

УДК 541.128;542.973

ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОЗАСТЫВАЮЩИХ ТОПЛИВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНОГО ЦЕОЛИТА

© 2015 г. Т. П. Киселева, М. И. Целютина, Р. Р. Алиев¹, С. А. Скорникова²

ОАО “Ангарский завод катализаторов и органического синтеза”

¹ОАО “Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти”

²Иркутский государственный технический университет

E-mail: KiselevaTP@anhk.rosneft.ru

Поступила в редакцию 18.03.2015 г.

Представлены результаты исследований, проведенных в процессе разработки катализатора депарафинизации: усовершенствование технологии синтеза цеолитного компонента; подбор условий промотирования; разработка технологии производства и применения катализатора. Установлено, что гидротермальная обработка силикагеля в течение 12–24 ч при температуре 100–120°C приводит к появлению пор радиусом 100–200 Å. Использование обработанного силикагеля и повышение температуры со 130 до 170°C приводит к сокращению времени кристаллизации со 120 до 48 ч и образованию высококремнеземного цеолита с размером частиц 1–6 мкм³. В случае промотирования цеолита цинком показано, что образец, промотированный цинком в ионообменной форме, при депарафинизации более активен по сравнению с образцами, приготовленными методами пропитки и замешивания. Кроме того, введение в композицию катализатора второго промотора (соединения фосфора) приводит к снижению температуры процесса депарафинизации на 45°C относительно исходного образца. На основании полученных данных разработана технология производства катализатора применительно к оборудованию ОАО “АЗКиОС”. Разработанный катализатор ДЕП-1 при совместном применении с катализатором гидроочистки АГКД-400 обеспечивает получение базовой основы дизельного топлива (ДТ) с температурой помутнения –38°C, предельной температурой фильтруемости –41°C (для ДТ класс 3), вид III по ГОСТ Р 52368–2005 (ЕН 590:2009).

Ключевые слова: гидротермальная обработка, высококремнеземный цеолит, промотирование, катализатор депарафинизации, низкозастывающее дизельное топливо, температура застывания, температура помутнения, предельная температура фильтруемости.

DOI: 10.7868/S002824211505007X

В настоящее время к качеству нефтепродуктов предъявляются все более высокие требования. Для РФ, учитывая ее климатические условия, особенно остро стоит вопрос об обеспечении высококачественными низкозастывающими топливами [1]. Ухудшение низкотемпературных свойств обусловлено присутствием в дизельной фракции нормальных и слаборазветвленных парафинов, а также нафтеновых углеводородов с длинными боковыми цепями. Эти компоненты могут быть удалены различными физико-химическими способами: понижением конца кипения, использованием растворителей, низкотемпературной кристаллизацией, проведением селективного гидрокрекинга и др. [2]. Для организации схемы получения нефтепродуктов с улучшенными низкотемпературными характеристиками в процесс производства целесообразно включать стадию каталитической депарафинизации. В сочетании с процессом гидроочистки это дает возможность выпускать низкозастывающие сорта ДТ, удовлетворяющие со-

временным и перспективным экологическим требованиям.

Процесс каталитической депарафинизации реализован на Ачинском, Ангарском, Комсомольском НПЗ, Сургутском ЗСК и других нефтеперерабатывающих предприятиях [1, 3–4]. Практически все установки загружены современными импортными катализаторами фирм Süd-Chemie, Criterion, Mobil, одна установка – отечественным катализатором, разработанным в 1983 г.

Отечественные катализаторы предыдущего поколения не выдерживают конкуренции с зарубежными, что приводит к тотальному захвату рынка инофирмами. Кроме этого, возрастающая потребность в низкозастывающих ДТ предполагает акцентировать внимание исследователей на внедрении новых более эффективных катализаторов депарафинизации. При этом катализаторы с изомеризирующей функцией более привлекательны по сравнению с катализаторами деструктивной депарафинизации [5]. В связи со строительством но-

вых установок и проведением импортозамещения разработка современного отечественного катализатора депарафинизации является актуальной научной задачей.

