



УДК 665.642

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ КАТАЛИЗАТОРА ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОЦЕССА КРЕКИНГА ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

STUDY OF THE INFLUENCE OF THERMAL PRE-TREATMENT OF A NATURAL CATALYST ON THE RESULTS OF THE CRACKING PROCESS OF HEAVY OIL FEEDSTOCK

Зурнина Анна Александровна

аспирант, младший научный сотрудник
кафедры химической технологии переработки нефти и газа,
Самарский государственный технический университет
anna.zurnina.95@mail.ru

Максимов Николай Михайлович

кандидат химических наук, доцент
кафедры химической технологии переработки нефти и газа,
Самарский государственный технический университет
maximovnm@mail.ru

Тыщенко Владимир Александрович

доктор технических наук, доцент,
заведующий кафедрой «Химическая технология
переработки нефти и газа»,
Самарский государственный технический университет
vladimir.al.tyshchenko@gmail.com

Аннотация. Проведены исследования процесса термического крекинга деасфальтизата в присутствии катализатора природного происхождения. Исследована зависимость выхода различных фракций от проведённой термической предобработки катализатора.

Ключевые слова: тяжелое нефтяное сырье, крекинг, металлический катализатор, материальный баланс.

Zurnina Anna Aleksandrovna

Postgraduate Student, Junior Researcher,
Department of Chemical Technology of
Oil and Gas Processing,
Samara State Technical University
anna.zurnina.95@mail.ru

Maksimov Nikolai Mikhailovich

Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor,
Department of Chemical Technology of
Oil and Gas Processing,
Samara State Technical University
maximovnm@mail.ru

Tyshchenko Vladimir Aleksandrovich

Doctor of Technical Sciences,
Associate Professor,
Head of the department «Chemical
Technology of Oil and Gas Processing»,
Samara State Technical University
vladimir.al.tyshchenko@gmail.com

Annotation. The process of thermal cracking of deasphaltisate in the presence of a catalyst of natural origin has been studied. The influence of the thermal pretreatment of the catalyst on the yield of various fractions has been investigated.

Keywords: heavy oil feedstock, cracking, metal catalyst, material balance.

Для переработки тяжелых нефтей и нефтяных остатков интересными решениями являются процессы каталитического термокрекинга. Такие процессы нечувствительны к загрязняющим веществам, металлам и гетероатомам, поскольку свежий катализатор непрерывно поступает в реактор. Однако стоимость свежего катализатора и его рециркуляция / регенерация оказывают большое влияние на экономические показатели таких процессов. В этой связи становится актуальным использование природных материалов, имеющих мощную сырьевую базу и, следовательно, довольно дешевых. Кроме того, достаточно интересным является рассмотрение варианта безводородной переработки тяжелой нефти и нефтяных остатков.

В качестве катализаторов крекинга в суспендированной фазе могут быть использованы высокоэффективные катализаторы на основе бокситов. Такие исследования представлены в работе [1], были изучены физико-химические свойства кислотно-модифицированных молибденсодержащих бокситов. В качестве исходного сырья использовалась каменноугольная смола, побочный продукт карбонизации/газификации угля, которая имеет существенный сырьевой потенциал, и в будущем может рассматриваться как потенциальное сырье для нефтеперерабатывающих заводов. Результаты показывают, что модификация боксита растворами HCl или H₂C₂O₄ может привести к формированию катализатора с высокой удельной площадью поверхности и объемом пор. При использовании катализатор показал высокий выход жидких нефтепродуктов и снижение выхода кокса и газа. Предварительная оценка показала, что носитель, полученный из бокситов, может снизить общую стоимость катализатора на 50–60 % по сравнению с обычным носителем γ -Al₂O₃.

В исследовании [2] представлен новый вид катализаторов на основе Mo для гидрокрекинга высокотемпературной каменноугольной смолы. Катализаторы отличаются своими носителями, полученными из природного боксита. Природный боксит был модифицирован путем обработки различными кислотами.



Свойства катализаторов на основе полученных носителей были исследованы в процессе гидрокрекинга в суспендированной фазе в реакторе периодического действия. Результаты показывают, что модификации прокаленного природного боксита как с HCl , так и с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ дают два носителя с увеличенной удельной поверхностью и объемом пор и повышенной кислотностью. Кроме того, носитель, полученный из боксита, может снизить общую стоимость катализатора на 50–60 % по сравнению с обычным носителем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Конверсия исходного сырья на данных катализаторах составляет от 73 до 80 % (в некаталитическом эксперименте 68 %), выход фракций, выкипающих до 510 °С превышает 70–80 % мас.

