



(51) МПК
B01J 23/34 (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 35/08 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01)
B01J 38/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013100322/04, 09.01.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 09.01.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 09.01.2013

(45) Опубликовано: 20.04.2014 Бюл. № 11

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: RU 2365408 С1, 27.08.2009. SU 1776427
 А1, 23.11.1992. US 2006204420 А1, 14.09.2006.
 US 20090050528 А1, 26.02.2009. US
 20090214397 А1, 27.08.2009

Адрес для переписки:

644040, г.Омск, пр-кт Губкина, 1, ОАО
 "Газпромнефть-ОНПЗ", Генеральному
 директору Белявскому О.Г.

(72) Автор(ы):

Глазов Александр Витальевич (RU),
 Дмитриченко Олег Иванович (RU),
 Короткова Наталья Владимировна (RU),
 Горденко Владимир Иванович (RU),
 Гурьевских Сергей Юрьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Открытое акционерное общество
 "Газпромнефть-Омский НПЗ" (RU)

(54) КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДОБАВКА ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССЕ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА И СПОСОБ ЕЕ ПРИГОТОВЛЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области катализа. Описана каталитическая добавка для окисления оксида углерода в процессе регенерации катализаторов крекинга, включающая соединения марганца, оксид алюминия, природную бентонитовую глину и аморфный алюмосиликат, при следующем содержании компонентов, мас. %: марганец в пересчете на MnO₂ 10-15,

бентонитовая глина 20-30, аморфный алюмосиликат 16-25, Al₂O₃ - остальное, имеющая сферическую форму частиц со средним размером 70-85 мкм, износоустойчивостью не менее 96%, насыпной плотностью 0,68-0,76 г/см³. Описан способ приготовления указанной каталитической добавки. Технический результат - увеличение активности окисления СО. 2 н.п. ф-лы, 5 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01J 23/34 (2006.01)*B01J 21/04* (2006.01)*B01J 35/08* (2006.01)*B01J 37/04* (2006.01)*B01J 38/00* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013100322/04, 09.01.2013**(24) Effective date for property rights:
09.01.2013

Priority:

(22) Date of filing: **09.01.2013**(45) Date of publication: **20.04.2014** Bull. № 11

Mail address:

**644040, g.Omsk, pr-kt Gubkina, 1, OAO
"Gazpromneft'-ONPZ", General'nomu direktoru
Beljavskomu O.G.**

(72) Inventor(s):

**Glazov Aleksandr Vital'evich (RU),
Dmitrichenko Oleg Ivanovich (RU),
Korotkova Natal'ja Vladimirovna (RU),
Gordenko Vladimir Ivanovich (RU),
Gur'evskikh Sergej Jur'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo
"Gazpromneft'-Omskij NPZ" (RU)**

(54) **CATALYST ADDITIVE FOR OXIDATION OF CARBON MONOXIDE WHEN REGENERATING CRACKING CATALYSTS AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: described is a catalyst additive for oxidising carbon monoxide when regenerating cracking catalysts, which contains a manganese compound, aluminium oxide, natural bentonite clay and amorphous aluminosilicate, with the following content of components, wt %: manganese in terms of MnO₂ 10-15, bentonite clay 20-30, amorphous aluminosilicate 16-25,

Al₂O₃ - the balance, having spherical particles with average diameter of 70-85 mcm, wear-resistance of not less than 96% and packed density of 0.68-0.76 g/cm³. Described is a method of preparing said catalyst additive.

EFFECT: high activity of oxidising CO.
2 cl, 5 ex

Изобретение относится к области нефтепереработки, в частности к катализаторам окисления оксида углерода, используемым в качестве добавки к катализатору крекинга для окисления оксида углерода в диоксид углерода в процессе регенерации катализатора крекинга. Каталитическая добавка обладает высокой активностью в окислении оксида углерода, сопоставимой с активностью катализаторов, приготовленных с применением драгоценных металлов (Pt, Pd).

