

УДК 66.092.097.3

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТАЛЛХЛОРИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

OXIDATIVE REGENERATION OF MODIFIED METALLOCHLORIDE CATALYSTS

Самат Рифович Сахибгареев¹, Михаил Авраамович Цадкин², Альбина Дарисовна Бадикова¹, Евгений Вадимович Осипенко², Варей Альбертович Абдрахманов², Ахат Газизьянович Мустафин³

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

²Башкирский государственный университет, Уфа, Россия ³Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия

Samat R. Sakhibgareev¹, Mikhail A. Tsadkin², Albina D. Badikova¹, Evgeniy V. Osipenko², Varey A. Abdrakhmanov², Akhat G. Mustafin³

¹Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia
 ²Bashkir State University, Ufa, Russia
 ³Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia

e-mail: samat.sax2014@yandex.ru

Аннотация. Процесс каталитического крекинга тяжелого нефтяного сырья сопровождается дезактивацией активных центров катализатора за счет образования поверхностного кокса. Окислительная регенерация дезактивированных катализаторов является неотъемлемой частью процесса каталитического крекинга, в которой осуществляется окисление



поверхностного кокса в токе кислорода воздуха, с восстановлением первоначальной активности и селективности катализаторов.

работы является исследование зависимости образования поверхностного кокса в зависимости от температуры и от молекулярной массы углеводородного сырья при каталитическом крекинге тяжелого вакуумного газойля с установки АВТ-5 ПАО «Башнефть-Новойл» на модифицированных металлхлоридных катализаторах И изучение закономерностей окислительной регенерации. Выявлены закономерности коксообразования для некоторых видов углеводородного сырья использованием методики определению ПО количества кокса И термогравиметрического анализа кокса.

В ходе экспериментальных исследований была выявлена зависимость образования поверхностного кокса от количества атомов углерода в составе молекулы углеводорода; так, с увеличением количества атомов углерода от С₁₂ до С₃₆ наблюдается увеличение образования кокса на поверхности катализатора при одинаковых режимах работы процесса. Проводились исследования по выявлению закономерностей изменения скорости коксообразования в различных температурных интервалах. Полученные данные свидетельствуют о том, что с ростом температуры от 450 °C до 600 °C наблюдается постепенное увеличение образования поверхностного кокса при повышении температуры – с 0,58 % масс. до 2,17 % масс. соответственно.

Осуществление процесса окислительной регенерации закоксованных модифицированных металлхлоридных катализаторов показало, что окисление поверхностного кокса кислородом воздуха в токе гелия при температуре 500°C, в течение первого часа, происходит удаление лишь легколетучих компонентов, а дальнейшее прокаливание позволяет добиться выжига поверхностного кокса до 8,9 % масс.

Abstract. The process of catalytic cracking of heavy petroleum stock is accompanied by the deactivation of catalyst active sites due to the formation of surface coke. Oxidative regeneration of deactivated catalysts is an integral part of



the catalytic cracking process, in which surface coke is oxidized in a stream of atmospheric oxygen, with the restoration of the original activity and selectivity of the catalysts.

The aim of this work is to study the dependence of the formation of surface coke depending on the temperature and on the molecular weight of hydrocarbon stock during the catalytic cracking of heavy vacuum gas oil from the AVT-5 unit of Bashneft-Novoil PJSC on modified metal chloride catalysts and to study the regularities of oxidative regeneration. The dependences of coke formation for some types of hydrocarbon stock using the method for determining the amount of coke and thermogravimetric analysis of coke were revealed.

During the experimental studies, the dependence of the formation of surface coke on the number of carbon atoms in the composition of the hydrocarbon molecule was revealed. Thus, with an increase in the number of carbon atoms from C_{12} to C_{36} , an increase in the formation of coke on the catalyst surface is observed under the same operating conditions of the process. Studies were carried out to identify the patterns of change in the rate of coke formation in different temperature ranges. The data obtained indicate that with an increase in temperature from 450 °C to 600 °C, a gradual increase in the formation of surface coke is observed with an increase in temperature – from 0.58 % wt. up to 2.17 % wt. respectively.

