

УДК 665.7.665.647.2:547.917

А. С. Кашеев, И. М. Гликина, С. А. Кудрявцев, Б. Б. Мамедов

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ Si/Zr КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ КРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ АЭРОЗОЛЬНЫМ НАНОКАТАЛИЗОМ

**Технологический институт Восточноукраинского национального университета им. Владимира Даля,
г. Северодонецк**

Исследовали образец Si/Zr катализатора для процесса каталитического крекинга по технологии аэрозольного нанокатализа (AnC) в условиях вибрации. В статье приведены уникальная схема лабораторной установки и полученные экспериментальные данные. Отмечено, что AnC позволяет увеличить выход светлых продуктов (с преимущественным образованием дизельной фракции) на 32% и снизить температуру в реакторе на 200°C при сохранении и даже некотором увеличении скорости химических реакций. Подсчитанный экономический эффект от внедрения AnC в промышленность может составить 425% относительно действующих производств.

Введение

Каталитический крекинг один из наиболее распространённых процессов на НПЗ топливного профиля. В настоящее время в промышленности процесс проводят при температуре 500 – 550°C на микросферическом катализаторе [1].

Актуальность проблемы

Промышленная организация процесса имеет ряд узких мест:

1) большие габариты основного оборудования (для производительности 2 млн. т/год сырья: $V_{\text{реактора}}=800 \text{ м}^3$; $V_{\text{регенератора}}=1600 \text{ м}^3$ [2]);

2) необходимость регенерации катализатора;

3) высокие требования к катализатору по механической и термической стабильности, и быть селективным по отношению к светлым нефтепродуктам;

4) необходимость подачи пара для удаления продуктов реакции с поверхности катализатора [1];

5) необходимость догружать свежий катализатор в количестве 0,545 кг/т сырья, что составляет 2986,3 кг дополнительного катализатора в сутки, при его цене ~25 тыс \$/т;

6) сравнительно большая концентрация катализатора: 700 кг/м³_{реактора} [2];

7) относительно малая производительность реактора и катализатора: 0,2053 кг/(м³_{р-ра}·ч) и $5,86 \cdot 10^{-6}$ кг/(кг_{к-ра}·ч).

Альтернативой промышленной организации процесса может стать процесс каталитического крекинга по технологии аэрозольного нанокатализа AnC (aerosol nanocatalysis). Механохимическую

активацию в AnC можно осуществить двумя способами: в псевдооживленном (AnCFB (aerosol nanocatalysis fluidized bed)) и в виброоживленном слое (AnCVB (aerosol nanocatalysis in vibrated bed)). Организация каталитического крекинга по AnCVB является более перспективной.

Основные принципы AnC и AnCVB изложены в работах [3, 4]. Проведение каталитического крекинга вакуумного газойля технологией AnCVB на катализаторе Nexus – 345p показало высокие результаты и перспективность исследований в данном направлении [5]. Поэтому производится поиск катализаторов с максимально высокой селективностью в условиях AnC. Эффективным является использование Si/Zr катализатора, образец которого предоставлен авторам Институтом сорбции и проблем эндокологии НАН Украины (г. Киев).

Технология AnCVB позволяет достигнуть следующих положительных результатов:

1) уменьшить габариты реактора до 30 м³;

2) уменьшить металло- и энергоёмкость стадии регенерации в 1000 раз;

3) уменьшить подпитку свежего катализатора до 0,04 кг/т сырья;

4) уменьшить единоразовую загрузку катализатора: менее $7 \cdot 10^{-4}$ т;

5) увеличить производительность реактора: 1109 кг/(м³_{р-ра}·ч), 376531 кг/(кг_{к-ра}·ч).

Экспериментальная часть

Процесс проводится на лабораторной установке, представленной на рис. 1.

