

А. Т. Гильмутдинов (д.т.н., проф.), Л. З. Хисамова (магистрант), Р. Э. Сугаюпов (магистрант)

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ПАРОСТАБИЛИЗАЦИИ

Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра технологии нефти и газа
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1, тел. (347)2428931; e-mail: lilia.hisamova@gmail.com

A. T. Gilmutdinov, L. Z. Khisamova, R. E. Sygaupov

STUDY OF THE MAIN CHARACTERISTICS OF A CRACKING CATALYST AT DIFFERENT TEMPERATURES OF VAPOR HEAT TREATMENT

Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov str., 450062, Ufa, Russia, ph. (347)2428931; e-mail: lilia.hisamova@gmail.com

Исследованы результаты термопаровой обработки микросферического катализатора Октифайн 480П при различных температурах и выявлены параметры температурного режима, приводящие к увеличению его удельной площади и удельного объема пор. Показано, что катализатор, прошедший термопаровую обработку при 760 °С, по своим свойствам более приближен к равновесному катализатору. Применение остальных температурных режимов паростабилизации микросферического катализатора не является целесообразным.

Ключевые слова: гранулометрический состав; каталитический крекинг; микроактивность; микросферический катализатор; объем пор; площадь поверхности; термопаровая стабилизация.

Открытие в 1960 г. каталитической активности синтетических цеолитов, разработка на их основе высокоактивных, стабильных и селективных цеолитсодержащих катализаторов способствовали дальнейшему расширению перспектив промышленного применения каталитического крекинга^{1–3}. Для поддержания стабильной активности катализаторов была разработана система регенерации.

В регенерации катализаторов крекинга для отделения углеводородов с катализатора применяется водяной пар, при этом углеводороды не сжигаются при регенерации, а улавливаются и возвращаются в процесс⁴. В результате непрерывной работы установки у катализатора снижается каталитическая активность и ухудшается избирательность.

The results of thermocouple processing of the microspherical catalyst Octifein 480P at different temperatures are investigated and the parameters of the temperature regime leading to an increase in its specific area and specific pore volume are revealed. It is shown that a catalyst that has undergone thermocouple treatment at 760 °C is more close in its properties to an equilibrium catalyst. The use of the remaining temperature regimes for the stabilization of a microspherical catalyst is not advisable.

Key words: fluid catalytic cracking, microactivity, micropore surface area, micropore volume, grain composition.

Физические и химические свойства свежего и находящегося в работе катализаторов кардинально разнятся⁵. Для того, чтобы свойства свежего катализатора приблизить к свойствам равновесного катализатора, в лабораторных условиях проводят паровую стабилизацию, приближенную к производственным условиям.

В данном исследовании был использован катализатор Октифайн 480П, полученный с Ишимбайского специализированного химического завода катализаторов. Катализатор, предназначенный для установки Г43-107 М/1, содержит цеолит Y в ионно-обменной форме и матрицы, состоящей из оксида алюминия, каолина и диоксида кремния⁶. Этот катализатор будет называться свежим. Также будет использоваться равновесный катализатор с производства, прошедший несколько циклов регенерации.

Дата поступления 07.03.19

Свежий катализатор в лабораторных условиях прошел паростабилизацию при 700, 760, 800 °С в атмосфере водяного пара по ASTM D 4463-96 на лабораторной установке УПСК-10 в течение 6 ч с периодической корректировкой температуры и расхода пара. Также авторами ⁷ были определены каталитические свойства микросферического катализатора, прошедшего через термическую стабилизацию при тех же температурных режимах.

У всех образцов были определены: площадь внутренней поверхности, фракционный состав, объем пор и микроактивность (табл. 1).

Определение удельной площади поверхности образцов катализатора проводилось на анализаторе Monosorb, количество сорбируемого газа в определялось по изменению теплопроводности смеси, определяемой высокочувствительным детектором. Встроенный микропроцессор проводит автоматические вычисления удельной поверхности по однотоочечному методу ВЕТ.

