

ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ОЦЕНКИ КОММЕРЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

••••

EFFECTIVE METHOD FOR EVALUATING COMMERCIAL CATALYTIC CRACKING CATALYSTS IN THE LABORATORY

Фасхутдинов Рашид Рифович

научный руководитель, доцент, Уфимский государственный нефтяной технический университет rash040776@mail.ru

Зайнуллин Равиль Забитович

ассистент, доцент, Уфимский государственный нефтяной технический университет Zaynullin Ravil@outlook.com

Ромеро Альберто Элехарде

магистрант химическая технология топлива и газа, Уфимский государственный нефтяной технический университет albertomichel87@gmail.com

Ахметова Камилла Ринатовна

магистрант: проектирование производства переработки нефти и газа, Уфимский государственный нефтяной технический университет AKHMETOVAKR@bashneft.ru

Аннотация. В статье описывается методология, применяемая к исследованиям оценки катализаторов крекинга, на основе использования реактора с фиксированным слоем для метода тестирования Микроактивности (МАК). Авторы раскрывают пять основных этапов метода оценки катализаторов: проведение паростабилизации катализаторов; определение активности микросферических катализаторов; определение фракционного состава полученных продуктов; определение качества целевых продуктов; обработка и анализ результатов с получением материального баланса.

Так как свежий катализатор очень активен, необходима его искусственная дезактивация. Для того чтобы смоделировать поведение катализатора, работающего на реально действующей установке, особое внимание уделяется паровой стабилизации катализатора. Кроме того, в статье описывается серия испытаний на микроактивность с целью количественной оценки воздействия на конверсию. На основе проведенных опытов авторами предлагается методика определения фракционного состава продуктов реакции с помощью газохроматографического анализа, которая позволяет выделить бензин из смеси продуктов с одновременным определением его октанового числа.

Ключевые слова: каталитический крекинг, микроактивность (МАК), катализатор.

Faskhutdinov Rashid Rifovich

Scientific adviser, Associate Professor, Ufa State Petroleum Technological University rash040776@mail.ru

Zaynullin Ravil Zabitovich

Assistant, Associate Professor, Ufa State Petroleum Technological University Zaynullin Ravil@outlook.com

Alberto Romero Elejarde

Student: chemical technology of fuel and gas, Ufa State Petroleum Technological University albertomichel87@gmail.com

Akhmetova Kamilla Rinatovna

Student: design of oil and gas processing industries,

Ufa State Petroleum Technological University AKHMETOVAKR@bashneft.ru

Annotation. The article describes the methodology applied to studies evaluating cracking catalysts based on the use of a fixed-layer reactor for the Microactivity Testing Method (MAT). The authors reveal the five main stages of the method for evaluating catalysts: conducting steam stabilization of catalysts; determining the activity of microspheric catalysts; determining the fractional composition of the obtained products; determining the quality of the target products; processing and analyzing the results to obtain a material balance.

Since the fresh catalyst is very active, artificial deactivation is necessary. In order to simulate the behavior of a catalyst running on a real-world plant, special attention is paid to the steam stabilization of the catalyst. In addition, the article describes a series of microactivity tests to quantify the impact on conversion. Based on the experiments conducted, the authors propose a method for determining the fractional composition of reaction products using gas chromatographic analysis, which allows to separate gasoline from a mixture of products with simultaneous determination of its octane number.

Keywords: catalytic cracking, microactivity, catalyst.

роцесс каталитического крекинга является одним из наиболее распространенных крупнотоннажных процессов углубленной переработки нефти и в значительной мере определяет

технико-экономические показатели современных и перспективных нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) топливного профиля [1]. Установка каталитического крекинга имеет первостепенное значение в схемах переработки, ориентированных на производство бензина. Их оптимизация зависит от ряда переменных, которые могут быть классифицированы в рамках трех основных групп: условия эксплуатации, качество нагрузки и катализатор.

В настоящее время существует множество способов оценки активности катализаторов в лабораторных условиях. Так, во многих странах разработаны свои стандартные методики, по которым на специальных установках с использованием катализаторов в определенных условиях крекируется сырье стандартного состава. Подобные методики имеются и у большинства фирм, занимающихся проблемами крекинга [2, 4, 22]. Наиболее распространенные установки для испытаний катализаторов крекинга существуют у компании Advanced Cracking Evaluation Technology (ACE Technology) – псевдоожиженный слой катализатора, а также компании Grace Davison, Davison Circulating Riser (DCR) – циркулирующий слой катализатора [10].