Катализаторы депарафинизации должны обеспечивать улучшение низкотемпературных свойств на 25–60°C с высоким выходом целевых продуктов. В патентной и периодической литературе имеется достаточно много информации о композиционном составе и способах приготовления катализаторов депарафинизации. В качестве кислотного компонента зарубежные производители часто используют высокомодульный ZSM-5, цеолит Бета, морденит [6–7]. Существенный недостаток — использование в процессе синтеза дорогостоящих структурообразующих добавок. Силикоалюмофосфаты обладают высокой изомеризирующей способностью [8], однако их синтез пока не реализован в промышленных условиях.

Синтез высококремнеземного цеолита без применения органической структурообразующей добавки является весьма привлекательным. В ОАО “ВНИИ НП” разработан синтез цеолита ЦВМ, производство которого освоено на ОАО “АЗКиОС”. На его основе выпускаются катализаторы СГК-1, СГК-5 для получения низкотемпературных топлив и масел различного целевого назначения. В настоящее время целесообразно провести оптимизацию технологии получения отечественного цеолита ЦВМ. Повышение активности и селективности катализатора возможно регулированием размера кристаллитов цеолита [9], нанесением активных компонентов методом пропитки из кислых растворов [10], а также введением различными способами промоторов и модифицирующих добавок, в качестве которых используют соединения бора, цинка, фосфора, лантана [10–12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидротермальную обработку (ГТО) силикагеля проводили согласно [13] при температуре 100–120°C в течение 6–24 ч. Образцы цеолитов синтезировали при 130–170°C в течение 48–120 ч. Промотирование высококремнеземного цеолита ЦВМ-М, синтезированного по усовершенствованной технологии, проводили введением нитрата цинка на стадии замешивания, пропиткой и ионным обменом цеолита. Пористую структуру исходного и обработанного силикагеля изучали методом низкотемпературной адсорбции азота. Измерения выполняли на анализаторе ASAP-2010M фирмы Micromeritics. Перед анализом исследуемые образцы дегазировали при 280°C и остаточном давлении $p_{\text{ост}} < 10$ мм рт. ст. в течение 4 ч.

Для определения степени кристалличности образцов цеолита использовали метод ИК-спек-

троскопии. Измерения выполняли на ИК-Фурье спектрометре “Paragon” фирмы Perkin Elmer. Расчет проводили с использованием градуировочных графиков линейных зависимостей оптических плотностей при определенном волновом числе от содержания кристаллической фазы.

Изучение морфологии силикагеля и цеолитов осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии. Исследования проводили на двулучевом сканирующем (электронном и ионном) микроскопе фирмы JEOL JIB-Z4500 (Япония). Порошки наносили на проводящий скотч, образцы снимали при напряжении 30–40 кВ.

Фазовый состав образцов цеолитов осуществляли методом рентгенофазового анализа. Дифрактограммы образцов регистрировали на дифрактометре Shimadzu Maxima XRD 7000. Съемку проводили с фокусировкой по Брэггу–Брентано с использованием CuK_α -излучения и монохроматором на дифрагированном пучке. Напряжение 40 кВ, ток 50 мА. Для определения структуры образцов выполняли обзорное сканирование области $2\theta = 5^\circ\text{--}80^\circ$.

Каталитические свойства синтезированных образцов изучали в процессе получения низкотемпературного ДТ на пилотной установке проточного типа. Сырье — прямогонная дизельная фракция с установки каталитического крекинга ГК-3 ОАО “АНХК”. Активность образцов катализатора депарафинизации оценивали по следующим параметрам: выход жидких продуктов реакции (в пересчете на сырье); низкотемпературные характеристики жидких продуктов реакции (предельная температура фильтруемости по ГОСТ 22254-92, температура помутнения по ГОСТ 5066-91, температура застывания по ГОСТ 20287-91).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Высококремнеземный цеолит ЦВМ на ОАО “АЗКиОС” получают кристаллизацией щелочного алюмосиликатного геля ($\text{pH} = 11\text{--}13$) при температуре 130–140°C и аутогенном давлении (0.2–0.3 МПа). В качестве сырьевого источника кремния используют силикагель. Процесс приготовления реакционной смеси лимитируется переходом силикагеля в растворимую форму. Поэтому кристаллизацию цеолита осуществляют в течение 120 ч, что приводит к снижению производительности процесса.

