

УДК 547.665.73

## НОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР КРЕКИНГА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАКСИМАЛЬНОГО ВЫХОДА БЕНЗИНА

© 2017 г. Лиюн Хе<sup>1</sup>, Шакин Зенг<sup>1,2,\*</sup>, Шао Рен<sup>1</sup>, Хон-Хиа Ю<sup>1,2</sup>, Ян-се Занг<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт науки и технологии провинции Хунань, факультет химии и химической технологии, Хунань, Китай

<sup>2</sup>Ключевая лаборатория специального нефтехимического катализа и разделений провинции Хунань, Хунань, Китай

\*E-mail: zhengshuqin37@163.com

Поступила в редакцию 19.01.2016 г.

После модификации кислотности и поровой структуры были существенно улучшены такие показатели композита, как кислотная сила и распределение пор по размерам. ИК-Фурье анализ показал, что распределение кислотных центров в модифицированном образце в большей степени сдвинуто в сторону средней и сильной кислотности. Такая модификация может увеличить проницаемость пор для углеводородов, что значительно увеличивает выход бензина при крекинге. Методом низкотемпературной сорбции азота показано, что катализатор имеет в своей структуре мезо- и микропоры с тримодальным распределением пор по размерам. Предлагаемый способ модификации значительно улучшает массоперенос в ходе реакции и диффузию молекул ее продуктов. На основании предложенного композита был приготовлен катализатор крекинга, позволяющий получить максимальный выход бензина. Из полученных результатов следует, что катализатор характеризуется снижением интенсивности крекинга промежуточных жидких продуктов и повышенным выходом бензина, который увеличился на 2.89%, при снижении выхода кокса на 0.71%.

**Ключевые слова:** катализатор крекинга, бензин, композит, модификация.

DOI: 10.7868/S0028242117010075

Селективность по целевым продуктам на установках каталитического крекинга — один из основных вопросов, которые необходимо учитывать для увеличения прибыли и соответствия обязательным требованиям к составу автомобильных топлив [1]. Китай является одной из наиболее быстро развивающихся стран в области нефтехимической промышленности. По объемам переработки нефти Китай вышел на второе место. И хотя объемы переработки нефти продолжают расти, внутренние потребности в топливе до сих пор не удовлетворяются, большое количество высококачественных продуктов нефтепереработки приходится импортировать. Одной из причин этого является быстро развитие автомобильной промышленности в течение последних лет. Установки каталитического крекинга — важнейший источник бензина. В течение следующего десятилетия ожидается непрерывный рост получаемого на них бензина. Поэтому для увеличения его выхода в процессе крекинга необходимо развивать технологическое и аппаратное оформление процесса, а также разрабатывать новые катализаторы. При этом разработка нового катализатора кре-

кинга является важнейшей задачей для увеличения выхода бензина.

Кислотные свойства цеолитов — твердых кислот — всегда были объектом многочисленных исследований [2–4]. Микропористый цеолит Y, который является основным активным компонентом катализаторов крекинга, играет важную роль в современной нефтехимической промышленности. Вследствие наличия диффузионных ограничений массопереноса при протекании химических реакций ведется большая работа по поиску способов решения этой проблемы с целью улучшения транспортных свойств микропористого цеолита [5–7].

В настоящей работе для преодоления диффузионных ограничений в микропористом цеолите разработана новая методика синтеза иерархического цеолитного материала с использованием кристаллизации *in situ* в сочетании с модификацией кислотности поверхности. Целью настоящей работы является изучение процесса синтеза и модификации композита, а также исследование каталитических свойств приготовленного из композитного материала катализатора крекинга.

