

УДК 665.64

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАЗРАБОТКИ: КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА И ДОБАВКИ К НИМ

© 2014 г. **В.П. Доронин**¹,
П.В. Липин¹,
О.В. Потапенко¹,
Т.П. Сорокина¹,
Н.В. Короткова²,
В.И. Горденко²

¹ Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск

² ОАО «Газпромнефть–Омский НПЗ», г. Омск

Введение

Каталитический крекинг является базовым процессом, позволяющим наряду с углублением переработки нефти получать высокооктановый компонент товарных бензинов и сырье для нефтехимии. Доля бензина с установок крекинга составляет 30–50 % от всего бензинового фонда нефтеперерабатывающего завода [1]. Вследствие ужесточения требований к групповому составу в современных товарных бензинах повышается доля продуктов процесса алкилирования, имеющих высокие значения октановых характеристик при отсутствии ароматических углеводородов. Сырьем для производства алкилата являются легкие непредельные углеводороды, получаемые на установках каталитического крекинга. С 80-х гг. XX в. компании, специализирующиеся на производстве катализаторов крекинга, ведут работы по созданию катализаторов и добавок к ним, увеличивающих выход олефинов C_3 – C_4 .

Нормативные документы устанавливают жесткие требования не только к качеству моторных топлив с целью снижения вредных выбросов с выхлопными газами транспорта, но и к составу газовых выбросов каталитических установок. Среди экологических задач в каталитическом крекинге можно выделить: 1) снижение содержания сернистых соединений в бензине крекинга, вносящего более 90 % серы в товарные бензины и 2) необходимость дожига монооксида углерода в дымовых газах регенерации катализатора.

Возможным решением указанных задач является применение специальных добавок к каталитической системе. Такие добавки вводятся либо путем смешения с готовым катализатором, либо в виде дополнительно-

го компонента на стадии формирования композиции каталитической системы.

В 2004 г. ИППУ СО РАН и ОАО «Газпромнефть–ОНПЗ» освоили технологию производства микросферических цеолитсодержащих катализаторов серии ЛЮКС на основе ультрастабильного цеолита НРЗЭУ, обладающих высокой каталитической активностью и обеспечивающих отбор бензиновой фракции до 56 мас.% с приемлемыми октановыми характеристиками при переработке гидроочищенного вакуумного газойля [2, 3].

Цель настоящей статьи — показать возможности новых совместных разработок ИППУ СО РАН и ОАО «Газпромнефть–ОНПЗ» в рамках каталитических систем, обеспечивающих выход высококачественных продуктов крекинга вакуумного газойля.

Катализаторы глубокого крекинга

В ИППУ СО РАН разработана номенклатура бицеолитных катализаторов крекинга, позволяющих существенно увеличить выход олефинов C_2 – C_4 . В основу технологии производства бицеолитных катализаторов положен ряд принципов, определяющих их каталитические свойства: сбалансированная активность цеолитов Y и ZSM-5 в структуре катализатора; использование полусинтетической матрицы с применением природной бентонитовой глины; регулируемая активность матрицы при изменении соотношения протонных и апротонных кислотных центров.

В состав бицеолитных катализаторов входят два типа цеолитов. Цеолит HY, имея структуру фожазита с размером входных окон 0,74 нм, осуществляет крекинг

углеводородов $C_{14}-C_{20}$ и выше с образованием углеводородов бензинового ряда (C_7-C_8). Однако высокая скорость протекания реакций перераспределения водорода на цеолитах Y отрицательно сказывается на образовании олефинов. Для осуществления вторичного крекинга углеводородов C_7-C_8 в состав катализатора вводится цеолит ZSM-5, относящийся к структурному типу пентасила с системой пересекающихся под прямыми углами каналов: прямые каналы с размером окон $0,53 \times 0,56$ нм и синусоидальные с размером $0,51 \times 0,55$ нм. На таком цеолите скорость бимолекулярных реакций перераспределения водорода низка, что благоприятно сказывается на образовании пропилена и бутиленов. Таким образом, сбалансировав активность цеолитного компонента катализатора, можно повысить выход олефинов C_2-C_4 и одновременно сохранить на достаточно высоком уровне выход высокооктанового бензина.

