



УДК 66.092.097.3

СРАВНЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОБРАЗЦОВ КАТАЛИЗАТОРОВ ТЕРМОДЕСТРУКТИВНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ АТМОСФЕРНЫХ ОСТАТКОВ ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ

COMPARISON OF CATALYTIC ACTIVITY OF CATALYST SAMPLES THERMODESTRUCTIVE PROCESSING OF ATMOSPHERIC RESIDUES OIL DISTILLATION

Докучаев Игорь Станиславович

аспирант
кафедры химической технологии переработки нефти и газа,
Самарский государственный технический университет

Максимов Николай Михайлович

кандидат химических наук, доцент, доцент
кафедры химической технологии переработки нефти и газа,
Самарский государственный технический университет

Зурнина Анна Александровна

аспирант
кафедры химической технологии переработки нефти и газа,
Самарский государственный технический университет

Тыщенко Владимир Александрович

доктор химических наук, профессор, профессор
кафедры химической технологии переработки нефти и газа,
Самарский государственный технический университет
e2.71@mail.ru

Аннотация. Одна из самых перспективных технологий переработки тяжелых нефтяных остатков – термический крекинг в присутствии катализатора. Основная задача технологов при разработке данного процесса – выбор оптимального катализатора, который должен быть эффективным, дешевым и иметь большую сырьевую базу.

В качестве объектов исследования в нашей работе были выбраны регенерированный отработанный алюмокобальтмолибденовый катализатор гидроочистки компании AlbeMarle (оксид кобальта – 4,31 % и оксид молибдена 20,52 %, нанесённые на гамма-оксид алюминия) и железомарганцевый катализатор КМК-5 (оксид железа – 20,50 %, оксид марганца – 19,38 % и оксиды металлов переменной валентности) на основе природного материала.

Проведены эксперименты по исследованию каталитической активности образцов катализаторов на модельных смесях и сделаны выводы о перспективности использования данных образцов в процессе термического крекинга в присутствии катализатора при дальнейшем его изучении.

Ключевые слова: катализатор, крекинг, модельные смеси, n-додекан, декалин.

Dokuchaev Igor Stanislavovich

Graduate Student,
Department of Chemical Technology
of Oil and Gas Processing,
Samara State Technical University

Maksimov Nikolai Mikhailovich

Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor, Associate Professor
Department of Chemical Technology
of Oil and Gas Processing,
Samara State Technical University

Zurnina Anna Alexandrovna

Graduate Student,
Department of Chemical Technology
of Oil and Gas Processing,
Samara State Technical University

Tyshchenko Vladimir Alexandrovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Professor of the Department of Chemical
Technology of Oil and Gas Processing,
Samara State Technical University
e2.71@mail.ru

Annotation. One of the most promising technologies for processing heavy oil residues is thermal cracking in the presence of a catalyst. The main task of technologists in developing this process is to select the optimal catalyst, which should be efficient, cheap and have a large raw material base.

The objects of study in our work were regenerated spent aluminum-cobalt-molybdenum hydrotreating catalyst from AlbeMarle (cobalt oxide – 4,31 % and molybdenum oxide 20,52 % supported on gamma-aluminum oxide) and iron-manganese catalyst KMK-5 (iron oxide – 20,50 %, manganese oxide – 19,38 % and metal oxides of variable valence) based on natural material.

Experiments were carried out to study the catalytic activity of catalyst samples on model mixtures, and conclusions were drawn about the prospects for using these samples in the process of thermal cracking in the presence of a catalyst during its further study.

Keywords: catalyst, cracking, model mixtures, n-dodecane, decalin.

Перед нефтеперерабатывающей промышленностью России стоит задача увеличения глубины переработки нефти. Именно это позволит более эффективно использовать природные ресурсы, что также положительно скажется и на экологии нашей страны.

Увеличение глубины переработки нефти непосредственно связано с введением в эксплуатацию современных установок, позволяющих осуществлять гидрокаталитические процессы и перерабатывать тяжёлое нефтяное сырьё с большим выходом компонентов товарных автобензинов, реактивного



и дизельного топлива, ценных индивидуальных углеводородов. Строительство установок, реализующих данные процессы, сопровождается значительными капитальными и эксплуатационными затратами, а также потребуется значительное время на строительство.

С одной стороны увеличение глубины переработки нефти – получение дополнительного количества товарных нефтепродуктов на продажу, с другой – необходимость значительных денежных вложений на строительство новых установок и их обслуживание [1].

Поэтому необходимо найти компромисс, в качестве которого рассматривается разработка новых технологий по переработке тяжелых нефтяных остатков, которые были бы эффективными и менее дорогостоящими [2].

