



Исследования
и разработки
Москва 2016

Приоритетное направление:
**Энергоэффективность,
энергосбережение и ядерная энергетика**
Программное мероприятие:
1.3 Проведение прикладных научных исследований и разработок, направленных на создание продукции и технологий

Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы»

Соглашение № 14.607.21.0111 от 11.09.2015 на период 2015-2016 гг.

Тема: *Разработка методов синтеза и технологии приготовления цеолита для катализаторов гидрокрекинга вакуумного газойля*

Руководитель проекта: ведущий научный сотрудник ИППУ СО РАН
Доронин Владимир Павлович

Получатель субсидии

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук

Индустриальный партнер

Индустриальный партнер проекта - Акционерное общество «Газпромнефть-Омский НПЗ»
www.gazprom-neft.ru

По установленной мощности - 21,4 млн тонн - Омский НПЗ входит в двадцатку крупнейших НПЗ мира. Основные технологические процессы завода: обессоливание и обезвоживание нефти, первичная переработка нефти, каталитический крекинг, серноокислотное алкилирование, каталитическое риформирование, гидроочистка дизельного топлива, производство ароматических углеводородов и другие.

Предприятие выпускает порядка 50 видов нефтепродуктов: автомобильные бензины, топливо для дизельных и реактивных двигателей, бытовой газ, топочный мазут, бензол, толуол, ортоксилон, параксилон, битум, кокс, техническую серу и другую продукцию, востребованную на рынке. Омский нефтеперерабатывающий завод - отечественный производитель катализаторов крекинга.

«Газпром нефть» осуществляет значительные инвестиции в обновление и модернизацию производства, доведение его технологий и качества нефтепродуктов до мировых стандартов. В рамках масштабной программы модернизации инвестиционный проект по созданию современного комплекса для производства отечественных катализаторов каталитического крекинга и новых модификаций катализаторов гидроочистки и гидрокрекинга, необходимых для ключевых процессов вторичной переработки нефти. Совокупный объем инвестиций в проект составит 11 млрд. За счет строительства нового комплекса по производству катализаторов каталитического крекинга и катализаторов гидроочистки к 2025 году мощность планируется увеличить до 21 тыс. тонн в год (до 15 и 6 тыс. тонн в год соответственно).

Акционерное общество «Газпромнефть-Омский НПЗ» осуществляет внебюджетное финансирование проекта.

Ожидаемые результаты проекта

В рамках данного проекта разрабатывается технологический процесс производства ультрастабильного цеолита типа Y в редкоземельной (НРЗЭ) форме со следующими свойствами и характеристиками (УЦ-У):

Фазовый состав - 95-98 % цеолита типа Y, 2-5 % рентгеноаморфной фазы
Средний размер кристаллов цеолита - не более 0,5 микрон
Доля мезопор цеолита - не менее 10 об. %
Внутренняя удельная поверхность - не менее 550 м²/г
Внешняя удельная поверхность - не менее 25 м²/г

Цели и задачи проекта

Цель проекта

- преодоление импортозависимости в области производства гетерогенных катализаторов гидрокрекинга вакуумного газойля с максимальным выходом высококачественных светлых нефтепродуктов.

Решаемые задачи проекта

- получение микрокристаллического цеолита NaY на стадии его синтеза;
- получение ультрастабильного цеолита НРЗЭУ с регулируемым содержанием РЗЭ и заданными характеристиками на стадиях модифицирования

