

УДК 544.478

Investigation of Physicochemical Properties of Partially Spent Platinum–Rhenium Reforming Catalyst

**Peter N. Kuznetsov^{a*},
Anastasia V. Kazbanova^a, Ludmila I. Kuznetsova^a,
Ludmila S. Tarasova^b and Vladimir P. Tverdokhlebov^c**
^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
50-24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*
^b*Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS
50-45 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*
^c*Siberian Federal University
82 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

Received 02.10.2014, received in revised form 22.10.2014, accepted 15.11.2014

The physicochemical properties of the partially spent catalyst Pt-Re-Cl/Al₂O₃ reforming of petroleum fractions (R- 98 UOP) have been studied. It has been found that during operation of the catalyst, a reduction of textural characteristics, chemical composition, partial phase transformation of alumina support, and accumulation of metallic impurities and carbon deposits take place. The DSC method has been found the presence on the surface of the catalyst of various types of carbonaceous deposits burnable at different temperatures. Their removal is complete at temperatures 500-550 °C.

Keywords: reforming, platinum–rhenium catalyst, regeneration, carbon deposits, catalyst poisons.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: kuznetsov-petr@rambler.ru

Исследование физико-химических свойств частично отработанного платинорениевого катализатора риформинга

**П.Н. Кузнецов^а, А.В. Казбанова^а,
Л.И. Кузнецова^а, Л.С. Тарасова^б, В.П. Твердохлебов^в**
^а *Институт химии и химической технологии СО РАН
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24*
^б *Красноярский научный центр СО РАН
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50*
^в *Сибирский федеральный университет
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 82*

Изучены физико-химические свойства частично отработанного катализатора Pt-Re-Cl/Al₂O₃ риформинга нефтяных фракций (R-98 УОР). Установлено, что в процессе эксплуатации катализатора происходило изменение текстурных характеристик, химического состава, частичное фазовое превращение алюмооксидного носителя, накопление металлических примесей и углеродистых отложений. Методом ДСК установлено присутствие на поверхности катализатора различных типов углеродистых отложений, выгорающих при различных температурах. Их полное удаление происходит при температурах 500-550 °С.

Ключевые слова: риформинг, платинорениевые катализаторы, регенерация, углеродистые отложения, каталитические яды.

Введение

Каталитический риформинг является одним из базовых процессов переработки нефти. Уровень технологии этого процесса, техническая и экономическая эффективность в существенной степени зависят от свойств применяемого катализатора. Наибольшей надежностью в эксплуатации отличаются катализаторы с оптимальным содержанием Pt, Re и Cl, нанесенные на носитель – оксид алюминия [1-5]. В настоящее время в России преобладает технология со стационарным слоем катализаторов, в основном импортного производства.

Нестационарный характер процесса риформинга вследствие падения активности катализатора неизбежно приводит к необходимости его периодической регенерации и замены отработанного на новый (свежий). Снижение активности катализатора может происходить из-за спекания поверхностей носителя и металлических компонентов, изменения текстуры, фазового состава под действием повышенных температур, а также, в результате отравления каталитическими ядами, образования на поверхности углеродистых отложений, блокирующих активные центры. При дезактивации коксовыми отложениями активность может быть восстановлена путем проведения соответствующих регенерационных процедур, основной из которых является выжигание кокса.

На ОАО «Ачинский НПЗ» (компания «Роснефть») функционирует установка риформинга гидроочищенной бензиновой фракции на гранулированном платинорениевом катализаторе R-98 фирмы УОР в стационарном слое. Процесс риформинга осуществляется в трех последо-

вательно соединенных реакторах (P-202, P-203 и P-204) в среде водорода, содержащего малые концентрации хлорсодержащих соединений, при давлении 24,5–25,0 кгс/см² и температуре в интервале от 490 до 511 °С. Регенерация катализатора осуществляется периодически путем выжигания коксовых отложений. Поскольку реакция выжигания кокса экзотермическая, необходимо проявлять осторожность, чтобы не подвергнуть катализатор перегреву. Чтобы температура поверхности катализатора не повышалась, содержание кислорода в циркулирующем газе поддерживается на низком уровне. При высоких температурах может произойти агломерация платины и сокращение площади поверхности катализатора. Если температура возрастет существенно, то могут быть фазовые изменения алюмооксидного носителя. Процесс выжигания в реакторах проводили при температуре 385 °С, давлении 1,47 МПа азотно-воздушной смесью, содержащей 0,3 об. % кислорода и добавку CCl₄. По мере выжигания кокса концентрацию кислорода повышали до 0,6–0,8 об. %.