Одна из самых перспективных технологий переработки тяжелых нефтяных остатков – термический крекинг в присутствии катализатора [3].

Основная задача технологов при разработке данного процесса – выбор оптимального катализатора, который должен быть эффективным, дешевым и иметь большую сырьевую базу.

Изучение литературы по исследованиям термодеструктивных процессов с использованием суспендированных катализаторов показало, что перспективно применение молибденсодержащего катализатора, а также природных материалов в качестве катализатора процесса.

В качестве объектов исследования в нашей работе были выбраны регенерированный отработанный алюмокобальтмолибденовый катализатор гидроочистки компании AlbeMarle (оксид кобальта – 4,31 % и оксид молибдена 20,52 %, нанесенные на гамма-оксид алюминия) и железомарганцевый катализатор КМК-5 (оксид железа – 20,50 %, оксид марганца – 19,38 % и оксиды металлов переменной валентности) на основе природного материала.

Целью исследований данной работы является изучение и сравнение физико-химических свойств данных образцов катализаторов при превращении модельных смесей, а также рассмотрение перспектив промышленного использования данных образцов катализаторов в термодеструктивных процессах переработки вакуумного газойля и тяжелых нефтяных остатков.

Сырьём экспериментов являлись модельные смеси «н-додекан – толуол» и «декалин – толуол», содержание активного компонента в растворителе – 1 % масс.

Испытания проводились на установке с реактором проточного типа под давлением 1,6 МПа в интервале температур 400–480 °С, объёмная скорость подачи сырья варьировалась в интервале 0,5–6 ч⁻¹, а кратность циркуляции водорода составляла 300 нм³/м³. Катализатор в реактор загружался послойно. В нижнюю часть загружался карбид кремния дисперсностью 0,5–1,0 мм в количестве 16 см³, далее располагался карбид кремния с меньшей дисперсностью – 0,25–0,5 мм в количестве 6 см³. В изотермической зоне находился слой катализатора в количестве 4 см³, над ним же располагалась фракция карбида кремния 0,5–1,0 мм.

В таблице 1 представлены физико-химические свойства образцов катализаторов, определенных инструментальными методами низкотемпературной адсорбции азота и ТПВ–ТПД.

Таблица 1 – Физико-химические свойства образцов катализаторов

Показатель	Образец	
	AlbeMarle	КМК-5
Площадь поверхности, м ² /г	182,7	135,3
Объем пор, см ³ /г	0,597	0,244
Эффективный радиус пор, Å	42,89	19,11
Кислотность катализатора, мкмоль NH ₃ /г	802	270

Как можно заметить, у катализатора AlbeMarle более развитая пористая структура, что облегчает доступ к активным центрам катализатора [4].

Также кислотность у катализатора гидроочистки выше, что может указывать на потенциально большую активность данного образца в реакциях крекинга, изомеризации, но также и в нежелательной реакции коксообразования.

В результате экспериментов выявлено, что образцы катализаторов способствуют крекингу и изомеризации парафиновых углеводородов, также наблюдается образование ароматических углеводородов.

Нафтеновые углеводороды на данных катализаторах участвует в реакциях дегидрирования, в исследуемой системе в основном образуется нафталин.

На рисунках 1–4 представлены кинетические зависимости при превращениях в системах «н-додекан – толуол» и «декалин-толуол» на отработанном регенерированном катализаторе гидроочистки компании AlbeMarle и катализаторе из природных материалов КМК-5.

