

7. Zhao X., Peters A.W., Weatherbee G.W. // Industrial and Engineering Chemistry Research. 1997. Vol. 36. № 11. P. 4535.
8. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. В 2 ч. Ч. 2. Деструктивные процессы. М.: КолосС, 2007. 334 с.
9. Caeiro G., Magnoux P., Lopes J.M., Ribeiro F.R. // Applied Catalysis A: General. 2005. Vol. 292. P. 189.
10. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Ч. 2. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов. М.: Химия, 1980. 328 с.
11. Corma A., Fornés V., Month J.B., Orchillés A.V. // Industrial and Engineering Chemistry Research. 1987. Vol. 26. № 5. P. 882.
12. Cerqueira H.S., Caeiro G., Costa L., Ribeiro F.R. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2008. Vol. 292. № 1—2. P. 1.
13. Глазов А.В., Генералов В.Н., Горденко В.И., Доронин В.П., Дубков И.В. // Российский химический журнал. 2007. Т. LI. № 4. С. 57.
14. Li Z., Wang G., Liu Y., Gao J., Xu Ch., Liang Y., Wang X. // Fuel Processing Technology. 2013. Vol. 115. P. 1.
15. Потапенко О.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П. // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 1. С. 60.
16. Potapenko O.V., Doronin V.P., Sorokina T.P., Talsi V.P., Likhobov V.A. // Applied Catalysis B: Environmental. 2012. Vol. 117—118. P. 177.

УДК 541.128; 542.973

СИСТЕМА КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ И ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ЕВРО

© 2014 г. Т.П. Киселёва¹,
О.М. Посохова¹,
М.И. Целютина¹,
И.Д. Резниченко¹,
Р.Р. Алиев²,
С.А. Скорникова³

¹ ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза»

² ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти», г. Москва

³ Иркутский государственный технический университет

Введение

Интеграция процессов глубокой гидроочистки и каталитической депарафинизации позволяет выпускать низкосазыстающее дизельное топливо, соответствующее современным экологическим и эксплуатационным требованиям.

Традиционно в качестве катализаторов гидроочистки используют алюмооксидные системы, содержащие в своем составе оксиды или сульфиды Co, Ni, Mo, W. В 2005 г. в ОАО «АЗКиОС» (ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза») осуществлен пуск промышленного производства катализатора гидрооблагораживания нефтяных фракций АГКД-400, разработанного совместно со специалистами ОАО «ВНИИ НП» (г. Москва).

Этот катализатор успешно применяется на многих нефтеперерабатывающих заводах. Катализаторы депарафинизации, отвечающие современным требованиям, отечественной промышленностью не выпускаются, поэтому исследования, связанные с разработкой таких катализаторов, являются актуальными.

С 2009 г. на Ангарском заводе катализаторов совместно со специалистами ОАО «ВНИИ НП» проводятся комплексные исследования по разработке катализатора депарафинизации нового поколения. Как правило, катализаторы процесса депарафинизации представляют собой композиции из цеолита, обеспечивающего селективный гидрокрекинг пара-

финовых углеводородов, активного компонента для гидрирования ненасыщенных продуктов крекинга и связующего материала, обеспечивающего прочностные характеристики [1].

В производстве катализатора депарафинизации основным этапом является синтез цеолитного компонента. Зарубежные фирмы в качестве такого компонента применяют высококремнеземный цеолит ZSM-5. Отечественным аналогом цеолитов данного структурного типа является цеолит ЦВМ. На его основе в промышленности выпускаются катализаторы селективного гидрокрекинга (марки СГК) для получения низкосажающих топлив и масел различного целевого назначения.

По существующей в настоящее время технологии цеолит ЦВМ получают гидротермальной кристаллизацией алюмосиликатного геля в течение 5 сут при температуре 130—140 °С и аутогенном давлении ($\approx 2\div 3$ кг/см²). Согласно [2], синтез цеолита ЦВМ в промышленных условиях приводит к формированию дефектных кристаллов, свойства которых изменяются в широких пределах. Для получения более однородного по форме и свойствам цеолита ЦВМ необходимо оптимизировать технологию его синтеза.

Известно, что введение промотора повышает активность катализатора, вследствие чего реакция протекает в области более низких температур. Авторами [3, 4] показана эффективность использования в качестве промоторов соединений индия, цинка, олова и лантана в количестве 0,2—1,0 мас.%. В работе [5] декатионированную форму цеолита обрабатывали раствором нитрата цинка (или солями индия или лантана).

