

КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Доронин В.П., Сорокина Т.П., Липин П.В., Потапенко О.В.,
Короткова Н.В., Горденко В.И.

Разработка и внедрение цеолитсодержащих катализаторов крекинга с контролируемым содержанием редкоземельных элементов 9

Исследовано влияние содержания РЗЭ на термостабильные и каталитические свойства цеолита НРЗЭУ в составе матрицы катализатора, состоящей из бентонитовой глины, аморфного алюмосиликата и гидроксида алюминия. Установлено, что при увеличении содержания РЗЭ от 0 до 6,5 мас.% термостабильность цеолита повышается примерно на 100 °С. Показано, что увеличение содержания РЗЭ в катализаторе от 0 до 2 мас.% приводит к росту конверсии вакуумного газойля на 8 мас.%. Приемлемый уровень конверсии сырья 77–78 % достигается при содержании РЗЭ в катализаторе около 0,5 мас.%. Показана зависимость вклада реакций переноса водорода от содержания РЗЭ в катализаторе крекинга на примере изменения содержания изобутана в сумме образующихся C₄-углеводородов. На основе лабораторных данных разработана и внедрена на катализаторном производстве ОАО «Газпромнефть–ОНПЗ» технология производства бицеолитных катализаторов крекинга с пониженным содержанием РЗЭ (марки М, Н).

Ключевые слова: каталитический крекинг, редкоземельные элементы, бицеолитный катализатор, бензин, перенос водорода.

Доронин В.П. – канд. техн. наук, ведущий науч. сотрудник лаборатории синтеза моторных топлив ИППУ СО РАН. Тел.: (3812) 67-23-65. E-mail: doronin@ihcp.ru

Сорокина Т.П. – ведущий технолог той же лаборатории. Тел. тот же. E-mail: sorokina@ihcp.ru

Липин П.В. – канд. хим. наук, науч. сотрудник той же лаборатории. Тел. тот же. E-mail: lipin@ihcp.ru

Потапенко О.В. – канд. хим. наук, науч. сотрудник той же лаборатории. Тел. тот же. E-mail: potap@ihcp.ru

Короткова Н.В. – начальник технологического отдела управления гл. технолога ОАО «Газпромнефть–ОНПЗ». Тел.: (3812) 69-00-86. E-mail: Korotkova.NV@omsk.gazprom-neft.ru

Горденко В.И. – руководитель группы по развитию катализаторного производства ОАО «Газпромнефть–ОНПЗ». Тел.: (3812) 69-06-01. E-mail: Gordenko.VI@omsk.gazprom-neft.ru

CATALYSTS FOR CRACKING OF VACUUM GAS OIL

Doronin V.P., Sorokina T.P., Lipin P.V., Potapenko O.V.,
Korotkova N.V., Gordenko V.I.

Development and application of zeolite cracking catalysts with controlled content of rare earth elements 9

The influence of the content of rare earth elements (REE) on the thermal stability and catalytic properties of HREEY zeolites embedded in catalyst matrices that consist of bentonite clay, amorphous silica-alumina, and aluminum hydroxide is studied. It is found that an increase in the REE content from 0,0 to 6,5 wt.% increases the thermal stability of the zeolite by about 100 °C. It is shown that the increase in the REE content from 0 to 2 wt.% raises the conversion of vacuum gas oil by 8 wt.%. The acceptable level of conversion (77–78 %) of raw materials can be achieved with the content of REE of about 0,5 wt.%. The dependence of hydrogen transfer reactions on the content of REE in the cracking catalysts is exemplified by changes in the amount of isobutane in produced C₄-hydrocarbons. On the basis of laboratory data, a technology for production of bizeolite cracking catalysts with a low content of REE (grades M, H) has been developed and implemented at JSC «Gazprom Neft–Omsk Refinery».

Keywords: catalytic cracking, rare earth elements, bizeolite catalyst, gasoline, hydrogen transfer.

КАТАЛИЗАТОРЫ РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

Бодрый А.Б., Усманов И.Ф., Гариева Г.Ф., Карпов Н.С.

Отечественные микросферические катализаторы крекинга: разработка, производство и опыт промышленной эксплуатации 14

В 2008 г. на площадке «Ишимбайского специализированного химического завода катализаторов» был осуществлен пуск комплекса по производству микросферических катализаторов крекинга. В 2012 г. предприятием был выигран крупный тендер на поставку катализатора, выпускаемого под торговой маркой «Октифайн», на установку Г-43-107М/1 Уфимского НПЗ. В статье подробно рассмотрены итоги опытно-промышленной эксплуатации катализатора на указанной установке. Показана высокая эффективность катализатора и целесообразность распространения опыта его эксплуатации.

Ключевые слова: каталитический крекинг, микросферический катализатор, цеолит, матрица, выход бензина, октановое число.

Бодрый А.Б. – директор ООО ИСХЗК. Тел.: (34794) 2-27-17, доб. 202. E-mail: ishzk@kntgroup.ru

Усманов И.Ф. – директор ООО «Компания «Новые технологии». E-mail: usmanov.if@yandex.ru

Гариева Г.Ф. – начальник научно-исследовательского центра ООО ИСХЗК. E-mail: garieva_gf@mail.ru

Карпов Н.С. – начальник отдела технического сервиса ООО ИСХЗК. Тел.: (34794) 2-27-17, доб. 231. E-mail: karpov@kntgroup.ru

CATALYSTS FOR REFORMING OF GASOLINE FRACTIONS

Bodryi A.B., Usmanov I.F., Garieva G.F., Karpov N.S.

