

ЦЕНТР НОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «ИНСТИТУТ
КАТАЛИЗА ИМ. Г.К. БОРЕСКОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» (ОМСКИЙ ФИЛИАЛ)

На правах рукописи

Бобкова Татьяна Викторовна

**Превращения углеводов в присутствии азотистых соединений
различных классов в процессе каталитического крекинга**

05.17.07 – Химическая технология топлива
и высокоэнергетических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
Потапенко Олег Валерьевич

Омск – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	8
1.1. Процесс каталитического крекинга	8
1.2. Катализаторы крекинга	12
1.3. Сырье каталитического крекинга	16
1.4. Азотистые соединения нефти и сырья каталитического крекинга...	18
1.5. Методы снижения отравляющего действия азотистых соединений на процесс каталитического крекинга	23
Заключение к главе 1	31
Глава 2. Экспериментальная часть	34
2.1. Модифицирование компонентов катализатора крекинга с целью увеличения устойчивости к отравляющему действию азотистых соединений различных классов	34
2.1.1. Модифицирование цеолита типа Y	34
2.1.2. Кислотная активация глин	35
2.1.3. Синтез смешанных оксидов	35
2.1.4. Приготовление образцов катализаторов крекинга	36
2.2. Исследование физико-химических свойств добавок и катализаторов	38
2.2.1. Определение химического состава образцов	38
2.2.2. Исследование текстурных характеристик образцов катализаторов и добавок к ним	39
2.2.3. Исследование кислотных свойств добавок и лабораторных образцов катализаторов	39
2.2.4. Изучение фазового состава образцов	40
2.2.5. Термогравиметрический метод исследования образцов добавок	40

2.3. Исследование активности стабилизированных образцов катализаторов крекинга	40
2.3.1. Крекинг модельного сырья	41
2.3.2. Крекинг реального сырья	41
2.3.3. Анализ продуктов крекинга и расчет основных показателей процесса.....	41
Глава 3. Влияние присутствия азотистых соединений в сырье на процесс каталитического крекинга	44
3.1. Влияние содержания азотистого соединения на превращения модельных углеводородов.....	44
3.2. Влияние природы азотистого соединения на превращения модельных углеводородов на цеолитсодержащем катализаторе.....	47
3.3. Превращения углеводородов с различной [H]-донорной способностью в присутствии азотистых соединений.....	51
3.4. Влияние азотистых соединений на крекинг реального сырья на цеолитсодержащем катализаторе	53
Заключение к главе 3	56
Глава 4. Модифицирование катализаторов крекинга с целью увеличения устойчивости к отравляющему действию азотистых соединений различных классов.....	58
4.1. Варьирование катионного состава цеолита типа HP3ЭУ	60
4.2. Кислотная активация глин	68
4.3. Добавки смешанных оксидов	73
4.3.1. Добавки магний-алюминиевых смешанных оксидов	74
4.3.2. Добавки смешанных Me, Mg, Al - оксидов	80
Заключение к главе 4	91
Заключение	93
Выводы	95
Благодарности	97
Список литературы	98

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Комплекс каталитического крекинга является ключевым производственным объектом на многих нефтеперерабатывающих предприятиях. Это один из важнейших процессов, обеспечивающих глубокую переработку нефти [1]. В качестве сырья крекинга используют вакуумный газойль широкого фракционного состава и тяжелое остаточное сырье, различающееся групповым и химическим составом. Отличительной чертой высококипящих фракций нефти является высокое содержание гетероатомных серо-, азот- и кислородсодержащих соединений [2].

В настоящее время уделяется большое внимание исследованиям влияния азотистых соединений на превращения углеводородов в условиях каталитического крекинга [3]. Их содержание в сырье невелико, не более 0,5 мас. %, но и столь малого количества достаточно для снижения активности катализаторов крекинга. Кроме того наличие азотистых соединений в нефтепродуктах приводит к их осмолению и потемнению, а высокая концентрация азота в бензиновых фракциях увеличивает коксо- и газообразование при их каталитическом риформинге [4]. При этом в литературе отсутствуют данные о превращении углеводородов с различной [H]-донорной способностью в присутствии азотистых соединений различных классов.

Одним из возможных методов борьбы с присутствием азотистых соединений в сырье крекинга является гидроочистка [5]. Однако, прямая деструкция азотсодержащих соединений невозможна из-за их высокой термической стабильности – гидрогенолиз связи C–N протекает намного труднее, чем связи C–S, поэтому наблюдаемая степень удаления азота не превышает 30%, даже при высоких степенях по удалению серы [6]. Для того чтобы уменьшить содержание остаточного азота, давление гидрирования должно достигать 35 МПа [7], что потребует значительных капиталовложений.

Более целесообразно удалять или уменьшать влияние нежелательных азотистых соединений непосредственно в процессе крекинга. Для этого

в каталитическую систему на стадии синтеза вводятся специальные добавки различной природы, способствующие снижению дезактивирующего действия азотистых соединений [7-26]. В литературе в качестве таких добавок рассмотрены аморфные алюмосиликаты, синтетические или природные цеолитные молекулярные сита, кислые глины и добавки смешанных оксидов.

Таким образом, **цель работы** состояла в изучении превращений модельных углеводородов (н-ундекан, кумол, декалин) и реального сырья (негидроочищенного вакуумного газойля, тяжелого остатка гидрокрекинга) в присутствии азотистых соединений различной природы в условиях каталитического крекинга, и основанная на этом разработка подходов к созданию катализаторов крекинга, устойчивых к отравлению соединениями азота, т.е. сохраняющих свою каталитическую активность в их присутствии.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Исследование влияния природы азотистых соединений (пиррол, индол, пиридин, хинолин, н-бутиламин) и их содержания на превращения модельного и реального сырья с различной [Н]-донорной способностью.
2. Синтез систем с добавками различной природы (глин, активированных серной кислотой, смешанных оксидов), позволяющими уменьшить влияние азотистых соединений на процесс каталитического крекинга, и изучение их физико-химических и каталитических свойств.
3. Разработка подходов к созданию катализаторов крекинга, устойчивых к действию азотистых соединений.

Научная новизна. Впервые установлена зависимость между [Н]-донорной способностью углеводородной составляющей сырья каталитического крекинга и его конверсией в присутствии азотистых соединений различных классов.

Установлено, что увеличение содержания редкоземельных элементов в цеолите типа Y приводит к повышению устойчивости катализатора крекинга к действию азотистых соединений сырья.

Предложено использовать глины, активированные серной кислотой, и смешанные магний-алюминиевые оксиды (в том числе модифицированные

металлами) в качестве добавок к катализатору крекинга для снижения дезактивирующего действия азотистых соединений сырья.

Практическая значимость работы. Разработаны подходы к созданию катализаторов крекинга, устойчивых к отравляющему действию азотистых соединений, которые составят основу для коммерческого использования. Введение в состав каталитической системы добавок, способствующих снижению дезактивирующего действия азотистых соединений, позволит повысить выходы ценных продуктов крекинга и конверсию используемого сырья на 3 – 4 мас. %. Результаты исследований превращения углеводородов с различной [Н]-донорной способностью в присутствии азотистых соединений позволяют оценить их отравляющее действие при крекинге сырья различного состава.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования влияния азотистых соединений различных классов на превращения модельных углеводородов на цеолитсодержащем катализаторе в условиях крекинга.

2. Выводы о превращении модельных углеводородов в присутствии азотистых соединений различных классов в условиях каталитического крекинга в зависимости от содержания оксидов редкоземельных элементов в цеолите.

3. Результаты изучения введения добавок (глин, активированных серной кислотой, смешанных оксидов) к цеолитсодержащему катализатору крекинга для снижения дезактивирующего действия азотистых соединений.

4. Результаты исследования крекинга реального сырья (негидроочищенного вакуумного газойля) в присутствии азотистых соединений на модифицированных катализаторах.

Апробация результатов. Основные результаты работы представлены на российских и международных научных мероприятиях: 2nd International School-Conference “Applied Nanotechnology & Nanotoxicology” (Listvyanka, 2013); II Российско-Азербайджанском симпозиуме с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки» (Санкт-Петербург, 2013); IV Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком

Сигма: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2014); V Российской конференции с международным участием «Актуальные проблемы нефтехимии» (Звенигород, 2016); 8-й международной научно-технической конференции «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» (Омск, 2018); VIII Всероссийской цеолитной конференции с международным участием «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (Уфа, 2018); XII Международной конференции молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, 2018).

Личный вклад автора. Диссертант участвовал в постановке цели и задач исследования, самостоятельно осуществлял приготовление и испытание катализаторов, принимал непосредственное участие в обработке и интерпретации результатов работы, а также их представлении в формате докладов и научных публикаций.

Публикации. Основные результаты диссертационной работы представлены в 4 статьях в рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК, и 7 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 117 источников. Объем работы составляет 109 страниц, включая 26 рисунков и 30 таблиц.

ГЛАВА 1

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Процесс каталитического крекинга

В 2017 году глубина переработки нефти в России составила 82,1%, что на 2,2 % больше результата 2016 года [27]. Однако в Европе и в США данный параметр выше и держится на отметке 85% и 96%, соответственно, и продолжает расти [28]. Одним из важнейших процессов, обеспечивающих глубокую переработку нефти, как за рубежом, так и в России, является процесс каталитического крекинга. Он является самым крупнотоннажным процессом вторичной переработки нефти и занимает второе место по объему перерабатываемого сырья после ее первичной перегонки [29]. Общая мощность установок каталитического крекинга в мире (около 350) превышает 500 млн. тонн по сырью [30].

Целевым назначением классического варианта процесса каталитического крекинга является производство с максимально высоким выходом (50% и более) высокооктанового бензина и ценных сжиженных газов – сырья для производства алкилата и метил-трет-бутилового эфира, как ценных высокооктановых компонентов бензинов, а также сырья для нефтехимических производств. Получающийся в процессе крекинга легкий газойль используется в качестве компонента дизельного топлива. Тяжелый газойль крекинга, богатый полициклическими ароматическими углеводородами, применяется для производства технического углерода или высококачественного электродного кокса [1, 31, 32]. Основное достоинство процесса каталитического крекинга – большая эксплуатационная гибкость, а именно возможность перерабатывать различные нефтяные фракции; сравнительная легкость совмещения с другими процессами, например, с алкилированием, гидрокрекингом, гидроочисткой, адсорбционной очисткой, деасфальтизацией и т. д. [33].

Изначально использовали периодически регенерируемый процесс (процесс Гудри), в котором реактор и регенератор были сконструированы в одном

аппарате. В настоящее время в промышленности процесс каталитического крекинга проводят в непрерывном режиме – из реактора выводится закоксованный катализатор, с которого выжигается кокс в отдельном регенераторе. Далее прокаленный катализатор поступает обратно в реактор и его температуры достаточно для проведения процесса крекинга. Таким образом, исключается необходимость подвода внешнего тепла для проведения реакции крекинга углеводородов и отвода тепла при регенерации катализатора [34].

Реакторы непрерывного процесса каталитического крекинга подразделяются на [31, 35]:

- Реакторы с движущимся сверху вниз слоем шарикового катализатора на встречу поднимающемуся потоку сырья. Закоксованный катализатор отправляется на регенерацию, а продукты на разделение. Выделяющееся при сгорании кокса тепло используется для генерации пара. Отечественная типовая установка – 43-102; зарубежные установки – Thermofor, Hydro-flow, Houdrystid.

- Реакторы с кипящим (псевдооживленным) слоем микросферического катализатора, витающего в потоке паров сырья. Далее закоксованный катализатор выводятся на регенерацию, проходящую также в кипящем слое. При таком проведении процесса выход бензина составляет 49-52 мас. % с октановым числом 90,0-92,5 пунктов по исследовательскому методу. Отечественные типовые установки – 1А/1М, 1Б, 43-103, 43-104, ГК-3; зарубежные установки – Fluid, модели I, II, III и IV, Ortho Flow, модели А, В и С.

- Лифт-реакторы (рис. 1.1), в которых восходящий поток микросферического катализатора смешивается с диспергированным нагретым сырьем. Время контакта сырья и катализатора составляет несколько секунд, что позволяет достигать выхода бензина порядка 50-55 мас. % с октановым числом 91,0-92,5 пунктов по исследовательскому методу. Отечественные типовые установки – Г-43-107, КТ -1; зарубежные установки – типа R-2-R (конфигурация с двухступенчатой регенерацией катализатора), НОС (Heavy oil cracker).

- Процесс миллисеконд (Milli Second Catalytic cracking – MSCC) – характерная особенность заключается в отсутствие лифт-реактора. Пары сырья впрыскиваются в реактор перпендикулярно направлению нисходящего потока катализатора. Это позволяет добиться повышения выхода бензиновой фракции за счет снижения общего времени реакции, которое составляет несколько миллисекунд.

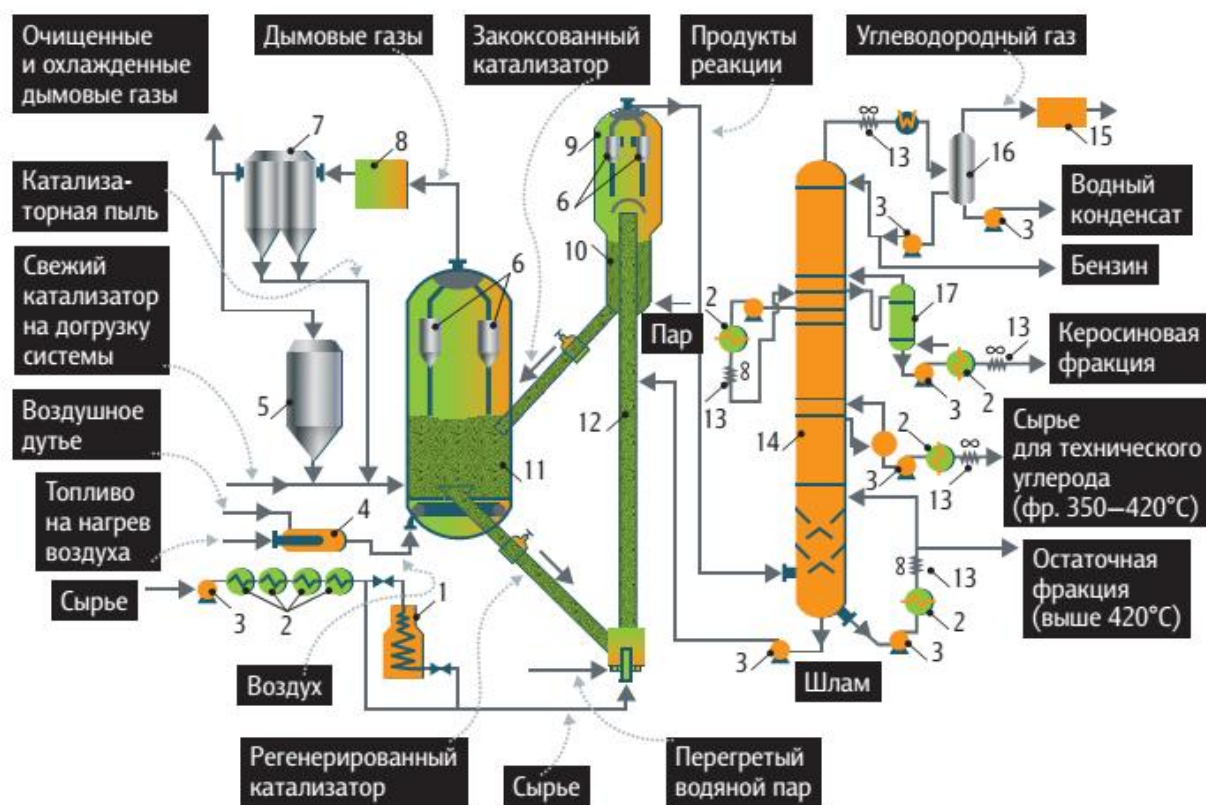
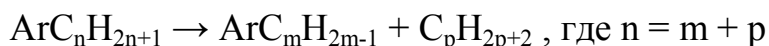


Рисунок 1.1 – Схема установки каталитического крекинга с лифт-реактором на примере установки Г-43-107: 1 – трубчатая печь; 2 – теплообменник; 3 – насос; 4 – подогреватель воздуха; 5 – бункер для катализатора; 6 – циклоны; 7 – электрофильтр; 8 – котел-утилизатор; 9 – сепарационная зона реактора; 10 – отпарная колонна; 11 – регенератор с кипящим слоем; 12 – лифт-реактор; 13 – холодильник; 14 – ректификационная колонна; 15 – газовый блок; 16 – емкость; 17 – отпарная колонна [36].

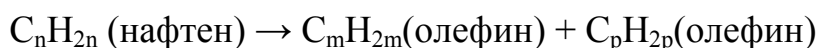
Типичный температурный интервал для промышленных установок каталитического крекинга составляет 450 – 530 °С. Температура в регенераторе достигает 650 – 750 °С, давление процесса устанавливается до 0,15 МПа [37].

В процессе каталитического крекинга протекают следующие важнейшие химические реакции [38]:

- Крекинг алканов $C_nH_{2n+2} \rightarrow C_mH_{2m} + C_pH_{2p+2}$, где $n = m + p$
- Крекинг алкенов $C_nH_{2n} \rightarrow C_mH_{2m} + C_pH_{2p}$, где $n = m + p$
- β -распад ароматических алкильных цепей:



- Крекинг циклоалканов:

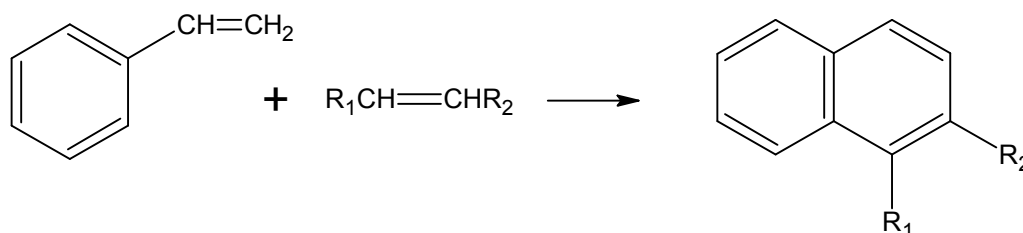


- Перенос водорода: циклоалкан + алкены \rightarrow ароматика + алкены



- Изомеризация: алкен \rightarrow разветвленный алкен

- Конденсация:



Конверсия (или степень превращения) сырья, выход целевых продуктов и их качество являются основными показателями процесса каталитического крекинга. Конверсия сырья подразумевает под собой суммарный выход продуктов, отличающихся от исходного сырья фракционным составом [39] и рассчитывается по формуле:

$$X = 100 - ЛГ - ТГ,$$

где X – конверсия (степень превращения) сырья, %; ЛГ – выход легкого газойля, мас. %; ТГ – выход тяжелого газойля, мас. %.

Конверсия выше 80 мас. % считается высокой, в пределах 67-77 мас. % – средней и менее 67 мас. % – низкой. Максимальный выход бензина обычно достигается при конверсии 75-82 мас. % в зависимости от используемого сырья.

За длительный период своего развития процесс каталитического крекинга значительно совершенствовался не только в отношении способа контакта сырья

и катализатора, но и применяемых катализаторов, представляющих в настоящее время сложные многокомпонентные системы [40].

1.2. Катализаторы крекинга

В настоящее время широкое применение получили микросферические катализаторы крекинга, размер частиц которых составляет 10 – 150 мкм. Содержание активного компонента цеолита типа Y варьируется от 15 до 50 мас. % на катализатор [41].

Крекинг углеводородов протекает на катализаторах кислотного-основного типа, способных образовывать на своей поверхности карбокатионы. Современные катализаторы крекинга, эксплуатирующиеся при высоких температурах (500 – 800 °С) в режиме интенсивного массо- и теплообмена должны проявлять не только высокую активность, селективность и термостабильность, но и соответствовать повышенным требованиям к ним по регенерационным и механическим свойствам. Композиции промышленных каталитических систем крекинга (рис. 1.2) состоят из: 1) матрицы; 2) активного компонента – цеолита; 3) вспомогательных активных и неактивных добавок [42, 43].

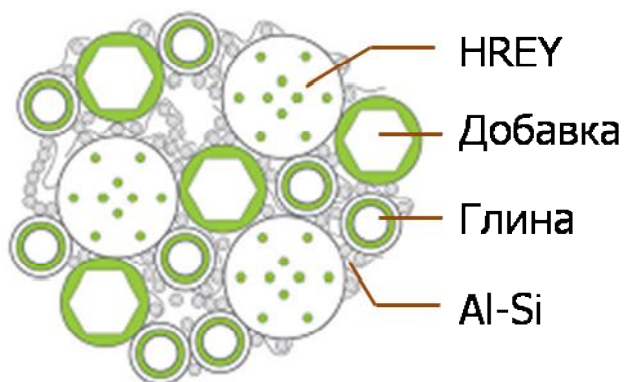


Рисунок 1.2 – Композиционный состав микросферической частицы катализатора крекинга [43].

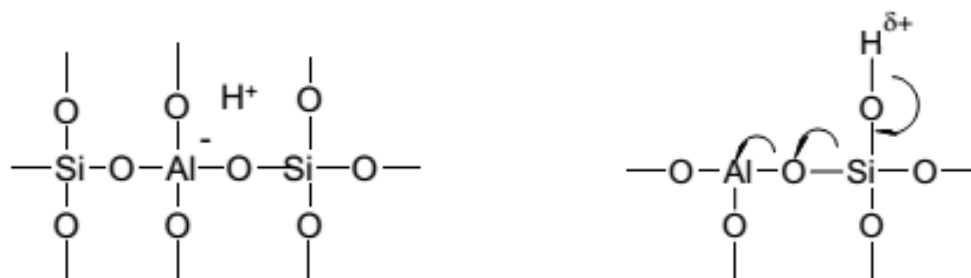
К матрице катализаторов крекинга предъявляется ряд требований [44]:

- сохранение каталитических свойств цеолита в условиях высоких температур;
- защита цеолита от воздействия каталитических ядов;

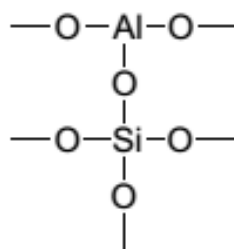
- создание сферической формы, гранулометрического состава и необходимой механической прочности частиц катализатора;
- обеспечение доступности цеолитного компонента для молекул сырья.

Вещество матрицы окружает кристаллы цеолита, равномерно распределяя их и способствуя интенсивному протеканию массо- и теплообменных процессов. Компонентами матрицы выступают аморфные алюмосиликаты, а также стабилизаторы, например глины.

Алюмосиликаты имеют высокую кислотность [45, 46], обусловленную наличием активных центров, представляющих собой кислоты Бренстеда и Льюиса. В качестве кислоты Бренстеда может выступать протон, образующийся при хемосорбции воды координационно ненасыщенным атомом алюминия, протон гидроксильной группы, связанной с атомом алюминия или кремния.



Апротонными кислотными центрами могут быть структуры следующего типа, где атом алюминия является акцептором электронной пары, т. е. кислотой по Льюису.



Активным компонентом катализаторов крекинга являются кристаллические алюмосиликаты – цеолиты, осуществляющие вторичные каталитические превращения углеводородов сырья с образованием конечных целевых продуктов. На рисунке 1.3 представлена структура элементарной ячейки цеолита типа Y. Эти цеолиты отличаются повышенной кислотостойкостью и термостойкостью. Наличие ионов Al³⁺ на поверхности цеолита обуславливает его кислотные

свойства и, следовательно, его каталитическую активность в реакциях крекинга [31].

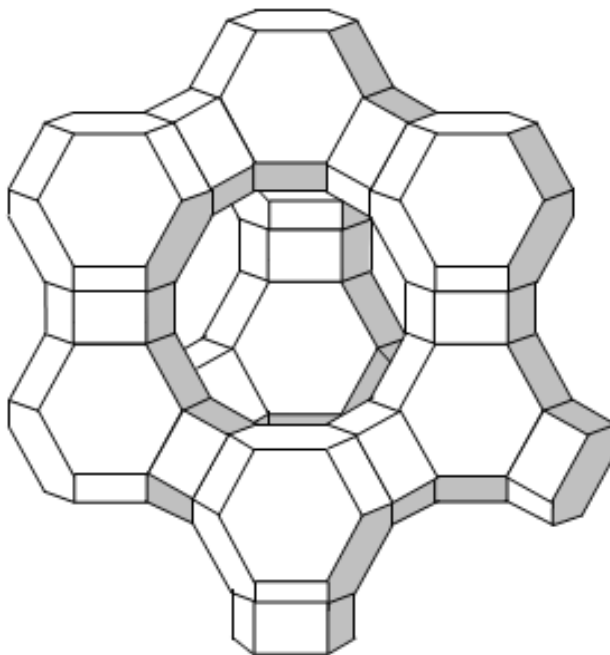


Рисунок 1.3 – Структура элементарной ячейки цеолита типа Y [44].

Натриевая форма цеолита каталитически малоактивна и наименее термостабильна. Наличие ионов натрия интенсифицирует процесс дегидрирования углеводородов и снижает выход и качество бензина. Ионный обмен на катионы редкоземельных элементов (РЗЭ) или декатионирование (введение протонов) способствует увеличению каталитической активности и термостабильности цеолита [47].

С целью улучшения и придания специфических физико-химических и механических свойств цеолитсодержащим катализаторам крекинга в их состав вводят специальные вспомогательных добавки [45]. Путем модифицирования катализаторов достигают их высокой активности, добиваются снижения содержания оксидов серы и азота в газах регенерации, пассивируют тяжелые металлы, откладывающиеся в процессе эксплуатации катализатора, повышают октановое число бензина и др.

В целом, к катализаторам крекинга предъявляется ряд требований, которые не всегда удается совместить [48]:

- высокая активность с необходимой структурой отбора продуктов крекинга;
- обеспечение катализатором высокого октанового числа производимого бензина и достаточного содержания непредельных углеводородов $C_2 - C_4$ в газе крекинга (сырья для нефтехимии);
- высокая стойкость катализатора к отравлению тяжелыми металлами (V и Ni) и гетероорганическими соединениями, содержащимися в сырье, при переработке нефтяных остатков и продуктов вторичного происхождения;
- сохранение высокой термостабильности в ходе эксплуатации (за среднее время жизни катализатора в системе он подвергается $10^4 - 10^5$ раз регенерациям при высокой температуре);
- высокая прочность катализатора при невысоком его эрозионном действии.

Основными фирмами-производителями катализаторов крекинга в мире в настоящее время являются Grace, Sinopec, Exxon, Mobil Oil, Union Carbide, Akzo Chemie и др. Они выпускают широкий набор катализаторов для переработки разных типов сырья и получения продуктов различного качества [44]. В России катализатор для установок каталитического крекинга выпускают на Омском нефтеперерабатывающем заводе (ОНПЗ) и Ишимбайском специализированном химическом заводе катализаторов. Мощность катализаторного производства ОНПЗ позволяет выпускать порядка 3 тыс. тонн катализатора в год. Продукция используется на Омском и Московском НПЗ, а также на установках крекинга Ангарской нефтехимической компании с целью увеличения выпуска моторных топлив стандарта Евро-5 [49]. В настоящее время «Газпром нефть» проектирует завод по производству катализаторов в городе Омске, который позволит полностью обеспечить потребности российских НПЗ в катализаторах вторичных процессов переработки. Проектная мощность нового производства 21 тыс. тонн катализаторов в год – на долю каталитического крекинга приходится 15 тыс. тонн [50, 51].

1.3. Сырье каталитического крекинга

Основным сырьем современных промышленных установок каталитического крекинга являются атмосферные и вакуумные дистилляты первичной перегонки нефти. Сырье каталитического крекинга, отличающееся фракционным составом, условно можно разделить на 3 группы [52]:

- Легкое сырье – дистилляты первичной перегонки нефти (керосиногазойлевые и легкие вакуумные погоны), средняя температура их кипения составляет 260 – 280 °С;
- Тяжелое сырье – вакуумные дистилляты, выкипающие в пределах 300 – 560 °С, а также сырье вторичного происхождения, получаемое на установках термического крекинга и коксования;
- Остаточное сырье – мазуты, деасфальтизаты, тяжелые продукты термокаталитических и термических процессов.

Все более широко в качестве сырья используются высококипящие газойлевые фракции с концом кипения 540 – 580 °С и остаточные продукты деасфальтизации мазутов и гудронов, что связано с ростом потребностей в высококачественных компонентах моторных топлив и необходимости более полной загрузки мощностей каталитического крекинга.

Групповой состав сырья оказывает очень существенное влияние, как на ход процесса, так и на выход продуктов крекинга и их качество. В таблице 1.1 представлены данные об изменении выхода продуктов крекинга при изменении качества сырья. Утяжеление фракционного состава сырья каталитического крекинга влечет за собой увеличение содержания асфальтосмолистых, металл-, серо- и азотсодержащих соединений.

На установке каталитического крекинга 43-103 АО «Газпромнефть-ОНПЗ» перерабатывается сырье сложного фракционного состава, состоящего более чем из 10 компонентов. Базовыми компонентами являются 2-5 погоны установки АВТ-10, а также вакуумный газойль С-001 установки КТ-1/1. В таблице 1.2 представлены характеристики сырья, из которых видно, что при переходе

от 2 к 5 погону увеличивается содержание более тяжелых фракций и плотность нефтепродукта, возрастает содержание серы, азота и азотистых оснований [53].

Таблица 1.1 – Влияние качества сырья на выход продуктов крекинга [36]

Продукты крекинга	Выход продуктов, об. % на сырье		
	Парафиновое	Нафтеновое	Ароматическое
Сухой газ (C ₁ , C ₂ , H ₂)	2,6	3,2	3,4
Сжиженный газ (C ₃ – C ₄)	34,5	27,5	24,3
Бензин (C ₅ до T _{кип} = 221 °С)	73,0	70,0	54,2
Легкий газойль	5,0	10,	20,0
Тяжелый газойль	2,0	5,0	10,0
Кокс	4,8	5,4	6,3

Таблица 1.2 – Характеристики компонентов сырья установки 43-103

АО «Газпромнефть-ОМПЗ» [53]

Тип сырья	Вакуумный газойль С-001КТ-1/1	АВТ-10 погон №2	АВТ-10 погон №3	АВТ-10 погон №4	АВТ-10 погон №5
ФС ASTM D1160					
н.к., °С	317,5	320,3	390,0	384,3	344,2
10%, °С	376,4	346,8	406,7	430,6	408,7
50%, °С	436,9	363,3	413,2	450,6	495,3
90%, °С	513,3	381,8	430,6	476,0	536,9
к.к., °С	546,4	390,0	440,9	498,9	562,5
Плотность при 20°С, кг/м ³	0,9050	0,8812	0,8911	0,9050	0,9125
Содержание серы, м.д.	0,839	0,694	0,761	0,854	0,976
Содержание азота, ppm.	1900	336	761	1071	1551
Содержание азотистых оснований, ppm.	265	93	199	257	212
Коксуемость, %	0,160	0,021	0,040	0,050	0,540

Азотистые соединения относятся к компонентам, которые обратимо дезактивируют катализатор крекинга, т.е. после его регенерации активность полностью восстанавливается. При этом отравление катализатора азотистыми соединениями оказывает влияние на качество продуктов крекинга [54].

