

ХИМИЯ НЕФТИ И ОРГАНИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ

УДК 665.64.097.3

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ, ОЛОВА И ВИСМУТА В ПАССИВАЦИИ НИКЕЛЯ НА КАТАЛИЗАТОРАХ КРЕКИНГА

Э.А. Караханов, Н.Ф. Ковалева, С.В. Лысенко

(кафедра химии нефти и органического катализа)

Исследовано влияние цитратов сурьмы, олова и висмута на реактивацию отравленного никелем высокоглиноземистого микросферического катализатора крекинга. Показано, что основные показатели крекинга атмосферного газойля значительно улучшаются после обработки катализатора цитратами сурьмы и олова, причем более эффективным пассиватором никеля является соединение сурьмы.

Каталитический крекинг, объем которого в мире непрерывно растет, считается наиболее перспективным процессом для переработки тяжелого нефтяного сырья. Отечественные установки до сих пор используют в качестве сырья, главным образом вакуумный газойль с концом кипения до 500°. Для того чтобы вовлечь в переработку углубленный вакуумный газойль (конец кипения 540–560°) или мазут, необходимо решить ряд научно-технических проблем, центральной из которых является проблема отравления катализаторов соединениями никеля и ванадия, содержащимися в тяжелом нефтяном сырье преимущественно в виде порфириновых комплексов и солей нафтеновых кислот. При переработке такого сырья никель и ванадий откладываются на поверхности катализатора и отравляют его, при этом уменьшаются выход бензина и конверсия исходного сырья, а образование нежелательных кокса и водорода увеличивается.

В последние годы за рубежом получил широкое распространение процесс пассивации тяжелых металлов на катализаторах крекинга. Чаще других в качестве пассиваторов предлагаются различные соединения сурьмы, олова и висмута. В отличие от деметаллизации процесс пассивации не требует создания специальных дорогостоящих установок, расход пассиваторов составляет несколько граммов на тонну перерабатываемого сырья. После добавления на катализатор или в сырье пассиватор осаждаются на поверхности катализатора и снижает активность никеля в реакции дегидрирования углеводородов – конкурентной реакции в процессе каталитического крекинга. При этом основные показатели крекинга сырья существенно улучшаются. Подбор пассиваторов до сих пор осуществляется в значительной степени эмпирически. Молекулу большинства известных пассиваторов можно

условно разделить на две части, одна из которых содержит металл, а другая – остаток органической кислоты. Чаще других в состав пассиваторов входят такие металлы, как сурьма, олово и висмут. Органическая часть представляет собой, как правило, остатки кислот, содержащие углерод, водород, кислород, фосфор и серу. Известно, что пассивирующее действие на никель могут оказывать соединения не только указанных выше металлов, но и некоторых других элементов, например фосфора [1], поэтому задача выяснения эффективности пассивирующего действия сурьмы, олова и висмута в идентичных условиях является актуальной. Ее решение, на наш взгляд, позволит более целенаправленно проводить разработку новых высокоэффективных пассиваторов тяжелых металлов на катализаторах крекинга. Этому и посвящена настоящая работа.

Экспериментальная часть

Оценку активности микросферического, содержащего фожазит в редкоземельнольной форме катализатора крекинга (удельная поверхность 170 м²/г, удельный объем пор 0.63 см³/г, содержание оксида алюминия 70 мас.%, содержание РЗЭ 4.7 мас.%) осуществляли на стандартной лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора [2] при 500° и массовой скорости подачи сырья 15 ч⁻¹. Масса катализатора 4 г. В качестве сырья использовали атмосферный газойль краснодарской нефти, имеющий температуры выкипания 204–340°. Регенерацию катализатора осуществляли в токе воздуха при 650°, термопаровую стабилизацию проводили в токе водяного пара в течение 6 ч при 750°. Отравление катализатора проводили бензольным раствором нафтена никеля, синтезированного по методике [3]. Растворы пассивато-

Таблица 1

Условия синтеза водорастворимых пассиваторов

Исходный оксид металла	Оксид металла: лимонная кислота	Температура, °С	Время, ч	Содержание металла в растворе, мас.%
Sb ₂ O ₃	1:14	40	6	2.1
SnO	1:23	15	1	0.65
Bi ₂ O ₃	1:74	30	8	0.65

ров наносили на отравленный катализатор методом «сухой пропитки». Выход бензина (конец кипения 200°) определяли хроматографически по способу, описанному в работе [4], выход водорода – методом адсорбционной хроматографии.

