

ОБЗОР СОВРЕМЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПРОЦЕССАХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Гильмутдинов А.Т.¹, Хисамова Л.З.²

¹Гильмутдинов Амир Тимирьянович - доктор наук, профессор;

²Хисамова Лилия Зульфикаровна - магистрант,
кафедра технологии нефти и газа,

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
г. Уфа

Аннотация: каталитический крекинг является одним из основных процессов получения компонентов товарных бензинов. За долгое время работы установка каталитического крекинга была модифицирована как в плане контакта сырья, так и в используемых катализаторах. В данной статье рассматриваются применяемые в настоящее время катализаторы каталитического крекинга, а также новые разработанные катализаторы и модификации катализаторов.

Ключевые слова: каталитический крекинг, цеолит, катализатор, алюмосиликат, дезактивация катализатора.

УДК 665.64.097.3

Особую роль в экономике нашей страны выполняет нефтяная промышленность, обеспечивая потребителей моторным топливом, смазочными маслами и продуктами нефтехимии [1].

Наблюдается тенденция снижения запасов и объемов добычи легких нефтей. Что влечет за собой необходимость углубления переработки нефти, а также вовлечения в переработку тяжелых нефтей природных битумов [2]. Поэтому необходимо создавать новые или модернизировать уже существующие процессы переработки нефти.

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

За долгое время своего существования процесс претерпел изменения как в способе контакта сырья и катализатора (в неподвижном слое, в движущемся слое шарикового катализатора, в псевдооживленном слое микросферического катализатора), так и применяемых катализаторов (таблетированные из природных глин, шариковые синтетические алюмосиликаты, микросферические алюмосиликаты). Данные изменения

позволили получать максимальное количество бензина и вовлекать в переработку более тяжелое сырье [3].

Выбор катализатора процесса играет важную роль, от выбранного катализатора зависит выход и качество целевых продуктов.

Среди катализаторов каталитического крекинга лидирующую позицию занимают цеолитсодержащие катализаторы, которые включают в себя:

- матрицу, состоящую из аморфного алюмосиликата;
- активный компонент, в качестве которого применяют цеолиты типа X, Y и ZSM-5;
- ряд добавок, которые повышают активность катализатора.

При каталитическом крекинге тяжелого и остаточного сырья происходит повышенное коксообразование. При высоком выходе кокса снижается выход и качество бензина. Содержащиеся в тяжелых нефтях металлы, механические примеси, соединения азота быстро дезактивируют катализатор.

Для крекинга тяжелого сырья большую роль играет совершенствование цеолитов. Разрабатываются новые ультрастабильные, сверхвысококремнеземные цеолиты, которые характеризуются относительно невысокими скоростями реакций водородного переноса, в результате чего снижается количество полициклических ароматических углеводородов, которые затем превращаются в кокс.

Авторы [4] изучали влияние высокого содержания металлов в сырье и высокой коксуемости сырья на активность катализатора.

Порфириновые соединения металлов, в особенности никеля и ванадия, при высоких температурах разлагаются на поверхности цеолита, отравляя катализатор.

Поэтому актуальна задача создания новых или модификации уже существующих катализаторов каталитического крекинга.

В своей работе [5] авторы разработали гранулированные катализаторы крекинга серии «Адамант». Катализатор состоит из цеолита RENU, имеющий уникальную микро- и мезопористую структуру и определенным образом подобранный химический состав. Катализатор термически устойчив и имеет высокую стойкость к каталитическим ядам. Использование данного катализатора позволяет снизить выход кокса и газа и повысить выход бензина. Катализатор серии «Адамант» имеет большой объем пор и хорошую для крекинга тяжелых углеводородов пористую структуру.

В работе [6] авторами приведен состав катализатора крекинга на основе мезопористых алюмосиликатов. Авторам удалось получить катализаторы с широким спектром физико-химических свойств за счет варьирования условий синтеза.

Авторами работы [7] была предложена технология изготовления микросферического катализатора «Октифайн». Катализатор устойчив к

деактивации, представляет собой ультрастабильный цеолит с уникальной микро- и мезопористой структурой и высокоизбирательной матрицей, которая содержит в своем составе наноструктурированный оксид алюминия, который снижает крекинг легких углеводородов и увеличивает избирательный крекинг тяжелых фракций. Применение катализатора приводит к повышению выхода бензиновой фракции, которое достигается благодаря уникальному строению катализатора. Катализатор состоит на 0,27 % из Na_2O , на 2,3 % из оксидов редкоземельных элементов. Удельная площадь катализатора составляет не менее $300 \text{ м}^2/\text{г}$, а насыпная плотность от 0,75 до 0,85. Технология изготовления микросферического катализатора «Октифайн» позволяет регулировать физико-химические свойства катализаторов, создавая катализаторы, которые обладают высокой селективностью по отношению к выходу различных продуктов крекинга.

Авторы [8] предлагают модифицировать цеолитный катализатор фосфором. По мнению авторов, такая модификация позволит повысить выход олефинов во фракции $\text{C}_3\text{-C}_4$.

