

РЕГЕНЕРАЦІЯ КАТАЛІЗАТОРА КРЕКІНГУ ГУДРІ ЦИТРАТНОЮ КИСЛОТОЮ

**к.мед.н., доц. В.Ю. Черненко¹, асистент Є.Г. Биба², студ. А.І. Ворфоломєєв³,
д.х.н., проф. О.Е. Чигиринець⁴, д.г-м.н., чл.-кор. НАН України С.Б. Шехунова⁵,
к.т.н., ст.н.с. В.В. Пермяков⁵, д.х.н., проф. І.М. Астрелін¹**

¹Національний технічний університет України «КПІ», Хіміко – технологічний факультет, кафедра ТНР ЗХТ

²Національний технічний університет України «КПІ», Інженерно – фізичний факультет, кафедра ВТМ та ПМ

³Національний технічний університет України «КПІ», Хіміко – технологічний факультет, кафедра ТСМ

⁴Національний технічний університет України «КПІ», Хіміко – технологічний факультет, кафедра Фіз. Хімії

⁵Інститут Геологічних Наук НАН України

E-mail: chvy039@mail.ru

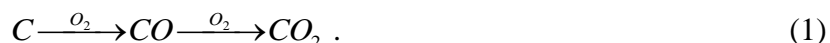
Анотація. Наукова робота присвячена технології регенерації каталізатору крекінгу Гудрі з використанням цитратної кислоти. За допомогою органічної кислоти, яку продукують мікрогриби роду *Aspergillus niger*, можна видаляти з каталізатору такі головні “отруювачі”, як Сульфур, Ферум, Кальцій, Карбон (кокс) тощо, що дозволяє відновити активну поверхню відпрацьованого каталізатору, а також в процесі регенерації можна отримати такі похідні сполуки, як Феруму (II) цитрат, придатного для подальшого виробництва пірофорного заліза.

Вступ. Сучасна технологія високоефективної нафтопереробки передбачає використання каталітичного крекінгу – процесу глибокого розкладу нафти на низькомолекулярні вуглеводневі сполуки та їх похідні, у тому числі – високооктанові види пального для двигунів внутрішнього згоряння.

Цеоліталомосилікатні каталізатори (рис.1), впроваджені у промисловість іще французьким інженером Е. Гудрі в 1936 році, забезпечують належну ефективність конверсії нафти за високої температури (510 - 540°C) на більшості ведучих вітчизняних нафтопереробних заводів. Проте, головною проблемою у функціонуванні каталітичних установок є передчасне забруднення поверхні каталізаторів такими “отруювачами”, як Сульфур, Ферум, Кальцій та Карбон (кокс) тощо [Пивоварова, 2015]. Особливо активні такі каталітичні яди, як As, Hg, Pb, Bi, Sn, Cd, Sb, а також органічні сполуки, що містять атоми S, P, N та молекули, що містять парні зв'язки – C=O, C=N, N=O. Найбільший внесок в блокування поверхні вносить утворення карбонових сполук (коксування).

В залежності від природи дезактивуючих агентів, використовуються різні методи регенерації каталізаторів. Якщо “отруєння” зворотнє – можна відновити активність шляхом видалення токсичної сполуки з поверхні активних центрів каталізатора [Пивоварова, 2015; Масагутов Р.М., 1987].

Інколи з такою метою використовують органічні або неорганічні розчинники, які вимивають сполуки деяких важких металів. Блокуючі карбонові утворення видаляють шляхом окиснення. Це найбільш вживаний спосіб регенерації гетерогенних каталізаторів для нафто- і газопереробної промисловості [Пивоварова, 2015]. Сторонні утворення Карбону (або коксу) видаляють випалюванням. Хімізм такого процесу полягає в послідовному окисненні Карбону спочатку до оксиду Карбону (II), потім – до оксиду Карбону (IV):



Для прискорення процесу випалювання та підвищення якості окиснення CO до CO₂, додають такі промотори, як Cr₂O₃, MoO₃, тощо. Проте, процес випалювання сам по собі досить енергоємний і має несприятливий вплив на навколишнє середовище (у промислових масштабах об'єми газуватих викидів в атмосферу можуть становити кілька тисяч м³ за добу), має певні обмеження – потребує надійного контролю за температурою випалювання з метою

запобігання термічного розкладу кристалічної ґратки каталізатора або утворення металевих плавів на його поверхні.

