

УДК 541.128; 542.973

СОВРЕМЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОАО «АЗКиОС» ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ИЗОМЕРИЗАЦИИ И ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ

© 2014 г. А.Ф.Гизетдинова¹,
Т.П.Киселёва¹,
О.М.Посохова¹,
И.Д.Резниченко¹,
М.Ю. Юрьев²,
С.А.Скорникова²

¹ ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза»

² Иркутский государственный технический университет

Введение

В настоящее время основной задачей нефтеперерабатывающей промышленности является получение высококачественных экологически чистых продуктов [1]. Поэтому большое внимание уделяется комплексному развитию таких технологических процессов, как гидрообессеривание, гидродепарафинизация и гидроизомеризация нефтяных дистиллятов, и особую актуальность приобретает разработка катализаторов для данных процессов.

Основу современных катализаторов изомеризации и депарафинизации составляют цеолиты. Известно более 200 видов синтетических цеолитов различных структурных типов [2, 3]. Однако в промышленности производится не более 10 % от всего количества известных структур, а реально в качестве катализаторов или их компонентов используются только 5 типов. Это — фожазит (FAU, используется преимущественно в катализаторах крекинга), морденит (MOR, компонент катализаторов изомеризации), феррьерит (катализатор окислительно-восстановительных процессов), цеолит бета (используется в катализаторах алкилирования, гидроизомеризации) и наиболее широко используемый в промышленности цеолит структурного типа ZSM-5 (в катализаторах селективного гидрокрекинга, депарафинизации, риформинга и других процессов).

В ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» постоянно ведется работа по синтезу цеолитов различных структурных типов и приготовлению катализаторов на их основе для большого числа процессов нефтепереработки. Цель данной работы состояла в разработке эффективных катализаторов изомеризации (на основе морденита) и гидродепара-

финизации (на основе цеолита типа ZSM-5). Работа включала приготовление образцов катализаторов, их исследование физико-химическими методами и испытание в соответствующих каталитических процессах для оценки активности разработанных катализаторов.

Экспериментальная часть

Приготовление катализатора изомеризации

Для приготовления катализаторов использовали цеолит морденит — отечественный (M-1) и зарубежный (M-2) — с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 15$. Для получения образца морденита M-1, сопоставимого по характеристикам с зарубежным образцом M-2, была разработана и в настоящее время оптимизируется технология его синтеза с применением бромиды тетраэтиламмония в качестве структурообразующего реагента.

Носитель для катализатора изомеризации готовили смешением цеолита структурного типа морденит с оксидом алюминия бемитной структуры в массовом соотношении 70 : 30 в пересчете на прокаленный при 650 °С носитель. В качестве пептизатора использовали раствор азотной кислоты с массовой концентрацией основного вещества 46 %. Массу перемешивали до получения ею требуемых реологических свойств и формовали на плунжерном прессе в экструдаты диаметром 1,5—1,7 мм. Формованный носитель сушили при 130 °С в течение 3 ч и прокаливали в токе осушенного воздуха при 550 °С в течение 4 ч. С целью повышения активности катализатора изомеризации в технологию его приготовления была включена стадия промотирования фтором. В качестве предшественника фтора использовали

плавиковую кислоту. Промотор вводили из расчета нанесения фтора в количестве 3,6 % от массы носителя, прокаленного при 650 °С, в случае образца № 1 — на стадии нанесения активного компонента, а в случае образца № 2 — на стадии приготовления носителя.

Для получения катализатора изомеризации активный компонент — платину наносили из раствора платинохлористоводородной кислоты из расчета 0,35 % Pt от массы носителя, прокаленного при 650 °С; в качестве конкурирующей кислоты применяли соляную кислоту из расчета 1 % от массы носителя. Объем пропиточного раствора рассчитывали по влагоемкости носителя. Пропитанный катализатор сушили при 130 °С в течение 3 ч и прокаливали в токе осушенного воздуха при 500 °С в течение 4 ч.