Один из эффективных методов изменения характеристик пористых материалов — их ГТО в щелочной среде [14]. Поскольку при синтезе цеолита ЦВМ основным компонентом является силикагель, а кристаллизация осуществляется с добавлением гидроксида натрия, то представляло интерес изучение влияния условий ГТО на текстуру и морфологию силикагеля. Установлено,

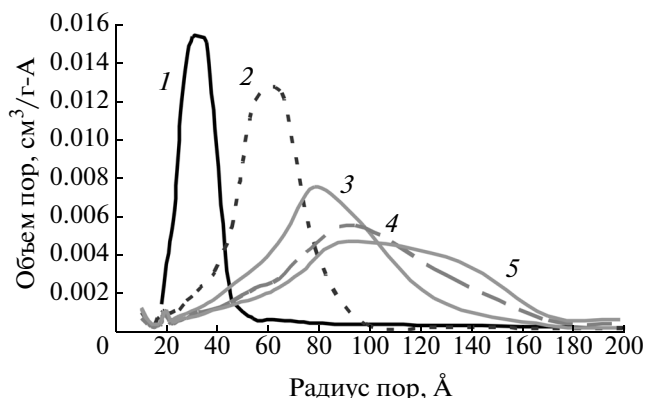


Рис. 1. Параметры пористой структуры силикагеля в зависимости от времени ГТО: 1 – исходный, 2 – 6 ч, 3 – 12 ч, 4 – 18 ч, 5 – 24 ч.

что время гидротермальной обработки силикагеля оказывает влияние на пористую структуру – обработанный силикагель становится более широкопористым. В исходном силикагеле преобладают поры радиусом 20–45 Å, после 6-ти часовой гидротермальной обработки преобладающий радиус пор 30–90 Å. Увеличение времени обработки от 6 до 24 ч приводит к появлению пор радиусом 100–200 Å (рис. 1). Из данных табл. 1 видно, что оптимальная продолжительность обработки составляет 12–18 ч. При этом наблюдается увеличение как радиуса пор, так и их объема.

Согласно общеизвестному механизму, предложенному А.В. Киселёвым и Ю.С. Никитиным, изменение структуры пор силикагеля в процессе гидротермальной обработки происходит за счет растворения мелких частиц кремнезема (в местах наибольшей кривизны) и конденсации кремниевых кислот на крупных частицах (в местах малой кривизны). При этом происходит рост более крупных частиц, сращивание и уменьшение их количества. В результате глобулярная структура превращается в губчатую. На электронно-микроскопическом снимке видно хорошо развитую поверхность силикагеля, обработанного в течение 18 ч (рис. 2б).

При использовании необработанного силикагеля получить цеолит с высоким содержанием кристаллической фазы за 48 ч при температуре 170°C не представляется возможным, степень кристалличности не превышает 70%. При использовании в аналогичных условиях кристаллизации силикагеля, гидротермально обработанного в течение 18 ч, получен хорошо кристаллизованный цеолит (степень кристалличности 95–96%). С помощью дифракции лазерного излучения и сканирующей электронной микроскопии выявлено, что цеолит ЦВМ-М, синтезированный при температуре 170°C на основе обработанного в течение 18 ч силикагеля, имеет более равномерные и мелкие кристаллиты (1–6 мкм³) по сравнению с цеолитом ЦВМ (4.5–16 мкм³). Таким образом, из реакционной смеси без добавления органической структурообразующей добавки, синтезирован высококремнеземный мелкокристаллический цеолит. Использование термически предварительно обработанного силикагеля и повышение температуры кристаллизации привело к сокращению времени кристаллизации со 120 до 48 ч.

Испытаниями показано, что введение нитрата цинка на стадии приготовления замеса практически не влияет на активность катализатора по сравнению с исходным образцом. Введение его методом пропитки приводит к незначительному повышению активности – образец начинает работать при температуре процесса, на 10°C ниже. Однако, уже при 340°C промотирующий эффект исчезает. Катализатор же, приготовленный на основе ионообменной формы Zn²⁺-промотированного цеолита, обеспечивает наиболее низкую температуру застывания дизельной фракции во всем интервале температур процесса (рис. 3). Оптимальное содержание цинка (в пересчете на ZnO) в катализаторе составляет 1.3 мас. %. При меньшем содержании промотирующий эффект слабо выражен, в то же время двукратное увеличение количества оксида цинка не приводит к дальнейшему повышению активности. При введении второго промотора – оксида фосфора установлен синергетический эффект – температура