Матрица является второй составляющей биеолиитного катализатора крекинга, которая обеспечивает [4]: первичный крекинг тяжелого углеводородного сырья; доступность поверхности цеолитов для реагирующих молекул; высокую износоустойчивость катализатора; эффективный отвод тепла от кристаллов цеолитов при регенерации катализатора, а также формирует требуемую насыпную плотность катализатора. Матрица состоит из связующего и наполнителя. Основное назначение связующего — объединить отдельные компоненты катализатора крекинга в композицию; обычно для этого используются алюмосиликаты, оксиды алюминия и кремния. Наполнитель отвечает за формирование пористой структуры катализатора. В качестве наполнителя в современных катализаторах крекинга применяются различные виды природных глин, чаще всего каолин. Основными достоинствами каолина являются низкое содержание щелочных металлов, высокое содержание алюминия и низкая стоимость сырья. Однако каолин не обладает связующими свойствами и снижает прочностные свойства катализатора. В катализаторах крекинга, разработанных в ИППУ СО РАН, наполнителем и одновременно компонентом связующего служит бентонитовая глина (основная часть ее — монтмориллонит). Преимущество бентонитовой глины перед каолином заключается в том, что она повышает насыпную плотность и придает необходимую прочность гранулам, увеличивая срок эксплуатации катализатора. Монтмориллонит способствует повышению термостабильности цеолитного компонента катализатора [5].

В результате утяжеления перерабатываемого углеводородного сырья возрастает значение активности

матрицы катализатора крекинга. Смесь углеводородов $C_{25}-C_{60}$ исходного сырья, попадая в поры активной матрицы, подвергается первичному крекингу с преимущественным образованием углеводородов $C_{14}-C_{16}$. Требуемая активность матрицы достигается варьированием содержания аморфного алюмосиликата и пересаживанием гидроксида алюминия.

В 2010 г. на катализаторном производстве ОАО «Газпромнефть—ОНПЗ» была внедрена технология производства марок А и Б биеолиитных катализаторов крекинга с использованием цеолита типа ZSM-5 в качестве второго активного компонента [6]. Биеолиитный катализатор марки А предназначен для крекинга гидроочищенного вакуумного газойля, а катализатор марки Б — для крекинга негидроочищенного сырья. При использовании биеолиитного катализатора марки А на секции 200 комплекса КТ-1/1 Омского НПЗ отмечается увеличение выхода пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций с повышенным содержанием в них легких олефинов, повышение октанового числа бензина до 92,3 по исследовательскому методу. Эффект от внедрения биеолиитного катализатора марки Б на установке 43-103 этого же завода заключался в повышении выхода бензиновой фракции с 47–48 до 49–50 % и увеличении октанового числа на 0,5 пункта [7].

В табл. 1 приведены данные по распределению целевых продуктов при крекинге гидроочищенного

Таблица 1
Выходы целевых продуктов крекинга вакуумного газойля на биеолиитных катализаторах (мас.%)

Наименование	Катализатор традиционного крекинга	HY/ZSM-5, мас.%/мас.%		
		5/20	10/15	15/10
Конверсия	81,8	73,5	78,5	77,5
Продукты крекинга:				
пропан-пропиленовая фракция	9,3	18,0	17,3	14,3
бутан-бутиленовая фракция	16,5	20,8	21,2	19,7
олефины C_2-C_4	13,7	32,1	31,0	25,5
бензин (н.к.-216 °C)	46,6	25,8	30,7	35,9
легкий газойль	12,7	16,5	14,5	15,4
тяжелый газойль	5,5	10,0	7,0	7,1
кокс	6,4	4,6	6,0	4,8

вакуумного газойля на биеоолитных катализаторах различного состава. Исследования выполнены на лабораторной установке по методу микроактивности при температуре 527 °С и соотношении катализатор : сырье, равном 4,0 в соответствии со стандартом ASTM D 3907.

