(19) Евразийское патентное ведомство

(11) 043214 (13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.04.28

(21) Номер заявки
202192331

(22) Дата подачи заявки
2019.12.18

(51) Int. Cl. ***B01J 29/40*** (2006.01)
B01J 29/06 (2006.01)
B01J 27/14 (2006.01)
B01J 27/16 (2006.01)
B01J 27/02 (2006.01)
C10G 11/05 (2006.01)

(54) КАТАЛИЗАТОР КРЕКИНГА НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

(31) **2019129196**
(32) **2019.09.16**
(33) **RU**
(43) **2022.01.26**
(86) **PCT/RU2019/000972**
(87) **WO 2021/054856 2021.03.25**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "ГАЗПРОМНЕФТЬ-ОМСКИЙ НПЗ" (АО "ГАЗПРОМНЕФТЬ-ОНПЗ") (RU)

(72) Изобретатель:
Доронин Владимир Павлович, Потапенко Олег Валерьевич, Сорокина Татьяна Павловна, Клейменов Андрей Владимирович, Кондрашев Дмитрий Олегович, Андреева Анна Вячеславовна, Храпов Дмитрий Валерьевич, Есипенко Руслан Валерьевич (RU)

(74) Представитель:
Поликарпов А.В., Игнатьев А.В., Черкас Д.А., Билык А.В. (RU)

(56) US-A-6080303
RU-C1-2516847
CN-C-1042201
RU-C2-2367518
US-A-5171921

(57) Изобретение относится к области нефтеперерабатывающей промышленности, а именно к катализаторам для получения легких олефинов. Предлагаемый катализатор крекинга нефтяных фракций включает модифицированный фосфором цеолит ZSM-5 и матрицу и отличается тем, что цеолит ZSM-5 имеет отношение Si/Al от 40 до 150, содержит от 1,0 до 4,0 мас.% фосфора, а в качестве компонентов матрицы используют оксид алюминия и бентонитовую глину или оксид алюминия, бентонитовую глину и аморфный алюмосиликат при следующем соотношении компонентов в катализаторе, мас.%: модифицированный фосфором цеолит ZSM-5 40-50; оксид алюминия 15-25; бентонитовая глина 20-35 и аморфный алюмосиликат 0-10. В качестве нефтяных фракций используют следующие: прямогонная бензиновая фракция 62-85°С, фракция с началом кипения - 70°С, бензин - рафинат, смеси указанных фракций. Технический результат - получение высокоактивного катализатора крекинга нефтяных фракций, обеспечивающего повышение выхода легких олефинов.

043214 B1

043214 B1

Изобретение относится к области нефтеперерабатывающей промышленности, а именно к катализаторам для получения легких олефинов.

Легкие олефины - этилен, пропилен, бутилены в настоящее время находят применение в качестве сырья как для нефтехимии, так и при производстве высокооктановых компонентов моторных топлив. Одним из способов получения олефинов является каталитический крекинг углеводородных фракций на цеолитсодержащих катализаторах. Сырьем данного процесса могут выступать низкосортные бензиновые фракции, не находящие рационального применения в структуре современных нефтеперерабатывающих предприятий. Процесс может осуществляться как на специализированной установке для переработки только легких бензиновых фракций, так и на существующих установках каталитического крекинга вакуумного газойля.

Известен катализатор крекинга широкой углеводородной фракции C_4-C_{12}, состоящий из модифицированного фосфором цеолита ZSM-5 с отношением Si/Al, равным 20-60, а также оксида кремния, бентонитовой и каолиновой глины (патент US 5171921). Содержание фосфора в цеолите варьируется от 0,1 до 10 мас.%. Недостатками данного катализатора является необходимость паровой активации при температуре 500-700°C и давлении 1-5 атм в течение 1-48 ч, низкий модуль исходного цеолита ZSM-5, а также использование неактивной матрицы, уменьшающей общую активность катализатора.

