

УДК 665.64.097.3

Н.Б. Ходяшев, А.В. КудиновПермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия**И.Б. Подвинцев**

Zeeland Refinery N.V., Нидерланды

Е.С. Болотова

ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез», Пермь, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА КОКСА ПЛАТИНО-РЕНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА РИФОРМИНГА

Основным фактором, определяющим показатели работы катализатора риформинга на промышленных установках со стационарным слоем, является степень его дезактивации в результате отложения коксовых частиц. В связи с этим исследован процесс коксообразования на платино-рениевом катализаторе риформинга и установлен состав кокса на различных этапах эксплуатационного цикла. Для получения информации о ходе процесса коксообразования использованы методы термического и элементного анализа. Термический анализ осуществлен на дериватограмме фирмы MOM, Венгрия. Состав кокса в виде содержания углерода и водорода, а также соотношения указанных элементов установлены с помощью элементного анализатора CHNS-O „Evro Vektor EA 3000“.

На основании результатов экспериментальных исследований установлен рост соотношения углерод-водород в составе кокса, что подтверждает закономерность его уплотнения на катализаторе в процессе эксплуатации. Ступенчатый выжиг кокса позволил выявить окисление и последующее удаление на первом этапе в среднем более богатых углеродом соединений. Предложено объяснение двухэтапности процесса окисления кокса в ходе температурно-программируемого нагрева в области достаточно высоких температур. Основанием для указанного может являться смена механизма окисления кокса и его переход в диффузионно контролируемый режим.

Результаты определения соотношения углерод-водород в составе отложений кокса на катализаторе сопоставлены с литературными сведениями для промышленных установок риформинга и гидрокрекинга. Установлено определенное их соответствие. Состав общего кокса на платино-рениевом катализаторе в процессе эксплуатации варьируется в пределах от C:H = 1,2 до C:H = 0,45.

Ключевые слова: каталитический риформинг, платино-рениевый катализатор, термический анализ, определение состава кокса, элементный анализ.

N.B. Hodyashev, A.V. Kudinov

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

I.B. Podvintsev

Zeeland Refinery N.V., Netherlands

E.S. Bolotova

LLC "LUKOIL-Permnefteorgsintez", Perm, Russian Federation

RESEARCH OF THE COKE PLATINUM-RHENIUM REFORMING CATALYST

A main factor that determine the operating conditions in industrial performance of the fixed bed reforming catalysts process, is the deactivation by deposits of coke particles, this is why the coke formation process on platinum-rhenium reforming catalyst is researched in this experiment and composition of coke is determined on several stages of the operating cycle. Methods of thermal and elemental analysis are used for getting information about the coking process. Thermal analysis was done by derivatograph of MOM Company (Hungary). Coke composition was determined as content of carbon and hydrogen and ratio of this elements by elemental analyzer CHNS-O "Evro Vector EA 3000".

Based on experimental results increase of carbon and hydrogen ratio was set for coke that confirms one's sealing pattern on catalyst during operation cycle. Partial burning of coke shows oxidation and next removal of more carbon-rich compounds for the first step of burning. An explanation of two-steps coke oxidation process during temperature-programmed heating at sufficiently high temperature was offered. Replacement of coke oxidation mechanism and its transition to diffusion-controlled mode can be basis for the last.

Results of this research about carbon and hydrogen ratio of coke on the catalysts are compared with literature data for industrial reforming and hydrocracking units. Coke composition on the platinum-rhenium catalyst ranges from C:H = 1,2 to C:H = 0,45.

Keywords: *catalytic reforming, platinum-rhenium catalyst, thermal analysis, research of coke, elemental analysis.*

Каталитический риформинг является одним из основных процессов производства высокооктановых компонентов автомобильных бензинов и ароматических углеводородов, а также водородсодержащего газа, который может быть использован на нефтеперерабатывающих предприятиях в процессах гидроочистки и в других процессах гидрирования. Рост потребления автобензинов, ужесточение требований по его качеству и сокращение мировых запасов нефти ставят совершенствование технологии риформинга в список наиболее актуальных проблем мировой и отечественной нефтепереработки.