Результаты и их обсуждение

Была предпринята попытка получения соединений сурьмы, олова и висмута из оксидов указанных элементов с остатками одинаковых кислот. Синтез тартратов и оксиэтилидендифосфонатов путем взаимодействия оксида с кислотой не привел к указанной цели, поскольку в отличие от оксида сурьмы (III) и оксида олова (II), оксид висмута (III) не давал солей, хорошо растворимых в воде. Следует отметить, что использование сильных комплексобразователей (винной и оксиэтилидендифосфоновой кислот) обусловлено необходимостью получения соединений, дающих в водном растворе при pH, близком к 7, прозрачные растворы, поскольку цеолит, входящий в состав катализатора крекинга, может разрушаться как в щелочах, так и в кислых растворах.

Работу по получению водорастворимых пассиваторов продолжили с лимонной кислотой, поскольку, согласно [5], в кислой среде лимонная кислота, содержащая больше карбоксильных групп, чем винная, дает более прочные комплексы с катионами сурьмы, олова и висмута. Было установлено, что пассиваторы могут быть приготовлены растворением оксидов сурьмы, олова и висмута в избытке 30%-й лимонной кислоты с последующей нейтрализацией раствора водным аммиаком. Условия получения представлены в табл. 1. Катализатор крекинга, отравленный никелем до уровня 0.7 мас.%, подвергали реактивации пассиваторами на основе цитратов сурьмы, олова

и висмута. Пассиватор наносили на катализатор в количестве 0.18, 0.36 и 0.73 мас.% (атомное соотношение никель:сурьма составляло 8:1, 4:1, 2:1 соответственно). Анализ полученных результатов показывает, что происходит реактивация отравленного никелем катализатора (табл. 2). Если на отравленном никелем образце катализатора конверсия исходного сырья составляла 65.7 мас.%, выход бензина – 40.3 мас.%, а выход водорода – 85 см³ на 1 г превращенного сырья, то при нанесении пассиватора происходит монотонное увеличение конверсии исходного сырья до 72.6 мас.%, выход бензина возрастает до 44.2 мас.%, объем образующегося в процессе крекинга газообразного водорода уменьшается до 30 см³/г.

Следует также отметить, что катализаторы, подвергнутые реактивации пассиватором на основе цитрата сурьмы, сохранили свою активность после их хранения как минимум в течение десяти месяцев. Так, например, на образце, содержащем 0.36 мас.% пассиватора в пересчете на сурьму, после его хранения в течение указанного выше срока были получены следующие показатели: конверсия исходного сырья составляла 71.0 мас.%, выход бензина – 44.1 мас.%, выход водорода – 48 см³/г.

Для сравнения реактивирующей способности пассиваторов на основе сурьмы и олова были проведены аналогичные испытания отравленного никелем катализатора

Таблица 2

Крекинг газойля на катализаторе, обработанном пассиватором на основе цитрата сурьмы*

Количество пассиватора, мас.%	Конверсия, мас.%	Выход, мас.%		Селективность по бензину, мас.%	Выход водорода, см ³ /г
		бензин	водород		
0	65.7	40.3	0.47	61.3	85
0.18	69.3	41.8	0.50	60.5	85
0.36	70.2	43.5	0.26	62.0	43
0.73	72.6	44.2	0.19	60.8	30

*Все величины, приведенные в табл. 2–4, являются средними арифметическими значений, полученных в трех четырех независимых опытах.

Т а б л и ц а 3

Крекинг газойля на катализаторе, обработанном пассиватором на основе цитрата олова

Количество пассиватора, мас.%	Конверсия, мас.%	Выход, мас.%		Селективность по бензину, мас.%	Выход водорода, см ³ /г
		бензин	водород		
0	65.7	40.3	0.47	61.3	85
0.18	67.2	40.0	0.48	59.5	84
0.36	72.9	42.5	0.39	58.3	63
0.70	68.6	41.6	0.53	60.6	92
0.36*	66.3	40.6	0.67	61.2	118

*Результаты получены после хранения катализатора в течение трех месяцев.

