

**К. Ш. Амирханов (к.т.н., доц.), В. В. Ворохобко (магистрант),
Л. З. Хисамова (магистрант), Г. Д. Ханнанова (магистрант)**

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЗАМЕНЫ МЕТОДА ПАРОСТАБИЛИЗАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ

*Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра технологии нефти и газа
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347)2428931, e-mail: khannanova.guzel@yandex.ru*

K. Sh. Amirkhanov, V. V. Vorokhobko, L. Z. Khisamova, G. D. Khannanova

REPLACEMENT EFFICIENCY OF STEAM DEACTIVATION OF FRESH FLUID CRACKING CATALYSTS BY HEAT TREATMENT

*Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; ph. (347)2428931, e-mail: khannanova.guzel@yandex.ru*

Октифайн 480П – катализатор, применяемый на нефтеперерабатывающих заводах республики для стимуляции выхода легких олефинов и повышения октанового числа в процессе каталитического крекинга. На стадии регенерации катализатора процесса каталитического крекинга происходит частичная деактивация катализатора вследствие гидротермальных условий в регенераторе, а именно, температуры ~700 °С, и наличия около 8% водорода. Цеолит подвергается dealюминированию и частичному структурному разрушению, в связи с этим он теряет свою активность, уменьшается площадь внутренней поверхности и претерпевает изменения в селективности. Для имитации этого процесса в лабораторных условиях производят паростабилизацию катализатора при температуре 760 °С. На данный процесс затрачивается большое количество времени (от 8 до 10 ч, включая подготовительные мероприятия), а также требуется значительное количество азота, что делает проведение испытаний материальнозатратными. Для возможного упрощения и удешевления процесса искусственной деактивации катализаторов крекинга была рассмотрена возможность замены паростабилизации на термостабилизацию. Для проведения опытов, взятый микросферический катализатор крекинга Октифайн 480П, изготовленный на Ишимбайском специализированном химическом заводе катализаторов, был подвержен термической обработке при температурах 700, 760, 800 °С. Для определения микроактивности катализатора при температуре 480 °С было использовано стандартное сырье ASTM D3907. Свежий катализатор Октифайн 480П был очень активен при крекинге вакуумного газойля, микроактивность была оценена в

Oktifine 480P – catalyst, using on republic's refineries to boost light olefin production and increase gasoline octanes in the Fluid Catalytic Cracking (FCC) process. On the regeneration step of process catalyst partly deactivates by hydrothermal conditions in the regenerator, specifically, temperature is about 700 °C and presence of hydrogen is about 8%. Zeolite undergoes to dealumination and partial structural collapse, thereby losing activity, micropore surface area, and has changes in selectivity. To mimic this process under accelerated laboratory conditions, a fresh catalyst is hydrothermally equilibrated via a steaming process at 760 °C. This research takes a lot of time (from 8 to 10 hours, including preparing actions) as well as it requires significant amount of nitrogen what makes these tests are more expensive. For possible simplifying and making cheaper process of steam deactivation was examined possibility of replacement of steam deactivation by thermal treatment. For research, microspheric catalyst Oktifine 480P, produced on Ishimbay Specialized Chemical Plant of Catalysts, was exposed to thermal treatment under 700, 760, 800 °C temperatures. ASTM D3907 standard feed was used for micro-activity cracking testing at 480 °C. Fresh catalyst Oktifine 480P was very active at vacuum gasoil cracking, micro-activity was estimated to 90.3%. The microactivity of heat treated samples were slowly decreasing by temperature increasing but still very high to compare with microactivity of equilibrated sample of catalyst. So microactivities for thermal treated samples under 700, 760, 800 °C were respectively 87.5, 85.2, 84.85 % and micro-activity of equilibrated sample of catalyst was 42.4%.

Дата поступления 29.06.18

90.3%. Микроактивность термостабилизированных образцов катализатора незначительно понижалась при повышении температуры обработки и была все также несоизмеримо высока в сравнении с микроактивностью равновесного образца катализатора. Так, микроактивности для термообработанных при температурах 700, 760, 800 °С образцов равны 87.5, 85.2, 84.85 % соответственно, а микроактивность равновесного катализатора была равна 42.4%.

Ключевые слова: гранулометрический состав; каталитический крекинг; микроактивность; насыщенная плотность; объем пор; Октифайн 480П; паростабилизация катализатора; площадь поверхности пор.