1.4. Азотистые соединения нефти и сырья каталитического крекинга

Содержание азота в различных нефтях колеблется от 0,1 до 1,5 мас. %. Азот входит, в основном, в состав смолисто-асфальтеновых веществ нефти, которые при перегонке разлагаются с образованием азотистых соединений и таким образом попадают в нефтяные фракции [6]. Обычно азотсодержащие соединения нефти делят на две большие группы (табл. 1.3): азотистые основания (с пиридиновым атомом азота $-N=$) и нейтральные азотистые соединения (с пиррольным атомом азота $HN=$). Различия заключаются в следующем [55]:

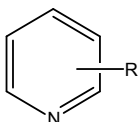
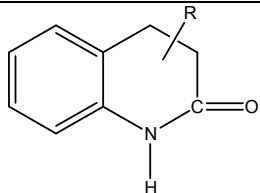
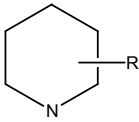
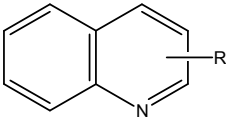
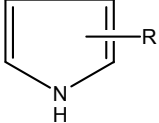
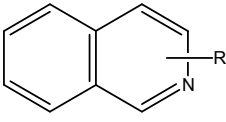
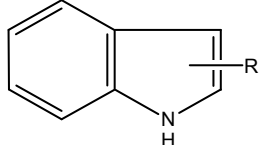
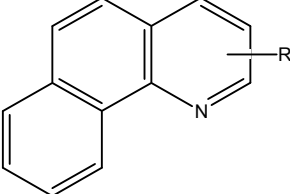
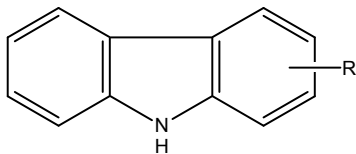
- Азотистые основания – π -дефицитные ароматические системы. Неподделенная электронная пара атомов азота лежит в плоскости, перпендикулярной плоскости π -системы и не принимает участия в создании ароматического секстета, следовательно атом азота обладает основными свойствами и предполагается, что проявляет большее отравляющее действие на кислотные катализаторы;
- Нейтральные азотистые соединения – π -избыточные ароматические системы. Ароматический секстет электронов образован в них за счет π -электронов двойных связей и неподделенной пары электронов азота, поэтому они проявляют свойства слабых NH-кислот и предполагается меньшее отравляющее действие на кислотные катализаторы.

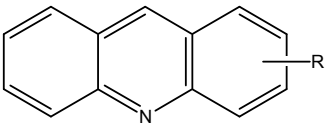
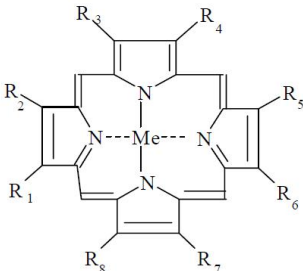
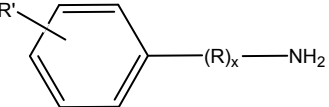
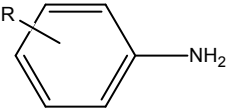
Кроме приведенных в таблице 1.3 монофункциональных соединений, в нефтях в небольших количествах присутствуют полифункциональные азотсодержащие соединения типа индоло- и карбазолохинолинов, фенантроллинов, гидроксibenзохинолинов, хинолонов, пиридонов, бензотиазолов и др. Порфирины присутствуют в нефтях только в виде комплексов с ванадилем VO, никелем и железом. Алкиламины в нефтях не встречаются [56]. Изучение

состава нефтей и дистиллятов возможно с помощью методов газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, ионизации распылением в электрическом поле, а также масс-анализом ионно-циклотронного резонанса с Фурье-преобразованием и др. [57-59].

Содержание азотсодержащих соединений в нефтяных фракциях обычно возрастает с увеличением температуры кипения фракций (в остатках, кипящих выше 450 °С концентрируется около 90 мас. % азота), при этом изменяется структура азотсодержащих соединений: в легких и средних преобладают пиридины, в более тяжелых – хинолины, бензхинолины и полициклические азотистые соединения, увеличивается содержание нейтральных азотсодержащих соединений и падает содержание основных [46].

Таблица 1.3 – Нефтяные азотсодержащие соединения

Основания		Нейтральные соединения	
Пиридины		Циклические амиды	
Пиперидины		Нитрилы	$R-C\equiv N$
Хинолины		Пирролы	
Изохинолины		Индолы (бензпирролы)	
Бензхинолины		Карбазолы	

Основания		Нейтральные соединения	
Акридины		Порфирины	
Ароматические амины			
Анилины			

Общее содержание азота в сырье каталитического крекинга составляет около 0,5 мас. %, по другим данным это значение может достигать 2,0 мас. % [9, 41, 60].

Известно [1-14, 31, 60], что даже незначительное присутствие азота в сырье каталитического крекинга заметно снижает выход ценных продуктов и октановое число бензинов. Отрицательное воздействие азотистых соединений на процесс каталитического крекинга объясняется хемосорбцией их катализаторами, ввиду их ярко выраженных электронодонорных свойств и высокой химической устойчивости. Активная поверхность катализатора становится недоступной для реагирующих молекул, и процесс смещается в сторону некаталитических (термических) превращений.

В литературных источниках указывается, что азотистые основания оказывают большее дезактивирующее действие на катализаторы крекинга, чем нейтральные [61]. Кроме того, исследованиям крекинга углеводородов в присутствии нейтральных азотистых соединений посвящено меньше внимания, чем тем же процессам в присутствии соединений азота основного характера [62].

На рисунке 1.4 схематично показано распределение азота в экспериментальной установке каталитического крекинга [63]. Для регенерации используют кислород / аргоновую смесь, таким образом, азот поступает только из сырья процесса. Азот распределяется между жидкими продуктами крекинга

(бензином, легким газойлем, кубовым продуктом и водой, сконденсированной из десорбирующего пара), газообразными продуктами из верхней части ректификационной колонны и дымовыми газами. Если предположить, что остаточный кокс на регенерированном катализаторе пренебрежимо мал, то общее содержание азота в дымовом газе должно равняться содержанию азота в закоксованном катализаторе.

Баланс по азоту показывает [64], что примерно 50% подаваемого азота уходит в жидкие продукты с преобладающей концентрацией в более тяжелых фракциях. Около 8% азота сырья превращается в аммиак. Оставшиеся 42% азота превращается в кокс, большая часть в регенераторе превращается в молекулярный азот. Однако около 10-15% азота в коксе преобразуется в NO_x . В промышленных условиях доля азота, выделяемого в виде NO_x , колеблется от 3 до 25% в зависимости от конструкции и условий эксплуатации регенератора [9].

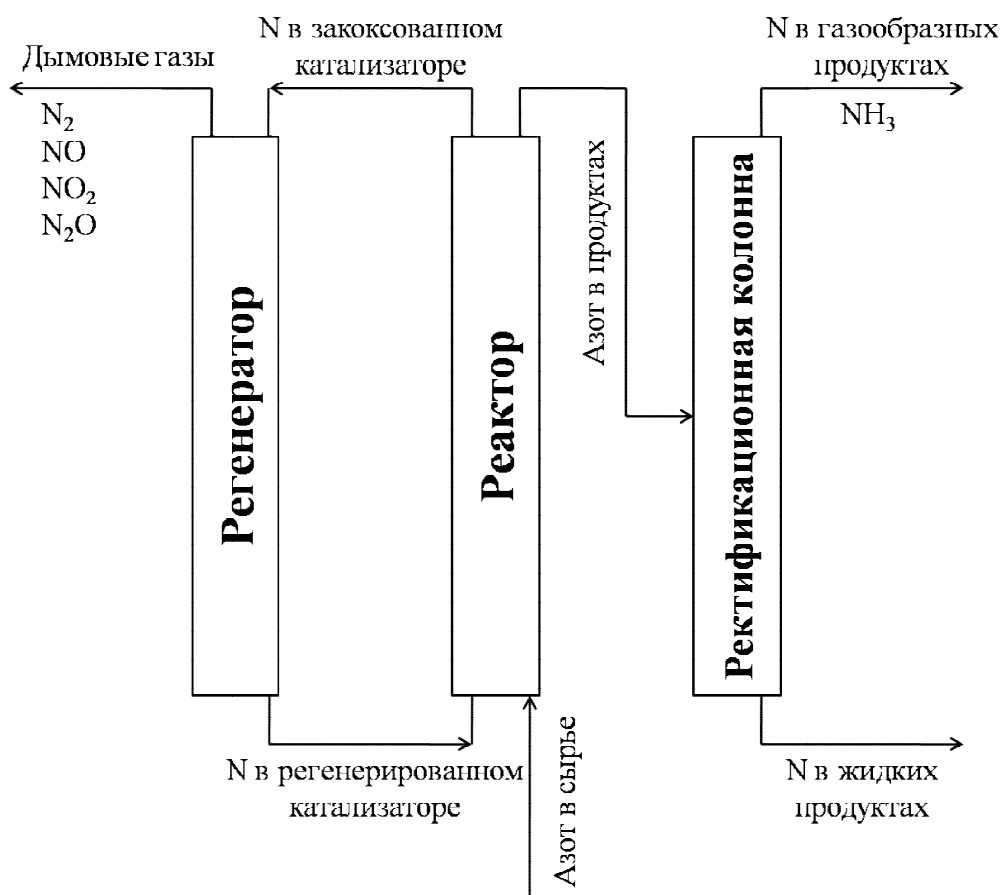


Рисунок 1.4 – Схема распределения азота в пилотной установке каталитического крекинга (циркуляционная установка Дэйвисона) [63].

В работе [65] выдвинута гипотеза, что в условиях каталитического крекинга аммиак, образующийся в реакторе с преобразованием органических азотистых соединений, вступает в реакции с олефинами или диолефинами, которые также образуются в ходе реакций крекинга углеводородов. В составе бензинов установлены структуры индола и анилина. Ароматические и алифатические амины претерпевают превращения в ходе реакций циклизации и дегидрирования в анилин и индол (рис. 1.5). Механизм, посредством которого они образуются (хотя и в очень малых количествах) может быть таким же, как и для тиофеновых соединений в случае превращения олефинов и сероводорода [66].

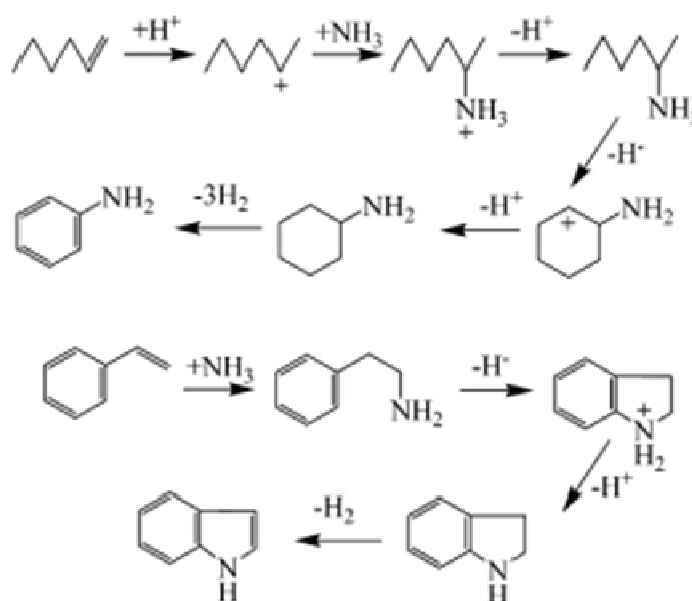


Рисунок 1.5 – Схема механизма преобразования органических азотистых соединений при каталитическом крекинге [66].

Крекинг алкиланилинов и индолов является основной причиной образования анилинов в бензине. Авторами [67] обнаружено, что хинолин также может превращаться в анилин через образование промежуточного продукта тетрагидрохинолина (рис. 1.6).

Для достижения оптимальных данных по выходу продуктов крекинга исключительно важно контролировать содержание азотистых соединений в сырье каталитического крекинга и принимать меры для уменьшения их содержания или отравляющего воздействия.

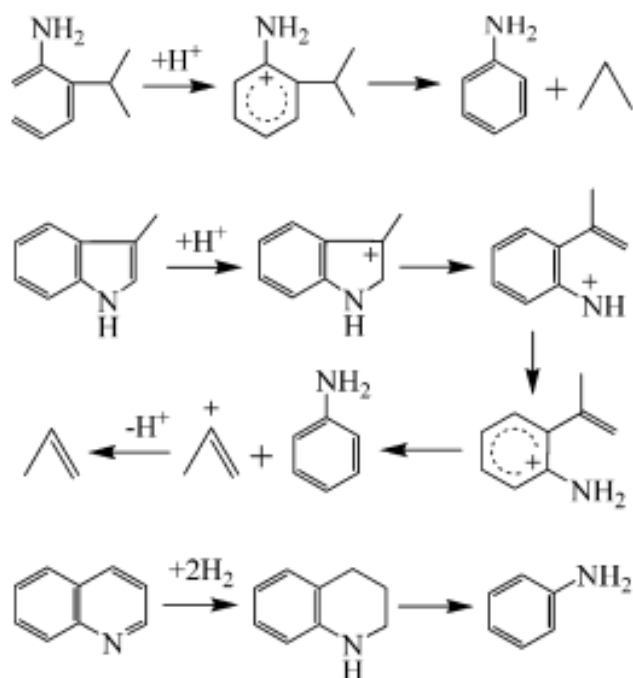


Рисунок 1.6 – Возможные реакции получения анилина из алкиланилинов, алкилиндолов и хинолинов [66].

1.5. Методы снижения отравляющего действия азотистых соединений на процесс каталитического крекинга

Для снижения отравляющего действия азота на катализатор крекинга, а также на ход процесса и образующиеся продукты реакции применяют следующие методы [3, 5]:

1. *Адсорбция* – использование кислых твердых адсорбентов для удаления основных соединений азота. В качестве адсорбентов используются глины, такие как бентонит, каолинит, аттапулгит после превращения их в кислую форму. Также используются оксид алюминия, силикагель или активированный уголь. Отработанные адсорбенты регенерируют путем выжига отложений или обработкой селективным растворителем (смеси бензола и спирта), растворяющим азотистые основания [68-70]. Сырье можно очищать от азотистых органических соединений, пропуская его через частично дегидратированный металлосиликат (смесь оксида кремния и одного из оксидов металла – Ag, Co, Ce, Mn, Fe, Cu, Mo, V, Ti, Cr, Zr). В результате контактирования получают адсорбированные азотистые соединения и рафинат. Насыщенный адсорбент

обрабатывают специальным агентом и выделяют экстракт, содержащий десорбированные органические азотистые соединения [71]. К промышленным адсорбционным процессам облагораживания сырья каталитического крекинга относятся АРТ – процесс, 3D - процесс (дискриминационная деструктивная дистилляция), процесс АКО (адсорбционно-контактная очистка) [31]. Недостатки адсорбционных методов заключаются в периодичности процесса очистки, высокой стоимости регенерации адсорбентов и сравнительно низкой эффективности аппаратуры. Организация непрерывных процессов, т.е. адсорбция в движущихся слоях, связана с конструктивными и технологическими трудностями.

2. *Жидкость / жидкостная экстракция* – использование несмешивающихся растворителей (так называемых ионных жидкостей) для извлечения соединений азота [72, 73]. Энергичное перемешивание двух фаз с последующим разделением приводит к переходу азотистых соединений в ионную жидкую фазу, что, таким образом, значительно снижает общее содержание азота в углеводородах. Используемые ионные жидкости имеют общую формулу C^+A^- , где C^+ представляет собой катион органического типа (алкилпиридиний, диалкилимидазолий и тетраалкиламмоний), а анион A^- представляет собой галогениды или соли переходных металлов (железа и алюминия) [74]. Недостатками метода являются дороговизна применяемых специальных растворителей и утилизация их после проведения процесса.

3. *Нейтрализация* – использование кислотных добавок для нейтрализации основных соединений азота [75].

Сернокислотная очистка дает хорошие результаты по удалению азотистых соединений. При расходах кислоты выше 1,0 об. % степень удаления азотистых соединений достигает 98-99% для основного и 78-79% для общего азота и не зависит от концентрации кислоты [68]. К недостаткам метода относятся: 1) образование кислого гудрона; 2) длительность его отстоя, а также отработанных щелочей и промывных вод на стадии нейтрализации, что ведет к необходимости использования больших емкостей; 3) коррозия аппаратуры.

4. *Гидроочистка* – наиболее известный метод, который используется для уменьшения содержания азота в сырье. Основной задачей гидроочистки является удаление из нефтяных дистиллятов гетероатомов (O, N, S) и металлов, а также гидрирование непредельных и частично ароматических углеводородов. В качестве катализаторов применяются оксиды и сульфиды металлов переменной валентности – Ni, Co, Mo, W. Обычно процессы гидроочистки протекают в интервале температур 300 – 420 °С и давлении водорода 2 – 7 МПа [1, 2, 4, 31, 39, 44].

Непосредственная деструкция азотсодержащих соединений невозможна из-за высокой термической стабильности – гидрогенолиз связи C–N протекает намного труднее, чем связи C–S, поэтому наблюдаемая степень удаления азота не превышает 30%, даже при высоких показателях по удалению серы [6]. Кроме того, соединения, содержащие азот в полициклических структурах, гидрируются значительно труднее, чем содержащие азот в аминогруппах. Так же отмечают, что хинолиновая структура устойчивее изохинолиновой. Энергия разрыва связи C – NH₂ составляет 335,2 Дж/моль, т. е. практически равна энергии разрыва связи C – C. Удаление азота обязательно должно включать стадию насыщения кольца. В результате расход водорода высок – около 7 моль водорода на моль аммиака [29, 76].

Чтобы удалить значительное количество остаточного азота, давление гидрирования должно достигать 35 МПа. Оборудование для осуществления процесса с таким высоким давлением требует значительных капиталовложений [7-13].

5. *Повышение устойчивости катализаторов крекинга к действию азотистых соединений сырья*, путем введения специальных добавок различной природы в их состав. Основным преимуществом такого метода является значительное снижение стоимости предварительной обработки сырья крекинга. В качестве таких добавок могут быть рассмотрены аморфные алюмосиликаты, синтетические или природные цеолитные молекулярные сита, кислые глины и добавки смешанных оксидов.

Действие так называемых «ловушек» (или поглотителей) азотсодержащих соединений должно заключаться:

- в прочной сорбции азотистых соединений, что, таким образом, снижает блокировку активных центров катализаторов крекинга;
- в превращении азотистых соединений в менее отравляющие катализатор крекинга.

Модифицирование цеолитного компонента катализатора крекинга.

В патентной литературе указывается, что содержание цеолита типа Y в катализаторе может превышать 25 мас. % [7, 10-12]. Также отмечается, что выход бензина на катализаторах, содержащих цеолит в редкоземельной форме, выше, чем на катализаторах на основе ультрастабильного цеолита типа Y. Высокодеалюминированные ультрастабильные цеолиты типа Y очень чувствительны к отравлению основными азотсодержащими соединениями [14].

В работе [77] показано, что катализаторы, содержащие цеолит, стабилизированный редкоземельными элементами меньшего ионного радиуса, чем La^{3+} , более активны и селективны по отношению к бензину.

Модифицирование цеолита типа Y «легкими» редкоземельными элементами (La, Ce, Nd, Pr) обеспечивает повышенную активность как свежего, так и равновесного катализаторов [15]. Кроме того, данное модифицирование способствует увеличению термостабильности цеолитных кристаллитов при эксплуатации катализатора и сохранению тем самым высокой активности равновесного катализатора. Также отмечается высокая скорость протекания реакций переноса водорода, за счет образования кислотных центров Бренстеда в структуре цеолита [78].

Авторами работы [9] показано, что увеличение содержания цеолита в редкоземельной форме в составе катализатора крекинга (от 20 до 40 мас. %) приводит к повышению его активности при превращении сырья, содержащего азотистые соединения. В работе [79] установлено, что катализатор, содержащий цеолит в редкоземельной форме (REY), при крекинге негидроочищенного сырья проявляет большую активность и дает более высокие выходы ценных

дистиллятов, чем катализатор, содержащий ультрастабильный цеолит в редкоземельной форме (REUSY) с добавкой ZSM-5.

Модифицирование матрицы катализатора крекинга.

Как уже было отмечено, матрица катализатора крекинга – сложная многокомпонентная система, что позволяет изучать ее как в целом, так и по отдельности, и использовать лучшие характеристики компонентов для усовершенствования свойств конечного продукта.

Широко известно и давно применяется на практике использование глин (каолинит, галлуазит, бентонит, иллит и др.) как компонента катализатора крекинга [80]. Введение глины позволяет не только регулировать пористую структуру катализатора, но и улучшать его механические свойства и обеспечивать каталитическую активность матрицы.

Каолинит отличается от галлуазита геометрией укладки единичных слоев. Галлуазит может быть необратимо обезвожен и преобразован в метагаллуазит. Данные глины имеют низкую ионообменную способность. Монтмориллонит имеет расширяющуюся трехслойную структуру, состоящую из слоев октаэдров AlO_6 , расположенных между 2 слоями тетраэдров SiO_4 . Данная глина имеет более высокую катионообменную емкость (70-90 моль-экв / 100 г глины), чем каолинитовые глины. Также он обладает гораздо лучшими связующими свойствами, чем, например, каолин или галлуазит. Монтмориллонит относится к классу слоистых алюмосиликатов. Примерная формула $(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$ [81]. Использование монтмориллонита обеспечивает ряд технологических преимуществ в производстве промышленных катализаторов крекинга [46, 82, 83].

Отмечается [13, 84], что катализаторы крекинга, содержащие в качестве компонента такую глину как сепиолит, проявляют высокую устойчивость к действию азотистых соединений. Сепиолит вводят вместо аморфного алюмосиликата в состав катализатора, что позволяет увеличить его активность и селективность при крекинге газойля с высоким содержанием азотистых соединений. Данная глина отличается высоким содержанием магния;

теоретическая формула сепиолита $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ [85]. Кроме того, сепиолит можно использовать как ловушку для содержащихся в сырье металлов [86, 87].

Природные минералы содержат ионы натрия, оказывающие разрушительное действие на кристаллическую структуру и активные центры цеолитов. Поэтому перед включением глины в состав катализатора крекинга необходима ее подготовка и активация.

Простейшим путем снижения содержания оксидов натрия (а также кальция), которые находятся в катионообменных позициях, является ионный обмен. Межслоевые катионы вследствие слабых связей с тетраэдрическими слоями могут диффундировать во внешнюю среду при соприкосновении глины с водой. При этом если во внешней среде присутствуют другие катионы, может происходить ионный обмен, явление, способное изменить свойства как гидратированной, так и дегидратированной глины [88]. Так замена одного типа катионов, содержащихся в составе природного монтмориллонита, другим приведет не только к изменению катионного состава глины, но и способна изменить межслоевое расстояние, упаковку элементарных трехслойных пакетов, а также реологические свойства суспензий монтмориллонита. Наличие катионов Na^+ и Ca^{2+} , обладающих различной способностью к гидратации и связывающих различные количества межслоевой воды, приводит к существенным различиям в упаковке элементарных трехслойных пакетов монтмориллонита и в поведении водных суспензий Na^+ - и Ca^{2+} - форм глины [89].

Обработка глинистых минералов горячими кислотами приводит к резкому увеличению их каталитической, адсорбционной и отбеливающей способностей [90, 91]. В первом поколении процесса каталитического крекинга (процессе Гудри) кислотная активация бентонитовой глины была необходима для формирования дополнительных кислотных центров, активных в реакциях крекинга [34].

Используемые кислоты можно разделить на три группы по характеру и силе воздействия на структуру монтмориллонита [92]:

- Разбавленные минеральные кислоты (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4) и органические кислоты (CH_3COOH). Они извлекают из решетки монтмориллонита только обменные катионы, не затрагивая кристаллической структуры. При этом сохраняются как алюмосиликатные слои, так и порядок их упаковки, а пористая структура остается практически неизменной. Зачастую данный метод относят к методу ионного обмена, т.к. происходит обмен межслоевых катионов на протон кислоты [93].

- Минеральные кислоты средних концентраций (2 – 4 н), которые извлекают в раствор обменные катионы и катионы октаэдрического слоя (Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+}), разупорядочивают упаковку элементарных слоев, что приводит к существенному увеличению удельной поверхности (до $330 \text{ м}^2/\text{г}$) и объему пор монтмориллонита (до $0,5 \text{ см}^3/\text{г}$).

- Концентрированные минеральные кислоты (более 4 н), которые разрушают кристаллическую структуру, вымывают все катионы, кроме кремния, в результате чего образуется высокопористый оксид кремния [25, 26, 94, 95]. Помимо воздействия на пористую структуру кислотная обработка приводит к существенному изменению кислотных свойств глины [96-98].

Принципиально новые свойства катализатора можно получить путем введения в его состав специальных добавок на основе смешанных оксидов магния и алюминия (в том числе модифицированных двухвалентными или трехвалентными металлами). Активность данных систем широко используется при удалении оксидов SO_x и NO_x , образующихся в регенераторе [21-23, 99, 100], удаления серы в процессе крекинга [101, 102].

Смешанные оксиды получают после прокаливания (рис. 1.7) из гидротальцитов (или гидротальцитов) [103], которые составляют большой класс минеральных и синтетических материалов с общей формулой $[\text{M}^{2+}_{1-x} \text{M}^{3+}_x (\text{OH})_2]^{x+} \text{An}^{z-}_{x/z} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где M^{2+} : Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и т.д., M^{3+} : Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} и др., An: OH^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- и т.д. Структура состоит из бруситоподобной массы

слоев (по названию минерала брусита $Mg(OH)_2$, в котором каждый ион магния окружен шестью гидроксильными анионами) [104-106]. В структуре гидротальцита ионы металлов M^{2+} расположены в центре октаэдров, образованных гидроксильными группами, а октаэдры формируют бруситоподобные слои. Изоморфное замещение двухзарядными катионами трехзарядными приводит к возникновению избыточного положительного заряда, который компенсируется анионами в межслоевом пространстве. Также там находятся молекулы воды, стабилизирующие структуру гидротальцита.

Эта межслоевая структура является легко перестраиваемой из-за широкого выбора анионов и позволяет получить большой круг универсальных слоистых материалов для потенциального применения в качестве адсорбентов, катализаторов, полимерных композитов и т.д. [107, 108]

Возможно два варианта упаковки гидротальцитоподобных слоев: ромбоэдрическая и гексагональная [109]. Природный минерал гидротальцит, а также большинство синтезируемых гидротальцитоподобных соединений имеют ромбоэдрическую упаковку [104].

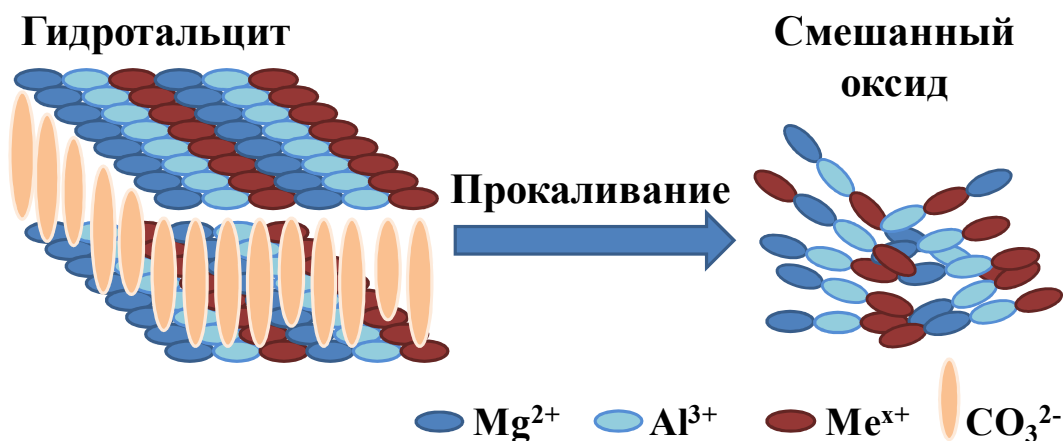
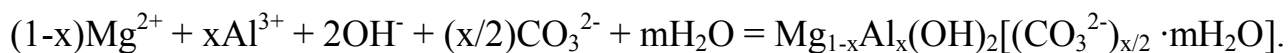


Рисунок 1.7 – Схематическое представление получения смешанного оксида после термической обработки гидротальцита [103].

Наиболее простым, воспроизводимым и часто используемым способом синтеза гидротальцитов является метод соосаждения [110]. Механизм соосаждения заключается в конденсации гексааквакомплексов металлов в растворе с образованием бруситоподобных слоев с равномерным

распределением как катионов металлов, так и сольватированных межслоевых анионов:



В работе [99] изучены гидротальциты, содержащие медь, магний и алюминий, в качестве добавок к катализатору для одновременного удаления NO_x и SO_x , образующихся в регенераторе процесса каталитического крекинга. Катализатор, содержащий добавку гидротальцита меди, был исследован в реакции крекинга вакуумного газойля при 520 °С. В условиях близких к промышленным было доказано, что медьсодержащий гидротальцит может одновременно удалять SO_2 (окислительно-восстановительная реакция) и NO (реакция разложения) в регенераторе. Сернистая медь, образующаяся во время реакции, более активна при удалении NO , чем медь, присутствующая в исходном медьсодержащем гидротальците. Также, присутствие пара, образующегося во время регенерации катализатора, не оказывает отрицательного влияния на активность катализатора на основе гидротальцита меди.

Катализаторы, содержащие в своем составе смешанные оксиды, полученные из гидротальцитов, в том числе металлзамещенные, могут быть исследованы в реакциях крекинга сырья, содержащего азотистые соединения, с целью уменьшения их дезактивирующего действия.