Киселёва Т.П. – ведущий инженер-технолог группы отдела НИР центра исследований и контроля ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза». Тел.: (3955) 57-77-18. E-mail: KiselevaTP@anhk.rosneft.ru

Посохова О.М. – руководитель группы того же отдела того же завода. Тел. тот же. E-mail: PosokhovaOM@anhk.rosneft.ru

Целютина М.И. – зам. начальника центра исследований и контроля того же завода, начальник отдела НИР этого центра. Тел.: (3955) 57-81-28. E-mail: TselyutinaMI@anhk.rosneft.ru

Резниченко И.Д. – канд. техн. наук, генеральный директор ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза». Тел.: (3955) 57-53-26. E-mail: ReznichenkoID@anhk.rosneft.ru

Алиев Р.Р. – д-р техн. наук, проф., заведующий лабораторией катализаторов ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти». Тел.: (495) 361-26-80. E-mail: arr11@mail.ru

Скорникова С.А. – канд. хим. наук, доцент кафедры квантовой физики и нанотехнологий Физико-технического института Иркутского государственного технического университета. Тел.: (3952) 40-57-43. E-mail: zeolite@mail.ru

Цель данной работы заключалась в оптимизации условий синтеза цеолита ЦВМ, получении на его основе эффективного катализатора депарафинизации и проведении каталитических испытаний объединенной системы катализаторов гидроочистки и депарафинизации для получения дизельного топлива ЕВРО.

Экспериментальная часть

Цеолит синтезировали из реакционной системы следующего мольного состава: $50\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{Na}_2\text{O}$. Известно [6], что одним из эффективных методов изменения текстурных характеристик пористых материалов является их гидротермальная обработка в кислой или щелочной среде. Поэтому в технологию получения цеолита ввели стадию гидротермальной обработки силикагеля, которую проводили в щелочной среде при температуре 100 °С в течение 6, 12, 18 и 24 ч. В автоклав с активированным силикагелем вливали раствор алюмината натрия и воду и проводили процесс кристаллизации при температуре 170 °С в течение 48—72 ч. Полученный цеолит декатионировали путем двукратного ионного обмена с раствором нитрата аммония с последующей фильтрацией. Декатионированный цеолит промоторовали раствором соли Zn^{2+} или La^{3+} (1,3—3,0 % в пересчете на оксид).

Приготовление носителя осуществляли по замесной технологии путем смешения промотированного цеолита со связующим — оксидом алюминия. Соотношение цеолит : оксид алюминия составляло 1,3 : 1.

Носитель пропитывали раствором аммония молибденовокислого по влагоемкости при комнатной температуре. Полученный пропиткой катализатор подвергали термообработке при температуре 480 °С. Готовый катализатор имел форму гранул диаметром 3 мм и длиной 7 мм.

Текстурные характеристики полученных образцов силикагеля определяли методом низкотемпературной адсорбции азота при 77,4 К на приборе ASAP 2010M фирмы Micromeritics.

Фазовый состав образцов цеолитов и катализаторов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu Maxima XRD 7000. Съемку проводили с фокусировкой по Брэггу — Брентано с использованием медного анода и монохроматора на дифрагмированном пучке. Напряжение составляло 40 кВ, ток — 50 мА, обзорное сканирование вы-

полнялось в области 2θ от 5 до 60° . По данным РФА, образцы цеолитов имеют структуру ZSM-5 (дифракционные данные образцов согласуются с дифракционными данными картотеки [7]).

Морфологию цеолитов и силикагеля определяли на двухлучевом сканирующем (электронном и ионном) микроскопе фирмы JEOL JIB-Z4500 (Япония). Порошки наносили на проводящий скотч, образцы снимали при напряжении 30–40 кВ.

Коэффициент прочности определяли по методике СТО 04610600-008, основанной на измерении нагрузки при поочередном раздавливании гранул на приборе ППК-1 с шириной лезвия ножа 0,1 мм.

Каталитические испытания образцов проводили на пилотной установке проточного типа, вместимость реактора — 100 см^3 , фракция загружаемого катализатора 1,6–2,5 мм, сырьем служило дизельное топливо «Летнее». В качестве образца сравнения использовали катализатор селективного гидрокрекинга SGK-1, выпускаемый в ОАО «АЗКиОС». Активность образцов катализаторов оценивали по выходу дизельной фракции (в пересчете на пропущенное сырье) и низкотемпературным характеристикам выделенной фракции.

