

УДК 665.644.097.3

Химический дизайн катализаторов крекинга

В. П. Доронин, Т. П. Сорокина

ВЛАДИМИР ПАВЛОВИЧ ДОРОНИН — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Область научных интересов: научные основы приготовления катализаторов и технологии производства катализаторов.

ТАТЬЯНА ПАВЛОВНА СОРОКИНА — ведущий технолог Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Область научных интересов: научные основы приготовления катализаторов и технологии производства катализаторов.

644040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54, Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, тел. 8(3812)67-23-65, факс 8(3812)64-61-56, E-mail doronin@ihcp1.oscsbras.ru

Введение

Каталитический крекинг является основным процессом глубокой переработки нефти. Он обеспечивает получение высокооктановых товарных бензинов, а также ценного сырья для нефтехимии.

Выход продуктов крекинга и их качество в значительной степени определяются используемым катализатором. В мире в 2005 году было произведено около 480 тыс. т катализаторов крекинга, номенклатура их включает более 80 наименований. Основное количество катализаторов крекинга производят фирмы «Grace Davison» (США), «Akzo Nobel» (Голландия), «Engelhard Corp.» (США). В этих же фирмах проводятся систематические исследования, касающиеся дизайна катализаторов крекинга, и разрабатываются эффективные катализаторы. Широкая номенклатура катализаторов крекинга обусловлена как различием в качестве сырья, так и назначением выпускаемой продукции конкретных нефтеперерабатывающих предприятий.

Доля каталитического крекинга от мощности процессов первичной переработки нефти составляет в Западной Европе 16,4%, в США 34,4%, в России около 7,0% [1]. Для выполнения стратегических программ по углублению переработки нефти в России среди прочих задач необходимо разработать и наладить производство эффективных катализаторов крекинга.

В настоящей работе дается обзор научных основ приготовления катализаторов крекинга и приводятся результаты, полученные в Институте проблем переработки углеводородов СО РАН.

Общие представления о катализаторах крекинга

Катализатор крекинга — композиционный материал, состоящий из матрицы, которая включает связующее и наполнитель, и цеолита типа Y. Почти все свойства данного композиционного материала не являются аддитивными относительно свойств составляющих их компонентов.

В любом случае цеолит — основной активный компонент катализатора крекинга, а матрица должна в первую очередь обеспечить его пористую структуру, механические свойства и первичный крекинг сырья.

В целом к катализатору крекинга предъявляется ряд требований, совместить которые не всегда удается. Это:

— высокая активность с необходимой структурой отбора продуктов крекинга;

— обеспечение катализатором высокого октанового числа производимого бензина и содержания непредельных углеводородов C_2-C_4 в газе крекинга, служащего в качестве сырья для нефтехимии;

— возможность с помощью катализатора переработки нефтяных остатков и продуктов вторичного происхождения при высокой стойкости его к отравлению тяжелыми металлами (V и Ni), содержащимися в сырье;

— сохранение высокой термостабильности в ходе эксплуатации (за среднее время жизни катализатора в системе он подвергается 10^4-10^5 раз регенерациям при высокой температуре);

— высокая прочность катализатора при невысоком его эрозионном действии.

Углеводородный состав сырья крекинга представлен всеми классами углеводородов с числом атомов углерода от 20 до 50—60 [2]. Кроме того, в состав углеводородного сырья входят соединения с гетероатомами, в первую очередь соединения, включающие серу, азот, натрий, ванадий и никель, которые играют значительную роль в каталитическом крекинге.

Для получения бензиновой фракции со средним числом атомов углерода 7—8 необходимо, чтобы произошло в среднем 2—4 акта превращения исходных углеводородов. Учитывая большой размер молекул исходных углеводородов и малый размер входных окон цеолита Y, становится очевидным, что первичный крекинг должен быть осуществлен на матрице катализатора. При этом для обеспечения первичного крекинга матрица должна обладать кислотными свойствами.

Наиболее вероятным механизмом каталитического крекинга углеводородов считается карбоний-ионный [3—5], активация молекул углеводородов различного класса может проходить как на бренstedовских, так и на льюисовских кислотных центрах катализатора. Полагают, что активация олефинов осуществляется на бренstedовских кислотных центрах [6, 7], для парафинов, циклопарафинов и алкилароматических углеводо-

родов достаточных доказательств активации их на том или ином кислотном центре не имеется.