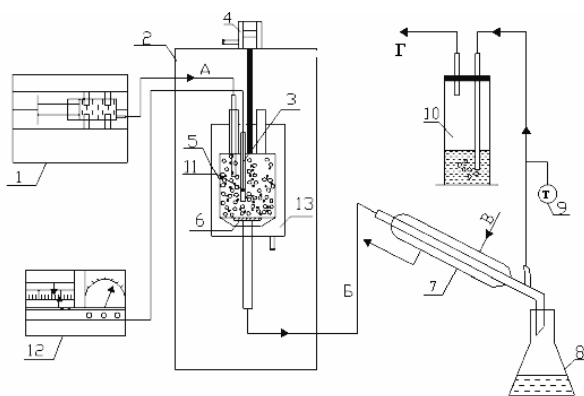


Рис. 1. Лабораторная установка каталитического крекинга по технологии AnCVB: 1 – Шприцевой дозатор; 2 – Термошкаф; 3 – Карман для термопары; 4 – Виброустройство; 5 – Реактор; 6 – Металловолоочный фильтр; 7 – Водяной холодильник; 8 – Сборник жидких продуктов крекинга; 9 – Точка отбора проб на анализ; 10 – Контрольная емкость; 11 – Термопара; 12 – Регулятор температуры и частоты; 13 – Электрическая печь. А – вакуумный газойль; Б – продукты крекинга; В – вода; Г – газовая фаза

Подогретый вакуумный газойль шприцевым дозатором 1 подается в реактор 5. Реактор обогревается печкой 13. На выходе из реактора предусмотрен металловолоочный фильтр 6, благодаря которому поддерживается необходимая концентрация частиц катализатора во всем объеме реактора. В реактор загружена каталитическая система (диспергирующий материал и катализатор). Температура в реакторе контролируется с помощью термопары 11. Реактор приводится в движение с помощью виброустройства 4. Частота и температура задаются на регуляторе 12. Продукты реакции после реактора направляются в водяной холодильник 7. Затем жидкие продукты крекинга стекают в сборник 8, а газовая фаза, пройдя через точку отбора проб на анализ 9 и через контрольную емкость 10, выбрасывается в атмосферу.

Каталитическая система готовилась следующим образом: стеклянные шарики и навеска катализатора помещались в колбу, затем возвратнопоступательными движениями проводилось их запыление до тех пор, пока масса запыленных стеклянных шариков не достигала константы. После того как, завершалось запыление при комнатной температуре, проводилось термозапыление. Навеска катализатора и запыленные при комнатной температуре шарики загружались в реактор, и при определенной частоте колебаний реактора механохимической активации и температуре проводилось окончательное их запыление. Затем вся система высыпалась, и запыленные шарики взвешивались. Операция повторялась до тех пор, пока масса стеклянных

шариков не становилась постоянной. Затем каталитическая система загружалась в реактор.

Жидкие продукты крекинга разделяли на разгонном аппарате ULAB-1-42A. Затем определяли их плотность и массу. Погрешность при определении выхода светлых фракций не превышала 0,5%. Газовые продукты анализировали на хроматографе.

Результаты и их обсуждение. Результаты исследований представлены в табл. 1.

В ряде экспериментов удалось добиться проведения процесса каталитического крекинга только с образованием жидких продуктов (строки 2–4, 7–10, 13–16, 19–22, 25). Это объясняется тем, что процесс идет в довольно мягких условиях (температура процесса составляет 300–400°C, частота механохимической активации (МХА) 4–5,5 Гц), при этом не происходит глубокое разложение вакуумного газойля, и в основном образуется фракция с температурой начала кипения 180–350°C. Этим также объясняется высокая селективность по светлым продуктам. Также удалось получить сравнительно высокую степень конверсии за один проход 76,47 мас. % (температура 500°C, частота 5,5 Гц), при этом, сохранив селективность 94,57 мас. %, тогда как в промышленности данный показатель составляет всего 50–60 мас. %. Результаты в строках 9, 14, 16, 19, 23, 24, 27 превышают промышленные показатели по выходу светлых продуктов для аналогичного сырья строка 30. Эксперименты в строках 2, 3, 7–9, 13–15, 19–21, 25–27 имеют температуру меньше, чем в промышленном процессе при одинаковом или более высоком выходе светлых нефтепродуктов, что позволит снизить энергозатраты при применении технологии AnCVB в промышленности.