Т а б л и ц а 4

Крекинг газойля на катализаторе, обработанном пассиватором на основе цитрата висмута

Количество пассиватора, мас.%	Конверсия, мас.%	Выход, мас.%		Селективность по бензину, мас.%	Выход водорода, см ³ /г
		бензин	водород		
0	65.7	40.3	0.47	61.3	85
0.10	66.4	39.4	0.51	59.3	91
0.36	64.8	38.9	0.60	59.9	106
0.62	62.0	35.0	0.84	56.4	159

крекинга после его обработки пассиватором на основе цитрата олова. Полученные результаты представлены в табл. 3. Так же как и в случае соединений сурьмы, пассиватор наносили на катализатор в количествах 0.18, 0.36 и 0.70 мас.% (атомное соотношение никель:олово составляло 8:1, 4:1, 2:1 соответственно).

Анализ полученных результатов показывает, что происходит реактивация отравленного катализатора. Конверсия атмосферного газойля и выход бензина при увеличении содержания пассиватора на катализаторе возрастают и достигают максимума при содержании пассиватора на катализаторе 0.36 мас.% в пересчете на олово: конверсия исходного сырья составляет 72.9 мас.%, выход бензина – 42.5 мас.%. Увеличение конверсии и выхода бензина до указанных выше величин сопровождается, как и в случае использования в качестве пассиватора цитрата сурьмы, уменьшением образования водорода. Однако в этом случае объем образовавшегося водорода минимален при содержании пассиватора 0.36 мас.%. Полученные результаты, по всей видимости, объясняются тем, что сравнительно небольшие количества соединения олова пассивируют никель и уменьшают его каталитическую активность в реакции дегидрирования углеводородов. Однако, начиная с атомного соотношения олово:никель = 1:4, дегидрирование углеводородов начинает происходить также и на соединениях олова, что находит свое отражение в увеличении выхода водорода и уменьшении конверсии исходного сырья и выхода бензина. Наблюдаемые закономерности находятся в хорошем соответствии с результатами работы [6], в которой описывается дегидрирование углеводородов на никельоловянных сплавах. Аналогичная зависимость наблюдалась также при использовании в качестве пассиватора оксида дибутилолова для реактивации отравленного тяжелыми металлами промышленного катализатора крекинга марки «F-1000» [7].

Как и в случае цитрата сурьмы, проводили испытания катализатора, реактивированного цитратом олова после его хранения в течение нескольких месяцев. Исследования проводили через три месяца на образце с содержанием пассиватора 0.36 мас.% в пересчете на олово. В отличие от результатов, полученных при использовании цитрата сурьмы, в случае использования цитрата олова происходило заметное снижение активности реактивированного катализатора. Конверсия исходного сырья (66.3 мас.%) и выход бензина (40.6 мас.%) хотя и превышали аналогичные показатели для отравленного никелем катализатора, но были ниже тех же показателей, полученных при испытании катализатора сразу же после нанесения на него пассиватора. Поэтому пассиваторы на основе олова следует, по-видимому, применять только на работающих установках каталитического крекинга. Реактивировать ими отравленные тяжелыми металлами катализаторы вне установок нецелесообразно.

В связи с тем что значительное количество патентов посвящено применению соединений висмута в качестве пассиваторов, нами были проведены испытания реактивирующего действия пассиваторов на основе цитрата висмута. Испытания цитрата висмута проводили в условиях, аналогичных тем, которые применялись при испытаниях пассиваторов на основе цитратов сурьмы и олова. Соединение наносили на катализатор, отравленный никелем до уровня 0.7 мас.%, в количестве 0.10, 0.36 и 0.62 мас.% в пересчете на висмут, что соответствует атомному соотношению никель:висмут, равному 25:1, 7:1 и 4:1. Полученные результаты представлены в табл. 4. При увеличении содержания висмута на отравленном высокоглиноземистом катализаторе крекинга происходит ухудшение основных показателей крекинга атмосферного газойля. Так, например, выход бензина уменьшается с 40.3 мас.% (на отравленном никелем катализаторе) до 35.0 мас.% (содержание пассиватора 0.62 мас.% в пересчете на висмут). Уменьшение выхода бензина сопровождается одновременным увеличением выхода водорода с 85 до 159 см³/г превращенного сырья. Анализ полученных результатов указывает на то, что висмут не оказывает пассивирующего влияния на никель на высокоглиноземистых катализаторах, содержащих фожазит в редкоземельной форме.