Каталитический крекинг на алюмосиликатных катализаторах является одним из наиболее распространенных процессов в нефтеперерабатывающей промышленности и способствует значительному углублению переработки нефти. Внедрение каталитического крекинга в промышленность произошло в середине 50-х гг. 20 в. в связи с созданием эффективного катализатора на основе алюмосиликатов с продолжительным сроком службы ^{1,2}. Как известно, в процессе каталитического крекинга происходит регенерация катализатора.

Во всех системах регенерации катализаторов крекинга для вытеснения углеводородов с катализатора используется водяной пар, причем эти углеводороды не сжигаются при регенерации, а улавливаются и возвращаются в процесс ³. Такая регенерация требует высокой стабильности катализатора по отношению к водяному пару. В ходе работы установки катализатор имеет свойство старения, то есть снижается его каталитическая активность и ухудшается избирательность, что ускоряется из-за высоких температур при регенерации и разрушающего воздействия водяного пара.

В лабораторных условиях для исследования структурных изменений и каталитических свойств катализатора после его регенерации производят процесс паростабилизации, чтобы максимально приблизить свойства свежего катализатора к свойствам равновесного и определить, как катализатор будет себя проявлять в реальном производственном процессе.

Физические и химические свойства свежего и находящегося в работе катализаторов кардинально разнятся. На эти отличия в большей степени влияют технологические параметры процесса, химический состав катализатора, продолжительность времени нахождения в рабочем цикле и воздействие водяного пара ⁴.

Key words: bulk density; fluid catalytic cracking; grain composition; microactivity; micropore surface area; micropore volume; Oktifine 480P; steam deactivation of catalyst.

Ранее было установлено, что до температуры, равной 500 °С, удельная поверхность катализатора остается постоянной ⁵. С последующим повышением температуры до 800–900 °С происходит резкое снижение удельной поверхности катализатора. К тому же наличие паровой среды при прокаливании катализатора существенно увеличивает скорость его спекания: так, удельная поверхность катализатора, подверженного термической обработке на воздухе, в два раза больше удельной поверхности катализатора, прокаленного в присутствии водяного пара ⁶.

Удельный объем пор имеет практически прямо пропорциональную зависимость от удельной поверхности катализатора, что было установлено в предыдущих исследованиях структуры микросферических катализаторов крекинга.

Зависимость активности катализатора от температуры его обработки имеет экстремальный характер: так, при повышении температуры прокалики до 700 °С наблюдается повышение активности, но с последующим постепенным повышением температуры, по литературным данным, происходит ее резкое снижение ⁷.

Процесс искусственной дезактивации катализатора водяным паром является сложным, требующим постоянного наблюдения, продолжительным процессом, занимающим около 9–10 ч, включая подготовку к проведению стабилизации и завершающее охлаждение образца. Также сложность заключается в постоянном поддержании неизменного расхода водяного пара, что требует проверки и, если требуется, корректировки расхода каждые 10–20 мин в течение всех 5 ч проведения паростабилизации. К тому же для осуществления данного процесса необходим значительный объем азота, что, соответственно, отражается на стоимости проведения стабилизации.

Исходя из соображений упрощения процесса искусственной дезактивации катализатора, а также снижения денежных затрат на проведение этого процесса, было осуществлено изучение изменения внутренних и каталитических свойств катализатора при термической обработке, имитирующей процесс стабилизации без участия водяного пара.

Материалы и методы исследования

В данном исследовании был использован катализатор Октифайн 480П, производства Ишимбайского специализированного химического завода катализаторов, предназначенный для глубокого крекинга нефтяных фракций и содержащий цеолит Y в смешанной ионно-обменной форме и матрицу, состоящую из оксида алюминия, каолина и диоксида кремния. Для удаления влаги из пор катализатора он был просушен в муфельной печи в течение 1 ч при температуре 120 °С и 5 ч при 590 °С. В дальнейшем данный образец будет именоваться «свежий».

Для имитации процесса паростабилизации, свежий катализатор был прокален в муфельной печи на протяжении 6 ч при температурах 700, 760, 800 °С. Стандартный же процесс паростабилизации проводился на устройстве паростабилизации катализатора УПСК-10, состоящем из реактора с псевдооживленным слоем катализатора и печи трехзонного нагрева.

Для проведения полного анализа свойств образцов катализатора, с одного из промышленных предприятий был получен равновесный катализатор, то есть катализатор, находящийся в процессе некоторое количество циклов и отобранный после его регенерации.