За более чем 60-летнюю историю применения процесса на нефтеперерабатывающих заводах его развитие шло по следующим основным направлениям: увеличение степени превращения исходного сырья, увеличение селективности процесса за счет снижения давления, улучшение и оптимизация технологических параметров процесса, а также стабильности работы катализаторов. Основным фактором, определяющим показатели работы катализатора при эксплуатации в промышленных условиях, является степень его дезактивации в результате отложений коксовых частиц на его поверхности. Однако проведенные ранее исследования по закоксуыванию катализаторов риформинга не позволяют представить полную картину процессов. Причем последнее является важным как с точки зрения возможности установления способов влияния, так и с точки зрения контроля за процессом коксообразования.

Существующие литературные сведения указывают на зональность отложений кокса на металлических (платиновых) центрах и на носителе – оксиде алюминия. Установлено, что в ходе температурно-программируемого нагрева на воздухе первоначально при низких температурах окисляется кокс, контактирующий с платиновыми центрами, а при более высоких температурах – на носителе [1]. Однако локализация кокса на платиновых центрах не всегда может быть обнаружена, особенно при низком его содержании. Ранее для платино-рениевого катализатора риформинга нами был установлен двухэтапный процесс окисления кокса, расположенный в области достаточно высоких тем-

ператур (свыше ~ 400 °С) [2]. Для интерпретации указанного эффекта определен состав коксовых отложений для различных периодов эксплуатации катализатора.

Аналізу подвергались пробы платино-рениевого катализатора с промышленной установки ЛЗ5-11/600, отбор которых был проведен на режиме с применением специального пробоотборного устройства. Термический анализ осуществляли на дериватографе фирмы МОМ, Венгрия. Использован динамический нагрев в атмосфере воздуха со скоростью 8,5 °С/мин. В качестве инертного вещества применяли прокаленный Al_2O_3 , чувствительность прибора составила ДТА 1/10 (DTG 1/10), шкала весов – от 0 до 100 мг.

На рисунке представлены термограммы образцов катализатора установки ЛЗ5-11/600 в 12-м цикле эксплуатации.

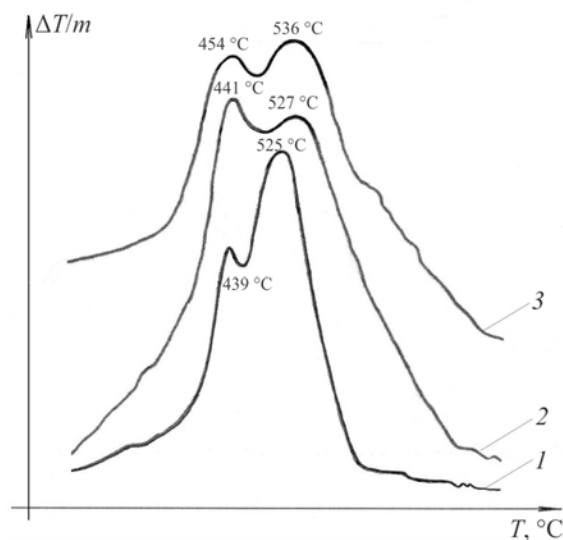


Рис. Термограммы образцов проб катализатора установки ЛЗ5-11/600 в 12-м цикле. Продолжительность эксплуатации, мес: 1 – 6; 2 – 16; 3 – 26

Как следует из приведенных на рисунке термограмм, окисление кокса протекает в два этапа. Экстремум 1-го экзоэффекта расположен в диапазоне температур 439–454 °С, а 2-го – 525–536 °С, в связи с чем для исходных проб катализатора был проведен ступенчатый выжиг кокса. Ступенчатый выжиг осуществляли в условиях динамического нагрева со скоростью 8,5 °С/мин до температур, соответствующих экстремуму 1-го экзоэффекта на термограмме. Характеристика анализируемых проб катализатора приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика исследуемых проб платино-рениевого катализатора в 12-м цикле эксплуатации

