

Казанский Федеральный Университет

Кафедра технологии нефти, газа и углеродных материалов

Kazan Federal University

Department of oil & gas technology and carbon materials

**Новые катализаторы и добавки для установки процесса каталитического
крекинга**

New catalysts and additives for the installation of the catalytic cracking process

Залетина Юлия Римовна, Zaletina Yuliya Rimovna ¹

Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich ²

Кемалов Алим Фейзрахманович, Kemalov Alim Feizrahmanovich ³

магистрант кафедры технологии нефти, газа и углеродных материалов¹

кандидат технических наук,

доцент кафедры технологии нефти, газа и углеродных материалов ²,

доктор технических наук, профессор, академик РАЕН ³

заведующий кафедрой технологии нефти, газа и углеродных материалов

Казань, Россия

УДК 665.5-405. Шифр научной специальности ВАК: 1.4.12. «Нефтехимия»

E-mail: zaletina.juliya@gmail.com ¹, kemalov@mail.ru², alim.kemalov@mail.ru³

Аннотация:

Процесс каталитического крекинга нефтяного сырья играет ключевую роль в нефтеперерабатывающей промышленности, обеспечивая производство более ценных и высокоэффективных нефтепродуктов. В данной статье обсуждаются последние разработки в области новых катализаторов и добавок, направленных на оптимизацию процесса крекинга и улучшение его экономической и экологической эффективности. Обзор включает в себя описание основных классов катализаторов, их структуру и механизмы действия.

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

Abstract:

The process of catalytic cracking of crude oil plays a key role in the oil refining industry, ensuring the production of more valuable and highly efficient petroleum products. This article discusses the latest developments in the field of new catalysts

and additives aimed at optimizing the cracking process and improving its economic and environmental efficiency. The review includes a description of the main classes of catalysts, their structure and mechanisms of action.

Keywords: catalytic cracking, zeolite, catalyst, aluminosilicate, catalyst deactivation.

Введение (Introduction):

Каталитический крекинг является одним из ключевых процессов в нефтеперерабатывающей промышленности, который осуществляет разложение тяжелых углеводородов на более легкие фракции при наличии катализаторов и подходящих условий температуры и давления. В последние годы был замечен растущий интерес к разработке новых катализаторов и добавок, направленных на улучшение эффективности этого процесса и снижение его влияния на окружающую среду.

Материалы и методы (Materials and methods):

Материалы: Катализаторы, используемые в исследовании, и их источники.

Методы: Методы синтеза катализаторов, методы характеристики катализаторов, методы испытания катализаторов, расчеты.

Установки каталитического крекинга действуют на 20 российских НПЗ. К 2030 планируется довести мощность установок до 35,5 млн/т в год (рис.1).



Рис. 1. Диаграмма по планам нефтяных компаний и отдельных НПЗ по строительству новых установок каталитического крекинга.

В начале хочется акцентировать внимание на уже существующих катализаторах, применяемых в процессе каткрекинга. В производстве

используется широкий спектр применяемых катализаторов, целью которых является улучшение производительности, повышение селективности продуктов, уменьшение энергозатрат и снижение негативного влияния на окружающий мир. Так в современных установках наиболее распространенными и эффективными являются цеолитсодержащие катализаторы, включающие в себя:

Катализаторы на основе кремний-алюмосодержащих материалов. Данный тип катализаторов один из наиболее распространенных и широко используемых в промышленности. В их состав входит кремнезем, алюмосиликаты или оксид алюминия, промежуточные сорбенты и металлические примеси, таких как платина или никель. Данные катализаторы выделяются высокой активностью и стабильностью, а также хорошей селективностью по отношению к целевым продуктам.

Цеолит, как активный компонент (шариковые катализаторы) – это катализаторы, включающие в себя минеральные вещества с микропористой структурой, которая обеспечивает высокую поверхность и определенные селективные свойства. Катализаторы на основе цеолитов широко используются в процессе крекинга благодаря их способности к адсорбции и десорбции молекул углеводородов.

Цеолитные-кластерные катализаторы - это современное направление в разработке катализаторов, которые объединяют в себе преимущества обычных цеолитов и металлических кластеров. Подобные катализаторы обладают высокой активностью и стабильностью.