Для обследования физико-химических и технических свойств катализатора и изменения их в ходе эксплуатации были отобраны представительные пробы после проведения четвертого цикла регенерации частично отработанного катализатора.

В настоящей статье приведены результаты исследования физико-химических и технических свойств частично отработанного катализатора риформинга R-98 на установке ЛК-6Ус на Ачинском НПЗ, изменений этих характеристик в ходе эксплуатации после четырех циклов регенерации для оптимизации условий эффективной эксплуатации.

Методика эксперимента

Представительные пробы катализатора после выжигания кокса в реакторах отобраны методом квартования по две параллельных пробы из реакторов P-202, P-203 и P-204.

Содержание основных элементов (платины, рения, алюминия, хлора) и примесей (железа, серы) определяли методами атомной абсорбции, рентгеноспектрального анализа. Содержание углерода определяли классическим методом путем сжигания навески пробы массой в кварцевой трубке в потоке кислорода при 900 °С с последующим поглощением CO₂ в колонке с натронным асбестом.

Фазовый состав отобранных проб определяли по рентгенограммам, которые записывали на дифрактометре PANalytical X'Pert PRO, оборудованном детектором PIXcel с графитовым монохроматором на CoK_α излучении. Количественный анализ фазового состава и размера кристаллитов осуществляли методом Ритвельда [6, 7].

Текстурные характеристики катализаторов рассчитывали по данным низкотемпературной адсорбции азота на установке Micromeritics ASAP 2020.

Термогравиметрический анализ углеродистых отложений на катализаторе проводили в КРЦКП СО РАН с помощью синхронного термоанализатора STA 449 *Jupiter* (фирма NETZSCH) с одновременным измерением изменений массы (термогравиметрия), тепловых потоков (дифференциальная сканирующая калориметрия) и состава выделяющихся газов с помощью совмещенного квадрупольного масс-спектрометра QMS 403 *Aeolos* (фирма NETZSCH). Программированный нагрев осуществляли в температурном интервале от 40 до 900 °С со скоростью 10 К/мин в динамической атмосфере воздуха при скорости потока 30 мл/мин в тигле с открытой крышкой с навеской пробы 30 мг.

Механическую прочность оценивали тремя способами – по сопротивлению гранул при раздавливании методом ASTM D6175-98, сопротивлению раздавливанию в слое гранул катализатора методом Shell и по потере массы при истирании гранул катализатора по методу ASTM 4058.

Результаты и обсуждение

Отобранные пробы катализатора представляли гранулы длиной 4-8 мм, диаметром 1,5 мм. Гранулы свежего катализатора имели светло-серый цвет. Пробы отработанного катализатора из реакторов P-202 и P-203 отличались более темным цветом и содержали включения и отдельные гранулы темного или черного цвета. Внешний вид гранул катализатора, выгруженного из последнего реактора P-204, выделялся буро-коричневым цветом.

Химический анализ проб. В табл. 1 приведены усредненные значения концентраций платины, рения, алюминия, хлора и примесей, полученные разными аналитическими методами. Содержание платины во всех пробах отработанного катализатора составляло 0,24-0,25 мас.%, что практически соответствовало содержанию в свежем катализаторе (0,24 мас.%). Содержание рения в свежем катализаторе составляло 0,23 мас.%, а в отработанных несколько меньше (0,20-0,21 мас.%). Это может указывать на частичный унос рения в ходе эксплуатации, что отмечалось ранее в ряде работ [8]. Содержание хлора в свежем катализаторе и в пробах из первого и второго реакторов составляло от 0,85 до 0,98 мас.%, в последнем реакторе P-204 оно уменьшалось до 0,42 %, т.е. в два раза.

В свежем катализаторе в незначительном количестве обнаружены примеси соединений Fe, в отработанных пробах содержание железа заметно увеличивалось. Наибольшее его содержание (0,27 %) было в пробах из реактора P-204. Сернистые соединения обнаруживались лишь на уровне незначительной примеси 0,002 мас.%, что согласуется с отсутствием оксидов серы в отходящих газах при проведении процедуры выжигания кокса.