В работе [3] изучены различные катализаторы в виде суспендированной фазы: оксиды молибдена, железа и руды (молибденит, гематит и магнетит) из разных мексиканских месторождений. Влияние концентрации катализатора изучали в диапазоне 0–13 333 ppm активного металла (молибден или железо) по интенсивности крекинга. Показано, что требуемая минимальная концентрация катализатора для получения улучшенной сырой нефти с подходящими для транспортировки свойствами (плотность по API более 16° и вязкость при 37,8 °С менее 250 сСт) составляет 5000 ppm. В выбранных условиях образование кокса не является значительным. Селективность по газам низкая. Молибден показал лучшую гидрирующую способность, чем железо, что является путем увеличения выхода легких фракций. В зависимости от концентрации, типа и содержания металлов в катализаторах была получена конверсия вакуумного остатка в диапазоне 37–49 %.

В работе [4] был исследован процесс крекинга битуминозного песка Athabasca в суспендированном слое катализатора, в качестве которого использовалась минеральная руда лимонит. Анализ процесса продемонстрировал его экономическую эффективность.

В исследовании [5] изучались каталитические эффекты природных австралийских и бразильских лимонитов, используемых в гидрокрекинге бразильского вакуумного остатка Marlim. Каталитическое поведение лимонитов сравнивалось с катализатором $\text{NiO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NiMo). Лимонитные катализаторы показали относительно более высокие конверсии и выходы дистиллятов в гидрокрекинге, чем катализатор NiMo . Образование кокса эффективно подавлялось при высоком давлении водорода. Лимонитные катализаторы показали более низкую активность по удалению азота и серы, чем NiMo , но оба оказались более активными по удалению никеля.

По сравнению с катализаторами $\text{Ni-Mo / Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co-Mo / Al}_2\text{O}_3$, наночастицы оксида железа (Fe_2O_3) потенциально экономически эффективны, поскольку гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) является одним из наиболее распространенных минералов оксида железа и также нетоксичен [6]. Наночастицы оксида железа не требуют строгих и специальных методов приготовления, они могут быть легко разделены с помощью магнитного разделения. Добавление диоксида кремния (SiO_2) и маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) для синтеза *in situ* существенно увеличивает выход вырабатываемых топливных дистиллятов и уменьшает энергию активации термокatalитической конверсии тяжелой нефти [7]. Также показано, что дисперсные катализаторы на основе железа позволяют облагораживать чрезвычайно тяжелую нефть с вязкостью от 500 до 1,3 Па·с, содержанием серы 14 % и конверсией 41 % при 420 °С, 11 МПа и времени пребывания 1 ч с использованием реактора с мешалкой [8].

В работе [9] в качестве катализатора гидрокрекинга в суспендированной фазе использовался катализатор на основе железа, красной глины, модифицированный различными растворами. Катализатор на основе красной глины, активированной фосфорной кислотой, показал самую высокую каталитическую активность, т.к. активация фосфорной кислотой приводила к уменьшению размера частиц, что облегчало превращение красной глины в активную сульфидную форму в реакции.

На основе проведенного анализа литературы можно заключить, что работы по исследованию природных материалов в качестве катализаторов в процессе термического крекинга не носят систематического характера. Использование нативного сырья осложняет изучение механизма реакций и взаимного влияния компонентов. В связи с этим актуальным является исследование реакций, их механизмов и поведения катализатора на основе природных материалов в реакциях модельных соединений, позволяющих достаточно детально разобраться в превращениях и выявить «сильные» и «слабые» стороны процесса, а также дать рекомендации по его проведению на более тяжелых видах реального нефтяного сырья. Также полезно проведение сравнительного анализа с типичными катализаторами кислотного типа, химия и механизмы реакций различных органических соединений и, в том числе, нативного сырья на которых изучены достаточно детально [10].

В данной работе в качестве катализатора был использован катализатор, приготовленный на основе природного материала. Железно-марганцевый катализатор (ЖМК) содержит железо (19 % мас.) и марганец в количестве (20 % мас.), а также оксид кремния и оксиды металлов переменной валентности. Целью исследований является изучение влияния термической предобработки данного катализатора на выход продуктов процесса термического крекинга.

Испытания катализатора ЖМК проводились на установке периодического действия под атмосферным давлением при температуре 440 ± 1 °С. В реактор загружали катализатор в количестве 5 % мас. Время контакта составляло 1,5 ч. В качестве сырья использовался деасфальтизат. Характеристики сырья приведены в таблице 1. Схема установки представлена на рисунке 1. Условия проведения экспериментов приведены в таблице 2.