В начале 2000 года был предложен аналогичный метод синтеза комбинированных микро-мезопористых цеолитных материалов из цеолитов, включающий десилилирование морденита. Он состоит в перекристаллизации микропористых цеолитных кристаллов в микро/мезопористый материал (рис. 2).

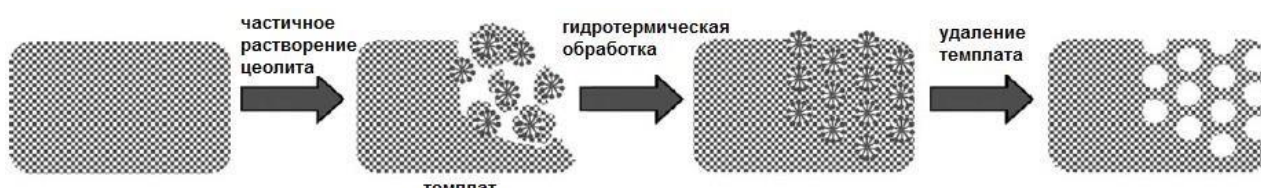


Рисунок 2 – Перекристаллизация цеолита в микро-мезопористый материал.

Катализаторы на основе переноса заряда - катализаторы, использующиеся для управления химическими реакциями путем изменения заряда на поверхности катализатора.

В настоящее время в производстве пользуются катализаторы марок «Адамант Супер» и «Адамант Экстра», основой которых является именно цеолит с мезопористой структурой, позволяющей увеличить выход светлых фракций и бензина. Результаты испытаний данного продукта представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты испытаний выбранных катализаторов «Адамант Экстра» и «Адамант Супер»

Показатель	Получившееся значение	
	«Адамант Супер»	«Адамант Экстра»
Конверсия, мас. %	50,3	42,3
Выход на сырьё, мас;		
– газ	15,8	12,2
– бензин	31,3	27,2
– лёгкий каталитический газойль	42,6	45,4
– тяжёлый каталитический газойль	7,1	12,3
– кокс	3,2	2,9
Суммарный выход светлых нефтепродуктов	73,9	72,6

Новые катализаторы и добавки:

В последнее время в разработке новых катализаторов крекинга становится все более актуальным использование мезопористых материалов, таких как мезопористые оксиды металлов или мезопористые силикаты. Одна из важных задач - создание катализаторов, которые бы объединяли преимущества мезопористых материалов и цеолитов. Получаемые материалы имеют большую поверхность и пористую структуру, что способствует более эффективному доступу реагентов к активным центрам катализатора и улучшению кинетики реакции. Для создания мезопористых систем в кристаллах цеолитов используют селективную экстракцию атомов, образующих каркас кристалла. Чаще всего цеолиты подвергают деалюминированию и десилилированию, а также используют методы, включающие разрушение каркаса с экстракцией титана или бора. Методы синтеза микро/мезопористых структур можно подразделить в зависимости от того, на основе какого материала они были приготовлены: микропористого, мезопористого или одновременным синтезом (рис. 3).

Еще одним важным направлением является разработка катализаторов с улучшенной стабильностью и долговечностью. Возникает потребность в использовании новых методов синтеза, включая наноструктурирование или введение промежуточных слоев защитных покрытий, способных предотвратить дезактивацию катализатора в условиях высоких температур и агрессивной среды. Наноструктурированные катализаторы обладают уникальными свойствами благодаря малому размеру частиц и большому числу активных центров.



Рисунок 3. – Схема синтеза цеолитных структур

В целом, последние успехи в разработке катализаторов позволяют улучшить процесс крекинга, повысить его эффективность и сократить издержки. Дальнейшие исследования в этой области способствуют созданию новых технологий, отвечающих современным требованиям в области эффективности, экологической безопасности и устойчивого развития нефтеперерабатывающей промышленности.

В научных исследованиях также активно изучается область добавок и промежуточных продуктов. Данные продукты оказывают влияние на скорость химреакции, селективность продуктов и может обеспечивать дополнительные

эффекты, такие как защита от коксообразования. Одно из направлений - использование ко-катализаторов, направленных на изменение хода реакции. Например, добавка окиси железа может улучшить селективность крекинга, уменьшая образование нежелательных побочных продуктов.

