

УДК 665.64.097.3

## РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА С КОНТРОЛИРУЕМЫМ СОДЕРЖАНИЕМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2014 г. **В.П. Доронин**<sup>1</sup>,  
**Т.П. Сорокина**<sup>1</sup>, **П.В. Липин**<sup>1</sup>,  
**О.В. Потапенко**<sup>1</sup>,  
**Н.В. Короткова**<sup>2</sup>,  
**В.И. Горденко**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск

<sup>2</sup> ОАО «Газпромнефть—Омский НПЗ»

### Введение

За более чем 50-летнюю историю применения цеолитсодержащих катализаторов в процессе крекинга практически не найдено более устойчивых и активных в крекинге систем, чем цеолиты типа Y, модифицированные так называемыми «легкими» редкоземельными элементами (La, Ce, Nd, Pr). В мире производится около 70 марок катализаторов крекинга, содержание оксидов PЗЭ в них составляет от 0 до 3,5 мас.%. Современные катализаторы крекинга содержат в своем составе 20—35 мас.% основного активного компонента — цеолита, равномерно распределенного в матрице. При среднем содержании цеолита 28 мас.% в катализаторах крекинга содержание оксидов PЗЭ в них составляет от 0 до 12,5 мас.%. Редкоземельные элементы в составе цеолита НРЗЭУ выполняют несколько функций [1]: обеспечивают повышенную активность как свежего, так и равновесного катализаторов за счет образования кислотных центров Бренстеда в структуре цеолита; способствуют термостабильности цеолитных кристаллитов при эксплуатации катализатора и тем самым сохранению высокой активности равновесного катализатора; увеличивают скорость протекания реакций переноса водорода и, следовательно, снижают октановые характеристики бензина крекинга за счет насыщения олефинов бензинового ряда.

Известно [2], что наиболее легко обменивается до 75 % катионов натрия, расположенных в больших полостях структурной единицы цеолита Y. Катионы натрия, находящиеся в малых полостях, при ионных обменах на катионы PЗЭ и аммония в обычных условиях удаляются трудно. Их миграция в большие полости

происходит при прокалке или в среде водяного пара при высоких температурах (термопаровая ультрастабилизация). При этом за счет обмена между малыми и большими полостями цеолита до 75 % оставшихся катионов натрия становятся доступными для последующего ионного обмена на катионы аммония или PЗЭ. Содержанию катионов натрия в малых полостях соответствует 6,0—6,5 мас.% оксидов PЗЭ в цеолите. При приготовлении катализатора количество ионных обменов, их очередность и эквивалентные соотношения PЗЭ и NH<sub>4</sub> к оксиду натрия цеолита при ионных обменах определяются требованиями к его катионному составу. Регулируя соотношение между катионными и декатионированными центрами, можно получать катализаторы с различной активностью и селективностью превращения сырья в основные продукты крекинга.

В катализаторах крекинга серии ЛЮКС и бицеолитных марок А и Б, разработанных ИППУ СО РАН совместно с ОАО «Газпромнефть—Омский НПЗ», содержание оксидов PЗЭ в цеолите составляет 10—11 мас.% [3, 4]. Такое содержание PЗЭ обеспечивает высокую активность катализатора, но затрудняет получение высоких октановых характеристик бензиновой фракции крекинга по указанной выше причине [5, 6].

Целью настоящей работы является исследование влияния содержания PЗЭ в цеолите типа Y на свойства получаемых катализаторов крекинга в превращении вакуумного газойля, разработка и внедрение на основе полученных исследований новой технологии производства бицеолитных катализаторов крекин-

га на катализаторном производстве ОАО «Газпром-нефть—ОНПЗ».