Domestic microspheric cracking catalysts: development, production and industrial operation 14

A complex for the production of microspheric cracking catalysts was launched at Ishimbay Specialized Chemical Plant of Catalysts in 2008. In 2012, the company won a major tender for the supply of a catalyst «Oktifayn» to unit G-43-107 of the Ufa Oil Refinery. The paper analyzes results of the pilot operation of the catalyst at this unit. The high efficiency of the catalyst and the benefits of its wider use are shown.

Keywords: catalytic cracking, microspheric catalyst, zeolite, matrix, yield of gasoline, octane number.

Бодрый А.Б., Рахматуллин Э.М., Гариева Г.Ф., Илибаев Р.С.
О новых гранулированных катализаторах каталитического крекинга..... 19

В 2012–2013 гг. на промышленных площадках Стерлитамакского завода катализаторов и Ишимбайского специализированного химического завода катализаторов был осуществлен пуск производства гранулированных катализаторов крекинга. Новые катализаторы решено было выпускать под торговой маркой «Адамант». В статье детально рассмотрены достоинства указанных катализаторов, а также особенности технологии их производства.

Ключевые слова: каталитический крекинг, катализатор, цеолит, установка 43-102, Адамант Экстра, Адамант Супер.

Бодрый А.Б. – директор ООО ИСХЗК. Тел.: (34794) 2-27-17, доб. 202. E-mail: ishzk@kntgroup.ru

Рахматуллин Э.М. – зам. директора ООО «Компания «Новые технологии». E-mail: ilvir.str@mail.ru

Гариева Г.Ф. – начальник научно-исследовательского центра ООО ИСХЗК. E-mail: garieva_gf@mail.ru

Илибаев Р. С. – канд. техн. наук, начальник цеха № 18 ООО ИСХЗК. E-mail: ilibaevrs@mail.ru

Белый А.С.

Современное состояние, перспективы развития процесса и катализаторов риформинга бензиновых фракций нефти 23

Изложены литературные и полученные автором данные, освещающие современное состояние процесса и катализаторов риформинга. Сделаны обобщения по влиянию химического состава сырья и условий осуществления на основные показатели процесса и получаемого реформата. Дана классификация разновидностей технологий риформинга по способу проведения регенерации катализаторов. Показаны особенности технологий с неподвижным и движущимся слоями катализаторов, а также их достоинства и недостатки. На основании литературных данных и собственного опыта автора сделаны обобщения, касающиеся основных направлений развития технологий и модернизации промышленных установок. Особое внимание уделяется вопросам повышения качества высокооктановых бензинов и их соответствия существующим стандартам и техническим требованиям. Дается качественная и количественная оценка технического уровня современных катализаторов риформинга.

Ключевые слова: риформинг, бензиновые фракции, высокооктановые компоненты, алюмоплатиновые катализаторы, активность, селективность, стабильность, октановое число реформата.

Белый А.С. – д-р хим. наук, зав. лабораторией Института проблем переработки углеводородов СО РАН (ИППУ СО РАН). Тел.: (3812) 67-33-34. E-mail: belyi@ihcp.ru

Bodryi A.B., Rakhmatullin E.M., Garieva G.F., Ilibaev R.S.
New granular catalysts for catalytic cracking 19

Production of new granular cracking catalysts, branded «Adamant», was launched at Sterlitamak Catalyst Plant and Ishimbay Specialized Chemical Plant of Catalysts in 2012-2013. The paper discusses in detail advantages of these catalysts and technological aspects of their production.

Keywords: catalytic cracking, catalyst, zeolite, unit 43-102, Adamant Extra, Adamant Super.

Bodryi A.B. – director of LLC ISKZK. Tel.: (34794) 2-27-17, ext. 202. E-mail: ishzk@kntgroup.ru

Rakhmatullin E.M. – deputy director of LLC «New Technologies». E-mail: ilvir.str@mail.ru

Garieva G.F. – head of scientific research center of LLC ISKZK. E-mail: garieva_gf@mail.ru

Ilibaev R.S. – cand. techn. sci., head of No. 18 LLC ISKZK. E-mail: ilibaevrs@mail.ru

Belyi A.S.

Modern state and prospects of the process and catalysts for reforming of gasoline fractions 23

The paper analyzes published and author's original data on the current state of the reforming process and catalysts. Data on the influence of operation conditions and chemical composition of the feedstock on the basic parameters of the process and resulting reformat are summarized. Reforming technologies are classified on the basis of the method of catalyst regeneration. The distinctions of technologies with fixed and fluidized catalysts, as well as their advantages and disadvantages, are shown. On the basis of literature data and the author's experience, the main trends in technology development and modernization of industrial plants are compiled. Particular attention is paid to improving the quality of high-octane gasolines and to their compliance with existing standards and technical requirements. The technical level of modern reforming catalysts is evaluated qualitatively and quantitatively.

Keywords: reforming, gasoline fractions, high-octane components, alumina-platinum catalysts, activity, selectivity, stability, reformat octane number.

Belyi A.S. – d-r chem. sci., head of laboratory of Institute of Problems of Hydrocarbon Processing SO RAS (IIPPU SO RAS). Tel.: (3812) 67-33-34. E-mail: belyi@ihcp.ru

КАТАЛИЗАТОРЫ ИЗОМЕРИЗАЦИИ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

Шакун А.Н., Фёдорова М.Л.