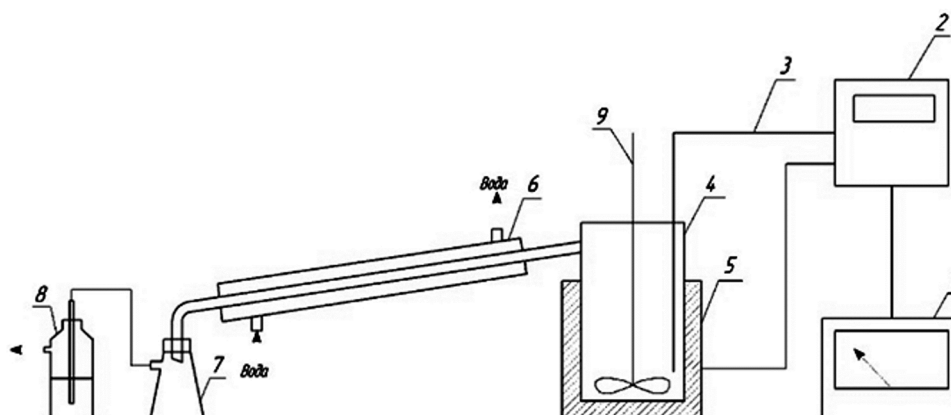


Рисунок 1 – Схема установки периодического действия: 1 – ЛАТР, 2 – термометр, 3 – термопара, 4 – реактор, 5 – печь, 6 – водяной холодильник, 7 – приемник катализата, 8 – абсорбер, 9 – мешалка

Таблица 1 – Характеристики деасфальтизата

Показатель	Значение
Плотность, кг / м ³	924,00
Содержание серы, % мас.	1,65
Йодное число, г J ₂ / 100 г деасфальтизата	4,00
Содержание ароматических углеводородов, % мас.	
моноциклических	27,70
бициклических	11,80
полициклических	49,80

Были проведены каталитические испытания на катализаторе ЖМК в количестве 5 % мас. (эксперимент 2) и с закоксованным в течение эксперимента 2 катализатором (эксперимент 3). Далее проводились испытания с порцией катализатора в количестве 5 % мас., предварительно термически обработанной при 500, 600 и 700 °С (эксперименты 4, 6 и 8), а также испытания на закоксованных в течение экспериментов 4, 6 и 8 образцах катализатора ЖМК (эксперимент 5, 7 и 9 соответственно). В качестве эксперимента сравнения был проведен процесс без добавления в сырье катализатора (эксперимент 1). Материальные балансы экспериментов приведены в таблице 3, сравнение выходов полученных продуктов приведено на рисунках 2–7.

Таблица 2 – Условия проведения экспериментов по изучению каталитической активности образца КМК-5

№	Катализатор	Параметры эксперимента		
		t, °С	Время реакции, ч	Давление, МПа
1	Эксперимент без катализатора	440	1,5	0,1
2	Эксперимент со свежей порцией катализатора ЖМК в количестве 5 % мас.	440	1,5	0,1
3	Эксперимент с порцией катализатора, закоксованного в эксперименте 2	440	1,5	0,1
4	Эксперимент с порцией катализатора ЖМК в количестве 5 % мас., предварительно термически обработанной при 500 °С	440	1,5	0,1
5	Эксперимент с порцией катализатора, закоксованного в эксперименте 4	440	1,5	0,1
6	Эксперимент с порцией катализатора ЖМК в количестве 5 % мас., предварительно термически обработанной при 600 °С	440	1,5	0,1
7	Эксперимент с порцией катализатора, закоксованного в эксперименте 6	440	1,5	0,1
8	Эксперимент с порцией катализатора ЖМК в количестве 5 % мас., предварительно термически обработанной при 700 °С	440	1,5	0,1
9	Эксперимент с порцией катализатора, закоксованного в эксперименте 8	440	1,5	0,1



С увеличением температуры предобработки катализатора уменьшается количество получаемого газа.

Для закоксованных образцов катализатора, подвергнутого термической предобработке по сравнению с закоксованным образцом свежего катализатора, наблюдаются уменьшение выхода газа.