Приготовление катализатора гидродепарафинизации

Для приготовления катализаторов гидродепарафинизации использовали цеолиты структурного типа ZSM-5: отечественный цеолит ЦВМ (Z-1) и его зарубежный аналог — цеолит HYNS (Z-2).

С целью повышения активности катализатора в технологию его приготовления была включена стадия промотирования цеолита раствором азотнокислых солей Zn^{2+} или La^{3+} . Промотор вводили из расчета 0,2—1,0 мас.% оксида в готовом катализаторе. Согласно [4], это количество промотора является оптимальным.

Носители для образцов катализатора гидродепарафинизации готовили смешением промотированных цеолитов с гидроксидом алюминия в массовом соотношении 1,6 : 1. Для стабилизации структуры катализатора в носитель вводили оксид бора. Известно [5], что внесение 2,5 % V_2O_5 в виде борной кислоты в оксид алюминия на стадии приготовления замеса обеспечивает сохранение исходных параметров его кристаллической структуры и текстуры. Формование катализаторной массы осуществляли на плунжерном прессе. Полученные экструдаты (2,8 × 6,5 мм) сушили при температуре 130 °С в течение 3 ч и прокаливали в токе осушенного воздуха при 500 °С в течение 4 ч.

Носитель пропитывали раствором аммония молибденовокислого по влагоемкости при комнатной температуре. Термообработку пропитанного катализатора проводили при температуре 480 °С.

Изучение цеолитов и катализаторов физико-химическими методами

Для определения морфологии цеолитов использовали двухлучевую сканирующую (электронный и ион-

ный) микроскоп JIB-Z4500 фирмы JEOL (Япония). Порошки наносили на проводящий скотч, образцы снимали при напряжении 30—40 кВ, режимы съемки указаны на снимках.

Микроструктуру поверхности катализатора гидродепарафинизации изучали с помощью атомно-силового микроскопа Ntegra Prima в контактном режиме с использованием зондов серии CSG10, размеры снимков 10 × 10 мкм, 512 × 512 точек, шаг сканирования 19,53 нм, площадь проекции 100 мкм². Съемки проводили на воздухе при температуре 24 °С и относительной влажности воздуха 30 %.

Определение каталитических характеристик

Испытания образцов катализатора изомеризации проводили на установке проточно-циркуляционного типа с изотермическим реактором со стационарным слоем катализатора в среде циркулирующего водорода. Условия испытания: температура 230—290 °С, давление 2,0 МПа, объемная скорость подачи сырья 1,5 ч⁻¹, мольное соотношение водород/*n*-гексан равно 3. Загруженный катализатор (40 см³) прокаливали в токе осушенного воздуха при 500 °С и восстанавливали в токе очищенного водорода при 300 °С. В качестве сырья для испытаний использовали *n*-гексан. Анализ продуктов реакции осуществляли на хроматографе «АГАТ-12» с капиллярной колонкой длиной 6 м с наполнителем триэтиленгликольдибутират. Эффективность работы катализаторов изомеризации оценивали по конверсии *n*-гексана, массовой доле 2,2-диметилбутана в жидкой пробе изомеризата и выходу изомеров гексана. Селективность оценивали по общему содержанию углеводов состава C_{5+} в жидкой пробе изомеризата. Образцом сравнения служил зарубежный аналог Pt/H-MOR, который эксплуатируется на установке изомеризации легкой нефти ОАО «Ангарская нефтехимическая компания».

Испытания катализатора гидродепарафинизации проводили на установке проточного типа в реакторе вместимостью 200 см³, заполненном катализатором с размером частиц 1,6—2,5 мм. В качестве сырья использовали фракцию гидрокрекинга 280-к.к. (ОАО «АНХК»). Образцом сравнения служил катализатор селективного гидрокрекинга СГК-5, выпускаемый ранее на ОАО «АЗКиОС». Активность катализатора оценивали по выходу базовой основы трансформаторного масла (БОТМ) (в пересчете на пропущенное сырье) и температуре застывания выделенной фракции.