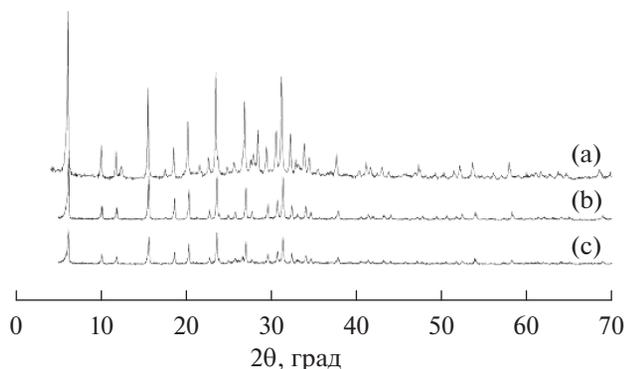


Рис. 1. Результат рентгеновской дифрактометрии: (a) – NaY, (b) – композит, (c) – катализатор.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез композита.** В настоящей работе композит был приготовлен методом синтеза *in situ*. Каолин, силикат натрия, связующий оксид алюминия и поливинилловый спирт тщательно перемешивали. Смесь подвергали распылительной сушке с целью получения сферических частиц со средним диаметром 60–70 мкм. Микросферы прокаливали в течение 2 часов при 780 и 980°C. Прокаленные микросферы перемешивали с силикатом натрия, гидроксидом натрия, структурирующим агентом и дистиллированной водой, после чего смесь выдерживали при 95–98°C в течение 24–30 ч для получения композита. Затем композит промывали, фильтровали и высушивали.

**Приготовление катализатора.** Непосредственно синтезированный композит несколько раз подвергали ионному обмену с 10–30 мас. % раствором хлорида аммония, чтобы заменить натрий, как описано в работах [8–10]. После этого композит промывали водным раствором хлорида лантана в течение 60 мин, затем в реакционную смесь добавляли некоторое количество гидрофосфата аммония и оставляли ее на 30 мин. Затем смесь отфильтровывали, промывали и прокаливали при 600°C в атмосфере водяного пара в течение 2 ч.

**Характеристика катализатора.** Состав образцов определяли по элементному анализу.

Рентгеновская дифрактометрия: кристалличность, соотношение оксид кремния/оксид алюминия, параметр элементарной ячейки ( $a_0$ ) цеолита Y были определены с использованием дифрактометра Rigaku Ultimi IV с Cu-анодом и Ni-фильтром. Кристалличность определяли по отношению интенсивностей дифракционных пиков в области индексов Миллера 553 ( $hkl$ ).

Метод сорбции азота: удельную поверхность, объем пор, распределение пор по размерам измеряли с использованием сорптометра ASAP 2020 с использованием изотерм сорбции/десорбции при

77 К. Перед измерением образцы дегазировали при 623 К в течение 12 ч. Площадь поверхности рассчитывали с использованием метода Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Объемы микропор и площадь поверхности рассчитывали с использованием t-графиков. Параметры пор, площадь поверхности и объем мезопор рассчитывали на основании изотерм десорбции с использованием метода Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ).

ИК-Фурье: кислотные центры Бренстеда и Льюиса в структуре катализатора были исследованы при помощи ИК-Фурье спектрометра AVATAR 370 в диапазоне 140–1600  $\text{cm}^{-1}$ . ИК-Фурье спектрометр был оборудован встроенной ячейкой с KBr окошками. Образцы дегазировали при 623 К в течение 4 ч под вакуумом и охлаждали до 473 К перед адсорбцией пиридина. Затем пиридин десорбировали при 473 и 673 К в условиях динамического вакуума и записывали спектр с помощью ИК-Фурье спектрометра. Согласно полученным данным, общая кислотность и количество сильных кислотных центров, соответственно, определяются по суммарному поглощению (отн. ед./г) выше 200 и 400°C соответственно. Зоны, расположенные при 1540 и 1450  $\text{cm}^{-1}$ , использовались для оценки количества пиридина, адсорбированного кислотными центрами Бренстеда и Льюиса соответственно.

СЭМ: морфологию и размер частиц проб определяли с использованием сканирующей электронной микроскопии (JEOL JSM-6360) после покрытия испаряющейся пленкой Au.

#### Тестирование в каталитическом крекинге

Эффективность катализа оценивали с использованием реактора с псевдоожиженным слоем (РПС). В качестве сырья использовали смесь 70% вакуумного газойля (ВГ) и 30% остатков вакуумной перегонки (ОВП). Катализатор вначале стабилизировали водяным паром при 800°C в течение 17 ч. Условия реакции: температура реактора 520°C, МСПС (массовая скорость подачи сырья) 19  $\text{ч}^{-1}$ , массовое отношение катализатор/сырье 6/1.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Физико-химические свойства.** Как показано на рис. 1, дифракционный анализ композита показал кристаллическую структуру цеолита типа фазит, которая была идентична обычному цеолиту NaY, полученному с использованием традиционной методики золь-гель синтеза. Композит, содержащий цеолит Y в натриевой форме, имеет степень кристалличности около 55.5% и мольное отношение оксид кремния/оксид алюминия 5.7. Видно, что катализатор имеет структуру цеолита Y.

