

УДК 544.478:665.65

DOI 10.18412/1816-0387-2016-6-85-93

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОЙ ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

© 2016 г. **М.О. Казаков**¹, **К.А. Надеина**¹, **О.В. Климов**¹, **П.П. Дик**¹, **Г.И. Корякина**¹, **В.Ю. Перейма**¹, **Т.П. Сорокина**², **В.П. Доронин**², **Е.Е. Князева**³, **И.И. Иванова**³, **А.С. Носков**¹, **В.А. Головачев**⁴, **Д.О. Кондрашев**⁴, **А.В. Клейменов**⁴, **О.С. Ведерников**⁴, **Д.В. Храпов**⁵, **А.В. Панов**⁵

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (ИК СО РАН), г. Новосибирск

² Институт проблем переработки углеводородов СО РАН (ИППУ СО РАН), г. Омск

³ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), г. Москва

⁴ ПАО «Газпром нефть», г. Санкт-Петербург

⁵ АО «Газпромнефть-ОНПЗ», г. Омск

Приведены результаты разработки новых отечественных катализаторов глубокой гидроочистки и гидрокрекинга вакуумного газойля, выполняемой ИК СО РАН совместно с ИППУ СО РАН и ИНХС РАН при поддержке АО «Газпромнефть-ОНПЗ» в рамках комплексного проекта «Создание технологии производства импортозамещающих катализаторов глубокой гидропереработки вакуумного газойля» ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы». Экспериментально подтверждена высокая эффективность работы катализаторов в соответствующих процессах. В настоящее время ведутся подготовительные работы для освоения производства разработанных катализаторов гидроочистки и гидрокрекинга ВГО, включая производство компонентов для этих катализаторов (аморфные алюмосиликаты, цеолиты).

Ключевые слова: гидроочистка, гидрокрекинг, вакуумный газойль, катализатор, аморфный алюмосиликат, цеолит.

Введение

В настоящее время компания «Газпром нефть» реализует масштабные НИОКР по разработке катализаторов гидропроцессов вместе с одним из своих ключевых научных партнеров — Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (ИК СО РАН). В рамках комплексного проекта «Создание технологии произ-

водства катализаторов глубокой гидроочистки и гидрокрекинга вакуумного газойля» ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы». Экспериментально подтверждена высокая эффективность работы катализаторов в соответствующих процессах. В настоящее время ведутся подготовительные работы для освоения производства разработанных катализаторов гидроочистки и гидрокрекинга ВГО, включая производство компонентов для этих катализаторов (аморфные алюмосиликаты, цеолиты).

Казаков М.О. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник ИК СО РАН. Тел.: (383) 326-96-70. E-mail: kazakov@catalysis.ru

Надеина К.А. – канд. хим. наук, мл. науч. сотрудник ИК СО РАН. Тел.: (383) 326-96-36. E-mail: lakmallow@catalysis.ru

Климов О.В. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник ИК СО РАН. Тел.: (383) 326-96-71. E-mail: klm@catalysis.ru

Дик П.П. – мл. науч. сотрудник ИК СО РАН. Тел.: (383) 326-94-52. E-mail: dik@catalysis.ru

Корякина Г.И. – ведущий инженер-технолог ИК СО РАН. Тел.: (383) 326-96-36. E-mail: koryakina@catalysis.ru

Перейма В.Ю. – мл. науч. сотрудник ИК СО РАН. Тел.: (383) 326-96-70. E-mail: pvu@catalysis.ru

Сорокина Т.П. – ведущий технолог ИППУ СО РАН. Тел.: (381) 267-23-65. E-mail: sorokina@ihcp.ru

Доронин В.П. – канд. техн. наук, ведущий науч. сотрудник ИППУ СО РАН. Тел. тот же. E-mail: doronin@ihcp.ru

Князева Е.Е. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. Тел.: (495) 939-35-70. E-mail: eknyazeva62@mail.ru

Иванова И.И. – д-р хим. наук, зав. лабораторией того же Института. Тел. тот же. E-mail: iivanova@phys.chem.msu.ru

Носков А.С. – д-р техн. наук, зам. директора по научной работе ИК СО РАН. Тел.: (383) 330-68-78. E-mail: noskov@catalysis.ru

Головачев В.А. – гл. специалист Управления технической политики и инновационной деятельности ПАО «Газпром нефть». Тел.: (812) 363-31-52, доб. 52-49. E-mail: GOLOVACHEV.VA@gazprom-neft.ru

Кондрашев Д.О. – канд. техн. наук, руководитель направления того же Управления. Тел. тот же. E-mail: Kondrashev.DO@gazprom-neft.ru

Клейменов А.В. – д-р техн. наук, начальник того же Управления. Тел. тот же. E-mail: KLEYMENOV.AV@gazprom-neft.ru

Ведерников О.С. – канд. техн. наук, начальник Департамента развития нефтепереработки и нефтехимии ПАО «Газпром нефть». Тел. тот же. E-mail: VEDERNIKOV.OS@gazprom-neft.ru

Храпов Д.В. – гл. технолог, начальник управления гл. технолога АО «Газпромнефть-ОНПЗ». Тел.: (381) 269-03-50. E-mail: Khrapov.DV@omsk.gazprom-neft.ru

Панов А.В. – зам. генерального директора, технический директор АО «Газпромнефть-ОНПЗ». Тел.: (381) 269-09-39. E-mail: Panov.AV@omsk.gazprom-neft.ru

водства импортозамещающих катализаторов глубокой гидропереработки вакуумного газойля» (ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы») ИК СО РАН совместно с Институтом проблем переработки углеводородов СО РАН (ИППУ СО РАН) и Институтом нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН) при поддержке АО «Газпромнефть-ОНПЗ» в качестве индустриального партнера обеспечивают выполнение необходимых НИОКР и разработку технологий производства катализаторов глубокой гидроочистки и гидрокрекинга вакуумного газойля (ВГО).