Известны катализаторы, применяемые в качестве добавок к катализатору крекинга для окисления СО, и способы их приготовления нанесением на оксид алюминия или алюмосиликат металлов платиновой группы (патенты US 7045056, 5565399, 5110780, 4608357; патент SU 1003740; патенты RU 2082498, 1591248 и 2105038). Недостатком указанных катализаторов является высокая стоимость применяемых для их приготовления драгоценных металлов. Катализаторы описанных в патентах составов и способов приготовления имеют низкую износоустойчивость, приводящую к быстрому износу и высокому расходу в ходе эксплуатации в установках крекинга. Кроме того, указанные катализаторы окисления оксида углерода существенно отличаются от катализаторов крекинга по насыпной плотности, что приводит к неравномерному распределению катализатора крекинга и катализатора окисления оксида углерода в объеме регенератора.

Известны катализаторы окисления оксида углерода на основе оксидов металлов Cu, Co, Cr (Попова Н.М. Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта. Алма-Ата.: Наука, 1987. - 223 с.). Однако эти катализаторы не используются для окисления оксида углерода в диоксид углерода в процессе регенерации катализатора крекинга, так как в регенераторе, в присутствии оксидов серы, оксиды указанных металлов превращаются в сульфаты, и катализаторы полностью теряют активность в окислении оксида углерода.

Известны катализаторы с применением соединений марганца для окисления СО (патент US 5017357). Катализаторы на основе оксида марганца, прокаленные при температуре 550-850°C, характеризуются невысокой активностью в окислении СО и также подвержены сульфатированию.

Известен катализатор окисления оксида углерода и способ его приготовления на основе оксидов марганца и алюминия (патент РФ 2063803). Катализатор получают в результате высокотемпературной обработки в интервале температур 900-1000°C, приводящей к образованию высокотемпературных оксидов алюминия (α -Al₂O₃ и α + β + θ -Al₂O₃) и марганца. Атомы марганца в активном компоненте распределены между дефектным нестехиометрическим оксидом β -Mn₃O_{4+x}, (где x - в интервале от 0,1 до 0,25) и алюминатом марганца. Такой катализатор не подвержен сульфатированию и сохраняет высокую активность в окислении оксида углерода. Данный катализатор не предназначен для использования в качестве добавки к катализатору крекинга, его недостатком является невозможность обеспечить приемлемые для условий крекинга размер частиц, износоустойчивость и насыпной вес.

Известен катализатор для окисления СО в процессе регенерации катализаторов крекинга и способ его приготовления (патент РФ 2365408, прототип). Катализатор включает соединения марганца, оксид алюминия и природную бентонитовую глину при следующем содержании компонентов, мас. %: марганец в пересчете на MnO₂ 6-20, бентонитовая глина 24-44, Al₂O₃ - остальное, и имеет сферическую форму частиц со средним размером 70 мкм, износоустойчивостью 92-97%, насыпной плотностью 0,7-0,8 г/см³.

Недостатком известного катализатора являются его высокие абразивные свойства, что приводит к эрозии аппаратуры при его эксплуатации в кипящем слое.

Цель изобретения - создание высокоэффективной каталитической добавки для окисления оксида углерода в процессе регенерации катализаторов крекинга, не содержащей драгоценных металлов, на основе соединений марганца, с высокой износостойкостью и, соответственно, меньшими абразивными свойствами.

Предлагаемая каталитическая добавка для окисления оксида углерода в процессе регенерации катализаторов крекинга включает соединения марганца, оксид алюминия, природную бентонитовую глину и аморфный алюмосиликат, при следующем содержании компонентов, мас. %: марганец в пересчете на MnO_2 10-15, бентонитовая глина 20-30, аморфный алюмосиликат 16-25, Al_2O_3 - остальное, и имеет сферическую форму частиц со средним размером 70-85 мкм, износостойкостью не менее 96%, насыпной плотностью 0,68-0,76 г/см³.

Предлагаемый способ приготовления каталитической добавки для окисления оксида углерода в процессе регенерации катализаторов крекинга включает смешивание гидроксида марганца с матрицей, состоящей из гидроксида алюминия, природной бентонитовой глины и аморфного алюмосиликата, с получением композиции со следующим содержанием компонентов, мас. %: марганец в пересчете на MnO_2 10-15, бентонитовая глина 20-30, аморфный алюмосиликат 16-25, Al_2O_3 - остальное, распылительную сушку полученной композиции и ступенчатое прокаливание при температуре 450-500°C в течение 4-6 часов и затем при температуре 950-980°C в течение 4 часов.