У всех вышеописанных образцов, а именно, свежего, термостабилизированного и равновесного, были определены площадь внутренней поверхности, объем пор, гранулометрический состав, насыпная плотность, также у всех образцов катализатора была определена микроактивность.

Площадь поверхности катализатора была определена с помощью анализатора площади поверхности Monosorb, работа которого основана на одноточечном методе ВЕТ. Встроенная станция дегазации позволяет проводить подготовку образца путем продувки при заданной температуре. Подготовка образцов проводилась при температуре 400 °С на протяжении 30 мин. Количество сор-

бируемого газа в процессах сорбции определяли по изменениям концентрации адсорбата в смеси с инертным газом. Встроенный микропроцессор проводит автоматические вычисления удельной поверхности по одноточечному методу ВЕТ. На рис. 1 представлены полученные данные по определению удельной поверхности катализатора.

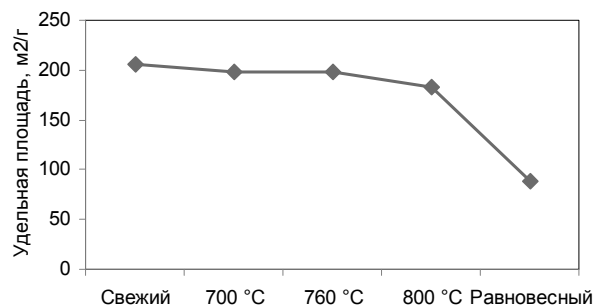


Рис. 1. Удельная площадь поверхность исследуемых образцов

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 видно, что термостабилизированные образцы катализатора обладают схожими со свежим образцом удельными площадями поверхности, но более чем в два раза, отличающимися от значений равновесного катализатора. Из этого следует, что температурное воздействие влияет на изменение внутренней поверхности катализатора в значительно меньшей мере, чем паровое.

Для определения удельного объема пор по адсорбции и капиллярной конденсации паров воды произвольную навеску катализатора взвешивали в фарфоровом тигле. Тигель помещали в муфельную печь и сушили при температуре 450 °С в течение двух часов. Затем выгружали горячий образец в пробирку с герметично закрывающейся пробкой и помещали в эксикатор до полного охлаждения. Во взвешенный заранее бюкс насыпали 0.3 г подготовленного образца и оставляли на воздухе в течение 48 ч. Удельный объем пор по воде в см³/г вычисляли по формуле:

$$V_{пор} = \frac{m}{g \cdot \rho_в},$$

где m — привес массы пробы после анализа, г;
 g — навеска, г;
 $\rho_в$ — плотность воды, г/см³.

На рис. 2 приведены данные, полученные при определении удельного объема пор образцов катализатора.

При повышении температуры термообработки происходит постепенное и незначительное уменьшение удельного объема пор, что несопоставимо с удельным объемом пор равновесного образца катализатора, отличающемся чуть менее, чем в 3 раза.

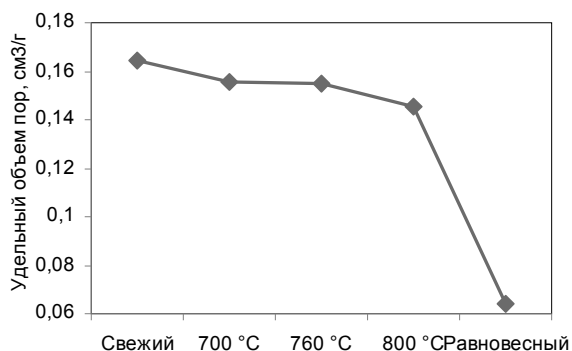


Рис. 2. Удельный объем пор исследуемых образцов

Фракционный состав образцов определяли ситовым методом, промывая навеску катализатора через набор сит (75, 60, 45, 20 мкм). 5.0 г катализатора помещали на верхнее сито (90 мкм) и промывали водой в течение 5–10 мин. После этого фракции катализатора отделяли от воды фильтрованием через бумажный фильтр. Осадки с фильтрами сушили, высушенные фильтры взвешивали и навеску катализатора делили на следующие фракции: 75 мкм; 60–75 мкм; 45–60 мкм; 20–45 мкм, 20 мкм. Содержание каждой фракции образца (X_i , % мас.) рассчитывали по формуле:

