

На правах рукописи



Бобкова Татьяна Викторовна

**ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ
В ПРИСУТСТВИИ АЗОТИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ
В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА**

05.17.07 – химическая технология топлива
и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Омск – 2019

Работа выполнена в Центре новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал)

Научный руководитель:

Потапенко Олег Валерьевич, кандидат химических наук

Официальные оппоненты:

Ламберов Александр Адольфович, доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Химический институт им. А.М. Бутлерова, ведущий научный сотрудник лаборатории сорбционных и каталитических процессов, заместитель директора по связям с промышленностью и коммерциализации

Павлов Михаил Леонардович, доктор химических наук, профессор, ООО «Газпром нефтехим Салават», заместитель начальника центра по научной части

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится «18» июня 2019 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.075.05, созданного на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24, конференц-зал ИХХТ СО РАН (e-mail: dissovet@icct.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии и химической технологии СО РАН, www.icct.ru.

Автореферат разослан «_____» _____ 2019 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 003.075.05,

доктор химических наук



Бурмакина Галина Вениаминовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Комплекс каталитического крекинга является ключевым производственным объектом на многих нефтеперерабатывающих предприятиях. Это один из важнейших процессов, обеспечивающих глубокую переработку нефти. В качестве сырья крекинга используют вакуумные газойли широкого фракционного состава и тяжелое остаточное сырье, отличающееся высоким содержанием гетероатомных S-, N- и O-содержащих соединений. В настоящее время уделяется большое внимание исследованиям влияния азотистых соединений на превращения углеводородов в условиях каталитического крекинга. Их содержание в сырье невелико, не более 0,5 мас. %, но и столь малого количества достаточно для снижения активности кислотных центров катализаторов крекинга. 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. 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. Для того чтобы уменьшить содержание остаточного азота, давление гидрирования должно достигать 35 МПа, 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. В рамках данной работы впервые исследованы в качестве таких добавок глины, активированные серной кислотой, смешанные магний-алюминиевые оксиды и модифицированные цеолиты типа Y.

Цель работы состояла в изучении превращений модельных углеводородов и реального сырья 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.

Для достижения поставленной цели решались **задачи**:

1. Исследование влияния природы азотистых соединений (пиррол, индол, пиридин, хинолин, n-бутиламин) и их содержания на превращения модельного и реального сырья с различной [H]-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 [H]-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 [H]-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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, обозначены научная новизна и практическая значимость исследования.

В **первой главе** представлены и обобщены литературные данные по содержанию азотистых соединений в нефтях и непосредственно в сырье крекинга. Отмечено их отравляющее действие на кислотные центры катализатора и негативное влияние на состав нефтепродуктов. Проведен обзор методов снижения отравляющего действия азотистых соединений на процесс крекинга. Выделен метод включения в состав каталитической системы добавок, способствующих снижению дезактивирующего действия азотистых соединений.

Во **второй главе** описаны методики приготовления добавок и включения их в состав каталитической системы, а также методы исследования их физико-химических свойств и проведения каталитических испытаний. В качестве добавок, способствующих снижению дезактивирующего действия азотистых соединений, рассмотрены глины, активированные серной кислотой и смешанные Me-магний-алюминиевые оксиды (Me = Ce, Co, Cu, Zn). Рассмотрено варьирование катионного состава цеолита типа Y.

В работе были рассмотрены два типа глин – монтмориллонитовые и палыгорскитовые. Кислотную активацию выполняли 5 и 15% растворами серной кислоты при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течении 1 часа, с последующей выдерж-

кой при температуре 100 °С в течение 2 часов. После активации глины промывали до pH = 7. Наличие SO_4^{2-} ионов в образцах определяли проведением качественной реакции с BaCl_2 . Далее суспензию глины в количестве 22% от общей массы синтезируемого катализатора вводили в качестве компонента матрицы.

Синтез Mg, Al - и Me, Mg, Al - смешанных оксидов (Me = Ce, Co, Cu, Zn) выполняли методом соосаждения. 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 °С и 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^+ . Полученные осадки использовали в качестве компонента матрицы катализатора крекинга, вводимые на стадии приготовления суспензии, в количестве 10 мас. %.

Цеолит типа Y из исходной Na-формы модифицировали «легкими» редкоземельными элементами (La, Ce, Nd, Pr) путем последовательных ионных обменов (на катионы редкоземельных элементов PZЭ^{3+} и NH_4^+) и термообработок.

