



(51) МПК

B01J 21/16 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 29/16 (2006.01)

B01J 35/08 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 21/16 (2018.08); B01J 21/04 (2018.08); B01J 29/16 (2018.08); B01J 35/08 (2018.08); B01J 37/08 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2018140829, 19.11.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.11.2018

Дата регистрации:
22.01.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 19.11.2018

(45) Опубликовано: 22.01.2019 Бюл. № 3

Адрес для переписки:

450071, РБ, г. Уфа, ул. Менделеева, 211/1, кв. 5,
Рахматуллин Э.М.

(72) Автор(ы):

Бодрый Александр Борисович (RU),
Усманов Ильшат Фаритович (RU),
Рахматуллин Эльвир Маратович (RU),
Тагиров Айдар Шамилевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Рахматуллин Эльвир Маратович (RU),
Бодрый Александр Борисович (RU),
Тагиров Айдар Шамилевич (RU),
Усманов Ильшат Фаритович (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2517171 C1, 27.05.2014. RU
2522438 C2, 10.07.2014. RU 2229932 C2,
10.06.2004. RU 2021012 C1, 15.10.1994. EP
2857096 A1, 08.04.2015.

(54) Гранулированный катализатор крекинга и способ его приготовления

(57) Реферат:

Изобретение относится к процессам каталитического крекинга тяжелых углеводородов с движущимся слоем катализатора и способу его приготовления. Описан гранулированный катализатор крекинга, включающий цеолит ReHY или HY, каолин, источники оксида алюминия и оксида кремния, при следующем содержании активного компонента: 5-30% масс. мелкодисперсного цеолита ReHY или HY, и связующей части, состоящей из каолина 10-30% масс., источников порошкообразного оксида алюминия 5-30% масс., основным хлоридом алюминия 5-15% масс. и кремнезоля 5-20% масс. Описан также способ получения гранулированного катализатора,

включающий стадии приготовления шихты, состоящей из цеолита ReHY или HY, каолина, источников оксида алюминия и кремнезоля, формования на барабанной таблетующей машине, низкотемпературной выдержки в атмосфере воздуха, сушки и прокалики гранулированного катализатора крекинга при температуре 550-650°C в вертикальной шахтной печи. Технический результат заключается в получении гранулированного катализатора крекинга с высокими показателями по стойкости к ударно-стирающим нагрузкам и каталитической активностью. 2 н. и 1 з.п. ф-лы, 1 табл., 10 пр.

RU 2 677 870 C1

RU 2 677 870 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01J 21/16 (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 29/16 (2006.01)
B01J 35/08 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B01J 21/16 (2018.08); *B01J 21/04* (2018.08); *B01J 29/16* (2018.08); *B01J 35/08* (2018.08); *B01J 37/08* (2018.08)

(21)(22) Application: **2018140829, 19.11.2018**(24) Effective date for property rights:
19.11.2018Registration date:
22.01.2019

Priority:

(22) Date of filing: **19.11.2018**(45) Date of publication: **22.01.2019** Bull. № 3

Mail address:

**450071, RB, g. Ufa, ul. Mendeleeva, 211/1, kv. 5,
Rakhmatullin E.M.**

(72) Inventor(s):

**Bodryj Aleksandr Borisovich (RU),
Usmanov Ilshat Faritovich (RU),
Rakhmatullin Elvir Maratovich (RU),
Tagirov Ajdar Shamilevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Rakhmatullin Elvir Maratovich (RU),
Bodryj Aleksandr Borisovich (RU),
Tagirov Ajdar Shamilevich (RU),
Usmanov Ilshat Faritovich (RU)**

(54) **GRANULATED CRACKING CATALYST AND METHOD FOR ITS PREPARATION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to processes for the catalytic cracking of heavy hydrocarbons with a moving catalyst bed and the method for its preparation. Described a granular cracking catalyst that comprise a zeolite ReHY or HY, kaolin, sources of aluminum oxide and silicon oxide, with the following content of the active component: 5–30 % of the mass. fine ReHY or HY zeolite, and a bonding part consisting of kaolin 10–30 % by weight, sources of powdered aluminum oxide 5–30 % by weight, basic aluminum chloride 5–15 % by weight, and silica sol 5–20 % of the mass.

Method for producing a granulated catalyst is also described, comprising the steps of preparing a mixture consisting of a ReHY or HY zeolite, kaolin, sources of aluminum oxide and silica sol, spinning on a drum tableting machine, low-temperature exposure to air, drying and calcining granulated cracking catalyst at a temperature of 550–650 °C in a vertical shaft furnace.