Известен катализатор крекинга углеводородов, содержащий 20-50 мас.% цеолита ZSM-5, 10-45 мас.% глины, 10-45 мас.% неорганического оксида, 1-10 мас.% одного или нескольких металлов и 5-15 мас.% фосфора для увеличения выхода сжиженных газов, в котором модификацию фосфором проводят для цеолита ZSM-5 (патент RU 2397811). Недостатком является низкая активность катализатора.

Известен катализатор крекинга углеводородов, который применяют при получении легких олефинов при крекинге фракции с пределами температур кипения 30-200°C, на основе цеолита типа ZSM-5, природной глины, неорганического оксида с внесением оксида марганца и фосфора в катализатор (патент RU 2494809). Внесение предшественника фосфора осуществляют на композицию катализатора или его составляющие. Недостатком также является низкая активность катализатора.

Наиболее близким к предлагаемому катализатору крекинга нефтяных фракций является катализатор с использованием кислотного цеолита с малыми и средними порами (патент US 6080303, прототип, аналог заявка RU 2000125817). Способ его получения включает стадии обработки кислотного цеолита с малыми или средними порами 0,5-10 мас.% соединения фосфора с получением обработанного фосфором цеолита и совмещения этого обработанного фосфором цеолита с 1-50 мас.% $AlPO_4$ в пересчете на массу цеолита. При этом крекингу на указанном катализаторе подвергаются бензиновые и бензинолигроиновые фракции. Недостатком данного катализатора является низкий выход легких олефинов.

Целью настоящего изобретения является получение высокоактивного катализатора крекинга нефтяных фракций, обеспечивающего повышение выхода легких олефинов.

Предлагаемый катализатор крекинга нефтяных фракций включает модифицированный фосфором цеолит ZSM-5 и матрицу и отличается тем, что цеолит ZSM-5 имеет отношение Si/Al от 40 до 150, содержит от 1,0 до 4,0 мас.% фосфора, а в качестве компонентов матрицы используют оксид алюминия и бентонитовую глину или оксид алюминия, бентонитовую глину и аморфный алюмосиликат при следующем соотношении компонентов в катализаторе, мас.%: модифицированный фосфором цеолит ZSM-5 40-50; оксид алюминия 15-25; бентонитовая глина 20-35 и аморфный алюмосиликат 0-10.

В качестве нефтяных фракций используют следующие: прямогонная бензиновая фракция 62-85°C, фракция с началом кипения - 70°C, бензин-рафинат, смеси указанных фракций.

Показатели качества используемых фракций приведены в табл. 1.

Таблица 1

Показатели качества сырья	Бензин фр. н.к. -70 °С	Бензин фр. 62 - 85 °С	Бензин рафинат
Плотность при 15 °С, г/см^3	0,644	0,718	0,703
Фракционный состав:			
- начало кипения, °С	33	71	85
- 10%, °С	38	73	92
- 50%, °С	50	75	98
- 90%, °С	-	78	110
- 96%, °С	–	–	-
- 98%, °С	-	-	-
- конец кипения, °С	66	89	121
- выход, об. %	97,5	98	98
Содержание серы, ppm	20	33	менее 10
Групповой состав:			
- н-парафины, мас.%	42,9	12,6	21,8
- и-парафины, мас.%	51,7	10,4	60,0
- нафтены, мас.%	4,95	75,4	14,5
- олефины, мас.%	0,03	-	2,9
- арены, мас.%	0,37	1,6	0,8

Приготовление катализаторной композиции выполняют путем последовательного смешения суспензий составляющих ее компонентов. Последовательность смешения компонентов при приготовлении следующая:

1) приготовление алюминийсодержащего компонента в результате смешения суспензий бентонитовой глины и переосажденного гидроксида алюминия в необходимом соотношении;

2) ввод в суспензию алюминийсодержащего компонента суспензии цеолита;

3) добавление (если требуется) к полученной суспензии рассчитанного количества суспензии аморфного алюмосиликата.