Результаты и их обсуждение

Катализатор изомеризации

На рис. 1 представлены скан-снимки цеолита морденит при разном увеличении. Видно, что образец представлен однородными по форме кристаллитами размером менее 1 мкм.

Каталитические характеристики образцов катализаторов изомеризации приведены в табл. 1 и на рис. 2. Максимальная достигнутая конверсия *n*-гексана для всех трех образцов составила 75–80 % (см. рис. 2, а), а максимальный выход изомеров гексана — 71–75 % (см. рис. 2, б). Содержание 2,2-диметилбутана, достигнутое при максимальной конверсии гексана, находилось в пределах 12,3–14,1 % (см. рис. 2, в). Суммарное содержание легких углеводородов C₂–C₄ в жидкой пробе изомеризата при этом составило 2,5–11,2 %. Среди испытанных образцов наибольшую активность показал образец № 1, где промотор вводился на стадии нанесения платины. Конверсия *n*-гексана при 260 °С для данного образца составила 76 %, выход изомеров гексана — 71,4 %, содержание 2,2-ДМБ — 13,2 %, суммарное содержание легких углеводородов C₂–C₄ — 2,7 %. На образце № 2 близкий по углеводородному составу изомеризат получен при температуре на 10 °С выше. Конверсия *n*-гексана при 270 °С для образца № 2 составила 79,6 %, выход изомеров гексана — 75,1 %, содержание 2,2-ДМБ — 13,6 %, суммарное содержание легких углеводородов C₂–C₄ — 2,5 %. Видно, что способ введения фтора в катализатор оказывает влияние на начальную температуру его работы: 260 °С — при введении фтора на стадии пропитки и 270 °С — при вводе промотора на стадии приготовления носителя. В целом показатели работы образцов катализатора изомеризации «за проход» в ус-

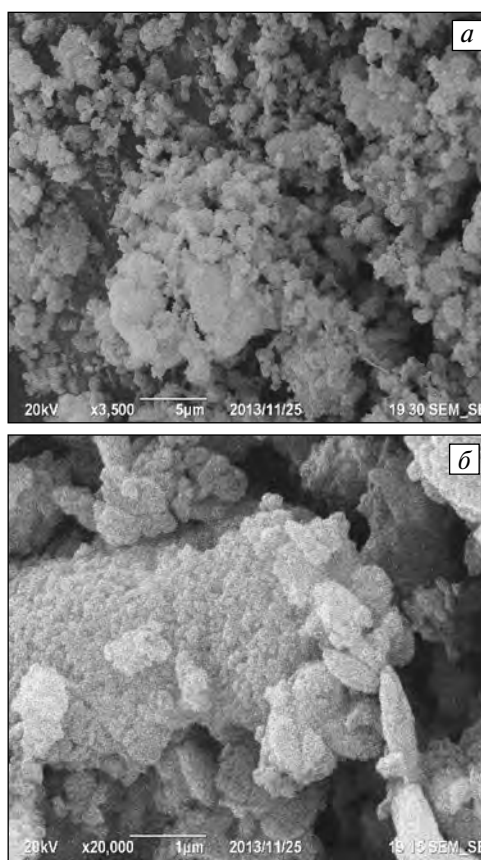


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки образца цеолита морденит при увеличении в 3,5 тыс. раз (а) и в 20,0 тыс. раз (б)

ловиях пилотных испытаний близки к показателям работы импортного морденитсодержащего катализатора.

Физико-химические характеристики приготовленных образцов катализатора изомеризации и зарубежного аналога приведены в табл. 2.