Авторами [9] создан катализатор из бентонитового сырья. Такое сырье на 74% состоит из оксида кремния и на 26 % из оксида алюминия. Благодаря разработанному катализатору удалось повысить октановое число получаемого бензина, однако при невысоком выходе – 25-32%.

Авторы в своей работе [10] исследовали влияние наличия в составе катализатора редкоземельных элементов на свойства катализатора. Максимальная конверсия сырья в 77-78% удается достичь при содержании редкоземельных элементов в катализаторе около 0,5 % масс. При содержании в катализаторе редкоземельных элементов в 1,2% масс, катализатор обладает хорошей активностью и избирательностью по бензину и низким коксообразованием.

Модернизация катализатора описана в статье [11]. Авторы использовали добавки из смешанных магний-алюминиевые и цинк-магний-алюминиевые оксидов, модифицированные цеолиты типа Y и ZSM-5 или их смеси. Такие добавки предлагается смешивать с готовым катализатором или вводить их на стадии формирования композиции каталитической системы. Применение новых добавок позволило понизить содержание серы в бензине.

Также проводились исследования по снижению содержания в продуктах крекинга серосодержащих соединений [12]. Исследователи определили оптимальное содержание добавки $\text{La/MCM-41}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{La/HMS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в катализаторе, которое позволяет получать бензин и дизельное топливо с низким содержанием серосодержащих соединений.

В статье [13] авторы описывают новый катализатор. Каталитическая система состоит из катализатора с начальным размером частиц от 200 до 300 мкм и диспергирующего материала, который представляет собой

стеклянные шарики с диаметром от 1 до 1,2 мм. При диспергировании частичек катализатора образуются наночастицы с гиперактивной поверхностью. Новый катализатор позволил повысить избирательность процесса по светлым нефтепродуктам.

Таким образом, в связи с утяжелением перерабатываемого сырья, ухудшаются активность и селективность катализаторов каталитического крекинга, понижается стойкость катализаторов к каталитическим ядам, что приводит к снижению выхода бензина и увеличению выхода кокса. Поэтому актуальна задача по разработке новых и модификации существующих катализаторов каталитического крекинга.

Список литературы

1. *Ершов Д.С., Хафизов А.Р., Мустафин И.А., Станкевич К.Е., Ганцев А.В., Сидоров Г.М.* Современное состояние и тенденции развития процесса каталитического крекинга // *Фундаментальные исследования*, 2017. № 12. С. 282-285.
2. *Юсевич А.И., Грушова Е.И., Тимошкина М.А., Прокопчук Н.Р.* Утилизация тяжелых нефтяных остатков на нефтеперерабатывающих заводах: анализ состояния проблемы // *Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология*. Т. 1. № 4, 2008. С. 52-57.
3. *Солодова Н.Л., Терентьева Н.А.* Современное состояние и тенденции развития каталитического крекинга нефтяного сырья // *Вестник Казанского технологического университета*. Т. 15. № 1, 2012. С. 141-147.
4. *Сорокина Т.П., Булучевская Л.А.* Превращение порфиринов никеля и ванадия в условиях каталитического крекинга // *Нефтехимия*, 2010. Т. 50. № 1. С. 52-56.
5. *Бодрый А.Б., Рахматуллин Э.М.* О новых гранулированных катализаторах каталитического крекинга // *Катализ в промышленности*, 2014. № 5. С. 19-22.
6. *Лысенко С.В., Крюков И.О.* Свойства мезопористых алюмосиликатов, полученных с использованием неионогенных ПАВ // *Вестник Моск. Университета*, 2011. Т. 52. № 2. С. 139-144.
7. *Бодрый А.Б., Усманов И.Ф.* Отечественные микросферические катализаторы крекинга: разработка, производство и опыт промышленной эксплуатации // *Катализ в промышленности*, 2014. № 5. С. 14-18.
8. *Высоцкий В.В., Липин П.В.* Каталитический крекинг вакуумного газойля на модифицированных фосфором цеолитах типа ZSM 5 // *Ученые Омска – региону: Материалы II регион. науч.-техн. конф. Омск*, 2017. С. 184-189.

9. *Мадаева А.Д.* Испытание катализаторов крекинга нефтяных фракций из местного бентонитового сырья // *Аспирант*, 2015. № 1 (6). С. 33-35.
10. *Доронин В.П., Сорокина Т.П.* Разработка и внедрение цеолитсодержащих катализаторов крекинга с контролируемым содержанием редкоземельных элементов // *Катализ в промышленности*. 2014. № 5. С. 9-13.
11. *Доронин В.П., Липин П.В.* Перспективные разработки: катализаторы крекинга и добавки к ним // *Катализ в промышленности*, 2014. № 5. С. 82-87.
12. Серопонижающие добавки на основе MCM-41 и HMS в каталитическом крекинге вакуумного гайзойля / А.П. Готов, А.Г. Никифорова, Н.С. Лешаков, С.В. Лысенко, Э.А. Караханов // XX Менделеевский съезд по общей прикладной химии. Екатеринбург, 2016. С. 106.
13. *Кащеев А.С., Глинкина И.М., Кудрявцев С.А.* Изучение поведения цеолитсодержащего катализатора типа Y в условиях аэрозольного нанокатализа // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, 2013. Т. 2. № 6. С. 98-102.