Эффективность различных типов катализаторов и технологий изомеризации легких бензиновых фракций 29

Проанализирован опыт промышленной эксплуатации хлорированных, цеолитных и сульфатированных оксидных катализаторов на российских установках изомеризации. Внедрение процесса изомеризации в России началось во второй половине 1990-х гг. Первые установки были введены в эксплуатацию на цеолитных катализато-

CATALYSTS FOR ISOMERIZATION OF GASOLINE FRACTIONS

Shakun A.N., Fedorova M.L.

Efficiency of different catalysts and technologies for isomerization of light gasoline fractions 29

The paper analyzes current experience in industrial operation of chlorinated, zeolite, and sulfated oxide catalysts at isomerization plants in Russia. Implementation of the isomerization process in Russia began in the late 90s. The first plants were put into operation on zeolite catalysts; however, the further development of the isomerization process

рах. Далее развитие процесса изомеризации происходило в двух направлениях: с использованием хлорированных и сульфатированных оксидных катализаторов. На примерах из промышленной практики показаны преимущества и недостатки хлорированных катализаторов. К последним относятся высокая чувствительность к примесям влаги и соединений серы в сырье, а также протекание побочных реакций, способствующих образованию низкооктанового продукта в схемах с рециклом C_6 . Использование сульфатированных оксидных систем избавляет от этих недостатков, что подтверждает опыт промышленной эксплуатации сульфатированного катализатора СИ-2 на отечественных и зарубежных установках.

Ключевые слова: изомеризация, цеолитные катализаторы, хлорированные катализаторы, сульфатированный оксидный катализатор.

Шакун А.Н. – канд. хим. наук, генеральный директор ОАО «НПП “Нефтехим”». Тел.: (861) 267-80-42. E-mail: alexandershakun@mail.ru
Фёдорова М.Л. – технический директор того же предприятия. Тел.: (861) 267-80-43. E-mail: mlfedorova@mail.ru

Гизетдинова А.Ф., Киселёва Т.П., Посохова О.М.,
Резниченко И.Д., Юрьев М.Ю., Скорникова С.А.

Современные катализаторы ОАО «АЗКиОС» для процессов изомеризации и гидродепарафинизации 38

В ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» разработаны цеолитсодержащие катализаторы изомеризации пентан-гексановых фракций и гидродепарафинизации масляных фракций. Для приготовления катализаторов изомеризации и гидродепарафинизации были использованы соответственно цеолиты типа морденит и ZSM-5. Цеолиты и катализаторы на их основе были исследованы методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. Проведены испытания катализаторов изомеризации и гидродепарафинизации на установках проточно-циркуляционного и проточного типа со стационарным слоем катализатора. Показано, что разработанные катализаторы по активности и селективности превосходят их аналоги, используемые в промышленных процессах изомеризации и гидродепарафинизации.

Ключевые слова: цеолит, морфология, промотирование, изомеризация пентан-гексановых фракций, катализатор гидродепарафинизации, базовая основа трансформаторного масла, температура застывания.

Гизетдинова А.Ф. – ведущий инженер-технолог группы отдела НИР центра исследований и контроля ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза». Тел.: (3955) 57-55-34. E-mail: GizetdinovaAF@anhk.rosneft.ru

Киселёва Т.П. – ведущий инженер-технолог группы того же отдела. Тел.: (3955) 57-77-18. E-mail: KiselevaTP@anhk.rosneft.ru

Посохова О.М. – руководитель группы того же отдела. Тел. тот же. E-mail: PosokhovaOM@anhk.rosneft.ru

Резниченко И.Д. – канд. техн. наук, генеральный директор ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза». Тел.: (3955) 57-53-26. E-mail: ReznichenkoID@anhk.rosneft.ru

Юрьев М.Ю. – студент кафедры квантовой физики и нанотехнологий физико-технического института Иркутского государственного технического университета. Тел.: (3952) 40-57-43

Скорникова С.А. – канд. хим. наук, доцент кафедры квантовой физики и нанотехнологий того же института. Тел. тот же. E-mail: sskornikova@mail.ru

Смоликов М.Д., Бикметова Л.И., Кирьянов Д.И.,
Затолокина Е.В., Казанцев К.В., Муромцев И.В., Белый А.С.

Катализаторы изомеризации бензиновых фракций на основе сульфатированного диоксида циркония, нанесенного на γ - Al_2O_3 44

Изучены нанесенные Pt/SZ/ Al_2O_3 катализаторы, приготовленные методом термолиза сульфата циркония в порах носителя. Содержание

occurred in two ways: using chlorinated or sulfated oxide catalysts. The advantages and disadvantages of chlorinated catalysts are illustrated in the paper by examples from industrial practice. The latter include high sensitivity to water and sulfur-containing compounds in the feedstock and side reactions that contribute to the formation of low octane products in schemes with a recycle of C_6 . The use of sulfated oxide systems eliminates these drawbacks, which is confirmed by the experience in industrial operation of a sulfated catalyst SI-2 at domestic and foreign plants.

Keywords: isomerization, zeolite catalysts, chlorinated catalysts, sulfated oxide catalyst.

Gizetdinova A.F., Kiseleva T.P., Posokhova O.M.,
Reznichenko I.D., Yuriev M.Yu., Skornikova S.A.