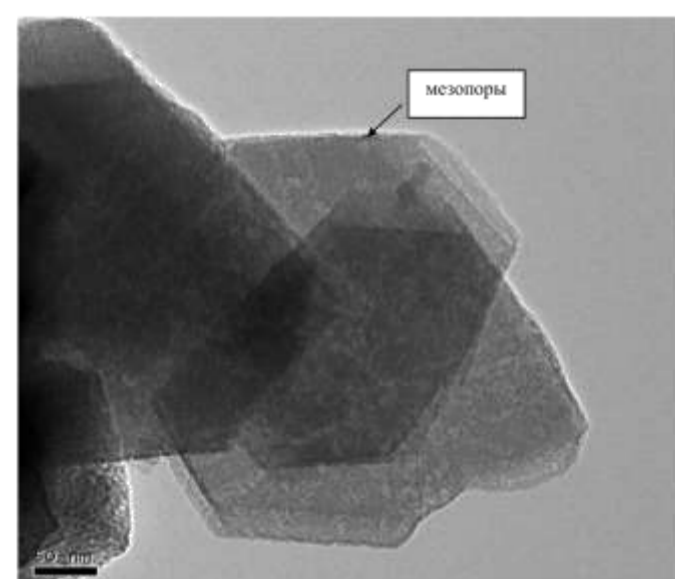
Перспективы практического использования

Разрабатываемая технология производства ультрастабильного цеолита типа Y в редкоземельной (НРЗЭ) форме с заданным химическим и фазовым составом, сочетанием кислотных и текстурных характеристик входит составной частью в технологический процесс производства катализаторов гидрокрекинга вакуумного газойля, разрабатываемым исполнителем ПНИЭР и внедряемым Индустриальным партнером - Акционерным обществом Газпромнефть-Омский НПЗ».

Настоящие ПНИ являются составной частью комплексного проекта ПНИЭР по теме: «Создание технологии производства импортозамещающих катализаторов глубокой гидропереработки вакуумного газойля» (шифр 2015-14-582-0019).

Использование результатов комплексного проекта индустриальным партнером АО «Газпромнефть-ОНПЗ» позволит создать производство катализаторов гидропереработки ВГО на АО «Газпромнефть-Омский НПЗ» суммарной мощностью 3000 тонн/год. Такая мощность позволит полностью обеспечить потребности заводов ПАО «Газпром нефть», а также реализовывать часть производимых катализаторов сторонним потребителям, прежде всего НПЗ других российских нефтяных компаний.

Текущие результаты проекта



Цеолит НРЗЭУ ультрастабильный. Образование мезопор при ультрастабилизации [1,1,1]