EFFECT: technical result consists in obtaining a granulated cracking catalyst with high rates of resistance to impact-abrasive loads and catalytic activity.

3 cl, 1 tbl, 10 ex

RU 2 677 870 C1

RU 2 677 870 C1

Изобретение относится к области нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, а именно к приготовлению гранулированных катализаторов глубокого каталитического крекинга тяжелых нефтяных фракций для производства олефинов C2-C4 и высокооктанового бензина. Предлагаемый катализатор для глубокого крекинга нефтяных фракций содержит цеолит Y в смешанной ионно-обменной форме и связующей части катализатора, состоящей из каолина, источников оксида алюминия и оксида кремния.

Из литературных данных известно, что активным центром катализатора крекинга является цеолит Y отличающейся решеточным модулем и представленный в различной катион-декационированной форме, в частности HY, ReHY и ReY. Высокая каталитическая активность катализатора крекинга обусловлена равномерным распределением активного компонента в объеме гранулы катализатора, имеющего оптимальное распределение пор, которое обеспечивает доступность активных центров.

Эффективная работа катализатора определяется не только его каталитической активностью, но и стабильностью эксплуатационных характеристик в процессе крекинга углеводородов. Одним из таких показателей является стойкость гранул катализатора к ударно-истирающим нагрузкам, который во многом определяется связующей частью катализатора.

Известен способ получения шарикового катализатора крекинга на основе цеолита типа Y [SU 1786718 A1, SU 1774553 A1]. В указанном способе готовят суспензию цеолита типа Y с гелеобразующими растворами - силикатом натрия и сульфатом алюминия, в который вводят соль цинка, формируют шарики в среде минерального масла, осуществляют ионный обмен смесью растворов нитратов аммония и редкоземельных элементов, сушат и прокаливают. Недостатками указанного способа является использование больших объемов растворов, большое количество сточных вод, конечных продукт подвержен растрескиванию на стадии прокаливания.

Известен способ получения шарикового катализатора крекинга на основе цеолита типа Y [Патент РФ 2002125137 А, патент РФ 2002125138 А, патент РФ 2003106560 А, патент РФ 2229933 С1, патент РФ 2221644 С1, патент РФ 2221645 С1] В указанном способе катализатор получают смешением водной суспензии цеолита Y в натриевой форме с водной суспензией источников алюминия и кремния с образованием алюмосиликатного цеолитсодержащего гидрозоль, формируют гранулы катализатора в колонне с минеральным маслом; проводят активацию раствором сульфата или нитрата аммония, проводят активацию раствором смеси нитратов аммония и редкоземельных элементов, отмывают катализатор от солей, сушат и прокаливают в атмосфере дымовых газов и водяного пара. Полученный катализатор характеризуется высокими показателями прочностью на раздавливание и каталитической активностью, пониженной усадкой и малым растрескиванием. Указанные способы получения катализаторов имеют много стадий, в том числе таких длительных и трудоемких, как отмывка от солей, большое количество сточных вод, прокалка в токе водяных паров.

Известен способ получения шариковых цеолитсодержащих катализаторов [Патент РФ 96101645 А, патент РФ 2098179 С1], включающий приготовление формовочной массы путем смешения цеолита с неорганическим связующим, введение воды в формовочную массу, формование гранул с последующим припудриванием, закатыванием, сушкой, отсеиванием и прокаливанием, отличающийся тем, что в качестве связующего используют гидроксид алюминия в количестве 20-40 масс. %. А именно, формование гранул ведут методом экструзии с одновременной резкой, последующим равномерным подвяливанием гранул до влажности не более 90% от исходной влажности

формовочной массы и закатыванием гранул с одновременным припудриванием ретурой. Недостатками способа являются, сложность подбора режима формовки методом экструзии с одновременной резкой, экструдаты получаются различной длины. Сложности с припудриванием на стадии закатывании экструдатов, что отражается на

5 производительности процесса получения шарикового катализатора.

Также известен способ получения шарикового катализатора крекинга [Патент РФ 2229932 С2], включающим получение катализатора смешением цеолита Y в редкоземельно-ультрастабильной катионной форме, глины и связующего с

10 последующими формовкой, сушкой и прокалкой. В качестве связующего используют продукт обработки гидроксида алюминия псевдобемитной структуры азотной кислотой до рН не менее 3,5. Цеолит смешивают с глиной, сушат до достижения влажности цеолита не более 10 масс. % и размалывают до зернения менее 4 мкм более 80 масс. %..