Одним из эффективных подходов для оценки характеристик катализаторов каталитического крекинга (КК) является тестирование микроактивности. Было проведено исследование материального баланса, смоделированы режимы технологических установок в лабораторных условиях и проведены исследования микроактивности катализатора [14, 18, 19, 21].

Определение активности – один из важнейших этапов оценки работы любого катализатора. В лабораторных условиях для исследования структурных изменений и каталитических свойств катализатора после его регенерации проводят процесс паростабилизации, чтобы максимально приблизить свойства свежего катализатора к свойствам катализатора, работающего на действующей установке, и определить, как он будет себя проявлять в реальном производственном процессе. На эти отличия в большей степени влияют технологические параметры процесса, химический состав катализатора, продолжительность времени нахождения в рабочем цикле и воздействие водяного пара.

Методология, разработанная для оценки катализаторов, включает пять основных этапов: проведение паростабилизации катализаторов; определение активности микросферических катализаторов; определение фракционного состава полученных продуктов; определение качества целевых продуктов (бензин и жирный газ); обработка и анализ результатов с получением материального баланса.

1. Проведение паростабилизации катализаторов

Свежий катализатор подвергается непрерывной дезактивации в установке КК. В результате активность свежего катализатора КК не является репрезентативной для активности как циркулирующего, так и равновесного катализатора в КК. Свежий катализатор дает высокую конверсию, а также более высокие коксовые и газовые выходы по сравнению с уравновешенным катализатором. Площадь поверхности уравновешенного катализатора обычно составляет около 50–60 % от свежего катализатора, а активность равновесного катализатора обычно на десять единиц ниже по сравнению со свежим катализатором [16].

Перед определением активности свежий катализатор подвергается искусственной дезактивации. Разные компании осуществляют дезактивацию при различных температурах: 760, 775, 800 °C. В компании КНТ Групп (российский производитель катализаторов для нефтегазовой промышленности) дезактивация осуществляется при максимально возможной температуре 815 °C в специальной печи в атмосфере водяного пара [12]. Таким образом, моделируются условия, при которых катализатор действует на реальной установке каталитического крекинга. Однако в промышленных регенераторах, как правило, температура не превышает 760 °C. Испытание проводится в соответствии со стандартными условиями, установленными в American Society for Testing and Materials (ASTM) Designation(D) 4463 [8]. Данное руководство описывает дезактивацию свежего катализатора каталитического крекинга с помощью гидротермической обработки.

Башкирское специальное конструкторское бюро (БСКБ) «Нефтехимавтоматика» для контроля качества катализаторов рекомендует использовать их лабораторную установку по технологии Литенл — установка паростабилизации катализаторов (УСПК-10) в атмосфере водяного пара (ASTM 4463). Общий вид установки представлен на рисунке 1.

1.1. Подготовка реактора с катализатором

Установка пыжа в реактор представлена на рисунке 2 (реактор показан в разрезе). Для подготовки реактора с катализатором необходимо выполнить следующие действия:

- 1) продуть трубки реактора сжатым воздухом и установить реактор на держатель:
- 2) поместить в каждую трубку приспособления для извлечения пыжей; установить пыжи при помощи трамбовки из комплекта поставки;
- 3) верхняя метка на трамбовке соответствует высоте пыжа 20 мм относительно сетки трубки реактора:
- 4) пыж должен заполнять всё сечение трубки во избежание просыпания катализатора внутрь кассеты, но не должен быть уложен очень плотно, чтобы не создавать чрезмерное сопротивление потоку азота и пара.

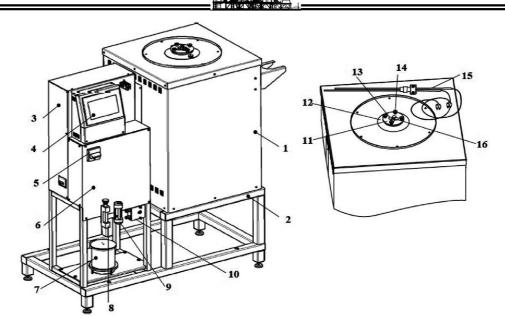


Рисунок 1 – Общий вид установки УСПК-10: 1 – блок нагрева (термостат); 2 – основание; 3 – блок управления; 4 – сенсорный дисплей; 5 – тумблер «Сеть»; 6 – блок регулирования расхода; 7 – стакан с дистиллированной водой; 8 – регулятор расхода (ротаметр); 9 – трубка выравнивания и контроля подачи воды; 10 – межсоединения для потока воды; 11 – реактор; 12 – кассета реактора; 13 – отверстия для загрузки катализатора (4 штуки); 14 – фиксирующие гайки (4 штуки); 15 – датчики температуры; 16 – отверстие для датчиков температуры