В табл. 1 показано, что удельная поверхность композита достигает максимума, равного

Таблица 1. Свойства композита и катализатора

Образец	Композит	Катализатор	Стандартный катализатор
Химический состав, мас. %			
Na <sub>2</sub> O	9.9	0.13	0.16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.5	32.9	50.23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.37	0.32	0.31
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	3.9	3.9
Насыпной вес, г/см <sup>3</sup>	0.69	0.72	0.75
Коэффициент трения, мас. %	1.2	0.7	1.5
Площадь поверхности по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	578	451	283
Площадь поверхности по БДХ, м <sup>2</sup> /г	129	141	136
Площадь поверхности микропор, м <sup>2</sup> /г	483	342	189
Площадь внешней поверхности, м <sup>2</sup> /г	95	108	94
Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г	0.43	0.44	0.22
Объем микропор, см <sup>3</sup> /г	0.25	0.18	0.10
Объем пор по БДХ, см <sup>3</sup> /г	0.20	0.29	0.14
Средний диаметр пор, нм	6.15	7.43	4.20
a <sub>0</sub> , нм	2.467	2.455	2.456

578 м<sup>2</sup>/г, а площадь его внешней поверхности составляет 95 м<sup>2</sup>/г. Доля площади внешней поверхности в общей величине составляет 16.4%, что намного превышает аналогичную величину для цеолита Y, приготовленного с использованием традиционного метода; для которого доля площади внешней поверхности в общей составляет лишь 4.4%.

Из данных табл. 1 видно, что композит имеет большой общий объем пор, объем пор по БДХ и средний диаметр пор.

Композит и катализатор проявили хорошую устойчивость к истиранию, что способствует снижению расхода свежего катализатора во время процесса каталитического крекинга. Хорошие свойства композита, вероятно, обусловлены проведением процесса *in situ* — во время кристаллизации *in situ* как частицы Al—O, так и Si—O, формирующие цеолит, поступают из микросфер каолина [11]. В настоящей работе частицы Al—O и Si—O были получены путем выщелачивания прокаленных микросфер, что привело к образованию большего количества мезо- и макропор в композите.

На электронной микрофотографии композита (рис. 2) видно, что размеры частиц цеолита Y составляют 0.4~0.8 мкм. Это указывает на агломерацию мелких кристаллов в более крупные частицы. Октаэдрическая морфология цеолита Y наблюдалась на всех изображениях. Характерные кристаллы в форме двойных пирамид цеолита ти-

па FAU могут быть получены из каолина [12, 13]. Микрофотография катализатора показала, что типичные изображения цеолита типа FAU, полученного путем кристаллизации, имеют размер частиц около 0.6 мкм в диаметре.

**ИК-Фурье спектроскопия.** Значения кислотности катализатора приведены в табл. 2. По сравнению со стандартным катализатором, количество слабых кислотных центров Льюиса и общее количество кислотных центров Бренстеда в катализаторе выше; количество сильных кислотных центров Льюиса снижено. Наличие сильных льюисовских кислотных центров приводит к нежелательному коксообразованию; однако, слабые льюисовские и сильные бренстедовские кислотные центры необходимы для достижения селективности крекинга. Высокая кислотность катализатора, вероятно, связана с его модификацией редкоземельными элементами и фосфором. После модификации сила льюисовских кислотных центров катализатора снижается. Когда фосфор взаимодействует с цеолитом Y, гидроксигруппа, связанная с атомами алюминия на поверхности цеолита, заменяется на группы P—OH; кислотность снижается с увеличением содержания фосфора, поскольку кислотность группы P—OH меньше, чем группы Al—OH [14].