## Экспериментальная часть

Для исследований в качестве исходного цеолита был взят промышленный цеолит Y в Na-форме (производство ОАО «Газпромнефть—ОНПЗ»). Приготовление образцов с различным содержанием РЗЭ включало следующие стадии:

— первый ионный обмен — катионов натрия на катионы аммония при соотношении 1 г-экв.  $\text{NH}_4$  на г-экв.  $\text{Na}_2\text{O}$ ;

— второй ионный обмен — катионов натрия на катионы РЗЭ из расчета внесения в цеолит суммарного количества оксидов РЗЭ от 0,05 до 11,5 мас.%;

— ультрастабилизация цеолитов в реакторе с неподвижным слоем образца в токе воздуха, содержащего около 20 об.% водяного пара, в диапазоне температур 550—620 °С в течение 3 ч;

— заключительный ионный обмен на катионы аммония.

Синтезированные катализаторы крекинга содержали 18—20 мас.% цеолита HP3ЭУ, 2 мас.% цеолита HZSM-5 и матрицу, состоящую из бентонитовой глины (18 мас.%), аморфного алюмосиликата (38 мас.%) и гидроксида алюминия [6, 8]. Аморфный алюмосиликат обеспечивает термостабильность цеолита Y и осуществляет первичный крекинг тяжелых углеводородов сырья. Переосажденный гидроксид алюминия (оксид алюминия) уменьшает степень деалюминирования обоих цеолитных компонентов в процессе эксплуатации и осуществляет первичный крекинг тяжелых углеводородов. Активированная бентонитовая глина (монтмориллонит) обеспечивает термостабильность цеолитов и придает катализатору прочность, формирует требуемую насыпную плотность и оптимальную пористую структуру.

Содержание РЗЭ (La, Ce, Nd, Pr) в цеолите измеряли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре 710ES (Varian) после перевода образца в раствор в смеси минеральных кислот. В этом же растворе определяли остаточное содержание натрия в цеолите по атомным спектрам испускания (в режиме эмиссии) на атомно-абсорбционном спектрометре AA-6300 (Shimadzu).

Фазовый состав катализаторов, определение параметров кристаллической структуры цеолита при варьировании условий его ультрастабилизации выполня-

ли на порошковом дифрактометре D8 Advance, Bruker. Условия проведения измерений: длина волны характеристического рентгеновского излучения  $\text{CuK}_\alpha$   $\lambda = 0,154$  нм ( $U = 30\div 40$  кВ,  $I = 35\div 45$  мА), интервал углов  $2\theta$  составлял 2—100°, минимальный шаг сканирования 0,02°, время накопления в каждой точке скана 10—20 с.

Термостабильность цеолитов исследовали методом дериватографии по температуре экзотермического пика на ДТА-кривой, соответствующей переходу цеолита из кристаллического состояния в аморфное. Исследования выполняли при нагревании образцов цеолитов и катализаторов на воздухе до 1100 °С со скоростью 10 °С/мин на дифференциально-термическом анализаторе DTG-60H (Shimadzu).

Крекинг гидроочищенного вакуумного газойля проводили на лабораторной установке проточного типа МАК-2М с неподвижным слоем катализатора в количестве 5 г при температуре 527 °С и массовой скорости подачи сырья — 30 ч<sup>-1</sup> (ASTM D 3907). Сырье дозировали в течение 30 с. Реакторную систему продували азотом с расходом 30 мл/мин. Катализаторы предварительно обрабатывали при температуре 788 °С в течение 5 ч в среде 100 % водяного пара в соответствии с ASTM D 4463-06.

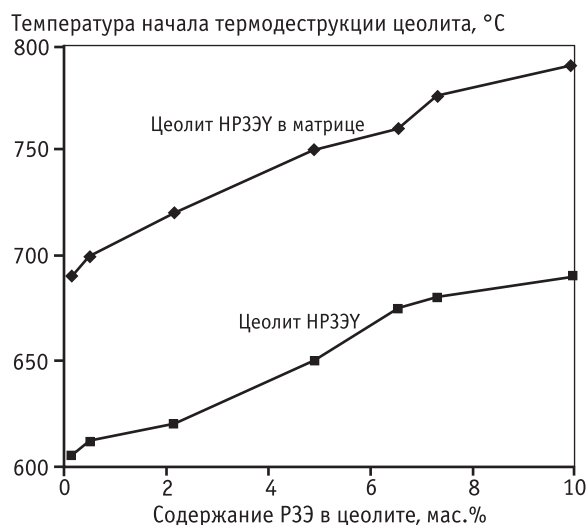
Состав газообразных продуктов крекинга ( $\text{C}_1$ — $\text{C}_4$ ), а также содержание продувочного газа ( $\text{N}_2$ ) определяли хроматографически на приборе «Кристалл 5000.1», оборудованном капиллярной колонкой HP-PLOT  $\text{Al}_2\text{O}_3$  «S» (50 м × 0,537 мм × 15,00 мкм, неподвижная фаза HP-Al/S), стальной насадочной колонкой (3 м × 3 мм, адсорбент NaX фракции 45/60), пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности.

