



УДК 665.64: 66.097.6+66.097.38

ПРОМОТИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРА РИФОРМИНГА ДЛЯ СНИЖЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА

PROMOTING OF A REFORMING CATALYST TO REDUCE THE AMOUNT OF POLLUTANTS GENERATED DURING CATALYST REGENERATION

Струева Виктория Андреевна

студентка направления подготовки
18.03.01 «Химическая технология»,
Кубанский государственный технологический университет
struevica@mail.ru

Литвинова Татьяна Андреевна

кандидат технических наук,
доцент кафедры технологии нефти и газа,
Кубанский государственный технологический университет
soleado-sta@mail.ru

Аннотация. Данная статья посвящена изучению промотирования катализатора риформинга как наилучшего доступного метода по снижению количества загрязняющих веществ, поступающих в атмосферу при регенерации катализатора. В настоящее время серьезной проблемой являются выбросы в атмосферу таких чрезвычайно опасных компонентов, как полихлорированные дибензопарадиоксины и дибензолфураны, возможность минимизации которых – актуальная задача современной нефтепереработки и нефтехимии.

Ключевые слова: риформинг, бифункциональный катализатор, промотирование, промотор, диоксины, снижение выбросов, наилучшие доступные технологии.

Strueva Victoria Andreevna

Student,
Training Programs 18.03.01
Chemical Engineering,
Kuban State Technological University
struevica@mail.ru

Litvinova Tatiana Andreevna

Cand.Tech.Sci,
Associate Professor of the
Department of Oil and Gas Technology,
Kuban State Technological University
soleado-sta@mail.ru

Annotation. This article is devoted to the study of reforming catalyst promotion as the best available method to reduce the amount of pollutants entering the atmosphere during the catalyst regeneration stage. Currently, a serious problem is the reducing such extremely hazardous emissions of PCDD and PCDF into the atmosphere. The possibility of their minimisation is the most important task of modern oil refining and petrochemistry.

Keywords: reforming, bifunctional catalyst, promotion, promoter, dioxins, reducing emissions, BAT.

В настоящее время серьезной проблемой в процессе каталитического риформинга является поступление в атмосферу чрезвычайно опасных выбросов полихлорированных дибензопарадиоксинов (ПХДД) и дибензолфуранов (ПХДФ), источником которых является стадия регенерации катализатора. Перечисленные выбросы входят в большую группу диоксинов и диоксиноподобных соединений и являются супертоксикантами, универсальными клеточными ядами, поражающими все живое. Сроки разрушения диоксинов превышают десятки лет. Поражение человека осуществляется путем поступления диоксинов через желудочно-кишечный тракт в организм. Кроме того, происходит поражение легких и иммунной системы в целом, что в дальнейшем может привести к возникновению раковых заболеваний, а также ряда других серьезных проблем со здоровьем. Явным примером служит специфическое заболевание – хлоракне, которое характеризуется ороговением кожи, нарушением пигментации, изменением порфиринового обмена в организме, избыточной волосатостью. Данное заболевание также является последствием поражения организма диоксинами. Для образования диоксинов необходимо три основных условия: присутствие ароматических, либо ненасыщенных углеводородов, связанного хлора и сравнительно высокой температуры (порядка 500–1300 °С). Сжигание хлорорганических соединений образует благоприятную среду для получения диоксинов [1].

Одной из наилучших доступных технологий (НДТ) по снижению выбросов в атмосферу от установок каталитического риформинга, а также увеличению выхода высокооктановых бензинов является промотирование катализаторов [2].

Промотирование – процесс введения микродобавок (промоторов) непосредственно в сам катализатор, позволяющий улучшить такие важные свойства, как активность, селективность и стабильность катализатора. Промоторы вступают с основным катализатором в химическое взаимодействие, образуя на поверхности каталитически высокоактивные соединения. Кроме того, промоторы могут влиять на электронное состояние АЦ, а также повышать дисперсность или стабилизировать пористую и кристаллическую структуру катализатора.



Процесс каталитического риформинга осуществляют на бифункциональных алюмоплатиновых катализаторах, сочетающих кислотную и гидрирующе-дегидрирующую функции. За кислотную функцию отвечает матрица катализатора – активный оксид алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Кислотные свойства важны для инициирования реакций изомеризации алканов и гидроизомеризации пятичленных циклоалканов в шестичленные. Платина, как активный компонент катализатора риформинга, отвечает за гидрирующе-дегидрирующую функцию, которая способствует формированию аренов и гидрированию промежуточных алкенов. Кроме того, платина замедляет процесс коксообразования на поверхности катализатора. Ее содержание колеблется от 0,3 до 0,7 % масс. Если содержание платины меньше данного предела, то происходит понижение стабильности и устойчивости катализатора к действию ядов. Если содержание платины больше указанного предела, это характеризуется значительным ускорением реакций деметилирования, раскрытия нафтеновых колец. Еще одним важным условием считается дисперсность платины на поверхности носителя, так как с ее увеличением повышается активность катализатора.

В качестве промоторов выступают:

– Металлы VIII ряда: рений и иридий, известные равно как катализаторы гидродегидрогенизации и гидрогенолиза.

– Металлы, почти неактивные в реакциях риформинга, подобные, как германий, олово и свинец (IV группа), галлий, индий и редкоземельные элементы (III группа) и кадмий (из II группы).

Добавки Cr и W , резко повышает долю процессов изомеризации, дегидрирования, циклизации и слабо изменяет гидрокрекирующую и ароматизирующую функции катализатора. Добавление Cd к катализатору оказывает влияние на количество хемосорбированного водорода. Для усиления и регулирования кислотной функции носителя в состав катализатора вводят галоген: фтор или хлор. Чаще всего используют именно хлор, являющийся подвижным промотором, он слабо связан с поверхностью носителя и легко замещается гидроксилами воды. Это позволяет регулировать уровень кислотности. Оптимальное количество хлора, как правило, находится в пределах от 0,4–0,5–2 % масс. [3].