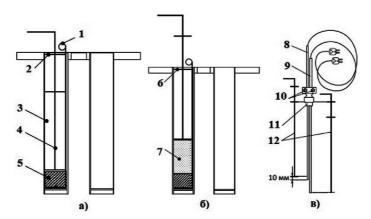


Рисунок 2 – Подготовка реактора с катализатором: 1 – приспособление для извлечения пыжа; 2 – верхняя метка на трамбовке; 3 – реактор; 4 – трамбовка; 5 – пыж; 6 – нижняя метка на трамбовке; 7 – катализатор; 8 – верхний датчик; 9 – нижний датчик; 10 – фиксирующие винты; 11 – держатель; 12 – трамбовка; а) установка пыжа в реактор; б) засыпка катализатора в реактор; в) регулирование датчиков температуры реактора

1.2. Проведение испытаний на паростабилизацию катализаторов

После завершения подготовки реактора с катализаторами начинается испытание на паростабилизацию в соответствии со следующим рабочим режимом:

- на первом этапе нагревается печь и открывается азотный клапан; потребление азота контролируется путем поддержания его давления в интервале между 1–2 бар и уровня его расхода в ротаметре между 40–45 %;
- температура реактора стабилизируется в двух точках каждой зоны до достижения показателя 600 °C, разница между точками верхней и нижней зоны реактора должна быть до \pm 2 °C. Это интервал времени прогрева, заданного параметром «Удаление летучих примесей»;
- печь нагревается с помощью потока азота до заданной температуры 760 °C, в этот интервал времени, когда температура достигает ± 20 °C ниже заданной температуры, начинается действие параметра «Термостабилизация температуры реактора» для более точного выхода температуры реактора на заданный уровень;
- после стабилизации реактора закрывается клапан «азот», открывается клапан «вода», температура нагревателей печи изменяется в соответствии со значениями температуры для воды, начинается отсчёт времени «Паростабилизации катализатора»;

- по истечении времени паростабилизации начинается стадия охлаждения реактора до стижения температуры 300 °C. Нагреватели печи выключаются, клапан «вода» закрывается, открывается клапан «азот»;
- как только температура реактора опустится ниже 300 °C, начинается отсчёт интервала времени, заданного параметром «Завершающая продувка»;
- по истечении времени ожидания азотный клапан закрывается, испытание завершается реактор может быть извлечён и установлен на подставку для более быстрого охлаждения.

Стабилизация катализатора в среде водяного пара проводится при следующих условиях (таблица 1):

Таблица 1 – Эксплуатационные характеристики

Показатель	Единица измерения	Значение
Объем загрузки реактора	CM ³	50
Температура печи	۰C	760
Расход азота при охлаждении и удалении летучих веществ	CM ³ /C	3,0
Расход пара в трубках реактора	CM ³ /C	3,5
Продолжительность стабилизации	Ч	5

Расход пара зависит от расхода воды, подаваемой в реактор, и температуры реактора. Расход воды регулируется поворотом ручки и контролируется по каплям. Для определения требуемого интервала падения капель необходимо воспользоваться формулой:

$$t = \frac{k \cdot (273 + T)}{58 \cdot s},\tag{1}$$

где t – интервал падения капель, c; k – поправочный коэффициент, (k = 1,0587); T – температура реактора, ${}^{\circ}C$; s – расход пара, cm^3/c .

Для более точного измерения интервала каплепадения учитывается необходимое время падения 10 капель:

- 1) в момент отрыва капли запустить секундомер, начать счёт со следующей капли;
- 2) в момент отрыва последней капли остановить секундомер, эту каплю также считать;
- 3) интервал каплепадения вычисляется по формуле:

$$t_k = \frac{t'}{p'}, \tag{2}$$

где t_{κ} – интервал каплепадения, c; t' – измеренное время, c; n' – количество капель.