Количественный анализ жидких продуктов крекинга проводили в соответствии с методикой ASTM D 2887 (метод имитированной дистилляции) на хроматографе GC-2010 Shimadzu с капиллярной колонкой Rtx-2887 (10 м × 0,53 мм × 2,65 мкм, неподвижная фаза — диметилполисилоксан) и пламенно-ионизационным детектором. К бензиновой фракции относили жидкие углеводороды с температурой кипения от 35 до 215 °С.

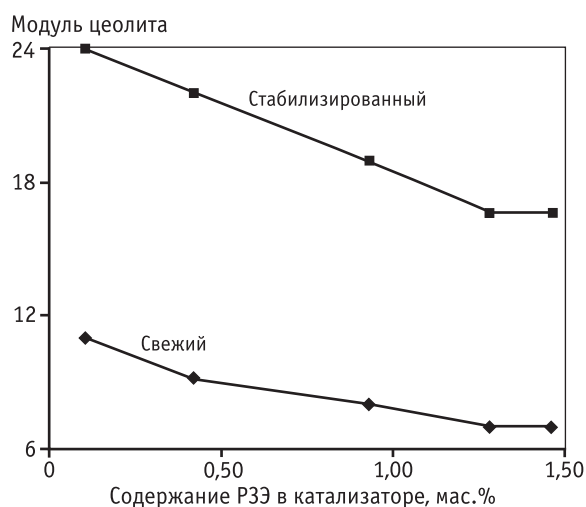
## Результаты и их обсуждение

### Влияние содержания РЗЭ в цеолите на его термостабильность

Термостабильные свойства цеолита HP3ЭУ при разном содержании РЗЭ исследованы методом дериватографии, позволяющим оценить температуру начала деструкции (аморфизации) цеолита при подъеме тем-



**Рис. 1.** Зависимость температуры начала деструкции цеолита HP3ЭУ (отдельно взятого и в составе матрицы катализатора) от содержания P3Э в цеолите



**Рис. 2.** Зависимость решеточного модуля цеолита в образцах катализатора крекинга (свежем и стабилизированном) от содержания P3Э в катализаторе

пературы образца с определенной скоростью. На рис. 1 приведены зависимости температуры начала деструкции цеолита HP3ЭУ от содержания в нем P3Э и этих же образцов цеолита в составе матрицы катализатора. При близком остаточном содержании натрия наблюдается значительное (примерно на 80 °C) повышение термостабильности цеолита при увеличении содержания P3Э от 0 до 6,5 мас.%. При дальнейшем увеличении содержания P3Э термостабильность цеолита повышается незначительно. Содержание P3Э в интервале 6,0—6,5 мас.% близко к значению заполнения катионных позиций в малых полостях цеолита.