Российская нефтеперерабатывающая промышленность характеризуется существенным отставанием по эффективности использования нефтяного сырья, о чем свидетельствует низкий уровень глубины переработки нефти, составляющий 72 % [1], что на 15—20 % ниже, чем в США и странах Западной Европы. Наиболее рациональный вариант увеличения глубины переработки нефти в краткосрочной перспективе до 80—85 % — вовлечение в переработку вакуумного газойля, доля которого при атмосферно-вакуумной перегонке нефти, как правило, составляет не менее 25 мас.%. Одним из наиболее перспективных направлений превращения ВГО, а также вакуумных дистиллятов вторичных процессов для получения высококачественных нефтепродуктов является гидрокрекинг.

В последние годы в нефтеперерабатывающей отрасли России было реализовано достаточно большое количество проектов, связанных с модернизацией имеющегося оборудования, что позволило ведущим нефтяным компаниям перейти на производство высококачественных моторных топлив, соответствующих мировым стандартам. Однако большая часть оборудования, технологий и катализаторов, используемых на имеющихся производствах, является импортной. Особое место в вопросах импортозамещения в области нефтепереработки занимает проблема разработки и внедрения отечественных катализаторов. Эксперты прогнозируют, что к 2020 г. суммарные мощности процессов гидроочистки на отечественных НПЗ вырастут на 30—40 %, а гидрокрекинга — в 2,5 раза [2]. Соответственно, вырастет и емкость рынка катализаторов для этих процессов. Мощность установок глубокой гидропереработки (гидроочистки и гидрокрекинга) вакуумного газойля на НПЗ крупнейших российских компаний превышает 20,0 млн тонн по сырью. Для обеспечения работы этих установок необходимо более 2 тыс. т катализаторов со сро-

ком их эксплуатации около 2 лет. На сегодняшний день потребности в катализаторах гидропроцессов практически полностью покрываются зарубежными поставщиками: доля импортных катализаторов гидроочистки на российских НПЗ составляет 97 %, а доля катализаторов гидрокрекинга — 100 % [3]. Министерством энергетики РФ Приказом от 31 марта 2015 г. № 210 утвержден план мероприятий по импортозамещению в нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслях промышленности Российской Федерации, в соответствии с которым предполагается существенно сократить использование зарубежных катализаторов к 2020 г.

В настоящее время в ряде российских научных организаций благодаря поддержке РФФИ, финансированию задельных проектов в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России» и программ исследований ФАНО/РАН созданы научные основы синтеза катализаторов гидроочистки и гидрокрекинга. Полученные результаты позволили разработать каталитически активные материалы, которые могут быть использованы для создания отечественных катализаторов гидроочистки и гидрокрекинга современного уровня. В рамках упомянутого выше комплексного проекта в период 2015—2017 гг. должны быть разработаны технологии производства катализаторов глубокой гидроочистки и гидрокрекинга вакуумного газойля, обеспечивающих максимальный выход высококачественных светлых нефтепродуктов с улучшенными химмотологическими и низкотемпературными свойствами. Результаты проекта лягут в основу последующего создания и освоения производства отечественных катализаторов глубокой гидропереработки ВГО.

Гидроочистка вакуумного газойля

Основной задачей процесса гидроочистки ВГО является подготовка сырья для дальнейшей переработки за счет снижения содержания серы до 200 ppm и ниже [4, 5]. С учетом современных требований к нефтепродуктам новые установки каталитического крекинга и гидрокрекинга должны включать секции предварительной гидроочистки ВГО. При гидроочистке целевыми превращаемыми компонентами вакуумного газойля являются гетероатомные соединения — серо- и азотсодержащие. Типичное содержание серы в ВГО составляет от 1 до 3 мас.%.

Современные катализаторы гидроочистки вакуумного газойля представляют собой нанесенные

системы, где в качестве активного компонента выступают сульфиды Ni(Co) и Mo(W). Наиболее часто для глубокой гидроочистки ВГО в качестве активных металлов используют Ni-Mo комплекс, главным образом благодаря более высокой по сравнению с CoMo-содержащими катализаторами гидрирующей активности [6]. Катализаторы на основе Ni-W практически не используются в процессе гидроочистки ВГО, так как они уступают по активности в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования более традиционным Co-Mo и Ni-Mo системам.