Расчёт скорости пара и калибровка подачи воды необходимы для того, чтобы в течение всего процесса (5 часов) стабилизация водяным паром была равномерной. После 5 часов клапан подачи воды закрывается и далее начинается продувка реактора азотом продолжительностью 3 часа. Схема лабораторной установки приведена на рисунке 3.

Далее необходимо отрегулировать подачу воды, чтобы время истечения одной капли было приблизительно равно 5,0–5,5 секундам. Помимо этого, температура на нижней и верхней частях реактора не должна отличаться более чем на 2 °C. Также необходимо отметить, что вышеописанные показатели нужно измерять в промежутках времени в 15 минут. Если линейная скорость пара попадает в указанный интервал (3,2–3,7 см/с), показатели можно снимать раз в 30–60 минут.

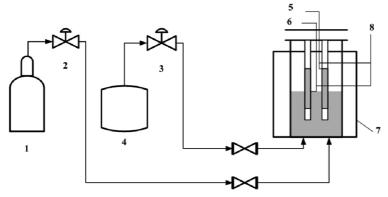


Рисунок 3 – Технологическая схема лабораторной установки паростабилизации катализатора: 1 – блок подачи азота; 2 – клапан подачи азота; 3 – клапан подачи воды; 4 – бак с дистиллированной водой; 5, 6 – термопары; 7 – печь; 8 – текущая температура в реакторе



2. Определение микроактивности катализаторов (МАК)

После испытаний по дезактивации катализатора, описанных в предыдущем разделе, проводится серия испытаний на микроактивность с целью количественной оценки воздействия паровой стабилизации на конверсию. Наиболее удобной методикой оценки свойств катализаторов крекинга в лабораторных условиях считается метод определения микроактивности на установке МАК по американскому стандарту ASTM D3907 [7].

Для проведения оценок катализаторов БСКБ «Нефтехимавтоматика» рекомендует использовать их лабораторное устройство по технологии Линтел для определения микроактивности катализаторов (МАК-10). Установка позволяет выполнять испытание катализаторов как по стандартной методике ASTM D 3907, так и в исследовательском режиме.

2.1. Подготовка реактора с катализатором

Необходимо установить в реактор подставку пыжа, затем пыж из кварцевой или боросиликатной стекловаты высотой около 20 мм. Для установки пыжа воспользоваться трамбовкой из комплекта поставки. Засыпать в реактор катализатор в количестве $4,0\pm0,05$ г.

Во избежание налипания катализатора на стенки реактора рекомендуется засыпать его через длинную соломинку, вставленную до уровня пыжа. Слегка встряхнуть реактор постукиванием для равномерной укладки катализатора (не уплотнять). Установить над слоем катализатора пыж высотой около 6 мм. Пыжи не должны быть чрезмерно плотными во избежание закупоривания паров газойля в реакторе.

Поместить вставку с надетым уплотнительным кольцом в реактор. Расстояние от выхода капилляра до верха укладки катализатора должно составлять от 10 до 50 мм (рис. 4).

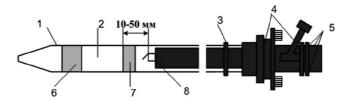


Рисунок 4 – Реактор в сборе: 1 – подставка пыжа; 2 – катализатор; 3 – изолирующее кольцо; 4 – уплотнительные кольца; 5 – фиксирующие винты; 6 – нижний пыж 20 мм; 7 – верхний пыж 6 мм; 8 – выход капилляра

Помимо этого, необходимо нагреть сырье каталитического крекинга. В эксперименте в качестве сырья используется стандартный газойль. Данное сырье при температуре $< 30~^{\circ}$ С очень вязкое, поэтому загрузка шприца и удаление пузырьков воздуха могут быть облегчены путем предварительного нагрева газойля до $40 \pm 5~^{\circ}$ С. Шприцом набирается 1,33 грамма сырья и подсоединяется в дозатор. Необходимо проконтролировать, чтобы носик шприца плотно входил в распределитель, обеспечивая подачу азота во время продувки реактора или газойля при дозировании (рис. 5).

