УДК 504.064.47

ОПТИМИЗАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ В КИПЯЩЕМ СЛОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

OPTIMIZATION OF CATALYSTS IN THE FLUIDIZED BED OF CATALYTIC CRACKING

Зубова Александра Сергеевна
студентка направления подготовки
18.03.01 «Химическая технология»,
Кубанский государственный технологический университет
xameleon5523@gmail.com

Селиванец Екатерина Игоревна
студентка направления подготовки
18.04.01 «Химическая технология»,
Кубанский государственный технологический университет
eselivanets@yandex.ru

Литвинова Татьяна Андреевна
кандидат технических наук,
доцент кафедры технологии нефти и газа,
Кубанский государственный технологический университет
soleado_sta@mail.ru

Аннотация. Рост переработки тяжелых нефтяных фракций требует усовершенствования катализаторов крекинга. Проанализированы современные методы модернизации катализаторов, соответствующие требованиям по прочности, селективности и термостабильности. Приведены конкретные примеры оптимизации их характеристик.

Ключевые слова: кипящий слой, катализатор, модификация, каталитическое сжигание, пептизация, карбоновые кислоты, термообработка.

Zubova Aleksandra Sergeevna
Student training programs 18.03.01
«Chemical Engineering»,
Kuban State Technological University
xameleon5523@gmail.com

Selivanets Ekaterina Igorevna
Student training programs 18.03.01
«Chemical Engineering»,
Kuban State Technological University
eselivanets@yandex.ru

Litvinova Tatiana Andreevna
Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor of the Department
of Oil and Gas Technology,
Kuban State Technological University
soleado_sta@mail.ru

Annotation. The growth in the processing of heavy oil fractions requires the improvement of cracking catalysts. Modern methods of catalyst modernization that meet the requirements for strength, selectivity, and thermal stability are analyzed. Specific examples of optimizing their characteristics are given.

Keywords: fluidized bed, catalyst, modification, catalytic combustion, peptization, carboxylic acids, heat treatment.

В связи с ежегодным увеличением объемов и глубины переработки нефти возрастает необходимость в соответствующих катализаторах. Каталитический крекинг остается одним из наиболее важных процессов, обеспечивающих переработку тяжелых нефтяных фракций в высокооктановый бензин, легкие дистилляты и сырье для нефтехимии. Однако традиционные катализаторы не всегда отвечают новым требованиям, что делает их модернизацию критически важной.

Наиболее распространенным процессом на отечественных нефтеперерабатывающих заводах является каталитический крекинг, среди которых наиболее эффективным является процесс в псевдоожиженном слое катализатора [1].

Псевдоожиженный слой катализатора – слой движущихся мелкодисперсных частиц, напоминает кипящую жидкость. Важную роль при каталитическом крекинге играет катализатор, который в кипящем слое циркулирует между реактором, из-за чего становятся неизбежными механические повреждения. Основные механизмами, объясняющими разрушение частиц: истирание, фрагментация и декрепитация [2].

Также дезактивация катализатора обусловлена как присутствием загрязняющих примесей в сырье, так и термическими и гидротермальными процессами в регенераторе. При каталитическом крекинге тяжелого сырья наблюдается значительное коксообразование, преимущественно за счет ароматических углеводородов и смолисто-асфальтеновых соединений. В связи с этим для обеспечения стабильной работы установки необходима периодическая регенерация катализатора, позволяющая снизить содержание кокса и восстановить активность [3].

Однако важно отметить, что регенерация не устраняет последствия механического износа, т.е. повреждения матрицы катализатора, разрушений активных центров и блокировки пор металлами. Поэтому для увеличения срока эксплуатации применяются те катализаторы, которые удовлетворяют следующие требования:

– механическая прочность и устойчивость;
– селективность по отношению к продуктам;
– термостабильность;

– высокая активность;
– эффективная регенерируемость.