Известно, что высокая износостойкость каталитической добавки (более 96%) определяет ее низкие абразивные свойства. Уменьшение абразивных свойств предлагаемой каталитической добавки достигается введением в ее состав аморфного алюмосиликата. Компоненты добавки оксид алюминия и природная бентонитовая глина, являясь кристаллическими веществами, имеют высокие абразивные свойства, алюмосиликат за счет своей аморфной структуры имеет низкие абразивные свойства. Введение в состав каталитической добавки кроме бентонитовой глины аморфного алюмосиликата, обладающих высокими связующими и прочностными свойствами, позволяет повысить ее износостойкость. Добавление азотной кислоты на стадии приготовления смеси гидроксид алюминия - бентонитовая глина повышают износостойкость каталитической добавки.

Благодаря содержанию в составе каталитической добавки бентонитовой глины, аморфного алюмосиликата и оксида алюминия, получаемая каталитическая добавка по своим физическим характеристикам близка к катализатору крекинга, что обеспечивает равномерное распределение катализатора крекинга и каталитической добавки для окисления оксида углерода в зоне регенерации.

Формирование активного компонента предлагаемой каталитической добавки для окисления оксида углерода в процессе регенерации катализаторов крекинга происходит в ходе термообработки при температуре 950-970°C. За счет того, что марганец в составе каталитической добавки входит в структуру алюмината марганца, не происходит его сульфатирования при эксплуатации на установках крекинга и каталитическая добавка не теряет активность в окислении оксида углерода.

Состав активной фазы каталитической добавки определяют рентгенографическим методом.

Износостойкость каталитической добавки определяют как долю добавки,

сохранившей размер частиц свыше 20 мкм, после истирания ее в шаровой мельнице в течение 15 минут, в соответствии с отраслевым стандартом на микросферические катализаторы крекинга [ОСТ 38.01161-78].

Активность каталитической добавки оценивают как степень превращения оксида углерода при следующих условиях: температура 720°C, реакционная смесь: 2 об.% CO, 5 об.% O₂ в азоте, время контакта составляет 0,02 с. Концентрацию оксида углерода в газе определяют хроматографически.

Для приготовления каталитической добавки для окисления оксида углерода в процессе регенерации катализаторов крекинга предварительно готовят следующие компоненты:

- 10 - суспензию гидроксида марганца с концентрацией по оксиду марганца (IV) от 60 до 150 г/л;
- суспензию природной бентонитовой глины с концентрацией по твердому веществу от 100 до 200 г/л;
- 15 - суспензию гидроксида алюминия с концентрацией по оксиду алюминия от 70 до 150 г/л;
- суспензию аморфного алюмосиликата с концентрацией по твердому веществу от 40 до 90 г/л.

Для иллюстрации изобретения приведены следующие примеры. Пример 1 (по прототипу). К 140,7 г гидроксида алюминия добавляют воду до состояния суспензии (концентрация алюминия 10% в пересчете на Al₂O₃), тщательно перемешивают, добавляют 10 мл щелочи, доводя pH суспензии до 9,6. В полученную суспензию порциями добавляют 249,0 мл раствора Mn(NO₃)₂ (концентрация марганца составляет 30,42 г/л) при постоянном перемешивании и раствор аммиака, поддерживая pH смеси равным 9,6. Полученный осадок фильтруют, отмывают от нитратов и смешивают с 176,0 г бентонитовой глины (влажность 75%) и 3,0 мл HNO₃ (концентрация HNO₃ составила 12,78 моль/л), тщательно перемешивают. После получения однородной композиции образец упаривают до состояния вязкой пластичной массы. Затем формуют катализатор в виде микросферических частиц средним размером 70 мкм. Полученную фракцию сушат при 120°C 4 часа и прокаливают при 500 и 970°C по 4 часа. Содержание марганца 12 мас.% в пересчете на оксид марганца (IV). Износоустойчивость катализатора составляет 92%. Насыпная плотность катализатора 0,78 г/см³. Степень превращения оксида углерода при 720°C составляет 81,4%.

Пример 2. Смешивают 125,0 мл суспензии природной бентонитовой глины (концентрация по твердому веществу составляет 160 г/л) и 500,0 мл суспензии гидроксида алюминия (концентрация по оксиду алюминия составляет 90 г/л). Добавляют в приготовленную суспензию смеси бентонитовая глина - гидроксид алюминия 3,4 мл концентрированной азотной кислоты (концентрация HNO₃ составляет 12,78 моль/л).