The implementation of the process of oxidative regeneration of coked modified metal chloride catalysts showed that the oxidation of surface coke with air oxygen in a flow of helium at a temperature of 500 °C, during the first hour, removes only highly volatile components, and further calcination makes it possible to burn out surface coke up to 8.9 % wt.

Ключевые слова: окислительная регенерация, каталитический крекинг, коксообразование, термогравиметрический анализ, бензин термического крекинга

Keywords: oxidative regeneration, catalytic cracking, coke formation, thermogravimetric analysis, thermally cracked gasoline



Совершенствование аппаратуры И технологии каталитического крекинга позволило проводить процессы в относительно высоких температурных режимах с получением целевых продуктов. Однако с возрастанием температуры процесса увеличивается роль вторичных реакций, ведущих к коксообразованию. Интенсивное образование коксовых отложений приводит резкому повышению К гидравлического сопротивления системы, уменьшению теплообмена, перегреву реакционной зоны [1–5].

Эффективность процесса каталитического крекинга определяется в первую очередь активностью, селективностью и стабильностью катализатора [6–9].

Дезактивация катализатора в результате закоксовывания является обратимым процессом, то есть при удалении кокса с поверхности идет восстановление его каталитических свойств.

В промышленных условиях для удаления кокса наиболее распространен метод окислительной регенерации каталитических систем — процесс контролируемого выжига кокса кислородсодержащими смесями, где содержание кислорода варьируется от 0,1 % об. до 5,0 % об., при температурах выше температур проведения процесса каталитического крекинга [4, 7–9].

Методика определения кокса

Метод заключается в определении содержания углерода (кокса) на катализаторе по количеству диоксида углерода, образующегося при сгорании коксовых отложений на катализаторе в атмосфере кислорода. Анализ осуществляли на хроматографе Хромос ГХ-1000 с пламенно-ионизационным детектором.



Концентрацию образовавшегося диоксида углерода после осушки регистрировали с помощью катарометра. Продолжительность сжигания кокса обычно составляет 10 мин.

Расчет содержания кокса осуществляли по методу внешнего стандарта с использованием катализатора, содержащего известное количество кокса. По площади образования пиков рассчитывают калибровочный коэффициент.

Методика термогравиметрического анализа [10]

Термогравиметрический анализ направлен на изучение изменения массы катализатора при выжигании с его поверхности. Изменение веса фиксируется по изменению магнитного поля катушки с помощью частотомера.

Газ-носитель (гелий) на газовой линии поступает в регулятор расхода газа, затем, пройдя через реометр и блок осушки, поступает в реактор. Вода из термостата с постоянной температурой циркулирует через термостат кварцевой пружины, термостат катушки и электронной схемы генератора.

Температура в реакторе задается и поддерживается регулятором температуры, фиксируется потенциометром. Температура 500 °C в реакторе поддерживается постоянной.

Методика изучения окислительной регенерации закоксованного катализатора

Исследования процесса окисления катализатора проводили автоматизированной установке с безградиентным реактором в режиме: виброожижения катализатора, позволяющей непрерывно анализировать веществ. Установка состав выходящих ИЗ реактора состоит технологической части, включающей реакторный блок и подготовки и коммутации газовых потоков, а также блок поддержания и регулирования температуры, и аналитической части, состоящей из масс-



спектрометра и хроматографа, непрерывно анализирующих все газообразные компоненты реакционной смеси.

Анализ реакционной смеси выполняется одновременно по всем компонентам: N_2 , CO, CO_2 , O_2 , H_2O . Для повышения точности анализа калибровку масс-спектрометра проводили по эталонным смесям до начала опыта и после его окончания.