**Структура пор.** Одним из наиболее важных свойств катализатора крекинга является структура его пор. На рис. 3 показаны изотермы сорбции—десорбции азота для композита, катализатора и стандартного катализатора. Изотерма для

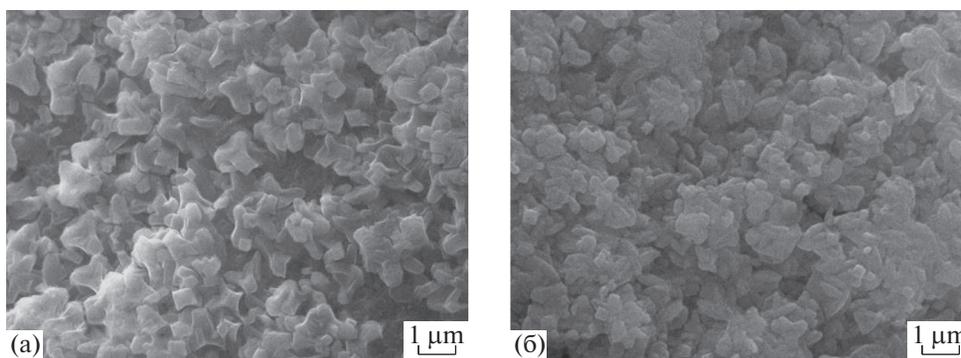


Рис. 2. СЭМ фотографии: (а) композита, (б) катализатора.

композита представляет собой характерную изотерму адсорбции–десорбции типа IV; петля гистерезиса, которая появляется в диапазоне давлений  $0.50 < P/P_0 < 1.0$ , связана с присутствием мезо- и макропор. Изотермы для катализатора характеризуются более медленным убыванием и большей петлей гистерезиса относительно стандартного катализатора, что указывает на существование в структуре катализатора мезо- и макропор. Характеристики пористости катализатора приведены в табл. 1.

Площадь поверхности по БЭТ и площадь поверхности микропор катализатора по сравнению со стандартным катализатором увеличились на 59.4 и 81.0%, соответственно; общий объем пор, объем микропор и объем пор по БДХ увеличились, в свою очередь, на 100, 80.0 и 107% соответственно. Катализатор характеризуется также большим средним диаметром пор. Эти результаты указывают на то, что катализатор имеет большее количество мезо- и макропор по сравнению со стандартным катализатором. Результаты также подтверждают, что остаток каолиновой матрицы после выщелачивания вместе со структурирующим реагентом могут обеспечить появление в катализаторе мезо- и макропор, а также эффективно улучшить показатели кислотности и стабильность катализатора крекинга [15].

На рис. 4 показано распределение пор по размерам для композита и катализатора. Композит характеризуется широким тримодальным распределением, максимумы которого приходятся на 3.8, 8.3 и 62 нм. Катализатор обладает иерархическим распределением пор с максимумами в области 3.8, 5.0, 9.0 и 65 нм. Распределение для стандартного катализатора оказалось унимодальным с максимумом в области 4.0 нм. Уникальная структура пор катализатора должна существенно улучшать доступность каталитически активных центров внутри каналов микропор для молекул реагентов большего размера, приводя к ускорению диффузии продуктов реакции и уменьшая возможность протекания некоторых вторичных процессов.

**Тестирование катализатора в процессе каталитического крекинга.** Результаты каталитического крекинга показаны в табл. 3. Относительно стандартного катализатора исследуемый образец характеризуется значительно меньшим выходом тяжелого газойля (НСО); он также продемонстрировал на 2.89% больший выход бензина и на 0.71% меньший выход кокса. Результаты показывают, что катализатор имеет большую способность к крекингу тяжелого сырья и более высокую селективность по коксу. Хорошая селективность и высокий выход бензина для этого катализатора были, очевидно, связаны с крупными порами в его

Таблица 2. Кислотные свойства катализатора

Образец	Катализатор		Стандартный катализатор	
	по Бренстеду	по Льюису	по Бренстеду	по Льюису
Количество слабых кислотных центров (отн. ед./г)	7.1	4.3	7.6	8.5
Количество сильных кислотных центров (отн. ед./г)	8.8	7.8	4.5	8.2
Общее количество кислотных центров (отн. ед./г)	15.9	12.1	12.1	16.7

