

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037033**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.01.28(21) Номер заявки
201900047(22) Дата подачи заявки
2017.08.02(51) Int. Cl. **B01J 37/00** (2006.01)
B01J 37/30 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01)
B01J 29/08 (2006.01)**(54) СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА С
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ**(31) **2016131952**(32) **2016.08.03**(33) **RU**(43) **2019.07.31**(86) **PCT/RU2017/000564**(87) **WO 2018/026313 2018.02.08**(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
"ГАЗПРОМНЕФТЬ-ОМСКИЙ
НПЗ" (АО "ГАЗПРОМНЕФТЬ-
ОНПЗ") (RU)**(72) Изобретатель:
**Доронин Владимир Павлович,
Сорокина Татьяна Павловна,****Потапенко Олег Валерьевич,
Липин Петр Владимирович,
Дмитриев Константин Игоревич,
Белявский Олег Германович, Панов
Александр Васильевич, Короткова
Наталья Владимировна, Горденко
Владимир Иванович, Гурьевских
Сергей Юрьевич, Храпов Дмитрий
Валерьевич (RU)**(74) Представитель:
Юдина Т.Д. (RU)(56) **RU-C1-2509605
RU-C2-2300420
US-A1-20110224067
CN-A-103159277**

(57) Изобретение относится к области нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, а именно к способам приготовления катализаторов каталитического крекинга нефтяных фракций. Изобретение решает задачу получения эффективного катализатора крекинга. Способ приготовления катализатора крекинга включает проведение ионных обменов на катионы редкоземельных элементов и аммония в цеолите NaY, две стадии ультрастабилизации цеолита в среде водяного пара, смешение цеолита с матрицей, в качестве компонентов которой используют бентонитовую глину, гидроксид алюминия и аморфный алюмосиликат, получение композиции, распылительную сушку полученной композиции с последующей прокалкой и получением катализатора, причем перед первой стадией ультрастабилизации дополнительно проводят ионный обмен катионов натрия в цеолите на катионы магния или катионы кальция без промежуточной фильтрации, с получением цеолита Y с содержанием оксида натрия не более 0,6 мас.%; оксидов редкоземельных элементов от 0,5 до 5,5 мас.%; оксида магния от 0,5 до 4,0 мас.% или оксида кальция от 1,0 до 7,0 мас.%, и содержание в катализаторе оксидов редкоземельных элементов от 0,1 до 1,1 мас.%; оксида натрия менее 0,23 мас.%; оксида магния из цеолитного компонента от 0,1 до 0,8 мас.% или оксида кальция из цеолитного компонента от 0,2 до 1,4 мас.%.

B1**037033****037033****B1**

Настоящее изобретение относится к области нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, а именно к способам приготовления катализаторов каталитического крекинга нефтяных фракций для производства олефинов С₂-С₄ и высокооктанового бензина. В традиционном каталитическом крекинге, кроме высокооктанового бензина, легкого и тяжелого газойлей, образуются олефины С₂-С₄, но их выход не превышает 12,0 мас.% (Sadeghbeigi R., Fluid catalytic cracking handbook: Design, Operation and Troubleshooting of FCC. - Second ed. - Gulf. Professional Publ, 2000. - P.155). Низкий выход легких олефинов и невысокие октановые числа бензинов крекинга связаны с большим вкладом реакций перераспределения водорода на катализаторах с высоким содержанием оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) в катализаторе (более 1,5 мас.%).

Несмотря на высокое содержание оксидов РЗЭ такие катализаторы недостаточно термостабильны в отношении их каталитических свойств.

Современные цеолитсодержащие катализаторы представляют собой композиционные материалы, состоящие из активного компонента - цеолита НРЗЭ Y, и матрицы, включающей связующие и наполнитель. Цеолит НРЗЭ Y для получения высокооктанового бензина и увеличения отбора легких олефинов используется в ультрастабильной форме, то есть с повышенным решеточным модулем цеолита.

Известен катализатор и способ получения катализатора крекинга на основе ультрастабильного цеолита типа Y, каолина, источников оксидов алюминия и кремния (US № 6114267). В указанном способе ультрастабилизацию цеолита осуществляют с применением гексафторсиликата аммония. Решеточный модуль цеолита при этом составил 12.5 и содержание редкоземельных элементов в цеолите менее 4,0 мас.%. Недостатком указанного способа является снижение кристалличности цеолита при взаимодействии с гексафторсиликатом аммония и низкая активность получаемого на основе такого цеолита катализатора.

Известен катализатор для уменьшения содержания серы в бензине для процесса каталитического крекинга (RU № 2396304), в котором используется цеолит Y-типа, выбранный из группы, состоящей из HY, USY, REY, REUSY, CREY, CREUSY, MgUSY, ZnUSY, MnUSY цеолитов и их смесей, а также кислоту Льюиса в качестве компонента матрицы. Недостатком указанного катализатора является низкая термостабильность получаемого на основе такого цеолита катализатора.