Окислительная регенерация модифицированного металлхлоридного катализатора на основе хлорида бария (BaCl₂) с электрофильной добавкой 10 % масс. тетрахлороферрата натрия (NaFeCl₄)

Изучение закономерностей окислительной регенерации барийсодержащего катализатора проводилось на установке термогравиметрического анализа и на автоматизированной установке для изучения кинетики окислительной регенерации закоксованных катализаторов в безградиентных условиях с использованием непрерывного масс-спектрального анализа компонентов газового потока.

Эксперимент проводился в два этапа: для стабилизации состава кокса производился отгон легколетучих продуктов в токе инертного газа (гелия), после этого гелий заменяли на кислородсодержащий газ.

Длительность опыта на гравиметрической установке составляла 5 ч, из которых в течение первых двух часов проводился отгон легких продуктов (температуру за этот период повышали до 500 °C), в течение остального времени осуществлялась подача кислородсодержащего газа, и выжиг трудноудаляемой части кокса.

Обсуждение результатов

При каталитическом крекинге нефтяного сырья установлено, что с повышением молекулярной массы углеводородов скорость коксообразования возрастает. В то же время на примере предельных



углеводородов наблюдается обратная зависимость (рисунок 1): с увеличением длины углеводородной цепи от C_{12} до C_{36} скорость образования газа растет, а выход кокса увеличивается от 1,31 % масс. до 3,25 % масс.

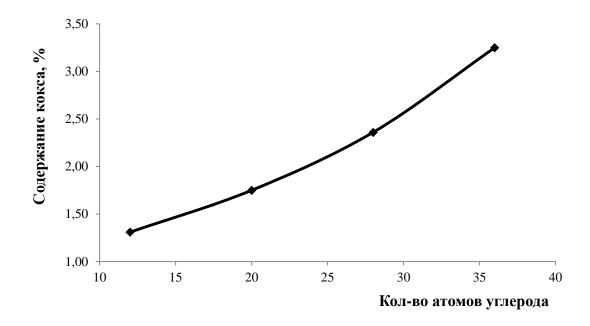


Рисунок 1. Качественный углеводородный состав кокса **Figure 1.** Qualitative hydrocarbon composition of coke

В ходе эксперимента установлено, что основным параметром процесса, определяющим соотношение между выходом газа и выходом кокса, является температура. Показано, что при повышении температуры с 450 °C до 600 °C скорость образования и выход кокса увеличиваются (рисунок 2). Это обусловлено интенсивностью протекания вторичных реакций: разложение олефинов и диолефинов, реакции присоединения.



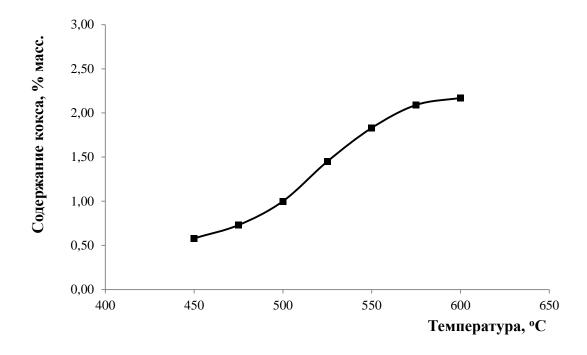


Рисунок 2. Зависимость динамики образования кокса от температуры **Figure 2.** Dependence of the dynamics of coke formation on temperature

Окислительная регенерация в лабораторном реакторе с виброожиженным слоем катализатора проводилась в течение 6 ч, из которых в течение первого часа во время выхода на режим (500 °C) происходил отгон легких продуктов в токе гелия. При достижении температуры выжига в реактор подавали смесь азота с воздухом. Во время окисления с помощью хроматографа Хромос ГХ-1000 анализировались концентрации отходящих газов. Как видно из рисунка 3, при отгоне легколетучей части происходит уменьшение массы на 4,8 % масс., а при выжиге трудноудаляемой части на 4,1 % масс.



