

УДК 665.64.097.3

О НОВЫХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

© 2014 г. **А.Б. Бодрый**¹,
Э.М. Рахматуллин²,
Г.Ф. Гариева¹, **Р.С. Илибаев**¹

¹ 000 «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов»

² 000 «Компания «Новые технологии», г. Ишимбай

Введение

Каталитический крекинг углеводородного сырья является одним из наиболее крупнотоннажных процессов современной нефтеперерабатывающей промышленности. Его востребованность обусловлена большой эксплуатационной гибкостью процесса и возможностью глубокой переработки различных нефтяных фракций с получением дизельного топлива, высокооктанового бензина и газов, богатых пропиленом, изобутаном и бутенами.

По мере своего развития каталитический крекинг совершенствовался как в отношении способа контакта сырья и катализатора, так и в отношении применяемых катализаторов. В последние десятилетия наибольшее распространение в мире получили установки с псевдоожиженным слоем микросферического катализатора. Однако в России на сегодняшний день 50 % установок каталитического крекинга составляют установки с движущимся слоем гранулированного катализатора. В связи с этим разработка эффективных катализаторов для подобных установок по-прежнему остается одной из актуальных задач отечественной нефтепереработки.

На протяжении многих лет специалисты научного центра компании КНТ Групп занимаются разработками в области создания катализаторов нефтепереработки. Разработка каталитических систем для крекинга углеводородного сырья на установках с движущимся слоем катализатора является одним из основных направлений деятельности научного центра.

В период с 2008 по 2013 г. специалистами компании был проведен комплекс исследовательских работ по созданию гранулированных катализаторов крекинга в лабораторном, опытно-промышленном и промышленном масштабах. За это время было опробовано несколько способов их производства, а также рассмотрено множество вариантов технологического и аппаратного оформления процесса. Результатом этой деятельности

явилась разработка оригинальной технологии производства катализаторов для установок типа 43-102.

В 2013 г. на площадке Стерлитамакского завода катализаторов был завершён монтаж и осуществлён пуск комплекса по производству новых гранулированных катализаторов, которые было решено выпускать под торговой маркой «Адамант». В первом квартале 2014 г. осуществлён пуск аналогичного, но более мощного комплекса на промышленной площадке Ишимбайского специализированного химического завода катализаторов. Суммарная производительность обоих производств составляет 4 500 т катализатора в год (рис. 1).

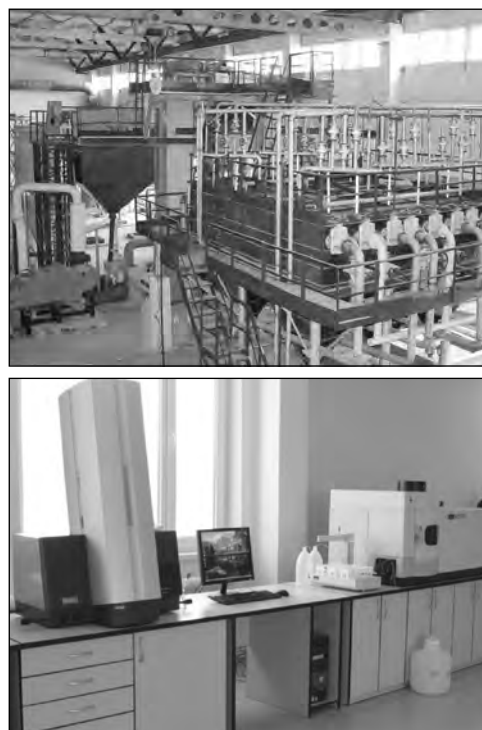


Рис. 1. Производственная площадка и научно-исследовательский центр компании КНТ Групп

Высокое качество и возможность использования выпускаемых катализаторов на установках типа 43-102 были подтверждены в ходе лабораторных испытаний катализаторов фирмы КНТ Групп с участием представителей ОАО «Сызранский НПЗ», ОАО «Куйбышевский НПЗ» и ООО «ЛУКОЙЛ-ПНОС».

На сегодняшний день ассортимент выпускаемых компанией КНТ Групп гранулированных катализаторов крекинга представлен двумя основными марками: «Адамант Супер» и «Адамант Экстра». Каждая из этих марок разрабатывалась для конкретных условий эксплуатации с учетом опыта промышленного использования аналогичных катализаторов импортного производства.

0 назначении катализаторов серии «Адамант»

«Адамант Супер». Катализатор этой марки предназначен главным образом для установок с низкой кратностью циркуляции катализатора. Он обладает высокой каталитической активностью, гидротермической стабильностью и низкой эрозионной способностью.