В дополнение, проводятся исследования по добавкам, способных изменять физико-химические характеристики катализаторов и повышать их стабильность и долговечность. Например, введение промежуточных слоев защитных покрытий на поверхности катализатора может защитить его от дезактивации в условиях высоких температур и агрессивной среды. Что позволит улучшить стабильность катализатора и продлить его срок службы, что в конечном итоге снижает затраты на обслуживание и замену катализаторов.

Важным направлением в исследованиях добавок является также использование наноматериалов. Наночастицы могут обладать уникальными свойствами как высокая активность и поверхностная энергия, что делает их эффективными ко-катализаторами или адсорбентами. Например, добавка наночастиц платины может увеличить активность катализатора и улучшить его селективность в процессе крекинга, а наноструктурированные углеродные материалы могут служить адсорбентами для удаления побочных продуктов реакции и предотвращения коксообразования.

Экологичность процесса

Одной из крупнейших загрязняющих установок, является установка каталитического крекинга, в которой основным источником загрязнения является регенератор катализатора.

«Для блока каталитического крекинга используют не только легкие вакуумные дистилляты, но и тяжёлые дистилляты первичной переработки нефти. Это сырьё более обогащено сернистыми и азотистыми соединениями и имеет в своём составе тяжёлые металлы в виде металлоорганических соединений.

В случае отсутствия предварительной гидроочистки тяжёлого сырья, возможно образование в процессе регенерации катализатора оксидов серы и азота, запрещенных к выбросу в атмосферу. При проведении предварительной

гидроочистки исходных дистиллятов образование оксидов серы и азота практически не наблюдается. В случае переработке неочищенных дистиллятов должна быть установлена дополнительная очистка от оксидов серы и азота. В таблице 2 приведены основные виды и объем их загрязнения.

Таблица 2 – Объемы выбросов загрязняющих веществ в атмосферу

Загрязнение	Класс вредности веществ	Объем выброса во время сгорания топлива	
		Природный газ, мкг/м ³	Топливная нефть, кг/м ³
Углеводороды	3, ПДК (50-150)	48,4	0,205
Аэрозоли	3, ПДК (1,1-2,0)	81-243	–
SO _x	3, ПДК (0,5)	9,7	32
CO	4, ПДК (5)	273	1,025
NO _x	3, ПДК (0,084)	193-209	12,018

Вывод: с целью минимизации попадания оксидов серы и азота в атмосферу, отходящий газ из регенератора пропускают через внутренний циклон для отделения пылевидного катализатора, далее в дожигатель CO, заполненный катализатором и через электрофильтр в атмосферу. Недостатком катализатора является его спекание при высоких температурах.

Результаты (Results):

Материальный баланс реакционного узла

Схема материальных потоков каталитического крекинга представлена на рисунке 4.

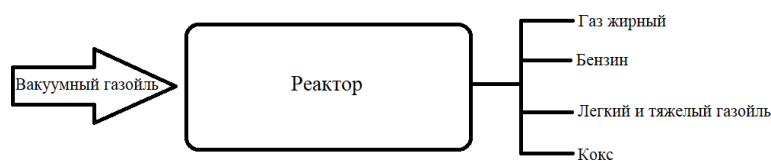


Рисунок 4 – Схема материальных потоков

«В таблице 3 приведены исходные данные для расчёта материального баланса процесса каталитического крекинга для катализатора «Адаманти Экстра» [1].

Данные были взяты на основе данных с АО «Сызранский нефтеперерабатывающий завод».

Таблица 3 - Исходные данные для расчёта базового материального баланса

Производительность конкретной установки	$G_c = 200000$ т/год
Количество рабочих дней	$b = 335 = 8040$ ч
Исходное сырьё	
Вакуумный газойль	$w_{в.г.} = 100$ %мас.
Состав продукта	
Газ жирный	$w_{ж.г.} = 10,9$ %мас.
Бензин	$w_{бен.} = 28,9$ %мас.
Газойль легкий	$w_{л.г.} = 35,5$ %мас.
Газойль тяжёлый	$w_{т.г.} = 22,1$ %мас.
Кокс	$w_{кок} = 2,6$ %мас.