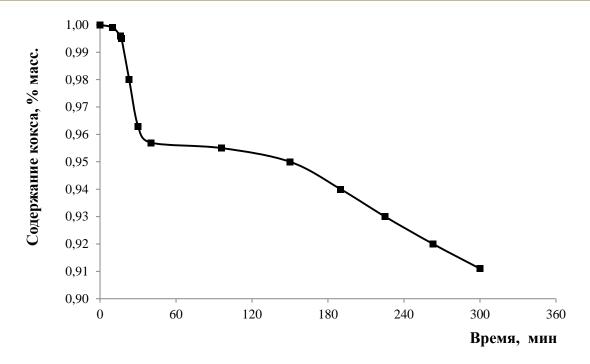


Рисунок 3. Динамика изменения массы закоксованного катализатора при стабилизации в токе инертного газа

Figure 3. Dynamics of changes in the mass of coked catalyst when stabilized in an inert gas current

В ходе эксперимента наблюдается резкое уменьшение содержания кокса в шихте катализатора и одновременно зафиксировано повышение выхода диоксида углерода. Это обуславливается повышением скорости выжига кокса при увеличении температуры проведения процесса. При температуре 500 °C получен пик выхода диоксида углерода.

Кроме того, в ходе эксперимента обнаружено, что скорость убыли массы образца катализатора начинается с температуры 475 °C, которая была выбрана за температуру начала горения кокса.

Изменение состава газового потока в ходе эксперимента приведено на рисунке 4.



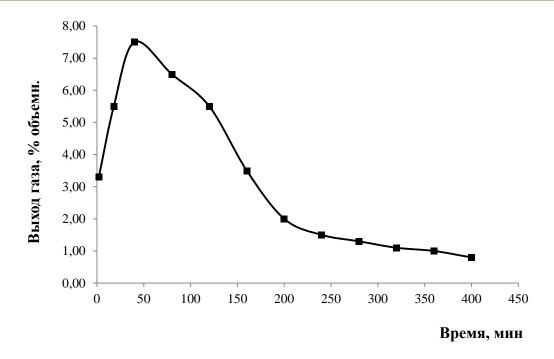


Рисунок 4. Выход оксида углерода при окислительной регенерации закоксованного катализатора

Figure 4. Carbon monoxide yield during oxidative regeneration of coked catalyst

Основной составляющей стабилизированного кокса является углерод, который, в свою очередь, окисляется в основном до диоксида. Пик выхода газовой смеси наблюдается через 50 мин после начала процесса.

Выводы

Таким образом, в ходе экспериментальных исследований была выявлена зависимость коксообразования от количества атомов углерода в составе углеводородной молекулы; так, с увеличением количества атомов углерода от C_{12} до C_{36} наблюдается увеличение образования кокса на поверхности катализатора при одинаковых режимах работы процесса. Также с ростом температуры от 450 °C до 600 °C наблюдается постепенное увеличение образования поверхностного кокса с 0.58 % масс. до 2.17 % масс. соответственно.



При окислении поверхностного кокса кислородом воздуха в токе гелия при температуре 500 °C в течение первого часа происходит удаление лишь легколетучих компонентов, а дальнейшее прокаливание позволяет добиться выжига поверхностного кокса до 8,9 % масс.

Работа выполнена по теме госзадания № АААА-А19-119020890014-7.

Список источников

- 1. Сахибгареев С.Р., Цадкин М.А., Бадикова А.Д., Осипенко Е.В. Некоторые закономерности деструктивно-каталитической переработки нефтяного сырья на модифицированных катализаторах на основе хлоридов щелочноземельных металлов // Башкирский химический журнал. 2020. Т. 27. № 3. С. 47-51. DOI: 10.17122/bcj-2020-3-47-51.
- 2. Сахибгареев С.Р., Цадкин М.А., Бадикова А.Д., Батраева О.А., Осипенко Е.В. Высокотемпературная каталитическая деструкция мазута на модифицированном катализаторе на основе хлоридов металлов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2020. № 10. С. 12-14.
- 3. Цадкин М.А., Бадикова А.Д. Пиролиз бензина в присутствии хлоридов металлов // Вестник Башкирского университета. 2015. Т. 20. № 4. С. 1198-1200.
- 4. Sahu R.A., Song B.J., Im J.S., Jeon Y.P., Lee C.W. Review of Recent Advances in Catalytic Hydrocracking of Heavy Residues // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2015. Vol. 27. P. 12-24. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.01.011.
- 5. Kim J.-S. Pyrolysis of Plastic Waste Using the Non-Catalytic Hamburgprocess and a Catalytic Process Using the Cycled-Spheres-Reactor // Environmental Engineering Research. 2014. Vol. 9. Issue 1. P. 31-37. DOI: 10.4491/eer.2004.9.1.031.