Modern catalysts from JSC «APC&OS» for isomerization and hydrodeparaffinization..... 38

The paper is devoted to the development of zeolite catalysts for the isomerization of pentane-hexane fractions and hydrodewaxing of oil fractions at JSC «Angarsk Plant of Catalysts and Organic Synthesis» (JSC «APC&OS»). The catalysts for isomerization and hydrodewaxing were prepared from morденite-type zeolites and from ZSM-5, respectively. Zeolites and catalysts on their basis were examined by scanning electron and atomic force microscopies. The catalysts were tested in flow-circulation and flow-type fixed bed reactors. It was shown that the developed catalysts exceed their industrial analogues in the activity and selectivity.

Keywords: zeolite, morphology, promotion, C_5 - C_6 isomerization, hydrodewaxing catalyst, basis of transformer oil, pour point.

Smolikov M.D., Bikmetova L.I., Kir'yanov D.I.,
Zatolokina E.V., Kazantsev K.V., Muromtsev I.V., Belyi A.S.

Catalysts based on sulfated zirconia deposited on γ - Al_2O_3 for isomerization of gasoline fractions 44

In this work, supported Pt/SZ/ Al_2O_3 catalysts were prepared by thermolysis of zirconium sulfate in pores of the support. The content

активного компонента (сульфатированного диоксида циркония) в катализаторах составляет 25–30 мас.%, что в 2–2,5 раза меньше, чем в массивных катализаторах, эквивалентных по каталитическим характеристикам. Проведены испытания в реакции изомеризации *n*-гексана. Показано, что при температурах 140–160 °С нанесенные катализаторы обеспечивают выход суммы 2,2- и 2,3-диметилбутанов 34–36 мас.% при выходе стабильного катализата C₅₊ на уровне 96–98 мас.%, что сопоставимо с результатами, получаемыми при использовании промышленных катализаторов изомеризации на основе сульфатированного диоксида циркония. Полученные результаты свидетельствуют о том, что нанесенные Pt/SZ/Al₂O₃ катализаторы могут быть использованы для изомеризации C₅–C₆ фракций с целью получения компонентов высокооктановых экологически чистых бензинов.

Ключевые слова: сульфатированный диоксид циркония, нанесенные катализаторы, изомеризация *n*-гексана.

Смоликов М.Д. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник ИППУ СО РАН. Тел.: (3812) 67-33-34. E-mail: smolikov@ihcp.ru

Бикметова Л.И. – инженер того же института. Тел. тот же. E-mail: lbikmetova@ihcp.ru

Кирьянов Д.И. – ведущий технолог того же института. Тел. тот же

Затолокина Е.В. – мл. науч. сотр. того же института. Тел. тот же. E-mail: ezat@ihcp.ru

Казанцев К.В. – инженер того же института. Тел. тот же. E-mail: ogelend@rambler.ru

Муromoцев И.В. – инженер того же института. Тел. тот же. E-mail: vudvord@rambler.ru

Белый А.С. – д-р хим. наук, зав. лабораторией синтеза моторных топлив того же института. Тел. тот же. E-mail: belyi@ihcp.ru

of the active component (sulfated zirconia) in the catalyst is 25–30 wt.%, which is 2,0–2,5 times lower than that in the bulk catalysts with equivalent catalytic characteristics. The catalysts were tested in the isomerization of *n*-hexane. It was shown that at temperatures 140–160 °C, supported catalysts provide a sum output of 2,2- and 2,3-dimethylbutanes of 34–36 wt.% with the yield of stable catalyzate C₅₊ at 96–98 wt.%, which is comparable with the results obtained using analogous industrial isomerization catalysts based on sulfated zirconia. These results indicate that the deposited Pt/SZ/Al₂O₃ catalysts may be used for the isomerization of C₅–C₆ fractions to produce high-octane components of ecologically clean gasolines.

Keywords: Sulfated zirconia, supported catalysts, *n*-hexane isomerization.

КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРООЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

Пимерзин А.А., Томина Н.Н., Никольшин П.А., Максимов Н.М., Можяев А.В., Ишутенко Д.И., Вишнеvская Е.Е.

Катализаторы гидроочистки нефтяных фракций на основе гетерополисоединений Мо и W..... 49

Приведены результаты 15-летних исследований, проводимых в Самарском ГТУ в области разработки высокоактивных сульфидных катализаторов для гидроочистки прямогонных и трудноперерабатываемых низкокачественных нефтяных фракций с использованием в качестве прекурсоров гетерополисоединений (ГПС) Мо и W. Изучен широкий ряд ГПС структуры Андерсона и Кеггина в синтезе сульфидных катализаторов. Установлены ряды активности гетероэлементов, входящих в состав ГПС, в реакциях гидродесульфуризации сернистых соединений и гидрирования ненасыщенных углеводородов. Выявлены корреляции «каталитическая активность – электроотрицательность гетероатома ГПС». Особое внимание уделено регулированию селективности катализаторов в отношении параллельно протекающих реакций гидрирования и гидродесульфуризации. Разработан широкий спектр высокоактивных сульфидных катализаторов гидроочистки дизельного топлива, бензина каталитического крекинга, вакуумного газойля и масляного сырья. Отработаны технологии их синтеза и активации (сульфидирования). Разработки запатентованы и по степени готовности близки к внедрению на предприятиях нефтеперерабатывающей промышленности.

Ключевые слова: сульфидные катализаторы, гетерополисоединения молибдена, гетерополисоединения вольфрама, активность, селективность, сульфидирование катализатора, гидродесульфуризация сернистых соединений, гидрирование ненасыщенных углеводородов, гидроочистка, бензин каталитического крекинга, дизельная фракция, вакуумный газойль, масляные фракции, технический регламент, Евро-5.

КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ГИДРООЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

Пимерзин А.А., Томина Н.Н., Никольшин П.А., Максимов Н.М., Можяев А.В., Ишутенко Д.И., Вишнеvская Е.Е.

New sulfide catalysts based on heteropoly acids of Mo and W 12 series for hydrotreating of petroleum fractions 49

The paper presents results of a 15-year research conducted in the Samara State Technical University on the development of highly active sulfide catalysts for hydrotreating of straight-run and refractory low-grade fractions of petroleum using heteropoly compounds (HPC) of Mo and W types as precursors. A wide range of HPCs with the Keggin and Anderson structures were used in the synthesis of sulfide catalysts. The activities of heteroelements in the hydrodesulfurization of sulfur compounds and in the hydrogenation of unsaturated hydrocarbons were arranged in series. Correlations of catalytic activity with electronegativity of the heteroatom of the HPC were found. Particular attention was paid to the regulation of catalyst selectivities toward parallel reactions of hydrogenation and hydrodesulfurization. A wide range of highly active sulfide catalysts was designed for hydrotreating of diesel fuel, cat-cracked gasoline, vacuum gas oil, and lube stock. The technologies of their synthesis and activation (sulfidation) were developed. The catalysts have been patented and are at a high degree of readiness for the implementation in refining industry.

Keywords: sulfide catalysts, heteropoly compounds of molybdenum, heteropoly compounds of tungsten, activity, selectivity, catalyst sulfiding, hydrodesulfurization of sulfur compounds, hydrogenation of unsaturated hydrocarbons, hydrotreating, cat-cracked gasoline, diesel fraction, vacuum gas oil, oil fractions, technical regulations, Euro 5.

Пимерзин А.А. – д-р хим. наук, проф., зав. кафедрой химической технологии переработки нефти и газа, первый проректор Самарского государственного технического университета. Тел.: (846) 278-43-01. E-mail: pimerzin@sstu.smr.ru

Томина Н.Н. – д-р хим. наук, проф., профессор той же кафедры. Тел.: (846) 242-35-80. E-mail: tominann@yandex.ru

Никольшин П.А. – канд. хим. наук, докторант, ст. науч. сотрудник той же кафедры. Тел. тот же. E-mail: p.a.nikulshin@gmail.ru

Максимов Н.М. – канд. хим. наук, ст. преподаватель той же кафедры. Тел. тот же. E-mail: maximovnm@mail.ru

Можяев А.В. – канд. хим. наук, инженер той же кафедры. Тел. тот же. E-mail: aleks.mozhaev@gmail.com

Ишутенко Д.И. – канд. хим. наук, науч. сотрудник той же кафедры. Тел. тот же. E-mail: dasha.ishutenko@gmail.com

Вишневецкая Е.Е. – канд. хим. наук, ст. преподаватель той же кафедры. Тел. тот же. E-mail: le.vishnevskaya@gmail.com

Климов О.В., Корякина Г.И., Герасимов Е.Ю., Дик П.П.,
Леонова К.А., Будуква С.В., Перейма В.Ю., Уваркина Д.Д.,
Казиков М.О., Носков А.С.

Новый катализатор глубокой гидроочистки вакуумного газойля – сырья каталитического крекинга..... 56

Разработан новый $\text{CoNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор глубокой гидроочистки вакуумного газойля, предназначенный для получения сырья каталитического крекинга, содержащего 200–500 ppm серы. Метод приготовления катализатора включает стадии: приготовления носителя с заданными текстурными, прочностными и гранулометрическими характеристиками, синтез в растворе биметаллических (Co-Mo и Ni-Mo) комплексных соединений, их нанесение и сушку. Проведено и проанализировано сравнение нового образца с современными отечественными и импортными промышленными аналогами по физико-химическим (текстура, морфология, структура активной фазы) и каталитическим характеристикам. Показано, что катализатор позволяет осуществлять процесс гидроочистки при температуре на 5–20 °C ниже, с выходами целевой фракции на 4–13 % больше, чем на всех образцах сравнения. Высокая активность нового катализатора обусловлена образованием на стадии его сульфидирования монослойных частиц триметаллической $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ фазы. Технология приготовления катализатора подготовлена к промышленной реализации (ООО «НПК «Синтез», Барнаул, 1000 т/год), определены основные технологические режимы процесса гидроочистки ВГО с использованием разработанного катализатора.

Ключевые слова: гидроочистка, технологии, катализаторы, вакуумный газойль, моторные топлива.

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

Корякина Г.И. – ведущий инженер-технолог того же института. Тел.: (383) 326-96-36. E-mail: koryakina@catalysis.ru

Герасимов Е.Ю. – канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 326-95-34. E-mail: gerasimov@catalysis.ru

Дик П.П. – мл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 326-94-52. E-mail: dik@catalysis.ru

Леонова К.А. – мл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 326-96-36. E-mail: lakmallow@catalysis.ru

Будуква С.В. – канд. хим. наук, науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 326-94-52. E-mail: zsm@catalysis.ru

Перейма В.Ю. – мл. науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: pvu@catalysis.ru

Уваркина Д.Д. – мл. науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: udd@catalysis.ru

Казиков М.О. – канд. хим. наук, науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: kazakov@catalysis.ru

Носков А.С. – д-р техн. наук, зав. лабораторией того же института. Тел.: (383) 330-68-78. E-mail: noskov@catalysis.ru

Klimov O.V., Koryakina G.I., Gerasimov E.Yu., Dik P.P.,
Leonova K.A., Budukva S.V., Pereyma V.Y., Uvarkina D.D.,
Kazakov M.O., Noskov A.S.