Результаты и их обсуждение

Чтобы получить для синтеза цеолита исходное сырье с заданной пористой структурой, нами была проведена предварительная гидротермальная обработка (ГТО) исходного силикагеля в щелочной среде. Данные по влиянию длительности гидротермальной обработки силикагеля на его текстурные характеристики представлены в табл. 1 и на рис. 1. Из них следует, что продолжительность гидротермальной обработки силикагеля оказывает влияние не только на величину его удельной площади поверхности, но и на параметры пористой структуры. Увеличение длительности обработки силикагеля от 6 до 18 ч приводит к уменьшению его удельной площади поверхности от 302 до $214 \text{ м}^2/\text{г}$ (см. табл. 1). После 6-часовой гидротермальной обработки в силикагеле преобладают поры радиусом 30–90 Å (для сравнения: в исходном силикагеле размер пор составляет от 20 до 45 Å). По мере увеличения длительности гидротермальной обработки от 6 до 24 ч силикагель становится более широкопористым (см. рис. 1).

Образцы силикагеля, гидротермально обработанные в течение 12, 18 и 24 ч, были использованы в синтезе цеолитов. Независимо от длительности их

Таблица 1

Влияние длительности гидротермальной обработки силикагеля на его текстурные характеристики

Длительность обработки, ч	Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний радиус пор, Å
0	302	0,71	47
6	313	0,89	57
12	274	0,92	67
18	214	0,85	79
24	231	0,87	75

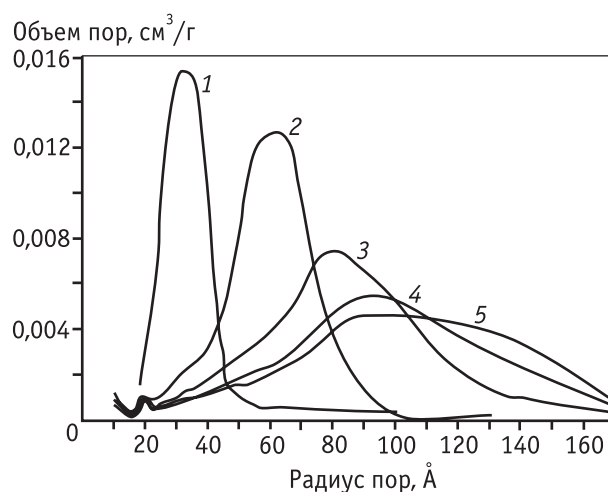


Рис. 1. Параметры пористой структуры силикагеля в зависимости от длительности гидротермальной обработки, ч: 1 – 0 (исходный); 2 – 6; 3 – 12; 4 – 18; 5 – 24

гидротермальной обработки хорошо окристаллизованный цеолит (степень кристалличности 96 %) получается уже в течение 48 ч. При кристаллизации необработанного силикагеля в этих же условиях синтеза получается менее окристаллизованный цеолит (степень кристалличности 70 %). Исходя из этого, нами сделан выбор оптимальной продолжительности гидротермальной обработки силикагеля — 12–18 ч. Увеличение времени гидротермальной обработки не сказывается на качестве получаемого цеолита, что подтверждается и данными электронной микроскопии. На электронно-микроскопическом снимке силикагеля (рис. 2) после 18-часовой гидротермальной обработки отчетливо видна развита система пор. При использовании данного силикагеля в качестве сырьевого источника кремния цеолит ЦВМ может быть получен за 48 ч, а с исполь-

зованием силикагеля без предварительной гидротермальной обработки — за 120 ч. Таким образом, предварительная гидротермальная обработка силикагеля позволяет значительно сократить длительность синтеза цеолита. Цеолит, синтезированный с использованием гидротермально обработанного силикагеля, имеет меньшие по размеру и достаточно равномерные кристаллиты (преобладают кристаллиты, имеющие размеры от $2 \times 1 \times 0,5 = 1 \text{ мкм}^3$ до $3 \times 2 \times 1 = 6 \text{ мкм}^3$) по сравнению с цеолитом, синтезированным с использованием необработанного силикагеля (преобладают кристаллиты, имеющие размеры от $3 \times 1,5 \times 1 = 4,5 \text{ мкм}^3$ до $4 \times 2 \times 2 = 16 \text{ мкм}^3$). Морфология образцов цеолита ЦВМ показана на рис. 3 и 4.