Количество работ, посвященных детальному исследованию структуры и условиям формирования сульфидной Ni-Mo фазы, в отличие от Co-Mo системы, сравнительно невелико. Современные представления о природе активной фазы Ni-Mo сульфидных катализаторов гидроочистки основываются на данных, полученных путем *ex-situ* исследований с привлечением разнообразных физико-химических методов. Согласно этим представлениям, активный компонент Ni-Mo катализаторов гидроочистки представляет собой гексагональные пакеты MoS₂, в боковых гранях которых локализованы атомы никеля [7]. Эти частицы формируют так называемую Ni-Mo-S фазу. Ключевыми характеристиками активного компонента, определяющими высокую активность катализаторов с Ni-Mo-S фазой, являются: дисперсность, степень сульфидирования, локализация атомов промотора (Ni) на боковых гранях активного компонента (MoS₂).

В качестве носителя катализаторов гидроочистки различных нефтяных фракций в промышленности используется преимущественно γ -Al₂O₃ благодаря следующим факторам:

- возможность получения носителя с формой и размером гранул и текстурными характеристиками, оптимальными для гидроочистки нефтяных дистиллятов;

- практически полное отсутствие активности к протекающим в процессе гидроочистки реакциям гидрирования и гидрообессеривания;

- термическая стабильность в условиях проведения процесса гидроочистки и при регенерации;

- низкая стоимость.

Ранее в ИК СО РАН были разработаны методы селективного синтеза активной фазы требуемого состава и носителя с заданными текстурно-прочностными характеристиками для CoMo/Al₂O₃ катализаторов гидроочистки дизельных фракций [8, 9]. При разработке NiMo/Al₂O₃ катализатора гидроочистки ВГО были использованы аналогичные подходы. Для при-

готовления катализаторов гидроочистки предложено использовать метод однократной пропитки предварительно сформованного носителя совместным раствором предшественников активных металлов — Ni и Mo. Данный метод приготовления катализаторов гидроочистки ВГО включает две основные стадии: 1) приготовление гранулированного носителя; 2) приготовление нанесенного катализатора. Для приготовления носителей на основе γ -Al₂O₃ в промышленности наиболее широко применяется метод, основанный на использовании порошков псевдобемита с пептизацией кислотами или щелочами с последующей формовкой методом экструзии и термообработкой полученных экструдатов. Чтобы получить высокопрочный носитель с оптимальными текстурными характеристиками, предпочтительно использовать псевдобемит игольчатой морфологии со средними размерами частиц 150 × 8 × 8 нм [9]. Нанесение активных металлов следует осуществлять методом пропитки носителя раствором, содержащим предшественники активных металлов и хелатирующие агенты, с последующей термообработкой при низкой температуре, исключая прокаливание катализатора. Таким образом обеспечивается равномерное распределение активной фазы по поверхности носителя и исключается формирование малоактивных соединений. Увеличение активности катализаторов гидроочистки также возможно за счет введения бора или фосфора в их состав [10, 11].

В рамках выполнения проекта к настоящему времени в ИК СО РАН разработаны катализаторы гидроочистки ВГО, физико-химические характеристики которых приведены в табл. 1. Исследования катализаторов различными физико-химическими метода-

Таблица 1

Физико-химические характеристики катализаторов гидроочистки ВГО

Показатель	КГО-1	КГО-2
Форма и размер гранул	Трилистник, диаметр 1,3 мм	
Основной компонент носителя	γ -Al ₂ O ₃	
Активные металлы	Ni-Mo	
Насыпная плотность, г/см ³	0,86	0,99
Механическая прочность по методу Shell SMS 1471, МПа	1,3	1,6
Удельная площадь поверхности, м ² /г	148	130
Объем пор, см ³ /г	0,36	0,32
Средний диаметр пор, Å	104	105

Таблица 2

Остаточное содержание серы и азота в продукте в зависимости от температуры гидроочистки ВГО*

Показатель	КГО-1			КГО-2		
	360 °С	380 °С	400 °С	360 °С	380 °С	400 °С
Содержание серы, ppm	411	103	24	398	120	14
Содержание азота, ppm	225	88	14	230	50	5

* Сырье: прямогонный ВГО (0,903 мас.% серы, 0,261 мас.% азота); ОСПС – 0,75 ч⁻¹; Н₂/сырье = 1000 л/л; давление 16,0 МПа.

ми показали, что используемые подходы позволяют получать катализаторы с равномерным распределением активных металлов, локализованных в порах, доступных для катализа. За счет этого при эксплуатации катализатора достигается эффективное использование его поверхности и пористой структуры. При изучении сульфидных катализаторов установлено, что активные металлы присутствуют в катализаторе преимущественно в виде высокоактивной Ni-Mo-S фазы.

Результаты тестирования катализаторов в гидроочистке ВГО приведены в табл. 2. Процесс гидроочистки проводили с последовательным повышением температуры: 360, 380, 400 °С — при давлении 16,0 МПа, соотношении Н₂/сырье = 1000 л/л и объемной скорости подачи сырья (ОСПС) — 0,75 ч⁻¹. В качестве сырья использовали прямогонный ВГО, предоставленный АО «Газпромнефть-ОНПЗ».