Данные табл. 1 показывают, что, варьируя компонентный состав биеоолитного катализатора, можно существенно изменять распределение целевых продуктов крекинга.

Таким образом, применение биеоолитных катализаторов позволяет корректировать состав и выходы целевых продуктов крекинга в широких пределах и тем самым обеспечить выполнение требований нефтеперерабатывающего предприятия. Биеоолитные катализаторы в ассортименте могут производиться на базе катализаторного производства ОАО «Газпромнефть–ОНПЗ».

Добавки к катализатору крекинга для снижения содержания серы в бензине крекинга

Снижение содержания серосодержащих соединений непосредственно в процессе крекинга (на примере тиофеновых соединений как наиболее труднокрекируемых до сероводорода) основано на реакции переноса водорода с молекул углеводородов-доноров на тиофеновое кольцо. При этом первоначально образуется тетрагидротиофен, который, являясь циклическим сульфидом, легко вступает в реакцию крекинга с образованием сероводорода (рис. 1).

Скорость превращения сераорганических соединений по двухстадийной схеме (см. рис. 1) определяется двумя основными факторами: [H]-донорной способностью углеводородной среды и активностью катализатора, обусловленной его кислотно-основными свойствами, в осуществлении данных реакций. Отсюда следуют два возможных способа воздействия на процесс превращения сераорганических соединений.

Первый способ позволяет в значительной степени снизить содержание серы в бензине в результате изменения состава крекируемого сырья [8]. Однако это не

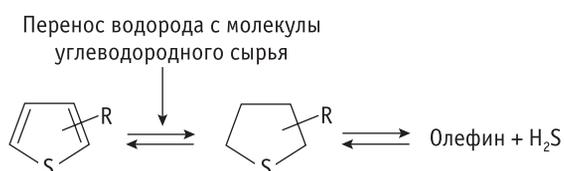


Рис. 1. Схема двухстадийного превращения тиофеновых соединений до олефинов и сероводорода

всегда можно реализовать на нефтеперерабатывающих предприятиях из-за ограниченного количества сырья с высоким содержанием насыщенных (парафиновых и нафтеновых) углеводородов, обладающих высокой [H]-донорной способностью.

Второй способ предполагает наличие в каталитической системе специального компонента (добавки), обеспечивающего превращения тиофеновых соединений. Описанный в литературе выбор того или иного модифицирующего компонента недостаточно аргументирован. Авторы [8, 9] основывались на предположении о взаимодействии сераорганических соединений, обладающих свойствами основания Льюиса (неподеленная электронная пара атома серы), и активного центра добавки — кислоты Льюиса. Такое взаимодействие должно приводить к увеличению прочности адсорбции серосодержащего соединения на активном центре добавки, однако влияние кислотности на направление последующего превращения подробно не изучалось. В ходе исследований, выполненных в ИППУ СО РАН [8, 9], установлено, что определяющим фактором для снижения содержания серы в бензине крекинга является активность катализатора в реакциях переноса водорода. В качестве добавок предложено использовать смешанные магний-алюминиевые и цинк-магний-алюминиевые оксиды, модифицированные цеолиты типа Y и ZSM-5 или их смеси.

Смешанные оксиды. В работе [8] показано, что магний-алюминиевые смешанные оксиды (в том числе модифицированные цинком) со структурой шпинели обладают высокой активностью в реакциях переноса водорода при превращении модельного сырья. Активность таких добавок возрастает с увеличением содержания в них тетраэдрически координированного алюминия ($Al_{тетр}$), являющегося более сильной кислотой по сравнению с октаэдрически координированным ($Al_{октаэдр}$). Для достижения степени удаления сернистых соединений в бензине крекинга на уровне 20–40 % необходимо ввести в каталитическую систему добавку данного типа в количестве около 10 мас.%. Добавки смешанных оксидов можно вводить как на стадии приготовления катализаторов крекинга, так и получать их отдельно для последующего смешения с готовым катализатором.