New catalyst for deep hydrotreating of vacuum gas oil as a feedstock for catalytic cracking 56

A new $\text{CoNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst was developed for deep hydrotreating of vacuum gas oil (VGO) intended as a catalytic cracking feedstock containing 200–500 ppm of sulfur. A method of preparing the catalyst comprises the following steps: preparation of a support with desired textural, strength and granulometric characteristics; synthesis in a solution of bimetallic (Co-Mo and Ni-Mo) complex compounds; their application and drying. Physicochemical (texture, morphology, structure of the active phase) and catalytic characteristics of the new catalyst were compared with those of modern domestic and imported industrial analogues. It was shown that the catalyst allows the hydrotreating at a temperature 5–20 °C below and with yields of the desired fraction 4–13 % higher than do all the samples tested. The high activity of the catalyst is due to the formation of monolayer particles of a trimetallic $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ phase during the catalyst sulfidation. Technology of the catalyst synthesis is prepared for industrial implementation («NPK Syntez», Barnaul, 1000 tons/year), and the basic technological regimes of the hydrotreating of VGO with the use of the new catalyst are developed.

Keywords: hydrotreating, technology, catalysts, vacuum gas oil, engine fuel.

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

Корякина Г.И. – ведущий инженер-технолог того же института. Тел.: (383) 326-96-36. E-mail: koryakina@catalysis.ru

Герасимов Е.Ю. – канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 326-95-34. E-mail: gerasimov@catalysis.ru

Дик П.П. – мл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 326-94-52. E-mail: dik@catalysis.ru

Леонова К.А. – мл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 326-96-36. E-mail: lakmallow@catalysis.ru

Будуква С.В. – канд. хим. наук, науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 326-94-52. E-mail: zsm@catalysis.ru

Перейма В.Ю. – мл. науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: pvu@catalysis.ru

Уваркина Д.Д. – мл. науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: udd@catalysis.ru

Казиков М.О. – канд. хим. наук, науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: kazakov@catalysis.ru

Носков А.С. – д-р техн. наук, зав. лабораторией того же института. Тел.: (383) 330-68-78. E-mail: noskov@catalysis.ru

КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОКРЕКИНГА

Дик П.П., Перейма В.Ю., Климов О.В., Корякина Г.И.,
Будуква С.В., Леонова К.А., Герасимов Е.Ю.,
Данилова И.Г., Носков А.С.

Гидрокрекинг вакуумного газойля на трехслойных пакетах, состоящих из нанесенных сульфидных NiMo и NiW катализаторов 65

Предложен способ гидрокрекинга вакуумного газойля с использованием трехслойных пакетов катализаторов, в которых верхний слой – $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор, средний – $\text{NiM}/\text{AAC}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и нижний –

CATALYSTS FOR HYDROCRACKING

Dik P.P., Pereyma V.Yu., Klimov O.V., Koryakina G.I.,
Budukva S.V., Leonova K.A., Gerasimov E.Yu.,
Danilova I.G., Noskov A.S.

Hydrocracking of vacuum gas oil over three-layer catalyst stacks, consisting of supported NiMo and NiW sulfide catalysts 65

A new method of hydrocracking of vacuum gas oil was suggested. The method consists in using three-layer stacks of catalysts in which the top layer is a $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst, the middle layer is $\text{NiM}/\text{AAC}-\text{Al}_2\text{O}_3$,

NiM/Y-Al₂O₃, где M – молибден либо вольфрам, AAC-Al₂O₃ – носитель, содержащий 70 % аморфного алюмосиликата (AAC) и 30 % оксида алюминия, Y-Al₂O₃ – носитель, содержащий 30 % цеолита Y и 70 % оксида алюминия. Кислотные свойства катализаторов изучены методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО. С применением просвечивающей электронной микроскопии исследована морфология сульфидных частиц на поверхности катализаторов. Текстурные характеристики носителей и катализаторов изучены методом азотной порометрии. Проведено тестирование в гидрокрекинге вакуумного газойля пакетов катализаторов, содержащих NiMo и NiW катализаторы в различных комбинациях. Показано, что замена NiMo/AAC-Al₂O₃ катализатора в пакете катализаторов, содержащем только NiMo катализаторы, на NiW/AAC-Al₂O₃ катализатор приводит к значительному увеличению выхода дизельной фракции.

Ключевые слова: гидрокрекинг, вакуумный газойль, пакет катализаторов.