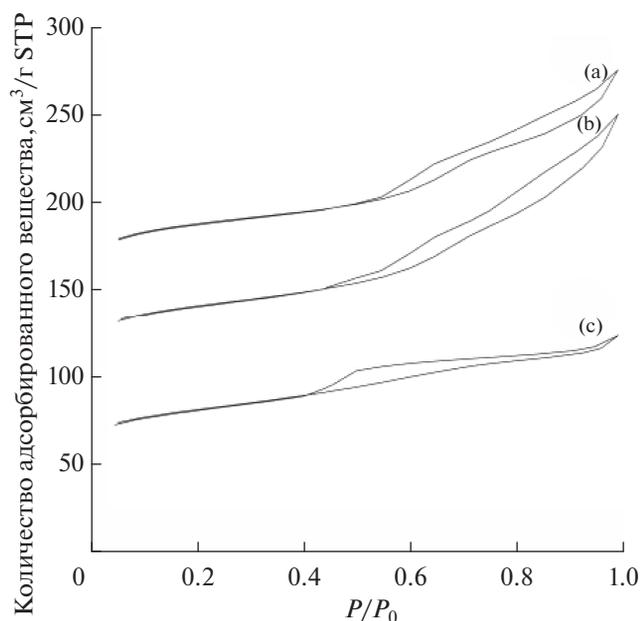


Рис. 3. Изотермы адсорбции–десорбции  $N_2$ : (a) – композит, (b) – катализатор, (c) – катализатор сравнения.

структуре и оптимизированным распределением кислотных центров. Благодаря соответствующим образом увеличенной кислотности в порах цеолита Y, катализатор позволяет эффективно контролировать интенсивность протекания реакций переноса водорода и реакций крекинга. Мезопоры и макропоры в структуре катализатора ускоряют процесс диффузии молекул продуктов, кана-

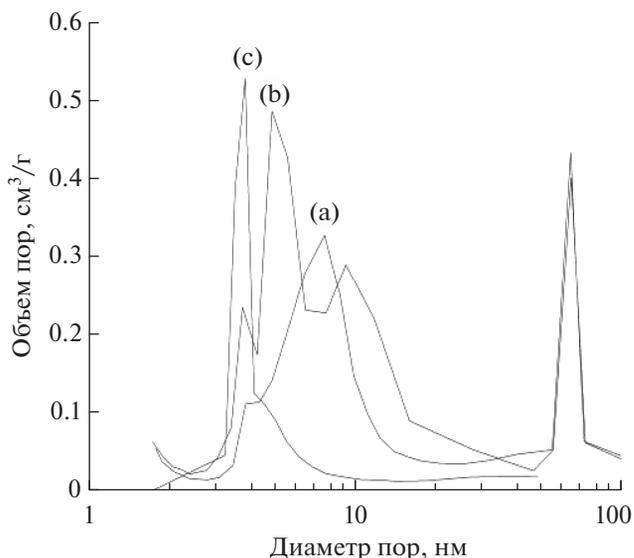


Рис. 4. Распределение пор по размерам: (a) – композит, (b) – катализатор, (c) – катализатор сравнения.

лы микропор эффективно связывают мезопоры и макропоры в катализаторе и могут снизить долю нежелательных вторичных реакций, которые приводят к газо- и коксообразованию [16].

Свойства полученного бензина приведены в табл. 4. Содержание олефинов в бензине каталитического крекинга снизилось на 6.2%. При этом исследовательское и моторное октановое число выросли на 0.8 и 0.7 единиц соответственно.