Селективность образования светлых нефтепродуктов в экспериментах, представленных в строках 2–22, 25, 26, превышает 90%, но степень конверсии относительно невелика. В этих условиях рационально организовать рециркуляцию фракции с температурой кипения $\geq 350^\circ\text{C}$. Для всех представленных экспериментов количество катализатора меньше, чем в промышленности \approx в 10^6 раз.

Анализируя все результаты, представленные в табл. 1, можно заметить, что сумма бензиновой и дизельной фракции в технологии AnCVB превышает промышленные данные. Но основная часть приходится на дизельную фракцию. Исходя из этого, следует отметить, что для действующих установок каталитического крекинга такая модернизация не применима (ввиду необходимости перестройки всего производства), но как отдельный процесс каталитический крекинг на Si/Zr катализаторе в условиях AnCVB имеет высокую перспективу, т.к. позволяет значительно повысить глубину переработки нефти.

На рис. 2 и 3 представлены графические зависимости степени конверсии от температуры.

Экспериментальные данные крекинга вакуумного газойля по технологии AnCVB (объем реактора 38 см³, амплитуда колебаний каталитической системы при совершении МХА 10 мм., объем каталитической системы материала 20 см³)

№	t	f	Кокс	Газ. фр	фр. 35–180°C	фр. 180–350°C	фр. ?350°C	Селективность по светлым продуктам	Степень конверсии	Производительность реактора	Производительность реактора
	°C	C ⁻¹	мас. %	мас. %	мас. %	мас. %	мас. %	мас. %	мас. %	кг/(м ³ р-ра·ч)	кг/(кг _{к-ра} ·ч)
Лабораторные данные по AnCVB для Si/Zr концентрация катализатора 3г/м ³											
1	300	4	0,0	0,0	0,0	0,0	100	0,0	0,0	0,0	0,0
2	350		1,1	0,0	0,0	57,2	40,4	98,1	59,6	905	301668
3	400		1,1	0,0	0,0	34,5	64,3	96,8	35,7	546	182074
4	450		1,2	0,0	0,0	12,0	86,8	90,9	13,2	189	63135
5	500		1,3	1,0	6,8	39,8	51,1	95,3	48,9	1180	393378
6	550		1,2	1,0	11,0	13,0	73,8	91,6	26,2	379	126366
7	300	4,5	0,0	0,0	0,0	1,9	98,1	99,9	1,9	31	10249
8	350		1,3	0,0	0,0	48,8	49,9	97,5	50,1	772	257445
9	400		1,6	0,0	0,0	73,3	25,2	97,9	74,8	1159	386378
10	450		1,5	0,0	0,0	56,3	42,2	97,4	57,8	890	296791
11	500		1,5	1,1	0,0	56,6	40,8	95,6	59,2	896	298722
12	550		1,4	1,5	0,0	56,5	40,6	95,1	59,4	894	298130
13	300	5	1,2	0,0	3,4	9,2	86,2	91,2	13,8	200	66562
14	350		1,3	0,0	0,0	71,4	27,3	98,2	72,7	1130	376531
15	400		1,3	0,0	0,0	61,5	37,2	97,9	62,8	973	324458
16	450		1,3	0,0	15,2	52,5	25,7	91,2	74,3	1071	356994
17	500		1,4	1,5	10,4	55,7	31,1	95,8	68,9	1045	348396
18	550		1,3	1,8	13,5	45,8	37,7	95,2	62,3	938	312673
19	300	5,5	0,9	0,0	0,0	66,2	33,0	98,7	67,0	1019	339694
20	350		1,3	0,0	0,0	61,3	37,1	97,9	62,6	944	314517
21	400		1,2	0,0	0,0	63,3	35,5	98,1	64,5	975	325131
22	450		1,4	0,0	0,0	63,3	34,7	96,9	65,3	679	226397
23	500		1,5	1,7	27,7	44,6	23,5	94,6	76,5	895	298414
24	550		1,5	6,2	27,4	32,1	32,8	88,6	67,2	916	305459
25	300	6	0,8	0,0	0,0	58,7	40,5	98,7	59,5	905	301593
26	350		1,0	1,1	18,1	41,5	38,2	96,4	61,8	918	306094
27	400		1,3	6,2	14,8	47,1	30,7	89,3	69,3	954	317843
28	450		1,4	7,9	12,3	37,0	41,4	84,2	58,6	759	253091
29	500		1,3	5,3	7,4	50,2	35,6	89,5	64,4	888	295919
Промышленные данные для Nexus-345p, концентрация катализатора (0,7–1,0)·10 ⁶ г (установка Г-143/М1)											
30	525	–	5,0–5,5	17,8	50,2	15,5	–	65,7*	86**	0,2053	5,83·10 ⁻⁷

Примечание: * – выход светлых продуктов; ** – процесс с рециклом.