В полученную смесь добавляют связующее в массовом соотношении цеолит : глина : связующее (в расчете на Al_2O_3)=(7-20):(70-83):(8-12) следующим образом: вначале вводят

15 70-80% общего количества связующего, перемешивают, таблетуют на таблет-машине, после чего вводят остальное количество связующего и выдерживают гранулы 30-60 минут для пропитки внешнего слоя гранул. Пропитанные гранулы окатывают на тарели, сушат и прокаливают. Получают катализатор с насыпным весом более 850

20 $кг/м^3$, прочностью на раздавливание выше 18 кг/шар, высокой активностью и стабильностью во времени эксплуатации. Указанный способ получения катализатора имеет много стадий: смешение цеолита и глины, сушка, размол, смешение со связующим, формовка и пропитка.

Ближайшим известным решением аналогичной задачи по технической сущности является способ [патент РФ 2517171], включающий приготовление шихты, состоящей

25 из мелкодисперсного цеолита ReHY 10-35% масс., каолина 30-80% масс., и оксида алюминия 5-60% масс., источником которого являются смесь компонентов термоактивированного оксида алюминия и основным хлоридом алюминия в весовом соотношении 1:(0,25-0,95). В дальнейшем формовании на барабанной таблетующей

30 машине при влажности шихты 35-45% с последующими стадиями закатки таблеток на горизонтальном тарельчатом окатывателе, низкотемпературной выдержки в атмосфере воздуха, сушкой и прокалкой шарикового катализатора крекинга при температурах 550-650°C во вращающейся прокалочной печи. Получают катализатор с механической

35 прочностью на раздавливание по торцу 3,12-5,97 $кг/мм^2$, износоустойчивостью к ударно-истирающим нагрузкам 2100-6300 с, насыпной плотностью 0,81-0,94 $г/см^3$ и каталитической активностью по выходу бензина, в крекинге керосино-газойлевой фракции 62,5-67,2 масс. %

Недостатком данного способа является то, что после стадии закатки таблеток на горизонтальном тарельчатом окатывателе для придания сферичности гранул происходит

40 снижение стойкости полученного катализатора к ударно-истирающим нагрузкам

Основной задачей предлагаемого нами решения является разработка безотходной, бессточной и достаточно простой технологии приготовления гранулированного катализатора крекинга с высокой стойкостью к ударно-истирающим нагрузкам и каталитической активностью.

45 Поставленная цель достигается предлагаемым способом получения гранулированного катализатора крекинга, включающим стадии приготовления шихты, состоящей из цеолита ReHY или HY, каолина и источников порошкообразного оксида алюминия, основным хлоридом алюминия и кремнезоля заданного состава, формовании на

барабанной таблетующей машине, низкотемпературной выдержки в атмосфере воздуха, сушкой и прокалкой гранулированного катализатора крекинга при температурах 550-650°C в вертикальной шахтной печи.

Отличительными чертами предлагаемого способа получения катализатора крекинга являются:

- содержащие активного компонента 5-30% масс. мелкодисперсного цеолита ReНУ или НУ и связующей, состоящей из 10-30% масс. каолина, источников порошкообразного оксида алюминия 5-30% масс., основного хлорида алюминия 5-15% масс. и кремнезоля 5-20% масс.

- источником порошкообразного оксида алюминия представлен в виде смеси компонентов моногидрат оксида алюминия псевдобемитной модификации и термоактивированного оксида алюминия в весовых соотношениях 1:(0,2-0,6).

- отсутствует стадия закатки таблеток на горизонтальном тарельчатом окатывателе.

- сушка и прокалка гранулированного катализатора крекинга при температурах 550-650°C в вертикальной шахтной печи.

Оксид алюминия в сочетании с каолином в составе связующего катализатора обеспечивают формирование эффективной вторичной пористой структуры гранул, а также высокие прочностные характеристики гранул на раздавливание.

Использование в составе связующего катализатора порошкообразных оксидов алюминия, представленных в виде смеси компонентов моногидрат оксида алюминия псевдобемитной модификации и термоактивированного оксида алюминия и основного хлорида алюминия приводят к резкому увеличению стойкости гранул катализатора крекинга к ударно-стирающим нагрузкам и высокой термостабильности.