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

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

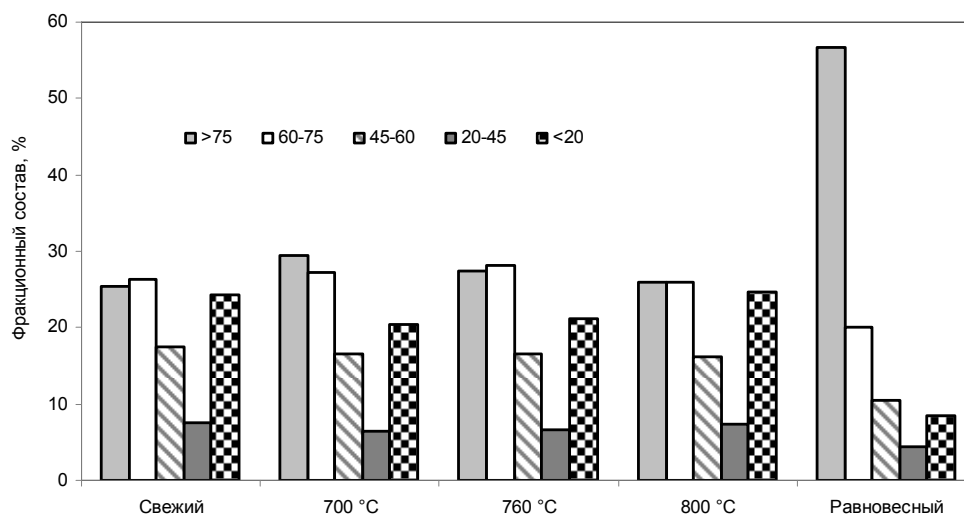


Рис. 3. Фракционный состав образцов катализатора

Гранулометрический состав свежего и термообработанных при температурах 700, 760 и 800 °C образцов приблизительно схож, но сильно различается с составом равновесного катализатора (рис. 3). Это может быть объяснено тем, что при регенерации катализатора в промышленном процессе часть мелкодисперсных частиц может уноситься с потоком продукта, а также удаляться из технологического процесса вместе с дымовыми газами.

Серия опытов по проведению каталитического крекинга с целью определения микроактивности образцов катализатора производилось на лабораторной установке МАК-10, предназначенной для оценки активности микросферических катализаторов крекинга при малом времени контакта катализатора с сырьем в лабораториях предприятий, выполняющих научно-исследовательские работы в области синтеза и технологии производства катализаторов. Установка осуществляет процесс при температуре реактора и капилляра 480 °C со временем подачи сырья равным 75 с.

Сырье в объеме 1.33 мл, предварительно подогретое до температуры 40 °C, подавали в металлический реактор через капилляр в течение 75 с. Металлический реактор с неподвижным слоем катализатора в количестве 4 г подогревался печью в трех зонах. После завершения прокачки сырья в реактор подавали азот под давлением для удаления из реактора оставшихся газовых продуктов. Все продукты собирали в стеклянном сборнике, погруженном в сосуд со льдом.

Сырье, температура реакции, объемы сырья и катализатора, время подачи сырья при проведении экспериментов оставались неизменными, изменялись только сами образцы катализатора, что позволяет наглядно оценить изменения активности катализатора при воздействии на него высоких температур.

При термической обработке катализатора температурами в пределах от 700 °С до 800 °С происходит снижение активности катализатора, но настолько незначительное, что соотносить термообработанные образцы катализатора с равновесным неуместно (рис. 4).

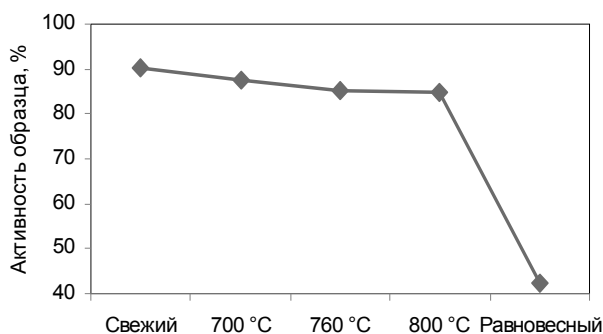


Рис. 4. Микроактивность исследуемых образцов катализатора

Таким образом, результаты проведенного исследования наглядно показывают, что термическая обработка катализатора влияет на его внутреннюю структуру и каталитические свойства, но это влияние настолько мало, что его нецелесообразно сопоставлять с воздей-

ствием водяного пара. Из проведенных опытов можно также выделить практически прямо пропорциональную зависимость снижения удельной поверхности и удельного объема пор катализатора при термическом воздействии, и, в то же время, увеличения показателя насыпной плотности.