Испытания катализаторов показали, что для используемого сырья высокая гидрообессеривающая и гидродеазотирующая активность достигается при температуре процесса гидроочистки 380 °С и выше (табл. 2). Остаточное содержание серы и азота в продукте гидроочистки ВГО составляет 100—120 ppm S и 50—90 ppm N при температуре 380 °С и 14—24 ppm S и 5—14 ppm N при температуре 400 °С. Данные по остаточному содержанию серы и азота позволяют сделать вывод, что разработанные катализаторы эффективны и обеспечивают гидроочистку ВГО, требуемую для его дальнейшего превращения в процессе гидрокрекинга. В зависимости от требований к качеству получаемых продуктов, состава сырья и условий проведения процесса возможна корректировка свойств катализатора для достижения максимальной эффективности в каждом конкретном случае.

Гидрокрекинг вакуумного газойля

Гидрокрекинг является одним из ключевых углубляющих процессов нефтепереработки, так как позволяет получать высококачественные нефтепродукты из вакуумных дистиллятов, как прямогонных, так

и вторичного происхождения. Эксплуатационная гибкость процесса также является одним из основных преимуществ. Современные установки гидрокрекинга реализуются в различных конфигурациях: одностадийный гидрокрекинг, одностадийный гидрокрекинг с частичным или полным рециклом непревращенного остатка и двухстадийный гидрокрекинг. Главными параметрами при выборе конфигурации установки являются характеристики сырья, требования к ассортименту и качеству продукции, а также инвестиции и стоимость эксплуатации установки.

Главная особенность катализаторов гидрокрекинга состоит в том, что они содержат два типа активных центров: кислотные центры, ответственные за изомеризацию и разрыв C—C связей высокомолекулярных углеводородов, и центры, ответственные за гидрирование ароматических и ненасыщенных углеводородов и гидрогенолиз гетероатомных соединений [12]. Такое сочетание центров разной природы возможно за счет использования нанесенных NiMo/CoMo/NiW систем с носителями, содержащими цеолиты или аморфные алюмосиликаты (ААС) [13]. На второй стадии гидрокрекинга при работе с сырьем, которое практически не содержит серу (как правило, менее 10 ppm), возможно также использование несulfидированных катализаторов, содержащих Pt или Pd на кислотном носителе [14]. В зависимости от используемого кислотного компонента, который вносит основной вклад в реакции крекинга и изомеризации, катализаторы гидрокрекинга ВГО можно разделить на два типа: катализаторы на основе носителей с ААС и катализаторы на основе цеолитсодержащих носителей. Также возможно совместное использование ААС и цеолитов в составе катализатора.

Катализаторы гидрокрекинга на основе аморфных алюмосиликатов

Аморфные алюмосиликаты широко используются в качестве компонента катализаторов гидрокрекинга, поскольку они характеризуются большой удельной площадью поверхности и большим объемом

пор, а также имеют как бренстедовские, так и льюисовские кислотные центры на своей поверхности [15, 16]. Свойства ААС задаются способом его приготовления, условиями синтеза и природой соединений кремния и алюминия, являющихся исходными реагентами для синтеза, а также условиями отмывки и последующей термообработки.

Катализаторы гидрокрекинга на основе ААС менее активны, чем катализаторы на основе цеолитов, однако более устойчивы к гетероатомным соединениям сырья и могут быть использованы в гидрокрекинге ВГО без его предварительной глубокой гидроочистки. Кроме того, они проявляют более высокую селективность по отношению к средним дистиллятам. Ранее проведенные в ИК СО РАН работы показали [17], что для приготовления катализатора гидрокрекинга ВГО, ориентированного на максимальный выход малосернистых среднестиллятных фракций, оптимальным по характеристикам является аморфный алюмосиликат с атомным соотношением Si/Al около 0,9. Для разработки технологии приготовления катализаторов гидрокрекинга на основе аморфного алюмосиликата были отработаны технологические стадии синтеза порошка ААС, подобраны условия синтеза и оптимальные составы носителей и катализаторов. Схема приготовления катализаторов на основе ААС приведена на рис. 1. При разработке методов нанесения и формирования активной сульфидной фазы опирались на методы, отработанные ранее при синтезе катализаторов глубокой гидроочистки. В результате были получены NiMo и NiW катализаторы гидрокрекинга на основе ААС. Физико-химические характеристики катализаторов приведены в табл. 3.

Результаты тестирования катализаторов в гидрокрекинге ВГО с рециклом приведены в табл. 4. Ис-

Таблица 3
Физико-химические характеристики катализаторов гидрокрекинга ВГО на основе аморфного алюмосиликата

Показатель	NiMo/КГК-ААС	NiW/КГК-ААС
Форма и размер гранул	Трилистник, диаметр 1,3 мм	
Основной компонент носителя	ААС, γ -Al ₂ O ₃	
Активные металлы	Ni-Mo	Ni-W
Насыпная плотность, г/см ³	0,5	0,5
Механическая прочность по методу Shell SMS 1471, МПа	1,3	1,3
Удельная площадь поверхности, м ² /г	204	207
Объем пор, см ³ /г	0,55	0,51