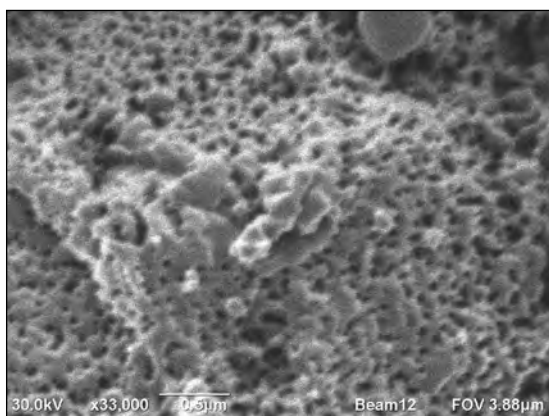


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок силикагеля после 18 ч гидротермальной обработки

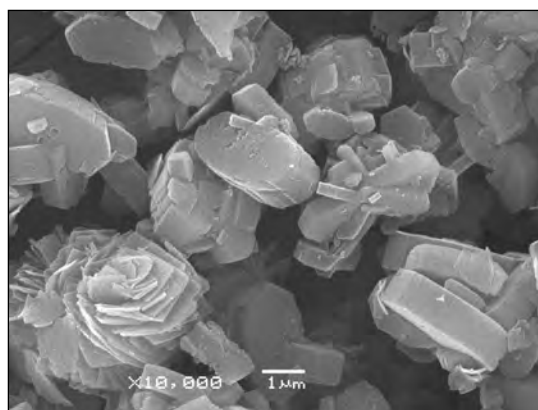


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок цеолита, синтезированного в течение 120 ч на основе силикагеля без гидротермальной обработки

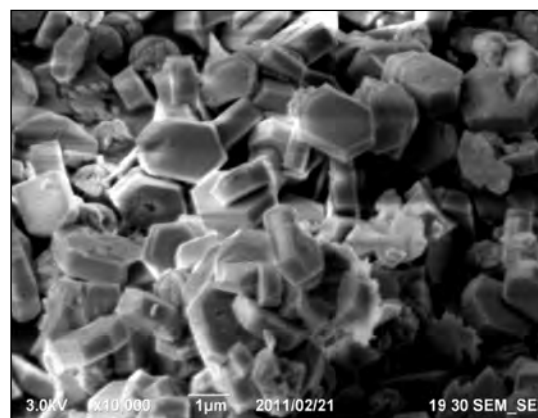


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок цеолита, синтезированного в течение 48 ч на основе силикагеля после 18 ч гидротермальной обработки

Таблица 2

Результаты испытаний активности катализаторов депарафинизации СГК-1 и ДЕП.
Сырье – гидроочищенная дизельная фракция*

Параметр	Катализатор СГК-1					Катализатор ДЕП				
Условия испытаний										
Температура, °С	330	340	350	350	360	330	340	350	350	360
Подача сырья, ч ⁻¹	1,0			2,0		1,0			2,0	
Давление, МПа	3,0									
H ₂ /сырье, н.об./об.	1000									
Характеристики дизельной фракции										
Температура застывания, °С	-27	-37	-45	-36	-44	-46	-52	-63	-40	-55
Предельная температура фильтруемости, °С	-20	-29	-38	-28	-36	-38	-42	-48	-32	-43
Выход (в пересчете на сырье), %	89,3	88,7	85,9	88,3	84,2	90,1	89,1	88,5	90,4	88,6

* Температура застывания – минус 14 °С, предельная температура фильтруемости – минус 8 °С, массовая доля серы – 330 ppm.

Таблица 3
Физико-химические показатели катализатора ДЕП

Показатель	Катализатор ДЕП
Массовая доля компонентов катализатора (в пересчете на прокаленный при 550 °С), %:	
оксид кремния	62,8–63,8
оксид алюминия	26,5–28,2
оксид молибдена	5,0–6,0
промотор (в пересчете на оксид)	1,3–3,0
Массовая доля вредных примесей (в пересчете на прокаленный при 550 °С), %:	
оксид натрия	0,02–0,05
Коэффициент прочности, кг/мм	1,3–1,5
Насыпная плотность, г/см ³	0,7–0,8

Катализатор депарафинизации (ДЕП), приготовленный на основе цеолита, полученного с использованием гидротермально обработанного силикагеля в соответствии с [8] и промотированного солью цинка (или лантана), отличается высокой активностью и селективностью в реакции гидродепарафинизации. В табл. 2 представлены данные каталитических испытаний катализатора серии ДЕП в сравнении с промышленным катализатором СГК-1. Физико-химические показатели катализатора ДЕП приведены в табл. 3.