Номер пробы	Наименование пробы	Примечание
1	Катализатор после 6 мес. эксплуатации	Исходные пробы
2	Катализатор после 16 мес. эксплуатации	
3	Катализатор после 26 мес. эксплуатации	
4	Катализатор после 6 мес. эксплуатации	Пробы 4, 5, 6 соответствуют пробам 1, 2, 3, нагретым в атмосфере воздуха до температур экстремума 1-го экзoeffекта
5	Катализатор после 16 мес. эксплуатации	
6	Катализатор после 26 мес. эксплуатации	

Для представленных в табл. 1 проб катализатора проводили определение содержания углерода и водорода на элементном анализаторе CHNS-O “EvroVektor EA 3000”. Действие прибора основано на динамическом сжигании пробы в дозированном объеме кислорода с последующим хроматографическим разделением образующихся газообразных продуктов сгорания. Учитывая, что катализатор обладает высокой адсорбционной способностью по отношению к парам воды, предварительно осуществляли дегидратацию образцов на воздухе при температуре 150 °С в течение 6 ч.

Результаты анализа приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения содержания углерода и водорода в составе образцов катализатора

Номер пробы**	Содержание*, мас. %		Мольное соотношение С/Н
	Углерод	Водород	
1	7,18±0,12	0,73±0,04	0,83±0,06
2	15,39±0,10	0,78±0,03	1,66±0,07
3	22,36±0,21	0,86±0,02	2,20±0,10
4	5,53±0,06	0,61±0,02	0,76±0,03
5	13,19±0,03	0,73±0,06	1,53±0,13
6	20,40±0,06	0,81±0,02	2,12±0,04

Примечание. * Содержание в мас. % приведено в расчете на массу исходных образцов. ** Номера проб табл. 2 соответствуют номерам проб табл. 1.

Параллельно определение содержания углерода в указанных выше пробах проводилось методом инфракрасной абсорбции с исполь-

зованием анализатора LECO CS-200. Отличие результатов анализа двух различных методов находилось в пределах погрешности.

Данные табл. 2 подтверждают закономерность уплотнения кокса на катализаторе риформинга в процессе его эксплуатации [3]. Последнее выражается возрастанием мольного отношения С/Н и приводит к снижению подвижности кокса.

Для образцов катализатора, нагретых в атмосфере воздуха до температур экстремума 1-го экзотермического эффекта (образцы № 4–6), средние значения мольного соотношения С/Н имеют тенденцию к уменьшению по сравнению с соответствующими исходными образцами (без учета доверительного интервала) – см. табл. 2. Указанное позволяет утверждать, что в процессе ступенчатого выжигания кокса для образцов катализатора с периодом эксплуатации 6 мес. и более на 1-м этапе происходит окисление и последующее удаление в среднем более богатых углеродом соединений. В качестве таковых могут выступать молекулярные продукты с соотношением $C/H \geq 1,2$ и частично полимерные образования кокса.

Полученные результаты позволяют предложить объяснение двухэтапности процесса окисления кокса в ходе температурно-программируемого нагрева в области достаточно высоких температур (см. рисунок).

Первоначально процесс окисления продуктов коксообразования реализуется в режиме окисления и удаления легколетучих соединений из порового пространства, а также одновременного окисления поверхностных полимерных продуктов на катализаторе. В дальнейшем за счет уплотнения полимерных коксовых частиц затрудняются диффузионные процессы с участием порового пространства катализатора. Происходит смена механизма окисления кокса, и процесс окисления переходит в диффузионную область. В результате этого на термограммах наблюдается расщепление экзотермического эффекта в области достаточно высоких температур (~400–600 °С). Причем это характерно для платино-рениевого катализатора на этапе его эксплуатации свыше 6 мес. Для начального периода эксплуатации возможно одноэтапное окисление продуктов коксообразования на катализаторе в ходе динамического нагрева в атмосфере воздуха.