пытания проводили при температурах 405 и 420 °С, давлении 16,0 МПа и соотношении H₂/сырье 1200 л/л. В качестве сырья использовали прямогонный ВГО, предоставленный АО «Газпромнефть-ОНПЗ», с добавлением остатка гидрокрекинга, полученного при работе в однопроходном режиме. Объемная скорость подачи сырья составляла 0,85 ч⁻¹. Оценку каталитической активности проводили по двум основным показателям: выход целевой фракции и остаточное содержание серы в ней. Результаты тестирования показали, что при температуре процесса 420 °С выход среднестиллятной фракции на вольфрамсодержащем катализаторе NiW/КГК-ААС превышает 80 мас.%, что более чем на 10 мас.% выше по сравнению с катализатором NiMo/КГК-ААС. При этом содержание серы в целевом продукте при использовании NiW катализатора составляет менее 10 ppm. Таким образом,

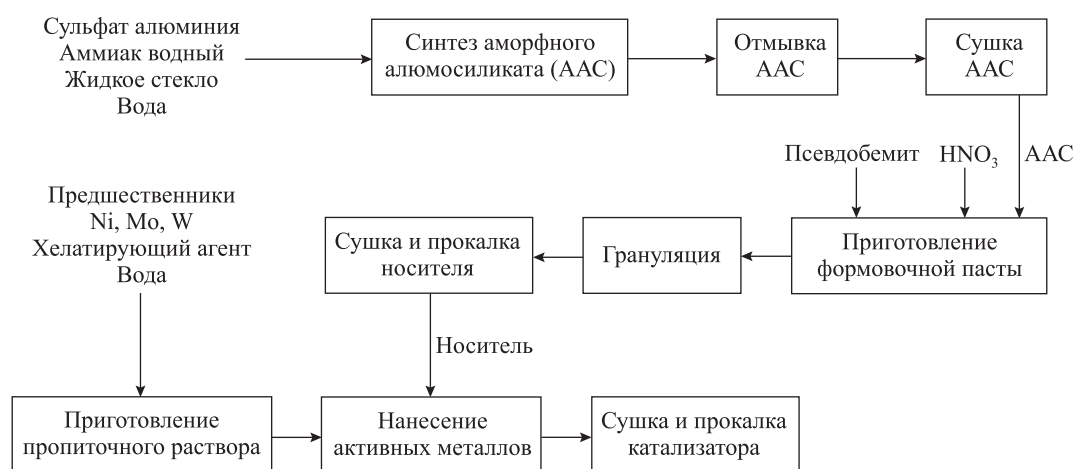


Рис. 1. Схема приготовления катализаторов гидрокрекинга на основе аморфных алюмосиликатов

Таблица 4

Показатели гидрокрекинга ВГО* с рециклом на катализаторах на основе аморфного алюмосиликата

Показатель	NiMo/КГК-ААС		NiW/КГК-ААС	
	405 °С	420 °С	405 °С	420 °С
Выход среднестиллятных фракций 130–360 °С, мас.%	39,4	69,7	49,3	80,5
Содержание серы в среднестиллятных фракциях, ppm	12	10	9	7

* Сырье: прямогонный ВГО (0,903 мас.% серы, 0,261 мас.% азота) и остаток гидрокрекинга; ОСПС – 0,85 ч⁻¹ (прямогонный ВГО 0,5 ч⁻¹, остаток гидрокрекинга 0,35 ч⁻¹); Н₂/сырье = 1200 л/л; давление 16,0 МПа.

катализатор NiW/КГК-ААС на основе аморфного алюмосиликата обеспечивает получение с высокими селективностью и выходом целевого продукта гидрокрекинга — малосернистых среднестиллятных фракций.

Катализаторы гидрокрекинга на основе цеолитов

В настоящее время цеолитная составляющая входит в состав большинства современных катализаторов гидрокрекинга. Из анализа патентов, рекламных материалов различных фирм и отдельных публикаций известно, что в составе носителей для катализаторов гидрокрекинга чаще всего используется ультрастабильный цеолит Y в H- или P3Э-форме. Предпринимаются также многочисленные попытки использовать другие типы цеолитов: цеолит бета, морденит, ZSM-5 [18]. Подробная информация об используемых цеолитах, их характеристиках и способах приготовления так же, как информация о составе промышленных катализаторов гидрокрекинга, в открытой литературе отсутствует.

Цеолитсодержащие катализаторы обладают более высокой крекирующей активностью по сравнению с катализаторами на основе ААС, обусловленной кислотностью цеолитов, что позволяет увеличить глубину переработки ВГО. При использовании цеолитсодержащих катализаторов требуется более глубокая предварительная гидроочистка сырья в связи с тем, что гетероатомные соединения серы и азота сильно ингибируют кислотную функцию цеолитов и снижают эффективность их работы.