К полученной смеси добавляют 125,0 мл суспензии гидроксида марганца (концентрация по оксиду марганца (IV) составляет 80 г/л). Полученную композицию отмывают на фильтровальной установке от катионов натрия и нитрат-ионов. Следующая стадия заключается во введении в полученную композицию 521,0 мл суспензии аморфного алюмосиликата (концентрация по твердому веществу составляет 48 г/л). Полученную суспензию композиции из соединений марганца и компонентов матрицы с концентрацией по твердому веществу 70 г/л формуют методом распылительной сушки, прокаливают ступенчато при 500°C 4 часа и при 970°C 4 часа и получают частицы сферической формы со средним размером 70-85 мкм.

Полученная каталитическая добавка для окисления оксида углерода содержит

следующие компоненты: марганец в пересчете на оксид марганца (IV) 10 мас.%, природную бентонитовую глину 20 мас.%, оксид алюминия 45 мас.%, аморфный алюмосиликат 25 мас.%. Износоустойчивость каталитической добавки составляет 96%.

Насыпная плотность каталитической добавки 0,72 г/см³. Степень превращения оксида углерода при 720°C составляет 91,2%.

Пример 3. Аналогичен примеру 2. Отличие в том, что каталитическая добавка для окисления оксида углерода содержит следующие компоненты:

марганец в пересчете на оксид марганца (IV) 14 мас.%, природную бентонитовую глину 30 мас.%, оксид алюминия 40 мас.%, аморфный алюмосиликат 16 мас.%. Износоустойчивость составляет 97%. Насыпная плотность каталитической добавки

0,74 г/см³. Степень превращения оксида углерода при 720°C составляет 94,1%.

Пример 4. Аналогичен примеру 2. Отличие в том, что каталитическая добавка для окисления оксида углерода содержит следующие компоненты:

марганец в пересчете на оксид марганца (IV) 15 мас.%, природную бентонитовую глину 20 мас.%, оксид алюминия 49 мас.%, аморфный алюмосиликат 16 мас.%. Износоустойчивость каталитической добавки составляет 96%. Насыпная плотность

0,76 г/см³. Степень превращения оксида углерода при 720°C составляет 95,8%.

Пример 5. (для сравнения). Приведена активность стандартного катализатора для окисления оксида углерода КО-10, содержащего 0,05 мас.% Pt, оксид алюминия - остальное. Износоустойчивость катализатора составляет 90%. Насыпная плотность катализатора 0,71 г/см³. Степень превращения оксида углерода при 720°C составляет 96,4%.

Как следует из примеров, предлагаемая каталитическая добавка для окисления оксида углерода в процессе регенерации катализаторов крекинга, характеризующаяся повышенной износоустойчивостью, а следовательно, низкими абразивными свойствами, обладает высокой активностью в реакции окисления оксида углерода, сопоставимой с активностью катализатора-прототипа, а также катализаторов, приготовленных с использованием драгоценных металлов (Pt, Pd).

Формула изобретения

1. Каталитическая добавка для окисления оксида углерода в процессе регенерации катализаторов крекинга, включающая соединения марганца, оксид алюминия и природную бентонитовую глину, отличающаяся тем, что в качестве компонента матрицы дополнительно содержит аморфный алюмосиликат, при следующем содержании компонентов, мас. %: марганец в пересчете на MnO₂ 10-15, бентонитовая глина 20-30, аморфный алюмосиликат 16-25, Al₂O₃ - остальное, и имеет сферическую форму частиц со средним размером 70-85 мкм, износоустойчивостью не менее 96%, насыпной плотностью 0,68-0,76 г/см³.

2. Способ приготовления каталитической добавки для окисления оксида углерода в процессе регенерации катализаторов крекинга по п.1, включающий смешивание гидроксида марганца с матрицей, состоящей из гидроксида алюминия и бентонитовой глины, распылительную сушку полученной композиции из соединений марганца и компонентов матрицы и ступенчатое прокаливание, отличающийся тем, что в качестве компонента матрицы перед сушкой дополнительно вводят аморфный алюмосиликат, с получением композиции со следующим содержанием компонентов, мас. %: марганец в пересчете на MnO₂ 10-15, бентонитовая глина 20-30, аморфный алюмосиликат 16-25,

Al₂O₃ - остальное.

5

10

15

20

25

30

35

40

45