Известен катализатор крекинга (US № 3835031), состав которого включает алюмосиликатную матрицу, содержащую глинозем от 10 до 50 мас.%, кристаллический цеолит от 0,1 до 10 мас.% и от 0,25 до 5,0 мас.% металлов группы ПА Периодической таблицы, присутствующих в оксидной форме и распределенных по поверхности матрицы. Предпочтительными металлами являются магний или смесь, содержащая, по крайней мере, 50 мольных % магния. Может также использоваться кальций, стронций или барий. Кристаллический алюмосиликат может быть фожазит, шабазит или X- или Y-цеолит и подходящие катионы РЗЭ, водорода или аммония, чтобы уменьшить содержание ионов натрия в катализаторе ниже 0,5 мас.%. Недостатком указанного катализатора является низкая активность из-за недостаточной термостабильности цеолитного компонента катализатора в такой матрице.

Известен катализатор каталитического крекинга без редкоземельных элементов (заявки US № 2014021097, 2014021098), который включает цеолит, подкисленную соль кремния как связующее, соли магния, глины и материала матрицы. Катализатор каталитического крекинга имеет высокую площадь поверхности матрицы и является полезным в процессе каталитического крекинга, в частности, чтобы обеспечить увеличение каталитической активности и улучшенной селективности по водороду и коксу без необходимости включения редкоземельных металлов. Недостатком указанного катализатора является недостаточная термостабильность цеолитного компонента катализатора в такой матрице.

Известен способ приготовления ультрастабильного цеолита для катализатора крекинга (заявка US № 20110224067), в котором на первой стадии приготовления цеолита проводят ультрастабилизацию аммонийной формы цеолита, а на второй стадии - ионный обмен на катионы аммония в гидротермальных условиях при температурах от 100 до 200°C. Затем проводят третий ионный обмен на катионы редкоземельных элементов. При получении катализатора из такого цеолита содержание редкоземельных элементов в катализаторе составляло от 0,5 до 10 мас.%. Недостатком указанного способа является снижение кристалличности цеолита при его гидротермальной обработке при высоких температурах.

Известен катализатор (CN № 103159227, аналог US № 2015175432) на основе ультрастабильного цеолита, содержащего от 0,5 до 5,0 мас.% оксида магния, от 1,0 до 20 мас.% оксидов РЗЭ и не более 1,2 мас.% оксида натрия. Недостатком предлагаемого катализатора является низкая термостабильность цеолита, кристалличность которого составляет от 46 до 63% от первоначального.

Наиболее близким является способ приготовления катализатора крекинга с низким содержанием оксидов РЗЭ (патент RU № 2509605), в котором проводят двухстадийную ультрастабилизацию цеолита водяным паром, ионные обмены катионов натрия в цеолите на катионы аммония и РЗЭ с получением цеолита с содержанием оксида натрия не более 0,6 мас.% и оксидов РЗЭ от 0,5 до 5,5 мас.%. Недостатком указанного способа приготовления катализатора крекинга также является низкая термостабильность катализатора в отношении его каталитических свойств.

Изобретение решает задачу получения эффективного катализатора крекинга.

Технический результат - высокая термостабильность в отношении его каталитических свойств.

Предлагаемый способ приготовления катализатора крекинга включает проведение ионных обменов на катионы редкоземельных элементов и аммония в цеолите NaY, две стадии ультрастабилизации цеолита в среде водяного пара, смешение цеолита с матрицей, в качестве компонентов которой используют бентонитовую глину, гидроксид алюминия и аморфный алюмосиликат, получение композиции, распылительную сушку полученной композиции с последующей прокалкой и получением катализатора, причем перед первой стадией ультрастабилизации дополнительно проводят ионный обмен катионов натрия в цеолите на катионы магния или катионы кальция без промежуточной фильтрации, с получением цеолита Y с содержанием оксида натрия не более 0,6 мас.%; оксидов редкоземельных элементов от 0,5 до 5,5 мас.%; оксида магния от 0,5 до 4,0 мас.% или оксида кальция от 1,0 до 7,0 мас.%, и содержание в катализаторе оксидов редкоземельных элементов от 0,1 до 1,1 мас.%; оксида натрия менее 0,23 мас.%; оксида магния из цеолитного компонента от 0,1 до 0,8 мас.% или оксида кальция из цеолитного компонента от 0,2 до 1,4 мас.%.