Различают два типа цеолитсодержащих катализаторов гидрокрекинга ВГО: со средней и высокой кислотностью цеолита. Варьируя соотношение SiO₂/Al₂O₃ в каркасе цеолита, можно получать катализаторы обоих типов и таким образом варьировать селективность по продуктам гидрокрекинга (бензин, керосин, дизельная фракция). Оптимальная кислотность цеолита для катализаторов гидрокрекинга обе-

спечивается при соотношении SiO₂/Al₂O₃ в каркасе цеолита не менее 20. Помимо кислотности цеолитов важную роль при переработке тяжелых нефтяных фракций играет доступность активных центров. Эффективный диаметр пор в цеолитах Y и ВЕА близок к 0,7 нм, что создает диффузионные ограничения для транспорта объемных молекул сырья к активным центрам цеолита. Для увеличения доступности активных центров необходимо сформировать транспортные мезопоры или уменьшить размер кристаллитов, увеличив тем самым соотношение внешней поверхности к внутренней. Это уменьшает внутридиффузионные ограничения и обеспечивает доступ больших молекул сырья к кислотным центрам цеолита, увеличивая активность и уменьшая вероятность протекания вторичных реакций крекинга. В рамках комплексного проекта по разработке катализаторов глубокой гидропереработки ВГО разработка цеолитных материалов для катализаторов гидрокрекинга ведется в ИППУ СО РАН и ИНХС РАН.

В ИППУ СО РАН разрабатывается технология производства ультрастабильного цеолита типа Y (УЦ-Y) в редкоземельной форме для использования в производстве катализаторов гидрокрекинга ВГО. Проведены исследования влияния условий синтеза цеолита типа Y в натриевой форме, его модифицирования и ультрастабилизации (путем термпарового деалюминирования) на физико-химические свойства ультрастабильного цеолита Y: фазовый состав, решеточный модуль, размер кристаллов, химический состав, текстурные характеристики, кислотность и термостабильность цеолита. Размер кристаллов цеолита менее 0,5 мкм задается на стадии синтеза цеолита и определяет низкие внутридиффузионные ограничения при работе цеолитсодержащего катализатора гидрокрекинга ВГО. Исследовано влияние на решеточный модуль цеолита условий проведения процесса ультрастабилизации: температуры, продолжительности, содержания водяного пара, катионного состава цеолита перед ультрастабилизацией, а именно при-

сутствия катионов редкоземельных элементов и их содержания. В табл. 5 приведены допустимые значения физико-химических характеристик ультрастабильных цеолитов типа Y.

В ИНХС РАН разрабатывается технология производства микро-мезопористых цеолитных материалов (ММЦМ) на основе цеолитов Y и ВЕА для катализаторов гидрокрекинга ВГО. Преимущества микро-мезопористых цеолитных материалов при их использовании в качестве катализаторов нефтепереработки связаны с увеличением доступности кислотных центров, приводящим к росту активности, и наличием транспортных мезопор, обеспечивающих высокую стабильность катализатора за счет снятия диффузионных ограничений при транспорте объемных молекул реагентов и продуктов реакции. Исследования ведутся по трем направлениям: 1) нанокристаллические цеолиты типа Y (НКЦ-Y); 2) нанокристаллические цеолиты типа бета (НКЦ-ВЕА); 3) рекристаллизованные мезопористые цеолиты типа Y (РМЦ-Y).

Таблица 5

Физико-химические свойства ультрастабильных цеолитов типа Y

Показатель	Диапазон изменения параметра
Средний размер кристаллов цеолита, мкм	0,35–0,45
Доля мезопор цеолита, об.%	>40
Внутренняя удельная площадь поверхности, м ² /г	551–576
Внешняя удельная площадь поверхности, м ² /г	60–64
Общая кислотность по термодесорбции аммиака, мкмоль/г	350–790
Термостабильность цеолита по дериватографии, °С	>900
Соотношение SiO ₂ /Al ₂ O ₃ в каркасе цеолита по ЯМР-спектроскопии	21–27
Содержание оксида натрия, мас.%	0,42–0,47
Содержание редкоземельных элементов, мас.%	0,5–6,5

Таблица 6

Физико-химические свойства микро-мезопористых цеолитных материалов

Показатель	Диапазон изменения параметра на образцах		
	НКЦ-Y	НКЦ-ВЕА	РМЦ-Y
Объем пор, см ³ /г	0,40–0,46	0,40–0,42	0,45–0,53
Объем микропор, см ³ /г	0,20–0,23	0,20–0,23	0,19–0,22
Соотношение SiO ₂ /Al ₂ O ₃ в каркасе цеолита	>20	>20	>20
Общая кислотность по термодесорбции аммиака, мкмоль/г	360–380	1030–1100	370–380
Содержание оксида натрия, мас.%	<0,03	<0,03	<0,03

используется гидротермальная кристаллизация. Отработаны стадии синтеза ММЦМ на основе цеолитов Y и ВЕА: выбраны источники компонентов реакционной смеси и определено их соотношение, оптимизированы условия проведения отдельных стадий синтеза. Физико-химические свойства ММЦМ на основе цеолитов Y и ВЕА приведены в табл. 6.

С учетом характеристик разработанных цеолитов в ИК СО РАН оптимизирован метод приготовления цеолитсодержащих катализаторов гидрокрекинга ВГО (рис. 2). Определены условия проведения каждой стадии, а именно состав и свойства формовочной пасты, состав пропиточного раствора, способ и условия нанесения активных металлов, параметры термообработки катализаторов. Физико-химические характеристики цеолитсодержащих катализаторов гидрокрекинга приведены в табл. 7.