В данной работе мы исходим из предположения, что активация парафинов и циклопарафинов в реальных условиях проведения процесса крекинга осуществляется на обоих типах центров. Более того, мы считаем, что активация на матрице должна происходить в основном на сильных льюисовских кислотных центрах, а вторичный крекинг молекул будет осуществляться на сильных брэнстедовских центрах цеолита.

Важную роль в каталитическом крекинге играет процесс перераспределения водорода, который в значительной степени формирует химический состав бензина крекинга, а следовательно, определяет его октановое число. Механизм данной реакции в условиях крекинга недостаточно изучен. Известно, что высокое содержание оксидов натрия и РЗЭ в цеолитном катализаторе отрицательно влияет на октановые характеристики бензинов крекинга.

Эволюция катализаторов крекинга (краткая историческая справка)

Развитие работ по созданию катализаторов крекинга началось с промышленного освоения первых установок крекинга (Гудри-процесс) в 30-х годах прошлого века [8]. В этом процессе использовался катализатор, представляющий собой активированную серной кислотой бентонитовую глину, основным минералом которой является монтмориллонит. Этот катализатор имеет низкую активность и дает высокий выход кокса, даже если крекингу подвергается легкая керосиногазойлевая фракция.

Кислотность активированной глины обусловлена наличием термически устойчивых ОН-групп, а также зарядовым состоянием катионов алюминия и магния, формирующих льюисовские кислотные центры и находящихся в октаэдрических позициях структуры монтмориллонита и на внешних поверхностях первичных частиц глины.

Так как бентонитовая глина является природным алюмосиликатом, очевидно, это подтолкнуло исследователей к разработке синтетических алюмосиликатов, которые имели бы более высокую активность и давали меньший выход кокса. Эти исследования привели к созданию в 40-х годах прошлого века синтетического алюмосиликатного катализатора с содержанием оксида алюминия около 10%(масс.), а в дальнейшем к так называемым высокоглиноземным алюмосиликатным катализаторам с содержанием оксида алюминия до 25%(масс.) [9].

Существенным структурным отличием синтетических алюмосиликатов от бентонитовых глин является тип координации атомов алюминия. Если в бентонитовой глине атомы алюминия находятся в основном в октаэдрическом окружении атомами кислорода, то в синтетических алюмосиликатах реализуется только тетраэдрическая координация атомов алюминия. Кислотность ОН-групп по силе при различной координации атомов алюминия (в том числе и мостиковых ОН-групп) различается, что и является одной из причин различия каталитических свойств синтетических алюмосиликатов и природных бентонитовых глин.

Синтетические катализаторы имеют более высокую активность и меньшую селективность по коксу, чем

активированные кислотами бентонитовые глины. Низкая селективность по коксу позволила перерабатывать более тяжелое нефтяное сырье. В результате были созданы промышленные процессы в псевдооживленном слое с микросферическим катализатором и с движущимся слоем шарикового катализатора. К недостаткам данного типа катализаторов следует отнести сравнительно невысокую активность их в процессе в псевдооживленном слое и невысокую селективность образования бензина.

Поиск новых каталитических материалов затянулся почти на два десятилетия, и только в 1960-х годах были созданы катализаторы на основе синтетических кристаллических алюмосиликатов (цеолитов), причем сначала был использован цеолит X, а затем цеолит типа Y как более термостабильный [10, 11]. Матрицей для таких катализаторов служил также аморфный алюмосиликат. Эти катализаторы обладают высокой активностью и селективностью по бензину, что позволяло успешно эксплуатировать оба типа установок каталитического крекинга — в движущемся и псевдооживленном слоях. Однако из-за малого размера пор матрицы (эффективный диаметр пор 30–40 Å) эффективность таких катализаторов оказалась низкой. Включение каолина (наполнитель) в состав матрицы привело к увеличению среднего размера ее пор. Впоследствии в качестве связующего были использованы золи оксидов алюминия или кремния, а наполнителем служил каолин [12]. Это позволило сформировать оптимальную пористую структуру катализатора.

Успешным оказалось внедрение катализаторов на основе деалюминированного цеолита Y (содержание его в катализаторе до 35%). Эти катализаторы обладают высокой термостабильностью и обеспечивают достижение высоких октановых характеристик бензина крекинга за счет снижения вклада реакции перераспределения водорода [13].

Введение в катализатор добавки на основе платины позволило на несколько порядков уменьшить содержание оксида углерода в газах регенерации катализатора.

