

УДК 66.023.23

**ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ МИКРОСФЕРИЧЕСКИХ
КАТАЛИЗАТОРОВ**

**INVESTIGATION OF THE ACTIVITY OF MICRO-SPHERICAL
CATALYSTS**

Минхайрова М. Т., Халикова Д. Г., Шаяхметов А. М.

**Уфимский государственный нефтяной технический университет,
г. Уфа, Российская Федерация**

M.T. Minkhayrova, D.G. Halikova, A.M. Shayakhmetov

**Ufa State Petroleum Technological University
Ufa, Russian Federation**

e-mail: vv@rusoil.net

Аннотация. В работе рассмотрена роль серопонижающих добавок к катализаторам каталитического крекинга. Показано, что применение обессеривающих компонентов непосредственно в крекинге снижает содержание серы без значительных капитальных затрат по сравнению с различными способами уменьшения серы в продуктах крекинга. Приводятся сведения об импортных добавках к промышленным катализаторам крекинга. Упоминания об использовании отечественных обессеривающих добавок в научно-технической литературе в открытой печати не приводятся.

Отмечен особый интерес к мезопористым структурированным оксидам в качестве составляющих носителя компонентов, обладающих повышенной удельной поверхностью, большим в сравнении с цеолитами размером пор, а также высокой способностью поглощать сернистые соединения, достигаемой варьированием кислотности при синтезе.

Активность катализатора рассматривается методом определения по стандарту ASTM D3907-13. В ходе рассмотрения была отмечена эффективность применения обессеривающих добавок как компонента катализатора для удаления серы из сырья.

Проведен анализ способов исследования микросферических катализаторов крекинга в реакторе со стационарным слоем. При загрузке реактора с высланной на дно стеклянной ватой по методике три равные порции катализатора были выложены послойно с добавлением кварцевой крошки между слоями. Свободное пространство реактора заполнялось кварцевой крошкой и закрывалось небольшим количеством стеклянной ваты. Отмечены недостатки данного метода: небольшой объем реакционной зоны, малое время подачи сырья и способ загрузки катализатора. Неравномерное распределения слоя катализатора приводит к большим погрешностям при определении его активности. При способе загрузки катализатора вперемешку с кварцевой крошкой при определении его активности полученные в лабораторных условиях результаты аналогичны результатам, полученным при эксплуатации катализатора на промышленной установке. Установлено, что катализатор необходимо загружать в реактор вперемешку с кварцевой крошкой с размерами частиц 1 мм в соотношении катализатор: крошка 1:2, что отвечает более равномерному распределению объема катализатора по длине реактора и обеспечивает меньшую погрешность при определении его активности и большую объемную скорость подачи сырья.

Abstract. The article presents the role of sulfur-reducing additives to catalytic cracking catalysts. It has been shown that the use of desulfurizing components directly within cracking reduces sulfur content without significant capital costs compared to various methods of reducing sulfur in cracking products. Data on import additives to industrial catalysts of cracking are given. Currently, no applying domestic desulfurizing additives has been mentioned in scientific and technical literature in open press.

A particular interest has been observed in mesoporous structured oxides as components of a carrier of components having an increased specific surface area, a large pore size compared with zeolites, as well as a high ability to absorb sulfur compounds achieved by varying acidity during synthesis. The catalyst activity is considered by applying the method of determination according to ASTM D3907-13. In the course of the examination, the effectiveness of using desulfurizing additives as a catalyst component for the removal of sulfur from raw materials was noted.