Способ приготовления цеолита заключается в осуществлении следующих стадий:

ионный обмен катионов натрия в цеолите на катионы аммония при соотношении г-экв катионов аммония и натрия 1,0-1,2;

фильтрация цеолита и второй ионный обмен катионов натрия в цеолите на катионы аммония при соотношении г-экв катионов аммония и остаточного натрия 1,8-2,2;

фильтрация цеолита и ионный обмен катионов натрия в цеолите на катионы магния или кальция при соотношении г-экв катионов магния или кальция и остаточного натрия 1,0-2,0;

ультрастабилизация цеолита в среде водяного пара для увеличения решеточного модуля цеолита с 4,4-4,8 до 5,5-5,8;

ионный обмен катионов натрия в цеолите на катионы P3Э при соотношении г-экв катионов P3Э и остаточного натрия 0,5-1,0;

вторая ультрастабилизация цеолита в среде водяного пара для увеличения решеточного модуля цеолита с 5,5-5,8 до 6,5-7,3;

ионный обмен катионов натрия в цеолите на катионы аммония при соотношении г-экв катионов аммония и остаточного натрия 2,0-2,5.

Способ приготовления катализатора заключается в следующем. Бентонитовую глину подвергают обработке азотнокислым аммонием по методу ионного обмена для снижения содержания оксида натрия. После обработки остаточное содержание оксида натрия в глине менее 0,2 мас.%. Суспензию гидроксида алюминия обрабатывают концентрированной азотной кислотой. Затем смешивают суспензии бентонитовой глины и гидроксида алюминия и аморфного алюмосиликата. Суспензию ультрастабильного цеолита Y добавляют в приготовленную композицию бентонитовая глина - гидроксид алюминия - аморфный алюмосиликат. Смесь фильтруют, формуют в микросферические частицы размером менее 0,25 мм. Полученный катализатор высушивают и прокалывают в среде водяного пара при температурах 680-740°C. Решеточный модуль цеолита в катализаторе составляет от 8,0 до 12,0.

Условия реакции для оценки активности образцов катализатора следующие: температура крекинга 527°C, весовое соотношение катализатор/сырье 4,0, время подачи сырья 30 с. Условия испытаний соответствуют ASTM D-3907. В качестве сырья использовался гидроочищенный вакуумный газойль. Катализаторы предварительно подвергли термостативной стабилизации при температуре 760-788°C в течение 5-9 ч в среде 100% водяного пара в соответствии с ASTM D 4463.

В таблице приведены данные по активности катализаторов после различных условий термостативной стабилизации, содержание оксидов натрия и P3Э, а также содержание оксидов кальция и магния из цеолитного компонента. Общее содержание оксидов магния или кальция не приводится из-за содержания этих оксидов в бентонитовой глине различного химического состава.

Для иллюстрации изобретения приведены следующие примеры.

Пример 1.

Описывает способ приготовления катализатора по прототипу. Способ приготовления цеолита заключается в осуществлении следующих стадий:

ионный обмен катионов натрия в цеолите на катионы аммония при соотношении г-экв катионов аммония и натрия 1,0;

фильтрация цеолита и второй ионный обмен катионов натрия в цеолите на катионы аммония при соотношении г-экв катионов аммония и остаточного натрия 1,8;

фильтрация цеолита и ультрастабилизация цеолита в среде водяного пара для увеличения решеточного модуля цеолита с 4,8 до 5,5;

ионный обмен катионов натрия в цеолите на катионы P3Э при соотношении г-экв катионов P3Э и остаточного натрия 1,0 с получением содержания оксидов P3Э в цеолите 5,5 мас.%;

вторая ультрастабилизация цеолита в среде водяного пара для увеличения решеточного модуля цеолита с 5,5 до 6,5;

ионный обмен катионов натрия в цеолите на катионы аммония при соотношении г-экв катионов аммония и остаточного натрия 2,0, при этом обеспечивается остаточное содержание оксида натрия в цеолите 0,6 мас.%.

Катализатор готовят способом, описанным выше. Полученный катализатор высушивают и прокалывают в среде водяного пара при температуре 720°C. Решеточный модуль цеолита в катализаторе составляет 8,0. Содержание ультрастабильного цеолита в композиции катализатора составляет 20 мас.%, бентонитовой глины 22 мас.%, оксида алюминия из переосажденного гидроксида алюминия 20 мас.%, аморфного алюмосиликата 38 мас.%. Содержание в катализаторе оксидов редкоземельных элементов составляет 1,1 мас.% и оксида натрия 0,22 мас.%.

Пример 2.

Характеризует предлагаемый способ приготовления катализатора. Приготовление цеолита проводят как в примере 1, отличие заключается в том, что перед первой ультрастабилизацией цеолита проводят ионный обмен катионов натрия в цеолите на катионы магния при соотношении г-экв магния и остаточного натрия в цеолите равном 1,5, а ионный обмен катионов натрия на катионы РЗЭ проводят при соотношении г-экв РЗЭ и остаточного натрия, равном 0,12. Приготовление катализатора проводят как в примере 1. Содержание оксида магния в цеолите составляет 4,0 мас.%, оксидов РЗЭ 0,5 мас.%, оксида натрия 0,6 мас.%. Содержание в катализаторе оксидов редкоземельных элементов составляет 0,1 мас.%, оксида натрия 0,21 мас.%, оксида магния из цеолитного компонента 0,8 мас.%.

