

Федеральная целевая программа

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

Энергоэффективность, энергосбережение и ядерная энергетика

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

Соглашение 14.607.21.0111 от 11.09.2015 **Руководитель проекта:** ведущий научный сотрудник ИППУ СО РАН на период 2015 – 2016 гг. **Доронин Владимир Павлович**

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

Связанное соглашение комплексного проекта 14.610.21.0008

Тема: Создание технологии производства импортозамещающих катализаторов глубокой гидропереработки вакуумного газойля

Цели и задачи проекта

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

В рамках данного проекта будет разработан технологический процесс производства ультрастабильного цеолита типа Y в НРЗЭ-форме (ТП УЦ-Y), являющегося полупродуктом для использования в технологическом процессе производства катализаторов гидрокрекинга вакуумного газойля с носителем на основе ультрастабильного цеолита типа Y.

Решаемые задачи проекта:

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

Ожидаемые результаты проекта

Разрабатываемый технологический процесс обеспечит производство ультрастабильного цеолита типа Y в редкоземельной (НРЗЭ) форме со следующими свойствами и характеристиками:

Фазовый состав - 95-98 % цеолита типа Y, 2-5 % рентгеноаморфной фазы	Общая кислотность по термодесорбции аммиака - от 0,5 до 0,8 ммоль/г
Средний размер кристаллов цеолита - не более 0,5 микрон	Термостабильность цеолита по дериватографии - не менее 800 °C
Доля мезопор цеолита - не менее 10 об. %	Решеточный модуль цеолита SiO ₂ /Al ₂ O ₃ - не менее 20
Внутренняя удельная поверхность - не менее 550 м ² /г	Содержание оксида натрия - не более 0,5 мас. %
Внешняя удельная поверхность - не менее 25 м ² /г	Содержание оксидов редкоземельных элементов - от 0,5 до 6,5 мас. %.

Полученные результаты будут способны к правовой защите.

Перспективы практического использования

Ультрастабильный цеолит типа Y с заданным химическим и фазовым составом, сочетанием кислотных и текстурных характеристик (УЦ-Y) будет использоваться в технологическом процессе производства катализаторов гидрокрекинга вакуумного газойля. Присутствие такого цеолита в составе катализатора гидрокрекинга ВГО позволит достигать высоких конверсий сырья вплоть до 95 %.

Использование результатов проекта индустриальным партнером ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ» позволит создать производство катализаторов гидропереработки ВГО на ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ» мощностью до 2000 тонн/год (дополнительный объем продукции около 4,5-5,0 млрд. руб./год) и полностью обеспечить текущие потребности внутреннего рынка катализаторами российского производства.

Результаты исследовательской работы, полученные в 2015 г.

В рамках проекта проводятся исследования по синтезу цеолита со средним размером кристаллов не более 0,5 микрон. Такой размер кристаллов цеолита определяет низкие внутридиффузионные ограничения при работе катализатора гидрокрекинга ВГО. Размер кристаллов цеолита в первую очередь зависит от состава осаждаемого геля (от избыточной щелочности; соотношения SiO₂/Al₂O₃, мольного содержания воды в осаждаемом геле) и от условий проведения кристаллизации цеолита (от времени старения геля, скорости подъема температуры, температуры и времени кристаллизации). Варьируя вышеприведенные параметры можно добиться необходимого размера кристаллов цеолита.

В рамках ПНИ проводятся исследования условий получения ультрастабильного цеолита с решеточным модулем не менее 20 и остаточным содержанием оксида натрия не более 0,5 мас. %. Такой решеточный модуль цеолита и низкое содержание оксида натрия обеспечивают оптимальную кислотность цеолита и его вклад в общие каталитические свойства катализатора гидрокрекинга вакуумного газойля.

Решеточный модуль цеолита формируется в процессе ультрастабилизации (термопарового и кислотного dealюминирования) и зависит от условий его проведения: температуры и продолжительности; парциального давления водяного пара; катионного состава цеолита перед ультрастабилизацией, в частности, от присутствия в цеолите катионов редкоземельных элементов (лантана, церия) и от их содержания.

Текущие результаты исследований:

Проведены ПНИ в части аналитического обзора современной научно-технической, нормативной, методической литературы по теме проекта.

Проведены патентные исследования по проблеме получения цеолита УЦ-Y и его каталитического использования в процессе гидрокрекинга вакуумного газойля.

Разработана программа и методика проведения исследовательских испытаний ТП УЦ-Y в части влияния условий приготовления на физико-химические свойства УЦ-Y.