Увеличение потребности нефтехимической промышленности в легких олефинах стимулировало разработку катализаторов крекинга на основе цеолита ZSM-5. Этот цеолит обладает более высокой кислотностью центров и способен часть углеводородных молекул бензинового ряда расщеплять до легких олефинов [2, 14]. Кроме того, были разработаны и внедрены каталитические добавки к катализатору крекинга, обеспечивающие снижение содержания серы в бензине крекинга [15], перенос оксидов серы из регенератора в реактор и превращение их в сероводород, а также улавливание (фиксацию) оксидов ванадия и никеля [16].

В настоящее время продолжают изыскания новых каталитически активных систем для крекинга, включая различные мезопористые структуры [17], столбчатые глины [18] и др. Работы в этом направлении проводятся в ИППУ СО РАН [19, 20].

Физико-химические основы приготовления катализаторов крекинга

Дизайн цеолитного компонента катализатора

Активность катализаторов крекинга определяется природой и составом цеолитного компонента, представленного главным образом цеолитом Y в различных кати-

онных формах, включая и ультрастабильную (деалюминированную) форму. Возможно также использование цеолитов других типов, например ZSM-5 [21]. В этом случае говорят о бицеолитных каталитических системах.

Для конструирования цеолитного компонента катализатора крекинга важное значение имеют три фактора: размер и форма частиц цеолита; решеточный модуль цеолита; катионный состав цеолита и способ его формирования.

Первый фактор определяет диффузионные ограничения в цеолитном компоненте катализатора. Как известно, диффузия в цеолитах происходит по конфигурационному механизму, когда размеры диффундирующих молекул и каналов цеолита близки, значения коэффициента диффузии при этом составляют 10^{-10} — 10^{-16} см²/с [11, 22]. При таких низких значениях коэффициента диффузии даже в кристаллах цеолита малого размера имеют место диффузионные ограничения. Наши расчеты, проведенные для условий крекинга с усредненными значениями коэффициентов диффузии, показывают (рис. 1), что кинетический режим диффузии в кристалле цеолита реализуется только при размерах кристаллов менее 0,2 мкм ($\lg R < -6,5$). Степень использования внутренней поверхности цеолита при этом приближается к 1.

Переходная область между кинетическим и внутридиффузионным режимами соответствует размеру частиц цеолита от 0,2 до 1,0 мкм. Синтез цеолитов такого размера освоен в промышленности [23—25]. Распределение частиц цеолита по размерам для промышленного образца, полученное методом дифракции лазерного излучения на приборе SALD-2101 фирмы «Shimadzu», показано на рис. 2.

Хотя кристаллы такого малого размера термически неустойчивы и при температуре более 800 °С частично теряют кристалличность, но выигрыш в активности и селективности при использовании кристаллов указанного размера существенно выше, чем в случае кристаллов размером более 1 мкм. Кроме того, регулируя условия ультрастабилизации, можно добиться повышенной термостабильности цеолитного компонента катализатора даже при малых размерах его частиц.

Для обеспечения каталитической активности важное значение имеет также морфология частиц цеолита: частицы пластинчатой формы более эффективны для процесса крекинга [26], чем кристаллы октаэдрической морфологии, в которой обычно синтезируется цеолит NaY.

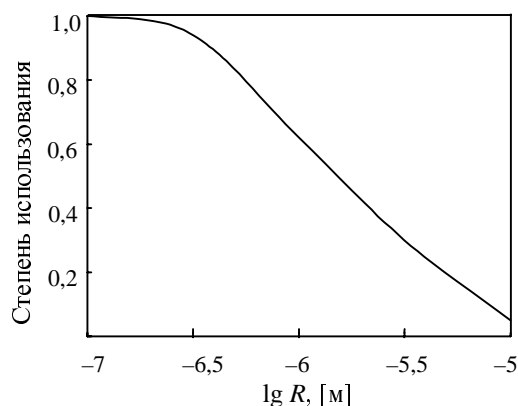


Рис. 1. Зависимость степени использования внутренней поверхности кристалла цеолита от его размера