Таблица 4
Показатели качества дизельного топлива ЕВРО (класс 3, вид II) по ГОСТ Р 52368–2005 (ЕН 590:2009)

Показатель	Норма	Фактическое значение
Предельная температура фильтруемости, °С	–38, не выше	–38
Температура помутнения, °С	–28, не выше	–34
Плотность при 15 °С, кг/м ³	800–840	839
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	1,40–4,00	3,20
Фракционный состав:		
до температуры 180 °С	10, не более	2
до температуры 340 °С	95, не более	95
Содержание серы, ppm	50,0, не более	35,0
Температура вспышки (закр. т.), °С	30, выше	62
Коррозия медной пластинки, ед.	Класс 1	Класс 1

Как видно из данных табл. 2, при использовании катализатора ДЕП сопоставимые с СГК-1 результаты получаются при более низкой температуре процесса (330 против 350 °С на СГК-1) и с более высоким

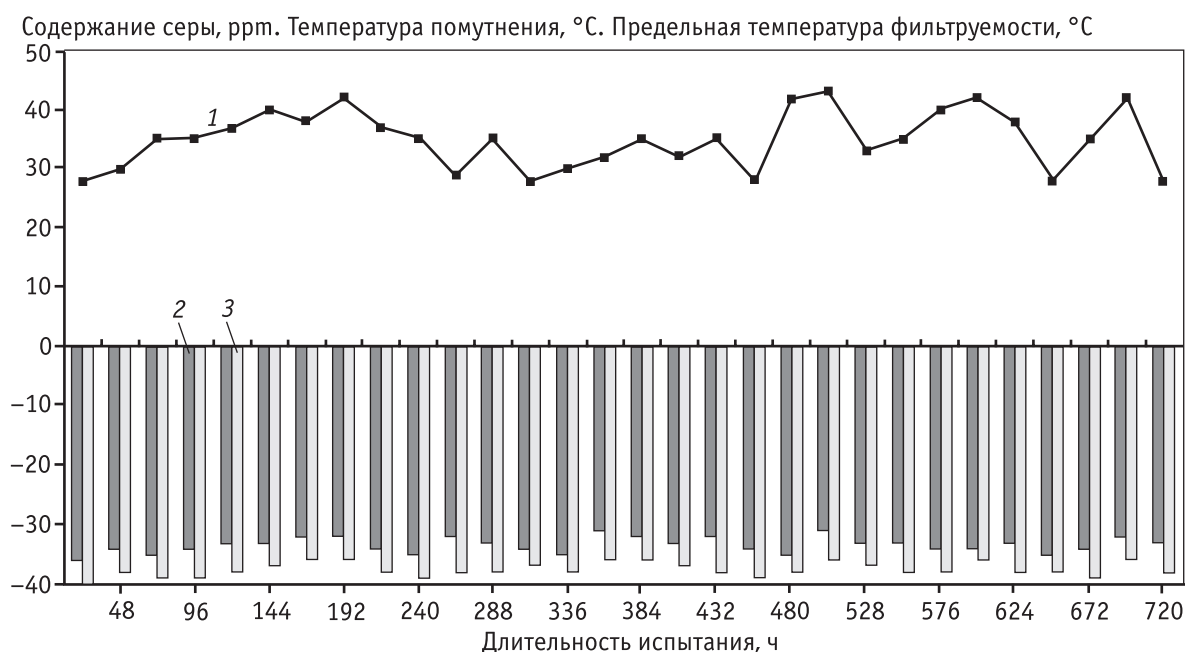


Рис. 5. Результаты испытаний системы катализаторов АГКД-400/ДЕП на стабильность: 1 – содержание серы; 2 – температура помутнения; 3 – предельная температура фильтруемости

выходом дизельной фракции — 90,1 против 85,9 %. Катализатор серии ДЕП обеспечивает получение целевой фракции с предельной температурой фильтруемости минус 38 °С при температуре процесса 330 °С и объемной скорости подачи сырья 1,0 ч⁻¹. При увеличении подачи сырья до 2,0 ч⁻¹ необходимо повысить температуру процесса до 355—360 °С. И в этих условиях выход целевого продукта с катализатором ДЕП также выше выхода целевого продукта, получаемого с использованием катализатора СГК-1.