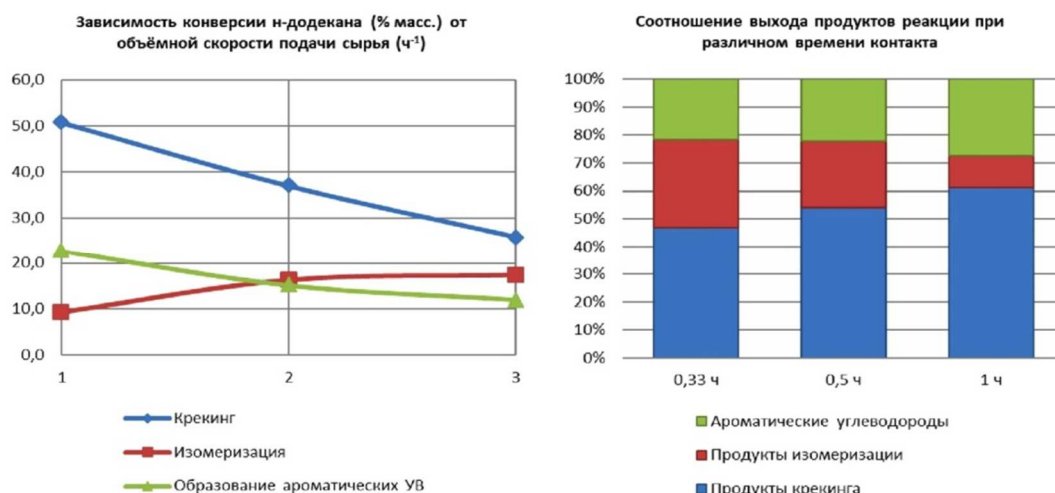


Рисунок 1 – Эмпирические кинетические зависимости при превращении системы «н-додекан-толуол» на отработанном катализаторе гидроочистки компании AlbeMarle при 440 °С

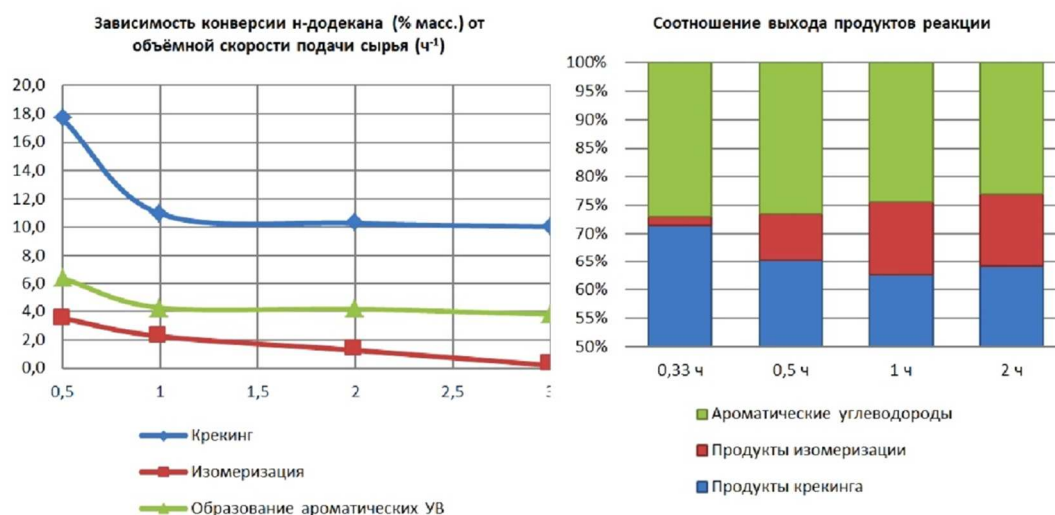


Рисунок 2 – Эмпирические кинетические зависимости при превращении системы «н-додекан-толуол» на катализаторе КМК-5 при 480 °С

Можно заметить, что с увеличением ОСПС конверсия по всем направлениям реакции уменьшается. Относительный выход ароматических углеводородов значительно ниже на катализаторе AlbeMarle, что свидетельствует о его гидрирующей активности.

Относительный выход продуктов изомеризации на катализаторе AlbeMarle уменьшается при увеличении выхода продуктов крекинга, на катализаторе КМК-5 наоборот.

Общая конверсия н-додекана выше на катализаторе AlbeMarle, что может быть объяснено более высокой кислотностью катализатора относительно КМК-5

Можно заметить, что при увеличении температуры процесса значение конверсии возрастает.

Селективность по нафталину на катализаторе AlbeMarle уменьшается при увеличении времени контакта, у КМК-5 – наоборот.

Конверсия декалина намного выше на катализаторе AlbeMarle даже при более низких температурах.

Нафтеносодержащие углеводороды могут выступать в роли донора водорода, что может быть полезно в процессе термического крекинга в присутствии катализатора.

Сравнительный анализ каталитической активности исследуемых катализаторов позволил сделать вывод о значительно большей активности регенерированного отработанного промышленного катализатора гидроочистки по всем направлениям реакций.

Возможность катализатора AlbeMarle в процессе крекинга сырья промышленных процессов активно способствовать реакциям переноса водорода при умеренных технологических параметрах может привести к гидрированию олефиновых углеводородов и подавлению реакций коксообразования с увеличением селективности процесса.



Таким образом, можно сделать вывод о перспективности использования регенерированного отработанного катализатора гидроочистки компании AlbeMarle в процессе термического крекинга в присутствии катализатора при дальнейшем его изучении.