В настоящей работе с использованием метода *in situ* был приготовлен композит с иерархической структурой пор, содержащий Y цеолит. Этот компо-

Таблица 3. Распределение продуктов, получаемых с использованием катализатора

Образец	Катализатор	Стандартный катализатор	$\Delta$
<b>Выход продукта, мас. %</b>			
сухой газ	2.11	2.20	-0.09
$C_3-C_4$	17.33	17.46	-0.13
бензин	45.97	43.08	+2.89
LCO	17.44	17.85	-0.41
HCO	9.67	11.22	-1.55
кокс	7.48	8.19	-0.71
<b>Конверсия, мас. %</b>			
Всего светлых фракций, мас. %	63.41	60.93	+2.48
Всего жидких продуктов, мас. %	80.74	78.39	+2.35
<b>Селективность</b>			
Сухой газ/конверсия	0.029	0.031	-0.002
Бензин/конверсия	0.63	0.61	+0.02
Кокс/конверсия	0.10	0.12	-0.02

**Таблица 4.** Анализ PONA и октановое число бензина

Пробы	Катализатор	Стандартный катализатор	Δ
PONA, об. %			
<i>n</i> -Парафины	4.1	4.3	-0.2
<i>изо</i> -Парафины	34.4	32.0	+2.2
Олефины	14.5	20.7	-6.2
Нафталин	10.2	10.6	-0.4
Ароматические УВ	36.8	32.4	+4.4
Октановое число			
по расчету	92.1	91.3	+0.8
по моторному методу	81.2	80.5	+0.7

зит имел относительную кристалличность более 50% при мольном отношении оксид кремния/оксид алюминия, равном 5.7. После модификации редкоземельными элементами и фосфором, а также паровой стабилизации, был синтезирован катализатор крекинга, обеспечивающий повышение выхода бензина благодаря модификации кислотности поверхности и структуры пор. Сила кислотных центров и распределение размеров пор в структуре композита были существенно улучшены. Катализатор содержал больше сильных и средних кислотных центров и имел больше мезо- и макропор с тримодальным распределением. Результаты экспериментов показали, что использование катализатора позволяет повысить выход бензина на 2.89% и снизить выход кокса на 0.71% при сохранении высокой конверсии тяжелого сырья.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа финансировалась Национальным фондом естественных наук Китая (National Natural Science Foundation of China, no. 21371055), Открытым фондом инновационной платформы колледжей и университетов провинции Хунань (Hunan provincial Colleges and Universities Innovation Platform Open Fund, Project no. 15K049).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Puente G., Sousa-Aguiar E.F., Costa A.F., Swdran U.* // Appl. Catal. A: General. 2003. V. 242. P. 381.
2. *Marcilly C.* Acido-basic catalysis: Application to refining and petrochemistry. Paris: Editions Technip, 2006.
3. *Lercher J.A., Jentys A., Brait A.* Acidity and basicity (molecular sieves). Eds. Karge H.G., Weitkamp J. Berlin: Springer, 2008. V. 6. P. 153.
4. *Hosseinpour N., Mortazavi Y., Bazaryari A., Khodadadi A.A.* // Fuel Process. Technol. 2009. V. 90. P. 171.
5. *Verhoef M.J., Kooyman P.J.* // Chemistry of Materials. 2001. V. 13. P. 683.
6. *Groen J.C., Moulijn J.A.* // J. of Materials Chemistry. 2006. V. 16. P. 2121.
7. *Teyssier L., Thomas M., Bouchy C., Martens J.A., Guillon E.* // Microporous Mesoporous Mater. 2007. V. 100. P. 6.
8. *Brown S.M., Durante V.A., Reagan W.J., Speronello B.K.* // US Patent № 4493902. 1985.
9. *Stiles A.B.* Catalyst Manufacture. Ed. Heinemann H. N.Y.: Dekker. 1983. P. 160.
10. *Xiong K., Lu C.X., Wang Z.F., Gao X.H.* // Fuel. 2015. V. 142. P. 65.
11. *Önal M., Yilmaz H., Sarikaya Y.* // Clays and Clay Miner. 2008. V. 56. P. 511.
12. *Covarrubias C., García R., Arriagada R., Yáñez J., Garland M.T.* // Microporous Mesoporous Mater. 2006. V. 88. P. 220.
13. *Lee H.J., Kim Y.M., Kweon O.S., Kim I.J.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. P. 581.
14. *Lercher J.A.* // Appl. Catal. 1986. V.25. P. 215.
15. *Patrylak L., Likhnyovskiy R., Vypyraylenko V., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J.* // Adsorption Science & Technology. 2001. V. 19. P. 525.
16. *Miyazawa K., Inagaki S.* // Chem. Communications. 2000. V. 21. P. 2121.