«Плотность вакуумного газойля равна $0,870$ г/см³»

[13]. Перерасчёт производительности из т/год в кг/ч:

$$G_c = \frac{200000 \cdot 1000}{8765,81} = 22831 \frac{\text{кг}}{\text{час}}$$

Рассчитываем выходы всех компонентов по формулам 12 – 16:

$$G''_{ж.г.} = \frac{G_c \cdot w_{ж.г.}}{100} \quad (12)$$

где $G''_{ж.г.}$ – выход жирного газа, кг/ч;

G_c – производительность установки, кг/ч;

$w_{ж.г.}$ – процентное содержание жирного газа в продукте.

$$G''_{ж.г.} = \frac{22831 \frac{\text{кг}}{\text{час}} \cdot 10,9\%}{100} = 2488,5 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

$$G''_{бен.} = \frac{G_c \cdot w_{бен.}}{100} \quad (13)$$

где $G''_{бен.}$ – выход бензина, кг/ч;

$w_{бен.}$ – процентное содержание бензина в продукте.

$$G''_{\text{бен.}} = \frac{22831 \frac{\text{кг}}{\text{час}} \cdot 28,9\%}{100} = 6598,1 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

$$G''_{\text{л.г.}} = \frac{G_c \cdot w_{\text{л.г.}}}{100} \quad (14)$$

где $G''_{\text{л.г.}}$ – выход лёгкого газойля, кг/ч;

$w_{\text{л.г.}}$ – процентное содержание лёгкого газойля в продукте.

$$G''_{\text{л.г.}} = \frac{22831 \frac{\text{кг}}{\text{час}} \cdot 35,5\%}{100} = 8105,2 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

$$G''_{\text{т.г.}} = \frac{G_c \cdot w_{\text{т.г.}}}{100} \quad (15)$$

где $G''_{\text{т.г.}}$ – выход тяжёлого газойля, кг/ч;

$w_{\text{т.г.}}$ – процентное содержание тяжёлого газойля в продукте.

$$G''_{\text{т.г.}} = \frac{22831 \frac{\text{кг}}{\text{час}} \cdot 22,1\%}{100} = 5045,6 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

$$G''_{\text{кок}} = \frac{G_c \cdot w_{\text{кок}}}{100} \quad (16)$$

где $G''_{\text{кок}}$ – выход кокса, кг/ч;

$w_{\text{кок}}$ – процентное содержание кокса в продукте.

$$G''_{\text{кок}} = \frac{22831 \frac{\text{кг}}{\text{час}} \cdot 2,6\%}{100} = 593,6 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

В таблице 4 показан материальный баланс для исходного катализатора.

Таблица 4 - Базовый материальный баланс

Статьи прихода	% масс.	кг/ч	Статьи расхода	% масс.	кг/ч
Вакуумный газойль	100	22831	Газ жирный	10,9	2488,5
–	–	–	Бензин	28,9	6598,1
–	–	–	Газойль лёгкий	35,5	8105,2
–	–	–	Газойль тяжёлый	22,1	5045,6
–	–	–	Кокс	2,6	593,6
Итого	100	22831	Итого	100	22831

Рассчитаем конверсию вакуумного газойля исходя из того, что лёгкий газойль и тяжелый газойль – непревращённое сырьё по формуле 17:

$$\alpha_1 = \frac{N_{\text{подан.}} - N_{\text{непрерыв.}}}{N_{\text{подан.}}} \cdot x \cdot 100\% \quad (17)$$

где α_1 – конверсия вакуумного газойля;

$N_{\text{подан.}}$ – производительность установки, кг/ч;

$N_{\text{непрерыв.}}$ – суммарный выход лёгкого и тяжёлого газойля.

$$\alpha_1 = \frac{22831 - (8105,2 + 5045,6)}{22831} \cdot 100 = 42,4\%$$

Тепловой баланс

«В таблице 5 приведены исходные данные для расчёта теплового баланса» .