Как видно из графиков, зависимость степени конверсии от температуры имеет колебательный характер. При частоте 4 Гц, первый пик на кривой объясняется сравнительно большим временем контакта, так как основная масса сырья находится в жидкой фазе. Далее идет спад кривой, и при температуре 450°C наблюдается минимум. Предполагается, что с увеличением температуры время контакта уменьшается из-за увеличения количества

сырья в паровой фазе, и при температуре 450°C времени контакта недостаточно, чтобы пошел крекинг вакуумного газойля. Но при температуре 500°C степень конверсии снова увеличивается, что можно объяснить увеличением скорости реакции крекинга. Далее снова идет уменьшение степени превращения, возможно, из-за потери катализатором активности. Аналогично ведет себя изменение степени превращения и при других частотах МХА,

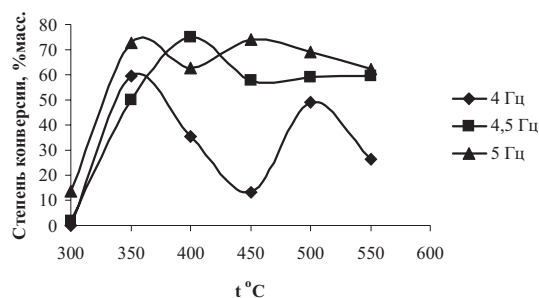


Рис. 2. Зависимость степени конверсии от температуры при частотах от 4 до 5 Гц (объем реактора 38 см³, амплитуда колебаний каталитической системы при совершении МХА 10 мм, объем каталитической системы материала 20 см³)

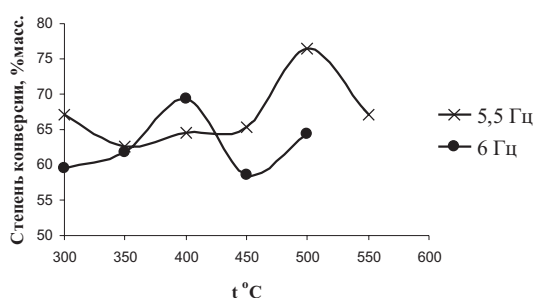


Рис. 3. Зависимость степени конверсии от температуры при частотах от 5,5 до 6 Гц (объем реактора 38 см³, амплитуда колебаний каталитической системы при совершении МХА 10 мм, объем каталитической системы материала 20 см³)

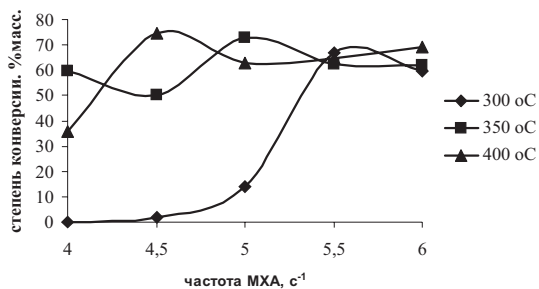


Рис. 4. Зависимость степени конверсии от частоты (объем реактора 38 см³, амплитуда колебаний каталитической системы при совершении МХА 10 мм, объем каталитической системы материала 20 см³)

но при этом сдвигается количественные значения, что показывает влияние частоты МХА на скорость реакции и степень превращения.

На рис. 4 и 5 представлена графическая зависимость степени конверсии от частоты.

Как видно из графиков, все кривые в зависимости от частоты имеют колебательный характер. Это объясняется особенностями технологии АпСВВ. С увеличением частоты изменяется температура зажигания катализатора. При температуре 300^oС степень конверсии равна нулю, однако при 4,5 Гц этот показатель составил 1,94 мас.%,

а уже при частоте 5,5 Гц данный показатель составил 67,04 мас.%.