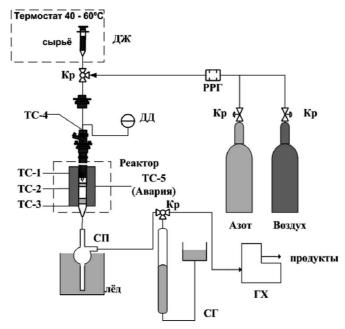


Рисунок 5 – Технологическая схема лабораторной установки каталитического крекинга: Кр – краны трехходовые, двухпозицонные; ТС-1 до ТС-5 – термопары; ДЖ – дозатор жидкости; РРГ – регулятор расхода газа; ДД – датчик давления; СП – основной сборник жидкого продукта; СГ – сборник газа; ГХ – газовый хроматограф

Приёмник помещают в стакан, наполненный на четверть холодной водой, затем подсоединяют к трубке и к выходу реактора. Он предназначен для сбора продукта каталитического крекинга.

Первым этапом является проверка системы на герметичность при помощи азота. После успешной проверки запускается предварительная продувка в течение 30 минут. За 15 минут до завершения продувки в стакан с приемником добавляют лед. После продувки шприцом происходит дозирование 1,33 г сырья в течение 75 секунд через слой катализатора при 482 °C, тем самым начинается процесс каталитического крекинга. В настоящее время задача заключается в уменьшении времени контакта катализатора с сырьем [20]. Можно привести несколько альтернативных вариантов для изменения соотношения катализатор/сырье: поддержание постоянного потока сырья и времени работы путем изменения количества используемого катализатора, поддержание постоянных времени работы и количества катализатора путем изменения расхода сырья [15]. По завершению эксперимента приемник и ваты взвешиваются, а также рассчитываются объемы газов и азота на продувку.

Полученный продукт из приемника переливают в ампулу, далее он будет анализироваться на хроматографе, а из реактора высыпают отработанный катализатор.

Мерой активности служит конверсия К (% масс.) – выход жидких продуктов с температурами выкипания до 216 °C. Она рассчитывается по следующей формуле:

$$K = \frac{F - \frac{R \cdot L}{100} - H}{F},$$
 (3)

где F – масса пробы газойля (1,33 г), г; R – массовый процент продукта, кипящего при температуре свыше 216 °C в приёмнике; L – масса жидкого продукта в приёмнике, г; H – масса неконвертированного материала, г.

Следует соблюдать осторожность при интерпретации результатов выше 80 % масс конверсии. В данном случае мы имеем дело с перекрекингом. Он приводит к образованию избыточных количеств газа и кокса. Необходимо иметь в виду, что выход жидких продуктов на рассматриваемой установке со стационарным слоем несколько ниже, чем на пилотной или промышленной установке с псевдоожиженным слоем, а выход кокса несколько выше (для одного и того же катализатора).

Тем не менее, ценность данного метода заключается в том, что он позволяет в лабораторных условиях эффективно проводить сравнение нескольких катализаторов крекинга по выходу бензина, поскольку закономерности, наблюдаемые на лабораторной установке, аналогичны закономерностям, наблюдаемым на промышленных установках. Это дает возможность при разработке и исследовании новых катализаторов достаточно надежно прогнозировать выходы бензина на промышленной установке.

3. Определение фракционного состава

Имитированная дистилляция — это техника газохроматографического анализа, используемая для симуляции результатов разгонки нефти и других многокомпонентных углеводородных смесей в ректификационной колонне.

Метод имитированной дистилляции по ASTM D2887 [6] распространяется на нефтяные фракции с температурой кипения до 545°C и устанавливает способ построения кривой разгонки нефтяных фракций на основании газохроматографического анализа.

При проведении анализа пробу нефтепродукта с температурой кипения до 545 °C анализируют на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором в режиме программирования температуры термостата колонок. Используют газохроматографическую колонку, обеспечивающую разделение углеводородов в соответствии с их температурами кипения. Для установления зависимости между значениями времени удержания и температурами кипения углеводородов на этой же колонке хроматографируют смесь углеводородов известного состава, охватывающую диапазон температур кипения компонентов пробы. Полученную зависимость используют для определения фракционного состава пробы с помощью метода внутренней нормализации.

Идентификация продуктов реакции осуществляется с помощью анализа газовой хроматографии, при этом сравнивается время удержания соединений с существующими значениями [17]. Для дальнейшего расширения спектра известных и конкретных соединений различного назначения (соединений с температурой кипения более 217 °C) используется газовый хроматограф, связанный с масс-спектром.

Так, некоторые авторы определяют в качестве продуктов реакции все соединения с температурой кипения менее 216 $^{\circ}$ C, соответствующие n-C₁₂ [13]; в то время как другие определяют в качестве продуктов реакции все соединения с температурой кипения ниже 344 $^{\circ}$ C, соответствующие n-C₂₀ [11].