Несмотря на то что катализатор перед выгрузкой подвергался регламентированной регенерации по выжигу углеродистых отложений, последние были обнаружены во всех пробах в количестве до 1 мас.%. Неполное выгорание углерода при регенерации может быть обусловлено образованием в ходе риформинга в отдельных участках катализатора плотных углеродистых отложений с низкой реакционной способностью, а также возможными нарушениями в распределении газового потока в слое катализатора на стадии регенерации.

Таблица 1. Содержание основных компонентов и примесей в пробах платинорениевого катализатора риформинга

Катализатор	Содержание элементов, мас.%					
	Pt	Re	Al	Cl	Fe	C
Свежий	0,24	0,23	51	0,88	0,02	-
Проба из P-202	0,24	0,21	54	0,85	0,03	0,55
Проба из P-203	0,25	0,21	53	0,98	0,04	0,97
Проба из P-204	0,24	0,20	51	0,42	0,28	0,31

Рентгенофазовый анализ. Полученные в ходе исследования данные рентгенофазового анализа (табл. 2) показали, что носитель частично отработанного катализатора, как и свежего, представлен нанодисперсным η - Al_2O_3 . В ходе эксплуатации произошло заметное изменение его структурных свойств: увеличился размер кристаллитов активной формы носителя η - Al_2O_3 , в пробе катализатора из среднего (по технологическому потоку) реактора P-203 обнаружена примесь корунда α - Al_2O_3 в количестве 3 мас.%. Появление корунда может быть обусловлено протеканием фазового перехода активной окиси алюминия под действием высокой температуры.

Процесс риформинга эндотермичен, поэтому высокотемпературная модификация могла образоваться, по-видимому, при проведении процедуры регенерации на стадиях выжига. Процесс мог иметь место в локальных участках, содержащих повышенное количество кокса и/или при превышении концентрации кислорода выше нормы из-за нарушения в распределении газового потока в реакторе.

Вторая выявленная особенность состава частично отработанного катализатора – присутствие в нем примеси оксида железа (в модификации гематита α - Fe_2O_3), являющегося ядом для активной платинорениевой композиции. Указанная примесь, по-видимому, привнесена в катализатор в результате коррозии оборудования под действием агрессивной реакционной среды, содержащей пары воды и хлористые соединения.

Рефлексы металлической платины и рения на рентгенограммах не обнаружены, что может быть связано с малым содержанием и/или их высокодисперсным состоянием.

Анализ текстурных характеристик катализатора. На рис. 1 приведены изотермы низкотемпературной адсорбции азота для различных проб катализатора. На всех изотермах наблюдается отчетливо выраженный гистерезис, указывающий на мезопористое строение носителя η - Al_2O_3 . Для отработанных катализаторов начало петли гистерезиса проявляется при большем относительном давлении, чем для свежего, что указывает на увеличение размера пор.

Кривые распределения объема пор по размерам, рассчитанного из десорбционной ветви изотерм, приведены на рис. 2. Видно, что все образцы имеют хорошо организованную мономодальную мезопористую структуру с достаточно узким распределением пор по размерам, радиус пор варьирует в интервале от 2,5 до 7,0 нм. Пробы отработанного катализатора имеют более широкое распределение объема пор по размерам, максимум на кривой заметно смещается в сторону большего размера по сравнению со свежим катализатором.

Количественные характеристики текстурных свойств, рассчитанные из изотерм адсорбции, приведены в табл. 3. Удельная поверхность уменьшилась в ходе эксплуатации примерно

Таблица 2. Фазовый состав исходного и проб отработанного катализатора после выжига кокса

Катализатор	Основная кристаллическая фаза	Размер кристаллитов, нм	Примесная кристаллическая фаза
Свежий	$\eta(\gamma)$ - Al_2O_3	5,1	Нет
Проба из P-202	$\eta(\gamma)$ - Al_2O_3	5,5	Нет
Проба из P-203	$\eta(\gamma)$ - Al_2O_3	5,7	Корунд, 2.5 %
Проба из P-204	$\eta(\gamma)$ - Al_2O_3	5,8	α - Fe_2O_3 , 0.3 %