Цеолиты HP3ЭУ. Цеолиты типа Y в HP3Э-форме обладают высокой каталитической активностью в реакциях переноса водорода, причем с увеличением содержания редкоземельных элементов их активность возрастает. Однако при очень высоком содержании P3Э в цеолите становится возможным образование

Таблица 2

Результаты испытаний катализаторов крекинга с функцией снижения содержания серы в бензиновой фракции

Показатель	Равновесный катализатор ЛЮКС без добавок	Серопонижающие добавки			
		10 мас.% Mg,Al-оксида	10 мас. % Zn,Mg,Al-оксида	4 мас.% цеолита HZSM-5	Полная замена цеолита на P3ЭУ
Активность по МАТ (ASTM D 3907), %	71,8	81,2	78,8	79,2	80,8
ППФ, мас. %	7,0	6,8	7,5	8,9	7,7
ББФ, мас. %	13,0	11,7	13,0	14,5	13,7
Содержание изобутана в ББФ, %	41,2	51,3	46,0	50,8	53,6
Коэффициент переноса водорода	1,9	3,6	2,4	3,1	4,1
Бензин, мас. %	44,6	46,4	45,6	43,6	45,1
Легкий газойль, мас. %	19,0	13,1	14,9	14,0	13,9
Тяжелый газойль, мас. %	9,3	5,7	6,3	6,8	5,3
Кокс, мас. %	4,2	12,7	9,0	8,5	10,6
Доля серы, переходящая из сырья в H ₂ S, %	37,9	47,6	38,1	57,1	72,2

Примечание. Условия испытаний: проточная установка с неподвижным слоем катализатора, 527 °С; соотношение катализатор : сырье – 4; сырье – негидроочищенный вакуумный газойль (около 9 500 ppm серы).

Таблица 3

Химический состав добавок и их каталитические свойства в реакции окисления СО

Тип добавки	Химический состав, мас. %			Степень превращения СО, (%) при различных температурах, °С		
	MnO ₂	Al ₂ O ₃	MM	680	700	720
Добавка дожига СО, разработанная в ИППУ СО РАН	13,5	61,8	24,7	94,4	95,0	95,4
Промышленный катализатор КО-10 (0,05% Pt)	–	99,95	–	94,3	95,1	96,4

Примечание. Время контакта 0,07 с.

связей P3Э—O—P3Э, не обладающих ярко выраженными кислотными свойствами по сравнению со связями P3Э—O—H, поэтому существует оптимальная степень обмена на катионы P3Э.

Цеолит HZSM-5. Бимолекулярные реакции переноса водорода на цеолитах типа ZSM-5 протекать не могут из-за стерических ограничений, обусловленных структурой цеолита. Установлено, что введение 2—4 мас.% цеолита HZSM-5 в композицию катализатора приводит к росту активности и, вероятно, образованию промежуточных продуктов, способствующих протеканию реакций переноса водорода. Как показано выше,

бицеолитные системы повышают выход непредельных углеводородов C₃—C₄ и октановые характеристики получаемого бензина.

Результаты каталитических испытаний описанных добавок, введенных на стадии формирования каталитической композиции, представлены в табл. 2. Серопонижающие свойства добавок оценивали по доле серы, переходящей из сырья в сероводород (т.е. по селективности образования сероводорода).