The analysis of study methods for microspheric catalysts used in a cracking process in a reactor with a stationary layer was carried out. When the reactor was loaded with a glass wool on the bottom, three equal portions of the catalyst were laid out layer by layer with the addition of quartz grit between the layers. The free space of the reactor was filled with quartz grit and covered with a small amount of glass wool. A shortcoming of this method is in a little volume of the reaction zone, a short feed time and an ineffective way of loading the catalyst. The non-uniform distribution of the catalyst bed leads to large errors in determining its activity. When the catalyst is loaded by mixing it with quartz grit in order to determine its activity in laboratory conditions, the results obtained are similar to those used in the operation of catalysts on an industrial plant. According to the data results it was defined that the catalyst is be loaded into the reactor by mixing it with quartz granules with particle sizes of 1 mm in the ratio of a catalyst to a granule as 1:2, which corresponds to a more uniform distribution of the catalyst volume along the length of the reactor and provides less errors in determining the activity and greater volumetric feed rate.

Ключевые слова: каталитический крекинг; микросферический катализатор; активность катализатора; обессеривающие добавки

Key words: catalytic cracking; microspheroidal catalyst; catalyst activity; desulfurizing additives

С развитием промышленности наблюдается тенденция ужесточения требований к экологичности моторных топлив. Содержание серы, начиная с 2009 г., не должно превышать 10 ppm для автомобильных бензинов и дизельных топлив, производимых на территории Евросоюза [1], также с 1 июля 2016 г. топлива, производимые и реализуемые в Российской Федерации, согласно Техническому регламенту таможенного союза ТР ТС 013/2011 должны соответствовать 5-му классу [2]. Большинство современных заводов использует процесс каталитического крекинга для повышения глубины переработки нефти. При проведении каталитического крекинга на долю жидкофазных продуктов, в том числе и бензиновую фракцию, приходится до 70 % серы из сырья.

С изменением самого процесса каталитического крекинга в течение полувековой истории алюмосиликатные катализаторы крекинга подверглись сложному пути развития от бентонита, активированного кислотой, до микросферических катализаторов, содержащих цеолит типа Y в РЗЭ-форме или ультрастабильный цеолит (USY). С поиском все более активных и стабильных катализаторов происходит непрерывное совершенствование катализаторов процесса крекинга, представляющих собой композиционный материал, состоящий из матрицы, включающей связующее, наполнитель и цеолит типа Y.

Каталитический крекинг является одним из основных процессов, который направлен на повышение глубины переработки нефти. Процесс предназначен для получения высококачественных компонентов моторных топлив и сырья для нефтехимии, в том числе пропилена, бутиленов и амиленов. Удельный вес процесса каталитического крекинга в мире составляет около 20 % от мощностей по первичной переработке нефти. В результате реакционных превращений получают продукты, представляющие собой углеводороды с меньшей молекулярной массой и с повышенным содержанием продуктов изоостроения и ароматических соединений, а также до 15 % олефиновых соединений.

Концентрация полициклических ароматических углеводородов и смол, которые являются, в свою очередь, обратимо дезактивирующими компонентами катализаторов каталитического крекинга, увеличивается с повышением содержания гетероорганических соединений, в том числе серосодержащих. Количественным показателем каталитического крекинга принимается коксуемость, определяемая по Конрадсону, при этом рассматривается выход кокса на катализаторе. Чем он больше, тем выше коксуемость.

Проведение гидроочистки или легкого гидрокрекинга является одним из способов снижения содержания серы в сырье. Легкий гидрокрекинг как способ удаления серы из сырья является высокоэффективным, однако рассматриваемый процесс относится к дорогостоящим в плане капитальных затрат на оборудование, а также имеет высокий расход водородсодержащего газа. Другой способ гидрооблагораживания сырья каталитического крекинга – Exxon Mobil OCT-Gain, Exxon Mobil ScanFining, IFP Prime G+ и др. Данный подход имеет недостаток, заключающийся в снижении октанового числа вследствие гидрирования олефинов и ароматических соединений [3]. Отбором бензиновой фракции с более низкой температурой кипения уменьшается общий выход и снижается октановое число, так как сера перераспределяется в средние дистилляты. Удаление серы желательно проводить непосредственно в процессе каталитического крекинга. «Сердцем» каталитического процесса является катализатор. Качество и выход целевых продуктов, количество побочных продуктов, экономичность и работоспособность процесса наряду с конструкцией и производительностью установки определяются выбором соответствующего катализатора, что привело к широкому распространению обессеривающих катализаторных добавок. Непосредственно в смеси с катализатором добавки приводят к получению жидкофазных продуктов крекинга с пониженной концентрацией серы. Метод производства добавок и их применение относят к низким