Таблица 3 – Материальные балансы экспериментов

№ эксперимента	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Взято									
Деасфальтизат	100,00	95,00	100,00	95,00	100,00	95,00	100,00	95,00	100,00
Катализатор	0,00	5,00	0,00	5,00	0,00	5,00	0,00	5,00	0,00
Итого	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Получено									
Газ	9,37	13,11	13,47	13,53	11,82	12,22	8,69	10,73	11,27
Фракция НК-180 °С	13,95	9,50	11,08	11,60	14,57	12,96	12,80	11,64	13,04
Фракция 180-280 °С	20,13	17,28	17,56	17,86	18,78	19,60	19,11	19,08	20,64
Фракция 280-350 °С	23,65	22,03	24,35	21,60	19,97	21,76	22,38	24,20	27,89
Фракция > 350 °С	18,74	24,31	27,15	18,48	13,30	16,25	13,03	9,53	20,29
Кокс	14,16	13,77	6,39	16,94	21,56	17,21	23,98	24,81	6,87
Итого	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

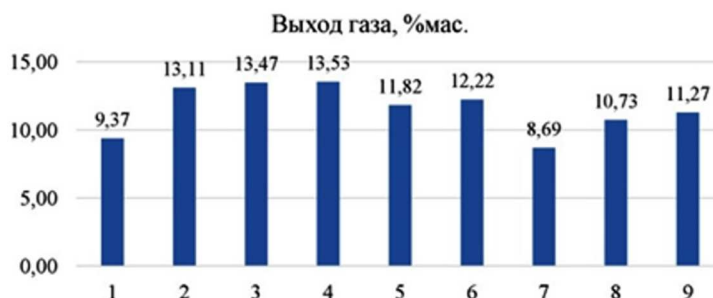


Рисунок 2

При испытаниях на образцах катализатора КМК-5, подвергнутых предварительной термической предобработке, наблюдается больший выход светлых нефтепродуктов, чем при испытании на образце, не подвергнутом предобработке. При этом максимальные выходы фракций НК-180 и 180–280 °С наблюдались для образца катализатора, подвергнутого предварительной термической обработке при температуре 600 °С.



Рисунок 3



Рисунок 4



Для закоксованных образцов катализатора, подвергнутого термической предобработке по сравнению с закоксованным образцом свежего катализатора, наблюдаются увеличение выхода фракций НК-180 и 180–280 °С.

При испытаниях на свежих и закоксованных образцах катализатора КМК-5, подвергнутых предварительной термической предобработке, наблюдается рост выхода фракции 280–350 °С с ростом температуры предобработки.

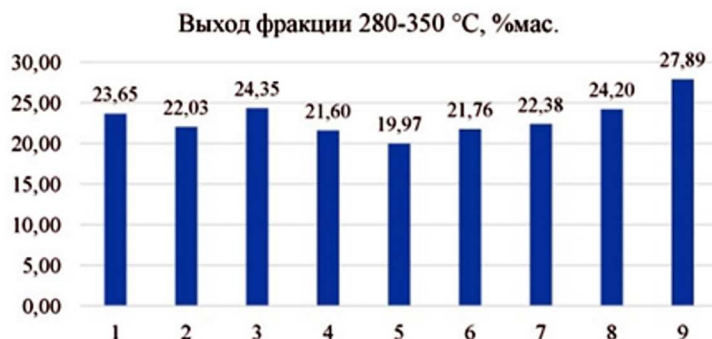


Рисунок 5

При испытаниях на образцах катализатора КМК-5, подвергнутых предварительной термической предобработке, значительно снижается выход фракции, выкипающей выше 350 °С, по сравнению с опытом на образце, не подвергнутом предобработке.

Для закоксованных образцов катализатора, подвергнутого термической предобработке по сравнению с закоксованным образцом свежего катализатора, наблюдаются уменьшение выхода фракции > 350 °С.

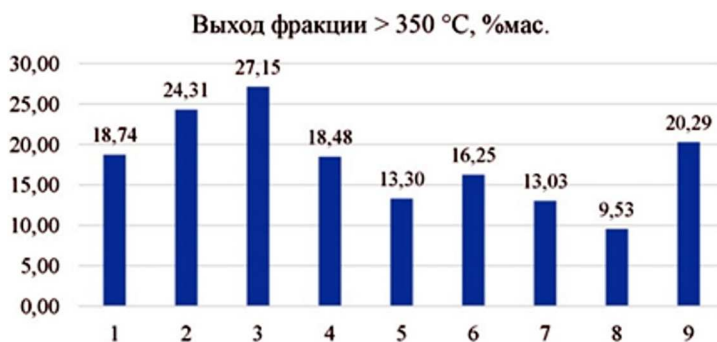


Рисунок 6

При проведении процесса крекинга без катализатора возрастает выход нецелевого продукта (кокса). Следовательно, катализатор позволяет снизить количество кокса в продуктах процесса

Проведение термической предобработки катализатора КМК-5 при температуре 700 °С нецелесообразно, т.к. при этом значительно возрастает количество образовавшегося кокса.

Для закоксованных образцов катализатора, подвергнутого предварительной термической предобработке по сравнению с закоксованным образцом свежего катализатора значительно возросло количество образующегося кокса (за исключением эксперимента 9).