Для создания катализаторов с требуемыми характеристиками необходима их целенаправленная модернизация. Авторы проведели анализ наиболее известных методов усовершенствования катализаторов для установок каталитического крекинга в кипящем слое (рис. 1). Далее каждое направление оптимизации рассмотрена на конкретном примере.

Рисунок 1 – Методы модернизации катализаторов кипящего слоя каталитического крекинга

Одним из самых распространенных методов модернизации катализаторов является пептизация. Подробнее рассмотрим на примере патента № 2749420 «Способ пептизации оксида алюминия для псевдоожижаемых катализаторов».

Суть изобретения заключается в получении пептизированного оксида алюминия в форме псевдобемита (Al_2O_3*H_2O). Предпочтительнее всего азотная или соляная кислоты, однако возможно использование муравьиной, уксусной. Результатом является повышение скорости производства катализатора и снижении затрат благодаря высокой концентрации твердых веществ и наличию меньшего количества требующей испарения воды [4]. Однако изобретение требует, чтобы система перемешивания реактора имела достаточную инстентисивность и энергию для формирования легкосыпучих твердых частиц, что влечет за собой энергетические и экономические затраты. Также высокая скорость процесса повышает унос мелких частниц, а индекс истирания Дэвисона составляет около 20 %.

Способ обработки катализатора карбоновыми кислотами был нами проанализирован на примере патента № 4179411 «Метод приготовления оксида алюминия с контролируемым объемом пор с лимонной кислотой». Суть метода заключается в синтезе оксида алюминия с регулируемым распределением пор, предназначенного для использования в качестве катализаторного носителя. Контроль пористой структуры достигается за счет введения водорастворимой алифатической поликарбоновой кислоты (содержащей 2–12 атомов углерода) в процессе осаждения оксида алюминия. В качестве модифицирующих добавок применяют янтарную, щавелевую, лимонную, адипиновую и винную кислоты. Установлено, что осаждение гидроксида алюминия приводит к формированию выраженной мезопористой структуры с диаметром пор 10–120 нм [5]. Недостатком является технологическая сложность синтеза гидроксида алюминия при введении карбоновых кислот, что может затруднять масштабирование процесса.

Добавление модификаторов в катализатор позволяет изменять его свойства, что важно в различных областях. В патенте № 296587 «Способ получения активной окиси алюминия» представлен метод получения активной окиси алюминия с более высокой удельной поверхностью путем ввода в каталитическую систему борной кислоты. Увеличение удельной поверхности составляет от 10 до 100 % и связан с количеством модификатора [6]. Однако при больших концентрациях возможно разрушение структуры катализатора.

В работе № 2755891 «Катализатор каталитического крекинга и способ его получения» катализатор содержит от 20 % до 40 % по массе легированного редкоземельными элементами молекулярного сита типа Y, от 2 % до 20 % по массе содержащего добавку оксида алюминия и от 30 % до 50 % по массе глины. Благодаря использованию модификаторов, катализатор проявляет повышенную активность превращения тяжелого масла, меньшую селективность в отношении кокса и повышенный

выход бензина, выход сжиженного газа, выход легкого масла [7]. Недостатком предложенного решения является сложность технологического процесса, высокая температура (800 °С) и длительность, составляющая около 17 часов.

Патент «Способ получения носителей катализаторов на основе окиси алюминия» № 564003 предлагает термическую обработку γ-Al2O3 с целью получения α- или θ-оксида, обладающих более развитой удельной поверхность. Изменение достигается путем прокаливания при температуре около 1500–1700 °С в течение 1–3 часов [8]. Ключевой недостаток метода – трудоемкост процесса модификации с использованием высокой температуры термообработки.

Комбинированный метод представлен в патенте № 2733371 «Способ модифицирования оксид алюминия». Он включает в себя предварительную пептизацию (уксусной, соляной, азотная) и термообработку бемита, выполняющего роль матрицы катализатора. Далее производится промывка этоксилатом изодецилового спирта при 45–64 °С. Изобретение позволяет повысить удельную поверхность модифицированного оксида алюминия при сохранении его прочностных характеристик, упростить получение, исключить образование стоков. Предлагаемый способ модифицирования оксида алюминия является простым и экономичным, в нем отсутствует образование рабочих стоков и используются доступные компоненты [9].