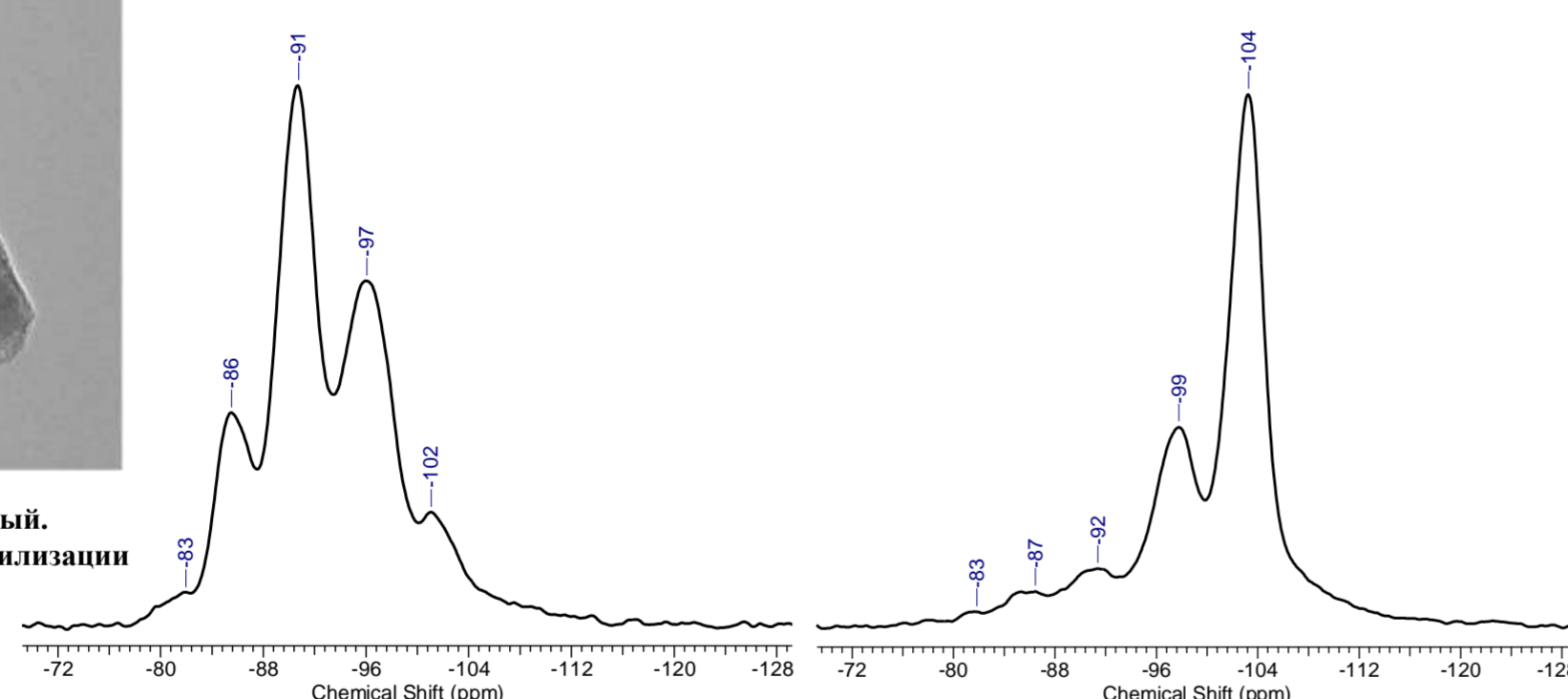
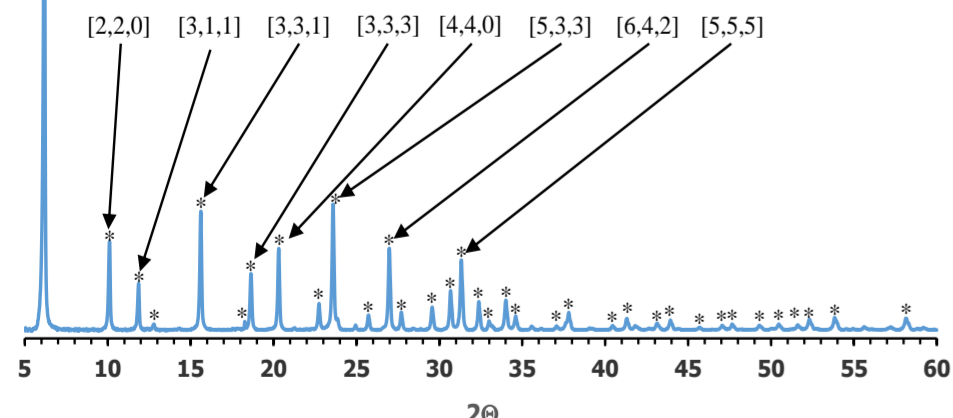


Рис. 5 - Спектр ²⁹Si ЯМР цеолита NaY. 5 типов координации атомов кремния

Рис. 6 - Спектр ²⁹Si ЯМР цеолита НРЗЭУ ультрастабильный. 5 типов координации атомов кремния



Данные рентгенофазового анализа лабораторного образца цеолита NaY (*)

Установленные условия проведения технологической операции модифицирования и ультрастабилизации цеолита типа Y в ТП УЦ-У рекомендуется использовать при наработке опытных образцов УЦ-У для синтеза опытных образцов катализатора КГК-2.

Физико-химические характеристики полученных цеолитов УЦ-У

Наименование показателя	Ед. изм.	Диапазон изменения параметра
Средний размер кристаллов цеолита	мк	0,35-0,45
Доля мезопор цеолита	% об.	> 40
Внутренняя удельная поверхность	м ² /г	551-576
Внешняя удельная поверхность	м ² /г	60-64
Общая кислотность по термодесорбции аммиака	ммоль/г	от 0,35 до 0,79
Термостабильность цеолита по дериватографии	°С	> 900
Соотношение SiO ₂ /Al ₂ O ₃ в каркасе цеолита по ЯМР-спектроскопии		21-27
Содержания оксида натрия	% мас.	0,42-0,47
Содержание оксидов редкоземельных элементов	% мас.	0,5-6,5

На 2-3 этапах выполнения прикладных научных исследований в соответствии с Планом-графиком