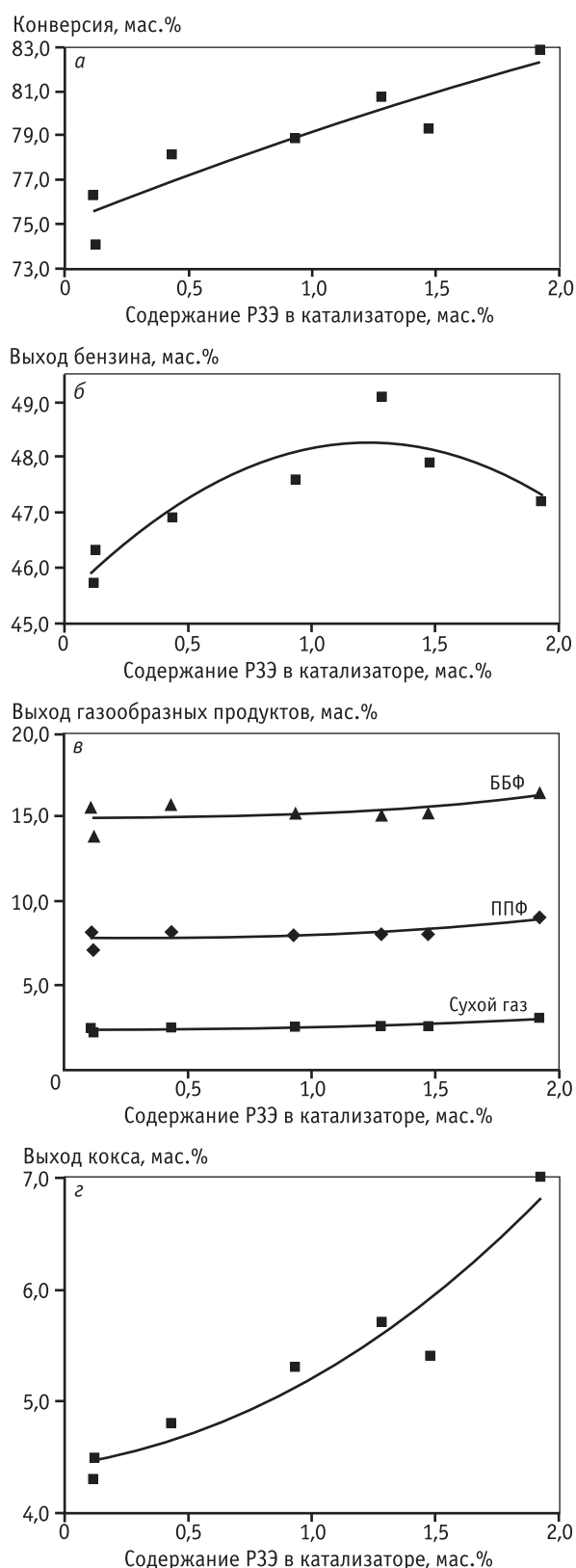
Как видно из рис. 1, термостабильность цеолита HP3ЭУ в матрице катализатора при всех значениях содержания P3Э значительно, на 80—100 °C, выше. Таким образом, применяемая матрица катализатора значительно повышает термостабильность цеолитного компонента катализатора [7]. Рентгенофазовый анализ образцов катализаторов — свежих (прокаленных при температуре 550 °C) и стабилизированных (обработанных при температуре 788 °C в среде водяного пара) — показал, что при увеличении содержания оксидов P3Э в катализаторе от 0 до 1,5 мас.% решеточный модуль цеолита HP3ЭУ изменяется от 11,0 до 7,0 и от 24,0 до 16,6 соответственно (рис. 2). Наибольшее изменение решеточного модуля цеолита происходит при увеличении содержания оксидов P3Э до 1,0 мас.% как для свежих, так и для стабилизированных образцов катализаторов. Необходимо отметить, что для стабилизированных при 788 °C образцов катализаторов решеточный модуль цеолита соответствует данным для равновесных катализаторов в промышленных установках.