Пример 3.

Аналогичен примеру 2, отличие заключается в том, что перед первой ультрастабилизацией цеолита проводят ионный обмен катионов натрия в цеолите на катионы кальция при соотношении г-экв кальция и остаточного натрия в цеолите 2,0, а ионный обмен катионов натрия на катионы РЗЭ проводят при соотношении г-экв РЗЭ и остаточного натрия, равном 0,35. Содержание оксида кальция в цеолите составляет 7,0 мас.%, оксидов РЗЭ 1,5 мас.%, оксида натрия 0,5 мас.%. Содержание в катализаторе оксидов редкоземельных элементов составляет 0,3 мас.%, оксида натрия 0,20 мас.%, оксида кальция из цеолитного компонента 1,4 мас.%.

Пример 4.

Аналогичен примеру 3, отличие заключается в том, что перед первой ультрастабилизацией цеолита проводят ионный обмен катионов натрия в цеолите на катионы кальция при соотношении г-экв кальция и остаточного натрия в цеолите 0,3, а ионный обмен катионов натрия на катионы РЗЭ проводят при соотношении г-экв РЗЭ и остаточного натрия, равном 0,5. Содержание оксида кальция в цеолите составляет 1,0 мас.%, оксидов РЗЭ 2,5 мас.%, оксида натрия 0,6 мас.%. Содержание в катализаторе оксидов редкоземельных элементов составляет 0,5 мас.%, оксида натрия 0,19 мас.%, оксида кальция из цеолитного компонента 0,2 мас.%.

Пример 5.

Приготовление цеолита проводят как в примере 2, отличие заключается в том, что перед первой ультрастабилизацией цеолита проводят ионный обмен катионов натрия в цеолите на катионы магния при соотношении г-экв магния и остаточного натрия в цеолите 1,0, а ионный обмен катионов натрия на катионы РЗЭ проводят при соотношении г-экв РЗЭ и остаточного натрия, равном 0,9. Содержание оксида магния в цеолите составляет 0,5 мас.%, оксидов РЗЭ 5,5 мас.%, оксида натрия 0,51 мас.%. Приготовление катализатора проводят как в примере 1. Содержание в катализаторе оксидов редкоземельных элементов составляет 1,1 мас.%, оксида натрия 0,18 мас.%, оксида магния из цеолитного компонента 0,1 мас.%.

№ при мера	Содержание в катализаторе, мас.%				Активность катализатора после термопаровой стабилизации, мас.%		
	Оксид натрия	Оксыды РЗЭ	Оксид магния из цеолитного компонента	Оксид кальция из цеолитного компонента	760°C	788°C	788°C
					5 час.	5 час.	9 час.
1	0,22	1,1	0	0	81,6	72,8	69,7
2	0,21	0,1	0,8	0	82,1	79,4	75,6
3	0,20	0,3	0	1,4	82,7	80,2	76,2
4	0,19	0,5	0	0,2	81,0	80,2	74,1
5	0,18	1,1	0,1	0	82,8	81,0	77,2

Как видно из приведенной таблицы, предлагаемый способ приготовления катализаторов крекинга (примеры 2-5) обеспечивает значительное увеличение термостабильности катализаторов в отношении их каталитических свойств.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ приготовления катализатора крекинга, включающий проведение ионных обменов на катионы редкоземельных элементов и аммония в цеолите NaY, две стадии ультрастабилизации цеолита в среде водяного пара, смешение цеолита с матрицей, в качестве компонентов которой используют бентонитовую глину, гидроксид алюминия и аморфный алюмосиликат, получение композиции, распылительную

сушку полученной композиции с последующей прокалкой и получением катализатора, отличающийся тем, что перед первой стадией ультрастабилизации проводят дополнительный ионный обмен катионов натрия в цеолите на катионы магния или катионы кальция с получением цеолита Y с содержанием оксида натрия не более 0,6 мас.%; оксидов редкоземельных элементов от 0,5 до 5,5 мас.%; оксида магния от 0,5 до 4,0 мас.% или оксида кальция от 1,0 до 7,0 мас.%, и содержание в катализаторе оксидов редкоземельных элементов составляет от 0,1 до 1,1 мас.%; оксида натрия менее 0,23 мас.%; оксида магния в цеолитном компоненте от 0,1 до 0,8 мас.% или оксида кальция из в цеолитном компоненте от 0,2 до 1,4 мас.%.