капитальным затратам. Добавки к катализаторам отличаются простотой использования. Применяются импортные добавки к промышленным катализаторам крекинга GSR-5 и D-PriSM компании W.R. Grace Davison. В научно-технической литературе не приводятся сведения об использовании отечественных добавок для удаления серы, в связи с чем приобретает особую актуальность исследование и разработка серопонижающих добавок к катализаторам крекинга [4]. В середине 90-х годов XX века был обнаружен новый класс материалов – мезопористые упорядоченные оксиды, которые отличались высокой удельной площадью поверхности и возможностью варьирования размеров пор, кислотности и ряда других параметров в процессе синтеза искусственных аналогов. Помимо того, есть возможность ввода в их структуру различных металлов и/или модификации поверхности этих материалов, что делает их более универсальными для катализа. Данные компоненты приводят к повышению кислотных свойств катализаторов в процессе их синтеза, также как и иммобилизация центров гетерополикислот или сульфокислот непосредственно после синтеза. Оксиды металлов могут выступать в качестве как ингибиторов, так и промоторов катализаторов крекинга для различных фракций. В открытой печати сведений об активности катализаторов по каталитическому крекингу в присутствии мезопористых цеолиталюмосиликатов не имеется, также как и о влиянии на выход и качество продуктов отравляющих компонентов оксида никеля, находящегося в остатках нефтяного сырья. Стоит отметить, что к мезопористым материалам в соответствии с номенклатурой IUPAC относятся материалы с наличием пор диаметром в диапазоне 20-500 Å. Они могут обладать удельной поверхностью до 550 м²/г. Согласно классификации Брунауэра, Л. Деминга, У. Деминга и Теллера мезопористые алюмосиликаты характеризуются IV типом изотермы. По результатам метода адсорбции-десорбции азота при этом вычисляются как средний диаметр пор, так и их распределение по размерам. Возможно

использование помимо мезопористых оксидов микромезопористых материалов.

В реакторах с неподвижным слоем катализатора различными традиционными методами оценивается активность катализаторов крекинга. Неточности данных способов влияют на то, что с их помощью расценивают действие катализаторов на установках каталитического крекинга со слоем катализатора, превышающим температуру кипения или так называемым движущимся, при этом важное значение имеет определение объемной скорости через объем катализатора, который применяют на установках с неподвижным слоем, т.е. в зависимости выхода бензина от степени превращения сырья и соотношения катализатор/сырье.

Метод, который был использован при загрузке катализатора в реактор, предполагает, что на дне реактора выстлана стеклянная вата, сверху которой засыпают кварцевую крошку. Взвешивают три равные порции в реакторе катализатора. Добавление катализатора осуществляется послойно, с использованием кварцевой крошки между слоями. Пустое пространство реактора заполняют кварцевой крошкой и дополняют небольшим количеством стеклянной ваты. Такое неравномерное распределения слоя катализатора приводит к большим погрешностям при определении его активности. Недостатками данного метода является незначительный объем реакционной зоны, а также короткое время подачи сырья и малый способ загрузки катализатора. Эти и многие другие недостатки заставляют нас задуматься над поиском лучших методов загрузки катализаторов и инертных материалов.

Активность катализатора определяется методом по стандарту ASTM D3907-13 [5]. При выполнении экспериментов по данному методу используется вертикальный проточный реактор цилиндрической формы постоянного сечения, корпус которого изготовлен из нержавеющей стали марки AISI 316Ti. Сверху кварцевого слоя находится неподвижный слой

катализатора и цилиндрического стального вкладыша с впаянным капилляром, служащим для подачи сырья. С помощью накидной гайки и прокладки из термостойкой резины снизу крепится приемник для сбора жидких продуктов. В соответствии со стандартом активность оценивается по выходу бензина (температура кипения 200 °С), полученного при крекинге вакуумного газойля.