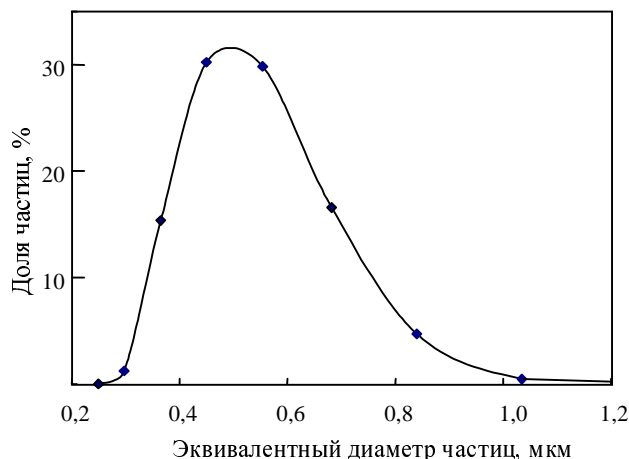


Рис. 2. Дифференциальное распределение частиц цеолита типа Y по размерам

Существенный вклад в улучшение эксплуатационных характеристик цеолитного компонента катализатора крекинга вносит повышение решеточного модуля цеолита, так называемая ультрастабилизация кристаллической решетки. Ультрастабилизация достигается путем деалюминирования цеолита, которая может быть осуществлена несколькими приемами: изоморфным замещением атомов алюминия на кремний при взаимодействии аммониевой формы цеолита с гексафторосиликатом аммония; при взаимодействии цеолита с газовой фазой, содержащей SiCl₄; путем извлечения атомов алюминия из решетки цеолита с помощью ЭДТА; методом термопарового деалюминирования цеолита [22].

На наш взгляд, наиболее простым и эффективным методом получения ультрастабильного цеолита является термопаровое деалюминирование, при котором атомы алюминия выходят из решетки цеолита и при малых степенях деалюминирования занимают катионные позиции, а при повышении степени деалюминирования локализируются на внешней поверхности цеолитных кристаллов.

Переход к ультрастабильным (деалюминированным) цеолитам позволил увеличить термостабильность цеолитного компонента катализатора. Кроме того, при ультрастабилизации цеолита формируется вторичная пористая структура с диаметром пор 20—40 Å, в результате чего в крекинг на цеолите вовлекается большая доля сырья и удается повысить селективность образования бензиновых фракций и снизить коксообразование [27].

Известно, что в цеолите Y реализуется пять типов координации атома кремния: Si(-OSi)₄, Si(-OSi)₃(OAl), Si(-OSi)₂(OAl)₂, Si(-OSi)(OAl)₃, Si(-OAl)₄ [3, 22, 28, 29]. При увеличении количества атомов алюминия во второй координационной сфере атомов кремния уменьшается устойчивость данных группировок к воздействию водяного пара и, таким образом, при высоких степенях деалюминирования в цеолите сохраняются только группировки Si(-OSi)₄, Si(-OSi)₃(OAl). Последний тип окружения атомов кремния формирует наиболее кислотные OH-группы [30]. Деалюминирование цеолита водяным паром приводит к уменьшению числа кислотных мостиковых OH-групп, но к усилению силы кислотных центров. Мостиковые OH-группы

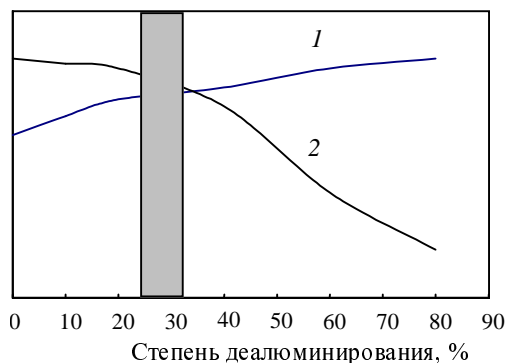


Рис. 3. Зависимость термостабильности (1) и активности цеолитного катализатора (2) от степени деалюминирования цеолита

имеют неоднородное строение, так как для цеолита Y, как указано выше, существует пять типов координации атомов кремния.

Наиболее кислотные OH-группы в структуре $(\text{SiO})_3\text{Si-OH-Al}(\text{SiO})_3$ [30] устойчивы в условиях термодарового деалюминирования, в то время как группы с большим количеством атомов алюминия во второй координационной сфере кремния деалюминируются в значительной степени. Сопоставление активности и увеличения термостабильности деалюминированных цеолитов показано на рис. 3. Приемлемый компромисс, по нашему мнению, достигается при степени деалюминирования около 35% от имеющихся в структуре атомов алюминия. При такой степени деалюминирования, по нашим данным, полностью исчезают группировки $\text{Si}(-\text{OSi})(\text{OAl})_3$, $\text{Si}(-\text{OAl})_4$.