Следует, однако, отметить, что пассиваторы на основе висмута, описанные в литературе, как правило, наряду с висмутом содержат еще и фосфор [8]. Поскольку известно, что соединения фосфора, не содержащие металл, сами обладают свойствами пассиваторов никеля, можно предположить, что пассивирующее действие соединений, содержащих в своей молекуле одновременно висмут и фосфор, обусловлено влиянием, главным образом, фосфора. С целью проверки этого предположения был синтезирован фосфат висмута из нитрата висмута и фосфата натрия для использования его в качестве пассиватора. Для того чтобы эффективность фосфата висмута как пассиватора можно было сравнить с действием цитрата висмута, была сделана попытка растворения фосфата висмута в лимонной кислоте по разработанной нами методике растворения оксида висмута. Было установлено, что фосфат висмута при температуре 40° количественно растворяется в 30%-м водном растворе лимонной кислоты. Полученным раствором был обработан отравленный никелем до 0.7 мас.% катализатор крекинга так, что содержание висмута на нем составило 0.36 мас.%. Обработанный указанным способом катализатор был испытан в крекинге атмосферного газойля и имел следующие показатели: конверсия сырья составляла 67.8 мас.%, выход бензина – 39.9 мас.%. Сравнение полученных результатов с результатами, полученными при обработке катализатора пассиватором на основе цитрата висмута до уровня 0.36 мас.% в пересчете на висмут, показывает, что произошло увеличе-

ние выхода бензина на 1 мас.%, а конверсии – на 3 мас.%. Следует отметить, что конверсия исходного сырья (67.8 мас.%) даже превышает такой же показатель на отравленном никелем катализаторе (65.7 мас.%). Поэтому если пользоваться критерием активности катализаторов крекинга, принятым в [2] и предусматривающим использование в качестве критерия приведенную конверсию исходного сырья, можно отметить, что раствор, приготовленный на основе фосфата висмута является пассиватором никеля.

Микросферический катализатор крекинга после обработки водными растворами пассиваторов находится в условиях высоких температур (во время крекинга сырья и регенерации), поэтому было важно установить, происходит или нет образование микротрещин на поверхности гранул катализатора. С этой целью производили исследование свежего, отравленного никелем и реактивированного пассиваторами на основе цитратов сурьмы и олова образцов катализаторов после крекинга газойля и регенерации на оптическом (кратность увеличения до 200) и электронном (кратность увеличения до 22000) микроскопах. Было сфотографировано более тридцати образцов указанных выше катализаторов при различной кратности увеличения. Анализ полученных результатов показывает, что реактивация отравленных никелем катализаторов синтезированными пассиваторами не приводит к образованию трещин на поверхности микросфер, а значит в псевдоожоженном слое катализатора не будет происходить раскалывания микросферических гранул катализатора.

Таким образом, сравнение действия цитратов сурьмы, олова и висмута на никель, нанесенный на поверхность высокоглиноземистого цеолитсодержащего микросферического катализатора крекинга, показало, что в качестве пассиватора никеля можно использовать цитраты сурьмы и олова, причем первый обладает более высокой активностью, чем второй.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Varvel C.W., Montgomery D.P.* // Pat. 2977322 USA 1961. // РЖХим. 1962. 8М238.
2. FCC catalysts microactivity test, ASTM. D 3907-80 // Annual book of ASTM Standards. Pa 199103. Pt 25 Philadelphia, 1980. P. 978.
3. *Караханов Э.А., Ковалева Н.Ф., Концевая А.И. и др.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1985. **26**. С. 614.
4. *Ciappetta F.G., Henderson D.S.* // Oil and Gas J. 1967. **65**. P. 88.
5. *Пятницкий И.В.* // Успехи химии. 1963. **32**. С. 110.
6. *Лысенко С.В., Викторова Е.А., Лукьянова Н.Н., Караханов Э.А.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1990. **31**. С. 73.
7. *Bertus B.J., McKay D.L.* // Pat. 4321129 USA 1982.
8. *McKay D.L.* // Pat. 4141858 USA 1979.