Основу катализатора составляет цеолит RENU, имеющий специально подобранный химический состав и уникальную микро/мезопористую структуру. Цеолит устойчив к воздействию высоких температур и каталитических ядов, имеет низкую селективность по коксу и сухому газу и высокую селективность по бензину. Катализатор обладает большим объемом пор и благоприятной для крекинга тяжелых углеводородных молекул пористой структурой. А дополнительное введение активного наноструктурированного алюминия в матрицу катализатора обеспечивает его участками первичного крекинга. Результатом является синергетическое взаимодействие между матрицей и цеолитом: активность, достигаемая при их совместном действии, больше суммы их индивидуальных активностей.

Использование катализатора «Адамант Супер» на установках типа 43-102 предполагает достижение:

- максимальных значений глубины конверсии сырья, выхода бензина и суммарного выхода светлых нефтепродуктов;
- минимального выхода тяжелых нефтяных остатков;
- минимального выхода сухого газа и кокса;
- максимальной продолжительности межремонтного пробега.

«Адамант Экстра». Этот катализатор, напротив, предназначен для установок с высокой кратностью циркуляции катализатора. Он обладает умеренной активностью и высокой прочностью.

Основу катализатора составляет цеолит RE-USY, обладающий специфическими кислотными свойствами. Низкая плотность кислотных центров в цеолите сводит к минимуму реакции переноса водорода и способствует увеличению содержания олефинов и ароматических углеводородов в жирном газе и бензине, нафтенов в легком каталитическом газойле, а также увеличению октанового и цетанового чисел бензина и легкого газойля. Цеолит равномерно диспергирован в матрице, обладающей крекирующей способностью и обеспечивающей предварительное расщепление тяжелых углеводородных молекул. Оптимизированная пористая структура катализатора благоприятствует диффузии углеводородных молекул к активным участкам крекинга, а высокая крекирующая способность матрицы в сочетании с умеренной активностью цеолита обеспечивает высокий выход легкого каталитического газойля.

Использование катализатора «Адамант Экстра» на установках типа 43-102 предполагает достижение:

- максимального выхода легкого каталитического газойля и суммарного выхода светлых нефтепродуктов;
- максимального содержания олефинов в жирном газе;
- максимально возможных октановых чисел бензина;
- минимального выхода кокса;
- максимальной продолжительности межремонтного пробега.

Основные характеристики катализаторов и особенности технологии их производства

Основные физико-химические характеристики катализаторов «Адамант Супер» и «Адамант Экстра» приведены в табл. 1.

Применяемая в КНТ Групп технология производства гранулированных катализаторов крекинга отличается большой гибкостью и возможностью варьирования физико-химических свойств получаемого продукта в достаточно широких пределах. Поэтому ее возможности не ограничиваются приведенными выше марками.

Отметим основные достоинства технологии КНТ Групп и производимых по ней катализаторов.

1. Применяемая технология позволяет получать катализаторы, в которых цеолит равномерно диспергирован по всему объему гранулы. Этим катализаторы серии «Адамант» выгодно отличаются от катализаторов импортного производства.

Известно, что в производстве катализаторов крекинга иностранные производители используют тех-

Таблица 1

Физико-химические характеристики катализаторов «Адамант Супер» и «Адамант Экстра»

Показатель	Фактическое значение	
	«Адамант Супер»	«Адамант Экстра»
Потери при прокаливании, мас. %	Не более 3	Не более 3
Химический состав, мас. %		
Na ₂ O	Не более 0,35	Не более 0,30
Re ₂ O ₃	1,5–2,5	0,5–1,5
Диаметр гранул, мм	3,0–6,0	3,0–6,0
Массовая доля целевой фракции 3,0–6,0 мм, %	Не менее 95	Не менее 95
Насыпная плотность, г/см ³	Не менее 0,80	Не менее 0,90
Удельная площадь поверхности, м ² /г	180±10	140±10
Объем пор по водопоглощению, см ³ /г	Не менее 0,30	Не менее 0,25
Индекс износоустойчивости, мас. % потерь в минуту	Не более 0,65	Не более 0,45

Таблица 2

Результаты испытаний в процессе крекинга катализаторов «Адамант Супер» и «Адамант Экстра» после их предварительной термопаровой обработки при 750 °С в течение 6 ч

Показатель	Фактическое значение	
	«Адамант Супер»	«Адамант Экстра»
Конверсия, мас. %	50,3	42,3
Выход на сырье, мас. %		
газ (H ₂ , C ₁ –C ₄)	15,8	12,2
бензин (C ₅ – 150 °С)	31,3	27,2
легкий каталитический газойль (150–360 °С)	42,6	45,4
тяжелый каталитический газойль (> 360 °С)	7,1	12,3
кокс	3,2	2,9
Суммарный выход светлых нефтепродуктов	73,9	72,6
Примечание. Условия испытаний: вместимость катализатора 50 см ³ ; удельная скорость подачи сырья 1,8 ч ⁻¹ ; температура 460 °С.		