Состав газообразных продуктов крекинга, а также содержание продувочного газа N_2 и состав жидких продуктов нужно анализировать хроматографически с помощью устройства типа «Хромос ГХ-1000». В качестве примера приведена одна из хроматограмм, полученная при конверсии вакуумного газойля (рис. 6).



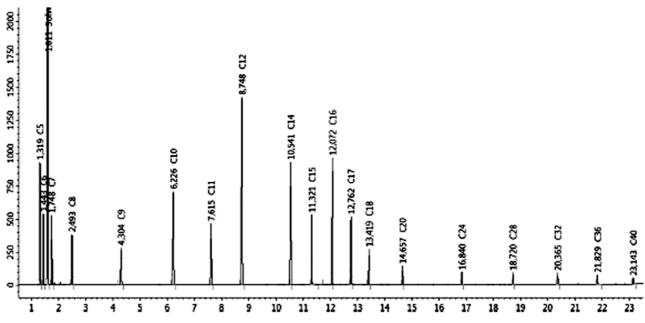


Рисунок 6 – Хроматограмма смеси углеводородов C₅-C₄₀

4. Оценка октанового числа путем хроматографического анализа

С помощью второй хроматографической колонки можно определить качество бензина и его октановое число. По определению, октановое число смеси н-гептана и изооктана определяется соотношением:

$$RON = x_{nC_7}RON_{nC_7} + x_{iC_B}RON_{iC_B},$$
 (4)

где x_{nC_7} и x_{iC_B} – объемные доли н-гептана и изооктана, соответственно, в то время как коэффициенты; RON_{nC_7} и RON_{iC_B} являются октановыми числами каждого из них, определенными как 0 и 100 соответственно.

Это уравнение позволяет предсказать значение октанового числа углеводородной смеси, исходя из ее состава. Обобщенная форма такого уравнения для смеси n компонентов выглядит следующим образом:

$$RON = \sum_{i=1}^{n} x_i RON_i, \qquad (5)$$

где x_i – объемные доли соединения i; RON_i – октановое число данного соединения, которое было принято Андерсоном (1972 г.) в его методе с n, равным 31 [5].

Метод Андерсона состоит в разделении бензина на 31 группу соединений и в присвоении каждому значению октанового числа смешения (ОЧС). Группы выбираются таким образом, чтобы каждая покрывала небольшой диапазон температур кипения и содержала химически похожие соединения. Фактически, некоторые из этих групп интегрированы с одним компонентом. Затем, в соответствии с массовым процентом, найденные для каждой группы, RON оценивается взвешенной суммой:

$$RON = \sum_{i=1}^{31} w_i RON_i, \qquad (6)$$

где w — массовая доля группы i, полученная из хроматографического анализа, при разделении бензина (C_5 — 220 °C); RON $_i$ — октановое число исследовательским методом группы i, определенное в методе для каждой группы.

Таким образом, нефтяная промышленность имеет надежный аналитический инструмент для расчета октанового числа при производстве топлива в виде простого хроматографического метода.

Данная стандартная методика позволяет получить небольшое количество жидких и газообразных продуктов крекинга. Чтобы набрать необходимое количество бензина для определения его октанового числа по стандартной методике на установке УИТ-85М в количестве 1 литра (ГОСТ 8226-2015) [3], необходимо провести сотни экспериментов в одном и том же технологическом режиме, что потребует больших затрат времени и труда.

5. Обработка полученных результатов

ASTM стандартизирует метод определения активности катализаторов каталитического крекинга в соответствии со своими стандартами ASTM D 3907 и ASTM D 5154 [9], в которых описывается техника определения селективности продуктов. Этот метод испытаний охватывает определение активности и селективности равновесных катализаторов и дезактивированных катализаторов в лабораторных условиях. Активность оценивается на основе массовой процентной конверсии газойля в установке микроактивности. Селективность оценивают на основе массовых процентных выходов продуктов, образующихся в результате каталитического крекинга газойля.

В дополнение к полученным продуктам, таким, как сухой газ, сжиженный газ, бензин, легкий и тяжелый газойли, в реакциях КК образуется кокс, становясь основной причиной дезактивации катализаторов. Он играет важную роль в установке, поскольку его сгорание генерирует энергию, которая затем транспортируется и доставляется в лифт-реактор для поддержания температуры. Для определения количества кокса в отработанном катализаторе проводится выжиг навески катализатора в кварцевой трубке при температуре 700 °С в течение одного часа.