В табл. 2 представлены значения цетанового числа дизельной фракции от условий процесса крекинга технологией АпС. Измерения производились прибором SHATOX – 150.

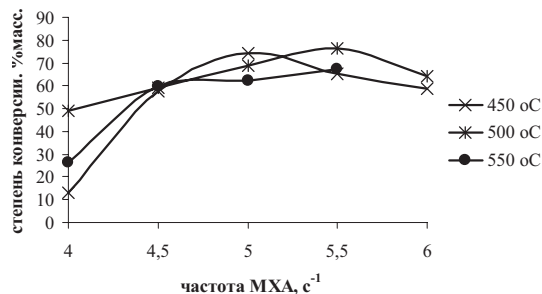


Рис. 5. Зависимость степени конверсии от частоты (объем реактора 38 см³, амплитуда колебаний каталитической системы при совершении МХА 10 мм, объем каталитической системы материала 20 см³)

Таблица 2

Показания цетанового числа дизельной фракции от условий процесса крекинга технологией АпС

F, с ⁻¹	T, °C	Выход фракции 180–350 ^o С за проход, мас.%	Цетановое число
4,5	400	73,3	53,7
5,5	300	66,2	53,2
5,5	350	61,3	65,1

Как видно, в исследованных образцах цетановое число дизельной фракции имеет достаточно высокие значения и достигает 65 пунктов. В промышленности этот показатель составляет 45–50 пунктов.

Промышленной альтернативой может стать проведение процесса каталитического крекинга по технологии АпСВВ в шариковых или бисерных вибротельницах, так как в них происходит измельчение твердого материала, его МХА, и могут образовываться наночастицы [6].

В табл. 3 представлены сравнительные данные по технико-экономическим показателям действующей и предлагаемой установке каталитического крекинга.

Выводы

Организация процесса каталитического крекинга по технологии АпСВВ на Si/Zr катализаторе, является перспективной. Ожидаемый годовой экономический эффект в 1777766857 грн. (425%) объясняется увеличением селективности на 32 мас.%, а также уменьшением габаритов реакторного узла. При этом количество катализатора снижается почти в 10⁶ раз по сравнению с промышленной организацией каталитического крекинга.

Процесс может быть рекомендован к вне-

Технико-экономические показатели действующей и предлагаемой установки

Показатели	Ед. изм.	Г-43-107М/1	AnCVB	Изменение показателей	
				абс.	%
Годовой объем переработки:					
а – в натуральном выражении	т	2100000	2100000	–	–
б – в стоимостном выражении	грн.	3474849000	3474849000		
Количество целевого продукта с учетом селективности	т	1379700	2058000	678300	49,00
Стоимость реализованного продукта	грн.	2282975793	3405352020	1122376227	49,00
Себестоимость продукции	грн.	1864629250	1209238620	655390630	35
Стоимость основного оборудования	грн.	37350815	24368030	12982785	34,76
Годовой экономический эффект	тыс. грн.	418346543	2196113400	1777766857	425

дрению как параллельно с действующими установками каталитического крекинга, так и самостоятельно на небольших НПЗ, которые не могут позволить себе полный цикл существующих процессов каталитического крекинга.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ахметов С.А.* Технология глубокой переработки нефти и газа. Учебное пособие для вузов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
2. *Технологический* регламент комбинированной установки каталитического крекинга Г-43-107М/1 Индекс регламента ТР 32359181.002:2008, г. Лисичанск. 2008 г.

3. *Гликин М.А.* Аэрозольный катализ // Теоретические основы химической технологии. – 1996. – Т.30. – № 4. – С.430-434.

4. *Глікіна І.М.* Основи технології аерозольної нанокаталітичної переробки органічних сполук у віброзрідженому шарі : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: 05.17.04. – Львів, 2005. – 24 с.

5. *Кудрявцев С.А.* Основы технологии получения бензиновой фракции и этилена аэрозольным нанокатализом: дисс...канд. техн. наук: 05.17.07. – Л., 2006. – 160 с.

6. *Аввакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 270 с.

Поступила в редакцию