К современным методам промотирования катализаторов риформинга для снижения выбросов ПХДД и ПХДФ в атмосферу относят:

1) Использование полиметаллических катализаторов риформинга, легированных фосфором и лантаном. Катализаторы данного типа в своем составе содержат:

– благородный металл (Pt , Pd) от 0,1 до 0,8 мас.% от массы катализатора;

– фосфор (P) от 0,4 до 0,8 мас.% и олово (Sn) от 0,1 до 1 мас.% от массы катализатора;

– промотор, в качестве которого выступают металлы с атомными номерами 57-71: лантан, церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, таллий, иттербий и лютеций от 0,02 до 0,3 % масс. от массы катализатора. А также группы IA, IIA, IIIA (в частности, индий), IVA (в частности, германий) и VA периодической системы, кобальт, никель, железо, вольфрам, молибден, хром, висмут, сурьму, цинк, кадмий и медь. 0,05 до 1 мас.% от массы катализатора.

Метод приготовления катализаторов данного типа напрямую влияет на такие важные свойства, как активность, селективность и стабильность катализатора.

Сочетание промотора фосфора и хотя бы одного элемента из группы лантаноидов, в особенности церия, в конечном итоге создает катализатор с наиболее высокими показателями селективности и стабильности, чем это было у катализаторов предыдущего уровня, которые содержали в своем составе лишь один из этих промоторов, или чем у катализаторов предыдущего уровня, включающих в себя сразу два промотора в слишком низком или слишком высоком количестве. Причем сам катализатор, содержащий в своем составе благородный металл и олово, в совокупности с промотором, содержание которого определено на катализаторе, как раз и становится причиной повышения вышеперечисленных свойств катализатора риформинга.

Катализатор с составом $\text{CePt} / \text{Al}_2\text{O}_3$ - Sn-P 0.8 -Cl обладает самыми лучшими показателями по вышеперечисленным свойствам [4].

2) Использование цеолитсодержащих катализаторов риформинга.

В качестве цеолита используют кристаллический ферроалюмосиликат или феррогаллийалюмосиликат со структурой: ZSM-5 и ZSM-11. По сравнению с алюмосиликатной системой введение в кристаллический каркас цеолита на стадии его гидротермального синтеза атомов Fe или Fe и Ga, при синтезе ферроалюмосиликата или феррогаллийалюмосиликата, способствует возникновению в объеме их кристаллов активных центров, повышающих скорость реакции сжигания катализаторного кокса. В процессе регенерации катализатора происходит снижение температуры с 600 °C до 550 °C, а также увеличение глубины выжигания кокса, в результате чего уменьшается общее время регенерации. Это способствует снижению выбросов ПХДД и ПХДФ в атмосферу, а также повышению выхода ароматических углеводородов и октанового числа получаемой бензиновой фракции [5].

Выводы: В работе рассмотрены различные современные методы промотирования катализаторов, которые, в соответствии с ИТС [2], являются одними из наилучших доступных технологий (НДТ)



по снижению выбросов в атмосферу от установок каталитического риформинга. Регенерация катализатора является основным источником возникновения выбросов ПХДД и ПХДФ. Промотирование противодействует спеканию частиц металла, приводящему к закоксованности катализатора, процесс регенерации которого является основной причиной возникновения данных выбросов. С целью дальнейшего совершенствования и повышения эффективности процесса риформинга продолжают работы по развитию научных представлений о природе активных центров катализаторов риформинга. Кроме того, из года в год патентуются технологии, несущие в себе новые технические решения, позволяющие решить проблему выбросов загрязняющих веществ в атмосферу.

Литература:

1. Gas-particle partitioning of PCDD/Fs in daily air samples / R. Lohmann [et al.] // Atmospheric Environ. – 2000. – Vol. 34. – Iss. 16. – P. 2529–2537.
2. ИТС 30-2017 Информационно-технический справочник по наилучшим технологиям // Переработка нефти, утв. приказом Росстандарта от 14.11.2017 г. № 2424.
3. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. – Уфа : Гилем, 2002. – С. 528–553.
4. Полиметаллический катализатор, легированный фосфором и лантаноидом: пат. 2720998 Рос. Федерация; 2018106495; заявл. 06.07.2016; опубл 5.05.2020. Бюл. № 14.
5. Способ риформинга бензиновых фракций: пат. 2672882 Рос. Федерация; 2018128105; заявл. 30.07.2018; опубл 20.11.2018. Бюл. № 32.

References:

1. Gas-particle partitioning of PCDD/Fs in daily air samples / R. Lohmann [et al.] // Atmospheric Environ. – 2000. – Vol. 34. – Iss. 16. – P. 2529–2537.
2. ITS 30-2017 Information and Technical Reference Book on the Best Technologies // Oil Refining, approved by Order of Rosstandart of 14.11.2017 № 2424.
3. Akhmetov S.A. Technology of deep oil and gas refining: Textbook for universities. – Ufa : Gi-lem, 2002. – P. 528–553.
4. Polymetallic catalyst doped with phosphorus and lanthanide: Pat. 2720998 Ros. Federation; 2018106495; application. 06.07.2016; publ. 5.05.2020. Bul. № 14.
5. Method for reforming gasoline fractions: Pat. 2672882 Ros. Federation; 2018128105; application. 30.07.2018; publ. 20.11.2018. Bulletin № 32.