Таблица 5 - Исходные данные для расчёта базового теплового баланса

Содержание кокса на отработанном катализаторе	$S_K = 1,3 \%$ масс.
Содержание кокса на регенерированном катализаторе	$S_P = 0,02 \%$ масс.
Температура на входе	$t_1 = 475 \text{ }^\circ\text{C}$
Температура на выходе	$t_2 = 440 \text{ }^\circ\text{C}$
Тепловой эффект реакции	$Q_P = 220 \text{ кДж/кг}$
Теплоёмкость катализатора	$c_{\text{кат}} = 1,05 \text{ кДж/кг}$
Теплоёмкость кокса	$c_{\text{кок}} = 1,30 \text{ кДж/кг}$
Теплоёмкость вакуумного газойля	$c_{\text{в.г.}} = 3,05 \text{ кДж/кг}$
Теплоёмкость жирного газа	$c_{\text{ж.г.}} = 3,65 \text{ кДж/кг}$
Теплоёмкость бензина	$c_{\text{бен}} = 3,21 \text{ кДж/кг}$
Теплоёмкость лёгкого газойля	$c_{\text{л.г.}} = 3,05 \text{ кДж/кг}$
Теплоёмкость тяжёлого газойля	$c_{\text{т.г.}} = 2,95 \text{ кДж/кг}$

« Q_1 – тепловой поток газовой смеси на входе;

Q_2 – тепловой поток катализатора на входе;

Q_3 – тепловой поток катализатора на выходе;

Q_4 – теплота эндотермической реакции;

Q_5 – тепловой поток газовой смеси на выходе» [13].

Уравнение теплового баланса находим по формуле 18:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5 \quad (18)$$

Допустимое отложение кокса на катализаторе выражаем формулой 19:

$$X'_K = S_K - S_P \quad (19)$$

где X'_K – допустимое отложение кокса на катализаторе;

S_K – содержание кокса на отработанном катализаторе;

S_P – содержание кокса на регенерированном катализаторе.

$$X'_K = 1,3 - 0,02 = 1,28\%$$

Определим весовую кратность циркуляции катализатора формулой 20:

$$n = \frac{w_{kok}}{X'_K} \quad (20)$$

где n – весовая кратность циркуляции катализатора;

w_{kok} – процентное содержание кокса в продукте, взятое из материального баланса.

$$n = \frac{2,6\%}{1,28} = 2,02$$

Тогда количество закоксованного катализатора находим по формуле 21:

$$R_K = n \cdot G_c \quad (21)$$

где R_K – количество закоксованного катализатора.

$$R_K = 2,02 \cdot 22831 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 46147 \text{ кг/ч}$$

Количество регенерированного катализатора выражаем формулой 22:

$$R_p = R_K - G_{kok} \quad (22)$$

где R_p – количество регенерированного катализатора;

G_{kok} – выход кокса, взятый из материального баланса.

$$R_p = 46147 - 593,6 = 45554,6 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Чистый вес катализатора по формуле 23 составляет:

$$P_{\text{кат.}} = R_p \cdot \left(1 - \frac{S_p}{100}\right) \quad (23)$$

где $P_{\text{кат.}}$ – чистый вес катализатора.

$$P_{\text{кат.}} = 45554,6 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot \left(1 - \frac{0,12\%}{100}\right) = 45500 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Тепловой поток газовой смеси на входе по формуле 24 будет равен:

$$Q_1 = \frac{G \cdot c_{\text{в.г.}} \cdot t_1}{3,6} \quad (24)$$

где $c_{\text{в.г.}}$ – теплоёмкость вакуумного газойля, кДж/кг;

t_1 – температура на входе, °С.

$$Q_1 = \frac{22831 \cdot 3,05 \cdot 475}{3,6} = 9,2 \cdot 10^6 \text{ Вт},$$

где 3,6 – коэффициент перевода кДж/ч в Вт.