Проведены исследовательские испытания ТП УЦ-Y в части влияния условий проведения технологической операции синтеза УЦ-Y на средний размер его кристаллов.

Разработаны условия синтеза микрокристаллического цеолита NaY с размером кристаллов 0,3-0,5 микрон (рис. 1).

Разработаны условия получения ультрастабильного цеолита с заданными характеристиками (рис. 2).

Наработанные экспериментальные образцы исследованы методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, ²⁷Al-, ²⁹Si ЯМР-спектроскопии (рис. 3а,3б), низкотемпературной адсорбции азота, установлен химический состав (таблица 1).

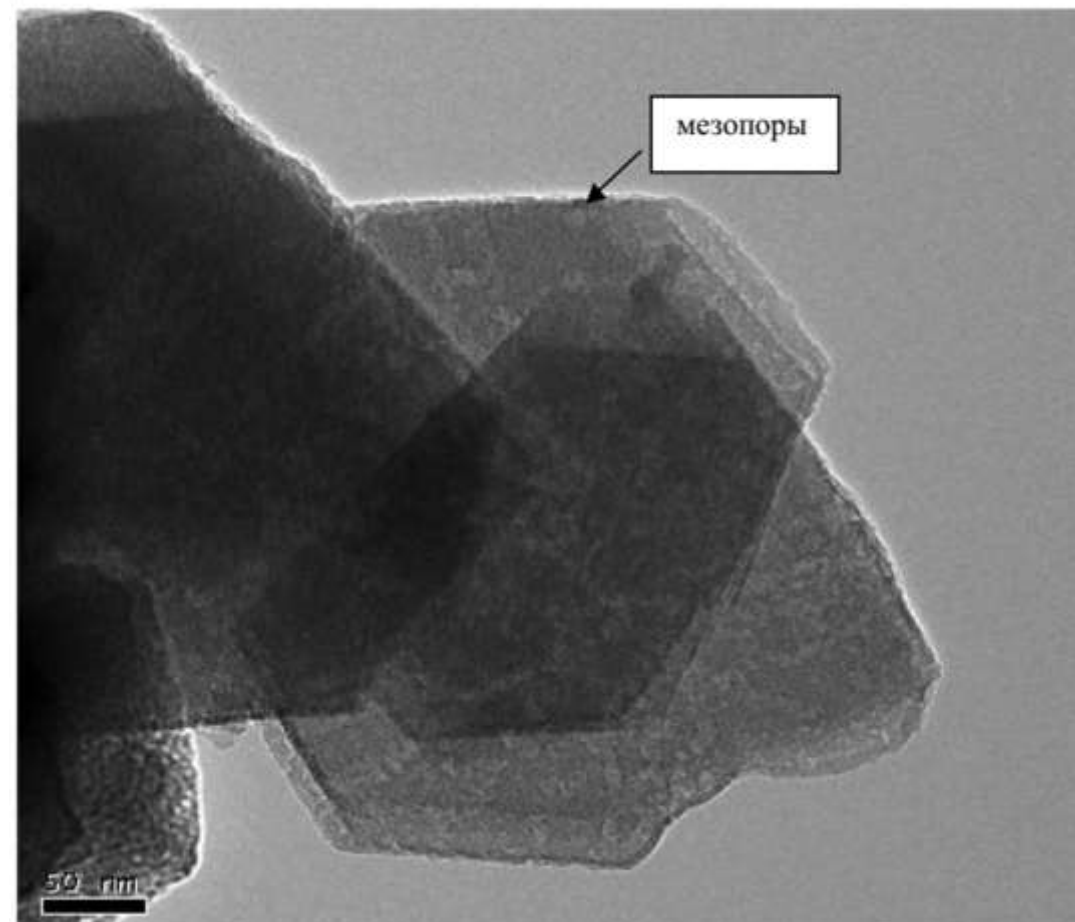
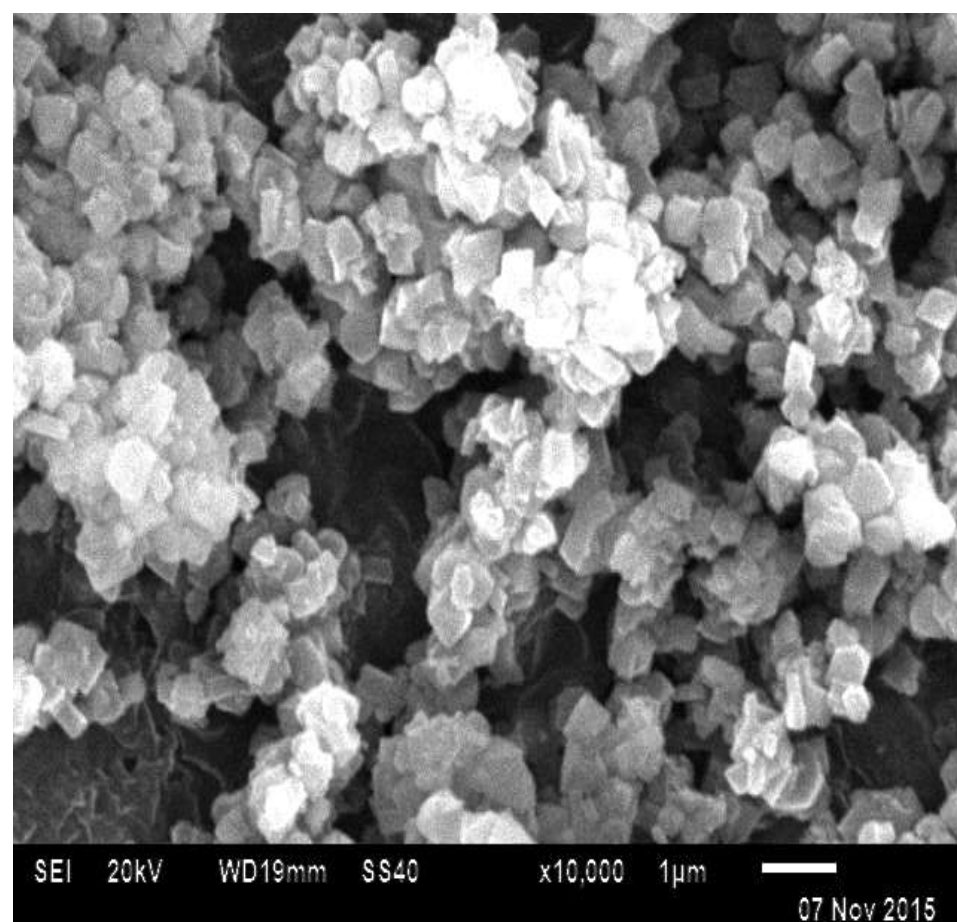