Еще одним важным фактором повышения активности цеолитного компонента катализатора является формирование его катионного состава. Цеолит Y синтезируется в натриевой форме, которая неактивна в реакциях крекинга. Для придания цеолиту высокой активности необходимо провести замещение катионов натрия на катионы аммония и редкоземельных элементов. Особенность процесса ионного обмена в цеолите типа Y обусловлена тем, что существует пять мест локализации катионов натрия, причем около 25% катионов натрия находится в недоступных для обмена малых полостях цеолита [22]. Поэтому, а также вследствие существования равновесия при ионном обмене замещение катионов натрия невозможно провести в одну стадию.

Твердофазный обмен между катионами натрия в малых полостях цеолита и катионами РЗЭ происходит на стадии ультрастабилизации при высокой температуре и в среде водяного пара. В этих условиях катионы натрия становятся доступными для ионного обмена на катионы аммония или РЗЭ. Как указано выше, в процесс ультрастабилизации (деалюминирования) вводится аммониевая форма цеолита. Однако, учитывая малый размер кристаллов, для сохранения кристалличности цеолита при ультрастабилизации часть катионных мест, занятых катионами натрия, необходимо заместить на катионы РЗЭ.

При разработке научных основ технологии модифицирования цеолита мы исходили из следующих экспериментальных результатов [23, 24]. Катион-деканированная форма цеолита (РЗЭНУ) является од-

новременно высокоактивной и термостабильной системой и обеспечивает получение катализаторов с заданными свойствами в зависимости от содержания в цеолите РЗЭ и протонных центров. Регулируя соотношение между катионными и декатионированными центрами и изменяя последовательность ионных обменов на катионы аммония и РЗЭ, можно получить набор катализаторов с различной активностью и селективностью превращения сырья в бензин, газ и кокс. Поскольку миграция катионов натрия из недоступных для обмена в обычных условиях малых полостей цеолита в большие полости происходит при повышенных температурах, то необходимо после двух актов ионных обменов прокалить цеолит при 450–600 °С в среде водяного пара [31]. В результате становятся доступными до 75% оставшихся после второго ионного обмена катионов натрия. Термообработку цеолита необходимо проводить в условиях (температура и продолжительность прокаливания, парциальное давление водяного пара), при которых достигается частичный гидролиз связей Si-O-Al (низкое содержание внеклеточного алюминия) и деалюминирование решетки цеолита.

Таким образом, технология модифицирования цеолитного компонента должна включать четыре стадии: две стадии ионного обмена на РЗЭ и аммоний, ультрастабилизацию цеолита и третий ионный обмен на РЗЭ. Разработанная нами технология модифицирования цеолита обеспечивает необходимую степень обмена натрия на катионы РЗЭ и аммония, близкую локализацию протона и катиона РЗЭ при выбранной последовательности ионных обменов и оптимальное их соотношение в кристаллической структуре цеолита.

При такой обработке решеточный модуль цеолита повышается с 4,5–4,8 до 6,5–7,0 и в кристаллах цеолита появляется вторичная мезопористая структура (размер пор 20–40 Å, удельный объем пор до 0,2 см³/г). За счет вторичной пористой структуры увеличивается доступность поверхности цеолита для реагирующих молекул углеводородного сырья, но одновременно из-за уменьшения концентрации кислотных центров снижается общая активность цеолита. Таким образом, и в данном случае возникает необходимость компромисса между глубиной деалюминирования (термостабильные свойства) цеолита и активностью получаемого на его основе катализатора.

Процесс образования вторичной пористой структуры цеолита при ультрастабилизации его аммониевой формы схематически изображен на рис. 4.

На первой стадии за счет гидролиза связей Al-O-Si из решетки цеолита удаляется некоторое количество атомов алюминия в виде его гидроксидных форм. На второй стадии при высокой температуре в среде водяного пара происходит перенос фрагментов $\text{Si}(\text{OH})_4$, расположенных около образовавшихся вакансий, на свободные вакансии с образованием более стабильной структуры.