Заключение к главе 1

Анализ литературных данных показал, что наблюдаемая мировая тенденция по утяжелению используемого сырья вторичных процессов, а именно каталитического крекинга, влечет за собой модернизацию не только аппаратного оформления, но и используемых катализаторов. Наличие азотистых соединений в сырье крекинга оказывает отрицательное влияние на материальный баланс, выход получаемых продуктов и их химический состав. Присутствие азотистых соединений в светлых нефтепродуктах приводит к их осмолению и потемнению. Кроме того, образующиеся в регенераторе дымовые газы насыщены оксидами азота, что негативно сказывается на экологии окружающей среды.

В обзоре рассмотрены основные достоинства и недостатки существующих методов снижения содержания азотистых соединений в сырье и продуктах крекинга. Зачастую представленные методы неэффективны, требуют больших капиталовложений и эксплуатационных затрат.

Для установления механизма отравления кислотных центров катализатора азотистыми соединениями важно знать, как [Н]-донорная способность углеводородной составляющей сырья каталитического крекинга влияет на отравляющее действие азотистых соединений различных классов (основных и нейтральных). В литературе не удалось найти соответствующей информации.

Модифицирование состава катализатора крекинга специальными добавками является возможным способом увеличения его устойчивости к действию азотистых соединений сырья. Такие добавки должны либо селективно адсорбировать соединения азота, либо способствовать их превращению в соединения, обладающие меньшей отравляющей способностью. Такие включения в состав каталитической системы должны предотвращать блокировку кислотных центров активного компонента катализатора азотистыми соединениями, и тем самым поддерживать его высокую активность в реакциях крекинга. Кроме того, добавки для снижения отравляющего действия азотистых соединений на катализатор крекинга должны обладать ярко выраженными кислотными свойствами и быть стабильными при температуре регенерации.

Цеолит типа Y - основной компонент катализатора крекинга. В литературе указывается, что увеличение содержания цеолита в редкоземельной форме в составе катализатора крекинга (от 20 до 40 мас. %) приводит к повышению его активности при превращении сырья, содержащего азотистые соединения. Однако такое количество цеолита в катализаторе сказывается на его прочностных характеристиках. Интересным остается изучение влияния содержания редкоземельных элементов в цеолите на устойчивость каталитической системы к действию азотистых соединений.

Широко известно использование кислотно-активированных глин как катализаторов крекинга, но в литературе не найдено данных относительно

их влияния на превращение сырья, содержащего азотистые соединения. Также в литературе не найдено данных по использованию смешанных оксидов на основе магния и алюминия в качестве компонентов катализаторов крекинга, как «ловушек» для азотистых соединений сырья. Эти сложные системы зарекомендовали себя в процессах удаления оксидов SO_x и NO_x , образующихся в регенераторе установки крекинга. Они отличаются высокими показателями кислотности и сохраняют свои свойства при высоких температурах.

ГЛАВА 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Модифицирование компонентов катализатора крекинга с целью увеличения устойчивости к отравляющему действию азотистых соединений различных классов

В качестве добавок, способствующих снижению дезактивирующего действия азотистых соединений, рассмотрены цеолиты типа Y с разным содержанием редкоземельных элементов, кислотно-активированные глины и смешанные оксиды. Обязательными компонентами катализатора являются гидроксид алюминия, аморфный алюмосиликат, глина и цеолит Y в НРЗЭ-форме.

2.1.1. Модифицирование цеолита типа Y

Исходный синтезированный цеолит NaY (производства АО «Газпромнефть-ОНПЗ», Na₂O – 13 мас. %) модифицировали путем замещения ионов натрия на катионы аммония и редкоземельных элементов цериевой группы (La, Ce, Nd, Pr).

Ионный обмен на катионы NH₄⁺ проводили при температуре 80 °С в течение 3 часов раствором аммиачной селитры в соотношении 5 г-экв. NH₄NO₃ на 1 г-экв. Na₂O. Модифицирование цеолита редкоземельными элементами проводили из расчета соответствующего массового содержания оксидов РЗЭ на цеолите, которое варьировалось от 0 до 14 мас. %. Остаточное содержание оксида натрия в цеолите составляло порядка 0,5 мас. %. Обмен проводили с помощью азотнокислого раствора редкоземельных элементов при постоянном соотношении между катионами La : Ce : Nd : Pr = 70 : 20 : 5 : 5. Катионы РЗЭ и аммония при ионном обмене встраиваются в структуру кристаллов цеолита вместо катионов натрия. На стадии прокаливания цеолита выделяется аммиак, а в структуре цеолита остается протон и катионы РЗЭ.

Для того чтобы недоступные для ионного обмена катионы натрия могли обмениваться на замещающие катионы, применяют метод термодиффузионной ультрастабилизации цеолита, при котором цеолит после ионного обмена на

замещающий катион подвергают обработке водяным паром при повышенной температуре.

2.1.2. Кислотная активация глин

В работе были рассмотрены два типа глин – монтмориллонитовые (Таганское месторождение, республика Казахстан) и палыгорскитовые (Калиново-Дашковское месторождение, г. Серпухов).

Кусковую глину сушили при температуре 100 °С в течение 10 часов до содержания остаточной влаги порядка 14 мас. %. Далее глины подвергали гидратации из расчета набухаемости: для образца монтмориллонита – 4,4 см³/г, для образца палыгорскита – 18,7 см³/г. Гидратация глин заключается в их набухании за счет проникновения молекул воды в межслоевое пространство минерала. При высоком содержании воды гидратированные глины представляют собой суспензии.

Ионный обмен приготовленных суспензий глин проводили раствором аммиачной селитры в соотношении 5 г-экв. NH₄NO₃ на 1 г-экв. Na₂O. Кислотную активацию глин выполняли 5 и 15% растворами серной кислоты из расчета отношения твердой фазы к жидкой 1 к 35 и 1 к 4 для соответствующих концентраций кислоты¹. Обе процедуры проводили при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течении 1 часа, с последующей выдержкой при температуре 100 °С в течение 2 часов. После активации глины фильтровали и промывали дистиллированной водой до pH = 7. Наличие SO₄²⁻ ионов в образцах определяли проведением качественной реакции с BaCl₂.

Далее суспензию глины в количестве 22 мас. % от общей массы синтезируемого катализатора вводили в качестве компонента матрицы.

2.1.3. Синтез смешанных оксидов

Для получения Mg, Al - и Me, Mg, Al - смешанных оксидов (Me = Ce, Co, Cu, Zn) использовался метод соосаждения катионов металлов из водных

¹ Образец палыгорскита ввиду высокой набухаемости не удалось подвергнуть активации 15 % раствором серной кислоты.

растворов солей [21]. Растворы металлов готовили из азотнокислых солей алюминия, магния, церия, кобальта, меди и цинка, взятых в определенных мольных соотношениях до получения общей концентрации по металлам 1,5 моль/л. В качестве осадителей использовали смесь растворов Na_2CO_3 и NaOH . Осаждение проводили при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$ и $\text{pH} = 10$. После осаждения суспензию подвергали старению в течение 21 часа. Затем её фильтровали под вакуумом и промывали дистиллированной водой для отмывки от катионов Na^+ . На рисунке 2.1 представлена схема приготовления смешанных оксидов.

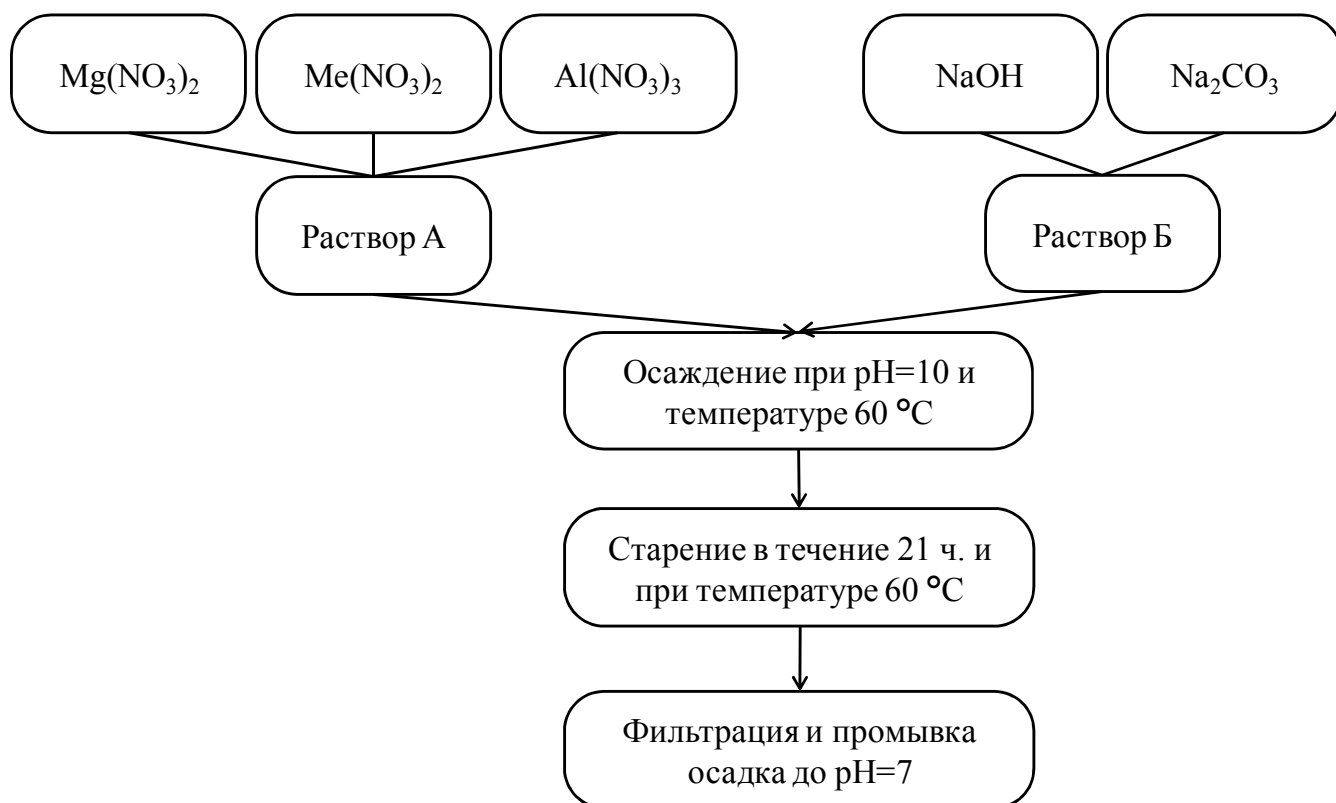


Рисунок 2.1 – Схема приготовления смешанных оксидов.

Полученные осадки использовали в качестве компонента матрицы катализатора крекинга, вводимые на стадии приготовления суспензии, в количестве 10 мас. %.

2.1.4. Приготовление образцов катализаторов крекинга

Рассчитанное количество воды, гидроксида алюминия (производства АО «Газпромнефть-ОНПЗ», сульфатный способ приготовления) и глины постепенно смешивали. На данном этапе для образцов, содержащих смешанные

оксиды, осуществлялось их введение. К полученной смеси добавляли приготовленную суспензию цеолита и аморфный алюмосиликат (производства АО «Газпромнефть-ОНПЗ»). Далее доводили смесь до однородного состояния, упаривали и формовали (фракция 0,05 – 0,25 мм). Полученный микросферический катализатор сушили при 100 °С в течение 10 часов и прокаливали при температуре 550 °С в течение 5 часов; для катализаторов, содержащих в своем составе смешанный оксид, температура прокаливания составляла 750 °С. На схеме (рис. 2.2) представлена методика приготовления катализатора крекинга в лабораторных условиях.

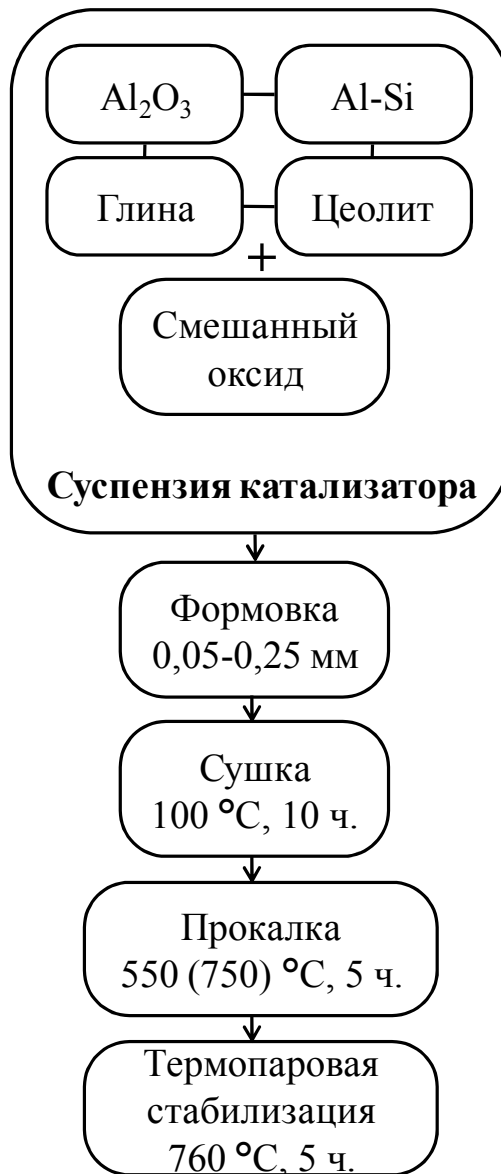


Рисунок 2.2 – Схема приготовления катализатора крекинга.

Прокалённый свежий катализатор имеет очень высокую начальную активность, поэтому для определения его стабильной активности (отвечающей свойствам равновесного катализатора) его подвергали термопаровой стабилизации при температуре 760 °С в среде 100 % водяного пара в течение 5 часов в соответствии с ASTM D 4463-06.

2.2. Исследование физико-химических свойств добавок и катализаторов

2.2.1. Определение химического состава образцов

Образцы смешанных оксидов предварительно подвергали сушке при температуре 60 °С в течение 10 часов. Навески массой около 0,35 г смачивали водой и растворяли в концентрированной соляной кислоте в кварцевых стаканах с последующим кипячением.

Образцы глин и синтезированных катализаторов сушили при температуре 100 °С в течение 10 часов. Катализаторы подвергали прокалке при температуре 550 °С (750 °С для каталитических систем со смешанными оксидами). Навески образцов глин и катализаторов массой около 0,45 г смачивали водой и растворяли в смеси концентрированных плавиковой и серной кислот в платиновых тиглях. При нагревании образовавшийся тетрафторид кремния улетучивался, а осевшие на стенках тиглей сульфаты металлов растворяли в концентрированной соляной кислоте с последующим кипячением.

После полного разложения полученные растворы образцов переносили в мерные колбы и доводили объем до метки дистиллированной водой.

Количественное содержание редкоземельных элементов (La, Ce, Nd, Pr), а также содержание Ca, Mg и Fe в растворах образцов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре Varian 710-ES. Содержание натрия и алюминия в этих же растворах определяли по атомным спектрам испускания (в режиме эмиссии) на атомно-абсорбционном спектрометре Shimadzu AA-6300.

2.2.2. Исследование текстурных характеристик образцов катализаторов и добавок к ним

Текстурные характеристики образцов изучали методом низкотемпературной адсорбции азота на объемной вакуумной статической установке ASAP 2020 «Micromeritics». Измерение изотерм адсорбции-десорбции азота при температуре $-195,70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($77,35\text{ K}$) для исследуемого пористого материала. Величину удельной площади поверхности ($S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) рассчитывали по методу БЭТ по изотерме адсорбции в интервале равновесных относительных значений паров азота 0,05-0,25. Значение адсорбционного объема пор ($V_{\text{адс}}$, $\text{см}^3/\text{г}$) определяли исходя из значений адсорбированного объема азота при равновесных относительных давлениях паров P/P_0 , близких к точке насыщения (от 0,990 до 0,998).

2.2.3. Исследование кислотных свойств добавок и лабораторных катализаторов

Общее число кислотных центров катализаторов и добавок оценивали методом температурно-программируемой десорбции аммиака (ТПД NH_3), который проводили на прецизионном хемосорбционном анализаторе AutoChem-2920 фирмы Micromeritics с детектором по теплопроводности. В экспериментах использовали смесь 6 об. % аммиака в токе гелия. Чистота используемого газа гелия составляла 99,999 об. %. Скорость потока через реактор с образцом составляла $30\text{ м}^3/\text{мин}$. Навески образцов составляли 0,4-0,5 г.

Перед ТПД – экспериментами образцы нагревали до $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ в потоке 10 об. % O_2 в гелии, выдерживали при этой температуре в течение 1 часа, и затем охлаждали образцы в токе гелия до температуры $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Адсорбцию аммиака проводили при этой же температуре в течение 1 часа с последующей продувкой инертным газом (He) для удаления слабосвязанного аммиака. ТПД аммиака проводили в температурной области $100 - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью нагрева измерительной ячейки с образцом $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Для выхода спектра на базовую линию образец выдерживали при $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ от 0,5 до 1 часа.

2.2.4. Изучение фазового состава образцов добавок

Рентгенофазовый анализ образцов добавок проводили на порошковом дифрактометре D8 Advance («Bruker») в монохроматическом $\text{Cu}_{K\alpha}$ – излучении ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Образцы сканировались при комнатной температуре в области углов $5-80^\circ (2\theta)$ с шагом сканирования $0,1^\circ$ и временем накопления 6 с в каждой точке, напряжении 40 kV и токе накала 40 mA.

Расшифровка полученных дифрактограмм проводилась в программном комплексе EVA («Bruker») с использованием базы данных по порошковой дифракции ICDD, PDF-2, 2006 года.

2.2.5. Термогравиметрический метод исследования образцов добавок

Предшественниками Me , Mg , Al - смешанных оксидов являются гидротальциты, для которых были проведен термогравиметрический анализ. Данный метод позволяет получить зависимости, по которым определяется потеря в массе вещества в процессе нагревания до высоких температур. Кривая зависимости потери массы от температуры строится в координатах абсцисса – температуры, ордината – потеря массы в граммах или процентах. Количественные определения изменения массы производятся путем измерения расстояния между двумя точками на кривой в направлении от оси массы или между двумя горизонтальными уровнями массы.

Анализ выполняли на синхронном анализаторе NETZSCH STA 449 C при скорости нагрева 10°C в минуту в интервале температур $20 - 900^\circ\text{C}$ в токе воздуха.

2.3. Исследование активности стабилизированных образцов катализаторов крекинга

Каталитические испытания модельных углеводородов проводили на лабораторной установке с неподвижным слоем катализатора (12 г) при атмосферном давлении, температуре 456°C и соотношении катализатор / сырье, равном 3 - 4. Относительно низкая температура процесса обусловлена типом используемого модельного сырья. Изучение крекинга при этой

температуре позволяет сделать более качественное сравнение активности каталитических систем, представленных в работе. Реакторная система продувалась аргоном с расходом 250 мл/мин.

Крекинг реального сырья выполняли на установке определения микроактивности катализаторов МАК-10 согласно ASTM D 3907-03 при атмосферном давлении, температуре 527 °С и соотношении катализатор / сырье, равном 4.

2.3.1. Крекинг модельного сырья

Для исследования в качестве модельного сырья выбрали соединения с различной [Н] - донорной способностью - н-ундекан (Haltermann; 95,0 мас. %), декалин (Acros Organics; 98,0 мас. %) и кумол (Acros Organics; 98,0 мас. %), как классических представителей основных групп углеводородов – парафинов и аренов, соответственно. Содержание азота в модельном сырье варьировалось от 0,05 до 0,30 мас. % за счет введения азотсодержащего компонента: пиррола (Alfa Aesar; 98,0 мас. %), пиридина (Alfa Aesar; 99,0 мас. %), индола (Acros Organics; 99,0 мас. %), хинолина (Alfa Aesar; 97,0 мас. %) или н-бутиламина (Merck; 99,0 мас. %).

2.3.2. Крекинг реального сырья

В качестве реального сырья крекинга использовали негидроочищенный вакуумный газойль (фракция 320 – 570 °С) с содержанием 0,10 мас. % азота и 0,93 мас. % серы и остаток гидрокрекинга (фракция 320 – 520 °С) с содержанием азота 0,01 мас. % и 0,04 мас. %. Введение хинолина и индола в образцы реального сырья позволило достичь общего содержания азота примерно 0,20 и 0,10 мас. % соответственно.

2.3.3. Анализ продуктов крекинга и расчет основных показателей процесса

Состав газообразных продуктов крекинга анализировали на газовом хроматографе ХРОМОС ГХ-1000, оборудованном капиллярной колонкой (SiO₂, 30 м x 0,32 мм) и пламенно-ионизационным детектором для определения

состава углеводородных газов ($C_1 - C_{5+}$); насадочной колонкой (цеолит СаА, 2 м x 3 мм) и детектором по теплопроводности для определения содержания неорганических компонентов газа, таких как N_2 , NH_3 , Ar, CO, H_2 .

Количественный состав жидких продуктов крекинга определяли на газовых хроматографах: 1) Кристалллюкс – 4000М, оборудованном капиллярной колонкой (100 % диметилполисилоксан, 100 м x 0,25 мм) и модулем ТИД / ПИД-детекторов: термо-ионным (ТИД) - для анализа азотистых соединений и пламенно-ионизационным (ПИД) - для анализа углеводородной части; 2) Кристалллюкс – 4000М, оборудованном капиллярной колонкой (5%-фенил – 95%-диметилполисилоксан, 60 м x 0,32 мм) и модулем ПФД / ПИД-детекторов: пламенно-фотометрическим (ПФД) – для анализа сернистых соединений и ПИД – для анализа углеводородной части; 3) методом имитированной дистилляции на хроматографе GC-2010 Shimadzu, оборудованном капиллярной колонкой (100 % диметилполисилоксан, 10м x 0,53 мм) и пламенно-ионизационным детектором. К бензиновой фракции относили жидкие углеводороды с температурой кипения до 216 °С, к легкому и тяжелому газойлям - углеводороды с температурами кипения до 350 °С и выше соответственно. Состав получаемых жидких продуктов крекинга дополнительно исследован на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-2010 QC, оборудованным капиллярной колонкой HP-1ms 60 м x 0,25 мм x 0,25 мкм.

Абсолютную (X_n) и относительную ($X_{отн}$) конверсию сырья [111] определяли по следующим формулам:

$$X_n = 100 - \frac{\omega_{сырья} \cdot Y_{жид}}{100} \quad (1)$$

$$X_{отн} = \frac{X_{с N}}{X_{без N}} \cdot 100\% \quad (2)$$

где $\omega_{сырья}$ - количество непревращенного сырья (содержание н-ундекана в жидких продуктах), мас. %, $Y_{жид}$ - выход жидких продуктов, мас. %, $X_{с N}$ и $X_{без N}$ – конверсия сырья в присутствии и отсутствии соединений азота.

Количественная оценка реакций переноса водорода - коэффициент переноса водорода (КПВ) рассчитывалась по формуле:

$$\text{КПВ} = \frac{\sum C_4}{\sum C_{4=}} \quad (3)$$

где $\sum C_{4=}$ и $\sum C_4$ – общие концентрации бутиленов и бутанов (определяемых хроматографическим анализом) соответственно.

Содержание коксовых отложений на катализаторе определяли по уменьшению массы образца после его прокаливании при температуре 550 °С в течение 4 ч.

ГЛАВА 3

Влияние присутствия азотистых соединений в сырье на процесс каталитического крекинга

Изучено влияние азотистых соединений различной природы на превращения *n*-ундекана, кумола и декалина, а также реального сырья (негидроочищенного вакуумного газойля и остатка гидрокрекинга) на промышленном равновесном цеолитсодержащем катализаторе крекинга АО «Газпромнефть-ОНПЗ». Катализатор содержал в своем составе цеолит типа Y модифицированный редкоземельными элементами, и матрицу, в композицию которой входили аморфный алюмосиликат, гидроксид алюминия и бентонитовая глина (монтмориллонит). В таблице 3.1 представлен химический состав катализатора.

Таблица 3.1 – Химический состав равновесного катализатора крекинга

Химический состав, мас. %			
Na ₂ O	PЗЭ ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
0,5	2,0	0,6	35,0

Характеристика равновесного катализатора крекинга [112]:

- Содержание цеолита – 18-20 мас. %;
- Решеточный модуль цеолита – 8,0-9,0;
- Объем пор катализатора – 0,4-0,5 см³/г;
- Суммарное количество NH₃ (определенное методом ТПД NH₃) – 147,0 мкмоль/г

3.1. Влияние содержания азотистого соединения на превращения модельных углеводородов

Необратимая хемосорбция азотистых соединений на кислотных активных центрах катализатора в условиях крекинга, обусловленная их ярко выраженными электронодонорными свойствами и высокой химической устойчивостью, делает недоступной активную поверхность для реагирующих молекул – углеводородов.

На схеме (рис. 3.1) показано, что одна молекула сильного азотистого соединения (на примере пиридина) может дезактивировать несколько кислотных центров.

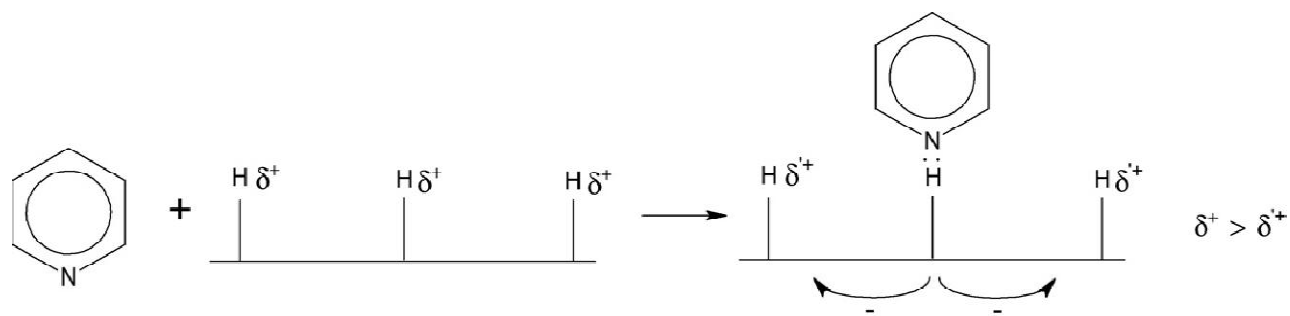


Рисунок 3.1 – Схема индуктивного эффекта дезактивации соседних кислотных центров [3, 14].

Данный эффект наблюдается при исследовании каталитического крекинга н-ундекана с различным содержанием азота из пиррола (от 0 до 0,30 мас. %). Увеличение содержания азота в сырье из соединения нейтрального характера (пиррола) приводит к нелинейному уменьшению конверсии н-ундекана (рис. 3.2).

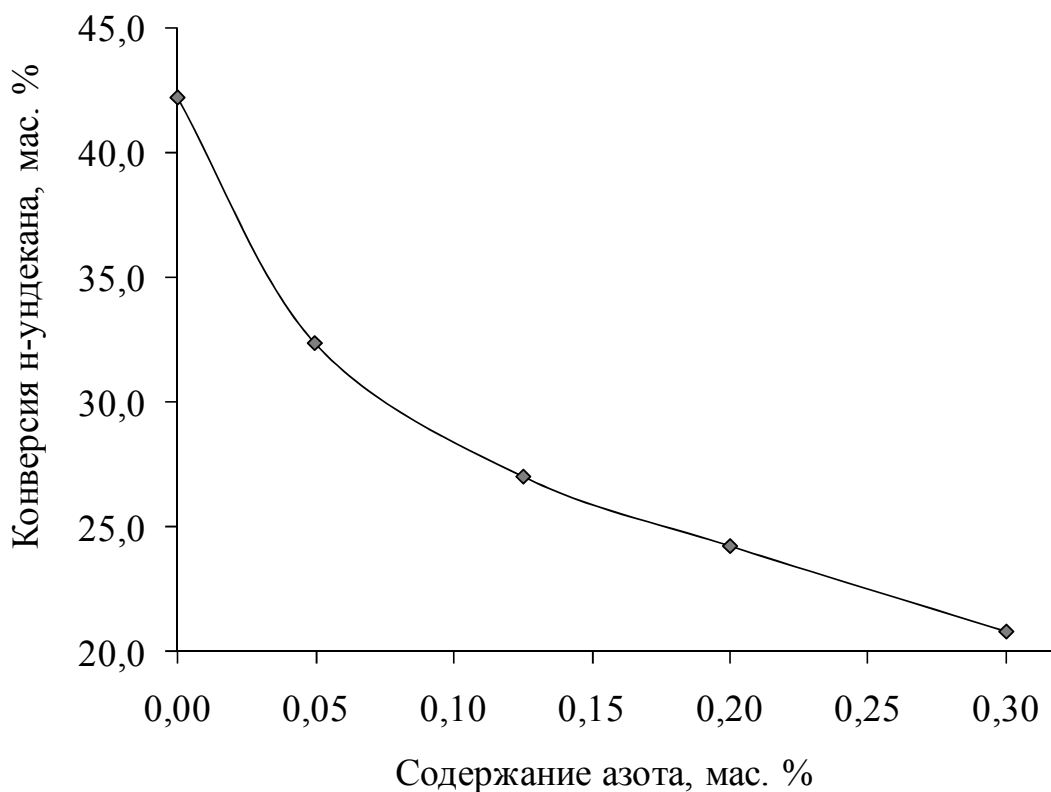


Рисунок 3.2 – Зависимость конверсии н-ундекана от содержания азота (на примере пиррола) в сырье (P атм, $T = 456$ °С, соотношение катализатор / сырье = 4).

По данным температурно-программируемой десорбции аммиака, общее количество кислотных центров для навески образца равновесного цеолитсодержащего катализатора (21,0 г) составляет 3,09 ммоль. При содержании 0,05 мас. % азота в сырье дезактивируется 5 % от общего числа кислотных центров. Наблюдается снижение конверсии н-ундекана на 23%. При таком содержании азотистого соединения (в том числе при его отсутствии) в процессе крекинга снижаются, но, тем не менее, преобладают каталитические превращения углеводородов. При повышении содержания азота до 0,30 мас. % наблюдается увеличение доли термической составляющей превращения углеводородов. Об этом свидетельствует рост величины селективности образования газов $C_1 - C_4$ и кокса от 12,0 мас. % до 21,5 мас. %. При 0,30 мас. % азота в сырье блокируется уже 31 % кислотных центров катализатора и значение конверсии н-ундекана снижается на 51%. Также отмечается уменьшение выходов пропан-пропиленовой (ППФ) и бутан-бутиленовой фракций (ББФ) и увеличение выхода кокса (табл. 3.2).