Рисунок 7



Литература:

1. Бао Х., Ыуе Ы., Ли Й. Экономически эффективная стратегия приготовления высокоэффективных катализаторов гидрокрекинга в суспензионной фазе из модифицированного кислотой боксита. Аннотации статей, 253-я Национальная выставка и собрание Американского химического общества. – Сан-Франциско, Калифорния, США, 2–6 апреля 2017.
2. Кислотно-модифицированный природный минерал боксит в качестве экономичного и высокоэффективного носителя катализатора для суспензионного гидрокрекинга высокотемпературной каменноугольной смолы / Ы. Ыуе [и др.] // Энергия и топлива, 2016. – Т. 30. – С. 9203–9209.
3. Куитиан А., Анчита Х. Частичное улучшение качества тяжелой сырой нефти суспензионным гидрокрекингом с рудными катализаторами аналитической чистоты // Энергия и топлива. – 2016. – Т. 30. – № 12. – С. 10117–10125.
4. Рентабельное преобразование нефтеносных песков в дистилляты / Т. Окуи [и др.] // Переработка углеводородов, 2006. – Т. 85. – № 1. – С. 79–81, 83–85.
5. Гидрокрекинг бразильского вакуумного остатка Марлим в присутствии природного лимонита / А. Матсумура [и др.] // Часть 1: каталитическая активность природного лимонита. Топливо. – 2005. – Т. 84. – С. 411–416.
6. Наночастицы гематита в аквагермолизе: исследование десульфуризации тиофена / М. Кхалил [и др.] // Топливо. – 2015. – Т. 145. – С. 214–220.
7. Термокаталитическое горение *in situ*: Влияние наночастиц на пиролиз и окисление сырой нефти / М. Резаеи [и др.] // Топливо. – 2013. – Т. 113. – С. 516–521.
8. Использование дисперсного железного катализатора для улучшения качества сверхтяжелой сырой нефти с использованием метана в качестве источника водорода / Ц. Оваллес [и др.] // Топливо. – 2003. – Т. 82. – С. 887–892.
9. Модификация одноразовых красных шламовых катализаторов (красная глина) суспензионного гидрокрекинга вакуумного остатка / Ц. Нгуыен-Хуы [и др.] // Chem. Eng. Technol. – 2013. – Т. 36. – № 8. – С. 1365–1370.
10. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. – М. : Химия, 1979. – 344 с.

References:

1. Bao X., Yue Y., Li Y. Cost-effective strategy for preparation of high performance hydrocracking catalysts in suspension phase from acid modified bauxite. Abstracts of papers, 253rd National Exhibition and Meeting of the American Chemical Society. – San Francisco, CA, USA, April 2–6, 2017.
2. Acid-modified natural mineral bauxite as an economical and highly efficient catalyst carrier for suspension hydrocracking of high-temperature coal tar / Y. Yue [et al.] // Energy and Fuel, 2016. – Vol. 30. – P. 9203–9209.
3. Kuitian A., Anchita H. Partial improvement of heavy crude oil quality by suspension hydrocracking with ore catalysts of analytical purity // Energy and Fuels. – 2016. – Vol. 30. – № 12. – P. 10117–10125.
4. Cost-effective conversion of oil sands into distillates / T. Okui [et al.] // Hydrocarbon Refining, 2006. – Vol. 85. – № 1. – P. 79–81, 83–85.
5. Hydrocracking of Brazilian Marlim vacuum residue in the presence of natural limonite / A. Mat-sumura [et al.] // Part 1: Catalytic activity of natural limonite. Fuel. – 2005. – Vol. 84. – P. 411–416.
6. Hematite nanoparticles in aquathermolysis: study of thiophene desulfurization / M. Khalil [et al.]. – 2015. – Vol. 145. – P. 214–220.
7. Thermocatalytic combustion *in situ*: Effect of nanoparticles on pyrolysis and oxidation of crude oil / M. Rezaei [et al.] // Fuel. – 2013. – Vol. 113. – P. 516–521.
8. The use of dispersed iron catalyst to improve the quality of extra-heavy crude oil using methane as a source of hydrogen / C. Ovalles [et al.] // Fuel. – 2003. – Vol. 82. – P. 887–892.
9. Modification of single-use red slurry catalysts (red clay) of suspension hydrocracking of vacuum residue / C. Nguyen-Hui [et al.] // Chem. Eng. Technol. – 2013. – Vol. 36. – № 8. – P. 1365–1370.
10. Sukhanov V.P. Catalytic processes in oil refining. – M. : Chemistry, 1979. – 344 p.