После доработки представленной методики возможно сопоставить данные работы установки (МАК) с режимом работы действующей промышленной установки, что в последующем позволит подбирать оптимальный технологический режим. Эффективную оценку микроактивности катализаторов можно резюмировать в виде схемы (рис. 7).

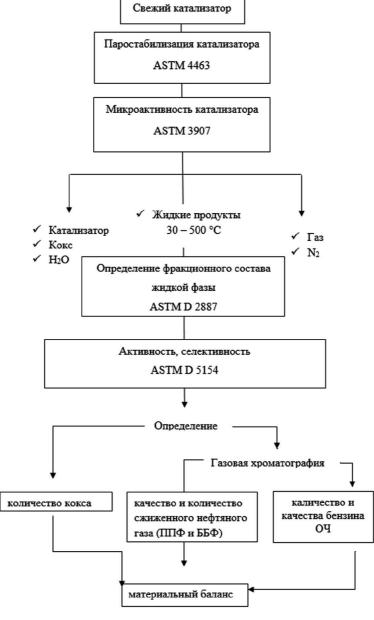


Рисунок 7 – Схема оценки катализаторов

Традиционный метод анализа микроактивности позволяет определить активность катализатора и провести исследования его селективности, а также определить фракционный состав жидкой фазы полученных продуктов. С помощью этой новой предлагаемой методологии оценки катализаторов каталитического крекинга мы можем получить больше информации, представляющей интерес для установки. В дополнение к данным активности и селективности катализаторов с помощью этой методологии можно учесть еще и следующие показатели:

- 1) качество и количество сжиженного нефтяного газа (ППФ и ББФ);
- 2) количество произведенного кокса;
- 3) количество бензина и его качество с помощью метода газовой хроматографии для определения октанового числа;
 - 4) материальный баланс.

Литература:

- 1. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа / С.А. Ахметов. СПб. : Недра, 2013. 544 с.
- 2. Гончаров С.В., Самохвалов А.И., Лапкин С.А. Проблема выбора микросферического катализатора крекинга // Российский хим. Журнал (Журнал Российского общества им. Д.И. Менделеева). 1997. Т. 41. № 1. С. 51–77.
 - 3. ГОСТ 8226-2015. Топливо для двигателей. Исследовательский метод определения октанового числа, 2015.
- 4. Методы оценки активности катализаторов крекинга / Э.А. Караханов [и др.] // Вестник МГУ, Сер.2. Химия. 1987. Т. 28. № 2. С. 167–171.
 - 5. Anderson P.C., Sharkey J.M., Walsh R.P. // Journal of the Institute of Petroleum. 1972. № 58(560). P. 83.
- 6. ASTM D 2887. Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography, 2005.
- 7. ASTM D3907. Standard Test Method for Testing Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test, 2003.
- 8. ASTM D4463. Standard Guide for Metals Free Steam Deactivation of Fresh Fluid Cracking Catalysts. ASTM International, 2006.
- 9. ASTM D 5154. Standard Test Method for Determining Activity and Selectivity of Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test1.
- 10. Bryden K., Weatherbee G., Habib E.T. Jr. Flexible Pilot Plant Technology for Evaluation of Unconventional Feedstocks and Processes // Grace Catalysts Technologies Catalagram. 2013. № 113. P. 1–21.
 - 11. Dupain X., Krul R.A., Makkee M., Moulijn J.A. // Catal. Today 106. 2005. P. 288.
- 12. KNT-group production of sorbents and catalysts / Катализаторы крекинга микросферические; Научно-исследовательскийцентр. URL: https://www.kntgroup.ru/ru/about/scientific-research-center
- 13. Vieira R.C., Pinto J.C., Biscaia E.C.Jr., Baptista C.M.L.A., Cerqueira H.S. // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. № 43. P. 6027.
 - 14. Mauleon J.L., Courcelle J.C. FCC heat balance critical for heavy fuels // OGJ 21. 1985. P. 64-70.
 - 15. Mota C.J.A., Rawet R. // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. № 34. P. 4326.
- 16. Ravichander N., Chiranjeevi T., Ğokak D.T., Voolapalli R.K., Choudary N.V. FCC catalyst and additive evaluation A case study // Catalysis Today. 2009. № 141. P. 115–119.
 - 17. Rawet R., Cerqueira H.S., Pinto J.C. // Appl. Catal. A: Gral. 207. 2001. P. 199.
- 18. Sapre A.V., Leib T.M. Translation of laboratory fluid cracking catalyst characterization tests to riser reactors // ACS Symp. Series FCC2. 1991. P. 144–161.
- 19. Young G.W. Realistic assessment of FCC catalyst performance in the laboratory // Stud. Surf. Sci. Catal. 76. 1993. P. 257–292.
 - 20. Young K., Imhof P., Baas M. // Petroleum Chemistry Division Preprints47. 2002. P. 281.
- 21. Corma A., Martinez A., Martinez-Triguero L.J. Limitations of the microactivity test for comparing new potential cracking.
- 22 Wallenstein D., Seese M., Zhao X. A novel selectivity test for the evaluation of FCC catalysts // Applied Catalysis A: General. 2002. V. 231. № 1–2. P. 227–242.