- 1 Проведены прикладные научные исследования в части теоретических и экспериментальных исследований методов получения УЦ-У.
- 2 Разработан перечень технологических операций получения цеолита УЦ-У с требуемыми химическим и фазовым составами, кислотными и текстурными характеристиками.
- 3 Разработан перечень режимов и параметров технологических операций ТП УЦ-У при реализации в производственных условиях АО «Газпромнефть-Омский НПЗ».
- 4 Проведена корректировка технологической инструкции «Синтез и модифицирование цеолита УЦ-У для катализаторов гидрокрекинга вакуумного газойля».
- 5 Разработаны программа и методики проведения исследовательских испытаний технологического процесса производства ультрастабильного цеолита типа Y в НРЗЭ-форме (ТП УЦ-У), реализуемого по откорректированной ТИ.
- 6 Разработаны прогнозные требования к сырью и материалам, используемым при выполнении ТП УЦ-У.
- 7 Разработаны прогнозные требования к рабочим и предельным условиям выполнения ТП УЦ-У.
- 8 Разработаны прогнозные требования по ресурсосбережению ТП УЦ-У.
- 9 Проведены исследовательские испытания ТП УЦ-У, реализуемого по откорректированной ТИ с учетом Перечня режимов и параметров технологических операций получения цеолита УЦ-У при реализации в производственных условиях АО «Газпромнефть-Омский НПЗ».
- 10 Разработан перечень контрольных операций получения цеолита УЦ-У с требуемыми химическим и фазовым составами, кислотными и текстурными характеристиками.
- 11 Определены прогнозные виды и состав отходов, образующихся при выполнении ТП УЦ-У.
- 12 Разработан проект Технического паспорта на отходы ТП УЦ-У.
- 13 Разработан лабораторный технологический регламент приготовления УЦ-У.
- 14 Разработаны программа и методики предварительных испытаний ТП УЦ-У и УЦ-У
- 15 Проведены дополнительные патентные исследования по теме проекта.
- 16 Проведены предварительные испытания ТП УЦ-У и УЦ-У.
- 17 Нарботаны опытные образцы УЦ-У по откорректированному лабораторному технологическому регламенту для приготовления опытного образца цеолитсодержащего катализатора крекинга на основе ультрастабильного цеолита Y.
- 18 Разработан проект технических условий на УЦ-У.

Проведены исследовательские испытания ТП УЦ-У в части влияния условий проведения технологической операции синтеза УЦ-У на средний размер его кристаллов и фазовую чистоту. Показано влияние порядка слива исходных растворов при осаждении алюмосиликатного геля; мольных соотношений SiO₂/Al₂O₃, H₂O/Al₂O₃ и избыточной щелочности в осаждаемом алюмосиликатном геле; общей продолжительности и температуры кристаллизации на фазовый состав и размер кристаллов. Определены условия проведения технологической операции синтеза цеолита NaY в ТП УЦ-У с учетом Перечня режимов и параметров технологических операций получения цеолита УЦ-У при реализации в производственных условиях АО «Газпромнефть-ОНПЗ», которые обеспечивают синтез цеолита NaY высокой фазовой чистоты (98 % цеолита Y) со средним размером кристаллов не более 0,5 мк.

Проведены исследовательские испытания ТП УЦ-У в части влияния условий проведения технологической операции модифицирования и ультрастабилизации цеолита типа Y на физико-химические свойства УЦ-У. Показано влияние на решеточный модуль цеолита условий проведения стадий ультрастабилизации: температуры, продолжительности, содержания водяного пара во время ультрастабилизации; катионного состава цеолита перед ультрастабилизацией, а именно, присутствия катионов редкоземельных элементов и их содержания. Также проведены исследования по определению условий ионных обменов и модифицирования цеолита с применением карбоновой кислоты с целью достижения низкого (не более 0,5 % мас.) остаточного содержания оксида натрия в цеолите при различном содержании оксидов РЗЭ.

Определены условия проведения технологической операции модифицирования и ультрастабилизации при реализации ТП УЦ-У в производственных условиях АО «Газпромнефть-ОНПЗ», обеспечивающих получение цеолита УЦ-У с решеточным модулем не менее 20, кислотностью по термодесорбции аммиака от 0,5 до 0,8 ммоль/г, внутренней удельной поверхностью не менее 550 м²/г, содержанием оксида натрия не более 0,5 % мас.