Предварительное тестирование цеолитсодержащих катализаторов гидрокрекинга ВГО проводилось в однопроходном режиме с пакетной последовательной загрузкой катализаторов: верхний слой — катализатор гидроочистки ВГО; средний слой — катализатор гидрокрекинга с аморфным алюмосиликатом; нижний слой — цеолитсодержащий катализатор гидрокрекинга. В этом случае сырье сначала проходит через слой катализатора гидроочистки, на котором происходит гидрообессеривание и гидродеазотирование, что предотвращает дезактивацию цеолитсодержащего катализатора серо- и азотсодержащими органическими соединениями. Для испытаний использовали смесовое сырье следующего состава, мас. %: прямогонный ВГО — 69, тяжелый газойль замедленного коксования — 22, экстракт — 7 и петролатум — 2. Испытания проводили при температурах 390 и 410 °С, давлении 16,0 МПа и соотношении H₂/сырье,

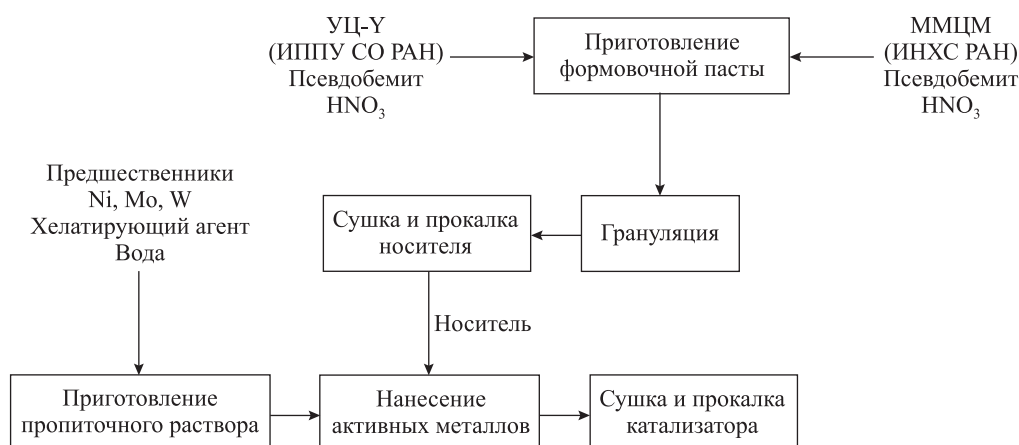


Рис. 2. Схема приготовления цеолитсодержащих катализаторов гидрокрекинга

равном 1500 л/л. При выборе состава сырья и условий проведения процесса были учтены параметры работы проектируемой на АО «Газпромнефть-ОНПЗ» промышленной установки гидрокрекинга, которая представляет собой двухступенчатый комплекс гидрокрекинга с рециркуляцией непревращенного остатка.

При испытаниях решались две основные задачи: оценка эффективности работы пакета катализаторов в режиме, соответствующем работе первой стадии гидрокрекинга, предназначенной для удаления серы и азота и частичной (до 55 %) конверсии сырья; оценка работы пакета катализаторов в режиме, обеспечивающем повышенный выход среднестиллятных фракций. Результаты тестирования показали, что при пакетной загрузке катализаторов для данного сырья при температуре 390 °С конверсия ВГО достигает

40 %. Расчетная температура, при которой обеспечивается требуемая для первой стадии гидрокрекинга конверсия ВГО на уровне 55 %, составляет около 398 °С. При температуре 410 °С конверсия ВГО находится на уровне 80 %, а выход целевой среднестиллятной фракции превышает 55 мас.%. При этом содержание серы в целевом продукте не превышает 10 ppm.

Таким образом, разработанные катализаторы могут быть использованы как при работе в режиме частичной конверсии ВГО на первой стадии двухстадийной установки гидрокрекинга, так и в режиме максимального выхода среднестиллятных фракций. В настоящее время в рамках комплексного проекта в соответствии с планом-графиком продолжают работу по оптимизации цеолитсодержащих катализаторов гидрокрекинга. Исследования ведутся как в области синтеза цеолитных материалов, так и в области приготовления носителей и катализаторов гидрокрекинга.

Таблица 7

Физико-химические характеристики цеолитсодержащих катализаторов гидрокрекинга ВГО

Показатель	NiMo/УЦ-У	NiMo/ММЦМ
Форма и размер гранул	Трилистник, диаметр 1,3 мм	Трилистник, диаметр 1,3 мм
Основной компонент носителя	γ -Al ₂ O ₃ , УЦ-У	γ -Al ₂ O ₃ , ММЦМ
Активные металлы	Ni-Mo	Ni-Mo
Насыпная плотность, г/см ³	>0,6	>0,6
Механическая прочность по методу Shell SMS 1471, МПа	>1,2	>1,4
Удельная площадь поверхности, м ² /г	200–300	300–400
Объем пор, см ³ /г	0,4–0,5	0,5–0,6

Заключение

Разработка отечественных катализаторов, соответствующих мировому уровню, является чрезвычайно важной задачей, так как большая часть этого стратегически важного рынка принадлежит зарубежным поставщикам. В рамках поддерживаемого государством комплексного проекта «Создание технологии производства импортозамещающих катализаторов глубокой гидропереработки вакуумного газойля» (ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы»), который выполняется ИК СО РАН совместно с ИППУ СО РАН и ИНХС РАН при участии АО «Газпромнефть-ОНПЗ»

в качестве индустриального партнера, разработаны новые отечественные катализаторы глубокой гидроочистки и гидрокрекинга вакуумного газойля и экспериментально подтверждена высокая эффективность их работы в соответствующих процессах. В настоящее время ведутся работы по подготовке к промышленной реализации процессов приготовления катализаторов гидроочистки и гидрокрекинга ВГО, включая технологии приготовления компонентов для этих катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований — RFMEFI61015X0008. Соглашение № 14.610.21.0008 от 11.09.2015.