Требования к матрице катализатора и их реализация

Матрица катализаторов крекинга имеет многофункциональное назначение; она обеспечивает

— высокую механическую прочность микросферического катализатора и удовлетворительные его

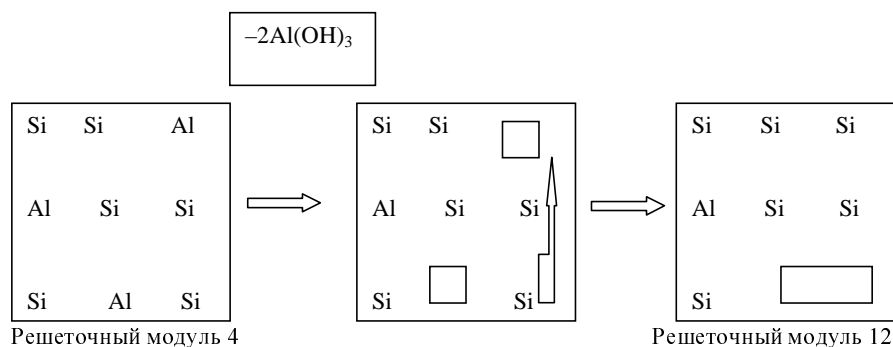


Рис. 4. Схема процесса деалюминирования цеолита

транспортные характеристики для обеспечения циркуляции катализатора в системе крекинга;

- первичный крекинг тяжелой части нефтяного сырья и регулируемую кислотность и активность катализатора для переработки вакуумного газойля с высокой температурой конца кипения [32];

- эффективный отвод тепла от кристаллов цеолита при регенерации катализатора, а также высокую теплоемкость для обеспечения теплом эндотермической реакционной системы крекинга;

- доступность поверхности цеолита для реагирующих молекул (за счет открытой пористой структуры);

- приемлемую насыпную плотность катализатора для удержания его в системе;

- минимизацию эрозии материала аппаратуры установки крекинга;

- перенос оксидов серы из регенератора в реактор и превращение их в сероводород.

Остановимся на таком свойстве матрицы, как активность. Эволюция матрицы микросферических цеолитсодержащих промышленных катализаторов крекинга прошла следующие этапы по мере утяжеления перерабатываемого углеводородного сырья: активные аморфные алюмосиликатные матрицы; неактивные матрицы на основе кремнезоля; активные матрицы на основе золя оксида алюминия.

Технология производства промышленных катализаторов крекинга, в частности выбор матрицы, определяется конкретным назначением катализатора. Для крекинга легкого вакуумного газойля (фракция 350—520 °С) необходимо использовать катализатор с преобладанием цеолитной активности при низкой крекирующей активности матрицы. В состав композиции катализаторов крекинга утяжеленного вакуумного газойля (фракция 350—580 °С) должны входить два кислотных компонента: мезопористый аморфный алюмосиликат — высококислотная составляющая (бренстедовская и льюисовская кислотность) и пересажженный гидроксид алюминия, имеющий более низкую льюисовскую кислотность [33]. Еще одним путем регулирования активности матрицы является варьирование содержания оксида алюминия в составе аморфного алюмосиликата.

Таким образом, варьированием состава аморфного алюмосиликата и содержания оксида алюминия можно регулировать активность матрицы по отношению к процессу крекинга углеводородного сырья.

Наряду с созданием оптимального химического состава и природы активных центров, важным момен-

том в технологии приготовления промышленных катализаторов является регулирование пористой структуры матрицы.

Размер молекул перерабатываемых сырьевых продуктов достигает 50 Å (смолы и асфальтены). Для обеспечения молекулярного механизма диффузии размер пор матрицы должен приблизительно в 10 раз превышать размер диффундирующей молекулы [25]. При меньших соотношениях будет реализовываться кнудсеновский механизм диффузии с меньшими коэффициентами диффузии.

Таким образом, эффективный размер пор матрицы должен составлять 500—600 Å. Дальнейшее увеличение размера пор будет приводить к снижению удельной поверхности матрицы и соответственно к уменьшению ее активности.

Формирование широкопористой структуры матрицы осуществляется путем введения в композицию катализатора природных глин — каолина или бентонитовой глины [23, 24].

В работах [34, 35] было показано, что композиция «бентонитовая глина—пересажженный оксид алюминия» в зависимости от содержания этих компонентов характеризуется широким распределением пор по размерам. В разработанной нами композиции матрицы преобладают поры диаметром от 200 до 1000 Å [30].