Дик П.П. – мл. науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 330-77-53. E-mail: dik@catanalysis.ru

Переима В.Ю. – мл. науч. того же института. E-mail: pviu@catanalysis.ru

Климов О.В. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник того же института. E-mail: klm@catanalysis.ru

Корякина Г.И. – ведущий инженер-технолог того же института. E-mail: koryakina@catanalysis.ru

Будукова С.В. – канд. хим. наук, науч. сотрудник того же института. E-mail: zsm@catanalysis.ru

Леонова К.А. – мл. науч. сотрудник того же института. E-mail: lakmallow@catanalysis.ru

Герасимов Е.Ю. – канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник того же института и Новосибирского национального исследовательского государственного университета. E-mail: gerasimov@catanalysis.ru

Данилова И.Г. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. E-mail: danig@catanalysis.ru

Носков А.С. – д-р техн. наук, зав. лабораторией того же института. E-mail: noskov@catanalysis.ru

and the lowest layer is NiM/Y-Al₂O₃ (where M is molybdenum or tungsten, AAC-Al₂O₃ is a support containing 70 % of amorphous aluminosilicate (AAS) and 30 % of aluminum oxide, and Y-Al₂O₃ is a support containing 30 % of zeolite Y and 70 % of alumina). The acidic properties of the catalysts were studied by IR spectroscopy of adsorbed CO. The morphology of sulfide particles on the catalyst surface was studied by transmission electron microscopy. Textural characteristics of the supports and catalysts were studied by nitrogen porosimetry. The stacks containing catalysts NiMo and NiW in various combinations were tested in hydrocracking of vacuum gas oil. It was shown that a replacement of NiMo/AAS-Al₂O₃ onto NiW/AAS-Al₂O₃ in stacks containing only NiMo catalysts leads to a significant increase in the yield of the diesel fraction.

Keywords: hydrocracking, vacuum gas oil, catalyst stack.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х.

Формирование и свойства наноразмерных частиц катализаторов конверсии тяжелого сырья, диспергированных в углеводородной среде 74

В последние годы интенсифицированы исследования в области синтеза и применения наноразмерных частиц катализаторов в процессе гидроконверсии. В работе изучены закономерности формирования дисперсной фазы оксидов Mo, Al, Fe, Co, Ni с размером частиц 100–1000 нм методом терморазложения при 200–250 °С обращенных микроэмульсий (МЭ) на основе синтетических ПАВ и пентадекан при содержании металла не более 0,05 мас.%. Нативные нефтяные стабилизаторы углеводородной фазы МЭ (асфальтены, компоненты легкого газойля и гудрона) способствует снижению размеров синтезируемых частиц до 127–200 нм и позволяют повысить содержание металла в стабильной суспензии до 2 мас.%. В условиях гидроконверсии гудрона по методу обращенных эмульсий *in situ* синтезируются наноразмерные катализаторы (MoS₂ с размером частиц 10–50 нм, а также комбинированные Al-, Mo-, Co (Ni)-содержащие системы), проявляющие высокую активность в подавлении реакций полимеризации высокомолекулярных компонентов сырья.

Ключевые слова: гудрон, гидроконверсия, прекурсор, микроэмульсия, наночастицы, наногетерогенный катализатор, нативный стабилизатор, асфальтены, смолы.

Хаджиев С.Н. – академик, директор ИНХС РАН. Тел.: (495) 955-42-01. E-mail: khadzhiev@ips.ac.ru

Кадиев Х.М. – канд. техн. наук, зав. сектором 4 лаборатории 2 того же института. Тел.: (495) 258-53-11. E-mail: kadiev@ips.ac.ru

Кадиева М.Х. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник того же сектора. Тел.: (495) 258-53-08. E-mail: mkadieva@ips.ac.ru

ADVANCED CATALYTIC SYSTEMS FOR OIL PROCESSING

Khadzhiiev S.N., Kadiev H.M., Kadieva M.H.

Formation and properties of nanoscale catalysts dispersed in a hydrocarbon medium designed for conversion of heavy feedstocks 74

In recent years, researches on the synthesis and application of nanoscale catalysts of hydroconversion were intensified. In this paper, formation of the dispersed phase of oxides of Mo, Al, Fe, Co, Ni with the particle size of 100–1000 nm is studied. The oxides were prepared at 200–250 °C by thermal decomposition of reverse microemulsions (ME) based on synthetic surfactants and pentadecane with the metal content below 0,05 wt.%. Native petroleum stabilizers of the hydrocarbon phase of ME (asphaltenes, components of light gas oil and tar) contribute to reducing the size of synthesized particles to 127–200 nm and to increasing the metal content in the stable suspension to 2 wt.%. Nanoscale catalysts (MoS₂ with a particle size of 10–50 nm and combined systems containing Al, Mo, Co(Ni)) were synthesized *in situ* under conditions of the hydroconversion of tar performed by the method of reverse emulsions. The catalysts exhibited high activity in inhibiting the polymerization of high-molecular components of raw materials.

Keywords: tar, hydroconversion, precursor, microemulsion, nanoparticles, nano-heterogeneous catalyst, native stabilizer, asphaltenes, resins.

Доронин В.П., Липин П.В., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Короткова Н.В., Горденко В.И.

Перспективные разработки: катализаторы крекинга и добавки к ним 82

Статья посвящена совместным работам ИППУ СО РАН и ОАО «Газпромнефть–ОНПЗ» по созданию катализаторов крекинга и добавок к ним с целью увеличения отбора олефинов C_3 – C_4 , снижения содержания сернистых соединений в бензине-продукте и обеспечения дожига СО при регенерации катализатора. Разработаны биеоолитные катализаторы крекинга, обеспечивающие выход олефинов C_3 – C_4 не менее 30 мас.% и позволяющие широко варьировать состав и выход целевых продуктов реакции. В качестве добавок к катализатору крекинга предложено использовать смешанные оксиды либо модифицированные цеолиты типа Y и/или ZSM-5, это позволяет снизить содержание сернистых соединений в бензине на 35 % (по сравнению с равновесным катализатором). Для эффективного дожига СО предложена добавка на основе оксида марганца; опытная партия добавки произведена и испытана в ОАО «Газпромнефть–ОНПЗ». Показано, что для остаточного содержания СО менее 20 ppm добавки на основе оксида марганца требуется на 20 % больше, чем платиносодержащей добавки. Разработанные катализаторы и добавки к ним могут производиться в ОАО «Газпромнефть–ОНПЗ».