Тепловой поток катализатора на входе рассчитываем по формуле 25:

$$Q_2 = \frac{P_{\text{кат.}} \cdot c_{\text{кат.}} \cdot t_k}{3,6} \quad (25)$$

где $c_{\text{кат.}}$ – теплоёмкость катализатора, кДж/кг;

t_k – температура катализатора, °С.

$$Q_2 = \frac{45500 \cdot 1,05 \cdot t_k}{3,6} = 0,013 \cdot t_k \cdot 10^6 \text{ Вт}$$

Тепловой поток катализатора на выходе по формуле 26 будет равен:

$$Q_3 = \frac{P_{\text{кат.}} \cdot c_{\text{кат.}} \cdot t_2}{3,6} \quad (26)$$

где t_2 – температура на выходе, °С.

$$Q_3 = \frac{45500 \cdot 1,05 \cdot 440}{3,6} = 5,8 \cdot 10^6 \text{ Вт}$$

Теплота эндотермической реакции, учитывая конверсию исходного сырья по формуле 27 будет равна:

$$Q_4 = \frac{Q_p \cdot G_c \cdot \alpha_1}{3,6} \quad (27)$$

где Q_p – тепловой эффект реакции, кДж/кг;

α_1 – конверсия вакуумного газойля из материального баланса.

$$Q_4 = \frac{220 \cdot 22831 \cdot 0,424}{3,6} = 0,6 \cdot 10^6 \text{ Вт}$$

Тепловой поток газовой смеси на выходе рассчитываем по формуле 28:

$$Q_5 = \frac{t_2 \cdot (G_{ж.г.} \cdot c_{ж.г.} + G_{бен.} \cdot c_{бен.} + G_{л.г.} \cdot c_{л.г.} + G_{т.г.} \cdot c_{т.г.})}{3,6} \quad (28)$$

$$Q_5 = \frac{440 \cdot (2488,58 \cdot 3,65 + 6598,16 \cdot 3,21 + 8105 \cdot 3,05 + 5045,65 \cdot 2,95)}{3,6} = 8,5 \cdot 10^6 \text{ Вт.}$$

Составляем равенство прихода и расхода по формуле 29:

$$Q_2 + Q_1 = Q_3 + Q_4 + Q_5 \quad (29)$$

$$0,013 \cdot t_k + 9,2 = 14,9$$

$$t_k = \frac{14,9 - 9,2}{0,013} = 444,78^\circ\text{C}$$

$$Q_2 = 0,013 \cdot 444,78 = 5,7 \cdot 10^6 \text{ Вт.}$$

В таблице 6 представлен энергетический баланс.

Таблица 6 - Итоговая таблица энергетического баланса

Статьи прихода	Вт·10 ⁶	%	Статьи расхода	Вт·10 ⁶	%
Тепловой поток катализатора на входе	5,7	38,3	Тепловой поток катализатора на выходе	5,8	38,9
Тепловой поток газовой смеси на входе	9,2	61,7	Тепловой поток газовой смеси на выходе	8,5	57,1
–	–	–	Теплота эндотермической реакции	0,6	4,0
Итого	14,9	100	Итого	14,9	100

Заключение (Conclusion):

В исследовании проведен анализ вариантов внедрения катализаторов в процесс каткрекинга, рассмотрены существующие катализаторы, а также разрабатываемые новые. Существует огромный потенциал в области новых катализаторов, в повышении эффективности и экологической безопасности нефтеперерабатывающей промышленности, а также способствовать устойчивому развитию отрасли и снижению негативного воздействия на окружающую среду. Развитие каталитического крекинга и процесса получения катализаторов ускорит процессы внедрения новых высокотехнологичных катализаторов и вывода их на внутренний и зарубежный рынок.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ (CONFLICT OF INTEREST)

Авторы подтверждают, что представленные данные не содержат конфликта интересов.

БИБЛИОГРАФИЯ (BIBLIOGRAPHY)

1. Бодрый А.Б., Рахматуллин Э.М. О новых гранулированных катализаторах каталитического крекинга // Катализ в промышленности, 2017. № 5. С. 19-22.
2. Доронин В.П., Липин П.В. Перспективные разработки: катализаторы крекинга и добавки к ним // Катализ в промышленности, 2018. № 5. С. 82-87.
3. 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.
4. Рябов, В.Д. Химия нефти и газа: учеб. для вузов/ В.Д. Рябов. – М.: Изд. «Техника» ГУМА ГРУПП, 2018. – 288 с.
5. Солодова, Н. Л. Тенденции развития нефтепереработки в России / Н. Л. Солодова, Е. И. Черкасова // Вестник Казанского технологического университета. – 2016.– Т. 19, № 21. – С. 57–63.