нологию кристаллизации цеолитового компонента на поверхности предварительно сформованных гранул. Далее закристаллизованные гранулы подвергаются серии ионных обменов и термических обработок для удаления натрия и внесения элементов редкоземельной группы. Поскольку размеры гранул достаточно велики (их диаметр составляет около 3,8 мм), диффузия кристаллизационного и ионообменного растворов внутрь гранул протекает не всегда одинаково эффективно. Поэтому концентрация цеолитового компонента и редкоземельных элементов на поверхности таких гранул оказывается выше, чем внутри. В процессе эксплуатации

на промышленных установках с движущимся слоем происходит истирание катализатора и удаление его наружных слоев. Вместе с наружными слоями удаляется и наиболее активный цеолитовый компонент, в результате такой катализатор дезактивируется быстрее, чем катализатор, в котором активный компонент равномерно распределен по всему объему.

Принципиальным отличием технологии КНТ Групп является то, что цеолит сначала кристаллизуется и подвергается ионообменным обработкам и только потом вносится в состав матрицы (рис. 2). Поэтому содержание редкоземельных элементов в катализаторе «Адамант» остается одинаковым как до, так и после истирания.

Другой особенностью катализаторов серии «Адамант» является низкое остаточное содержание натрия (в 2–3 раза ниже, чем в импортных аналогах). Это объясняется тем, что в процессе ионного обмена оксид натрия из порошкообразного цеолита с размером частиц от 2 до 10 мкм удаляется

легче, чем из гранул размером 3–5 мм.

Технология КНТ Групп дает относительную свободу в конструировании композиционного состава катализатора. Тогда как у зарубежных производителей гранулы состоят преимущественно из каолина, а содержание цеолита в катализаторе регулируется продолжительностью кристаллизации, в технологии КНТ Групп состав матрицы более разнообразен, а содержание цеолита может легко меняться на стадии формовки.

2. Катализаторы серии «Адамант» обладают более высокой гидротермической стабильностью. При многократных термопаровых обработках они лучше сохра-

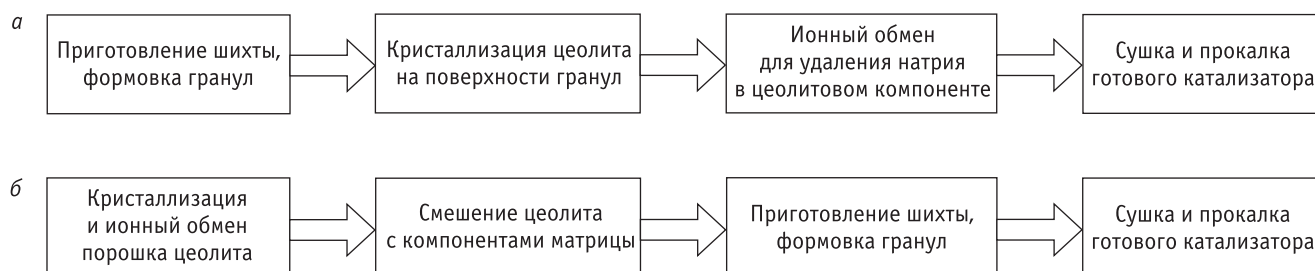


Рис. 2. Технология приготовления гранулированных катализаторов крекинга зарубежных производителей (а) и компании КНТ Групп (б)

няют удельную площадь поверхности и каталитическую активность. Так, удельная площадь поверхности катализатора «Адамант», приведенного в равновесное состояние, на 10—15 % больше, чем у известных аналогов, термообработанных в таких же условиях.

В процессе крекинга катализаторы КНТ Групп демонстрируют высокий суммарный выход светлых нефтепродуктов и низкий выход тяжелого каталитического газойля (табл. 2).

Следует отметить, что при производстве катализаторов любого типа в компании КНТ Групп реализуется принцип ориентации на требования потребителя. Каждая произведенная партия подвергается тщатель-

ному всестороннему анализу. При необходимости рецептура катализатора может быть скорректирована таким образом, чтобы он максимально соответствовал предстоящим условиям эксплуатации и обеспечивал необходимую структуру выходов.

3. Уникальная технология формовки, применяемая в КНТ Групп, позволяет получать гранулы одинаковой формы и размеров (рис. 3). Благодаря высоким прочностным характеристикам, в приготовленных партиях практически отсутствует мелочь.

Насыпная плотность и объем пор катализаторов «Адамант Супер» и «Адамант Экстра» близки к соответствующим характеристикам импортных катализаторов. Благодаря этому замена импортного катализатора отечественным аналогом на установках 43-102 может производиться без проведения дополнительных реконструкций.

Заключение

Таким образом, катализаторы серии «Адамант» не уступают известным импортным аналогам, а по ряду параметров даже превосходят их.

На сегодняшний день гранулированные катализаторы крекинга КНТ Групп выпускаются в промышленных масштабах и поставляются на ряд нефтеперерабатывающих заводов.



Рис. 3. Гранулированный катализатор крекинга серии «Адамант»