Основной функцией наполнителя в катализаторах крекинга является создание оптимальной пористой структуры матрицы. В практике зарубежных фирм в качестве наполнителя катализаторов крекинга используют каолин, который является дешевым природным минералом, легко поддается обогащению, имеет низкое содержание щелочных металлов (менее 0,1% масс.) и высокое содержание оксида алюминия (около 40% масс.). Для введения его в состав катализатора требуется только диспергирование каолина до среднего размера частиц менее 1 мкм. Недостатком каолина как компонента матрицы катализатора крекинга является то, что он имеет низкие связующие свойства и при высоком его содержании снижается прочность катализатора. Для компенсации потерь прочности используют добавки дорогостоящего связующего (золи оксида алюминия или кремния).

В каталитических системах, разработанных в ИП-ПУ СО РАН, в качестве наполнителя и одновременно компонента связующего применяется минерал монтмориллонит (бентонитовая глина), который является также природным сырьем. Монтмориллонит способен набухать в воде (стадия гидратации) и в зависимости от условий гидратации можно получать различное распределение частиц по размерам и этим регулировать пористую структуру катализатора.

В отличие от каолина монтмориллонит обладает связующими свойствами, увеличивая прочность и повышая насыпную плотность катализатора. Кроме того, монтмориллонит способствует высокой термостабильности цеолитного компонента катализатора, так как, будучи теплопроводным материалом, отводит тепло от кристаллов цеолита на стадии регенерации.

Использование монтмориллонита обеспечивает ряд технологических преимуществ в производстве промышленных катализаторов крекинга. В частности, благодаря высокой пластичности его смесей с другими компонентами матрицы улучшается форма гранул катализатора (приближается к сферической форме [25]).

Экспериментально показано, что композиция из переосажденного гидроксида алюминия, монтмориллонита и аморфного алюмосиликата позволяет создать широкопористую матрицу с высокой прочностью [25]. Существенным достижением является сохранение объема микропор катализатора в ходе эксплуатации, что свидетельствует о сохранении кристалличности цеолита. Бипористая структура матрицы с большим объемом макропор обеспечивает доступ тяжелых молекул сырья к внешней поверхности цеолитных кристаллов, а также их первичный крекинг на поверхности матрицы.

Отметим, что технологическая обработка и производство промышленных цеолитных катализаторов с матрицей из монтмориллонита осуществлены на ОАО «Сибнефть-ОНПЗ».

Важнейшей задачей при создании катализатора является совмещение композиции матрицы и прочности катализатора. Средняя продолжительность работы катализатора при высокой температуре составляет от 3 до 6 месяцев. Один из возможных подходов к созданию катализаторов с высокими механическими свойствами основывается на оценках, полученных в рамках теории перколяции. Известно [12], что порог перколяции (связность системы по какому-нибудь параметру) составляет около 35% (об.). Исходя из этого можно заключить, что в композиции катализатора должно быть не менее указанного содержания грубодисперсных частиц, которые придают жесткость скелету частицы катализатора, а элементы связующего обеспечивают склеивание этих частиц между собой. Данная идея реализована в композиции катализаторов серий КМЦ и «Люкс» — содержание грубодисперсных частиц (цеолита и монтмориллонита) превышает означенный порог перколяции.

Заключение

Разработанные композиции катализаторов позволяют подобрать оптимальный катализатор, ориентированный на определенное сырье крекинга с учетом направления переработки сырья на конкретной установке.

Накопленный научный и производственный опыт позволил создать катализаторы как для установок с псевдоожиженным слоем, так и для современных установок с лифт-реактором типа 43/107 [36, 37].

В ИППУ СО РАН разработаны октаноповышающая добавка на основе цеолита ZSM-5, металлоустойчивые катализаторы для переработки остаточного нефтяного сырья, добавка для дожигания оксида углерода в регенераторе, не содержащая благородных металлов.

Результаты эксплуатации катализаторов на двух промышленных установках крекинга продемонстрировали эффективность разработанных каталитических систем [36–39]. Так, отбор бензина на секции 200 комплекса глубокой переработки мазута КТ-1/1 составляет 55–57% (масс.), октановое число бензина по моторному методу 81,5. Достигнутый уровень отбора бензиновой фракции выше, чем отбор на установках стран СНГ, работающих на импортных катализаторах.