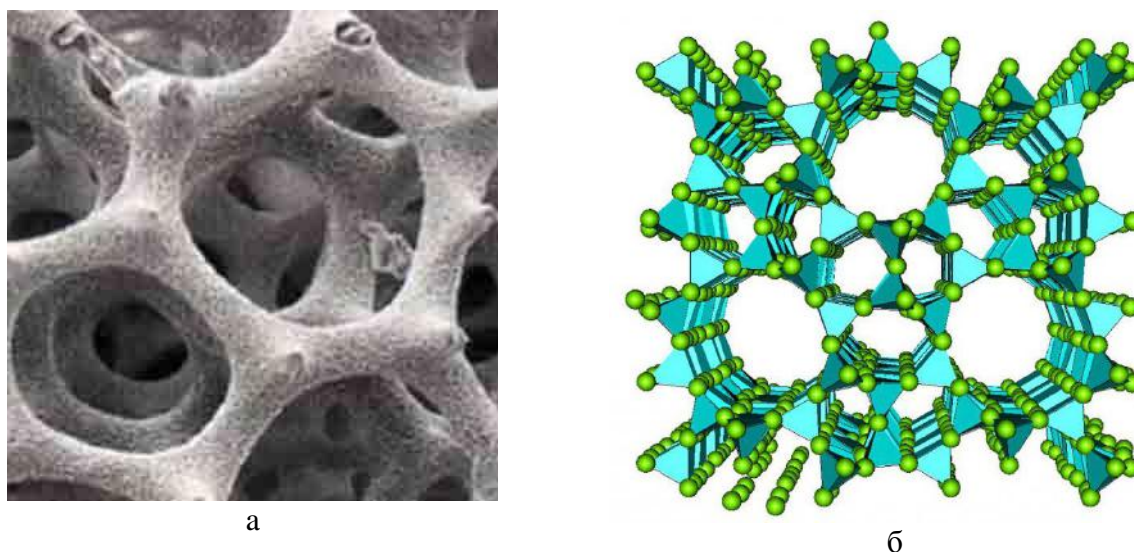


Рис.1. Внутрішня структура цеоліту $((K_2,Na_2,Ca)[Al_2Si_8O_{19}]\cdot 6H_2O)$ під електронним мікроскопом. а) – вигляд каркасної конструкції дегідратованого мінералу; б) – схематичне зображення кристалічної структури цеоліту, утвореної тетраедрами $[SiO_4]^{4-}$ (темно-зеленого кольору) та $[AlO_4]^{5-}$ (світло-зелені трикутники), з'єднаних між собою спільними атомами Оксигену; кульки світло-зеленого кольору – Оксиген.

Постановка задачі

Метою роботи є дослідження можливості регенерації відпрацьованого каталізатору каталітичного крекінгу нафти, що використовувався за технологічною схемою Е.Гудрі на вітчизняному нафтопереробному заводі (НПЗ). В якості відновника використовували органічну кислоту, головною перевагою якої є утворення нетоксичних, екологічно безпечних сполук. Крім того, виконано порівняльні хімічні дослідження цеоліту - мінералу з вітчизняного родовища, як потенційної альтернативної матриці для виготовлення каталізатора крекінгового процесу промислового призначення.

Матеріали та методи дослідження

У якості об'єкту дослідження використовували відпрацьований цеолітний каталізатор типу “КМЦР” (цеоліт – рідкоземельний). Регенерацію проводили за допомогою 1,0 М розчину цитратної кислоти ($C_6H_8O_7$) при співвідношенні $T_{\text{(тверда фаза)}} : P_{\text{(рідка фаза)}} = 1 : 9$. Попередньо каталізатор подрібнювали у керамічній ступці та просіювали через сито. В експериментальних дослідженнях використовували ситову фракцію зі ступенем подрібнення -0,071 мм. Процедуру регенерації виконували за температури 100°C протягом 1 години при постійному перемішуванні в скляному реакторі-вилуговувачі власної конструкції.

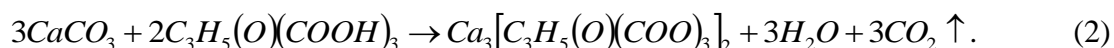
Після обробки, каталізатор відокремлювали від кислотної фази центрифугуванням при 2 500 об/хв на бакет-роторній центрифугі типу “ОПН - 3”. Осад висушували у сухоповітряній шафі за температури 105 °C до повного зневоднення. Надосадову рідину (вилужені елементи у розчині 1 М цитратної кислоти) випарювали під вакуумом за температури 85 - 95°C.

Вихідний хімічний склад каталізатору та зміну його складу після регенерації досліджували на рентгенофлуоресцентному аналізаторі елементного складу “Expert 3L”.