Таблица 3.2 – Распределение продуктов крекинга н-ундекана, содержащего пиррол (Р атм, Т = 456 °С, соотношение катализатор / сырье = 4)

Показатели	Содержание пиррола, мас. % по азоту				
	0	0,05	0,13	0,20	0,30
Конверсия, мас. %	42,2	32,4	27,0	24,2	20,8
Газообразные продукты, мас. %	16,8	11,9	9,3	7,9	7,5
Сухой газ, мас. %	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4
ППФ, мас. %	5,9	4,4	3,4	3,1	2,6
ББФ, мас. %	10,4	7,0	5,4	4,4	4,5
Пропилен в C_3 , мас. %	59,6	60,1	62,2	62,6	63,0
Изобутан в C_4 , мас. %	56,4	55,0	54,1	53,6	52,1
КПВ	2,9	2,6	2,4	2,3	2,1
Жидкие продукты, мас. %	81,5	85,7	87,9	89,4	89,7
Кокс, мас. %	1,6	2,4	2,7	2,7	2,8

Помимо этого, при повышении содержания азота в сырье отмечается увеличение содержания пропилена в ППФ и уменьшение содержания изобутана в ББФ, что, следовательно, снижает значение КПВ – коэффициента переноса водорода (рассчитывается по формуле (3), см. п. 2. 3. 3.). Таким образом, падает активность катализатора в реакциях межмолекулярного переноса водорода, свидетельствующих о вкладе каталитической составляющей при постоянном составе катализатора.

По данным хроматографического анализа в жидких продуктах крекинга не обнаружено азотистых соединений (с концентрацией более 0,01 мас. %), что указывает или на их полное превращение, или на необратимую сорбцию на катализаторе. Основные и неосновные азотистые соединения являются полярными молекулами, обладающими высокой адсорбционной способностью по сравнению с углеводородами. Следовательно, они легче адсорбируются на цеолитсодержащем катализаторе, препятствуя протеканию основных реакций крекинга [113]. Иными словами, определяющее значение имеет эффект конкурентной сорбции азотистых соединений и углеводородов на катализаторе, в результате которой быстро достигается квазиравновесие.

Таким образом, присутствие в сырье азотистого соединения нейтрального характера негативно сказывается на активности катализатора и селективности образования целевых продуктов при крекинге углеводородов.

3.2. Влияние природы азотистого соединения на превращения модельных углеводородов на цеолитсодержащем катализаторе

В работе [61], указывается, что основные соединения азота оказывают большее дезактивирующее воздействие на катализаторы крекинга, чем соединения нейтрального характера. Однако, при исследовании превращений *n*-ундекана на равновесном катализаторе в присутствии азотистых соединений различных классов установлено (рис. 3.3), что наибольшей отравляющей способностью обладает индол, наименьшей – *n*-бутиламин.

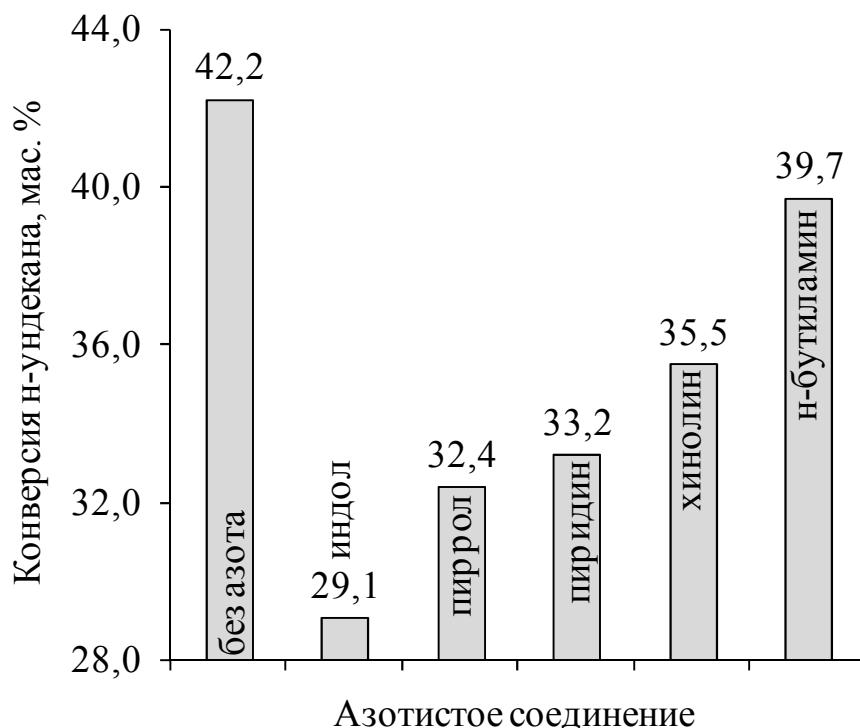


Рисунок 3.3 – Влияние природы азотистого соединения (0,05 мас. % по азоту) в сырье на конверсию н-ундекана на цеолитсодержащем катализаторе (Р атм, Т = 456 °С, соотношение катализатор / сырье = 4).

Также закономерно изменяются значения выходов газообразных, жидких и твердых продуктов реакции крекинга (табл. 3.3). При крекинге смеси н-ундекан - индол наблюдаются минимальные значения выходов газообразных продуктов и максимальные значения выходов жидких продуктов и кокса.

Таблица 3.3 – Распределение продуктов крекинга н-ундекана, содержащего азотистые соединения различных классов в количестве 0,05 мас. % азота в сырье (Р атм, Т = 456 °С, соотношение катализатор / сырье = 4)

Показатели	н-ундекан + 0,05 мас. % N из соединения					
	без азота	индол	пиррол	пиридин	хинолин	н-бутил-амин
Конверсия, мас. %	42,2	29,1	32,4	33,2	35,5	39,7
Газообразные продукты, мас. %	16,8	9,7	11,9	12,7	14,1	16,2
Сухой газ, мас. %	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5

Показатели	н-ундекан + 0,05 мас. % N из соединения					
	без азота	индол	пиррол	пиридин	хинолин	н-бутил-амин
ППФ, мас. %	5,9	3,4	4,4	4,5	5,0	5,8
ББФ, мас. %	10,4	5,9	7,0	7,7	8,6	9,9
Пропилен в C ₃ , мас. %	59,6	60,5	60,1	60,0	59,8	59,7
Изобутан в C ₄ , мас. %	56,4	54,9	55,0	55,4	56,0	56,2
КПВ	2,9	2,6	2,6	2,6	2,7	2,7
Жидкие продукты, мас. %	81,5	87,9	85,7	85,1	83,7	82,0
Кокс, мас. %	1,6	2,4	2,4	2,2	2,2	1,8

Введение азота в количестве 0,05 мас. % из индола в модельное сырье оказывает существенное влияние на групповой состав жидких продуктов крекинга н-ундекана (табл. 3.4), определенный методом хромато-масс-спектрометрии.

Таблица 3.4 – Групповой состав жидких продуктов крекинга (мас. %)

Группы углеводородов	Сырье	
	н-ундекан	н-ундекан + индол
н-парафины *	9,6	11,7
изо-парафины	62,6	61,2
н-олефины	6,0	8,2
изо-олефины	7,5	8,6
нафтены	1,5	1,3
моно-ароматические	11,8	8,7
поли-ароматические	1,0	0,3

* - непревращенный н-ундекан исключён из расчёта

Так, отравляющее действие индола проявляется в снижении каталитической составляющей превращения н-ундекана – наблюдается увеличение содержания парафинов нормального строения и олефинов, существенно снижается содержание ароматических углеводородов. Данное явление можно объяснить

деактивацией кислотных центров катализатора азотистыми соединениями [114].

Кроме того, методом хромато-масс-спектрометрии нами установлено, что азотистые соединения в процессе крекинга превращаются в большое количество других соединений, что не позволяет достоверно установить направления их превращений.

Установлено, что селективности образования продуктов крекинга н-ундекана (пропан-пропиленовой (ППФ), бутан-бутиленовой (ББФ), изобутана) в присутствии различных азотистых соединений изменяются незначительно (рис. 3.4). Это позволяет предположить, что отравление происходит только из-за блокировки (деактивации) кислотных центров катализатора, вовлечения азотистых соединений в многостадийный процесс крекинга не происходит. Кроме этого, можно отметить снижение скоростей первичных реакций разложения исходных веществ и слабое влияние на дальнейшие их превращения.

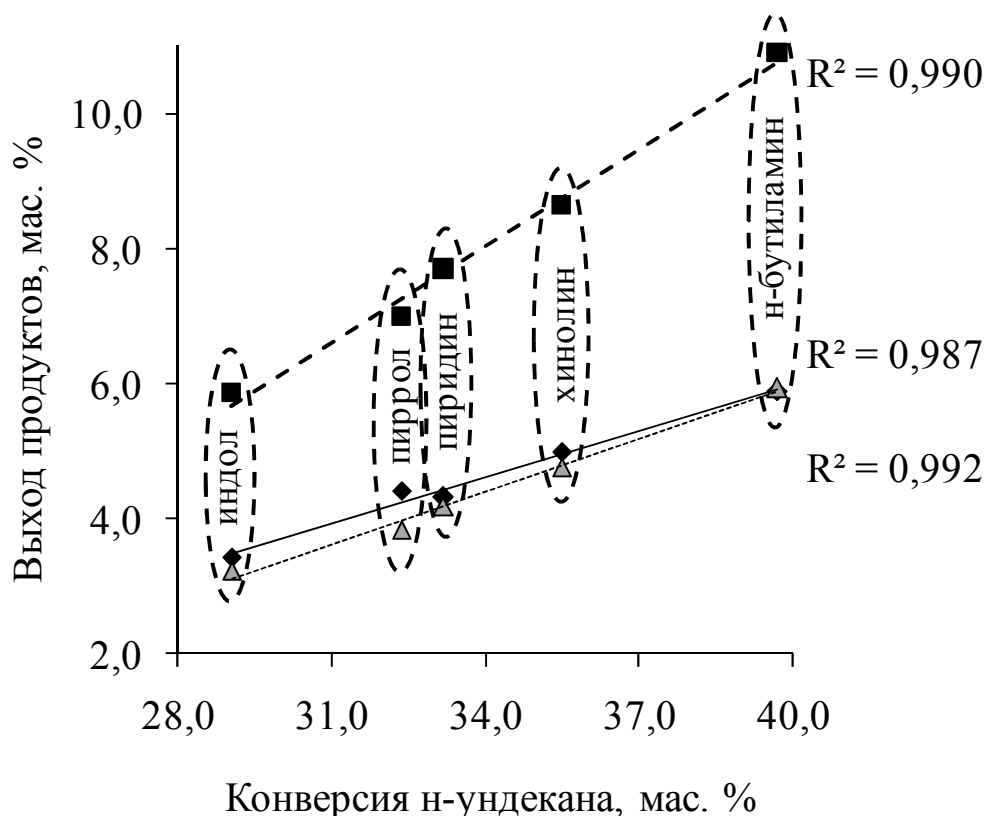


Рисунок 3.4 – Зависимости выхода \blacklozenge - ППФ, \blacksquare - ББФ, \blacktriangle - изобутана от конверсии н-ундекана в присутствии различных азотистых соединений в количестве 0,05 мас. % по азоту (P атм, $T = 456$ °C, соотношение катализатор / сырье = 4).

Минимальной адсорбционной способностью по сравнению с изученными азотистыми соединениями обладает н-ундекан. При одинаковом содержании в сырье соединений азота различной природы происходит дезактивация практически одинакового количества кислотных центров и селективность образования продуктов остается постоянной.

3.3. Превращения углеводородов с различной [H]-донорной способностью в присутствии азотистых соединений

[H]-донорная способность углеводородов различных классов увеличивается в ряду арены << парафины << нафтены, в соответствии со снижением энергии связи C – H. Под [H] - донорной способностью понимается комплексное свойство углеводородов, отражающее их активность в реакциях ароматизации, протекающих в условиях каталитического крекинга, а также количество водорода, высвобождаемое при протекании указанных реакций [115]. В условиях каталитического крекинга увеличение [H]-донорной способности в ряду кумол < н-ундекан < декалин приводит к повышению степени превращения ароматических гетероорганических соединений и переходу серы, азота и кислорода в газообразные продукты, преимущественно в сероводород, аммиак и воду соответственно.

Изучение превращений кумола и декалина в присутствии азотистых соединений различной природы на цеолитсодержащем катализаторе показало, что при крекинге кумола наибольшей отравляющей способностью обладает хинолин, при превращении декалина - индол (табл. 3.5).

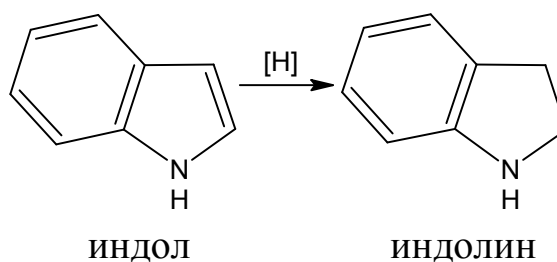
При крекинге кумола реакции межмолекулярного переноса водорода сведены к минимуму и не происходит превращения азотистого ароматического соединения. В этом случае наибольшую отравляющую способность по сравнению с представленными азотистыми соединениями проявляет хинолин.

Таблица 3.5 – Распределение продуктов крекинга декалина и кумола, содержащего азотистые соединения различных классов в количестве 0,05 мас. % азота в сырье (Р атм, Т = 456 °С, соотношение катализатор / сырье = 4);

порядок азотистого соединения указан
в соответствии с отравляющей способностью

Показатели	декалин + 0,05 мас. % N из соединения					
	без азота	индол	пиррол	пиридин	хинолин	н-бутил-амин
Конверсия, мас. %	86,8	67,7	75,0	81,4	80,9	82,5
Газообразные продукты, мас. %	10,4	6,8	7,4	8,8	9,2	10,0
Сухой газ, мас. %	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3
ППФ, мас. %	3,0	1,7	2,0	2,5	2,7	2,9
ББФ, мас. %	7,1	4,9	5,2	6,0	6,2	6,8
Пропилен в C ₃ , мас. %	29,3	33,7	33,5	32,9	32,4	31,7
Изобутан в C ₄ , мас. %	80,9	76,3	79,5	79,9	80,5	80,7
КПВ	20,7	17,5	17,9	18,0	18,4	19,1
Жидкие продукты, мас. %	88,1	91,0	90,5	89,5	88,8	88,2
Кокс, мас. %	1,5	2,2	2,1	2,0	2,0	1,8
Показатели	кумол + 0,05 мас. % N из соединения					
	без азота	хинолин	пиридин	индол	пиррол	н-бутил-амин
Конверсия, мас. %	82,8	69,9	70,2	72,5	75,8	77,6
Газообразные продукты, мас. %	28,3	21,3	23,0	24,5	27,7	27,9
Сухой газ, мас. %	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2
ППФ, мас. %	26,9	20,4	22,0	23,4	26,5	26,6
ББФ, мас. %	1,2	0,8	0,9	1,0	1,1	1,1
Пропилен в C ₃ , мас. %	92,5	94,7	94,3	94,0	93,5	93,1
Изобутан в C ₄ , мас. %	59,8	56,3	57,1	57,9	58,2	58,5
КПВ	2,0	1,4	1,5	1,6	1,8	1,9
Жидкие продукты, мас. %	70,1	75,9	74,5	73,5	70,6	70,4
Кокс, мас. %	1,6	2,8	2,5	2,0	1,7	1,7

Для декалина наблюдается аналогичная отравляющая способность азотистых соединений, как и для н-ундекана. Таким образом, индол в большей степени отравляет катализатор при превращении углеводородов парафино-нафтенового ряда, являющихся сильными донорами водорода. Такая отравляющая способность индола может быть связана с образованием в процессе крекинга различных промежуточных соединений, обладающих высокой основностью (например, индолина – сильного основания) в результате протекания реакций переноса водорода.



Кроме того, наблюдается образование аммиака при крекинге смесей азотистых соединений с декалином (соединением с высокой [H]-донорной способностью), что подтверждается изменением окраски раствора фенолфталеина при пропускании через него газообразных продуктов крекинга. При крекинге смесей с кумолом вышеописанного явления не наблюдалось. Таким образом, в присутствии углеводорода – донора водорода – азотистые соединения легко переходят в аммиак.

Присутствие н-бутиламина в модельном сырье крекинга (н-ундекане, кумоле и декалине) оказывает минимальное воздействие на равновесный катализатор, о чем свидетельствуют значения конверсии сырья. В дальнейших экспериментах в качестве отравляющих азотистых соединений рассмотрены индол и хинолин для парафинистого и ароматического сырья, соответственно.

3.4. Влияние азотистых соединений на крекинг реального сырья на цеолитсодержащем катализаторе

В таблице 3.6 представлены характеристики используемого реального сырья – негидроочищенного вакуумного газойля (нг/о ВГ) и тяжелого остатка гидрокрекинга (ост-к ГК).

Таблица 3.6 – Усредненные показатели качества используемого сырья

Наименование показателя	Метод испытания	нг/о ВГ	ост-к ГК
Плотность, г/см ³ – при 15 °С	ASTM D 4052 (SPRS EN ISO 3675)	0,912	0,858
Фракционный состав			
– начало кипения, °С		295	212
– 10 %, °С	ASTM D 1160	371	371
– 50 %, °С	(ASTM D 2887)	443	432
– 90 %, °С		523	500
– конец кипения, °С		558	523
Содержание серы, ppm	ASTM D 4294 (ASTM D 5453 / SPRS EN ISO 8754)	8400	13,7/8,0
Содержание азота, ppm	ASTM D 4629	872	–
Содержание азотистых оснований, ppm		–	20
Содержание парафино-нафтеновых углеводородов, мас. %		66,8	90,0
Содержание ароматических углеводородов, мас. %		29,3	9,9

Результаты, полученные при исследовании превращений модельных углеводородов в присутствии азотистых соединений, получили подтверждение при крекинге реального сырья, различающегося групповым химическим составом (табл. 3.7).

При каталитическом крекинге тяжелого остатка гидрокрекинга, богатого углеводородами парафино-нафтенового ряда, также наибольшую отравляющую способность проявляет индол. Конверсия сырья в отсутствие азотистого соединения составляет 89,5 мас. % и в присутствии индола уменьшается на 4,6 мас. %. При этом закономерно снижается выход бензина с 55,0

до 52,8 мас. % и повышаются выходы легкого (на 4,1 мас. %) и тяжелого (на 0,5 мас. %) газойлей.

При переработке негидроочищенного вакуумного газойля с высоким содержанием ароматических структур хинолин в большей степени, чем индол, отравляет катализатор. Конверсия сырья в присутствии хинолина снижается на 8,2 мас. %. Отмечается уменьшение выхода бензина с 43,6 до 38,6 мас. % и увеличение выходов легкого (на 1,7 мас. %) и тяжелого (на 6,5 мас. %) газойлей.

Таблица 3.7 – Влияние природы азотистого соединения в количестве 0,05 мас. % по азоту на распределение продуктов при крекинге реального сырья

(Р атм, Т = 527 °С, соотношение катализатор / сырье = 4)

Показатели	Негидроочищенный вакуумный газойль			Тяжелый остаток гидрокрекинга		
	без азота	хинолин	индол	без азота	индол	хинолин
Конверсия, мас. %	69,7	61,5	64,0	89,5	84,9	86,1
Газообразные продукты, мас. %	21,2	17,6	18,7	31,0	28,3	29,3
Сухой газ, мас. %	3,9	1,9	2,5	4,0	2,2	2,8
ППФ, мас. %	7,8	7,4	7,7	10,8	10,4	10,6
ББФ, мас. %	9,5	8,3	8,5	16,2	15,7	15,9
Пропилен в С ₃ , мас. %	65,1	67,3	66,8	73,0	74,5	74,1
Изобутан в С ₄ , мас. %	49,0	47,6	48,4	52,9	49,0	50,3
КПВ	1,7	1,5	1,6	1,8	1,5	1,6
Бензин, мас. %	43,6	38,6	40,2	55,0	52,8	53,1
Легкий газойль, мас. %	22,2	23,9	23,1	8,5	12,6	11,5
Тяжелый газойль, мас. %	8,1	14,6	12,9	2,0	2,5	2,4
Кокс, мас. %	4,9	5,3	5,1	3,5	3,8	3,7

В присутствии азотистых соединений при крекинге негидроочищенного вакуумного газойля (рис. 3.5) происходит увеличение содержания серы в бензине. Это связано с дезактивацией кислотных центров катализатора и уменьшением

вклада реакций переноса водорода, что подтверждается снижением значений КПВ в присутствии азотистых соединений.

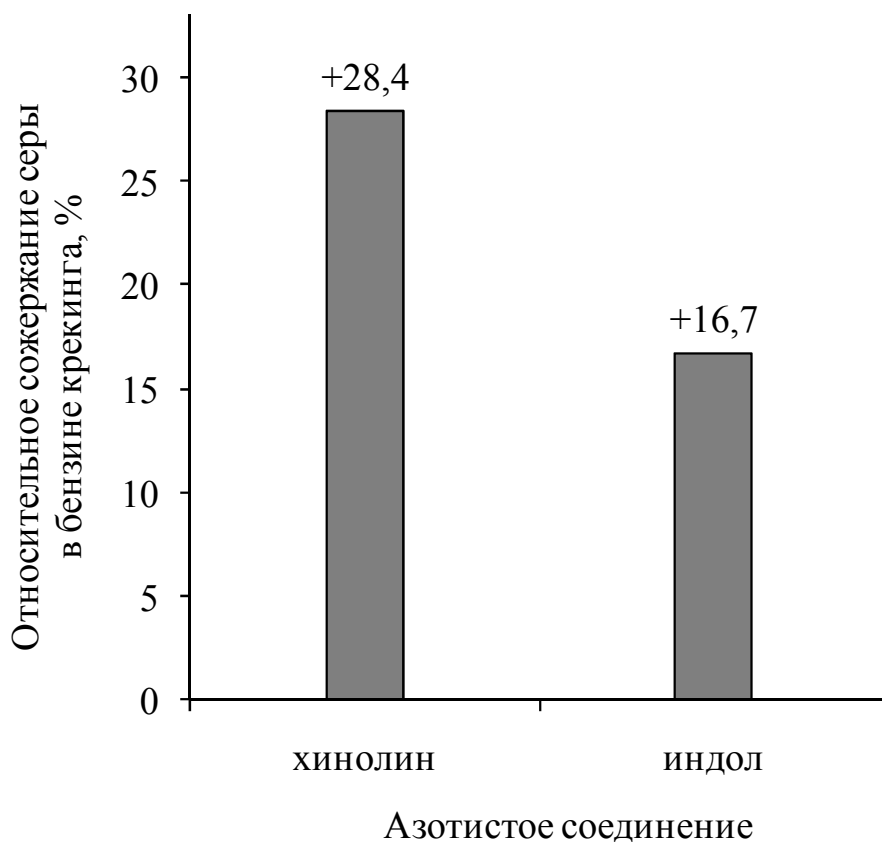


Рисунок 3.5 – Влияние природы азотистого соединения (0,05 мас. % по азоту) в сырье на изменение содержания серы в бензине крекинга.

Заключение к главе 3

Результаты проведенных в главе 3 исследований показали, что увеличение [H]-донорной способности углеводородной составляющей сырья каталитического крекинга усиливает отравляющую способность нейтральных азотистых соединений. Данная закономерность установлена впервые и ранее в литературе не описана. Индол в большей степени отравляет катализатор при превращении углеводородов парафино-нафтенового ряда, являющихся сильными донорами водорода (конверсия н-ундекана в присутствии 0,05 мас. % азота из индола составляет 29,1 мас. % против конверсии чистого н-ундекана – 42,2 мас. %). Хинолин обладает наибольшей отравляющей способностью при крекинге углеводородов ароматического ряда, являющихся слабыми донорами водорода

(конверсия кумола в присутствии 0,05 мас. % азота из хинолина составляет 69,9 мас. % против конверсии чистого кумола – 82,8 мас. %). В присутствии углеводородов доноров водорода азотистые соединения легко переходят в другие соединения, обладающие большим отравляющим действием. При каталитическом крекинге тяжелого остатка гидрокрекинга, богатого углеводородами парафино-нафтенового ряда, также наибольшую отравляющую способность проявляет индол (выход бензина снижается на 2,2 мас. %). При переработке негидроочищенного вакуумного газойля с высоким содержанием ароматических структур хинолин в большей степени, чем индол, отравляет катализатор (снижение выхода бензина на 5,0 мас. %).

Установлено, что селективности образования продуктов крекинга н-ундекана (ППФ, ББФ, изобутана) в присутствии различных азотистых соединений остаются постоянными. Это позволяет предположить, что отравление различными азотистыми соединениями происходит только из-за блокировки (деактивации) кислотных центров катализатора.

Показано, что присутствие азотистых соединений в сырье крекинга влияет на групповой состав жидких продуктов. Наблюдается увеличение содержания парафинов нормального строения и олефинов, существенно снижается содержание ароматических углеводородов. Кроме того, отмечается увеличение содержания сернистых соединений в продуктах крекинга реального сырья, содержащего дополнительное количество азота.

Полученные результаты исследований указывают на необходимость удаления азотистых соединений из сырья каталитического крекинга либо использования катализаторов, устойчивых к их отравляющему действию. Последний вариант наиболее предпочтителен ввиду минимальных затрат при промышленном внедрении.

ГЛАВА 4

Модифицирование катализаторов крекинга с целью увеличения устойчивости к отравляющему действию азотистых соединений различных классов

Сохранение высокой активности катализатора при крекинге азотсодержащего сырья достигается путем изменения состава цеолитного компонента или матрицы катализатора. В качестве сырья процесса использованы модельные углеводороды (н-ундекан, кумол) и негидроочищенный вакуумный газойль. Модельные азотистые соединения представлены индолом и хинолином. В таблице 4.1 представлен состав добавок к синтезируемым каталитическим системам.

В синтезированных катализаторах содержание цеолита составляло 18-20 %, глины 20-22 % и в образцах, содержащих смешанные оксиды, их добавка составляла 10 % от массы катализатора. Для каталитических систем кат-1 – кат-8 изменялся цеолитный компонент, различающийся содержанием оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ). В серии кат-9 – кат-13 вводились разные глины, отличающиеся свойствами и способом активации. Образцы катализаторов кат-14 – кат-26 содержали в своем составе смешанные магний-алюминиевые оксиды, в том числе модифицированные металлами, различающиеся мольным соотношением $Me^{2+} : Me^{3+}$. Для приготовления катализаторов кат-9 – кат-26 использовался цеолит типа Y в НРЗЭ-форме с содержанием оксидов РЗЭ 6,0 мас. %.

Таблица 4.1 – Состав исследуемых добавок к каталитическим системам

Образец	Тип добавки
Модифицированные цеолиты типа Y (ЦТ)	
кат-1	РЗЭY-1*
кат-2	РЗЭY-2
кат-3	РЗЭY-3
кат-4	РЗЭY-4
кат-5	РЗЭY-5

Образец	Тип добавки
кат-6	РЗЭУ-6
кат-7	РЗЭУ-7
кат-8	РЗЭУ-8
Обработанные серной кислотой глины	
кат-9 ^{**}	ММ NH ₄ ^{+***}
кат-10	ММ 5% H ₂ SO ₄ ^{***}
кат-11	ММ 15% H ₂ SO ₄ ^{***}
кат-12	ПГ NH ₄ ^{+****}
кат-13	ПГ 5% H ₂ SO ₄ ^{****}
Смешанные оксиды	
кат-14	Mg : Al = 0,32 : 1
кат-15	Mg : Al = 0,49 : 1
кат-16	Mg : Al = 1,90 : 1
кат-17	Mg : Al = 2,58 : 1
кат-18	Mg : Al = 4,30 : 1
кат-19	Mg : Al = 3,27 : 1
кат-20	(Mg + Cu) : Al = 2,97 : 1
кат-21	(Mg + Co) : Al = 3,15 : 1
кат-22	(Mg + Zn) : Al = 2,85 : 1
кат-23	(Mg + Ce + Cu) : Al = 3,02 : 1
кат-24	(Mg + Co) : Al = 0,87 : 1
кат-25	(Mg + Co) : Al = 0,42 : 1
кат-26	(Mg + Co) : Al = 0,27 : 1

* РЗЭУ - цеолит типа У, модифицированный редкоземельными элементами (РЗЭ);

** кат-9 – лабораторный образец (образец сравнения), являющийся аналогом равновесного катализатора (е-кат);

*** Монтмориллонит (ММ), обработанный раствором нитрата аммония, 5 и 15 % растворами серной кислоты, соответственно;

**** Палыгорскит (ПГ), обработанный растворами нитрата аммония и 5 % серной кислоты, соответственно.

4.1. Варьирование катионного состава цеолита типа НРЗЭУ

В ходе проведения химического анализа цеолитов с различным содержанием оксидов РЗЭ было установлено содержание оксида натрия (менее 0,50 мас. %) и суммарное содержание оксидов редкоземельных элементов, которое изменялось от 0 до 14,20 мас. %. Содержание оксида натрия в каталитических системах составило около 0,15 мас. %, что не оказывает существенного влияния на активность катализатора. В таблице 4.2 представлены характеристики синтезированных катализаторов крекинга. При приблизительно равных значениях удельной площади поверхности и общего объема пор увеличение содержания оксидов редкоземельных элементов в цеолите до 10,0 мас. % приводит к повышению кислотности лабораторных образцов до 1,75 мкмоль / м². Дальнейшее увеличение содержания оксидов РЗЭ в цеолите приводит к резкому снижению кислотности катализатора.

Таблица 4.2 – Характеристики катализаторов

№ образца	Содержание оксидов РЗЭ в цеолите Y, мас.%	S _{уд.} м ² /г	V _{адс.} см ³ /г	Суммарное кол-во NH ₃ (по ТПД NH ₃), мкмоль / г	Кислотность, мкмоль / м ²
кат-1	0,43	173	0,368	237	1,37
кат-2	2,11	172	0,387	243	1,41
кат-3	4,88	185	0,382	256	1,39
кат-4	6,54	190	0,331	254	1,34
кат-5	7,33	180	0,369	275	1,53
кат-6	10,09	178	0,357	312	1,75
кат-7	12,71	180	0,323	267	1,48
кат-8	14,19	165	0,311	215	1,30

Конверсия сырья возрастает при увеличении содержания оксидов РЗЭ в цеолите от 0 до 10,0 мас. % и в отсутствии азотистых соединений увеличивается от 36,3 до 45,0 мас. % для н-ундекана и от 75,3 до 87,1 мас. % для кумола, соответственно (табл. 4.3, 4.4; рис. 4.1).