Основным требованием к осуществлению всех стадий приготовления катализаторной композиции является гомогенное смешение суспензий компонентов. Полученную композицию катализаторов формуют. Далее катализатор сушат сначала на воздухе при комнатной температуре, затем при 100°С, прокаливают при 600°С. Для оценки стабильной активности катализаторов образцы обрабатывают в среде 100% водяного пара при 788°С в течение 5 ч в соответствии с ASTM D 4463.

Каталитические испытания выполнены на лабораторной проточной установке с неподвижным слоем катализатора. Испытания катализаторов выполнены для стабилизированных в среде водяного пара (100% H_2O, 788°С, 5 ч) образцов.

Анализ газообразных продуктов осуществляли на хроматографе "ГХ-1000" с капиллярной колонкой (SiO_2, 30 м × 0.32 мм) и пламенно-ионизационным детектором для определения состава углеводородных газов. Содержание кокса на катализаторе определяли по убыли массы при прокаливании образца катализатора до 650°С.

Конверсию сырья рассчитывали по формуле:

$$X=1-Еж, \quad (1)$$

где X - конверсия сырья,

Еж - массовая доля жидких продуктов.

Состав катализаторов и результаты испытаний приведены в табл. 2.

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1 (сравнительный по прототипу).

Катализатор готовят путем смешения цеолита P/ZSM-5 (1,0 мас.% P), оксида кремния из его золя и раствора $AlPO_4$ с последующей формовкой, сушкой и прокалкой в соответствии с примерами 2 и 3 по прототипу. Катализатор содержит 40% цеолита, 55% оксида кремния и 5% $AlPO_4$.

Прямогонную бензиновую фракцию 62-85°С подают в реактор с неподвижным слоем катализатора. Температура реактора равна 590°С.

Пример 2.

Получение цеолита P-ZSM-5 осуществляют путем пропитки цеолита HZSM-5 раствором $(NH_4)_2HPO_4$. Пропитанный цеолит отделяют от маточного раствора, сушат сутки на воздухе при комнатной температуре, затем при 100°С в течение 10 ч, прокаливают при 600°С в течение 5 ч. Катализатор готовят путем смешения цеолита P-ZSM-5 с суспензиями бентонитовой глины, переосажденного гидро-

ксида алюминия и аморфного алюмосиликата, с последующей формовкой, сушкой катализатора при 100°С в течение 12 ч и прокалкой в атмосфере воздуха при температуре 600°С в течение 5 ч.

Катализатор содержит 40% цеолита с отношением Si/Al, равным 150, 25% бентонитовой глины, 25% оксида алюминия и 10% аморфного алюмосиликата. Содержание фосфора в цеолите 1,0 мас.%.

Прямогонную бензиновую фракцию 62-85°С подают в реактор с неподвижным слоем катализатора. Температура реактора равна 590°С.

Пример 3.

Аналогичен примеру 2, отличается тем, что крекингу подвергают бензиновую фракцию н.к. - 70°С.

Пример 4.

Аналогичен примеру 2, отличается тем, что крекингу подвергают бензин - рафинат.

Пример 5.

Катализатор содержит 50 мас.% цеолита P/ZSM-5 с отношением Si/Al, равным 40, 25 мас.% бентонитовой глины и 25 мас.% оксида алюминия. Содержание фосфора в цеолите 4%. Крекингу подвергают смесь бензиновых фракций н.к. - 70°С, 62-85°С и бензина рафината с массовым соотношением 1:1:2. Температура реактора 590°С.

Пример 6.

Катализатор содержит 50 мас.% цеолита P/ZSM-5 с отношением Si/Al, равным 40, 20% бентонитовой глины, 25 мас.% оксида алюминия и 5% аморфного алюмосиликата. Содержание фосфора в цеолите 1%. Крекингу подвергают прямогонную бензиновую фракцию 62-85°. Температура реактора 540°С.

Пример 7.

Аналогичен примеру 6, но катализатор содержит 35% бентонитовой глины и 15% оксида алюминия. Температура реактора составляет 570°С.