Наиболее перспективными являются комбинированные методы, интегрирующие различные подходы модификации. Такое сочетание не только минимизирует недостатки отдельных технологий, но и обеспечивает взаимное усиление их положительных эффектов.

Список литературы:

1. Гильмутдинов А.Т. Обзор современных катализаторов, используемых в процессах каталитического крекинга / А.Т. Гильмутдинов, Л.З. Хисамова // Вопросы науки и образования. – № 5. – С. 10–15.
2. Численное моделирование улавливания мелкодисперсных частиц катализатора сепарационным устройством с дугообразным элементами / Э.И. Салахов [и др.] // Ползуновский вестник. – 2024. – № 1. – С. 161–168.
3. Литвинова Т.А. Совершенствование процессов регенерации каталитического крекинга / Т.А. Литвинова, О.А. Арушанян // Безопасность и ресурсосбережение в техносфере. – С. 206–210.
4. Способ пептизации оксида алюминия для псевдоожижаемых катализаторов Патент 2749420 Рос. Федерация; № 2019105490, заявл. 25.07.2017, опубл. 01.09.2020, Бюл. № 25.
5. Метод приготовления оксида алюминия с контролируемым объемом пор с лимонной кислотой Пат. 4179411 США; № 850,123, заявл. 10.11.1977, опубл. 18.12.1979.
6. Способ получения активной окиси алюминия Патент 296 587 СССР; № 363067/23-4, заявл. 19.07.1948, опубл. 02.03.1971, Бюл. № 9.
7. Катализатор каталитического крекинга и его получение Патент 2755891 Рос. Федерация; № 2019126112, заявл. 12.02.2018, опубл. 22.09.2021, Бюл. № 27.
8. Способ получения носителей для катализаторов на основе окиси алюминия Патент 564003 СССР; № 1956465, заявл. 13.08.1973, опубл. 05.07.1977, Бюл. № 25.
9. Способ модифицирования оксид алюминия Патент 2733371 Рос. Федерация; № 2021101769, заявл. 27.01.2021, опубл. 28.12.2021, Бюл. № 1.

List of references:

1. Gilmutdinov A.T. Review of modern catalysts used in catalytic cracking processes / A.T. Gilmutdinov, L.Z. Khisamova // Issues of science and education. – № 5. – P. 10–15.
2. Numerical modeling of the capture of fine particles of a catalyst by a separation device with arc–shaped elements / E.I. Salakhov [et al.] // Polzunovsky vestnik. – 2024. – № 1. – P. 161–168.
3. Litvinova T.A. Arushanyan, Improving the processes of catalytic cracking regeneration / T.A. Litvinova, O.A. Arushanyan // Safety and resource conservation in the technosphere. – P. 206–210.
4. Method of peptization of aluminum oxide for fluidized catalysts. Patent 2,749,420 Russian. Federation; № 2019105490, application dated 07/25/2017, published on 09/01/2020, Byul. № 25.
5. Method of preparation of aluminum oxide with controlled pore volume with citric acid Patent 4179411 USA; № 850,123, application 10.11.1977, published 18.12.1979.
6. Method of obtaining active aluminum oxide Patent 296587 USSR; № 363067/23-4, application no. 07/19/1948, published on 03/02/1971, Byul. № 9.
7. The catalytic cracking catalyst and its production pat. 2,755,891 Russian Russian Federation; № 2019126112, application. 12.02.2018, published. 22.09.2021, Bul. № 27.
8. Method of obtaining carriers for catalysts based on aluminum oxide Patent 564003 USSR; № 1956465, application. 13.08.1973, published. 05.07.1977, Bul. № 25.
9. Method of modification of aluminum oxide Patent 2733371 Russian Russian Federation; № 2021101769, application no. 01/27/2021, publication no. 12/28/2021, Bul. № 1.