Сопоставляя полученную информацию по мольному соотношению С/Н в составе продуктов коксообразования с литературными сведениями, необходимо отметить, что она в определенной степени согласуется. Так, исследователи [1] приводят состав полимерных соедине-

ний на поверхности катализатора, где указывают для них соотношение водорода к углероду от 1,0 до 1,5 моль/моль. При этом обратное соотношение C/H составляет $\sim 0,67$ –1,0 моль/моль, что, очевидно, справедливо для начального этапа работы катализатора. Согласно другим источникам для процессов гидрокрекинга [4] приводится диапазон возможных составов кокса от $\text{CH}_{1,0}$ до $\text{CH}_{0,5}$, что в некоторой степени отличается от полученных в данном исследовании результатов (для общего кокса на платино-рениевом катализаторе состав варьируется от $\text{CH}_{1,2}$ до $\text{CH}_{0,45}$). Это может быть связано с различием в технологических параметрах эксплуатации установок гидрокрекинга и каталитического риформинга, а также с отличиями сырьевых и продуктовых потоков данных процессов.

Таким образом, выполненное исследование позволило, с одной стороны, подтвердить, что по мере эксплуатации платино-рениевого катализатора риформинга состав кокса становится более насыщенным углеродом (растет соотношение C/H). С другой стороны, результаты эксперимента явились основой для объяснения двухэтапного окисления продуктов коксообразования в условиях динамического нагрева в атмосфере воздуха в области достаточно высоких температур.

Исследования по изучению процессов коксообразования на катализаторах риформинга будут продолжены.

Список литературы

1. Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензинов: Химия и технология. – Л.: Химия, 1985. – 224 с.
2. Влияние характера коксовых отложений на показатели работы платино-рениевого катализатора риформинга / В.А. Крылов, Н.Б. Ходяшев, И.Б. Подвинцев, Е.С. Болотова, Н.А. Чиркова // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2013. – № 5. – С. 14–18.
3. Antos G.J., Aitani A.M., Parera J.M. Catalytic naphtha reforming: science and technology. – Marcel Dekker Inc., 1995. – 58 p.
4. Scherzer J., Gruia A.J. Hydrocracking science and technology. – CRC Press, 1996. – 115 p.

References

1. Maslyanskiy G.N., Shapiro R.N. Kataliticheskiy riforming benzinov. Khimiya i tekhnologiya [Catalytic naphtha reforming: Chemistry and technology]. Leningrad: Khimiya, 1985. 224 p.

2. Krylov V.A., Hodyashev N.B., Podvintsev I.B., Bolotova E.S., Chirkova N.A. [Refining and Petrochemicals]. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 2013, no. 5, pp. 14-18.

3. Antos G.J., Aitani A.M., Parera J.M. Catalytic naphtha reforming: science and technology. Marcel Dekker Inc., 1995. 58 p.

4. Scherzer J., Gruia A.J. Hydrocracking science and technology. CRC Press, 1996. 115 p.

Об авторах

Ходяшев Николай Борисович (Пермь, Россия) – доктор технических наук, заведующий кафедрой химии и биотехнологии Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: vvv@pstu.ru).

Кудинов Андрей Викторович (Пермь, Россия) – доцент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: KUDINOV@pstu.ru).

Подвинцев Илья Борисович (Нидерланды) – кандидат химических наук, главный технолог Zeeland Refinery N.V.

Болотова Елена Сергеевна (Пермь, Россия) – инженер по техническому перевооружению ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» (614055, г. Пермь, ул. Промышленная, 84; e-mail: Elena.Bolotova@pnos.lukoil.com).

About the author

Nikolay B. Hodyashev (Perm, Russian Federation) – doctor of technical sciences, head of department of chemistry and biotechnology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: vvv@pstu.ru).

Andrey V. Kudinov (Perm, Russian Federation) – associate professor, department of chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: KUDINOV@pstu.ru).

Ilya B. Podvintsev (Netherlands) – Ph.D. of chemical sciences, chief technology, Zeeland Refinery N.V.

Elena S. Bolotova (Perm, Russian Federation) – technical upgrading engineer LLC “LUKOIL-Permnefteorgsintez” (Promyshlennaya st., 84, Perm, 614055, Russian Federation, e-mail: Elena.Bolotova@pnos.lukoil.com).

Получено: 25.03.2015