Выводы

Установлено, что катализатор необходимо загружать в реактор вперемешку с кварцевой крошкой в соотношении катализатор:крошка 1:2. Размеры частиц составляют 1 мм. Данное соотношение и параметры обеспечивают более равномерное распределение объема катализатора по длине реактора, снижается погрешность при определении активности. Увеличивается объемная скорость подачи сырья.

При таком способе загрузки лабораторный метод определения активности катализатора позволяет получать результаты, аналогичные при эксплуатации катализаторов на промышленной установке.

Список используемых источников

1. Parkinson G. Newsfront: Challenges for U.S. Petroleum Refiners // Chemical Engineering. 2012. Vol. 119. No. 4. P. 19-22.
2. Решение Комиссии Таможенного союза от 18.10.2011 N 826 (ред. от 02.12.2015). Технический регламент Таможенного союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту».
3. Brunet S., Mey D., Pérot G., Bouchy C., Diehl F. On the Hydrodesulfurization of FCC Gasoline: Review // Applied Catalysis A: General. 2005. Vol. 278. No. 2. P. 143-172.
4. Глотов А.П. Обессеривающие добавки к катализаторам крекинга нефтяного сырья: дис. ... канд. хим. наук. М., 2016. 150 с.

5. ASTM International, West Conshohocken, PA, ASTM D3907 / D3907M-13, Standard Test Method for Testing Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test, www.astm.org.

References

1. Parkinson G. Newsfront: Challenges for U.S. Petroleum Refiners. *Chemical Engineering*, 2012, Vol. 119, No. 4, pp. 19-22.

2. *Resheniye Komissii Tamozhennogo soyuza ot 18.10.2011 N 826 (red. ot 02.12.2015). Tekhnicheskiy reglament Tamozhennogo soyuza «O trebovaniyakh k avtomobil'nomu i aviatsionnomu benzinu, dizel'nomu i sudovomu toplivu, toplivu dlya reaktivnykh dvigateley i mazutu* [Decision of the Commission of the Customs Union dd. 18.10.2011, No. 826 (as amended on 02.12.2015). Technical Regulations of the Customs Union «On the Requirements for Automobile and Aviation Gasoline, Diesel and Marine Fuel, Jet Fuel and Fuel Oil»]. [in Russian].

3. Brunet S., Mey D., Pérot G., Bouchy C., Diehl F. On the Hydrodesulfurization of FCC Gasoline: Review. *Applied Catalysis A: General*, 2005, Vol. 278, No. 2, pp. 143-172.

4. Glotov A.P. *Obesserivayushchiye dobavki k katalizatoram krekinga neftyanogo syr'ya: dis. kand. khim. nauk.* [Desulfurizing Additives to Cracking Catalysts for Crude Oil: Dis. Cand. Chem. Sci. Diss.]. Moscow, 2016. 150 p. [in Russian].

5. ASTM International, West Conshohocken, PA, ASTM D3907/D3907M-13, Standard Test Method for Testing Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test, www.astm.org.

Сведения об авторах

About the authors

Минхайрова М.Т., магистрант кафедры «Технология нефти и газа»,
ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

M.T. Minhayrova, Undergraduate Student of Oil and Gas Technology
Department, FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

e-mail: minkhayrovamt@mail.ru

Халикова Д.Г., старший преподаватель кафедры иностранных языков
ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

D.G. Khalikova, Senior Lecture Foreign Languages Department, FSBEI HE
«USPTU», Ufa, Russian Federation

e-mail: kissd@mail.ru

Шаяхметов А.М., магистрант кафедры «Технология нефти и газа»,
ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

A.M. Shayahmetov, Undergraduate Student of Oil and Gas Technology
Department, FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

e-mail: vv@rusoil.ru