Снижение кислотности образцов, следовательно, и активности в реакциях крекинга модельного сырья, наблюдается при увеличении содержания оксидов PЗЭ в цеолите свыше 10,0 мас. %, что может быть связано с образованием связей PЗЭ-O-PЗЭ [116], которые обладают слабыми кислотными свойствами.

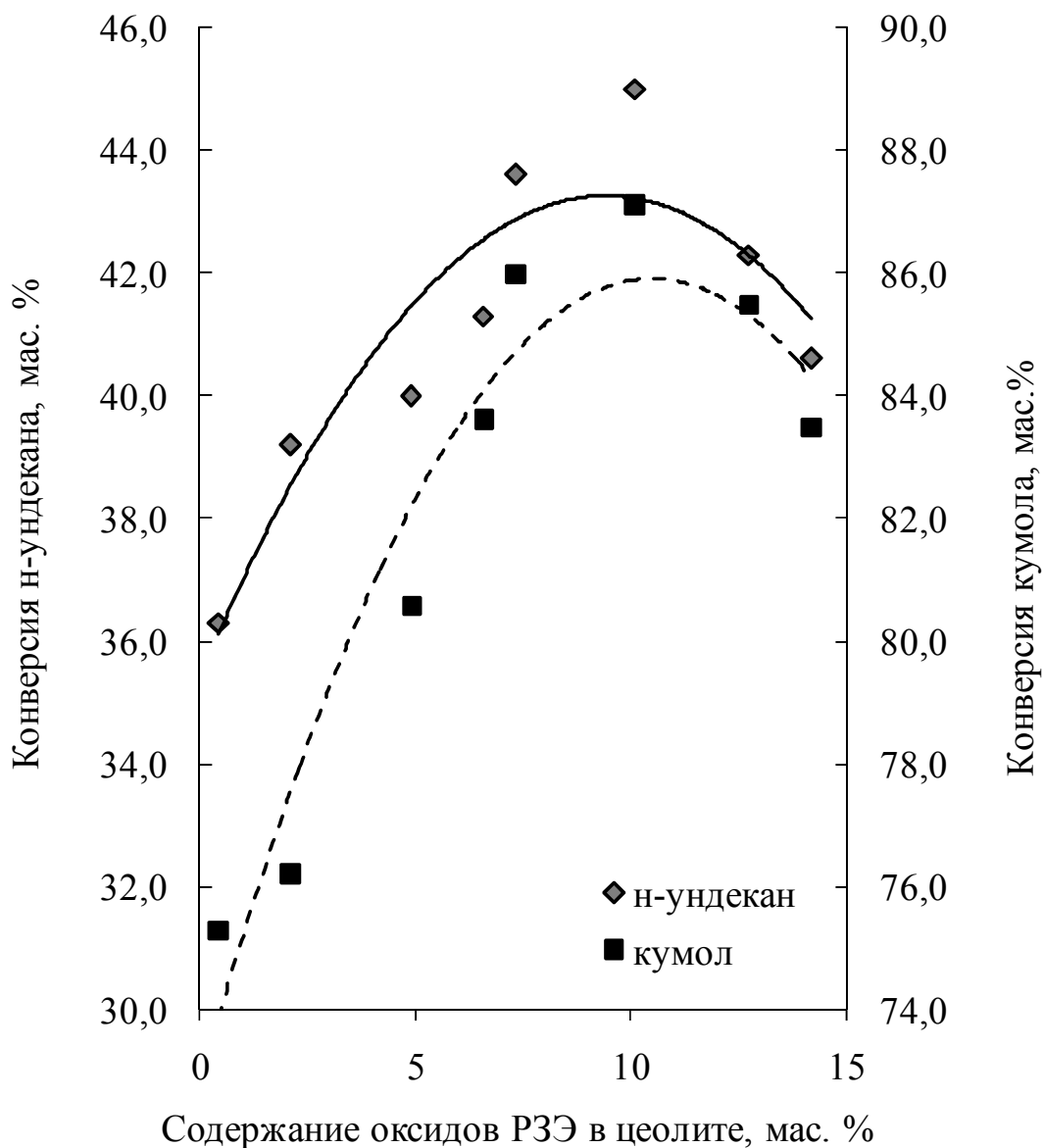


Рисунок 4.1 – Конверсия н-ундекана (♦) и кумола (■) в зависимости от содержания оксидов PЗЭ в цеолите (P атм, T = 456 °C, соотношение катализатор / сырье = 3).

Таблица 4.3 – Распределение продуктов крекинга н-ундекана в присутствии азота в количестве 0,05 мас. % из индола или хинолина на серии кат-1 – кат-8 (Р атм, Т = 456 °С, соотношение катализатор / сырье = 3)

Показатели	н-ундекан								н-ундекан + 0,05 мас. % из индола								н-ундекан + 0,05 мас. % из хинолина							
	кат-1	кат-2	кат-3	кат-4	кат-5	кат-6	кат-7	кат-8	кат-1	кат-2	кат-3	кат-4	кат-5	кат-6	кат-7	кат-8	кат-1	кат-2	кат-3	кат-4	кат-5	кат-6	кат-7	кат-8
Конверсия, мас. %	36,3	39,2	40,0	41,3	43,6	45,0	42,3	40,6	24,2	29,2	34,2	36,5	39,9	42,6	36,4	30,6	26,6	33,2	34,9	36,6	40,1	43,2	38,1	33,4
Конверсия, отн. %	-	-	-	-	-	-	-	-	66,7	74,5	85,5	88,4	91,5	94,7	86,1	75,4	73,3	84,7	87,3	88,6	92,0	96,0	90,1	82,3
Газообразные продукты, мас. %	16,8	17,7	18,4	19,1	20,0	21,0	21,2	20,8	12,7	13,5	14,1	14,8	15,2	16,9	16,8	17,0	13,0	13,7	14,5	14,8	15,9	17,2	17,0	16,7
Сухой газ, мас. %	0,5	0,5	0,6	0,7	0,8	1,0	0,9	0,9	0,4	0,4	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,5
ППФ, мас. %	5,8	6,0	6,3	6,5	6,7	6,8	6,8	6,5	5,1	5,1	5,2	5,6	5,6	6,0	5,9	5,7	5,3	5,3	5,4	5,8	5,9	6,2	6,2	6,0
ББФ, мас. %	10,5	11,2	11,5	11,9	12,5	13,2	13,5	13,4	7,2	8,0	8,4	8,7	9,0	10,3	10,3	10,8	7,3	7,9	8,6	8,5	9,4	10,4	10,2	10,2
Пропилен в С ₃ , мас. %	60,1	58,7	55,3	52,7	50,9	47,9	50,2	50,9	60,8	57,3	55,9	54,1	52,5	51,0	51,3	51,8	60,9	58,0	56,2	55,6	52,8	51,5	52,1	52,2
Изобутан в С ₄ , мас. %	50,2	53,1	54,6	56,0	58,4	60,4	57,6	54,0	48,9	49,5	51,7	53,4	55,8	59,6	56,0	52,9	50,1	50,9	52,7	54,5	58,4	60,2	58,1	54,0
КПВ	2,2	3,1	3,8	3,8	3,9	4,1	3,5	3,4	2,0	2,5	3,1	3,4	3,5	3,7	3,5	3,3	2,2	2,7	3,0	3,3	3,5	3,8	3,5	3,2
Жидкие продукты, мас. %	80,0	78,9	77,5	76,0	74,8	73,4	73,2	73,9	83,5	82,0	80,7	79,7	78,9	77,0	77,2	77,2	83,0	81,7	80,5	79,7	78,4	76,9	77,1	77,5
Кокс, мас. %	3,2	3,4	4,1	4,9	5,2	5,6	5,6	5,3	3,8	4,5	5,2	5,5	5,9	6,1	6,0	5,8	4,0	4,6	5,0	5,5	5,7	5,9	5,9	5,8

Таблица 4.4 – Распределение продуктов крекинга кумола в присутствии азота в количестве 0,05 мас. % из индола или хинолина на серии кат-1 – кат-8 (Р атм, Т = 456 °С, соотношение катализатор / сырье = 3).

Показатели	кумол								кумол + 0,05 мас. % из индола								кумол + 0,05 мас. % из хинолина							
	кат-1	кат-2	кат-3	кат-4	кат-5	кат-6	кат-7	кат-8	кат-1	кат-2	кат-3	кат-4	кат-5	кат-6	кат-7	кат-8	кат-1	кат-2	кат-3	кат-4	кат-5	кат-6	кат-7	кат-8
Конверсия, мас. %	75,3	76,2	80,6	83,6	86,0	87,1	85,5	83,5	61,9	65,8	70,7	77,9	82,1	84,5	79,3	73,4	60,0	63,9	68,4	75,8	80,0	82,3	77,1	71,3
Конверсия, отн. %	-	-	-	-	-	-	-	-	82,2	86,4	87,7	93,2	95,5	97,0	92,7	87,9	79,7	83,9	84,9	90,7	93,0	94,5	90,2	85,4
Газообразные продукты, мас. %	19,2	19,5	20,1	22,6	24,2	25,6	25,1	24,3	19,1	19,6	20,5	22,1	23,8	24,5	24,7	24,1	18,3	19,1	19,7	21,6	22,7	23,3	23,0	22,8
Сухой газ, мас. %	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
ППФ, мас. %	17,3	17,5	17,8	20,3	21,8	23,0	22,6	21,9	17,9	18,0	18,6	20,2	21,7	22,3	22,5	22,1	17,2	17,7	18,1	19,8	20,7	21,3	20,9	20,9
ББФ, мас. %	1,8	1,9	2,1	2,1	2,2	2,3	2,2	2,2	1,1	1,5	1,7	1,7	1,9	2,0	2,0	1,8	1,0	1,3	1,5	1,6	1,8	1,8	1,9	1,7
Пропилен в С ₃ , мас. %	95,2	92,9	91,5	90,3	89,9	88,6	89,0	89,4	95,7	94,5	93,9	92,3	91,9	90,8	90,5	89,9	96,1	95,9	94,6	93,4	91,5	90,1	90,3	91,2
Изобутан в С ₄ , мас. %	53,1	57,8	59,7	61,2	62,9	67,3	60,9	60,1	51,9	57,1	58,5	60,3	61,1	62,8	61,0	58,7	50,2	53,8	55,4	58,3	59,1	60,4	60,1	59,6
КПВ	1,0	1,5	1,7	2,1	2,4	2,7	2,0	1,9	0,8	1,4	1,5	1,7	1,8	2,0	1,8	1,5	1,0	1,3	1,3	1,5	1,7	2,3	2,2	1,8
Жидкие продукты, мас. %	77,0	76,6	75,8	73,4	71,5	69,8	70,4	71,1	76,8	76,4	75,3	73,7	71,7	70,5	70,4	71,0	77,5	76,5	75,9	73,7	72,5	71,5	71,9	72,3
Кокс, мас. %	3,8	3,9	4,1	4,0	4,3	4,6	4,5	4,6	4,1	4,0	4,2	4,2	4,5	5,0	4,9	4,9	4,2	4,4	4,4	4,7	4,8	5,2	5,1	4,9

Зависимость коэффициента переноса водорода (КПВ) от содержания оксидов РЗЭ в цеолите показана на рисунке 4.2. При повышении содержания оксидов РЗЭ в цеолите до 10,0 мас. % увеличивается кислотность лабораторных образцов катализатора и коэффициент переноса водорода возрастает до 4,0. Повышение содержания оксидов РЗЭ в цеолите влечет за собой рост вклада реакций переноса водорода за счет образования новых бренstedовских кислотных центров, генерируемых катионами РЗЭ в цеолите [15]. При этом содержание олефинов в продуктах закономерно снижается.

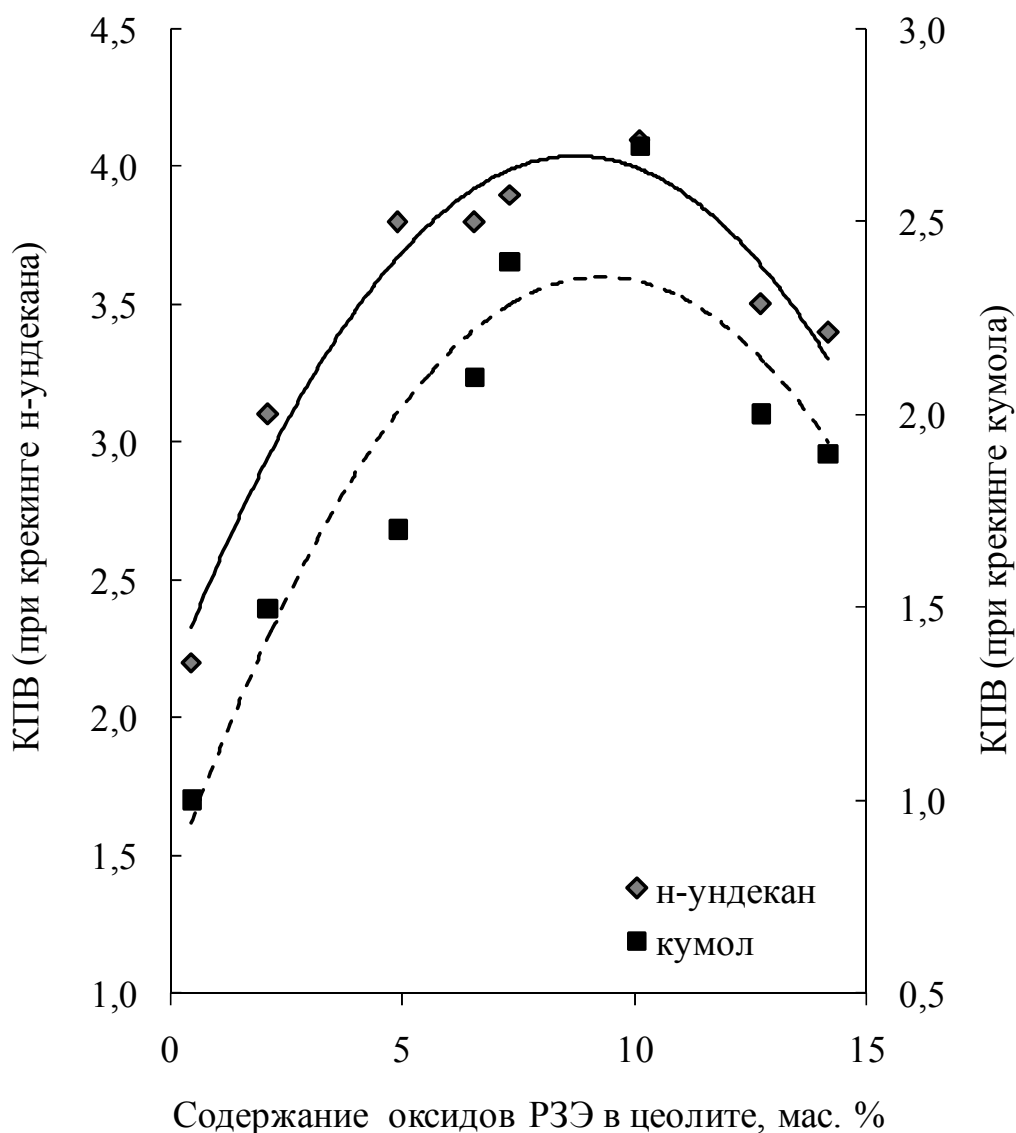


Рисунок 4.2 – Коэффициент переноса водорода (КПВ) при крекинге н-ундекана (♦) и кумола (■) в зависимости от содержания оксидов РЗЭ в цеолите (Р атм, Т = 456 °С, соотношение катализатор / сырье = 3).

Увеличение относительной конверсия н-ундекана при увеличении содержания оксидов РЗЭ в цеолите до 10 мас. % может быть связано с наличием максимальной концентрации кислотных центров на данном катализаторе (рис. 4.3), где расстояние между кислотными центрами составляло 0,97 нм. Полученное значение рассчитано, исходя из данных ТПД аммиака, по следующей формуле:

$$l_{\text{КЦ}} = \frac{1}{\sqrt{Q_{\text{десорб. NH}_3} \cdot N_a}} \quad (4)$$

где $l_{\text{КЦ}}$ - расстояние между кислотными центрами, нм; $Q_{\text{десорб. NH}_3}$ - количество десорбированного аммиака, мкмоль/м²; N_a - число Авогадро, моль⁻¹.

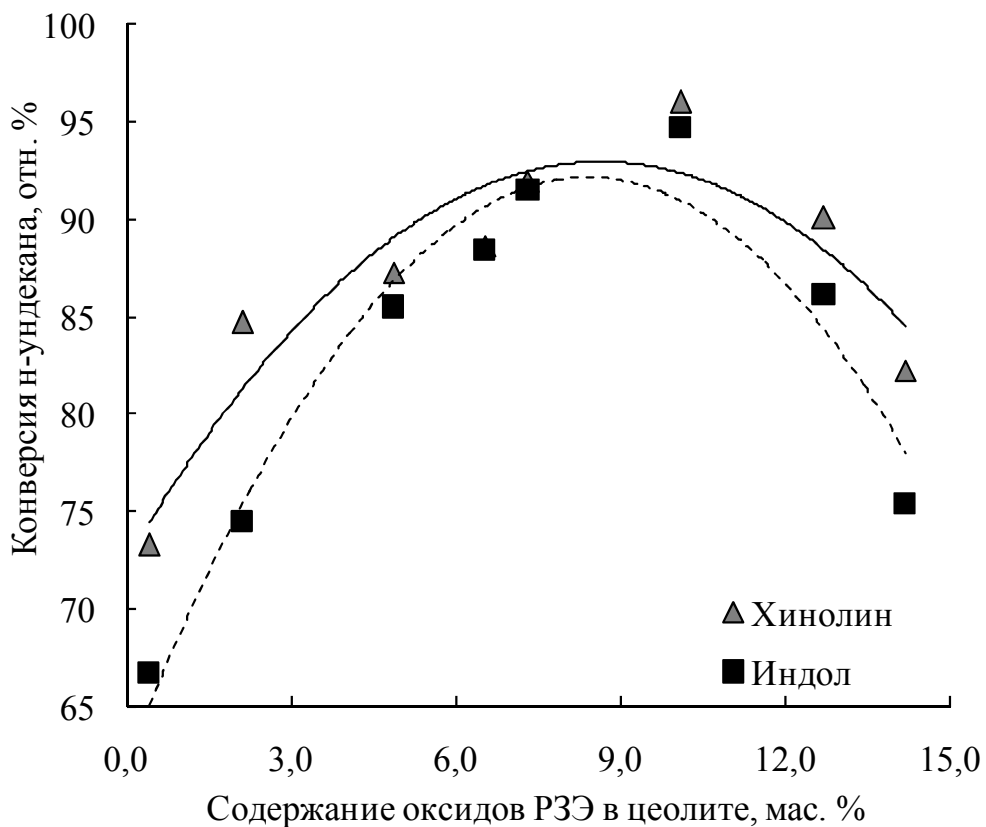


Рисунок 4.3 – Относительная конверсия н-ундекана в присутствии хинолина (▲) и индола (■) в зависимости от содержания оксидов РЗЭ в цеолите (Р атм, Т = 456 °С, соотношение катализатор / сырье = 3).

Относительная конверсия *n*-ундекана линейно возрастает с увеличением кислотности (рис. 4.4 а) и активности катализатора в реакциях межмолекулярного переноса водорода (рис. 4.4 б). При этом зависимость относительной конверсии *n*-ундекана от активности катализатора в реакциях межмолекулярного переноса водорода (по значению коэффициента переноса водорода) в присутствии индола выражена в большей степени, чем в присутствии хинолина. Снижение активности катализатора кат-1 по сравнению с катализатором кат-8, по видимому, связано со снижением концентрации более сильных кислотных центров.

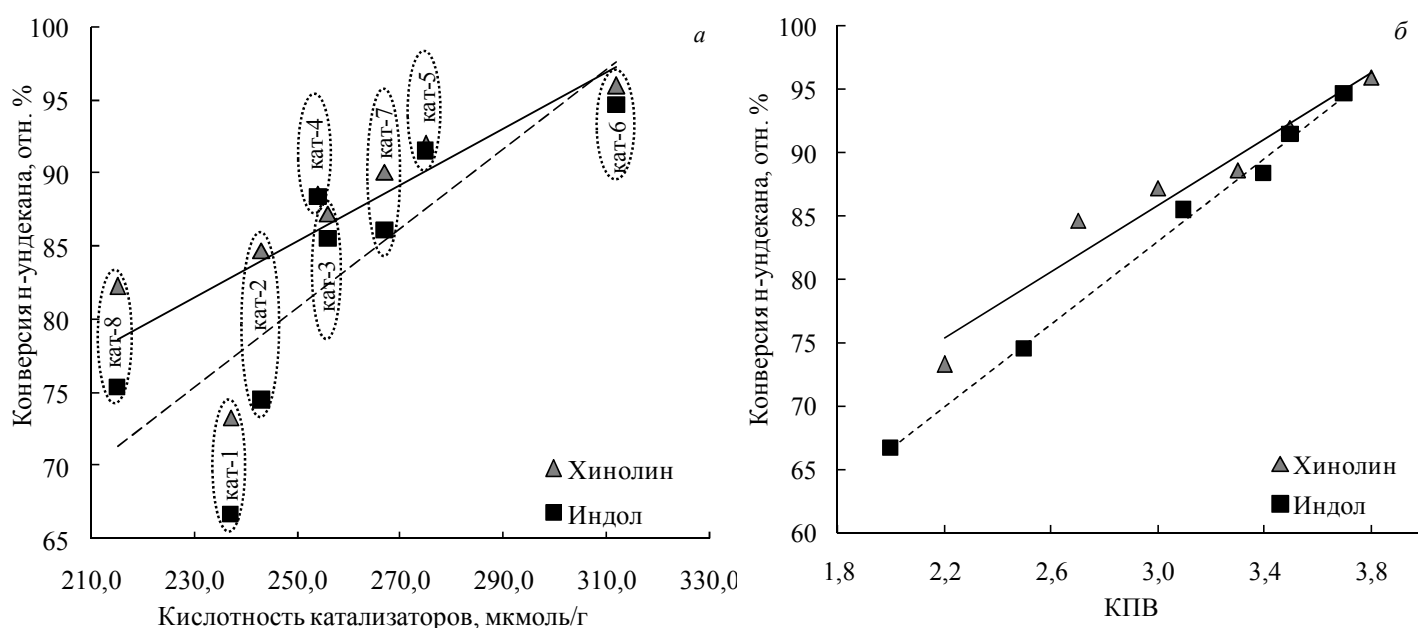


Рисунок 4.4 – Относительная конверсия *n*-ундекана в присутствии хинолина (\blacktriangle) и индола (\blacksquare) в зависимости от кислотности (а) и коэффициента переноса водорода (б) (— и - - - линии тренда значений относительной конверсии *n*-ундекана в присутствии хинолина и индола, соответственно; P атм, $T = 456$ °С, соотношение катализатор / сырье = 3).

При крекинге кумола – соединения с низкой [H]-донорной способностью – хинолин отравляет катализатор в большей степени, чем индол. На графике (рис. 4.5) представлена зависимость конверсии кумола в присутствии хинолина и индола от содержания оксидов РЗЭ в цеолите. При увеличении содержания оксидов РЗЭ в цеолите до 10,0 мас. %

увеличивается конверсия кумола и составляет около 97,0 отн. %. Дальнейшее увеличение содержания оксидов РЗЭ в цеолите приводит к снижению активности катализатора, как и в предыдущих сериях экспериментов.

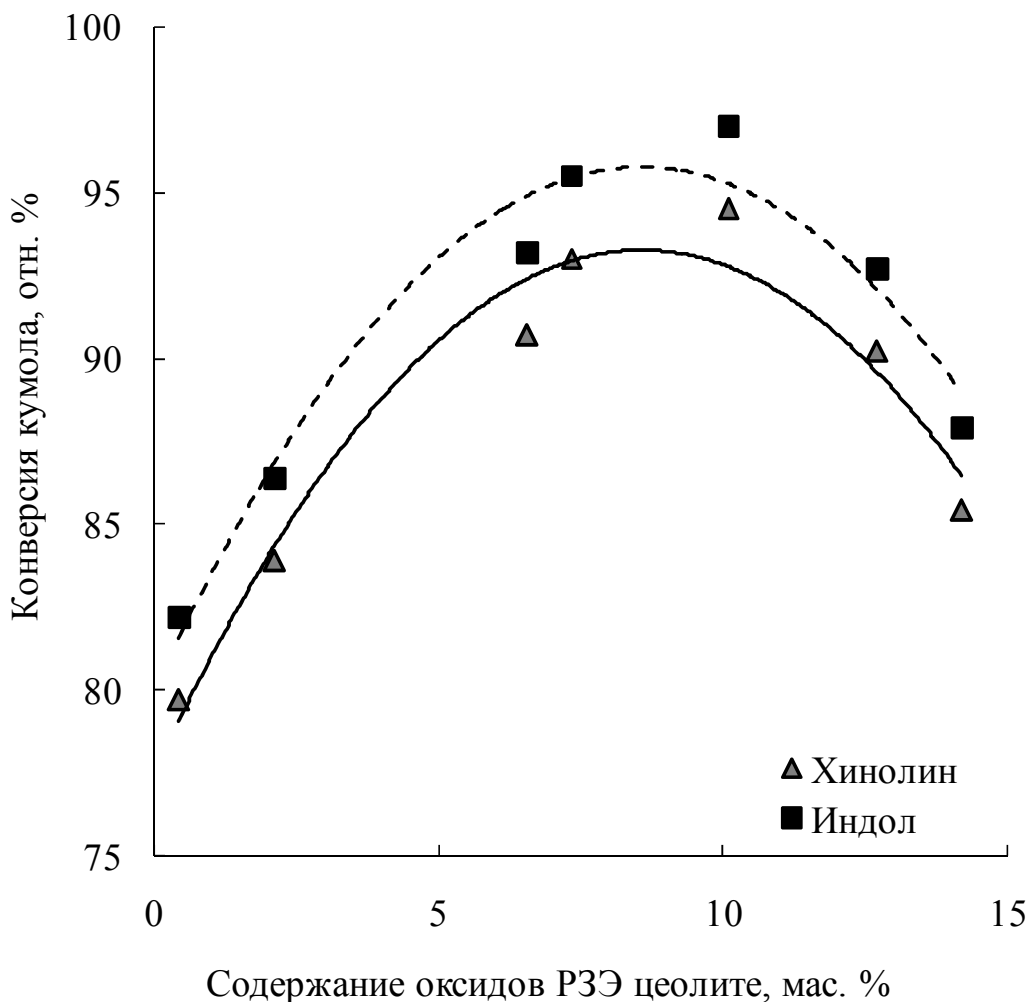


Рисунок 4.5 – Относительная конверсия кумола в присутствии хинолина (▲) и индола (■) в зависимости от содержания оксидов РЗЭ в цеолите (Р атм, Т = 456 °С, соотношение катализатор / сырье = 3).

В дальнейших исследованиях включения добавок в состав катализаторов крекинга для повышения их устойчивости к действию азотистых соединений использован цеолит типа Y с содержанием редкоземельных элементов 6,0 мас. %. Это обусловлено как необходимостью обеспечения высокой кислотности образцов, так и требованиями нефтеперерабатывающих заводов, которые стремятся к снижению содержания оксидов РЗЭ в составе катализатора.

4.2. Кислотная активация глин

В пункте 1.5 отмечено, что глины являются важными компонентами катализаторов крекинга. Также отмечено, что каталитические системы, содержащие в своем составе сепиолит, проявляют высокую устойчивость к действию азотистых соединений. Выбор палыгорскита в качестве компонента катализатора крекинга обусловлен близким к сепиолиту химическим составом и ленточно-слоистой структурой; формула минерала $(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH) \cdot 4H_2O$ [117]. Кроме того, отмечаются месторождения данного минерала в России – в европейской части (московская, нижегородская, тверская области), в Кольском регионе, республике Крым, на Дальнем Востоке, Среднем и Южном Урале.

В таблице 4.5 приведен химический состав монтмориллонитовой и палыгорскитовой глин до и после активации раствором NH_4NO_3 и растворами 5% и 15% серной кислоты.

Таблица 4.5 – Химический состав глин

Me _x O _y , мас. %	Монтмориллонит (ММ)				Палыгорскит (ПГ)		
	исходный образец	NH ₄ ⁺	5% H ₂ SO ₄	15% H ₂ SO ₄	исходный образец	NH ₄ ⁺	5% H ₂ SO ₄
Na ₂ O	0,54	0,14	0,09	0,09	0,33	0,27	0,25
Fe ₂ O ₃	3,60	3,59	3,52	3,12	7,89	8,02	7,88
CaO	1,10	1,15	1,12	1,08	4,49	4,16	4,06
MgO	3,80	3,83	3,05	2,90	6,33	6,36	5,67

По данным химического анализа монтмориллонитовые и палыгорскитовые глины отличаются друг от друга. При активации глин раствором NH_4NO_3 и растворами 5% и 15% серной кислоты происходит существенное снижение содержания Na₂O. Содержание оксидов Fe, Ca и Mg в ходе обработок изменяется незначительно.

Образец кат-9 является лабораторным аналогом равновесного промышленного катализатора крекинга, испытания которого представлены

в главе 3. В дальнейшем описании все синтезированные образцы катализаторов рассмотрены в сравнении с кат-9.

Активация монтмориллонитовой и палыгорскитовой глин 5% раствором серной кислоты повышает устойчивость каталитической системы к отравляющему действию индола (табл. 4.6). Обработка монтмориллонита 15% раствором серной кислоты снижает активность полученной каталитической системы. Как было отмечено в п. 2.1.2. палыгорскит не удалось подвергнуть обработке 15% раствором H_2SO_4 , ввиду высокой набухаемости данной глины. В работе [26] показано, что исследование образцов глины, обработанных высококонцентрированными растворами серной кислоты, методом рентгенофазового анализа не позволило обнаружить явные пики на дифрактограммах, что указывает на разрушение кристаллической структуры и образование аморфной фазы. Это может объяснить уменьшение активности каталитической системы, имеющей в своем составе монтмориллонит, обработанный 15% раствором серной кислоты. Помимо этого, данный образец проявляет наименьшую устойчивость к действию азотистых соединений, согласно значению относительной конверсии н-ундекана.