Таблица 1. Влияние времени ГТО на текстурные характеристики силикагеля

Время обработки, ч	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний радиус пор, Å	Преобладающий радиус пор, Å	Доля пор радиусом 100–200 Å, %
0	302	0.71	47	20–45	отс.
6	313	0.89	57	30–90	отс.
12	274	0.92	67	45–130	22
18	214	0.85	79	50–170	39
24	231	0.87	75	55–170	49

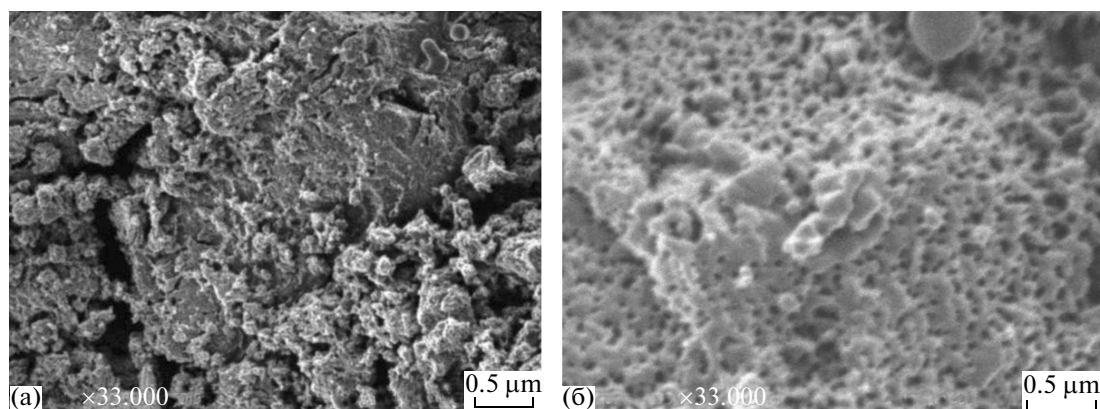


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки силикагеля: а – исходный, б – после 18 ч ГТО.

процесса снижается примерно на 45°C относительно исходного образца (рис. 3в).

Исследование образцов цинксодержащих цеолитов методом порошковой рентгенографии показало, что способ модифицирования нитратом цинка не оказывает влияния на фазовый состав и топологию кристаллической решетки цеолита. При этом наблюдается снижение интенсивности рефлексов на рентгенограммах цеолитов, модифицированных цинком, в области $2\theta = 12^{\circ}\text{--}20^{\circ}$ ($\text{CuK}\alpha$ -излучение), связанное, возможно, с различным характером заполнения цеолитных каналов. Полученные данные согласуются с результатами работ [15–16]. Можно предположить, что введенное в цеолит разными методами (ионным обменом, пропиткой, замешиванием) соединение цинка находится в двух состояниях: небольшое количество в катионных позициях, компенсирующих отрицательный заряд каркаса, остальное – в виде оксидной фазы, образующейся при разложении исходной соли цинка в процессе термообработки, и локализуемой в каналах, а также на внешней поверхности кристаллов цеолита. По-видимому, при введении соединения цинка в цеолит методом ионного обмена доля цинка, находящегося в катионных позициях возрастает, а доля цинка, находящегося в виде оксидной фазы снижается; в результате этого катализатор на основе “ионообменный” цеолит более эффективен по сравнению с другими образцами.

В результате проведенных исследований была разработана технология производства катализатора депарафинизации применительно к действующему оборудованию ОАО “АЗКиОС” [17], включающая следующие основные стадии: 1) гидротермальная обработка силикагеля с последующей дозагрузкой реагентов и проведением кристаллизации цеолита; 2) введение промотирующей добавки (нитрата цинка) методом ионного обмена; 3) приготовление носителя; 4) пропитка носителя молибден-фосфорным раствором;

5) термообработка катализатора. На основании вышеописанной технологии выработана опытно-промышленная партия катализатора ДЕП-1 (марка Б). Основные физико-химические показатели средней пробы полученной партии катализатора представлены в табл. 2.