Таблица 1

Результаты сравнительных испытаний образцов катализаторов в процессе изомеризации *n*-гексана

Температура процесса, °С	Зарубежный аналог		Образец № 1		Образец № 2	
	Конверсия <i>n</i> -гексана, мас. %	Массовая доля 2,2-ДМБ в сумме C ₆ , %	Конверсия <i>n</i> -гексана, мас. %	Массовая доля 2,2-ДМБ в сумме C ₆ , %	Конверсия <i>n</i> -гексана, мас. %	Массовая доля 2,2-ДМБ в сумме C ₆ , %
230	23,8	2,6	45,6	5,6	28,9	3,3
240	38,2	4,6	54,2	6,9	43,9	5,2
250	50,2	6,2	68,4	10,3	59,9	7,2
260	58,8	8,4	76,0	13,2	71,6	10,4
270	66,1	9,9	76,9	14,2	79,6	14,3
280	75,6	12,9	79,3	16,1	79,3	15,1
290	–	–	–	–	83,4	17,3

Примечание. Условия испытаний: $P = 2,0$ МПа, H_2/n -гексан = 3 моль/моль, объемная скорость подачи сырья 1,5 ч⁻¹.

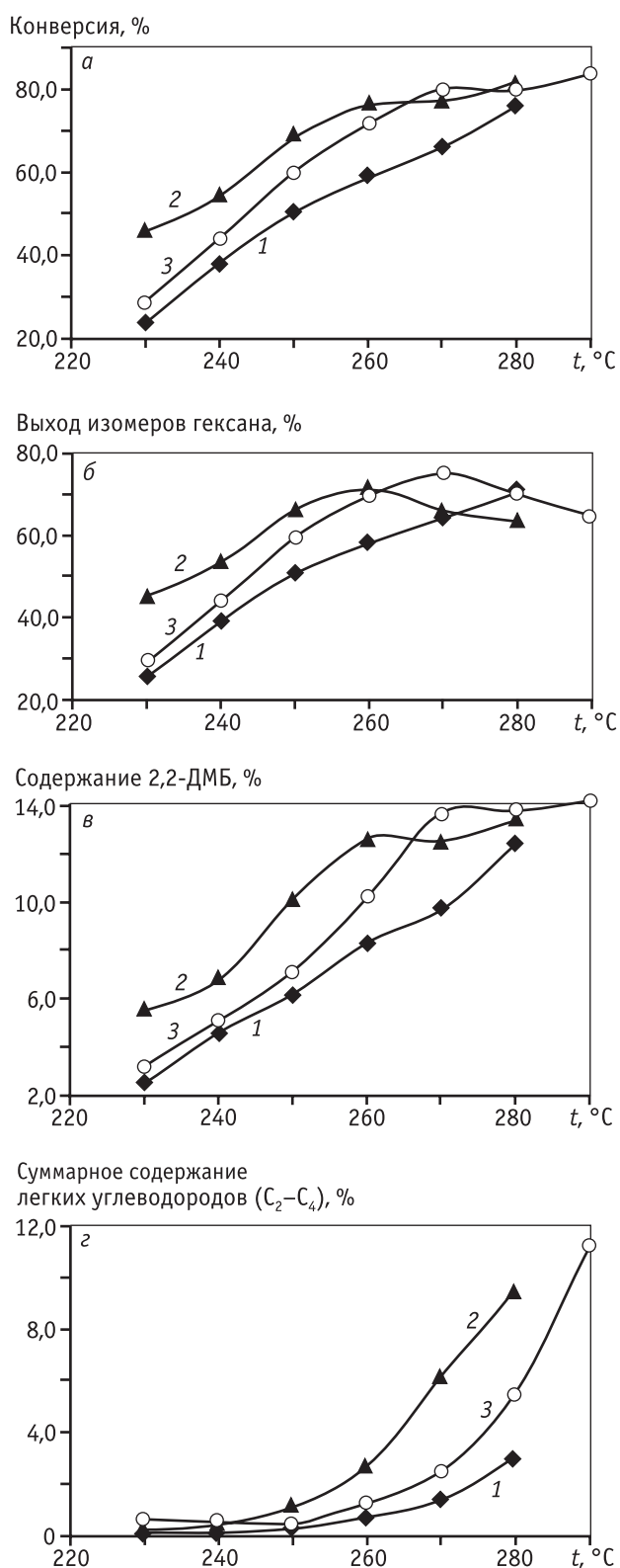


Рис. 2. Результаты испытаний образцов катализатора в процессе изомеризации *n*-гексана: 1 – зарубежный аналог; 2 – образец № 1; 3 – образец № 2 ($t = 230\text{--}290\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 20\text{ кгс/см}^2$, $W_{\text{сырья}} = 1,5\text{ ч}^{-1}$, $H_2 : n\text{-C}_6\text{H}_{14} = 3\text{ моль/моль}$)