Присутствие в составе формуемой шихты кремнезоля 5-20% масс. (источник оксида кремния) на стадии прокалики гранул приводит к образованию аморфного алюмосиликата. Образовавшийся алюмосиликат является каталитическим центром, где происходит предварительный крекинг длинных молекул углеводородного сырья, что приводит к увеличению выхода бензина и снижению образования кокса на катализаторе.

Таким образом, применение кремнезоля 5-20% масс. при получении гранулированного катализатора в заявляемом способе, соответствует критерию "новизна".

Промышленная применимость предлагаемого способа приготовления гранулированного катализатора крекинга подтверждается следующими примерами.

Сырье:

1. Цеолит ReНУ (содержание Re_2O_3 1-10%, Na_2O 0,01-0,1%, решеточный модуль цеолита 6-10). ППП (потери при прокаливании) = 6,04%

2. Цеолит НУ (Na_2O 0,01-0,1%, решеточный модуль цеолита 6-10). ППП (потери при прокаливании) = 6,04%

3. Каолин обогащенный. ППП (потери при прокаливании) = 14,67%

4. Источник порошкообразного оксида алюминия - моногидрат оксида алюминия псевдобемитной модификации. ППП (потери при прокаливании) = 23,15%

5. Источник порошкообразного оксида алюминия - термоактивированный оксид алюминия. ППП (потери при прокаливании) = 10,2%

6. Основной хлорид алюминия (содержание сухого остатка в пересчете на Al_2O_3 - 19,5-21,0%)

7. Кремнезоль - источник оксида кремния, Массовая концентрация оксида кремния 29-31%, рН 2,2-4.)

8. Вода химически очищенная (ХОВ).

Оборудование:

1. Z-образный смеситель.

2. Барабанная таблетирующая машина.

5 3. Вертикальная шахтная печь с верхним пределом температур на 800°C

Пример 1 (по прототипу, форма гранул - шарик)

Для приготовления шихты берут 108,8 кг мелкодисперсного цеолита ReHY, 297,5 кг обогащенного каолина, 115,6 кг термоактивированный оксид алюминия, 255,4 кг основного хлорида алюминия. После засыпки всех компонентов, шихту перемешивают в смесителе в течение 0,5-1 ч, добавляют ХОВ до получения пластичной пасты, затем формование на барабанной таблетирующей машине с последующими стадиями закатки таблеток на горизонтальном тарельчатом окатывателе, низкотемпературная выдержка гранул в атмосфере воздуха, сушка и прокалка шарикового катализатора крекинга при температуре 550-650°C во вращающейся прокалочной печи.

15 Пример 2 (по прототипу, форма гранул - таблетка)

Катализатор готовят аналогично примеру 1, где после формовки отсутствует стадия закатки гранул.

Пример 3

Для приготовления шихты берут 20 кг мелкодисперсного цеолита ReHY, 120 кг обогащенного каолина, 100 кг моногидрат оксида алюминия псевдобемитной модификации и 20 кг термоактивированного оксида алюминия, 60 кг основного хлорида алюминия и 80 кг кремнезоля. После засыпки всех компонентов, шихта перемешивается в смесителе в течение 0,5-1 ч, добавляют ХОВ до получения пластичной пасты, затем формование на барабанной таблетирующей машине, низкотемпературная выдержка таблеток в атмосфере воздуха, сушка и прокалка гранул при температуре 550-650°C в вертикальной шахтной печи.

Пример 4

Катализатор готовят аналогично примеру 3, где мелкодисперсного цеолита ReHY 120 кг обогащенного каолина 120 кг моногидрат оксида алюминия псевдобемитной модификации 16 кг термоактивированного оксида алюминия 5 кг основного хлорида алюминия 60 кг кремнезоля 80 кг

35 Пример 5

Катализатор готовят аналогично примеру 3, где мелкодисперсного цеолита ReHY 120 кг обогащенного каолина 40 кг моногидрат оксида алюминия псевдобемитной модификации 76 кг термоактивированного оксида алюминия 44 кг основного хлорида алюминия 40 кг кремнезоля 80 кг

Пример 6

Катализатор готовят аналогично примеру 3, где мелкодисперсного цеолита ReHY 120 кг обогащенного каолина 120 кг моногидрат оксида алюминия псевдобемитной модификации 40 кг термоактивированного оксида алюминия 20 кг