Оценка активности опытно-промышленной партии катализатора ДЕП-1 (марка Б) проведена на гидроочищенной дизельной фракции при температуре 300°C , давлении 3.0 МПа, объемной скорости подачи сырья 2.3 ч^{-1} , соотношении $\text{H}_2/\text{сырье} = 1000 \text{ н. об./об.}$ в течение 360 ч. Процесс гидроочистки прямогонной дизельной фракции проводили при температуре $350\text{--}360^{\circ}\text{C}$, давлении 3.0 МПа, объемной скорости подачи сырья 1.0 ч^{-1} , соотношении $\text{H}_2 : \text{сырье} = 1000 \text{ ндм}^3/\text{дм}^3$. Результаты испытаний показали, что катализатор обеспечивает стабильное получение базовой основы дизельного топлива (БОДТ) с температурой застывания -51°C , температурой помутнения -39°C , предельной температурой фильтруемости -41°C (табл. 3). В результате разгонки наработанного гидрогенизата на приборе Гадаскина выход БОДТ с температурой вспышки 43°C составил 93.3 мас. %, с температурой вспышки $56^{\circ}\text{C} - 91.9 \text{ мас. \%}$, с температурой вспышки $69^{\circ}\text{C} - 91.4 \text{ мас. \%}$ (табл. 4). Таким образом, при проведении процессов гидроочистки и депарафинизации в отдельных реакторах получен продукт, соответствующий требованиям ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН 590:2009) к ДТ класс 3, вид III.

Таким образом, в результате проведенной работы был разработан новый катализатор депарафинизации на основе модифицированного цеолита, обеспечивающий получение базовой основы ДТ с температурой помутнения -38°C , предельной температурой фильтруемости -41°C для ДТ класс 3, вид III по ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН 590:2009). Усовершенствована технология получения высококремнеземного цеолита. Выявлено, что гидротермальная обработка исходного