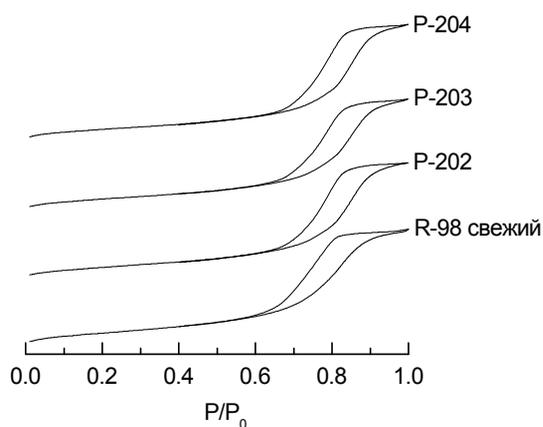


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота на образцах платинорениевого катализатора риформинга

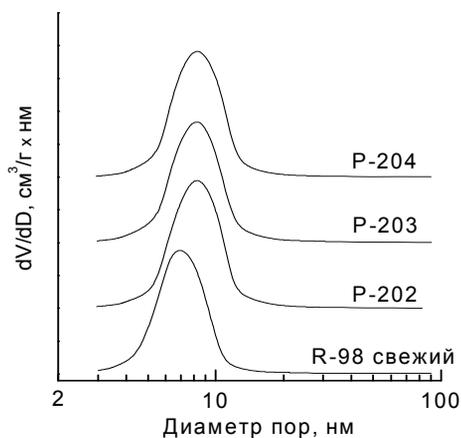


Рис. 2. Распределение объема пор по размерам в образцах катализатора

Таблица 3. Текстуальные характеристики образцов катализатора

Катализатор	Удельная поверхность, м ² /г	Объём пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм	Размер частиц, нм
Свежий	209	0,56	7,2	7,8
Проба из P-202	175	0,55	8,3	8,9
Проба из P-203	170	0,53	8,3	9,4
Проба из P-204	174	0,55	8,5	9,1

на 20 %. Соответственно, средний размер частиц, рассчитанный из величины удельной поверхности при допущении их сферической формы, составил 7,8 нм для свежего катализатора и 8,9-9,4 нм – для отработанного. Средний диаметр пор увеличился от 7,2 нм (для свежего катализатора) до 8,3-8,5 нм (в отработанных). Изменение текстурных характеристик свидетельствует о возможном превышении температуры в грануле катализатора при выжиге кокса по сравнению с температурой прокалики исходного катализатора.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). На рис. 3 приведены кривые ДСК при нагревании катализатора в потоке воздуха до температуры 900 °С. Эндотермический эффект при 67-130 °С, характерный для всех образцов, связан с удалением сорбированной воды, которая тестировалась масс-спектрометрически. После удаления воды фиксируется несколько экзотермических эффектов при температурах 150-210, 346, 400-460 и 550 °С. Основной экзотермический эффект при 550 °С сопровождается максимальной скоростью потери массы (рис. 4). При температурах выше 600 °С на кривых ДСК для всех образцов наблюдается значительное непрерывное увеличение теплового потока по мере повышения температуры без потери массы образца.

Природа экзотермических стадий связана с выгоранием различных углеродистых отложений, что подтверждается совпадением профилей кривых ДСК и выделения CO₂ (рис. 3 и 5). Отметим, что, по данным масс-спектрометрического анализа, образование CO₂ не сопрово-

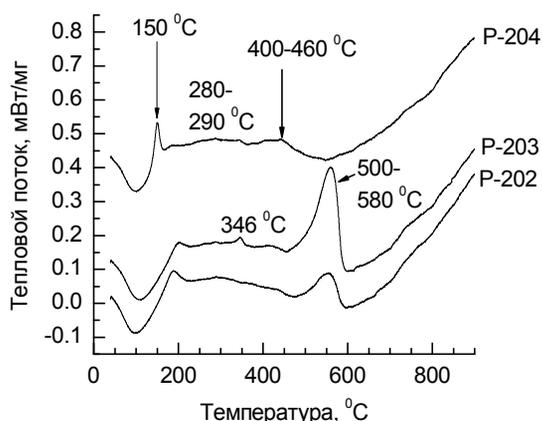


Рис. 3. Кривые ДСК при термопрограммированном окислении проб частично обработанного катализатора, отобранных из реакторов P-202, P-203 и P-204