### **Влияние содержания P3Э в цеолите на свойства катализаторов крекинга в превращении вакуумного газойля**

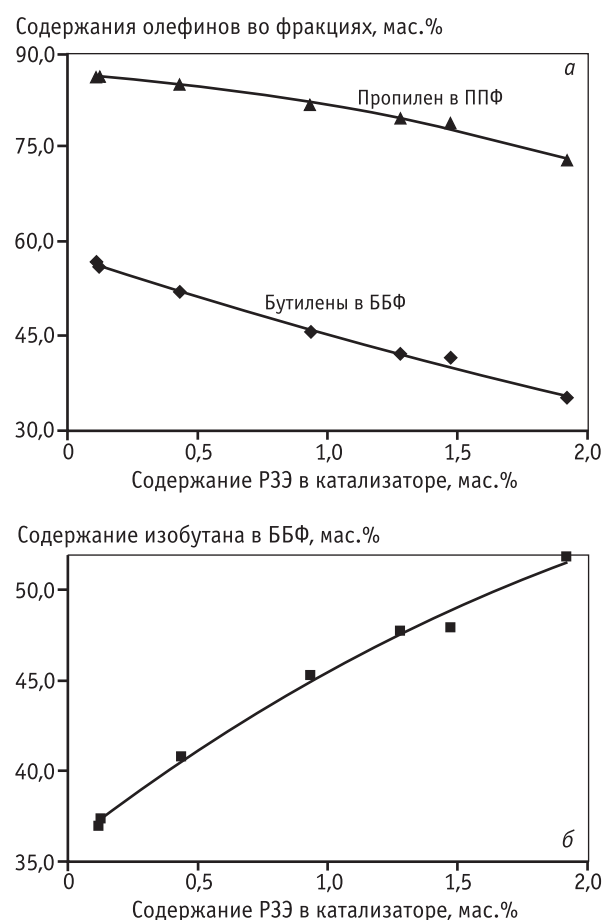
Так как уменьшение содержания P3Э в катализаторе приводит к снижению его активности, то при исследовании каталитических свойств использовали образцы с содержанием цеолита 20 мас.%.

На рис. 3, а и 3, б приведены зависимости конверсии гидроочищенного вакуумного газойля и выхода бензина от содержания P3Э в катализаторе. При увеличении содержания P3Э в катализаторе от 0 до 2 мас.% конверсия сырья возрастает на 8 мас.%. Однако уже при конверсии сырья около 80 мас.%, что достигается при содержании P3Э в катализаторе от 1,0 до 1,3 мас.%, наблюдается уменьшение выхода бензина, связанное с перекрекингом сырья. Необходимо отметить, что приемлемый уровень конверсии сырья (77—78 %) достигается при содержании P3Э в катализаторе около 0,5 мас.%. Зависимости выходов газообразных продуктов крекинга и кокса от содержания P3Э в катализаторе приведены на рис. 3, в и 3, г. Увеличение содержания P3Э в катализаторах до 1,0 мас.% очень слабо влияет на выходы ББФ, ППФ и сухого газа. Дальнейшее небольшое повышение выходов этих компонентов при увеличении содержания P3Э в катализаторе связано с явлением перекрекинга.

При увеличении содержания P3Э в катализаторе содержание олефинов в ППФ и ББФ закономерно сни-



**Рис. 3.** Зависимости конверсии сырья (а), выходов бензина (б), газообразных продуктов (в), кокса (г) от содержания РЗЭ в катализаторе ( $t = 527^\circ\text{C}$ , катализатор : сырье = 4,0)



**Рис. 4.** Зависимость содержания олефинов в ППФ и ББФ (а) и изобутана в ББФ фракции (б) от содержания РЗЭ в катализаторе крекинга

жается (рис. 4, а), что обусловлено увеличением вклада реакций переноса водорода за счет новых брестедовских кислотных центров, генерируемых катионами РЗЭ в цеолите [2]. При увеличении содержания РЗЭ в катализаторе от 0 до 2 мас. % уменьшаются концентрации пропилена в ППФ (от 86 до 74 мас. %) и бутиленов в ББФ (от 55 до 35 мас. %). Увеличение концентрации изобутана в ББФ от 37 до 52 мас. % (см. рис. 4, б) при повышении содержания РЗЭ в катализаторе от 0 до 2 мас. % также указывает на значительное увеличение скорости реакций переноса водорода.

На основании промышленных данных, октановое число бензина крекинга по исследовательскому методу при содержании РЗЭ в катализаторе около 2,0 мас. % составляет 91,4 пункта; исходя из известных зависимостей октанового числа бензина крекинга от содержания РЗЭ и натрия в катализаторе [9] его величина при нулевом содержании РЗЭ в катализаторе должна достигать 93,0 пункта.