Меньшее процентное содержание мелких частиц по отношению к крупным в равновесном катализаторе обусловлено тем, что при регенерации катализатора в промышленном процессе часть мелкодисперсных частиц может уноситься с потоком продукта, а также удаляться из технологического процесса вместе с дымовыми газами. Большая разница в удельных площадях поверхности и объемах пор объясняется разрушающим воздействием водяного пара в процессе регенерации катализатора в реальном процессе, этим же и обуславливается столь высокая активность термообработанных образцов катализатора по отношению к равновесному.

Исходя из всех проведенных исследований можно сделать вывод, что проведение термической обработки катализатора не может даже в малой мере заменить процесс паровой дезактивации катализатора. Термообработанные образцы незначительно изменили свои каталитические свойства, что видно из результатов определения микроактивности катализатора (свежий — 90.3%, обработанный при 800 °С — 84.85%).

Литература

1. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа.— СПб.: Недра, 2013.— 544 с.
2. Бабаев М. И., Михалев М.С. Катализаторы каталитического крекинга // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт.— 2006.— №10.— С. 13-15.
3. 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.
4. Бондаренко Б.И., Никулин Д.Д., Суханов В.П. Каталитический крекинг.— М.: Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, 1956.— 208 с.
5. Ашрафоров Р. А., Оруджев Ю.И., Султанов Х.С. Исследование и моделирование процесса окислительной регенерации цеолитсодержащего катализатора каталитического крекинга // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук.— 2013.— №11-1.— С.48-52.

References

1. Akhmetov S. A. *Tekhnologiya glubokoi pererabotki nefiti i gaza* [The technology of deep processing of oil and gas]. St. Petersburg, Nedra Publ., 2013, 544 p.
2. Babaev M.I., Mikhalev M.S. *Katalizatory kataliticheskogo krekina* [Catalyst of catalytic crecking]. *Neftepererabotka I neftekhimiya. Nauchno-tekhicheskie dostizheniya i peredovoy opyt* [Oil refining and petrochemistry. Research and development achievements and the best practice], 2006, no.10, pp.13-15.
3. Bodryi A.B., Usmanov I. F., Garieva G.F., Karpov N.S. *Otechestvennie mikrosfericheskie katalizatory krekina: razrabotka, proizvodstvo I opit promishlennoy ekspluatatsii* [Domestic microspheric catalyst of cracking: development, production and practice of operation]. *Kataliz v promishlennosti* [Catalysis in Industry], 2014, no.5, p.14-18.
4. Bondarenko B.I., Nikulin D.D., Sukhanov V.P. *Kataliticheskii krekina* [Catalytic cracking]. Moscow, Gosudarstvennoe nauchno-tekhicheskoe izdatelstvo neftyanoy I gorno-toplivnoy literatury Publ., 1956, 208 p.

6. Ахметов С.А., Ишмияров М.Х., Веревкин А.П., Докучаев Е.С., Мальшев Ю.М. Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа.— М.: Химия, 2005.— 735 с.
7. Солодова Н. Л., Терентьева Н.А. Современное состояние и тенденции развития каталитического крекинга нефтяного сырья // Вестник Казанского технологического университета.— 2012.— Т.15, №1.— С.141-147.
5. Ashraforov R.A., Orudzhev U. I., Sultanov K.S. *Issledovanie i modelirovanie protsessa okislitelnoi regeneratsii tseolitosoderzhashego katalizatora kataliticheskogo krekinga* [Research and process modeling of white burn of zeolite-containing catalyst of catalytic cracking]. *Aktualnye problemy gumanitarnykh i estestvennykh nauk* [Current problems of liberal arts and sciences], 2013, no.11-1, pp.48-52.
6. Akhmetov S.A., Ishmiyarov M.Kh., Verevkin A.P., Dokuchayev E.S., Malyshev Yu.M. *Tekhnologiya, ekonomika i avtomatizatsiya protsessov pererabotki nefti i gaza* [Technology, economics and automation of processes of oil and gas processing]. Moscow, Khimiya Publ., 2005, 735 p.
7. Solodova N.L., Terenteva N.A. *Sovremennoye sostoyaniye i tendentsii razvitiya kataliticheskogo krekinga neftyanogo syr'ya* [Current status and development trends of catalytic cracking of oil]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2012, no.1, pp.141-147.