References:

- 1. Akhmetov S.A. Technology for the deep processing of oil and gas. SPb. : Nedra, 2013. 544 p.
- 2. Goncharov S.V., Samokhvalov A.I., Lapkin S.A. The problem of the choice of a microspherical cracking catalyst // Russian chem. Journal (Journal of the Russian Society named after D.I. Mendeleev). − 1997. − V. 41. − № 1. − P. 51–77.
 - 3. GOST 511-8226. Fuel for engines. Research method for determining the octane number, 2015.
- 4. Methods for assessing the activity of cracking catalysts / E.A. Karakhanov [et al.] // Bulletin of Moscow State University, Ser. 2. Chemistry. 1987. V. 28. № 2. P. 167–171.
 - 5. Anderson P.C., Sharkey J.M., Walsh R.P. // Journal of the Institute of Petroleum. 1972. № 58(560). P. 83.
- 6. ASTM D 2887. Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography, 2005.
- 7. ASTM D3907. Standard Test Method for Testing Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test, 2003.
- 8. ASTM D4463. Standard Guide for Metals Free Steam Deactivation of Fresh Fluid Cracking Catalysts. ASTM International, 2006.

- 9. ASTM D 5154. Standard Test Method for Determining Activity and Selectivity of Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test1.
- 10. Bryden K., Weatherbee G., Habib E.T. Jr. Flexible Pilot Plant Technology for Evaluation of Unconventional Feedstocks and Processes // Grace Catalysts Technologies Catalagram. – 2013. – № 113. – P. 1–21.
 - 11. Dupain X., Krul R.A., Makkee M., Moulijn J.A. // Catal. Today 106. 2005. P. 288.
- 12. KNT-group production of sorbents and catalysts / Microspherical cracking catalysts; Research and Development Center. - URL: https://www.kntgroup.ru/ru/about/scientific-research-center
- 13. Vieira R.C., Pinto J.C., Biscaia E.C.Jr., Baptista C.M.L.A., Cerqueira H.S. // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. -
 - 14. Mauleon J.L., Courcelle J.C. FCC heat balance critical for heavy fuels // OGJ 21. 1985. P. 64-70.
 - 15. Mota C.J.A., Rawet R. // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. № 34. P. 4326.
- 16. Ravichander N., Chiranjeevi T., Gokak D.T., Voolapalli R.K., Choudary N.V. FCC catalyst and additive evaluation – A case study // Catalysis Today. – 2009. – № 141. – P. 115–119. 17. Rawet R., Cerqueira H.S., Pinto J.C. // Appl. Catal. A: Gral. 207. – 2001. – P. 199.
- 18. Sapre A.V., Leib T.M. Translation of laboratory fluid cracking catalyst characterization tests to riser reactors // ACS Symp. Series FCC2. - 1991. - P. 144-161.
- 19. Young G.W. Realistic assessment of FCC catalyst performance in the laboratory // Stud. Surf. Sci. Catal. 76. 1993. - P. 257-292.
 - 20. Young K., Imhof P., Baas M. // Petroleum Chemistry Division Preprints47. 2002. P. 281.
- 21. Corma A., Martinez A., Martinez-Triguero L.J. Limitations of the microactivity test for comparing new potential cracking.
- 22 Wallenstein D., Seese M., Zhao X. A novel selectivity test for the evaluation of FCC catalysts // Applied Catalysis A: General. - 2002. - V. 231. - № 1-2. - P. 227-242.