | 0.1              | 13                                       |
| ZSM (импорт.)     | 0.5                        | 6.4                           | 2.1    | 54.0   | 19.2      | 3.4                         | 24.0            | 0.1              | 4.0                                      |
|                   | 1.5                        | 6.1                           | 2.1    | 63.2   | 21.2      | 3.4                         | 25.0            | 0.1              |  |
|                   | 2.5                        | 5.9                           | 2.0    | 63.2   | 21.9      | 3.3                         | 25.4            | 0.0              |  |
| ЦЕОКАР-2          | 0.5                        | 16.5                          | 3.1    | 54.8   | 8.1       | 9.7                         | 15.4            | 0.3              | 3.0                                      |
|                   | 1.5                        | 14.0                          | 1.0    | 53.4   | 12.0      | 4.6                         | 17.6            | 0.1              |  |
|                   | 2.5                        | 17.1                          | 1.0    | 59.8   | 12.9      | 4.2                         | 17.8            | 0.1              |  |
| АШНЦ-3            | 0.5                        | 16.7                          | 4.3    | 55.5   | 7.1       | 8.3                         | 14.6            | 0.4              | 3.0                                      |
|                   | 1.5                        | 17.9                          | 1.0    | 58.9   | 12.7      | 4.1                         | 18.9            | 0.1              |  |
|                   | 2.5                        | 15.0                          | 0.8    | 60.1   | 15.5      | 2.8                         | 21.0            | 0.1              |  |
| Ц-54              | 0.5                        | 18.3                          | 1.0    | 52.9   | 10.2      | 8.6                         | 18.9            | 0.3              |  |

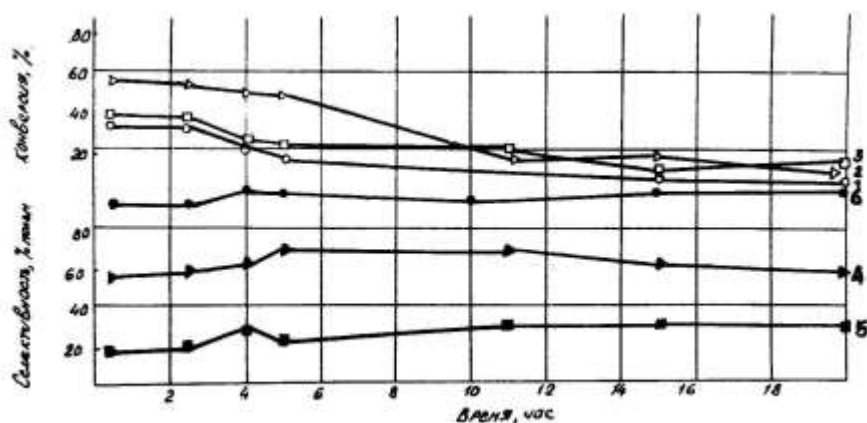
|        |     |      |     |      |      |      |      |     |      |
|--------|-----|------|-----|------|------|------|------|-----|------|
|        | 1.5 | 14.0 | 1.0 | 62.2 | 14.1 | 3.8  | 18.8 | 0.1 | 5.0  |
|        | 2.5 | 14.2 | 0.6 | 66.3 | 13.2 | 0.1  | 18.4 | 0.1 |      |
| ЦА-СаУ | 0.5 | 9.5  | 2.9 | 61.2 | 2.3  | 17.4 | 8.5  | 0.4 |      |
|        | 2.5 | 10.2 | 1.4 | 67.2 | 5.7  | 8.7  | 12.1 | 0.3 | 10.0 |

<sup>x</sup> - катализатор разработан в ИОХ АН РФ

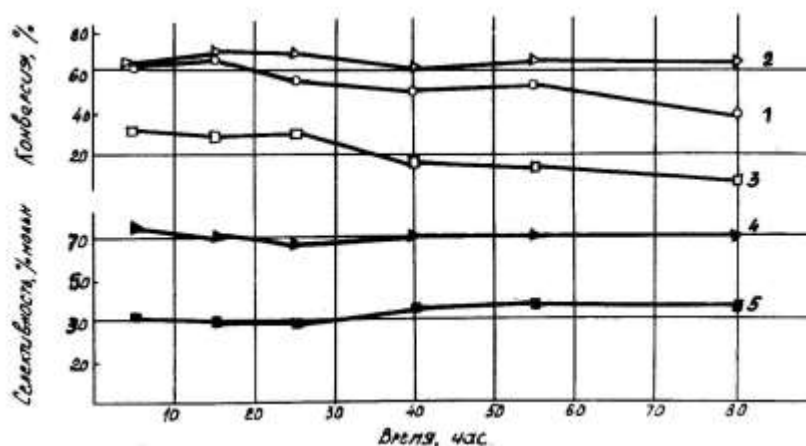
Однако результаты более длительных испытаний катализаторов оказались неудовлетворительными. Так, катализатор А-45, показав высокую начальную активность уже за первые 5 часов, резко снизил активность. За период 20 часов работы содержание ксилолов в катализате снизилось с 30,6 до ~7% масс., а гидрокрекирующая активность упала практически до нуля (рис.).