Литература

1. О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2013 году. Государственный доклад. Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. М., 2014. 384 с.
2. Зорина С. // Сибирская нефть. 2015. № 3/120. С. 38–43. [Zorina S. *Siberian Oil*. 2015. No 3/120. P. 38–43 (in Russian)].
3. Приказ Минэнерго России от 31.03.2015 № 210 «Об утверждении Плана мероприятий по импортозамещению в нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслях промышленности Российской Федерации».
4. Климов О.В., Корякина Г.И., Герасимов Е.Ю., Дик П.П., Леонова К.А., Будуква С.В., Перейма В.Ю., Уваркина Д.Д., Казаков М.О., Носков А.С. // Катализ в промышленности. 2014. № 5. С. 56–64. [Klimov O.V., Koryakina G.I., Gerasimov E.Yu., Dik P.P., Leonova K.A., Budukva S.V., Pereyma V.Yu., Uvarkina D.D., Kazakov M.O., Noskov A.S. *Catalysis in Industry* (Engl. Transl.) 2015. Vol. 7, no. 1, pp. 38–46).
5. Klimov O.V., Nadeina K.A., Dik P.P., Koryakina G.I., Pereyma V.Yu., Kazakov M.O., Budukva S.V., Gerasimov E.Yu., Prosvirin I.P., Kochubey D.I., Noskov A.S. // *Catal. Today*. 2016. Vol. 271. P. 56–63.
6. Reinhoudt H.R., Troost R., van Langeveld A.D., Sie S.T., van Veen J.A.R., Moulijn J.A. // *Fuel Process. Technol.* 1999. Vol. 61. P. 133–147.
7. Lauritsen J.V., Kibsgaard J., Olesen G.H., Moses P.G., Hinneemann B., Helveg S., Nørskov J.K., Clausen B.S., Topsøe H., Lægsgaard E., Besenbacher F. // *J. Catal.* 2007. Vol. 249. P. 220–233.
8. Klimov O.V., Pashigreva A.V., Bukhtiyarova G.A., Budukva S.V., Fedotov M.A., Kochubey D.I., Chesalov Yu.A., Zaikovskii V.I., Noskov A.S. // *Catal. Today*. 2010. Vol. 150. P. 196–206.
9. Klimov O.V., Leonova K.A., Koryakina G.I., Gerasimov E.Yu., Prosvirin I.P., Cherepanova S.V., Budukva S.V., Pereyma V.Yu., Dik P.P., Parakhin O.A., Noskov A.S. // *Catal. Today*. 2014. Vol. 220–222. P. 66–77.
10. Sigurdson S., Sundaramurthy V., Dalai A.K., Adjaye J. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2008. Vol. 291. P. 30–37.
11. Vatutina Yu.V., Klimov O.V., Nadeina K.A., Danilova I.G., Gerasimov E.Yu., Prosvirin I.P., Noskov A.S. // *Appl. Catal., B*. 2016. Vol. 199. P. 23–32.
12. Ali M.A., Tatsumi T., Masuda T. // *Appl. Catal., A*. 2002. Vol. 233. P. 77–90.
13. Alsobaai A.M., Zakaria R., Hameed B.H. // *Chem. Eng. J.* 2007. Vol. 132. P. 77–83.
14. Dik P.P., Klimov O.V., Danilova I.G., Leonova K.A., Pereyma V.Yu., Budukva S.V., Uvarkina D.D., Kazakov M.O., Noskov A.S. // *Catal. Today*. 2016. Vol. 271. P. 154–162.
15. Schwarz J.A., Russell B.G., Harnsberger H.F. // *J. Catal.* 1978. Vol. 54. P. 303–317.
16. Pieta I.S., Ishaq M., Wells R.P.K., Anderson J.A. // *Appl. Catal., A*. 2010. Vol. 390. P. 127–134.
17. Дик П.П., Климов О.В., Будуква С.В., Леонова К.А., Перейма В.Ю., Герасимов Е.Ю., Данилова И.Г., Носков А.С. // Катализ в промышленности. 2014. № 3. С. 49–58. [Dik P.P., Klimov O.V., Budukva S.V., Leonova K.A., Pereyma V.Yu., Gerasimov E.Yu., Danilova I.G., Noskov A.S. *Catalysis in Industry* (Engl. Transl.) 2014. Vol. 6, no. 3, pp. 231–238].
18. Corma A., García H. // *Chem. Rev.* 2003. Vol. 103. P. 4307–4366.