Таблица 2
Физико-химические характеристики образцов катализатора изомеризации

Характеристика	Значения		
	Зарубежный аналог	Образец № 1	Образец № 2
Массовая доля компонентов (в пересчете на прокаленный при 650 °C), %:			
оксид кремния	76	64–66	64–66
оксид алюминия	24	34–36	34–36
платина	0,36	0,35	0,35
фтор	–	3,6	3,6
Коэффициент прочности, кг/мм	1,0	1,5	0,9
Удельная площадь поверхности, м ² /г	472	406	400

Катализатор гидродепарафинизации

Электронно-микроскопические снимки образцов цеолитов Z-1 и Z-2, использованных для приготовления катализаторов гидродепарафинизации, представлены на рис. 3. Видно, что цеолиты имеют, в основном, аналогичные по форме кристаллиты. Однако в образце Z-1 агломераты сформированы в виде плоских пластин, образующих форму «розы», что приводит к существенному

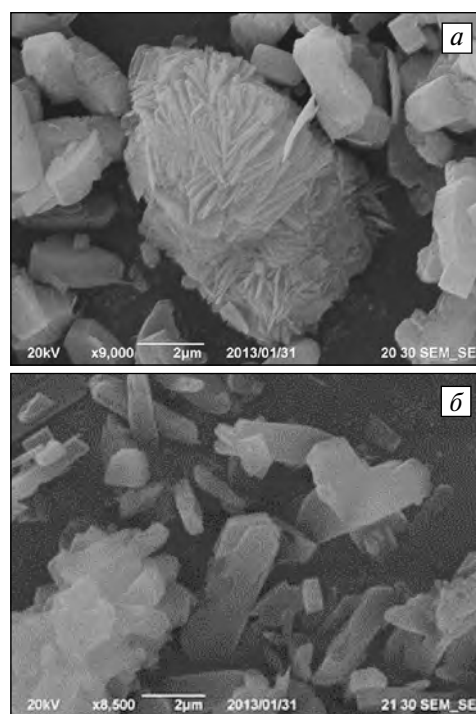


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки образцов цеолитов структурного типа ZSM-5: а – образец Z-1; б – образец Z-2

Таблица 3

Результаты сравнительных испытаний катализаторов гидродепарафинизации в процессе получения базовой основы трансформаторного масла

Температура процесса, °С	Катализатор					
	СГК-5		на основе цеолита Z-1		на основе цеолита Z-2	
	Выход целевой фракции, %	Температура застывания, °С	Выход целевой фракции, %	Температура застывания, °С	Выход целевой фракции, %	Температура застывания, °С
320	48,9	-64	67,3	-69	67,9	-68
300	53,4	-64	70,6	-65	72,4	-68
290	62,3	-63	75,1	-52	73,6	-64
280	64,4	-56	80,9	-17	74,9	-61
270	69,9	-32	-	-	78,5	-42

Примечание. Условия испытаний: $P = 4,0$ МПа, $H_2/\text{сырье} = 1500$ н. м³/м³, объемная скорость подачи сырья 1,2 ч⁻¹.