Введение палыгорскита вместо монтмориллонита позволяет увеличить активность катализатора. Конверсия н-ундекана на образце кат-12 на 2,5 % выше, чем на образце кат-9, являющемся лабораторным аналогом равновесного катализатора е-кат (рис. 4.6). Образец кат-13 обладает наибольшей устойчивостью к действию азотистого соединения индола. Об этом свидетельствуют значения абсолютной и относительной конверсии н-ундекана для данных образцов.

Таблица 4.6 – Распределение продуктов крекинга н-ундекана в присутствии азота в количестве 0,05 мас. % из индола на серии кат-9 – кат-13 (Р атм, Т = 456 °С, соотношение катализатор / сырье = 3)

Показатели	н-ундекан					н-ундекан + 0,05 мас. % из индола				
	кат-9	кат-10	кат-11	кат-12	кат-13	кат-9	кат-10	кат-11	кат-12	кат-13
	ММ NH ₄ ⁺	ММ 5%Н ₂ SO ₄	ММ 15%Н ₂ SO ₄	ПГ NH ₄ ⁺	ПГ 5%Н ₂ SO ₄	ММ NH ₄ ⁺	ММ 5%Н ₂ SO ₄	ММ 15%Н ₂ SO ₄	ПГ NH ₄ ⁺	ПГ 5%Н ₂ SO ₄
Конверсия, мас. %	48,4	47,0	45,5	50,9	50,0	42,0	42,9	36,8	44,0	46,2
Конверсия, отн. %	-	-	-	-	-	86,8	91,3	80,8	86,4	92,4
Газообразные продукты, мас. %	16,5	17,3	18,6	17,2	18,5	16,4	16,9	17,6	15,4	16,3
Сухой газ, мас. %	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,5	0,6	0,5	0,6	0,6
ППФ, мас. %	5,4	5,9	6,1	5,6	5,9	5,3	5,6	5,7	5,2	5,5
ББФ, мас. %	10,6	10,9	12,0	11,0	12,0	10,6	10,7	11,4	9,6	10,2
Пропилен в С ₃ , мас. %	50,7	51,9	52,7	52,7	54,6	54,1	53,4	55,0	56,2	54,6
Изобутан в С ₄ , мас. %	60,0	61,4	58,3	58,7	60,3	58,4	59,0	57,9	58,1	59,5
КПВ	3,9	4,1	3,8	3,8	4,0	3,6	3,7	3,3	3,5	3,7
Жидкие продукты, мас. %	79,5	78,4	76,9	78,9	77,3	79,3	78,6	77,4	80,5	79,4
Кокс, мас. %	4,0	4,3	4,5	3,9	4,2	4,3	4,5	5,0	4,1	4,3

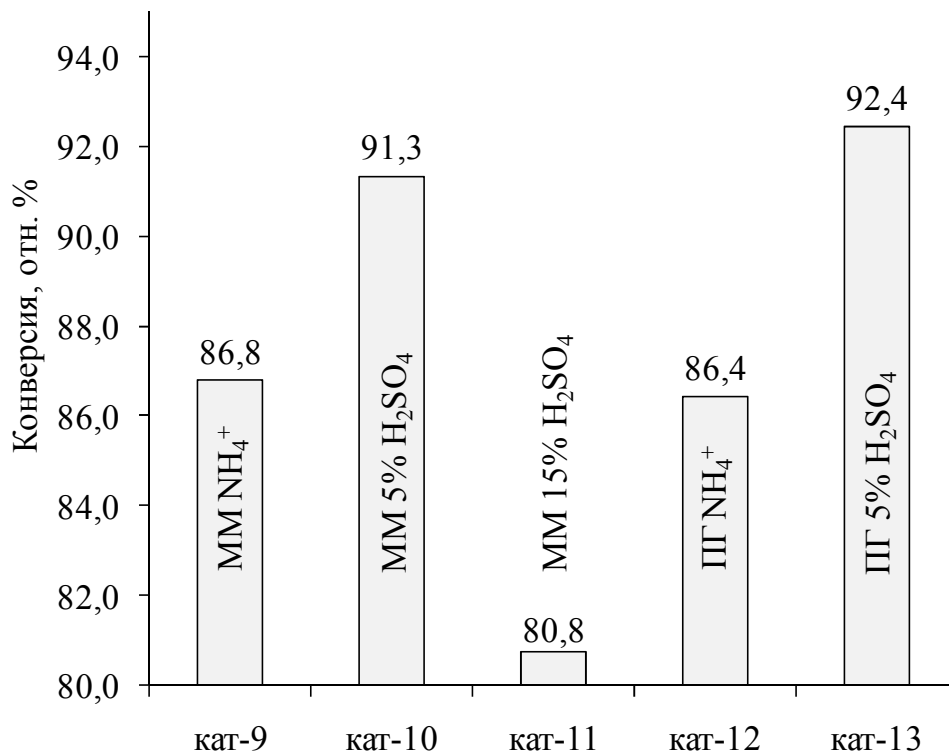
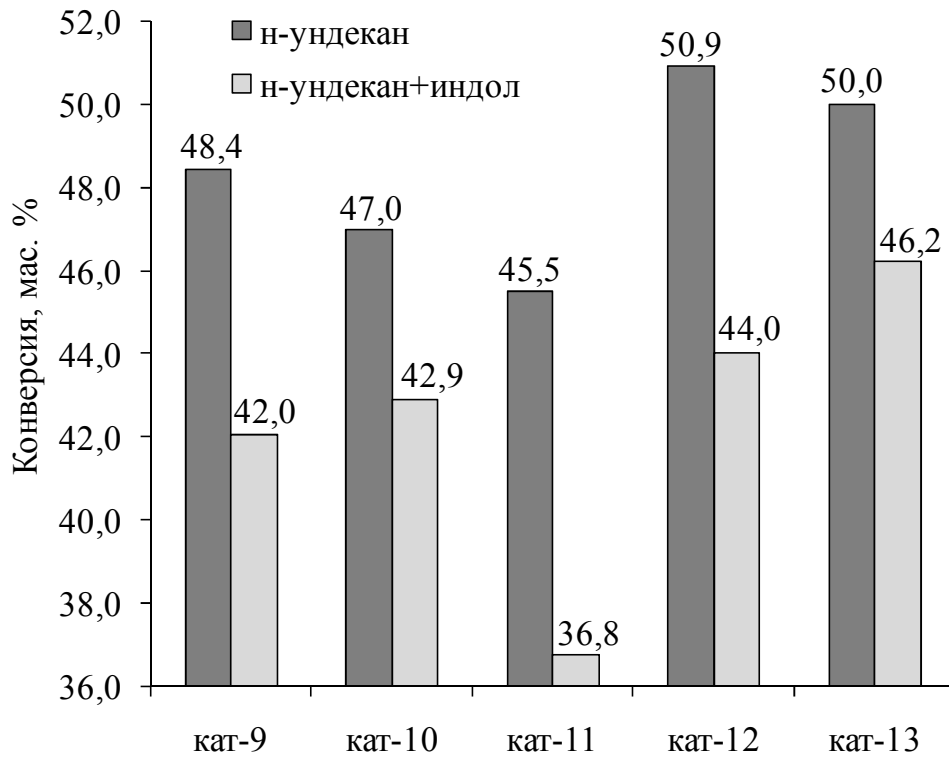


Рисунок 4.6 – Влияние кислотной активации глин (монтмориллонит – ММ, палыгорскит – ПГ), входящей в состав катализатора, на конверсию н-ундекана в присутствии индола в количестве 0,05 мас. % по азоту (Р атм, Т = 456 °С, соотношение катализатор / сырье = 3).

Увеличение активности катализаторов кат-12 и кат-13, а также повышение их устойчивости к действию индола, можно объяснить присутствием в данных каталитических системах палыгорскитовой глины.

Данные катализаторы были исследованы в условиях крекинга реального сырья – негидроочищенного вакуумного газойля, в том числе в присутствии азота в количестве 0,10 мас. % из хинолина (табл. 4.7)². Образцы кат-10 и кат-13, содержащие в своем составе кислотно-активированные глины, показали наибольшую активность – конверсия сырья в отсутствие азота составила порядка 83 мас. %. Максимальное значение относительной конверсии сырья 97,9 отн. % наблюдается для образца кат-13 с добавкой палыгорскита, обработанного 5% серной кислотой.

Таблица 4.7 – Распределение продуктов крекинга негидроочищенного вакуумного газойля (нг/о ВГ) в присутствии азота в количестве 0,10 мас. % из хинолина на серии кат-9 – кат-13

(Р атм, Т = 527 °С, соотношение катализатор / сырье = 4)

Показатели	нг/о ВГ				нг/о ВГ + 0,10 мас. % из хинолина			
	кат-9	кат-10	кат-12	кат-13	кат-9	кат-10	кат-12	кат-13
	ММ NH ₄ ⁺	ММ 5%Н ₂ SO ₄	ПГ NH ₄ ⁺	ПГ 5%Н ₂ SO ₄	ММ NH ₄ ⁺	ММ 5%Н ₂ SO ₄	ПГ NH ₄ ⁺	ПГ 5%Н ₂ SO ₄
Конверсия, мас. %	81,6	82,9	82,0	83,4	76,8	80,1	79,1	81,6
Конверсия, отн. %	-	-	-	-	94,1	96,6	96,5	97,9
Газообразные продукты, мас. %	23,2	23,6	19,1	21,1	22,6	22,8	20,8	21,9
Сухой газ, мас. %	3,0	3,1	2,5	2,7	2,6	2,6	3,0	3,1
ППФ, мас. %	7,4	7,6	6,1	6,7	7,4	7,9	7,5	7,2
ББФ, мас. %	12,8	12,9	10,5	11,7	12,6	12,3	10,3	11,6

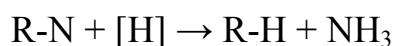
² Образец кат-11 в условиях превращения реального сырья не исследован, т.к. проявил низкую активность при крекинге модельного сырья.

Показатели	нг/о ВГ				нг/о ВГ + 0,10 мас. % из хинолина			
	кат-9	кат-10	кат-12	кат-13	кат-9	кат-10	кат-12	кат-13
	ММ NH ₄ ⁺	ММ 5%Н ₂ SO ₄	ПГ NH ₄ ⁺	ПГ 5%Н ₂ SO ₄	ММ NH ₄ ⁺	ММ 5%Н ₂ SO ₄	ПГ NH ₄ ⁺	ПГ 5%Н ₂ SO ₄
Пропилен в С ₃ , мас. %	66,1	67,6	72,9	76,3	68,2	67,1	76,3	75,7
Изобутан в С ₄ , мас. %	52,1	50,9	46,3	45,1	50,2	48,7	42,5	43,1
КПВ	2,1	1,9	1,5	1,3	1,8	1,7	1,2	1,3
Бензин, мас. %	44,3	44,7	45,2	45,7	41,5	42,0	43,2	44,2
Бензин, отн. %	-	-	-	-	93,6	94	95,6	96,8
Легкий газойль, мас. %	13,2	12,7	14,5	13,3	16,5	14,3	14,8	14,0
Тяжелый газойль, мас. %	5,2	4,4	3,5	3,3	6,7	5,6	6,1	4,4
Кокс, мас. %	14,1	14,6	17,7	16,6	12,7	15,3	15,1	15,5

Для образцов катализаторов кат-12 и кат-13, содержащих в своем составе палыгорскитовую глину, наблюдается больший выход бензина и меньший выход тяжелого газойля, чем для образцов кат-9 и кат-10, содержащих в качестве компонента монтмориллонитовую глину. Для всех образцов данной серии катализаторов наблюдаются высокие значения выходов кокса больше 13,0 мас. %, что связано с их высокой активностью.

4.3. Добавки смешанных оксидов

Активность смешанных оксидов магния и алюминия (в том числе модифицированных металлами) широко используется при удалении оксидов SO_x и NO_x из газов регенерации [21-23, 101, 102]. Выдвинуто и проверено предположение, что данные добавки могут повышать устойчивость катализаторов к действию соединений азота в процессе крекинга за счет их гидрирования до аммиака. Предполагаемый механизм реакции



основан на реакциях переноса водорода и ароматизации, которые приводят к образованию промежуточных гидрированных производных азота, в последующем подвергающихся крекингу с образованием аммиака.

4.3.1. Добавки магний-алюминиевых смешанных оксидов

В серии катализаторов кат-14 – кат-18 синтезированные образцы смешанных оксидов отличались мольным соотношением двухвалентного и трехвалентного металла (магния и алюминия). В таблице 4.8 представлен химический состав данных смешанных Mg, Al – оксидов.

Таблица 4.8 – Химический состав образцов смешанных оксидов, мас. %

№ образца	Al ₂ O ₃	MgO	Молярное отношение Mg ²⁺ : Al ³⁺
MgAl (кат-14)	79,8	20,2	0,32 : 1
MgAl (кат-15)	72,1	27,9	0,49 : 1
MgAl (кат-16)	39,9	60,1	1,90 : 1
MgAl (кат-17)	33,6	66,4	2,58 : 1
MgAl (кат-18)	22,7	77,3	4,30 : 1

По результатам термогравиметрического исследования для образцов гидротальцитов, являющихся предшественниками Mg, Al - смешанных оксидов, наблюдаются два участка потери массы (рис. 4.7), что и предполагается для гидротальцитов с легко удаляемыми межслойными анионами.

Первая потеря массы в интервале температур от 120 до 250 °С соответствует выделению физически адсорбированных межслойных молекул воды. Вторая эндотермическая потеря массы в интервале температур от 250 до 450 °С соответствует потере структурно связанной воды (из гидроксильных групп слоя) и CO₂ (межслойных карбонат анионов), что приводит к разрушению слоистой структуры.

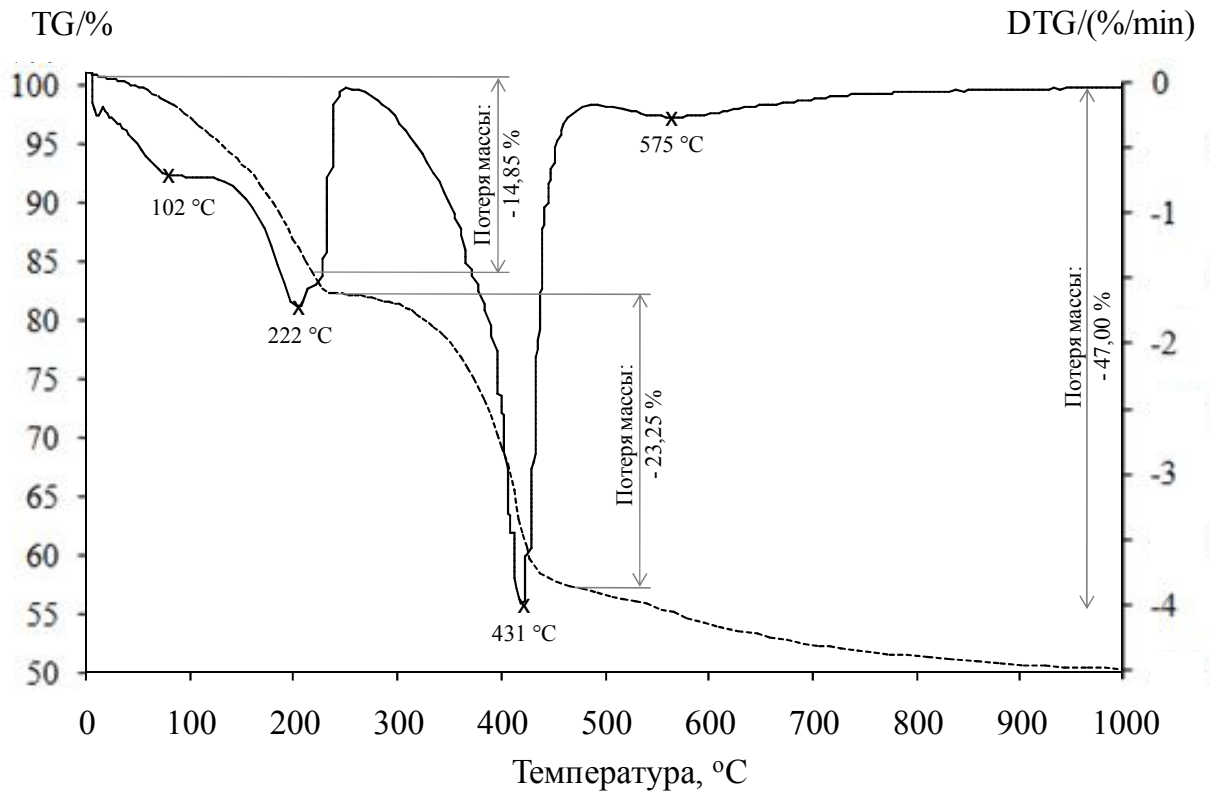


Рисунок 4.7 – Термогравиметрические и дифференциальные кривые для образца гидротальцита, содержащего Mg и Al³.

Кислотные и текстурные свойства смешанных Mg, Al – оксидов представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Кислотные и текстурные свойства образцов смешанных оксидов

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	Кислотность, мкмоль/м ²	РФА результаты
MgAl (кат-14)	133	0,94	MgAl ₂ O ₄ , γ -Al ₂ O ₃
MgAl (кат-15)	136	0,94	MgAl ₂ O ₄ , γ -Al ₂ O ₃
MgAl (кат-16)	177	0,76	MgO, MgAl ₂ O ₄
MgAl (кат-17)	155	0,68	MgO, MgAl ₂ O ₄
MgAl (кат-18)	214	0,60	MgO

³Термогравиметрические и дифференциальные кривые для всех синтезированных образцов гидротальцитов подобны представленным на рисунке.

При увеличении содержания алюминия в смешанном оксиде, т.е. при уменьшении соотношения $Me^{2+} : Me^{3+}$, наблюдается увеличение кислотности образцов смешанных оксидов. При соотношениях $Me^{2+} : Me^{3+} < 0,50$ данная закономерность становится более выраженной. Это связано с выходом оксида алюминия в свободную фазу, что подтверждается данными рентгенофазового анализа.

Введение в состав катализатора смешанных магний-алюминиевых оксидов с низким мольным соотношением Me^{2+} и Me^{3+} повышает его активность (табл. 4.10). Наличие кислотных центров в смешанных оксидах позволяет увеличить не только активность каталитической системы, но и ее устойчивость к действию азотистых соединений. Конверсия н-ундекана на образце кат-15 на 3,7 % выше, чем на образце кат-9, являющимся образцом сравнения.

Образец кат-15 содержит магний-алюминиевый оксид с мольным соотношением 0,49 : 1 и проявляет наибольшую устойчивость к действию индола (рис. 4.8). Максимальное значение относительной конверсии наблюдается при соотношении Mg : Al, равном 1,90 : 1, однако, введение добавки существенно снижает каталитическую активность системы в целом.

Изучение крекинга реального сырья на данных катализаторах показало, что образец кат-15 обладает наибольшей активностью – конверсия составляет 80,7 мас. %, но выход по бензину получился наименьшим – 43,0 мас. % (табл. 4.11). Относительный выход бензина (отношение выхода бензина в присутствии хинолина к выходу бензина крекинга сырья без введения дополнительного количества азота) составил 105,6 отн. %, что может быть связано с эффектом перекрекинга сырья. Об этом также свидетельствует наибольший выход газовых продуктов. Кроме того для данного образца наблюдается максимальное значение относительной конверсии – 97,7 отн. % – отношение конверсии сырья в присутствии азотистого соединения к конверсии сырья без дополнительного количества азота.

Таблица 4.10 – Распределение продуктов крекинга н-ундекана в присутствии азота в количестве 0,05 мас. % из индола на серии кат-14 – кат-18 (Р атм, Т = 456 °С, соотношение катализатор / сырье = 3)

Показатели	н-ундекан					н-ундекан + 0,05 мас. % из индола				
	кат-14	кат-15	кат-16	кат-17	кат-18	кат-14	кат-15	кат-16	кат-17	кат-18
Соотношение Mg : Al	0,32 : 1	0,49 : 1	1,90 : 1	2,58 : 1	4,30 : 1	0,32 : 1	0,49 : 1	1,90 : 1	2,58 : 1	4,30 : 1
Конверсия, мас. %	49,3	52,1	45,9	45,0	44,7	45,5	45,7	44,8	43,1	41,8
Конверсия, отн. %	-	-	-	-	-	92,2	87,6	97,6	95,6	93,6
Газообразные продукты, мас. %	19,3	20,0	16,8	16,6	15,1	20,9	18,2	22,5	21,9	21,4
Сухой газ, мас. %	0,7	0,6	0,5	0,4	0,4	0,7	0,6	0,7	0,7	0,7
ППФ, мас. %	6,5	6,8	6,0	5,9	5,4	7,8	6,6	9,0	8,0	8,3
ББФ, мас. %	12,1	12,6	10,3	10,3	9,3	12,4	11,0	12,8	13,2	12,4
Пропилен в C ₃ , мас. %	53,0	50,2	55,4	56,0	55,0	55,9	53,9	56,9	57,9	57,9
Изобутан в C ₄ , мас. %	59,2	60,8	56,0	57,3	58,6	54,3	57,6	47,4	51,0	48,5
КПВ	3,7	4,2	3,0	3,2	3,4	2,8	3,3	2,1	2,4	2,2
Жидкие продукты, мас. %	76,2	74,2	77,8	78,6	79,9	75,0	77,3	74,0	74,5	74,9
Кокс, мас. %	4,5	5,8	5,4	4,8	5,0	4,1	4,5	3,5	3,6	3,7

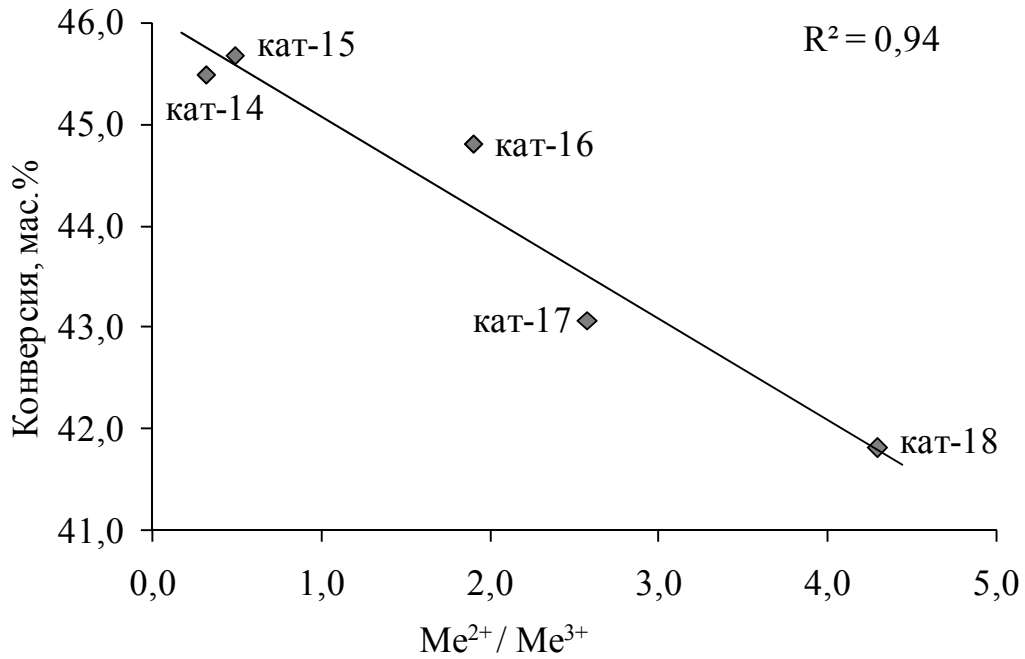


Рисунок 4.8 – Влияние мольного соотношения Me^{2+} и Me^{3+} в смешанном оксиде на конверсию н-ундекана в присутствии 0,05 мас. % из индола.

Значения КПВ для образца кат-15 наибольшие в данной серии катализаторов (2,3 при крекинге негидроочищенного вакуумного газойля без добавки хинолина, 1,8 – при крекинге сырья в присутствии 0,10 мас. % азота из хинолина), о чем также свидетельствуют минимальные выходы пропилена в ППФ и максимальные выходы изобутана в ББФ.

Немного меньшую активность проявляет образец кат-14 – конверсия сырья составляет 79,2 мас. %. Но выход бензина на 3,5 мас. % выше для образца кат-15.

С увеличением содержания магния в смешанном оксиде падает активность синтезированных каталитических систем кат-17 и кат-18 – соотношение Mg к Al в смешанном оксиде 2,58 : 1 и 4,30 : 1, соответственно. Значения конверсии сырья на данных катализаторах минимальны как в отсутствии азотистого соединения (около 74,5 мас. %), так и в его присутствии (около 68,5 мас. %). Кроме того, для данных образцов наблюдаются высокие выходы легкого и тяжелого газойлей. Ввиду низкой активности выходы кокса для данных катализаторов наименьшие.

Таблица 4.11 – Распределение продуктов крекинга негидроочищенного вакуумного газойля (нг/о ВГ) в присутствии азота в количестве 0,10 мас. % из хинолина на серии кат-14 – кат-18 (Р атм, Т = 527 °С, соотношение катализатор / сырье = 4)

Показатели	нг/о ВГ					нг/о ВГ + 0,10 мас. % из хинолина				
	кат-14	кат-15	кат-16	кат-17	кат-18	кат-14	кат-15	кат-16	кат-17	кат-18
Соотношение Mg : Al в смешанном оксиде	0,32 : 1	0,49 : 1	1,90 : 1	2,58 : 1	4,30 : 1	0,32 : 1	0,49 : 1	1,90 : 1	2,58 : 1	4,30 : 1
Конверсия, мас. %	79,2	80,7	74,3	75,3	73,7	71,8	78,9	70,9	68,4	66,7
Конверсия, отн. %	-	-	-	-	-	90,7	97,7	95,4	90,9	90,5
Газообразные продукты, мас. %	19,4	25,5	17,6	19,0	18,9	17,5	21,7	17,6	16,0	18,1
Сухой газ, мас. %	2,9	2,7	2,3	2,4	2,2	2,6	3,1	2,4	2,1	1,8
ППФ, мас. %	6,1	8,5	5,7	6,1	6,1	5,6	7,1	5,6	5,1	5,9
ББФ, мас. %	10,4	14,3	9,6	10,5	10,6	9,3	11,5	9,6	8,8	10,4
Пропилен в C ₃ , мас. %	68,9	65,5	74,1	74,4	76,4	71,6	65,2	72,2	74,1	78,1
Изобутан в C ₄ , мас. %	46,9	54,4	44,3	44,3	41,5	44,1	48,6	42,9	43,5	41,9
КПВ	1,6	2,3	1,3	1,3	1,1	1,3	1,8	1,2	1,3	1,1
Бензин, мас. %	46,5	43,0	46,8	46,7	45,6	41,7	45,4	43,4	42,9	40,1
Бензин, отн. %	-	-	-	-	-	89,6	105,6	92,7	91,9	87,9
Легкий газойль, мас. %	14,6	13,4	16,7	16,0	15,9	17,0	14,3	17,1	18,1	17,7
Тяжелый газойль, мас. %	6,2	5,9	9,0	8,7	10,4	11,2	6,8	12,0	13,5	15,6
Кокс, мас. %	13,3	12,2	9,9	9,6	9,2	12,6	11,8	9,9	9,5	8,5

4.3.2. Добавки смешанных Me, Mg, Al - оксидов

В серии каталитических систем кат-19 – кат-23 часть катионов магния в гидротальцитах замещена двухвалентными катионами меди, кобальта, цинка и церия. В таблице 4.12 представлен химический состав смешанных Me, Mg, Al – оксидов.

Таблица 4.12 – Химический состав образцов смешанных оксидов, мас. %

№ образца	Al ₂ O ₃	MgO	ZnO	CoO	CuO	CeO	Относительное молярное содержание			
							Mg ²⁺	Me ²⁺	∑ Me ²⁺	Me ³⁺
MgAl (кат-19)	27,9	72,1	-	-	-	-	3,27	-	3,27	1
MgCuAl (кат-20)	26,4	50,1	-	-	23,5	-	2,40	0,57 (Cu ²⁺)	2,97	1
MgCoAl (кат-21)	25,9	53,4	-	20,7	-	-	2,61	0,54 (Co ²⁺)	3,15	1
MgZnAl (кат-22)	27,6	52,6	19,7	-	-	-	2,40	0,45 (Zn ²⁺)	2,85	1
MgCuCeAl (кат-23)	24,3	46,7	-	-	15,3	13,7	2,43	0,40/0,59 (Cu ²⁺ /Ce ²⁺)	3,02	1

Из результатов термогравиметрического метода анализа гидротальцитов (табл. 4.13) видно, что изменение массы после 600 °С не наблюдается, что свидетельствует о полном удалении связанной влаги и разрушении гидротальцитов с выделением СО и СО₂ и их переходов в смешанные оксиды.

Полученные данные обуславливают условия тепловой обработки катализаторов, содержащих смешанные оксиды. На первом этапе проводится сушка образцов, затем прокалка при T = 550 °С и следующая прокалка при T = 750 °С.

Таблица 4.13 – Результаты анализа термогравиметрических и дифференциальных кривых образцов гидротальцитов

Образец	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
MgAl (кат-19)	102	241	431	575
MgCuAl (кат-20)	97	192	340	407
MgCoAl (кат-21)	111	227	408	548
MgZnAl (кат-22)	95	235	372	585
MgCuCeAl (кат-23)	123	219	298	580

Фазовый анализ образца гидротальцита, являющегося предшественником MgAl - смешанного оксида (добавка для кат-19), прокаленного при температуре 750 °С показал присутствие на рентгенограмме (рис. 4.9) пиков, относящихся к одной периклазоподобной фазе.