Отримані дані наведено у таблиці 1.

Результати та їх обговорення

Вибір саме цитратної кислоти у якості відновника каталізатора обумовлений наступними міркуваннями. По-перше, дана кислота належить до промислово відтворюваних ресурсів – її можна напрацьовувати в необмеженій кількості за допомогою біотехнологічних процесів, не завдаючи шкоди навколишньому середовищу. По-друге, цитратна кислота належить до харчових добавок (E333), що широко застосовується в харчовій промисловості – вона не токсична, а продукти реакцій з природними мінералами – цитрати - корисні хімічні сполуки, які можна використовувати у подальших технологічних процесах. Крім того, цитратна кислота є триосновною органічною кислотою, і її константи дисоціації ($K_1 = 7,41 \cdot 10^{-4}$; $pK_{a1} = 3,13$, $K_2 = 1,74 \cdot 10^{-5}$; $pK_{a2} = 4,76$, $K_3 = 3,98 \cdot 10^{-7}$; $pK_{a3} = 6,40$), дозволяють використовувати у якості розчинника карбонатних осадів $CaCO_3$ та $MgCO_3$ (накипу). В основі механізму взаємодії цитратної кислоти з карбонатами лежить спроможність цитрат-йону витиснювати карбонат-йон із солей більш слабкої кислоти – карбонатної (вугільної), константи дисоціації якої становлять $K_1 = 4,47 \cdot 10^{-7}$; $pK_{a1} = 6,35$, та $K_2 = 4,79 \cdot 10^{-11}$; $pK_{a2} = 10,32$, відповідно. При цьому відбувається реакція “розчинення” осаду карбонатів з утворенням водорозчинної солі цитрату кальцію або магнію, газуватого Карбону (IV) оксиду та води:



Дана реакція відбувається у процесі регенерації відпрацьованого каталізатору, на активній поверхні якого адсорбовані карбонатні сполуки.

Оскільки каталізатор працював в умовах високої температури (500 - 600°C), на його поверхні відбувався частковий піроліз вуглеводнів з розкладом останніх до Карбону. При проходженні великої маси нафтопродуктів, на каталітично активних зонах накопичувалися досить значні шари мікрокристалічного Карбону (коксу), який у подальшому функціонував у якості адсорбенту з досить розвиненою активною поверхнею.

Головні елементи, що адсорбувалися - Ферум (до 41,8 мас.%) та Сульфур (до 5,38 мас.%), про що свідчать дані, наведені у стовпчику №2 (“відпрацьований каталізатор”) таблиці №1. Після обробки каталізатора цитратною кислотою вміст цих елементів зменшився практично до початкових показників – вміст Феруму становить 0,28 мас.%, а вміст Сульфуру – 1,96 мас.% (стовпчик №4 “каталізатор, регенований 1,0 М цитратною кислотою”). Крім того, досить високий показник вмісту алюмінію (Al) в регенованому каталізаторі – 36,22 мас. % свідчить про високу ступінь очищення та видалення “отруювачів” з активної поверхні алюмосилікатного мінералу.

Досить показовими є значення вмісту Феруму (Fe), Сульфуру (S), Алюмінію (Al), Кальцію (Ca), Мангану (Mn) та Нікелю (Ni) в зневодненому концентраті, де вміст останніх склав у масових відсотках: 17,7 (Fe); 16,3 (S); 11,9 (Al); 8,7 (Ca); 1,02 (Mn) та 0,64 (Ni), відповідно (стовпчик №5 таблиці №1). Отримані показники свідчать про ефективне вилуговування даних елементів з матриці каталізатору і можна припустити, що головними продуктами реакції є цитрат Феруму ($Fe_3[C_3H_5(O)(COO)_3] \cdot nH_2O$) та Алюмінію сульфат ($Al_2(SO_4)_3$) (оскільки Сульфур накопичується на каталізаторі у сульфатній формі - SO_4^{2-}) [Масагутов, 1987]. Цитрати Кальцію, Мангану та Нікелю хоча і становлять незначну кількість у сумарному складі продуктів, проте при певних технологічних умовах можуть бути використані для подальшого вилучення відповідних металів гідрометалургійними методами.