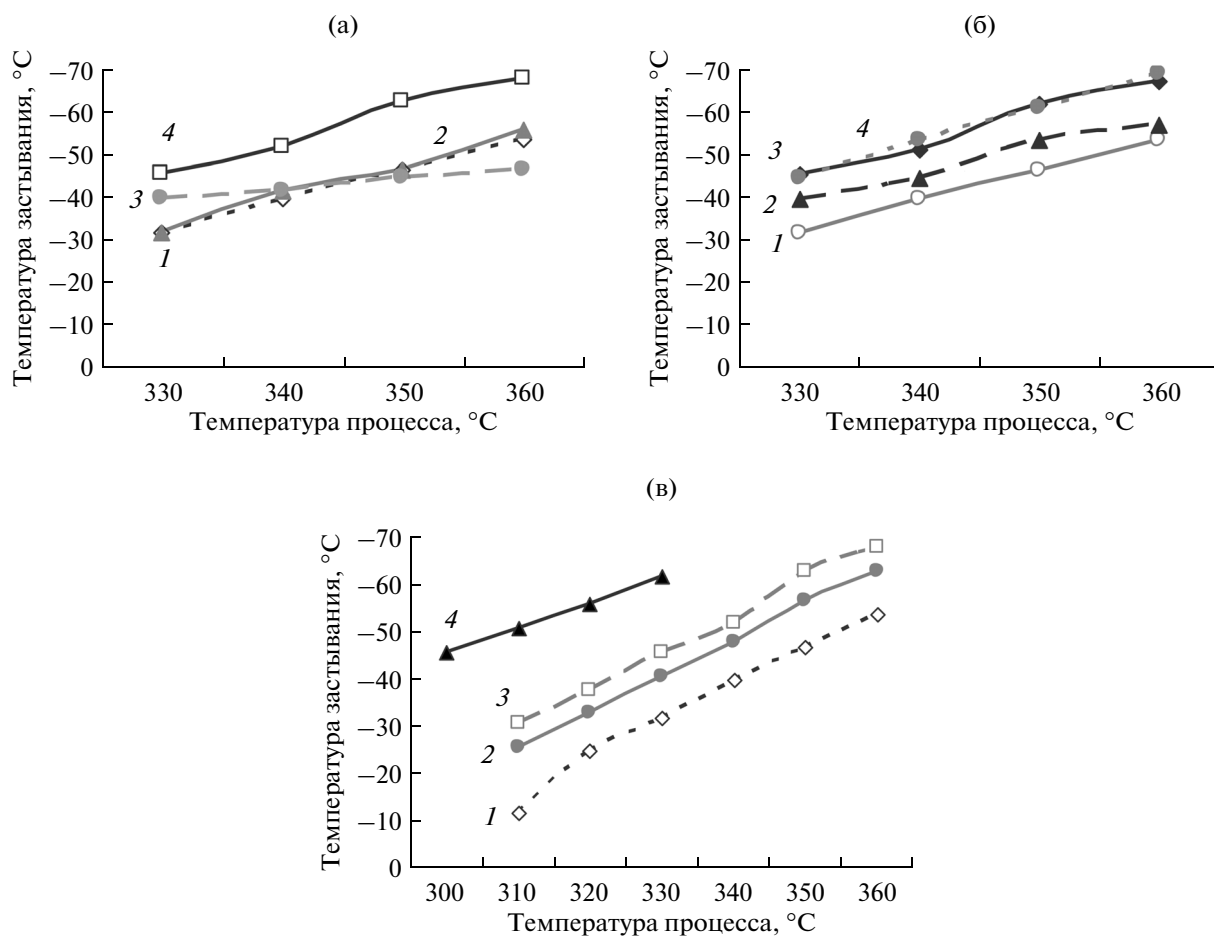


Рис. 3. Влияние условий промотирования на активность катализатора депарафинизации: а – способа введения соединения цинка (1 – исходный цеолит, 2 – цеолит, полученный замешиванием, 3 – полученный пропиткой, 4 – полученный методом ионного обмена), б – количества ZnO (1 – исходный цеолит, 2 – 0.7 мас. %, 3 – 1.3 мас. %, 4 – 2.6 мас. %), в – наличия второго промотора (1 – исходный цеолит, 2 – 1.7 мас. % P_2O_5 , 3 – 1.3 мас. % ZnO, 4 – 1.7 мас. % P_2O_5 , 1.3 мас. % ZnO).

силикагеля в течение 12–24 ч при температуре 100–120°C приводит к появлению пор радиусом 100–200 Å, что способствует образованию более мелкокристаллического цеолита из реакционной смеси без добавления органической структурообразующей добавки. Использование обработанного силикагеля и повышение температуры кри-

сталлизации до 170°C приводит к сокращению времени кристаллизации со 120 до 48 ч. Введение в композицию катализатора соединений цинка и фосфора приводит к снижению температуры процесса на 45°C относительно исходного образца.

Разработана технология получения катализатора депарафинизации применительно к про-

Таблица 2. Показатели качества опытно-промышленной партии катализатора ДЕП-1 (марка Б)

Показатели	Норма	Значения
Массовая доля триоксида молибдена (в пересчете на прокаленный при 550°C), %	5.0–8.0	5.5
Массовая доля оксида натрия (в пересчете на прокаленный при 550°C), %	0.1 (не более)	0.04
Насыпная плотность, кг/дм ³	0.8 (не более)	0.7
Диаметр гранул, мм	2.5–3.5	3.3
Массовая доля потерь при прокаливании при 650°C, %	6.0 (не более)	2.5
Средний коэффициент прочности, кг/мм	1.2 (не менее)	1.4
Массовая доля пыли и крошки (фракции менее 1.6 мм), %	1.0 (не более)	0.1

Таблица 3. Результаты пилотных испытаний опытно-промышленной партии катализатора ДЕП-1 (марка Б)

Время испытания, ч	48	96	144	192	240	288	336	360	
Показатели	Сырье	БОДТ							
Плотность при 15°C, г/см ³	0.835	0.846	0.845	0.844	0.845	0.843	0.846	0.844	0.845
Фракционный состав, °C									
н.к.	209	205	204	198	201	203	204	207	203
10%	231	242	238	240	239	241	238	240	238
50%	271	270	271	274	275	272	275	274	272
90%	330	332	331	333	333	335	336	335	336
к.к.	353	356	358	355	357	356	358	356	358
Температура застывания, °C	-15	-54	-51	-50	-52	-50	-53	-51	-50
Температура помутнения, °C	-5	-42	-41	-37	-40	-38	-39	-37	-39
Предельная температура фильтруемости, °C	-8	-44	-42	-39	-43	-40	-42	-38	-40
Выход, мас. %		88.6	89.5	90.6	88.5	92.7	90.8	89.4	91.2

Таблица 4. Результаты разгонок гидрогенизата, полученного при испытании опытно-промышленной партии катализатора ДЕП-1 (марка Б)