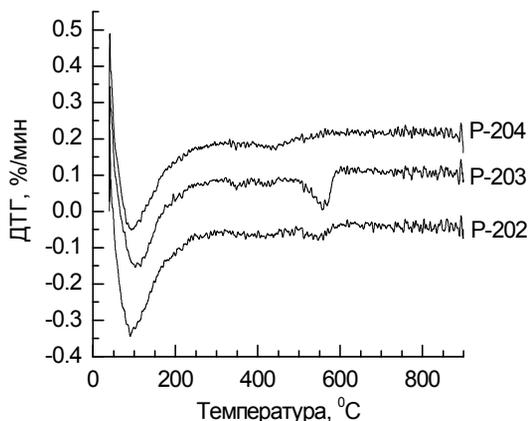


Рис. 4. Кривые скорости потери массы при термопрограммированном окислении проб катализатора, отобранных из реакторов P-202, P-203 и P-204

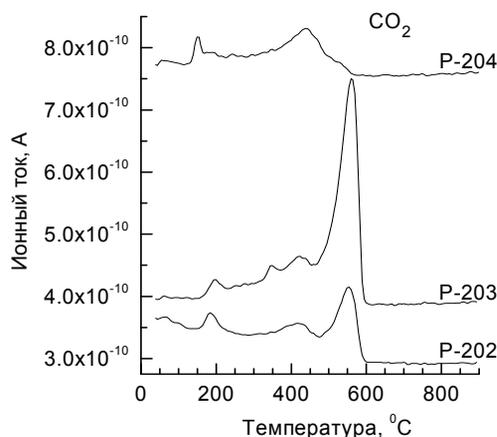


Рис. 5. Кривые выделения CO_2 при термопрограммированном окислении проб катализатора, отобранных из реакторов P-202, P-203 и P-204

ждалось выделением воды в заметном количестве, что указывает на высокую степень конденсированности углеродистых отложений.

Во всех образцах катализатора выгорание углеродистых веществ начинается при 150-210 °C. Образцы из реактора P-202 и особенно из реактора P-203 отличаются значительным экзотермическим эффектом горения углеродистых продуктов в высокотемпературной области 500-580 °C. У катализатора из реактора P-204 более слабые экзотермические эффекты, выгорание основного количества углерода происходит при более низкой температуре – 350-450 °C (рис. 3 и 5).

Таким образом, данные химического анализа на содержание углерода и данные ДСК указывают на различный характер отложений кокса на катализаторах в разных реакторах: наибольшее количество коксообразных продуктов, отличающихся низкой реакционной способно-

стью, образуется в среднем по ходу технологического потока в реакторе P-203. Важно отметить, что в пробе из этого же реактора обнаружено фазовое превращение алюмооксидного носителя в высокотемпературную модификацию корунд (табл. 2) и уменьшение удельной поверхности (табл. 3). В меньшей степени закоксован катализатор в первом реакторе. Катализатор в последнем реакторе P-204 отличается наименьшей степенью закоксованности, причем выгорание происходило при более низкой температуре.

Наличие нескольких экзоэффектов на кривых ДСК указывает на то, что в катализаторах образуются различные по составу и структуре коксообразные отложения. Известны предположения [9, 10], что разный характер выгорания коксообразных продуктов на катализаторах может быть связан с местом их локализации на поверхности и/или их реакционной способностью, т.е. составом и структурой.

Исходя из первого предположения, можно полагать, что в случае бифункционального катализатора Pt-Re/Al₂O₃ на первой стадии при 150-210 °С окисляются сорбированные на катализаторе углеводороды или углеродистые отложения на металлическом компоненте. Низкая температура окисления обусловлена каталитическим действием металлической платины. При более высокой температуре 350-450 °С выгорают углеродистые отложения, которые могут быть локализованы на поверхности кислотного оксидного носителя вблизи металлических частиц. При температурах выше 450 °С выгорают отложения, образующиеся на поверхности кислотного носителя вдали от металлических частиц. По профилям полученных кривых ДСК и выделения CO₂ важно отметить, что все углеродистые отложения в катализаторе выгорают при температурах ниже 550 °С, что важно для сохранения высокодисперсного состояния платинового компонента.