Образцом сравнения во всех случаях служил промышленный равновесный катализатор крекинга марки ЛЮКС, содержащий в своем составе цеолит Y в

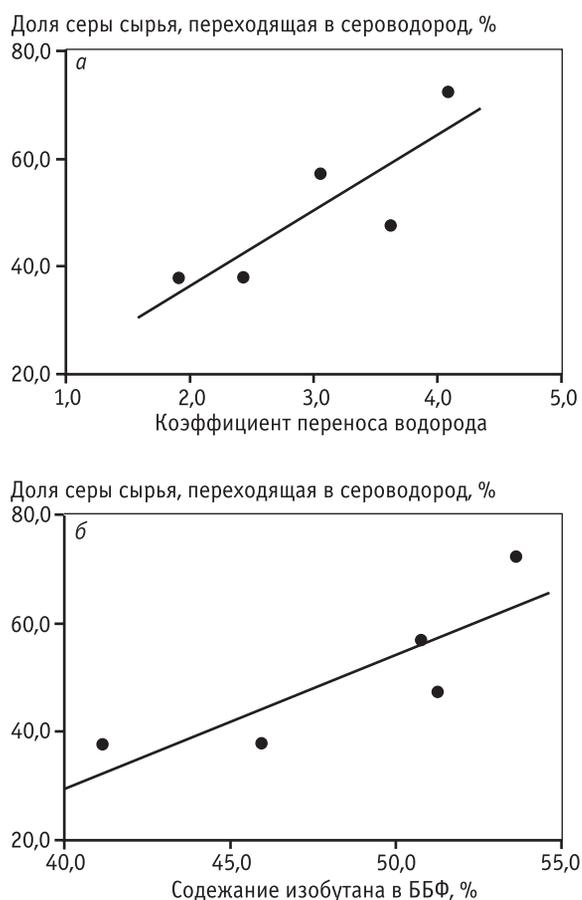


Рис. 2. Зависимость доли серы, переходящей из сырья в сероводород, от активности катализатора в реакциях переноса водорода

НРЗЭ-форме и матрицу, в композицию которой входили аморфный алюмосиликат, гидроксид алюминия и бентонитовая глина [6].

Известно [10], что вклад реакций переноса водорода в процессе каталитического крекинга можно оценивать по содержанию изобутана в сумме образующихся C₄-углеводородов или по коэффициенту переноса водорода (отношению селективностей образования бутанов и бутиленов). Все приведенные добавки способствуют увеличению вклада реакций переноса водорода (увеличение коэффициента переноса водорода) и селективности образования газообразных серосодержащих продуктов. Как при крекинге модельного сырья (*n*-ундекан, 1 мас.% серы из 2-метилтиофена) [8], так и при крекинге реального сырья (негидроочищенный вакуумный газойль, около 9500 ppm серы) увеличение вклада реакций переноса водорода приводит к увеличению селективности образования сероводорода (рис. 2).

Таким образом, применение указанных добавок позволяет снизить содержание серы в бензине крекинга более чем на 30 % по сравнению с равновесным катализатором.

Добавка дожига монооксида углерода при регенерации катализатора крекинга, не содержащая благородных металлов

Уменьшение выбросов монооксида углерода, образующегося на стадии регенерации катализаторов крекинга, очень важно с точки зрения экологической безопасности процесса. Для решения этой проблемы применяются промотирующие добавки к катализатору крекинга с использованием металлов платиновой группы, нанесенных на оксид алюминия [11]. Недостатками таких каталитических систем являются высокая стоимость драгоценных металлов и отличие предлагаемых добавок по прочности и насыпной плотности от катализаторов крекинга, что приводит к неравномерному распределению катализатора крекинга и промотирующей добавки в объеме регенератора и быстрому износу добавки.