Пределы выкипания		140-к.к.	160-к.к.	180-к.к.
Показатели	Гидрогенизат	БОДТ		
Выход, мас. %		93.3	91.9	91.4
Плотность при 15°C, г/см ³	0.833	0.841	0.843	0.844
Фракционный состав, °C				
н.к.	76	144	165	186
10%	224	228	230	235
50%	271	271	272	274
90%	335	336	337	337
к.к.	352	354	355	354
Температура застывания, °C	-54	-51	-50	-48
Температура помутнения, °C	-34	-37	-38	-38
Предельная температура фильтруемости, °C	-36	-38	-41	-40
Температура вспышки, °C	23	43	56	69
Содержание серы, мас. %	0.0008	0.0007	0.0009	0.001

мышленному оборудованию ОАО «АЗКиОС». Составлены технологический регламент и технические условия для производства катализатора ДЕП-1. Нарботана опытно-промышленная партия катализатора ДЕП-1.

Предложена двустадийная схема применения разработанного катализатора депарафинизации в

процессе получения низкозастывающего ДТ, включающая загрузку первым по ходу сырья катализатора гидроочистки АГКД-400, вторым – катализатора депарафинизации ДЕП-1 в соотношении 70 : 30.

Результаты, полученные в данной работе, представляют практический интерес с точки зре-

ния применения разработанного катализатора депарафинизации на нефтеперерабатывающих предприятиях. Катализатор на основе модифицированного цеолита отличается высокой эффективностью в процессе получения низкозастывающего ДТ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Митусова Т.Н., Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Калинина М.В., Виноградова Н.Я. // Мир нефтепродуктов. 2012. № 2. С. 6.
2. Лядин Н.М., Пушкарев Ю.Н., Барков В.И., Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Виноградова Н.Я. // Мир нефтепродуктов. 2008. № 4. С. 3.
3. Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Красильникова Л.А., Шмелькова О.И., Ишмурзин А.В. // Мир нефтепродуктов. 2012. № 5. С. 7.
4. Павлов И.В., Дружинин О.А., Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Виноградова Н.Я., Мельчаков Д.А., Твердохлебов В.П., Бурюкин Ф.А. // Мир нефтепродуктов. 2010. № 6. С. 17.
5. Груданова А.И., Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Сергиенко С.А., Красильникова Л.А., Мисько О.М. // Мир нефтепродуктов. 2013. № 12. С. 3.
6. Yun S., Lee E., Park Y.-K., Jeong S.-Y., Han J., Jeong B., Jeon J.-K. // Research on Chemical Intermediates. 2011. V. 37. P. 1215.
7. Vermeiren W., Gilson J.-P. // Topics in Catalysis. 2009. V. 52. P. 1131.
8. Kikhtyanin O.V., Toktarev A.V., Reznichenko I.D., Echevsky G.V. // Petroleum Chemistry. 2009. V. 49. № 1. P. 74.
9. Armaroli T., Simon L.J., Digne M., Montanari T., Bevilacqua M., Valtchev V., Patarin J., Busca G. // Applied Catalysis A: General. 2006. V. 306. P. 78.
10. Алиев Р.Р. Катализаторы и процессы переработки нефти. М. 2010. 389 с.
11. Логинова А.Н., Китова М.В., Фадеев В.В., Лысенко С.В., Иванов А.В. Патент РФ 2362797. 2009.
12. Khajasaka Kadzaki (JP), Okadzaki Motoja (JP), Jokoi Majumi (JP). Patent RU 2500473C2. 2009.
13. Резниченко И.Д., Целютина М.И., Посохова О.М., Алиев Р.Р., Скорникова С.А., Гизетдинова А.Ф., Киселёва Т.П. Патент РФ 2457179.
14. Горбунова А.С., Дутов В.В. // Материалы X Международной конференции студентов и молодых ученых "Перспективы развития фундаментальных наук". Томск. 2013.
15. Ivanova I.I., Kolyagin Y.G., Ordonsky V.V., Asachenko E.V., Pasynkova E.M., Pirogov Y.A. // J. of Molecular Catalysis A. 2009. V. 305. P. 47.
16. Kazansky V.B., Pidko E.A. // J. of Physical Chemistry B. 2005. V. 109. P. 2103.
17. Киселёва Т.П., Алиев Р.Р., Скорникова С.А. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2014. № 9. С. 16.