Рис. 1 - Цеолит NaY
Средний размер кристаллов 0,45 микрона

Рис. 2 - Цеолит НРЗЭУ ультрастабильный.
Образование мезопор при ультрастабилизации

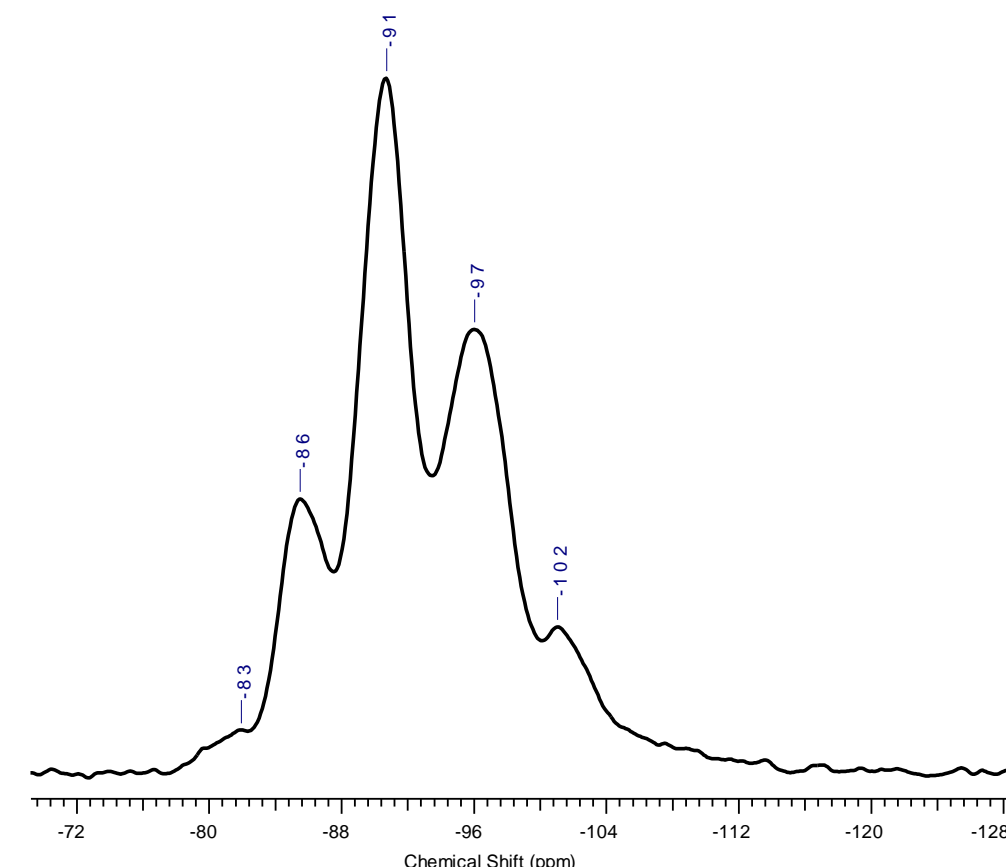


Рис. 3 а - Спектр ²⁹Si ЯМР цеолита NaY.
5 типов координации атомов кремния

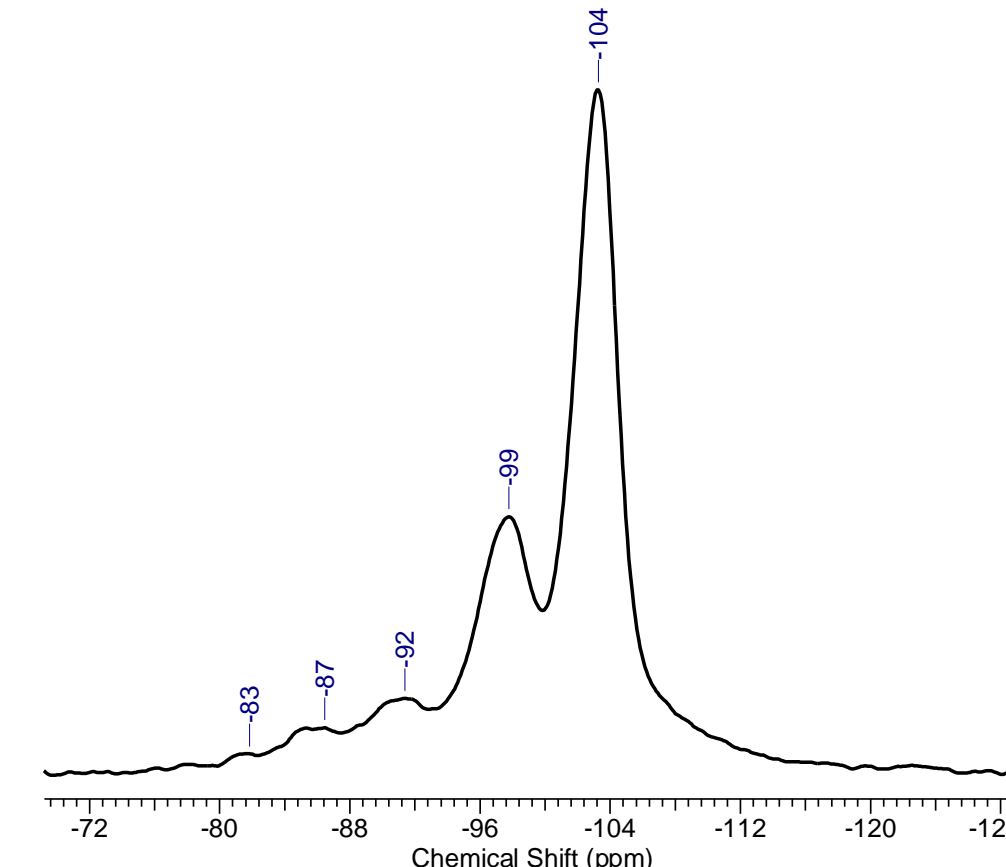


Рис. 3 б - Спектр ²⁹Si ЯМР цеолита НРЗЭУ ультрастабильный.
5 типов координации атомов кремния

Наименование параметра	Единицы измерения	Значение параметра	
		По проекту	Достигнутое значение
Удельная поверхность	м ² /г	Не менее 550	530-590
Общий объем пор	см ³ /г	Не менее 0,28	0,28-0,32
Объем мезопор	см ³ /г	Не менее 10 % от общего объема	0,04 (около 10 % от общего объема)
Содержание оксида натрия	% мас.	Менее 0,5	0,3-0,5
Содержание оксидов редкоземельных элементов	% мас.	от 0,5 до 6,5	от 0,5 до 6,5

Таблица 1

Партнеры проекта

Индустриальный партнер проекта - Открытое акционерное общество «Газпромнефть-Омский НПЗ».

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, сернокислотное 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, ортоксилол, параксилол, 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 гидропроцессов к 2025 году мощность планируется увеличить до 21 тыс. тонн в год (до 15 и 6 тыс. тонн в год соответственно).

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