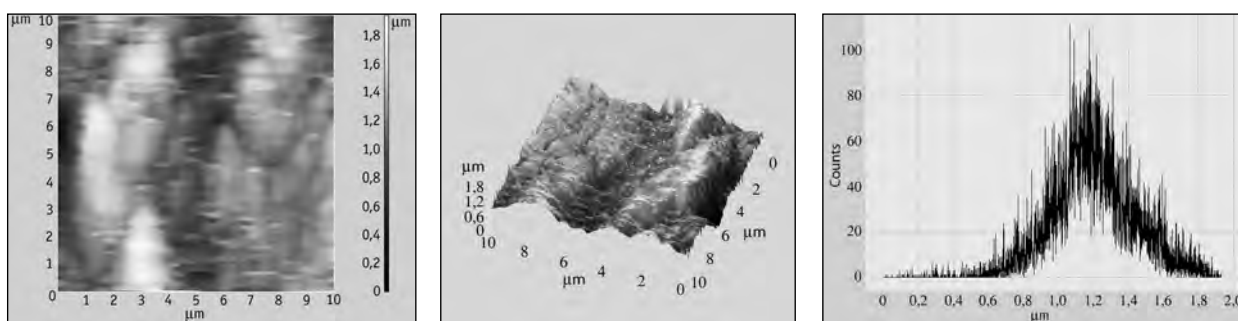


Рис. 4. АСМ-изображение поверхности катализатора на основе цеолита Z-1

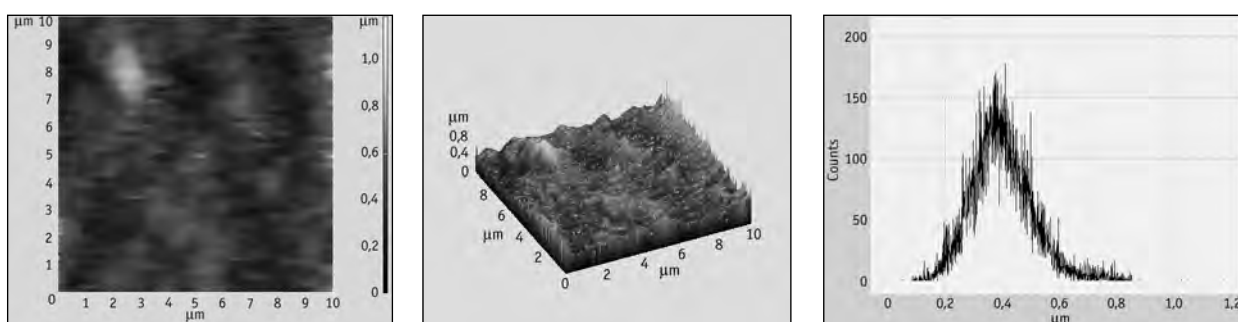


Рис. 5. АСМ-изображение поверхности катализатора на основе цеолита Z-2

увеличению размеров кристаллитов и неоднородности их распределения по размерам. Вследствие этого средний размер кристаллитов в цеолите Z-1 значительно больше, чем в цеолите Z-2. Условия синтеза цеолитов с морфологией образца Z-1 были описаны ранее [6].

Исследованные цеолиты различаются и значением силикатного модуля: для образца Z-1 (SiO_2/Al_2O_3) он равен 40, а для Z-2 (SiO_2/Al_2O_3) — более 200.

Существенные различия в значении силикатного модуля и размере кристаллитов цеолитов отражаются, как показали результаты испытаний (табл. 3), на каталитических характеристиках приготовленных на их осно-

ве катализаторов. На образце катализатора, приготовленного с использованием цеолита Z-2, выход базовой основы трансформаторного масла значительно выше (на 10 % и более), чем на катализаторе СГК-5. При этом температуры застывания целевой фракции сопоставимы.

Исследование поверхности катализаторов методом атомно-силовой микроскопии (рис. 4 и 5) показало, что шероховатость и асимметрия поверхности катализатора на основе цеолита Z-2 значительно меньше наблюдаемых для катализатора на основе цеолита Z-1. Это может быть связано с более мелкодисперсными и однородными по форме кристаллитами цеолита Z-2, так

Таблица 4

Физико-химические характеристики образцов катализатора гидродепарафинизации и промышленного аналога – катализатора СГК-5 (ТУ 2177-006-46693103–2004)

