

**Аннотация проекта (ПНИЭР), выполняемого в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы»**

**Номер соглашения о предоставлении субсидии (государственного контракта)**  
14.607.21.0111

**Название проекта**

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

**Тематическое направление**

Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика

**Исполнитель**

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

**Цели и задачи исследования**

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 HP3ЭУ с регулируемым содержанием P3Э и заданными характеристиками на стадиях модифицирования

Ожидаемые результаты проекта

В рамках данного проекта разрабатывается технологический процесс производства ультрастабильного цеолита типа Y в редкоземельной (HP3Э) форме со следующими свойствами и характеристиками (УЦ-Y):

- фазовый состав - 95-98 % цеолита типа Y, 5-2 % рентгеноаморфной фазы;
- средний размер кристаллов цеолита - не более 0,5 микрон;
- доля мезопор цеолита - не менее 10 об. %;
- внутренняя удельная поверхность - не менее 550 м<sup>2</sup>/г;
- внешняя удельная поверхность - не менее 25 м<sup>2</sup>/г;
- общая кислотность по термодесорбции аммиака - от 0,5 до 0,8 ммоль/г;
- термостабильность цеолита по дериватографии - не менее 800 оС;
- решеточный модуль цеолита SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - не менее 20;
- содержание оксида натрия - не более 0,5 мас. %;
- содержание оксидов редкоземельных элементов от 0,5 до 6,5 мас. %.

**Актуальность и новизна исследования**

Различают два типа цеолитсодержащих катализаторов гидрокрекинга ВГО: со средней и высокой кислотностью цеолита. Варьируя соотношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в каркасе цеолита можно получать катализаторы обоих типов и таким образом варьировать селективность по продуктам гидрокрекинга (бензин, керосин, дизельная фракция). Решеточный модуль не менее 20 и катионный состав обеспечивает оптимальную кислотность цеолита и его вклад в общие каталитические свойства катализатора гидрокрекинга ВГО.

При переработке тяжелых нефтяных фракций помимо кислотности цеолитов

важную роль играет доступность активных центров. 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. Присутствие ультрастабильного цеолита Y в составе катализатора гидрокрекинга ВГО позволяет достигать высоких конверсий сырья вплоть до 95 %.

### **Описание исследования**

*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 У.
- 18 Разработан проект технических условий на УЦ-У.

### **Результаты исследования**

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  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  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 NaУ 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 NaУ высокой фазовой чистоты (98 % цеолита У) 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 У 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 м<sup>2</sup>/г, содержанием оксида натрия не более 0,5 % мас.

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

Физико-химические характеристики полученных цеолитов УЦ-Y

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

### **Практическая значимость исследования**

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, разрабатываемый исполнителем ПНИЭР и внедряемый 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 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.