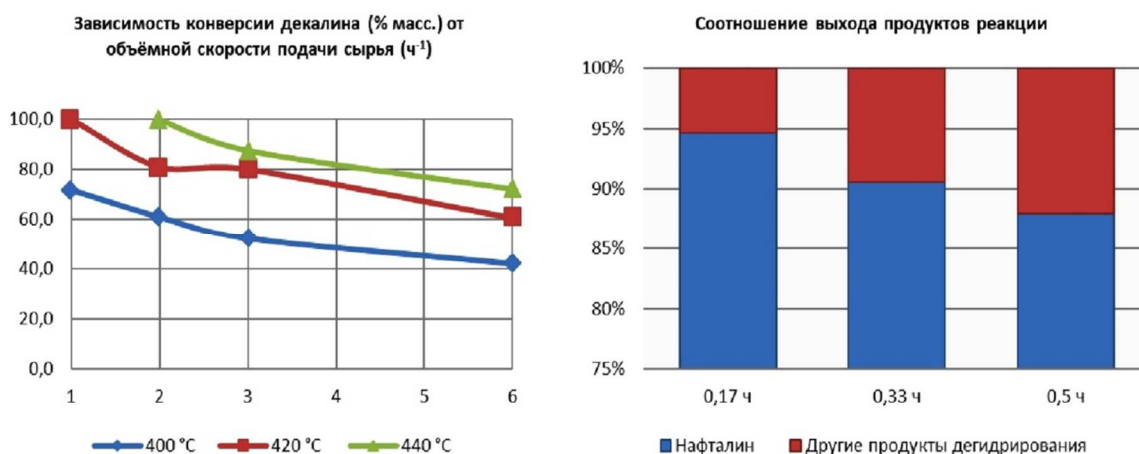


Рисунок 3 – Эмпирические кинетические зависимости при превращении системы «декалин-толуол» на отработанном катализаторе гидроочистки компании AlbeMarle при 440 °C

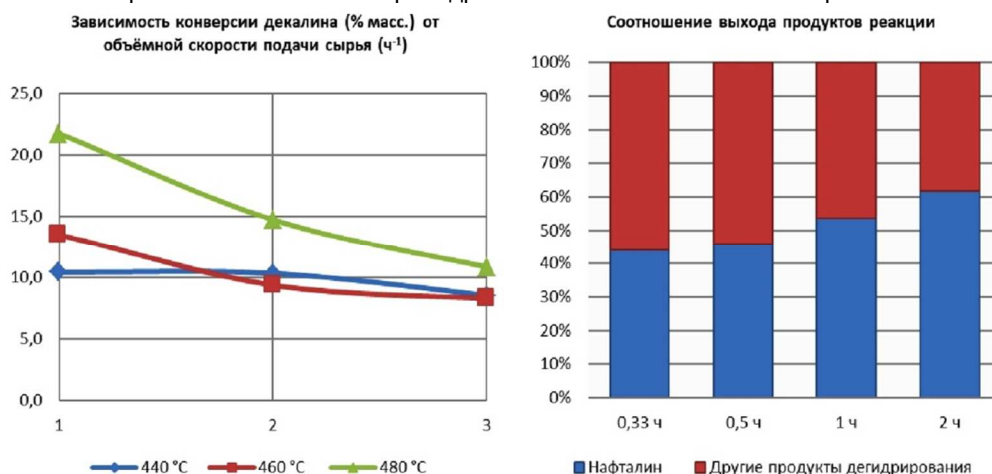


Рисунок 4 – Эмпирические кинетические зависимости при превращении системы «декалин-толуол» на катализаторе КМК-5 при 480 °C

Литература:

1. Уланов В.В, Чёботова В.И. Глубина переработки нефти в России // Neftegaz.RU. – 2021. – № 1.
2. Крекинг вакуумных погонов в режиме каталитического низкотемпературного термокрекинга в присутствии катализатора КМК-10 / В.Б. Коптенармусов [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2016. – № 1.
3. Хаджиев С.Н. Наногетерогенный катализ новый сектор нанотехнологий в химии и нефтехимии // Нефтехимия. – 2011. – № 1.
4. Алиев Р.Р. Катализаторы и процессы переработки нефти. – М., 2010. – 389 с.

References:

1. Ulanov V.V., Chebotova V.I. Depth of oil refining in Russia // Neftegaz.RU. – 2021. – № 1.
2. Cracking of vacuum cuts in the mode of catalytic low-temperature thermal cracking in the presence of a KMK-10 catalyst / V.B. Koptenarmusov [et al.] // Oil refining and petrochemistry. – 2016. – № 1.
3. Khadzhiyev S.N. Nanoheterogeneous catalysis is a new sector of nanotechnologies in chemistry and petrochemistry // Petrochemistry. – 2011. – № 1.
4. Aliev R.R. Catalysts and oil refining processes. – M., 2010. – 389 p.