С другой стороны, согласно [11] различная динамика выгорания коксообразных продуктов на катализаторах может быть связана с их составом и структурой. Известно, что чем более конденсирована и упорядочена структура углерода, тем меньше его реакционная способность по отношению к окислению. Сведения о структуре коксообразных отложений на катализаторах в литературе весьма ограничены. По данным РФЭС [11], в их составе имеются как графитоподобные углеродистые образования, так и фрагменты углеводородных структур, а также различные кислородсодержащие группы. Экстракция «закоксованного» катализатора растворителями приводила к частичному извлечению углеродистых продуктов [12]. При этом при термическом анализе на кривой ДСК исчезал низкотемпературный экзоэффект, что указывало на невысокую степень конденсированности углерода в этих отложениях по сравнению с отложениями, выгорающими при высокой температуре. С учетом полученных данных и имеющихся в литературе сведений наиболее вероятно полагать, что различная динамика выгорания углерода на катализаторах обусловлена влиянием обоих факторов.

Для всех образцов при температуре 600 °С и выше на кривых фиксируется увеличение теплового потока. Данный эффект может быть связан с полиморфным превращением оксида алюминия, которое протекает с выделением тепла.

Определение механической прочности. Все образцы показали практически одинаковую механическую прочность на раздавливание, некоторая потеря прочности отработанного катализатора наблюдалась по показателю на истирание гранул (табл. 4).

Таблица 4. Прочностные характеристики катализатора риформинга

Катализатор	Сопrotивление раздавливанию, кг/мм	Сопrotивление раздавливанию в слое катализатора, МПа	Потеря массы катализатора при истирании, %
Свежий	0,9	1,4	1,5
Из реактора P-202	1,0	1,4	1,2
Из реактора P-203	0,9	1,4	1,3
Из реактора P-204	1,1	1,5	1,1

Выводы

1. При исследовании физико-химических свойств платинорениевого катализатора риформинга R-98 установлено, что в ходе его эксплуатации происходило необратимое изменение структурных свойств: укрупнение кристаллитов активной формы носителя $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, его частичное фазовое превращение в корунд. Обнаружение корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в отработанном катализаторе служит указанием на то, что в реакторе имело место значительное повышение температуры при выжигании углеродистых отложений, что вызвало фазовый переход активной окиси алюминия $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в неактивную высокотемпературную модификацию корунда.

2. Установлено, что в ходе эксплуатации происходило уменьшение величины удельной поверхности и некоторое увеличение размера пор. При этом показатели механической прочности мало изменялись.

3. Важная особенность проб отработанного катализатора связана с повышенным содержанием в них примеси оксида железа, который является ядом для металлического компонента катализатора. Накопление оксида железа может быть связано с коррозией оборудования под действием агрессивной среды, содержащей пары воды и хлористые соединения.

4. Присутствие углерода в пробах отработанного катализатора указывает на неполное удаление коксовых отложений на стадии окислительной регенерации, что может быть вызвано недостаточной длительностью процедуры выжига или нарушениями в распределении газового потока в реакторе.

5. Методом ДСК показано существование различных типов углеродистых отложений на поверхности катализатора R-98. Полное удаление остаточных отложений кокса происходит при температуре 500-550 °С.

Список литературы

- [1] *Ахметов С.А.* Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа: Гилем, 2002. С. 672.
- [2] *Пармон В.Н., Лихолобов В.А., Носков А.С.* // Oil&Gas Journal. 2008. № 6. Т. 19. С. 98.
- [3] *Шакун А.Н., Федорова М.Л., Дзюба Р.В. и др.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. № 4. С. 52.
- [4] *Удрас И.Е., Зотолокина Е.В., Паукитис Е.А., Белый А.С.* // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 1. С. 88.

- [5] *Крачилов Д.К., Тишкина О.Б., Ёлишин А.И.и др.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 3. С. 3.
- [6] *Rietveld H.D.* // J. Appl. Cryst. 1969. V. 2. P. 66.
- [7] *Solovyov L.A.* // J. Appl. Cryst. 2004. V. 37. P. 743.
- [8] *Боруцкий П.Н.* Каталитические процессы получения углеводородов разветвленного строения. – СПб.: НПО «Профессионал», 2010. 728 с.
- [9] *Comelli R.A., Canavese S.A., Querini C.A., Figoli N.S.* // Appl. Catal. A: Gen. 1999. V. 182. P. 275.
- [10] *Barbier J., Churin E., Parera J.M., Riviere J.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1985. V. 29. P. 323.
- [11] *Resofszki G., Muhler M., Sprenger S. etc* // Applied Catalysis A: General. 2003. V. 240. P. 71.
- [12] *Martin N., Viniestra M., Zarate R. etc* // Catalysis today. 2005. V. 107-108. P. 719.