После паровой стабилизации свежего катализатора при различных температурах наблюдается значительное изменение удельной площади поверхности и объем пор. Это напрямую влияет на активность образцов катализатора: чем больше удельная площадь, тем выше активность и наоборот.

При определении удельного объема пор по адсорбции и капиллярной конденсации паров воды взвешивали произвольную навеску катализатора и 0.3 г катализатора в закрытом бюксе. Затем тигель с произвольной навеской прокаливали в муфельной печи в течение двух часов при температуре 450 °С. После горячий образец помещали в пробирку с плотно закрытой пробкой и ставили в эксикатор до полного охлаждения пробы. 0.3 г катализатора помещали в приоткрытый бюкс и оставляли его там, на 48 ч. После истечения времени бюкс закрывали и извлекали из эксикатора и взвешивали. Объем пор рассчитывали по формуле:

$$V_{пор}^B = \frac{m}{g \rho_v}, \text{ см}^3/\text{г},$$

где m – привес массы пробы после анализа, г;
 g – навеска, г;
 ρ_v – плотность воды.

При увеличении температуры удельный объем уменьшается, что объясняется спеканием каналов цеолита при высоких температурах.

Фракционный состав образцов определялся ситовым методом, при промывании водой навески катализатора через набор сит с различным диаметром пор. После этого фракции катализатора отделяли от воды фильтрованием через бумажный фильтр. Осадки с фильтрами сушили при температуре 140 °С, и навеску катализатора делили на фракции 75 мкм; 60–75 мкм; 45–60 мкм; 20–45 мкм; 20 мкм. Содержание каждой фракции образца (X_i , % мас.) в процентах рассчитывали по формуле:

$$X_i = \frac{m_i}{m} \cdot 100, \%,$$

где m_i – масса i ой фракции на сите, г;
 m – масса навески образца, г.

Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что состав равновесного катализатора отличается от свежего и паростабилизированного при температурах 700, 760 и 800 °С образцов. Это объясняется тем, что при регенерации частицы катализатора спекаются между собой, образуя крупные частицы, либо уносятся вместе с дымовыми газами.

Для определения микроактивности катализатора использовался стандартный газойль для ASTM D3907. Все образцы были подвергнуты предварительному просушиванию и декоксованию в печи при 590 °С в течение 3 ч. Каталитические испытания проводились на лабораторной установке МАК-10, с неподвижным слоем катализатора (4 г) при 483 °С и массой вводимого сырья 1.33 г. Реакторная система продувалась азотом с расходом 30 мл/мин. Количественный анализ жидких продуктов проводился по ASTM D 2887 на газовом хроматографе Хромос с капиллярной и

Таблица 1

Результаты исследований

Показатели	Свежий	700 °С	760 °С	800 °С	Равновесный
Удельная площадь поверхности, м ² /г	205.56	131.21	95.64	64.73	88.85
Удельный объем пор, см ³ /г	0.16	0.11	0.09	0.04	0.06
Фракционный состав, %					
>75	25.33	27.9	46.4	32.4	56.66
60-75	26.29	24.4	27.0	18.3	20.1
45-60	17.5	10.35	13.4	16.8	10.43
20-45	7.52	8.4	5.6	10.9	4.42
<20	24.36	29.0	7.6	21.6	8.30
Микроактивность, %	90.3	86.1	46.6	36.8	42.4

насадочной колонками, пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности. При увеличении температуры паростабилизации микроактивность образцов катализатора уменьшается.

Проведенные исследования показывают, что термопаровая обработка катализатора при различных температурах показывает прямо пропорциональную зависимость удельной площади и удельного объема пор катализатора от температурных режимов.

Содержание меньшей процент мелких частиц по отношению к крупным в равновесном катализаторе объясняется тем, что при регенерации частицы катализатора могут как спе-

каться между собой, образуя крупные частицы, так и уноситься вместе с дымовыми газами. Также большая разница в удельных площадях поверхности и объемах пор между свежим и равновесным катализаторами объясняется пагубным влиянием водяного пара в процессе регенерации.