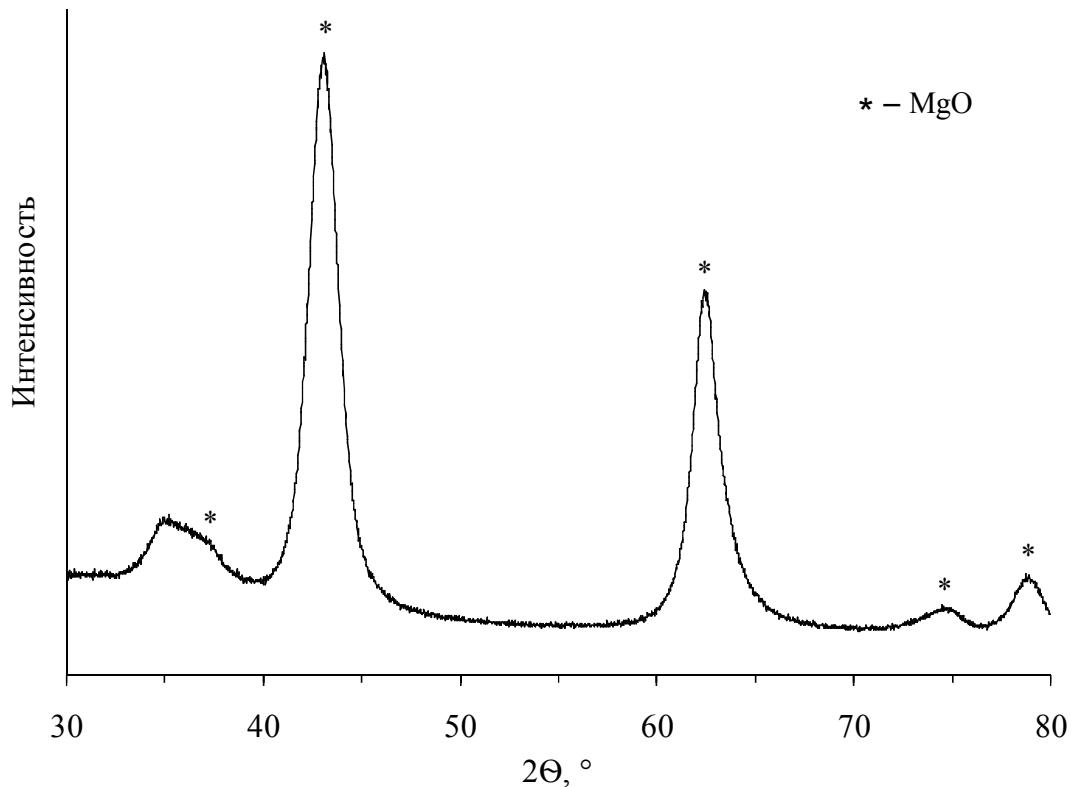


Рисунок 4.9 – Дифрактограмма образца гидротальцита (MgAl; добавка для кат-19) при T = 750 °С.

При уточнении параметра решетки в пространственной группе периклаза (MgO) установлено, что полученное значение $a = 4,1976 \pm 0,0003 \text{ \AA}$ меньше, чем для чистого периклаза ($a = 4,211 \text{ \AA}$), что свидетельствует о присутствии в структуре катионов Al^{3+} с меньшим ионным радиусом ($0,535 \text{ \AA}$), по сравнению с Mg^{2+} ($0,72 \text{ \AA}$). Кроме того, можно отметить наличие дополнительного рефлекса на $2\theta = 35,5^\circ$. Отмеченные отличия указывают на то, что полученный оксид имеет структуру слоистой дефектной шпинели.

Расшифровка фазового состава образца гидротальцита, являющегося предшественником MgCuAl - смешанного оксида (добавка для кат-20), прокаленного при температуре $750 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 4.10) показала, что исследуемый образец представляет собой смесь фаз:

- 1) MgO, с параметром $a = 4,215 \pm 0,001 \text{ \AA}$ близким к параметру решетки чистого периклаза ($a = 4,211 \text{ \AA}$);
- 2) Шпинель типа MgAl_2O_4 ;
- 3) Фаза CuO (моноклинный).

Исследование фазового состава образца гидротальцита, являющегося предшественником MgZnAl - смешанного оксида (добавка для кат-22), прокаленного при температуре $750 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 4.11) показало, что частичная замена Mg^{2+} на Zn^{2+} приводит после прокалики к образованию кроме фазы MgO, с параметром $a = 4,2096 \pm 0,002 \text{ \AA}$, близким к параметру решетки чистого периклаза, также к образованию фазы шпинели типа $\text{Mg}(\text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ с параметром решетки $a = 8,106 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Поскольку по литературным данным параметры решетки MgAl_2O_4 и ZnAl_2O_4 близки ($8,085 \text{ \AA}$ и $8,083 \text{ \AA}$), что может быть связано с близкими ионными радиусами Mg^{2+} ($0,72 \text{ \AA}$) и Zn^{2+} ($0,74 \text{ \AA}$), однозначно ответить на вопрос об истинном составе шпинели затруднительно. Кроме того, отмечено наличие широких рефлексов, которые можно отнести к фазе дефектного и дисперсного ZnO .

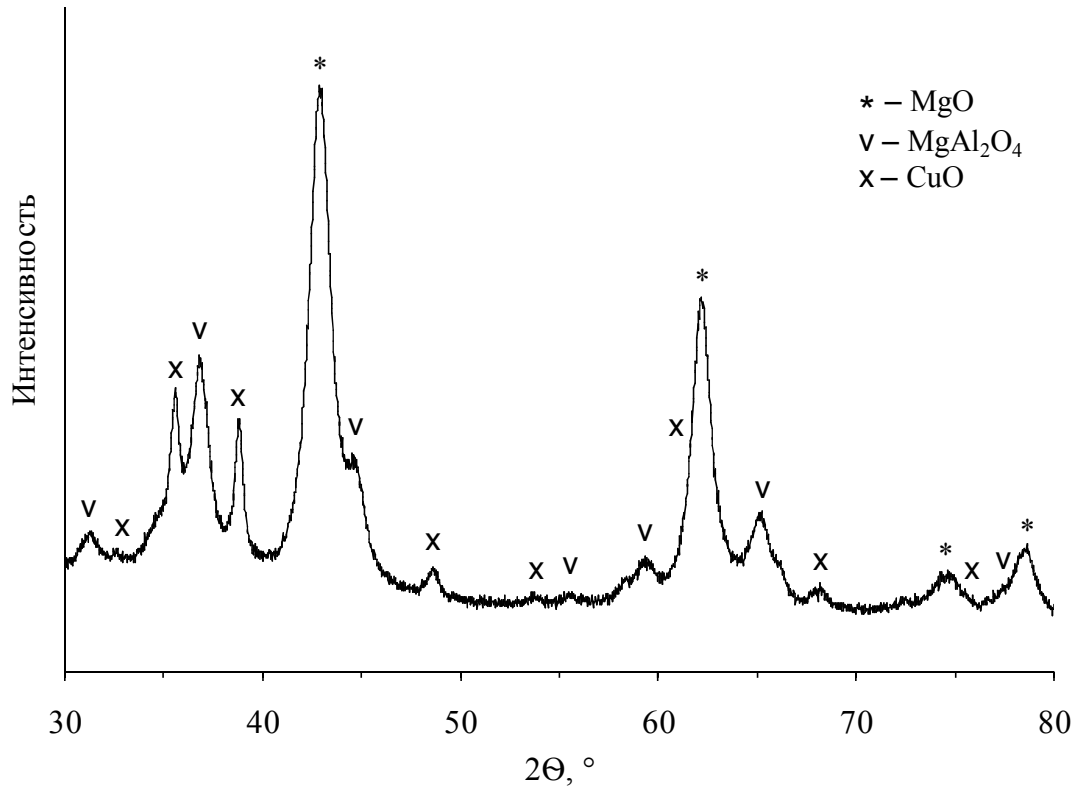


Рисунок 4.10 – Дифрактограмма образца гидротальцита (MgCuAl; добавка для кат-20) при $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$.

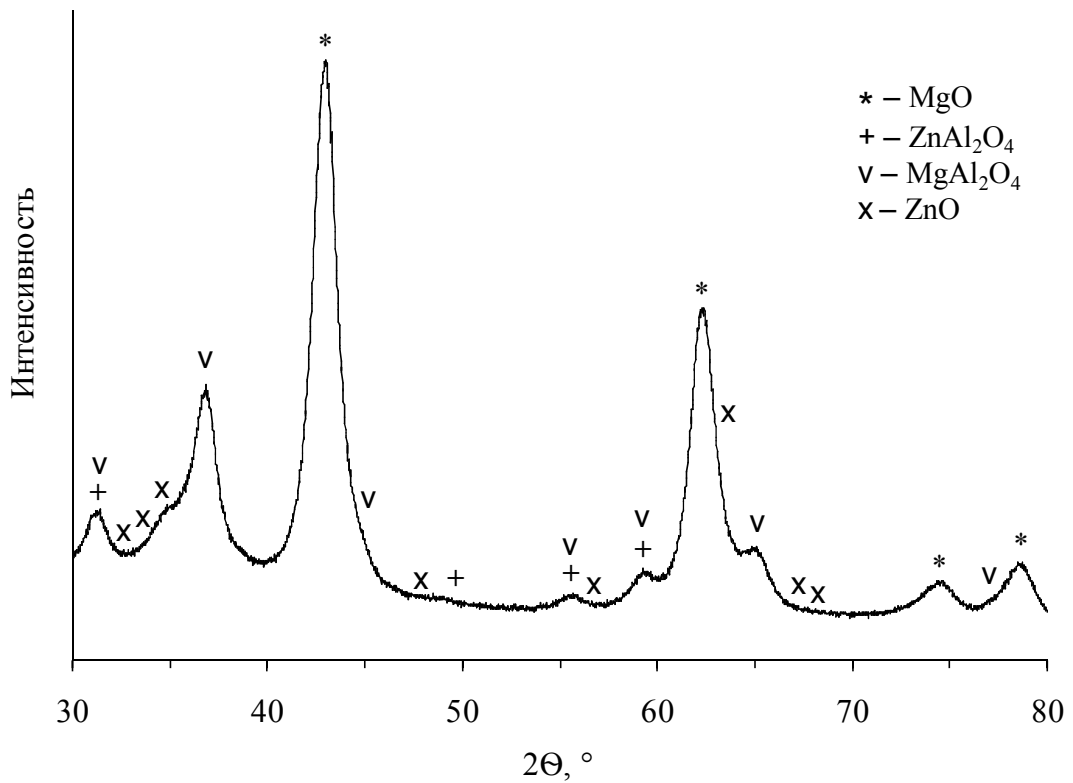


Рисунок 4.11 – Дифрактограмма образца гидротальцита (MgZnAl; добавка для кат-22) при $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В таблице 4.14 представлены физико-химические свойства образцов смешанных оксидов.

Таблица 4.14 – Кислотные и текстурные свойства образцов смешанных оксидов

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	Кислотность, мкмоль/м ²	РФА результаты
MgAl (кат-19)	143	0,97	MgO
MgCuAl (кат-20)	70	2,07	CuO, Cu _{1-x} Mg _x Al ₂ O ₄
MgCoAl (кат-21)	88	1,67	CoO, Co _{1-x} Mg _x Al ₂ O ₄
MgZnAl (кат-22)	93	1,96	ZnO, Zn _{1-x} Mg _x Al ₂ O ₄
MgCuCeAl (кат-23)	135	1,31	–

Модифицирование катионами Zn и Co приводит к увеличению кислотности образцов смешанных оксидов по сравнению с базовым Mg, Al-оксидом, что в свою очередь позволяет увеличить устойчивость к азотистым соединениям (табл. 4.15).

Исследование каталитических систем с добавкой смешанных оксидов показало, что наибольшей активностью обладает образец с добавкой Co, чуть менее активен образец с Zn. Конверсия н-ундекана на образце кат-21 достигает 54,3 мас. %, что на 5,9 мас. % выше, чем для лабораторного аналога промышленного катализатора кат-9 (рис. 4.12). Образец кат-20, несмотря на высокую кислотность добавки, обладает наименьшей активностью по причине отравления ультрастабильного цеолита типа Y оксидом меди, конверсия н-ундекана составляет 14,1 мас. %. Катализатор кат-23 содержит в своем составе смешанный оксид, содержащий медь, что также приводит к снижению его активности.

Высокая активность образца кат-21 (Co, Mg, Al - смешанный оксид) обусловлена высокой удельной поверхностью и кислотностью добавки.

Таблица 4.15 – Распределение продуктов крекинга н-ундекана в присутствии азота в количестве 0,05 мас. % из индола на серии кат-19 – кат-23 (Р атм, Т = 456 °С, соотношение катализатор / сырье = 3)

Показатели	н-ундекан					н-ундекан + 0,05 мас. % из индола				
	кат-19	кат-20	кат-21	кат-22	кат-23	кат-19	кат-20	кат-21	кат-22	кат-23
Смешанный оксид	Mg, Al	MgCuAl	MgCoAl	MgZnAl	MgCuCeAl	Mg, Al	MgCuAl	MgCoAl	MgZnAl	MgCuCeAl
Конверсия, мас. %	45,0	16,5	54,3	52,1	41,1	34,6	14,1	43,9	37,8	36,9
Конверсия, отн. %	-	-	-	-	-	76,8	85,5	80,8	72,6	89,8
Газообразные продукты, мас. %	14,5	6,1	20,8	20,1	13,7	12,4	5,4	15,9	15,8	13,9
Сухой газ, мас. %	0,5	0,3	0,7	0,7	0,4	0,4	0,3	0,5	0,7	0,4
ППФ, мас. %	5,1	2,4	6,8	6,8	4,5	4,4	2,1	5,2	5,2	4,9
ББФ, мас. %	8,9	3,4	13,3	12,6	8,8	7,6	3,0	10,2	9,9	8,6
Пропилен в C ₃ , мас. %	53,9	71,5	45,1	51,6	54,9	58,7	72,4	55,2	57,5	62,3
Изобутан в C ₄ , мас. %	58,9	35,1	61,5	60,4	55,0	54,5	33,6	56,4	55,8	51,2
КПВ	3,6	1,0	5,1	4,0	2,9	2,7	1,0	3,1	2,9	2,2
Жидкие продукты, мас. %	81,9	91,7	74,8	74,7	81,4	84,8	91,9	80,2	80,4	82,9
Кокс, мас. %	3,6	2,2	4,4	5,2	4,9	2,8	2,7	3,9	3,8	3,2

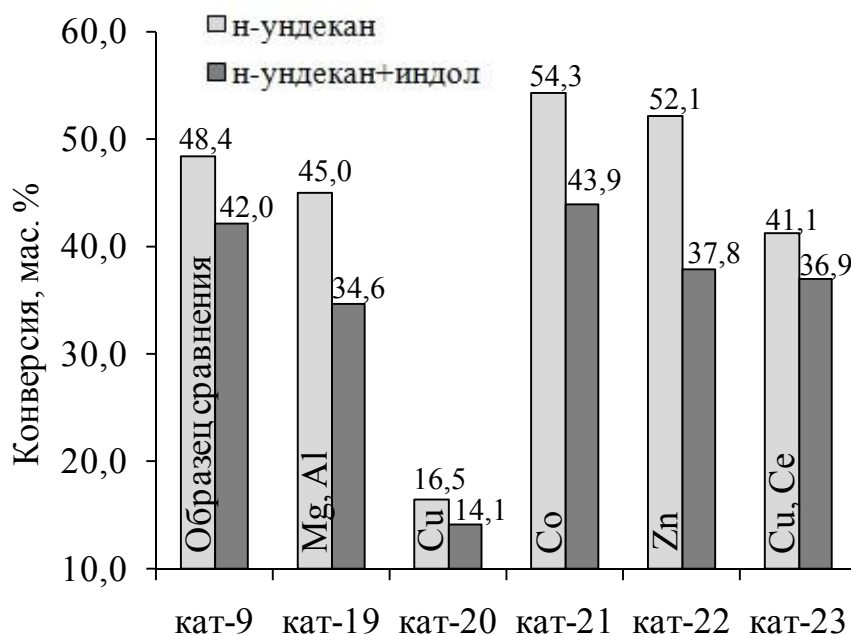


Рисунок 4.12 – Изменение конверсии н-ундекана в присутствии 0,05 мас. % азота из индола на образцах кат-19 – кат-23 (Р атм, Т = 456 °С, соотношение катализатор / сырье = 3).

Изучение крекинга реального сырья на катализаторах кат-19 – кат-23 показало, что модифицирование добавок смешанных оксидов металлами, а именно кобальтом и цинком, повышает активность каталитических систем кат-21 и кат-22 – конверсия негидроочищенного вакуумного газойля составляет порядка 81,5 мас. %. Помимо этого сохраняется высокий выход бензина – около 45,0 мас. %. Также для данных образцов наблюдаются высокие значения относительной конверсии сырья – 96,0 отн. % (табл. 4.16). Кроме того для образцов кат-21 и кат-22 отмечаются высокие в данной серии катализаторов значения коэффициента переноса водорода – около 2,0.

Образцы кат-20 и кат-23, содержащие в своем составе Cu, Mg, Al - и Cu, Ce, Mg, Al - смешанные оксиды, как и при крекинге модельного сырья проявили наименьшую активность, что связано с отравлением ультрастабильного цеолита типа Y оксидом меди. Об этом свидетельствуют минимальные значения конверсии сырья и выхода бензина, и максимальные значения выходов легкого и тяжелого газойлей.

Таблица 4.16 – Распределение продуктов крекинга негидроочищенного вакуумного газойля (нг/о ВГ) в присутствии азота в количестве 0,10 мас. % из хинолина на серии кат-19 – кат-23
(Р атм, Т = 527 °С, соотношение катализатор / сырье = 4)

Показатели	нг/о ВГ					нг/о ВГ + 0,10 мас. % из хинолина				
	кат-19	кат-20	кат-21	кат-22	кат-23	кат-19	кат-20	кат-21	кат-22	кат-23
Смешанный оксид	Mg, Al	MgCuAl	MgCoAl	MgZnAl	MgCuCeAl	Mg, Al	MgCuAl	MgCoAl	MgZnAl	MgCuCeAl
Конверсия, мас. %	79,1	46,1	81,7	81,3	69,3	69,3	37,0	78,6	78,0	62,2
Конверсия, отн. %	-	-	-	-	-	87,6	80,3	96,2	95,9	89,8
Газообразные продукты, мас. %	25,5	11,8	24,0	24,0	17,7	16,7	8,5	18,7	20,3	13,8
Сухой газ, мас. %	2,9	1,7	2,7	3,0	2,2	2,3	1,5	2,8	2,6	1,9
ППФ, мас. %	8,3	4,0	7,1	7,1	5,6	5,3	2,8	6,0	6,0	4,3
ББФ, мас. %	14,3	6,1	14,2	13,9	9,9	9,1	4,2	9,9	11,7	7,6
Пропилен в С ₃ , мас. %	67,0	87,9	65,2	64,3	78,5	68,5	86,4	63,9	70,6	78,2
Изобутан в С ₄ , мас. %	50,2	13,2	50,6	50,6	36,7	45,4	14,0	48,0	45,6	33,6
КПВ	1,8	0,2	1,9	1,9	0,9	1,5	0,2	1,7	1,5	0,8
Бензин, мас. %	43,5	23,1	45,1	44,5	40,0	41,9	17,0	43,3	42,8	35,1
Бензин, отн. %	-	-	-	-	-	96,4	73,6	96,0	96,2	87,6
Легкий газойль, мас. %	13,7	19,1	13,5	13,1	17,5	16,7	18,4	15,5	15,4	18,3
Тяжелый газойль, мас. %	7,2	34,8	4,8	5,6	13,2	14,0	44,6	5,9	6,6	19,5
Кокс, мас. %	10,1	11,2	12,6	12,8	11,6	10,7	11,5	16,6	14,9	13,3

На основании данных, представленных выше, были синтезированы и исследованы каталитические системы кат-24 – кат-26 с добавкой Co, Mg, Al - смешанных оксидов с низким мольным соотношением $Me^{2+} : Me^{3+}$. В таблице 4.17 представлен химический состав синтезированных смешанных оксидов. Физико-химические свойства смешанных оксидов представлены в таблице 4.18.

Таблица 4.17 – Химический состав образцов смешанных оксидов, мас. %

№ образца	MgO	CoO	Al ₂ O ₃	Относительное молярное содержание			
				Mg ²⁺	Co ²⁺	∑ Me ²⁺	Me ³⁺
MgCoAl (кат-24)	31,0	13,4	55,5	0,71	0,16	0,87	1
MgCoAl (кат-25)	19,4	8,4	72,2	0,34	0,08	0,42	1
MgCoAl (кат-26)	14,1	6,2	79,7	0,22	0,05	0,27	1

Таблица 4.18 – Физико-химические свойства образцов смешанных оксидов

Образец	S _{уд} , м ² /г	Кислотность, мкмоль/м ²	РФА результаты
MgCoAl (кат-24)	54	2,70	CoO, Co _{1-x} Mg _x Al ₂ O ₄
MgCoAl (кат-25)	55	2,96	CoO, Co _{1-x} Mg _x Al ₂ O ₄
MgCoAl (кат-26)	78	2,40	CoO, Co _{1-x} Mg _x Al ₂ O ₄

Введение кобальта в состав Mg, Al - смешанного оксида при низком мольном соотношении $Me^{2+} : Me^{3+}$ (варьирование от 0,22 до 0,87) позволяет увеличить кислотность добавки до 2,96 мкмоль/м².

Значение конверсии для н-ундекана на образце кат-25 на 10 мас. % выше, чем для кат-9 (табл. 4.19). Помимо этого, образец кат-25, содержащий добавку смешанного оксида с мольным соотношением Me^{2+} к Me^{3+} , равным 0,42 : 1, обладает наибольшей устойчивостью к действию азотистого соединения индола. Полученные результаты подтверждают ранее сделанные выводы об оптимальном соотношении Me^{2+} и Me^{3+} в смешанном оксиде. В сравнении с образцом кат-15, содержащим Mg, Al - смешанный оксид с соотношением Mg к Al 0,49 к 1, введение кобальта позволяет увеличить конверсию модельного углеводорода

н-ундекана на 6,0 мас. %, в том числе в присутствии азотистого соединения на 3,0 мас. %.

Таблица 4.19 – Распределение продуктов крекинга н-ундекана в присутствии азота в количестве 0,05 мас. % из индола на серии кат-24 – кат-26 (Р атм, Т = 456 °С, соотношение катализатор / сырье = 3)

Показатели	н-ундекан			н-ундекан + 0,05 мас. % из индола		
	кат-24	кат-25	кат-26	кат-24	кат-25	кат-26
Соотношение $Me^{2+} : Me^{3+}$	0,87 : 1	0,42 : 1	0,27 : 1	0,87 : 1	0,42 : 1	0,27 : 1
Конверсия, мас. %	55,2	58,1	44,4	47,4	48,7	31,9
Конверсия, отн. %	–	–	–	86,0	83,8	71,9
Газообразные продукты, мас. %	20,4	21,1	16,5	18,9	17,8	11,1
Сухой газ, мас. %	0,7	0,8	0,5	0,7	0,7	0,4
ППФ, мас. %	6,5	6,7	5,6	6,1	5,7	3,8
ББФ, мас. %	13,2	13,6	10,4	12,1	11,4	6,9
Пропилен в C_3 , мас. %	47,3	46,4	57,5	47,5	48,2	60,0
Изобутан в C_4 , мас. %	60,7	62,0	66,0	61,0	60,4	53,4
КПВ	4,5	4,9	5,8	4,5	4,1	2,6
Жидкие продукты, мас. %	74,2	73,2	79,5	76,3	76,7	85,5
Кокс, мас. %	5,4	5,7	4,0	4,8	5,5	3,4

Изучение крекинга реального сырья на данных катализаторах показало, что образец кат-25 с Co, Mg, Al – смешанным оксидом с соотношением $Me^{2+} : Me^{3+} = 0,42 : 1$ проявляет максимальную активность – конверсия сырья составляет 81,7 мас. %, но выход по бензину минимальный в данной серии катализаторов – 46,8 мас. %, что также может быть связано с перекрекингом сырья, т.к. наблюдается высокий выход газовых продуктов. Образец кат-26 имеет максимальное значение относительной конверсии для данной серии катализаторов – 98,3 отн. %, и максимальное значение выхода бензина

– 48,8 мас. %. Относительный выход бензина для образцов кат-25 и кат-26 отличается незначительно – 97,9 и 97,7 отн. %, соответственно (табл. 4.20).

В сравнении с образцами катализаторов кат-14 и кат-15, введение кобальта в состав смешанного магний-алюминиевого оксида с низким молярным отношением Me^{2+} к Me^{3+} позволяет повысить конверсию реального сырья на 1,0 мас. %. При этом значения относительной конверсии, как показателя устойчивости каталитической системы к действию азотистого соединения, достигают 98,0 отн. %.

Таблица 4.20 – Распределение продуктов крекинга негидроочищенного вакуумного газойля (нг/о ВГ) в присутствии азота в количестве 0,10 мас. % из хинолина на серии кат-24 – кат-26 (Р атм, Т = 527 °С, соотношение катализатор / сырье = 4)

Показатели	нг/о ВГ			нг/о ВГ + 0,10 мас. % из хинолина		
	кат-24	кат-25	кат-26	кат-24	кат-25	кат-26
Соотношение $Me^{2+} : Me^{3+}$	0,87 : 1	0,42 : 1	0,27 : 1	0,87 : 1	0,42 : 1	0,27 : 1
Конверсия, %	79,8	81,7	80,5	76,8	80,1	79,1
Конверсия, отн. %	–	–	–	96,2	98,0	98,3
Газообразные продукты, мас. %	18,7	21,8	20,5	21,0	19,9	18,8
Сухой газ, мас. %	2,8	3,0	3,0	3,1	2,7	2,9
ППФ, мас. %	5,9	6,9	6,4	6,7	6,3	5,9
ББФ, мас. %	10,0	11,9	11,1	11,2	10,9	10
Пропилен в C_3 , мас. %	63,3	62,6	63,7	62,1	67,3	63,9
Изобутан в C_4 , мас. %	50,0	52,0	50,9	49,4	47,7	48,8
КПВ	1,9	2,2	2,0	1,9	1,7	1,8
Бензин, мас. %	47,4	46,8	48,8	42,5	45,8	47,7
Бензин, отн. %	–	–	–	89,7	97,9	97,7
Легкий газойль, мас. %	14,5	13,5	14,0	15,8	14,2	14,8
Тяжелый газойль, мас. %	5,7	4,8	5,5	7,4	5,7	6,1
Кокс, мас. %	13,7	13,1	11,2	13,3	14,4	12,6

Заключение к главе 4

В работе впервые представлено модифицирование катализаторов крекинга глинами, активированными кислотой, и смешанными магниевыми-алюминиевыми оксидами с целью увеличению устойчивости каталитической системы к действию азотистых соединений сырья. Выполнены исследования влияния содержания редкоземельных элементов в цеолите Y на устойчивость катализатора к действию хинолина и индола при крекинге n-ундекана и кумола.

Установлено, что увеличение содержания оксидов PЗЭ в цеолите типа Y до 10,0 мас. % повышает кислотность лабораторных образцов. При дальнейшем увеличении содержания оксидов PЗЭ кислотность катализатора резко снижается от 1,75 до 1,30 мкмоль/м², что связано с образованием связей PЗЭ-O-PЗЭ, обладающих слабыми кислотными свойствами. Введен параметр относительной конверсии сырья, характеризующий устойчивость той или иной каталитической системы к отравляющему действию азотистых соединений. Относительная конверсия n-ундекана линейно возрастает с увеличением активности катализатора в реакциях межмолекулярного переноса водорода и составляет около 95,0 отн. % как в присутствии индола, так и в присутствии хинолина при увеличении содержания оксидов PЗЭ в цеолите до 10,0 мас. %. Однако, ввиду требований нефтеперерабатывающих заводов, которые стремятся к снижению содержания оксидов PЗЭ в составе катализатора, оптимальное содержание оксидов PЗЭ в цеолите составляет 6,0 мас. %.

Использование в качестве добавок глин, активированных кислотой, вводимых в композицию катализатора, позволяет увеличить устойчивость каталитической системы к действию азотистых соединений при крекинге n-ундекана. Применение монтмориллонита или палыгорскита, обработанных 5% раствором серной кислоты, позволяет увеличить активность катализатора крекинга (конверсия n-ундекана в присутствие индола выше на 4,2 мас. % относительно образца сравнения). Модифицированный катализатор крекинга в меньшей степени отравляется соединениями азота и его активность остается относительно высокой (значение относительной конверсии равно 91,3 и 92,4

для образцов с кислотно-активированными монтмориллонитом и палыгорскитом, соответственно).

Стабилизирующее действие смешанных магний-алюминиевых оксидов существенно зависит от соотношения $Me^{2+} : Me^{3+}$ и типа модифицирующего металла. С уменьшением соотношения $Me^{2+} : Me^{3+}$ наблюдается увеличение абсолютных значений активности катализатора. Однако, при этом относительное значение конверсии н-ундекана (отношение значений конверсии н-ундекана в присутствии и без индола) выше для образцов с мольным соотношением $Me^{2+} : Me^{3+}$ равным 1,90 : 1. Модифицирование смешанных оксидов кобальтом и цинком позволяет увеличить концентрацию кислотных центров на поверхности добавки (до 2,96 мкмоль/м² для Co и до 1,96 мкмоль/м² для Zn), что приводит к повышению активности катализаторов (конверсия н-ундекана – 58,1 мас. %) и увеличению их азотоустойчивости (конверсия н-ундекана в присутствии индола – 48,7 мас. %).

На основании проделанной работы оптимальными для крекинга сырья с высоким содержанием азотистых соединений являются каталитические системы, имеющие в своем составе либо природные глины (монтмориллонит, палыгорскит), активированные 5 % серной кислотой, либо Zn, Mg, Al – или Co, Mg, Al – смешанные оксиды. Наличие данных компонентов в составе катализаторов крекинга отличает их от используемых в промышленности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс каталитического крекинга является одним из важнейших процессов, обеспечивающих глубокую переработку нефти. Наблюдаемая мировая тенденция по утяжелению используемого сырья процесса влечет за собой модернизацию не только аппаратного оформления, но используемых катализаторов.

Наряду с углеводородами в сырье крекинга содержатся органические соединения металлов, кислорода, серы и азота, которые оказывают существенное влияние на состав получаемых продуктов крекинга.

Общее содержание азота в сырье достигает 0,5 мас. %. Азотсодержащие соединения, сорбируясь кислотными центрами катализатора, нейтрализуют их. Присутствие азотистых соединений в сырье крекинга заметно влияет на материальный баланс крекинга: уменьшаются выходы целевых продуктов, увеличиваются коксообразование и выбросы оксидов азота из регенератора.

С экономической точки зрения выгоднее использовать катализаторы, устойчивые к отравлению азотистыми соединениями. С этой целью в катализаторы крекинга можно вводить специальные добавки различной природы, способствующие снижению дезактивирующего действия азотистых соединений и тем самым поддерживать его высокую активность в реакциях крекинга. Такие добавки должны либо селективно адсорбировать соединения азота, либо способствовать их превращению в менее отравляющие соединения.