Характеристика	Значения для образцов		
	СГК-5	на основе цеолита Z-1	на основе цеолита Z-2
Массовая доля компонентов (в пересчете на прокаленный при 650 °С), %:			
оксид молибдена	10–12	5–6	5–6
оксид никеля	5–6	–	–
оксид бора	3,0–3,5	2,5–2,8	2,5–2,8
промотор Zn ²⁺ или La ³⁺ (в пересчете на оксид)	–	0,2–1,0	0,2–1,0
Насыпная плотность, г/см ³	0,8–0,9	0,8	0,7
Диаметр, мм	2,5–3,5	2,8	2,8
Коэффициент прочности, кг/мм	0,8, не менее	1,0	1,1

Таблица 5

Показатели качества трансформаторного масла по ТУ 38.1011025–85 с изм. 1–5

Показатель	Значения	
	Норма	Анализ продукта
Плотность при 20 °С, г/см ³	895, не более	853
Вязкость при 50 °С, мм ² /с	9, не более	7
Температура текучести, °С	Минус 45, не выше	Минус 50
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С	135, не ниже	139
Кислотное число, мг КОН/1 г	0,01, не более	Менее 0,01
Цвет, ед. ЦНТ	1,0, не более	Менее 0,5

как остальные компоненты образцов катализаторов гидродепарафинизации идентичны. Физико-химические характеристики образцов катализатора гидродепарафинизации и их промышленного аналога — катализатора СГК-5 приведены в табл. 4.

При проведении ресурсных испытаний разработанного катализатора гидродепарафинизации (на основе цеолита Z-2) продолжительностью 720 ч базовую основу трансформаторного масла получали при температуре 275–280 °С. Для приготовления образца трансформаторного масла к базовой основе добавили присадку

против окисления. Показатели качества продукта приведены в табл. 5.

Из экспериментальных данных следует, что применение катализатора гидродепарафинизации (на основе цеолита Z-2) обеспечивает стабильное получение базовой основы трансформаторного масла с температурой застывания минус 50 °С и выходом (в пересчете на сырье) 76,3 %.

Заключение

В ОАО «АЗКиОС» разработаны цеолитсодержащие катализаторы для процессов изомеризации и гидродепарафинизации.

Катализатор изомеризации содержит в своем составе цеолит типа морденит с силикатным модулем более 15. Показатели работы данного катализатора в процессе изомеризации пентан-гексановых фракций — активность и выход продуктов изомеризации — в условиях пилотных испытаний соответствуют показателям работы импортных морденитсодержащих катализаторов.

Катализатор гидродепарафинизации содержит в своем составе цеолит ZSM-5 с силикатным модулем более 200. В процессе гидродепарафинизации фракции гидрокрекинга 280-к.к. катализатор позволяет получать базовую основу трансформаторного масла с температурой застывания ниже минус 45 °С. Выход БОТМ при этом на 10–20 % больше, чем на используемом в настоящее время катализаторе СГК-5.

Разработанные катализаторы могут быть использованы для проведения процессов изомеризации и гидродепарафинизации на многих установках НПЗ.

Литература

1. Технический регламент «О требованиях к бензинам, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту». Утв. Постановлением Правительства РФ от 27 февраля 2008 г. № 118, г. Москва (в ред. Пост. Правительства РФ от 07.09.2011. № 748).
2. *Baerlocher Ch., McCusker L.B., Olson D.H.* Atlas of Zeolite Structure Types, 6th ed., Elsevier, Amsterdam, 2007, 398 p.
3. Database of Zeolite Structures. Электронный ресурс. Режим доступа - <http://www.iza-structure.org/databases/>.
4. Пат. 2362797 РФ. Способ получения деароматизированного дизельного топлива с ультранизким содержанием серы / Логинова А.Н., Китова М.В., Фадеев В.В., Лысенко С.В., Иванов А.В. 2008.
5. *Ламберов А.А., Ситникова Е.Ю., Гильмуллин Р.Р., Сидоров Н.А.* // Катализ в промышленности. 2010. № 3. С. 55–61.
6. *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.