- 6. Boytsova A.A., Kondrasheva N.K., Ancheyta J.Q. Thermogravimetric Determination and Pyrolysis Thermodynamic Parameters of Heavy Oils and Asphaltenes // Energy and Fuels. 2017. Vol. 31. Issue 10. P. 10566-10575. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b01584.
- 7. 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. 282-286.
- 8. Lappas A.A., Iatridis D.K., Papapetrou M.C., Kopalidou E.P., Vasalos I.A. Feedstock and Catalyst Effects in Fluid Catalytic Cracking Comparative Yields in Bench Scale and Pilot Plant Reactors // Chemical Engineering Journal. 2015. Vol. 278. P. 140-149. DOI: 10.1016/j.cej.2014.11.092.
- 9. Kondrasheva N.K., Vasilev V.V., Boitsova A.A. Study of Feasibility of Producing High-Quality Petroleum Coke from Heavy Yarega Oil // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2017. Vol. 52. P. 663-669. DOI: 10.1007/s10553-017-0758-x.
- 10. Ашрафов Р.А., Оруджев Ю.И., Аллахвердиев Т.М., Султанов Х.С., Умудов С.У., Намазов А.С. Исследование и моделирование процесса окислительной регенерации цеолитсодержащего катализатора каталитического крекинга // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2013. № 11-1. С. 48-52.

References

1. Sakhibgareev S.R., Tsadkin M.A., Badikova A.D., Osipenko E.V. Nekotorye zakonomernosti destruktivno-kataliticheskoi pererabotki neftyanogo syr'ya na modifitsirovannykh katalizatorakh na osnove khloridov shchelochnozemel'nykh metallov [Some Regularities of Destructive-Catalytic Processing of Petrleum Raw Materials on Modified Catalysts Based on Alkali-Earth Metal Chlorides]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal – Bashkir Chemical Journal*, 2020, Vol. 27, No. 3, pp. 47-51. DOI: 10.17122/bcj-2020-3-47-51. [in Russian].



- 2. Sakhibgareev S.R., Tsadkin M.A., Badikova A.D., Batraeva O.A., Osipenko E.V. Vysokotemperaturnaya kataliticheskaya destruktsiya mazuta na modifitsirovannom katalizatore na osnove khloridov metallov [High-Temperature Catalytic Destruction of Fuel Oil on a Modified Catalyst Based on Metal Chloride]. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tekhnicheskie dostizheniya i peredovoi opyt Oil Processing and Petrochemistry*, 2020, No. 10, pp. 12-14. [in Russian].
- 3. Tsadkin M.A., Badikova A.D. Piroliz benzina v prisutstvii khloridov metallov [Pyrolysis of Gasoline in the Presence of Metal Chlorides]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta Bulletin of Bashkir University*, 2015, Vol. 20, No. 4, pp. 1198-1200. [in Russian].
- 4. Sahu R.A., Song B.J., Im J.S., Jeon Y.P., Lee C.W. Review of Recent Advances in Catalytic Hydrocracking of Heavy Residues. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, Vol. 27, pp. 12-24. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.01.011.
- 5. Kim J.-S. Pyrolysis of Plastic Waste Using the Non-Catalytic Hamburgprocess and a Catalytic Process Using the Cycled-Spheres-Reactor. *Environmental Engineering Research*, 2014, Vol. 9, Issue 1, pp. 31-37. DOI: 10.4491/eer.2004.9.1.031.
- 6. Boytsova A.A., Kondrasheva N.K., Ancheyta J.Q. Thermogravimetric Determination and Pyrolysis Thermodynamic Parameters of Heavy Oils and Asphaltenes. *Energy and Fuels*, 2017, Vol. 31, Issue 10, pp. 10566-10575. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b01584.
- 7. Ershov D.S., Khafizov A.R., Mustafin I.A., Stankevich K.E., Gantsev A.V., Sidorov G.M. Sovremennoe sostoyanie i tendentsii razvitiya protsessa kataliticheskogo krekinga [Current State and Trends in the Development of the Catalytic Cracking Process] *Fundamental'nye issledovaniya Fundamental Research*, 2017, No. 12, pp. 282-286. [in Russian].