## Сопоставление каталитических свойств промышленных бицеолитных катализаторов крекинга марок А и М

| Катализатор         | Метод микроактивности  |                      | Промышленные испытания                          |                          |
|---------------------|------------------------|----------------------|-------------------------------------------------|--------------------------|
|                     | Конверсия сырья, мас.% | Выход бензина, мас.% | Октановое число, исследовательский метод, пункт | Выход изобутилена, мас.% |
| Бицеолитный марки А | 77–79                  | 44–46                | 91,6                                            | 13,5                     |
| Бицеолитный марки М | 80–82                  | 46–48                | 92,2                                            | 15,0                     |

На основе полученных данных разработана и внедрена на катализаторном производстве ОАО «Газпромнефть—ОНПЗ» технология производства бицеолитных катализаторов крекинга с пониженным содержанием РЗЭ марок М, Н [8].

В таблице приведены данные для промышленных катализаторов, испытанных методом микроактивности, и результаты эксплуатации на промышленной установке бицеолитного катализатора марки М (1,2 мас.% оксидов РЗЭ) в сравнении с ранее разработанным бицеолитным катализатором марки А, содержащим 1,9 мас.% оксидов РЗЭ.

Катализатор марки М эксплуатируется с июня 2013 г. Приведенные данные подтверждают эффективность разработанной технологии производства бицеолитных катализаторов крекинга с пониженным содержанием РЗЭ.

## Заключение

Изучено влияние содержания РЗЭ в катализаторе крекинга на превращения гидроочищенного вакуумного газойля. Установлено, что приемлемый уровень конверсии сырья 77–78 % достигается при содержании РЗЭ в катализаторе около 0,5 мас.%. Показана зависимость вклада реакций переноса водорода от содержания РЗЭ в катализаторе крекинга на примере изменения концентрации изобутана в сумме образующихся C<sub>4</sub>-углеводородов.

Технология производства бицеолитных катализаторов крекинга с пониженным содержанием РЗЭ внедрена на катализаторном производстве ОАО «Газпромнефть—ОНПЗ». По итогам промышленной эксплуатации катализатор с пониженным содержанием

редкоземельных элементов (1,2 мас.%) обладает высокой активностью при повышенной селективности превращения вакуумного газойля в бензин, низкой селективностью по коксу, высоким выходом легких олефинов — ценного сырья для нефтехимии.

## Литература

1. Доронин В.П., Сорокина Т.П. // Российский химический журнал. 2007. Т. LI. № 4. С. 23.
2. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.
3. Пат. 2300420 РФ. Способ приготовления микросферического катализатора для крекинга нефтяных фракций / Доронин В.П., Сорокина Т.П., Дуплякин В.К. № 2005122037; заявл. 28.06.2005; опубл. 10.06.2007. Бюл. № 16.
4. Пат. 2473384 РФ. Микросферический бицеолитный катализатор для повышения октанового числа бензина крекинга вакуумного газойля и способ его приготовления / Глазов А.В., Дмитриченко О.И., Короткова Н.В., Горденко В.И., Гурьевских С.Ю. № 2011135571/04; заявл. 25.08.2011; опубл. 27.01.2013. Бюл. № 3.
5. Глазов А.В., Генералов В.Н., Горденко В.И., Доронин В.П., Дубков И.В. // Российский химический журнал. 2007. Т. LI. № 4. С. 57.
6. Глазов А.В., Дмитриченко О.И., Короткова Н.В., Горденко В.И., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Липин П.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 9. С. 8.
7. Белая Л.А., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Гуляева Т.И. // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. № 2. С. 243.
8. Пат. 2509605 РФ. Способ приготовления катализатора для крекинга нефтяных фракций с низким содержанием редкоземельных элементов / Глазов А.В., Дмитриченко О.И., Короткова Н.В., Горденко В.И., Гурьевских С.Ю. № 2013100320; заявл. 09.01.2013; опубл. 20.03.2014. Бюл. № 8.
9. Fluid Catalytic Cracking Handbook: Design, Operation, and Troubleshooting of FCC Facilities. Gulf Professional Publishing. 2000. 369 p.