1. Дулякин В.К., Капустин В.М. Нефть и капитал, 2002, № 10, с. 46–51.
2. Fluid Cracking Catalysts. Eds. M.L. Occelli, H. O'Connor. New York, Basel, Hong Kong, 1998, 343 p.
3. Якобс П. Карбонийонная активность цеолитов. М.: Химия, 1983, 141 с.
4. Whitmore F.C. Ind. Eng. Chem., 1934, v. 26, p. 94.
5. Thomas C.L. Ibid., 1949, v. 41, p. 2564.
6. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Под ред. Дж. Рабо. М.: Мир, 1980. В 2 т., 506 с., 422 с.
7. Stepanov A.G., Luzgin M.V., Romannikov V.N., Zamaraev K.I. Catal. Lett., 1994, v. 24, p. 271–280.
8. Sadeghbeigi R. Fluid Catalytic Cracking Handbook. Houston: Gulf Professional Publishing, 2000, 369 p.
9. Инновационные разработки в области процесса ККФ. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2003, 91 с.
10. Bapper P. Гидротермальная химия цеолитов. М.: Мир, 1985, 419 с.
11. Kerr G.T. Catal. Rev., 1981, v. 23, № 1–2, p. 281–291.
12. Современное состояние и новейшие достижения процессов ККФ. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2002, 131 с.
13. Corma A., Orchilts A.V. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, v. 35–36, p. 21–30.
14. Buchanan J.S. Appl. Catal., 1991, v. 74, p. 83–94.
15. Leflaive P., Lemberston J.L., Perot G. Appl. Catal., 2002, v. 227, p. 201–215.
16. Caero L.C., Ordonez L.C., Ramirez J. e. a. Catal. Today, 2005, v. 107–108, p. 657–662.
17. Twaiq F.A., Mohamed A.R., Bhatia S. Microporous and Mesoporous Materials, 2003, v. 64, p. 95–107.
18. Gil A., Gandia L.M. Catal. Rev., 2000, v. 421, № 1–2, p. 145.
19. Белая Л.А., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Липин П.В. и др. Мемориальная конференция «Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации». Омск, июнь 2005, с. 67–68.
20. Белая Л.А., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Липин П.В. Международная школа-конференция «Физика и химия наноматериалов». Томск, декабрь 2005, с. 12.
21. Oil and Gas J., 1994, v. 28, March, p. 41–43.
22. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976, 781 с.
23. Доронин В.П., Сорокина Т.П., Дулякин В.К. и др. Катализ в промышленности, 2003, № 2, с. 37–48.
24. Доронин В.П., Сорокина Т.П. Нефтепереработка и нефтехимия, 2000, № 11, с. 22–24.
25. Горденко В.И. Там же, 2000, № 1, с. 24–26.
26. Малиновская О.А., Бесков В.С., Сливко М.Г. Моделирование каталитических процессов на пористых зернах. Новосибирск: Наука, 1975, 264 с.
27. Williams B.A., Miller J.T., Snurr R.Q., Kung H.H. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, v. 35–36, p. 61–74.
28. Corma A. Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity. Eds. E.G. Derouane e. a. Kluwer Academic Publishers, 1992, p. 373.
29. Zhuang J., Ma D., Yang G. e. a. Ibid., 2004, v. 228, p. 234–242.
30. Дроздов В.А., Доронин В.П. Нефтепереработка и нефтехимия, 2000, № 11, с. 26–29.
31. Xu B., Rotunno S., Bordiga S. e. a. J. Catal., 2006, v. 241, p. 66.
32. Thomas C., Barmby D.S. Ibid., 1968, v. 2, p. 341.
33. Kul'ko E.V., Ivanova A.S., Budneva A.A., Paukshis E.A. React. Kinet. Catal. Lett., , 2006, v. 88, № 2, p. 381–390.
34. Дроздов В.А., Доронин В.П., Сорокина Т.П. и др. Кинетика и катализ, 2001, т. 42, № 1, с. 129–138.
35. Патент РФ № 2205685. опубли. 10.06. 2003, бюл. № 05.
36. Дмитриченко О.И., Шаяхметова В.Ш., Дубков И.В. Нефтепереработка и нефтехимия, 2005, № 8, с. 16–19.
37. Горденко В.И., Гурьевских С.Ю., Доронин В.П. и др. Там же, 2005, № 8, с. 20–22.
38. Генералов В.Н. Нефтепереработка и нефтехимия, 2000, № 11, с. 43–46.
39. Болгов А.Я., Храпов В.В. Там же, 2001, № 11, с. 40–42.