Таблиця 1

Хімічний склад каталізатора типу “КМЦР” до експлуатації, відпрацьованого та регенованого 1,0 М цитратною кислотою, а також продуктів вилугування – цитратів Феруму, Алюмінію, Сульфуру, Кальцію та Мангану (вміст елементів у масових %)

Елемент	Вихідний каталізатор	Відпрацьований каталізатор	Каталізатор, регенований 1,0 М цитратною кислотою	Елементи, вилужені 1,0 М цитратною кислотою (зневоднений концентрат)	Неорганічні рештки цитратного “екстракту” після піролізу (> 600°C)
1	2	3	4	5	6
C	0,0	*	21,95	*	49,47
O	48,13	*	33,59	40,56**	34,86
Mg	0,0	5,7			
Al	9,34	23,8	36,22	11,9	11,25
Si	32,60	14,35	1,57***		
S	0,0	5,38	1,96	16,3	1,76
K	6,39	0,0			
Na	1,56	0,0			
Ca	0,84	3,12		8,7	0,96
Ti		0,98			
Cr		0,31			
Mn		0,21		1,02	
Fe	1,14	41,8	0,28	17,7	1,9
Ni		0,24	0,038	0,64	
Cu		0,06	0,057		
Zn		0,26	0,033		
Ga		0,135	0,033		
As		0,57	0,109		
Rb		0,048	***		
Sr		0,075	***		
Zr		0,075	***		
Ru		1,384	1,29		
Pd		0,784	***		
Ag		0,044	***		
Cd		0,192	***		
Sn		0,237	***		
Pb		0,181	0,033		

Примітки: * - елементи входять до складу органічної фази – вуглеводневих сполук, вміст яких визначається іншим методом – газовою хроматографією; ** - теоретичні дані; *** - визначення вмісту елементу вимагає додаткового дослідження

Дані, наведені у стовпчику №6 (“неорганічні рештки цитратного екстракту після піролізу (>600°C)”), свідчать про те, що головні компоненти цієї реакції – Алюмінію оксид (Al_2O_3) та Карбон (C). Вміст у масових відсотках: 11,25 (Al), 34,86 (O), 49,47 (C), 1,9 (Fe), 1,76 (S) та 0,96 (Ca).

З метою порівняння вмісту окремих елементів в цеоліталюмосилікатних мінералах різних виробників, нами було досліджено зразки цеоліту Сокирницького родовища (Закарпатська обл.).

Головні елементи мінералу - кремній (Si), алюміній (Al), калій (K), натрій (Na) та кальцій (Ca) з відповідним вмістом у масових відсотках: 37,11 (Si), 6,59 (Al), 2,76 (K), 1,9 (Na) та 1,73 (Ca). Вміст заліза (Fe) становить 0,1 мас.%, що можна розцінювати його як домішковий елемент техногенного походження, який не входить до складу кристалічної ґратки цеоліту. Рідкоземельних елементів та дорогоцінних металів не виявлено. За стехіометричним співвідношенням елементів, структурна формула відповідає мінералу клиноптилоліту $(K_2, Na_2, Ca)[Al_2Si_8O_{19}] \cdot 6H_2O$ – найбільш поширеному на території України типу цеоліту.

За хімічним складом цеоліт з Сокирницького родовища відповідає хімічному складу крекінгових каталізаторів типу ЦВК (цеоліт-калійних), що використовуються на вітчизняних НПЗ, і теоретично, може використовуватися в процесах каталітичного крекінгу за технологічною схемою Гудрі у якості альтернативного каталізатора. Проте, дане припущення вимагає додаткового дослідження.

Таблиця 2

Хімічний склад Сокирницького цеоліту (Закарпатська обл.)

Елемент	Вміст (масових %)	Вміст (атомарних %)
Si	37,11	27,07
Al	6,59	5,00 - 7,23
K	2,76	1,44 - 3,41
Na	1,90	1,41 – 1,69
Ca	1,73	0,44 – 0,88
Fe	0,1	0,1
O	49,9	62,83 – 63,91

ВИСНОВКИ

Результати досліджень цитратної кислоти у якості регенеруючого чинника для цеоліталюмосилікатного каталізатору крекінгу нафти свідчать про належну ефективність і доцільність використання такого реагента. Продукти очищення каталізатору є також промислово корисними сполуками, які можна використовувати у подальших технологічних процесах, у тому числі – у порошковій металургії.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пивоварова Н.А. Гетерогенный катализ в нефтепереработке: учебное пособие / Н.А. Пивоварова, Л.Б. Кириллова, А.Ю. Морозов; под общ. ред. д-ра техн. наук, проф. Н.А.Пивоваровой; Астраханский гос. техн. ун-т. – Астрахань: Изд-во АГТУ, 2015. – 196 с.
2. Масагутов Р.М. Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии / Р.М. Масагутов, Б.Ф. Морозов, Б.И. Кутепов. – М.: Химия, 1987. – 144 с.