Пример 8.

Аналогичен примеру 2, но содержание фосфора в цеолите 2,0 мас.%.

Пример 9.

Аналогичен примеру 2, но температура крекинга составляет 640°С.

Повышение температуры от 540 до 640°С при одинаковых условиях процесса приводит к существенному увеличению выхода более низкомолекулярных углеводородов. В результате наблюдается резкое увеличение выхода этилена в диапазоне 590-640°С.

Таким образом, как следует из примеров и табл. 2, использование предлагаемого нового эффективного катализатора крекинга нефтяных фракций обеспечивает высокие выходы легких олефиновых углеводородов (этилен, пропилен и бутилены).

Кроме того, дополнительным результатом изобретения является расширение сырьевой базы за счет привлечения низкосортных бензиновых фракций для получения легких олефинов и качественных товарных бензинов.

Таблица 2

№ примера	Содержание цеолита, мас. %	Отношение Si/Al	Содержание фосфора в цеолите, мас. %	Матрица катализатора	Температура процесса, °С	Фракция	Конверсия сырья, мас. %	Выход этилена, мас. %	Выход пропилена, мас. %	Выход бутиленов, мас. %	Выход олефинов C_2-C_4	Выход кокса, мас. %
1	40	-	1,0	золь оксида кремния 55 %, $AlPO_4$ 5 %	590	62-85 ^{0}C	33,7	7,0	9,5	5,9	20,2	1,0
2	40	150	1,0	бентонитовая глина 25% оксид алюминия 25% алюмосиликат 10 %	590	62-85 ^{0}C	55,4	10,4	21,5	9,6	41,6	1,4
3	40	150	1,0	бентонитовая глина 25% оксид алюминия 25% алюмосиликат 10 %	590	н.к. -70^{0}C	39,9	7,8	10,5	6,6	24,9	1,2
4	40	150	1,0	бентонитовая глина 25% оксид алюминия 25% алюмосиликат 10 %	590	бензин рафинат	49,3	8,5	17,8	9,0	35,2	1,2

5	50	40	4,0	бентонитовая глина 25% оксид алюминия 25%	590	смесь бензинов	62,2	12,3	21,2	10,0	43,3	1,2
6	50	40	1,0	бентонитовая глина 20% оксид алюминия 25% алюмосиликат 5 %	540	62-85 ^{0}C	49,8	5,8	14,0	9,7	29,5	0,8
7	50	40	1,0	бентонитовая глина 35% оксид алюминия 15%	570	62-85 ^{0}C	60,9	9,4	17,0	9,8	36,1	1,1
8	40	150	2,0	бентонитовая глина 25% оксид алюминия 25% алюмосиликат 10 %	590	62-85 ^{0}C	63,9	10,8	17,9	9,7	38,5	1,5
9	40	150	1,0	бентонитовая глина 25% оксид алюминия 25% алюмосиликат 10 %	640	62-85 ^{0}C	68,2	14,4	17,6	7,2	39,2	2,8

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Катализатор крекинга нефтяных фракций, включающий модифицированный фосфором цеолит ZSM-5 и матрицу, отличающийся тем, что цеолит ZSM-5 имеет отношение Si/Al от 40 до 150, содержит от 1,0 до 4,0 мас.% фосфора, в качестве компонентов матрицы используют оксид алюминия и бентонитовую глину или оксид алюминия, бентонитовую глину и аморфный алюмосиликат при следующем соотношении компонентов в катализаторе, мас.%: модифицированный фосфором цеолит ZSM-5 40-50; оксид алюминия 15-25; бентонитовая глина 20-35 и аморфный алюмосиликат до 10.

2. Катализатор крекинга нефтяных фракций по п.1, отличающийся тем, что в качестве нефтяных фракций используют следующие: прямогонная бензиновая фракция 62-85°C, фракция с началом кипения - 70°C, бензин - рафинат, смеси указанных фракций.

Евразийская патентная организация, ЕАПВ
Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2