По сравнению с А-45 более стабильным оказался катализатор ЦА-СаУ, который был испытан в условиях трансалкилирования-гидрокрекинга в течение 80 часов (табл.2). В течение первых 40 часов катализатор показал удовлетворительные резуль-

таты как по трансалкилирующей, так и по гидрокрекирующей активности. Содержание ксилолов в катализате составляло 27-20% мас., а остаточное содержание неароматических компонентов сырья 5-10% мас. В последующие 40 часов работы наблюдается (рис.1) постепенное падение активности катализатора. Селективность образования ксилолов падает с 80 до 71% мольн., после чего остается стабильной в течение почти 50 часов. За этот период селективность образования бензола повышается с 40 до 54% мольн. по-видимому, за счет повышения деалкилирующих свойств катализатора.



а



б

Зависимость активности катализаторов А-45(а) и ЦА-СаУ(б) от длительности испытаний. Конверсия: 1 - неароматических углеводородов сырья; 2 - ароматических углеводородов  $C_9$ ; 3 - толуола. Селективность: 4 - образования ксилолов; 5 - обра-

---

зования бензола; б - сохранения ароматического кольца



Конверсия толуола уменьшается с 33% до 7% в то время как конверсия ароматических  $C_9$  остается на уровне 61-65%. Анализируя представленные данные, можно сказать, что с течением времени на цеолитсодержащем катализаторе ЦА-СаУ центры, ответственные за реакции трансалкилирования и диспропорционирования, дезактивируются, в то время как реакции деалкилирования и изомеризации по-прежнему протекают активно. Падение конверсии неароматических компонентов сырья свидетельствует о дезактивации сильных кислотных центров катализатора, ответственных за гидрокрекинг.

С целью повышения стабильной активности катализатора ЦА-СаУ и усиления его гидрокрекирующей способности была испытана серия образцов с одинаковой основой ЦА-СаУ ( $0,9CaY$   $SiO_2/Al_2O_3=4,7$ ), модифицированных различными катионами

переходных металлов. По результатам сопоставительных испытаний этих катализаторов в условиях исследуемого процесса (табл.3) можно отметить высокую начальную активность катализаторов, модифицированных железом, хромом, вольфрамом, кобальтом и молибденом, однако активность этих катализаторов нестабильна и за 2,5 часа резко падает. Конверсия неароматических углеводородов на уровне 30-40%, что не удовлетворяет требованиям, предъявляемым оптимальному бифункциональному катализатору.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Салаева З.Ч., Алигулиев Р.М., Мустафаева Р.М. // Химия и нефтехимия. 2000. № 3. С.8.
2. Салаева З.Ч., Алигулиев Р.М., Мустафаева Р.М. // Химия и нефтехимия. 2004. № 1. С.17.

### ***NaY SEOLİTİ ƏSASINDA MODİFİKASIYA OLUNMUŞ KATALİZATORLARIN TRANSALKİLLƏŞMƏ-HİDROKREKİNG ŞƏRAİTİNDƏ AKTİVLİYİNİN TƏDQIQI***

***R.M.Mustafayeva***

*İşdə NaY seoliti əsasında modifikasiya olunmuş katalizatorların  $C_7$  və  $C_9-C_{10}$  aromatik karbohidrogenlərinin konsentratlarından transalkilləşmə-hidrokreking şəraitində benzol və ksilolların alınmasında aktivliyi tədqiq olunub. Transalkilləşmə-hidrokreking şəraitində 80 saat müddətində ЦА-СаУ katalizatoru stabil olub.*

### **RESEARCH INTO ACTIVITY OF MODIFIED CATALYSTS ON THE BASIS OF ZEOLITE NaY IN TERMS OF TRANSALKYLATION-HYDROCRACKING**

***R.M.Mustafayeva***

*The present report provide results of researches into activity of modified catalysts on the basis of NaY type zeolite in terms of transalkylation-hydrocracking concentrates of aromatic hydrocarbons  $C_7-C_{10}$  with benzol and xylol production. More stable proved to be a ЦА-СаУ catalyst which have been tested in terms of transalkylation-hydrocracking within 80 hours.*