Для установления механизма отравления кислотных центров катализатора азотистыми соединениями исследованы углеводороды с разной [Н]-донорной способностью. Увеличение данного свойства углеводородной составляющей сырья каталитического крекинга усиливает отравляющую способность нейтральных азотистых соединений, например, таких как индол и пиррол. В свою очередь основные азотистые соединения, например, хинолин и пиридин, обладают наибольшей отравляющей способностью при крекинге углеводородов ароматического ряда, являющихся слабыми донорами водорода. Кроме того, установлено, что в присутствии углеводородов доноров водорода азотистые

соединения легко переходят в соединения, обладающие большим отравляющим действием.

Модифицирование цеолита типа Y редкоземельными элементами, а также увеличение кислотности матрицы катализатора путем введения глины, активированной серной кислотой, либо Mg, Al - смешанного оксида с низким мольным отношением $Me^{2+} : Me^{3+}$ (в том числе модифицированного кобальтом или цинком) позволяет достичь высокой активности катализатора крекинга в присутствии азотистых соединений. Применение новых каталитических систем позволит увеличить их устойчивость к отравляющему действию азотистых соединений и использовать их для переработки утяжеленных типов сырья с высоким содержанием азота.

ВЫВОДЫ

1. Впервые установлено, что увеличение [Н]-донорной способности углеводородной составляющей сырья каталитического крекинга может усиливать отравляющую способность нейтральных азотистых соединений в результате их гидрирования в азотистые основания. При превращении тяжелого остатка гидрокрекинга, богатого углеводородами парафино-нафтенного ряда, наибольшую отравляющую способность проявляет индол (нейтральное азотистое соединение) – выход бензина снижается на 2,2 мас. %. При переработке негидроочищенного вакуумного газойля с высоким содержанием ароматических структур хинолин в большей степени, чем индол, отравляет катализатор (снижение выхода бензина на 5,0 мас. %).

2. Установлено, что селективности образования газообразных продуктов крекинга н-ундекана на равновесном цеолитсодержащем катализаторе в присутствии различных азотистых соединений остаются постоянными. Отравление различными азотистыми соединениями происходит только из-за частичной блокировки кислотных центров катализатора.

3. Увеличение содержания оксидов РЗЭ в цеолите от 0,4 до 10,0 мас. % повышает кислотность лабораторных образцов на 28 % (от 1,37 до 1,75 мкмоль/м²). Относительная конверсия н-ундекана линейно возрастает с увеличением, как кислотности катализатора, так и его активности в реакциях межмолекулярного переноса водорода и достигает 95,0 отн. %.

4. Использование в качестве добавок глин, активированных раствором 5 % серной кислоты, вводимых в композицию катализатора, позволяет увеличить устойчивость каталитической системы к действию азотистых соединений при крекинге н-ундекана. Катализатор крекинга в меньшей степени отравляется соединениями азота при введении монтмориллонита и палыгорскита, обработанных раствором 5 % серной кислоты (относительная активность составляет более 90,0 отн. %).

5. Стабилизирующее действие смешанных магний-алюминиевых оксидов существенно зависит от соотношения $Me^{2+} : Me^{3+}$ и типа модифицирующего

металла. С уменьшением соотношения $Me^{2+} : Me^{3+}$ наблюдается увеличение абсолютных значений активности катализатора. Модифицирование смешанных оксидов кобальтом и цинком позволяет увеличить концентрацию кислотных центров на поверхности добавки (до 2,96 мкмоль/м² для Co и до 1,96 мкмоль/м² для Zn), что приводит к повышению активности катализаторов (на 9,7 мас. %) и увеличению их устойчивости к действию азотистых соединений (на 6,7 мас. %).

6. Высоких (более 96,0 отн. %) значений относительной конверсии реального сырья (негидроочищенного вакуумного газойля) и выхода бензина можно достичь при использовании таких дополнительных компонентов к катализатору крекинга, как монтмориллонита или палыгорскита, активированных 5% раствором серной кислоты, или Me, Mg, Al – смешанных оксидов (Me = Co^{2+} , Zn^{2+}) с соотношением $Me^{2+} : Me^{3+}$ от 0,27 до 0,87.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор работы выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю к.х.н. Потапенко Олегу Валерьевичу, а также учителю и наставнику к.т.н. Доронину Владимиру Павловичу за важные замечания и советы по выполнению работы.

Выражаю благодарность коллегам из Лаборатории цеолитного катализа Центра новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал, ЦНХТ ИК СО РАН): ведущему технологу и мастеру своего дела Сорокиной Татьяне Павловне, к.т.н. Дмитриеву Константину Игоревичу, к.х.н. Липину Петру Владимировичу.

Хотелось бы поблагодарить коллектив Лаборатории аналитических и физико-химических методов исследования ЦНХТ ИК СО РАН: Кирееву Татьяну Васильевну, к.х.н. Бабенко Анну Владимировну, Гуляеву Татьяну Ивановну, к.х.н. Леонтьеву Наталью Николаевну, Антоничеву Нину Викторовну.

Хотелось бы также поблагодарить заведующую библиотекой ЦНХТ ИК СО РАН Карнаухову Елену Геннадьевну.

Выражаю благодарность диссертационному совету под руководством д.х.н. доцента Чеснокова Николая Васильевича (Институт химии и химической технологии СО РАН).

Выражаю благодарность рецензенту диссертации к.х.н. Булучевскому Евгению Анатольевичу, а также всему Ученому совету ЦНХТ ИК СО РАН.

Отдельную благодарность выражаю своей семье за веру в меня и поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каминский, Э.Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты / Э. Ф. Каминский, В. А. Хавкин. – Москва: Техника, 2001. – 384 с.
2. Технология переработки нефти: учебное пособие для вузов в 2 ч. Ч.2: Деструктивные процессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – Москва: КолосС, 2007. – 334 с.
3. Serqueira, H. S. Deactivation of FCC catalysts / H.S. Serqueira [et al.] // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008. – Vol. 292, Is. 1 – P. 1-13.
4. Технология переработки нефти и газа: в 3-х ч. Ч. 1: Общие свойства и первичные методы переработки нефти / И. Л. Гуревич – Москва: Химия, 1972. – 360 с.
5. Caeiro, G. Nitrogen poisoning effect on the catalytic cracking of gasoil / G. Caeiro [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – Vol. 320. – P. 8-15.
6. Рябов, В. Д. Химия нефти и газа: учебник для университетов / В. Д. Рябов. – изд. 2-е, испр. и доп. – Москва: Техника, 2004. – 288 с.
7. Pat. 4,880,521 US, IPC C10G 11/05. Process for the cracking of feedstocks containing high levels of nitrogen // Ju. Scherzer. – Appl. No 312,625; Filed 17.02.1989; Publ. 14.11.1989.
8. Young, G. W. Fluid catalytic cracker catalyst design for nitrogen tolerance / G. W. Young // *J. Phys. Chem.* – 1986. – Vol. 90. – P. 4894-4900.
9. Scherzer, Ju. Catalytic cracking of high-nitrogen petroleum feedstocks: effect of catalyst composition and properties / Ju.Scherzer, D. P. McArthur // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1988. – Vol. 27. – P. 1571-1576.
10. Pat. 4,708,786 US, IPC C10G 11/18. Process for the catalytic cracking of nitrogen-containing feedstocks // M. L. Occelli. – Appl. No 844,136; Filed 26.03.1986; Publ. 24.11.1987.
11. Pat. 4,747,935 US, IPC C10G 11/18; C10G 17/095. Process for the catalytic cracking of feedstocks containing nitrogen // Ju. Scherzer. – Appl. No 844,463; Filed. 26.03.1986; Publ. 31.05.1988.

12. Pat. 4,810,369 US, IPC C10G 11/05; C10G 11/18. Process for the catalytic cracking of feedstocks containing high levels of nitrogen // Ju. Scherzer. – Appl. No 47,852; Filed 07.05.1987; Publ. 07.03.1989.
13. Pat. 5,492,874 US, IPC B01J 29/06. Active component for the capture of basic nitrogen for the catalytic cracking catalysts (FCC) // A. Corma Canos, F. A. M. Castelo. – Appl. No 131,521; Filed. 06.07.1993; Publ. 20.02.1996.
14. Corma, A. Catalytic Cracking of Alkanes on Large Pore, High SiO₂/Al₂O₃ Zeolites in the Presence of Basic Nitrogen Compounds. Influence of Catalyst Structure and Composition in the Activity and Selectivity / A. Corma [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 1987. – Vol. 26, – P. 882-886.
15. Доронин, В.П. Разработка и внедрение цеолитсодержащих катализаторов крекинга с контролируемым содержанием редкоземельных элементов / В. П. Доронин [и др.] // Катализ в промышленности. – 2014. – № 5. – С. 9-13.
16. Ward, J. W. The nature of active sites on zeolites: VIII. Rare earth Y zeolite / J. W. Ward // Journal of Catalysis. – 1969. – Vol. 13. – P. 321-327.
17. Puente, G. Influence of different rare earth ions on hydrogen transfer over Y zeolite / G. Puente [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2000. – Vol. 197. – P. 41-46.
18. Pang, X. Effects of metal modifications of Y zeolites on sulfur reduction performance in fluid catalytic cracking process / X. Pang [et al.] // Catalysis Today. – 2007. – Vol. 125. – P. 173-177.
19. Xiaoning, W. Effects of Light Rare Earth on Acidity and Catalytic Performance of HZSM-5 Zeolite for Catalytic Cracking of Butane to Light Olefins / W. Xiaoning // Journal of Rare Earths. – 2007. – Vol. 25. – P. 321-328.
20. Sousa-Aguiar, E.F. The role of rare earth elements in zeolites and cracking catalysts / E. F. Sousa-Aguiar, F. E. Trigueiro, F. M. Zanon Zotin // Catalysis Today. – 2013. – Vol. 218-219. – P. 115-122.

21. Climent, M.J. Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures / M. J. Climent [et al.] // *Journal of Catalysis*. – 2004. – Vol. 225, Is. 2. – P. 316-326.
22. Polato, C. M. S. De-SO_x additives based on mixed oxides derived from Mg, Al-hydrotalcite-like compounds containing Fe, Cu, Co or Cr / C. V. S. Polato [et al.] // *Catalysis Today*. – 2008. – Vol. 133-135. – P. 534-550.
23. Palomares, A.E. Reactivity in the removal of SO₂ and NO_x on Co/Mg/Al mixed oxides derived from hydrotalcites / A. E. Palomares // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 1999. – Vol. 20, Is. 4. – P. 257-266.
24. Potapenko, O.V. Transformations of thiophene compounds under catalytic cracking conditions / O. V. Potapenko [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2012. Vol. 117-118. – P. 177-184.
25. Önal, M. Preparation and characterization of acid-activated bentonite powders / M. Önal, Y. Sarıkaya // *Powder Technology*. – 2007. – Vol. 172, Is. 1. – P. 14-18.
26. Panda, A.K. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay / A. K. Panda [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2010. – Vol. 363, Is. 1-3. – P. 98-104.
27. Энергетический бюллетень. – 2017. – №56. – С. 9.
28. Глубина переработки нефти в России, Европе и США [Электронный ресурс] // *Neftegaz.ru*. URL: <https://neftgaz.ru/analysis/view/8485-Glubina-pererabotki-nefti-v-Rossii-Evropе-i-SShA> (дата обращения 12.09.2018).
29. Магарил, Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти: учебное пособие для вузов / Р. З. Магарил. – Ленинград: Химия, 1985. – 280 с.
30. Koottungal, L. Worldwide refining survey / L. Koottungal // *Oil & Gas Journal*. – 2010. – Vol. 6. – P. 1-64.
31. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие для вузов / С. А. Ахметов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.

32. Левинтер, М. Е., Ахметов С. А. Глубокая переработка нефти: учебное пособие для вузов / М. Е. Левинтер, С. А. Ахметов. – Москва: Химия, 1992. – 224 с.
33. McFarlane, R. C. Dynamic simulator for a Model IV fluid catalytic cracking unit / R. C. McFarlane [et al.] // Computers & Chemical Engineering. – 1993. – Vol. 17, Is. 3. – P. 275-300.
34. Sadeghbeigi, R. Fluid Catalytic Cracking Handbook / R. Sadeghbeigi. – New York: Elsevier, 2012. – 361 p.
35. Капустин, В. М. Нефтеперерабатывающая промышленность США и бывшего СССР / В. М. Капустин, С. Г. Кукес, Р. Г. Бертолусини. – Москва: Химия, 1995. – 304 с.
36. Багдасаров, Л. Н. Популярная нефтепереработка / Л.Н. Багдасаров. – Москва: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2017. – 112 с.
37. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: учебное пособие для вузов / С. А. Ахметов [и др.]; под ред. С. А. Ахметова. – Санкт-Петербург: Недра, 2006. – 868 с.
38. Gupta, R. Modeling and simulation of fluid catalytic cracking unit / R. Gupta, V. Kumar, V.K. Srivastava // Reviews in Chemical Engineering. – 2005. – Vol. 21, No. 2. – P. 95-131.
39. Технология переработки нефти и газа: учебник для вузов: в 3-х ч. Ч. 2: Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов / Е. В. Смидович. – Москва: Химия, 1980. – 328 с.
40. Солодова, Л. Н. Современное состояние и тенденции развития каталитического крекинга нефтяного сырья / Л. Н. Солодова, Н. А. Терентьева // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 1. – С. 141-147.
41. Wilson, J. W. Fluid catalytic cracking: technology and operations / J. W. Wilson. –Tulsa, Penn Well Publusing, 1997. – 323 p.

42. Войцеховский, Б. В. Каталитический крекинг. Катализаторы, химия, кинетика: пер. с англ. / Б. В. Войцеховский, А. Корма. – Москва: Химия, 1990. – 152 с.
43. Vogt, E. T. C. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis / E. T. C. Vogt, B. M. Weckhuysen // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – Vol. 44, Is. 20. – P. 7342-7370.
44. Ткачев, С. М. Технология переработки нефти и газа. Процессы глубокой переработки нефти и нефтяных фракций: в 2-х ч. Ч. 1. Курс лекций / С. М. Ткачев, А. Ф. Корж – Новополюцк: ПГУ, 2006. – 345 с.
45. Магеррамов, А. М. Нефтехимия и нефтепереработка: учебник для вузов / А. М. Магеррамов, Р. А. Ахмедова, Н. Ф. Ахмедова – Баку: «Баку Университети», 2009. – 660 с.
46. Проскураков, В. А. Химия нефти и газа / В. А. Проскураков, А. Е. Драбкин – Санкт-Петербург: Химия, 1995. – 448 с.
47. Biswas, J. Recent process- and catalyst-related developments in fluid catalytic cracking / J. Biswas, I. E. Maxwell // *Applied Catalysis*. – 1990. – Vol. 63, Is. 1. – P. 197-258.
48. Доронин, В.П. Химический дизайн катализаторов крекинга / В. П. Доронин, Т. П. Сорокина // *Российский химический журнал*. – 2007. – Т. 51, № 4. – 23-28.
49. Московский НПЗ перешел на использование Омского катализатора каталитического крекинга [Электронный ресурс] // Газпром нефть. URL: <http://onpz.gazprom-neft.ru/press-center/news/7502/> (дата обращения 15.09.2018).
50. «Газпром нефть» построит в Омске завод по производству катализаторов [Электронный ресурс] // РИА Новости. URL: <https://ria.ru/economy/20180420/1519111169.html> (дата обращения 15.09.2018).
51. Паспорт Программы инновационного развития ПАО «Газпром нефть» до 2025 года. – С. 25.
52. Хаджиев, С. Н. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах / С. Н. Хаджиев – Москва: Химия, 1982. – 280 с.

53. Букина А. Л. Использование метода крутого восхождения для оптимизации сырья установки каталитического крекинга 43-103 АО "Газпромнефть-ОНПЗ" / А. Л. Букина [и др.] // Ученые Омска - региону: материалы II Региональной научно-технической конференции, Омск, 6-7 июня 2017 г. – 2017. – с. 178-184.
54. Химический состав нефтей Западной Сибири / О. А. Бейко и др. – Новосибирск: Наука, 1988. – 288 с.
55. Джоуль, Дж. Химия гетероциклических соединений: пер. с англ. / Дж. Джоуль, К. Миллс – Москва: Мир, 2004. – 728с.
56. Сыркин, А.М. Основы химии нефти и газа: учебное пособие / А. М. Сыркин, Э. М. Мовсумзаде – Уфа: Издательство УГНТУ, 2002.– 109 с.
57. Сафиева, Р. З. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (часть 1): учебное пособие / Р.З. Сафиева – Москва: РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, 2004.– 112 с.
58. Chen, X. Characterization and Comparison of Nitrogen Compounds in Hydrotreated and Untreated Shale Oil by Electrospray Ionization (ESI) Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FT-ICR MS) / X. Chen [et al.] // Energy & Fuels – 2012. – Vol. 26, Is. 3. – P. 1707-1714.
59. Zhang, J. Synergistic process for high nitrogen content feedstocks catalytic cracking: A case study of controlling the reactions of nitrogen compounds in situ / J. Zhang [et al.] //Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2014. – Vol. 53, Is. 14. – P. 5718-5727.
60. Xiaobo, C. Characterization of Nitrogen Compounds in Vacuum Residue and Their Structure Comparison with Coker Gas Oil / C. Xiaobo [et al.] // China Petroleum Processing and Petrochemical Technology. – 2014. – Vol. 16, Is. 03. – P. 33-41.
61. Fu, C.-M. Effect of nitrogen compounds on cracking catalysts / C.-M. Fu, A. M. Schaffer // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. – 1985. – V. 24. – P. 68-75.

62. Aguilera, G. R. Pyrrolic Ring Opening and Nitrogen Removal from Solution without Hydrogenation: Natural Chabazite as a Cracking Catalyst / G. R. Aguilera [et al.] // *Energy & Fuels*. – 2014. – Vol. 28, Is. 10. – P. 6570-6578.
63. Zhao, X. Nitrogen chemistry and NO_x control in a fluid catalytic cracking regenerator / X. Zhao, A. W. Peters, G. W. Weatherbee // *Industrial & engineering chemistry research* – 1997. – Vol. 36, Is. 11. – P. 4535-4542.
64. Cheng, W. C. Fluid catalytic cracking / W. C. Cheng [et al.] // *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. – Weinheim: Wiley-VCH, 2008. – Vol. 9. – P. 2741-2778.
65. Vistisen, P. Ø., Zeuthen P. Reactions of Organic Sulfur and Nitrogen Compounds in the FCC Pretreater and the FCC Unit / P. Ø. Vistisen, P. Zeuthen // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2008. – Vol. 47, Is. 21. – P. 8471-8477.
66. Zhang, J. Fluid catalytic cracking study of coker gas oil: effects of processing parameters on sulfur and nitrogen distributions / J. Zhang [et al.] // *Energy & Fuels*. – 2013. – Vol. 28, Is. 2. – P. 1362-1371.
67. Yu, D. Study on Conversion of Basic Nitrogen Compound Quinoline in FCC / D. Yu // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. – 2004. – Vol. 32, Is. 1. – P. 43-47.
68. Масагутов, Р. М. Алюмосиликатные катализаторы и изменение их свойств при крекинге нефтепродуктов / Р. М. Масагутов. – Москва: Химия, 1975. – 272 с.
69. Pat. Appl. Publ. 20090120842A1US, IPC C10G 29/00. Process for upgrading whole crude oil to remove nitrogen and sulfur compounds / O. R. Koseoglu [et. al.]. – Appl. No 11/985,533; Filed 14.11.2007; Publ. 14.05.2009.
70. Pat. 763163B2 US, IPC C10G 67/06. Process for removal of nitrogen and poly-nuclear aromatics from hydrocracker feedstocks / O. R. Koseoglu. – Appl. No 11/593,968; Filed 06.11.2006; Publ. 27.07.2010.
71. Pat. Appl. Publ. WO2002090468A1, IPC C10G 27/12. Method for desulphurization and/or denitrogenation of a hydrocarbon mixture / J.-P. Schoebrechts, C. Louis. – Appl. No PCT/EP2002/005213; Filed 05.07.2002; Publ. 14.11.2002.

72. Pat. Appl. Publ. US20100270211A1, IPC C10G 29/00. Desulfurization and denitrogenation with ionic liquids and metal ion systems / R. A. Wolny. – Appl. No 12/430,696; Filed 24.04.2009; Publ. 28.10.2010.

73. Pat. Appl. Publ. US20070000809A1, IPC C10G 17/00. Process for producing petroleum oils with ultra-low nitrogen content / T.-B. Lin, H.-C. Shen, K.-Y. Wu. – Appl. No 11/173,317; Filed 30.06.2005; Publ. 04.01.2007.

74. CA Grant CA2783754C, IPC C10G 21/18. Denitrogenation of hydrocarbons by liquid-liquid extraction using ionic liquids / R. M. Palou, D. J. G. Lucero, J. F. P. Santiago. – Appl. No CA 2783754; Filed 27.01.2013; Publ. 22.12.2015.

75. Pat. 4518489 US, IPC C10G 17/00. Oil Treatment / D. O. Hitzman, B. Okla. – Appl. No 421/226; Filed 22.09.,1982; Publ. 21.05.1985.

76. Берг, Г. А. Каталитическое гидрооблагораживание нефтяных остатков / Г. А. Берг, С. Г. Хабибуллин. – Санкт – Петербург: Химия, 1986. – 192 с.

77. Shu, Y. Effect of Ionic Radius of Rare Earth on USY Zeolite in Fluid Catalytic Cracking: Fundamentals and Commercial Application / Y. Shu [et al.] // Topics in Catalysis. – 2015. – Vol. 58, Is. 4-6. – P. 334-342.

78. Sanchez-Castillo, M. A. Role of Rare Earth Cations in Y Zeolite for Hydrocarbon Cracking / M. A. Sanchez-Castillo, R. J. Madon, J. A. Dumesic // The Journal of Physical Chemistry B, 2005. – Vol. 109, Is. 6. – P. 2164-2175.

79. Ng, S. FCC Study of Canadian Oil-Sands Derived Vacuum Gas Oils. 1. Feed and Catalyst Effects on Yield Structure / S. Ng [et al.] – Energy & Fuels. – 2002. – Vol. 16, Is. 5. – P. 1196-1208.

80. Scherzer, J. Octane-Enhancing, Zeolitic FCC Catalysts: Scientific and Technical Aspects / J. Scherzer // Catalysis Reviews – Science and Engineering. – 1989. – Vol. 31, Is. 3, – P. 215-354.

81. Монтмориллонит [Электронный ресурс] // Минералы и месторождения России и стран ближнего зарубежья. URL: <http://webmineral.ru/minerals/item.php?id=21229> (дата обращения 18.09.2018).

82. Дмитриченко, О. И. Каталитический крекинг в ОАО «Сибнефть-ОНПЗ» / О. И. Дмитриченко, В. Ш. Шаяхметова, И. В. Дубков // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. – №8. – С.16-19.

83. Горденко, В.И. Новая серия отечественных микросферических катализаторов крекинга. Производство и применение в ОАО «Сибнефть-ОНПЗ» / В. И. Горденко [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. – №8. – С.20-22.

84. Corma, A. New silica-alumina-magnesia FCC active matrix and its possibilities as a basic nitrogen passivating compound / A. Corma, F. A. Mocholí – Applied Catalysis A: General. – 1992. –Vol. 84, Is. 1. – P. 31-46.

85. Сепиолит [Электронный ресурс] // Минералы и месторождения России и стран ближнего зарубежья. URL: <http://webmineral.ru/minerals/item.php?id=21233> (дата обращения 18.09.2018).

86. Pat. 4465779 US, IPC B01J 21/16. Modified cracking catalyst composition / M. O. Occelli, J. V. Kennedy. – Appl. No 375,378; Filed 06.05.1982; Publ. 14.08.1984.

87. Corma, A. Aluminum-Exchanged Sepiolite as a Component of Fluid Cracking Catalysts / A. Corma [et al.] //ACS Symposium Series. – Washington : American Chemical Society, 1991. – Vol. 452, Chapter 18. – P. 293-307.

88. Уоррел, У. Глины и керамическое сырье: пер. с англ. / У. Уоррел. – Москва: Мир, 1978. – 239 с.

89. Круглицкий, Н. И. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов / Н. И. Круглицкий. – Киев: Наукова думка, 1968. – 320 с.

90. Тарасевич, Ю. И. Адсорбция на глинистых материалах / Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко. – Киев: Наукова думка, 1975. – 351 с.

91. Woltermann, G. M. Commercial Preparation and Characterization of FCC Catalysts / G. M. Woltermann, J. S. Magee, S. D. Griffith // Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology. - Amsterdam: Elsevier, 1993. – P. 105-144. – (Studies in Surface Science and Catalysis; Vol. 76).

92. Финевич, В. П. Композиционные наноматериалы на основе кислотно-активированных монтмориллонитов / В. П. Финевич [и др.] // Российский химический журнал. – 2007. – Т LI, № 4. – С. 69-75.

93. Ravindra Reddy, C. Surface acidity study of Mn^{+} -montmorillonite clay catalysts by FT-IR spectroscopy: Correlation with esterification activity / C. Ravindra Reddy, G. Nagendrappa, B.S. Jai Prakash// Catalysis Communications. – 2007. – Vol. 8, Is. 3 – P. 241-246.

94. Дудкин, Б.Н. Применение механохимической обработки для вскрытия каолинита серной кислотой / Б. Н. Дудкин [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – Т. 12, № 3. – С. 327-330.

95. Okada, K. Preparation of porous silica from chlorite by selective acid leaching / K. Okada [et al.] // Applied ClayScience – 2005. – Vol. 30, Is. 2. – P. 116-124.

96. Moronta, A. Isomerization of cis-2-butene and trans-2-butene catalyzed by acid- and ion-exchanged smectite-type clays / A. Moronta [et al.] // Applied Clay Science – 2005. – Vol. 29, Is. 2. – P. 117-123.

97. Flessner, U. A study of the surface acidity of acid-treated montmorillonite clay catalysts / U. Flessner [et al.] // Journal Molecular Catalysis A: Chemical. – 2001. – Vol. 168, Iss. 1-2. – P. 247-256.

98. Okada, K. Solid acidity of 2 : 1 type clay minerals activated by selective leaching / K. Okada [et al.] // Applied Clay Science – 2006. – Vol. 31, Iss. 3-4. – P. 185-193.

99. Corma A. Simultaneous Catalytic Removal of SO_x and NO_x with Hydrotalcite-Derived Mixed Oxides Containing Copper, and Their Possibilities to Be Used in FCC Units / A. Corma [et al.] // Journal of Catalysis. – 1997. – Vol. 170, Is. 1. – P. 140-149.

100. Scherzer, J. Designing FCC catalysts with high-silica Y zeolites / J. Scherzer // Applied catalysis. – 1991. – Vol. 75, Is. 1. – P. 1-32.

101. Andersson, P.-O. F. Cracking catalyst additives for sulfur removal from FCC gasoline / P.-O. F. Andersson [et al.] // *Catalysis Today*. – 1999. – Vol. 53, Is. 4. – P. 565–573.
102. Bari Siddiqui, M. A. Sulfur reduction in FCC gasoline using catalyst additives / M. A. Bari Siddiqui // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – Vol. 303, Is. 1. – P. 116-120.
103. Wang, D. Influence of Zr on the performance of Mg-Al catalysts via hydrotalcite-like precursors for the synthesis of glycerol carbonate from urea and glycerol / D. Wang [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2018. – Vol. 555. – P. 36-46.
104. Cavani, F. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications / F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari // *Catalysis Today*. – 1991. – Vol. 11, Is. 2. – P. 173-301.
105. Бетехтин, А. Г. Минералогия / А. Г. Бетехтин. – Москва: Государственное издательство геологической литературы, 1950. – 956 с.
106. Костов И. Минералогия: пер. с болг. / И. Костов. – Москва: Мир, 1971. – 584 с.
107. Ma, R. Synthesis and Exfoliation of Co^{2+} - Fe^{3+} Layered Double Hydroxides: An Innovative Topochemical Approach / R. Ma [et al.] // *Journal of American Chemical Society*. – 2007. – Vol.129, Is. 16. – P. 5257-5263.
108. Oliver, S. R. J. Cationic inorganic materials for anionic pollutant trapping and catalysis / S. R. J. Oliver // *Chemical Society Reviews*. – 2009. – Vol. 38, Is. 7. – P. 1868-1881.
109. Layered double hydroxides / eds. X. Duan, D. G. Evans – New York: Springer, 2006. – 223 p.– (Structure and bonding; Vol. 119)
110. Saber, O. Preparation of new layered double hydroxide, Co-V LDH / O. Saber, H. Tagaya // *Reviews on Advanced Materials Science*. – 2005. – Vol. 10, Is. 1. – P. 59-63.

111. Bobkova, T.V. Transformations of n-undecane-indole model mixtures over the cracking catalysts resistant to nitrogen compounds / T.V. Bobkova [et al.] // Fuel Processing Technology. – 2018. – V. 172. P. 172-178.

112. Глазов, А. В. Новые катализаторы каталитического крекинга серии "Люкс": опыт разработки, производства и эксплуатации на ОАО "Сибнефть-Омский НПЗ" / А. В. Глазов [и др.] // Российский химический журнал. – 2007. – Т. LI, № 4. – С. 57-59.

113. Li, Z. Study on reaction performance and competitive adsorption effect during coker gas oil catalytic cracking/ Z. Li [et al.] // Fuel Processing Technology. – 2013. – Vol. 115. – P. 1.

114. Chen, X. Inductive effect of basic nitrogen compounds on coke formation during the catalytic cracking process / X. Chen [et al.] // Catalysis Communications. – 2016. – Vol. 74. – P. 95-98.

115. Потапенко, О. В. Термические и каталитические превращения сераорганических соединений в процессе крекинга нефтяного сырья [текст]: диссертация на соискание ученой степени к.х.н. (05.17.07) / Потапенко Олег Валерьевич; ИППУ СО РАН. – Омск, 2012. – 140 с.

116. Passamonti, F.J. Laboratory evaluation of FCC commercial catalysts: Analysis of products of industrial importance / F. J. Passamonti, G. de la Puente, U. Sedran // Catalysis Today. – 2008. – Vol. 133-135. – P. 314-318.

117. Палыгорскит [Электронный ресурс] // Минералы и месторождения России и стран ближнего зарубежья. URL: <http://webmineral.ru/minerals/item.php?id=21234> (дата обращения 22.09.2018).