Исходя из всего проведенного исследования, можно сделать вывод, что катализатор, прошедший термопаровую обработку при 760 °С своими результатами более приближен к результатам равновесного катализатора. Применение остальных температурных режимов паростабилизации микросферического катализатора не целесообразно.

Литература

1. Бабаев М. И., Михалев М. С. Катализаторы каталитического крекинга // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт.— 2006.— №10.— С.13-15.
2. Gusev A.A., Psarras A.C., Triantafyllidis K.S., Lappas A.A., Diddams P.A. Effect of Steam Deactivation Severity of ZSM-5 Additives on LPG Olefins Production in the FCC Process // *Molecules*.— 2017.— Т.22, №10.— Рр.1784-1804.
3. Хаджиев С. Н. Крекинг нефтяных фракций на цеолит содержащих катализаторах.— М.: Химия, 1982.— 280 с.
4. Солодова Н. Л., Терентьева Н. А. Современное состояние и тенденции развития каталитического крекинга нефтяного сырья // Вестник Казанского технологического университета.— 2012.— Т.14, №1.— С.141-147.
5. Кленов О. П., Носков А. С., Парахин О. А. Влияние плотности микросферического катализатора на режимы работы псевдосжиженного слоя // Катализ в промышленности.— 2017.— №4.— С.295-303.
6. Бодрый А. Б. Усманов И.Ф., Гариева Г. Ф., Карпов Н.С. Отечественные микросферические катализаторы крекинга: разработка, производство и опыт промышленной эксплуатации // Катализ в промышленности.— 2014.— №5.— С.14-18.
7. Амирханов К.Ш., Ворохобко В.В., Хисамова Л.З., Ханнанова Г. Д. Эффективность замены метода паростабилизации катализаторов крекинга термической обработкой // Баш. хим. ж.— 2018.— Т.25, №4.— С.83-88.

References

1. Babayev M. I., Mikhalev M. S. *Katalizatory kataliticheskogo krekinga* [Catalysts for catalytic cracking] *Neftpererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tekhnicheskiye dostizheniya i peredovoy opyt* [Oil refining and petrochemistry. Scientific and technological achievements and best practices], 2006, no.10, pp.13-15.
2. Gusev A.A., Psarras A.C., Triantafyllidis K.S., Lappas A.A., Diddams P.A. [Effect of Steam Deactivation Severity of ZSM-5 Additives on LPG Olefins Production in the FCC Process]. *Molecules*, 2017, vol.22, no.10, pp.1784-1804.
3. Khadzhiev S.N. *Kreking neftyanykh fraktsii na tseolit sodержashchikh katalizatorakh* [Cracking of petroleum fractions on zeolite containing catalysts], Moscow, Khimiya, 1982, 280 p.
4. Solodova N.L., Terent'yeva N.A. *Sovremennoye sostoyaniye i tendentsii razvitiya kataliticheskogo krekinga neftyanogo syr'ya* [The current state and trends in the development of catalytic cracking of crude oil]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2012, vol.14, no.1, pp.141-147.
5. Klenov O. P., Noskov A. S., Parakhin O. A. *Vliyaniye plotnosti mikrosfericheskogo katalizatora na rezhimy raboty psevdoszhizhennogo sloya* [Influence of the density of a microspherical catalyst on the operating modes of the fluidized bed]. *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in industry], 2017, no.4, pp.295-303.
6. Bodryi A.B. Usmanov I.F., Gariyeva G.F., Karpov N.S. *Otechestvennye mikrosfericheskie katalizatory krekinga: razrabotka, proizvodstvo i opyt promyshlennoi ekspluatatsii* [Domestic microspherical cracking catalysts: development, production and industrial exploitation experience]. *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in industry], 2014, no.5, pp.14-18.
7. Amirkhanov K.Sh., Vorokhobko V.V., Khisamova L.Z., Khannanova G.D. *Effektivnost' zameny metoda parostabilizatsii katalizatorov krekinga termicheskoi obrabotkoi* [Efficiency of Replacing the Vapour Stabilization Method of Cracking Catalysts by Heat Treatment]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2018, vol.25, no.4, pp.83-88.