В работах [12, 13] предложен катализатор окисления монооксида углерода, проявляющий более высокую каталитическую активность по отношению к углеводородам и СО по сравнению с известными ранее марганцевыми катализаторами. Разработанная каталитическая система на основе оксида марганца, оксида алюминия и бентонитовой глины получается в результате высокотемпературной обработки в интервале температур 900–1000 °С. Активный компонент предложенной добавки представляет собой фазу алюмината марганца Mn_{0,27}Al₂O_{3,27}, формирование которой происходит в ходе термообработки при температуре 950–970 °С в присутствии композиции из монтмориллонита и гидроксида алюминия. Сравнительные данные по активности добавок (разработанной и промышленной) в окислении СО при разных температурах приведены в табл. 3. Из них следует, что предлагаемая для дожига СО добавка обеспечивает в реакции окисления СО высокую активность, сопоставимую с активностью катализатора, содержащего платину в качестве активного компонента.

В ОАО «Газпромнефть–ОНПЗ» была произведена опытная партия добавки на основе оксида марганца в количестве 400 кг. Ее испытания на промышленной установке в течение двух месяцев показали, что для достижения остаточного содержания СО ниже 20 ppm расход добавки на основе оксида марганца на 20 % больше, чем платиносодержащей добавки.

Заключение

В результате совместных работ ИППУ СО РАН и ОАО «Газпромнефть—ОНПЗ» для крекинга вакуумного газойля разработаны новые каталитические системы:

— бицеолитные катализаторы, позволяющие варьировать состав и выходы целевых продуктов крекинга в широких пределах;

— добавки, содержащие смешанные оксиды и модифицированные цеолиты типа Y и ZSM-5, позволяющие в процессе каталитического крекинга снизить содержание серы в бензине более чем на 30 %;

— каталитическая добавка, содержащая оксид марганца, оксид алюминия и бентонитовую глину, обеспечивающая высокую (сопоставимую с активностью платиносодержащего катализатора) активность в реакции окисления монооксида углерода на стадии регенерации катализаторов крекинга.

Данный ассортимент катализаторов и добавок к ним может быть произведен на базе катализаторного производства ОАО «Газпромнефть—ОНПЗ».

Литература

1. *Sutikno T.* // Oil and Gas Journal. 1999. Vol. 97.23. P. 55.
2. *Горденко В.И., Гурьевских С.Ю., Доронин В.П., Илюшина С.А., Сорокина Т.П.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 8. С. 20.
3. *Глазов А.В., Генералов В.Н., Горденко В.И., Доронин В.П., Дубков И.В.* // Российский химический журнал. 2007. Т. LI. № 4. С. 57.
4. *Доронин В.П., Сорокина Т.П.* // Российский химический журнал. 2007. Т. LI. № 4. С. 23.
5. *Белая Л.А., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Гуляева Т.И.* // Журнал прикладной химии. 2009. № 2. С. 243.
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. *Панов А.В., Дмитриченко О.И., Короткова Н.В., Гурьевских С.Ю., Горденко В.И., Доронин В.П., Сорокина Т.П.* // Мир нефтепродуктов. 2013. № 1. С. 3.
8. *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.
9. *Потапенко О.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Гуляева Т.И., Дроздов В.А.* // Катализ в промышленности. 2011. № 1. С. 36.
10. *Passamonti F.J., de la Puente G., Sedran U.* // Catalysis Today. 2008. Vol. 133—135. P. 314.
11. Pat. 5565399 US. Co oxidation promoter and use thereof for catalytic cracking / D. Fraenkel, I.L. Moselle. 1996.
12. Пат. 2365408 РФ. Катализатор для окисления СО в процессе регенерации катализаторов крекинга и способ его приготовления / Доронин В.П., Цырульников П.Г., Белая Л.А., Сорокина Т.П., Слептерев А.А. № 2008113613/04, заявл. 07.04.2008; опубл. 27.08.2009. Бюл. № 24.
13. Пат. № 2513106 РФ. Каталитическая добавка для окисления оксида углерода в процессе регенерации катализаторов крекинга и способ ее приготовления / Глазов А.В., Дмитриченко О.И., Короткова Н.В., Горденко В.И., Гурьевских С.Ю. № 2013100322, заявл. 09.01.2013; опубл. 20.04.2014. Бюл. № 11.