Ключевые слова: глубокий каталитический крекинг, биеоолитный катализатор, сернистые соединения, перенос водорода, дожиг СО.

Доронин В.П. – канд. техн. наук, ведущий науч. сотрудник лаборатории синтеза моторных топлив ИППУ СО РАН. Тел.: (3812) 67-23-65. E-mail: doronin@ihcp.ru

Липин П.В. – канд. хим. наук, науч. сотрудник той же лаборатории. Тел. тот же. E-mail: lipin@ihcp.ru

Потапенко О.В. – канд. хим. наук, науч. сотрудник той же лаборатории. Тел. тот же. E-mail: potap@ihcp.ru

Сорокина Т.П. – ведущий технолог той же лаборатории. Тел. тот же. E-mail: sorokina@ihcp.ru

Короткова Н.В. – начальник технологического отдела управления главного технолога ОАО «Газпромнефть–ОНПЗ». Тел.: (3812) 69-00-86. E-mail: Korotkova.NV@omsk.gazprom-neft.ru

Горденко В.И. – руководитель группы по развитию катализаторного производства ОАО «Газпромнефть–ОНПЗ». Тел.: (3812) 69-06-01. E-mail: Gordenko.VI@omsk.gazprom-neft.ru

Doronin V.P., Lipin P.V., Potapenko O.V., Sorokina T.P., Korotkova N.V., Gordenko V.I.

Advanced development: cracking catalysts and additives to them 82

The paper is devoted to collaboration between IHP SB RAS and JSC «Gazprom Neft–Omsk Refinery» in designing of new cracking catalysts and additives to them. The catalysts were designed to increase the production of C_3 – C_4 olefins, to reduce the content of sulfur compounds in the gasoline-product, and to ensure the afterburning of CO during the catalyst regeneration. The new bizeolite cracking catalysts provide the yield of C_3 – C_4 olefins of at least 30 wt.% and allow a wide variation of compositions and yields of desired products. The addition of mixed oxides or modified zeolites Y and/or ZSM-5 to the cracking catalysts can reduce the content of sulfur compounds in gasoline by 35 % (compared with an equilibrium catalyst). For efficient afterburning of CO, an additive based on manganese oxide was proposed. A pilot batch of the additive was produced and industrially tested at JSC «Gazprom Neft–Omsk Refinery». It was shown that to provide the residual content of CO below 20 ppm, this additive is required in amount by 20 % higher than a platinum-containing additive. Developed catalysts and additives to them can be produced at JSC «Gazprom Neft–Omsk Refinery».

Keywords: deep catalytic cracking, bizeolite catalyst, sulfur compounds, hydrogen transfer, oxidation of carbon monoxide.

ТЕСТИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

Александров П.В., Бухтиярова Г.А., Носков А.С.

Современные подходы к тестированию гранулированных катализаторов гидроочистки нефтяных фракций в лабораторных условиях 88

В статье обсуждаются проблемы, возникающие при тестировании гранулированных катализаторов гидроочистки нефтяных фракций в лабораторных условиях. Сформулированы требования к установкам, обеспечивающие высокую надежность прогнозирования показателей процесса гидроочистки дизельных фракций в промышленных реакторах. Показано, что использование метода разбавления гранул катализатора мелкими частицами инертного непористого материала (SiC) позволяет получать воспроизводимые результаты в трехфазных реакторах малого размера, минимизируя неполное смачивание катализатора, пристеночный эффект и обратное перемешивание жидкости. Проведено сравнение результатов, получаемых на разных лабораторных установках при исследовании катализаторов глубокой гидроочистки дизельных фракций.

Ключевые слова: гидроочистка, дизельное топливо, тестирование.

Александров П.В. – мл. науч. сотрудник группы гидрогенизационных процессов Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 326-94-10. E-mail: alexandrov@catalysis.ru

Бухтиярова Г.А. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, руководитель той же группы. Тел.: (383) 333-34-73. E-mail: gab@catalysis.ru

Носков А.С. – д-р техн. наук, проф., зам. директора по науке того же института. Тел.: (383) 330-68-78. E-mail: noskov@catalysis.ru

CATALYST TESTING

Alexandrov P.V., Bukhtiyarova G.A., Noskov A.S.

Current approaches to laboratory testing of granulated catalysts for hydrotreating of petroleum fractions 88

The paper discusses problems arising in the laboratory testing of granular catalysts for hydrotreating of petroleum fractions. Requirements for laboratory equipment are formulated that would ensure high reliability of forecasting the parameters of hydrotreating of diesel fractions in industrial reactors. It is shown that the dilution of catalyst pellets with fine particles of an inert nonporous material (silicon carbide) provides reproducible results in small three-phase reactors, while minimizing such effects as incomplete wetting of the catalyst, the wall surface effect, and the back mixing of liquid. The paper presents a description of the laboratory facilities and methods of analysis. Experimental results obtained in the deep hydrotreating of diesel fractions are compared for different laboratory facilities.

Keywords: hydrotreating, diesel fuel, testing.

ХРОНИКА

Научно-технологический симпозиум «Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы» 95

CHRONICLE

Scientific-Technological Symposium «Oil Refining: Catalysts and Hydroprocessing» 95