Для получения дизельного топлива с улучшенными характеристиками мы использовали каталитическую систему с послойной загрузкой катализаторов гидроочистки (70 % АГКД-400 марок БК и БН) и депарафинизации (30 % ДЕП). Данные каталитических испытаний представлены в табл. 4 и на рис. 5.

Из экспериментальных данных следует, что при пропускании прямогонной дизельной фракции с предельной температурой фильтруемости минус 7 °С и содержанием серы 0,3 % через реактор с послойной загрузкой катализаторов при температуре 360—365 °С, давлении 3,0 МПа, объемной скорости подачи сырья на катализатор депарафинизации 2 ч⁻¹, соотношении Н₂ : сырье = 1000 н. дм³/дм³ получают дизельное топливо с предельной температурой фильтруемости минус 38 °С и содержанием серы 35 ppm. Продукт соответствует требованиям ГОСТ Р 52368—2005 (ЕН 590:2009) к дизельному топливу класса 3, вида II. В ходе проведения испытаний каталитическая система показала стабильные результаты на протяжении 720 ч непрерывной работы.

Заключение

1. Разработан новый катализатор ДЕП, который содержит в своем составе цеолит ЦВМ, полученный на основе гидротермально обработанного силикагеля и модифицированный солью цинка (или лантана). Использование такого цеолита в составе катализатора депарафинизации позволяет улучшить низкотемпературные свойства дизельного топлива.

2. Предложена каталитическая система для

получения дизельного топлива ЕВРО, соответствующего ГОСТ Р 52368—2005 (ЕН 590:2009), для холодного и арктического климата. В состав каталитической системы входят промышленные катализаторы гидроочистки серии АГКД-400 и новый катализатор депарафинизации ДЕП, разработанные ОАО «АЗКиОС» совместно с ОАО «ВНИИ НП».

3. Процесс получения низкосазывающего дизельного топлива с применением системы катализаторов АГКД-400/ДЕП может быть реализован на многих нефтеперерабатывающих предприятиях.

Литература

1. Коновальчиков О.Д., Поезд Д.Ф., Красильникова Л.А., Зеленцов Ю.Н., Порублев М.А., Бабинов А.Ф., Яскин В.П. Катализаторы и процессы гидродепарафинизации нефтяных фракций. Тематический обзор. ЦНИИТЭнефтехим, 1994.
2. Скорникова С.А., Латышева Л.Е., Ченец В.В., Дисс И.Ю., Эппель С.А. // Кинетика и катализ. 1992. Т. 33. № 1. С. 245—249.
3. Pat. RU 2500473C2. Catalyst of hydroisomerisation, method of its obtaining, method of liquid petroleum product deparaфинisation and method of obtaining basic lubricating oil / KhAJaSAKA Kadzuaki (JP), OKADZAKI Motoja (JP), JOKOI Majumi (JP). 2009.
4. Pat. RU 2465959C2. Hydroisomerisation catalyst, method of producing said catalyst, method for dewaxing hydrocarbon oil and method of producing lubricant base oil / KhAJaSAKA Kadzuaki (JP). 2009.
5. Пат. 2362797 РФ. Способ получения деароматизированного дизельного топлива с ультранизким содержанием серы / А.Н. Логинова, М.В. Китова, В.В. Фадеев, С.В. Лысенко, А.В. Иванов. 2008.
6. Лобза Г.В., Афонина Г.Г., Коломейчук В.Н., Скорникова С.А., Латышева Л.Е. // Журнал физической химии. 1989. Т. 63. № 1. С. 239—241.
7. PDF / Powder Diffraction File. Hanawaet Search Manual. Inorganic Phases. Sets 1—42. 1992.
8. Пат. 2457179 РФ. Способ приготовления высококремнеземного цеолита / И.Д. Резниченко, М.И. Целютина, О.М. Посохова, Р.Р. Алиев, С.А. Скорникова, А.Ф. Гизетдинова, Т.П. Киселёва. 2010.