- 8. Lappas A.A., Iatridis D.K., Papapetrou M.C., Kopalidou E.P., Vasalos I.A. Feedstock and Catalyst Effects in Fluid Catalytic Cracking Comparative Yields in Bench Scale and Pilot Plant Reactors. *Chemical Engineering Journal*, 2015, Vol. 278, pp. 140-149. DOI: 10.1016/j.cej.2014.11.092.
- 9. Kondrasheva N.K., Vasilev V.V., Boitsova A.A. Study of Feasibility of Producing High-Quality Petroleum Coke from Heavy Yarega Oil. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2017, Vol. 52, pp. 663-669. DOI: 10.1007/s10553-017-0758-x.
- 10. Ashrafov R.A., Orudzhev Yu.I., Allakhverdiev T.M., Sultanov Kh.S., Umudov S.U., Namazov A.S. Issledovanie i modelirovanie protsessa okislitel'noi regeneratsii tseolitsoderzhashchego katalizatora kataliticheskogo krekinga [Research and Modeling of the Process of Oxidative Regeneration of a Zeolite-Containing Catalyst for Catalytic Cracking]. *Aktual'nye problemy gumanitarnykh i estestvennykh nauk Actual Problems of the Humanities and Natural Sciences*, 2013, No. 11-1, pp. 48-52. [in Russian].

Сведения об авторах

About the Authors

Сахибгареев Самат Рифович, ассистент кафедры «Физическая и органическая химия», УГНТУ, Уфа, Россия

Samat R. Sakhibgareev, Assistant of Physical and Organic Chemistry Department, USPTU, Ufa, Russia

e-mail: samat.sax2014@yandex.ru

Цадкин Михаил Авраамович, д-р техн. наук, профессор кафедры «Высокомолекулярные соединения и общая химическая технология», БашГУ, Уфа, Россия

Mikhail A. Tsadkin, Doctor of Engineering Sciences, Professor of High Molecular Compounds and General Chemical Technology Department, BashSU, Ufa, Russia e-mail: kuzbassufa@gmail.com



Бадикова Альбина Дарисовна, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Физическая и органическая химия», УГНТУ, Уфа, Россия

Albina D. Badikova, Doctor of Engineering Sciences, Professor, Head of Physical and Organic Chemistry Department, USPTU, Ufa, Russia e-mail: badikova_albina@mail.ru

Осипенко Евгений Вадимович, студент, БашГУ, Уфа, Россия Evgeniy V. Osipenko, Student, BashSU, Ufa, Russia e-mail: zekaosip@gmail.com

Абдрахманов Варей Альбертович, студент, БашГУ, Уфа, Россия Varey A. Abdrakhmanov, Student, BashSU, Ufa, Russia e-mail: abdrachmanov_ba@gmail.com

Мустафин Ахат Газизьянович, д-р хим. наук, профессор, заведующий лабораторией органических функциональных материалов Уфимского Института химии — обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук», Уфа, Россия

Akhat G. Mustafin, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Laboratory of Organic Functional Materials, Ufa Institute of Chemistry – an autonomous structural subdivision of the Federal State Budgetary Scientific Institution «Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences», Ufa, Russia

e-mail: mag@anrb.ru