основного хлорида алюминия 20 кг

кремнезоля 80 кг

Пример 7

Катализатор готовят аналогично примеру 3, где

мелкодисперсного цеолита ReHY 120 кг

обогащенного каолина 120 кг

моногидрат оксида алюминия псевдобемитной модификации 60 кг

термоактивированного оксида алюминия 20 кг

основного хлорида алюминия 60 кг

кремнезоля 20 кг

Пример 8

Катализатор готовят аналогично примеру 3, где

мелкодисперсного цеолита ReHY 80 кг

обогащенного каолина 100 кг

моногидрат оксида алюминия псевдобемитной модификации 60 кг

термоактивированного оксида алюминия 20 кг

основного хлорида алюминия 60 кг

кремнезоля 80 кг

Пример 9

Катализатор готовят аналогично примеру 3, где

мелкодисперсного цеолита HY 20 кг

обогащенного каолина 120 кг

моногидрат оксида алюминия псевдобемитной модификации 100 кг

термоактивированного оксида алюминия 20 кг

основного хлорида алюминия 60 кг

кремнезоля 80 кг

Пример 10

Катализатор готовят аналогично примеру 3, где

мелкодисперсного цеолита HY 120 кг

обогащенного каолина 120 кг

моногидрат оксида алюминия псевдобемитной модификации 16 кг

термоактивированного оксида алюминия 4 кг

основного хлорида алюминия 60 кг

кремнезоля 80 кг

У полученных образцов затем определяли их насыпную плотность, механическую прочность на раздавливание по торцу, износоустойчивость к ударно-истирающим нагрузкам и показатели каталитической активности в крекинге керосино-газойлевой фракции в соответствии ASTM D 3907-03: t 482°C, СТО 3.0, WHSV 16 ч⁻¹. (таблица 1)

Таблица 1

Наименование	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5	Пример 6	Пример 7	Пример 8	Пример 9	Пример 10
Насыпная плотность, г/см ³	0,81	0,78	0,91	0,84	0,83	0,81	0,83	0,86	0,91	0,84
Механическая прочность, кг/мм ²	4,08	6,81	9,13	8,24	8,3	7,85	8,21	8,87	9,15	8,11
Износоустойчивость, с	5200	6500	9700	8700	7400	6800	7500	7900	9600	8800
Каталитическая активность, %	67,2	68,3	65,3	74,4	76,7	79,4	70,1	73,5	63,1	73,1
Кокс, %	3,8	3,6	1,6	3,3	2,9	3,5	3,4	2,1	1,4	2,4

Из результатов таблицы 1 видно, что изменение природы цеолита (ReHY и HY) и соотношения компонентов в составе связующего катализатора, оказывает существенное влияние на прочностные характеристики гранул катализатора, а также на каталитическую активность и на образование кокса. Катализатор обладает механической прочностью на раздавливание по торцу 7,85-9,15 кг/мм², износоустойчивостью к ударно-истирающим нагрузкам 6800-9700 с, насыпной плотностью 0,81-0,91 г/см³, каталитической активностью по выходу бензина в крекинге керосино-газойлевой фракции 63,1-79,4% и образование кокса на поверхности катализатора 1,4-3,5%.

Анализ представленных материалов позволяет сделать вывод о том, что предлагаемое техническое решение дает возможность получать гранулированный катализатор крекинга с высокими показателями по стойкости к ударно-истирающим нагрузкам и каталитической активностью.

(57) Формула изобретения

1. Гранулированный катализатор крекинга, включающий в своем составе мелкодисперсного цеолита ReHY или HY 5-30 мас.%, каолина 10-30 мас.%, источников порошкообразного оксида алюминия 5-30 мас.%, основного хлорида алюминия 5-15 мас.% и кремнезоля 5-20 мас.%.

2. Способ получения гранулированного катализатора крекинга по п.1, включающий стадии приготовления шихты, состоящей из мелкодисперсного цеолита ReHY или HY, каолина, источников порошкообразного оксида алюминия, основным хлоридом алюминия и кремнезоля заданного состава, формования на барабанной таблетирующей машине, низкотемпературной выдержки в атмосфере воздуха, сушки и прокали гранулированного катализатора крекинга при температурах 550-650°C в вертикальной шахтной печи.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что источником порошкообразного оксида алюминия представлен в виде смеси компонентов моногидрат оксида алюминия псевдобемитной модификации и термоактивированного оксида алюминия в весовых соотношениях 1:(0,2-0,6).