С целью имитирования старения катализатора при его эксплуатации в промышленных условиях все образцы были подвергнуты гидротермальной обработке при 760°С в течение 5 ч в среде 100 % водяного пара в соответствии с ASTM D 4463-06.

Для исследования физико-химических свойств добавок в работе были использованы методы атомно-адсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии, рентгенофазового анализа, термогравиметрического анализа, низкотемпературной адсорбции азота, температурно-программируемой десорбции аммиака.

Каталитические испытания модельных углеводородов проводили на лабораторной установке с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении, температуре 456 °С и соотношении катализатор / сырье, равном 3 - 4. 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. В качестве модельного сырья использовали индивидуальные углеводороды n-ундекан, кумол, декалин с добавкой 0,05 - 0,30 мас. % азота за счет введения азотсодержащего компонента: пиррола, пиридина, индола, хинолина или n-бутиламина. В качестве реального сырья крекинга использовали: 1) негидроочищенный вакуумный газойль (фракция 320 – 570 °С) с содержанием 0,09 мас. % азота и 0,84 мас. % серы; 2) остаток гидрокрекинга (фракция 320 – 520 °С) с содержанием 0,01 мас. % азота и 0,01 мас. % серы.

В **третьей главе** подробно изучено влияние присутствия азотистых соединений различной природы на превращения n-ундекана, кумола и декалина, а также реального сырья на промышленном равновесном цеолитсодержащем катализаторе крекинга АО «Газпром-

нефть-ОНПЗ» (равновесный катализатор крекинга е-кат - смесь свежего и регенерированного катализатора). Катализатор содержал в своем составе цеолит типа Y, модифицированный редкоземельными элементами (La : Ce : Nd : Pr = 70 : 20 : 5 : 5), и матрицу, в композицию которой входили аморфный алюмосиликат, гидроксид алюминия и бентонитовая глина (монтмориллонит).

Азотсодержащие соединения сырья каталитического крекинга принято делить на две большие группы: азотистые основания и нейтральные азотистые соединения. В азотистых основаниях неподеленная электронная пара атомов азота лежит в плоскости, перпендикулярной плоскости π -системы и не принимает участия в создании ароматического секстета, следовательно, пиридиновый атом азота $-N=$ обладает основными свойствами и предполагается, что проявляет большее отравляющее действие на кислотные катализаторы. В нейтральных азотистых соединениях ароматический секстет электронов образован за счет π -электронов двойных связей и неподеленной пары электронов азота, следовательно, пиррольный атом азота $HN=$ проявляет свойства слабой кислоты и предполагается меньшее отравляющее действие на кислотные катализаторы (Дж. Джоуль и др., 2004). 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. 1) показано, что одна молекула сильного азотистого соединения может дезактивировать несколько кислотных центров.

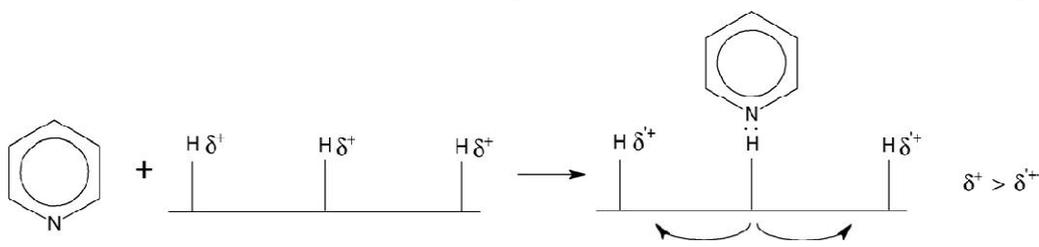


Рис. 1 – Схема индуктивного эффекта дезактивации соседних кислотных центров (H.S. Cerqueira et al., 2008).

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. 2).

Абсолютную (X_n) конверсию сырья определяли по формуле:

$$X_n = 100 - \frac{\omega_{\text{сырья}} \cdot Y_{\text{жид}}}{100}$$

где $\omega_{\text{сырья}}$ – количество непревращенного сырья (содержание н-ундекана в жидких продуктах), мас. %, $Y_{\text{жид}}$ – выход жидких продуктов, мас. %.

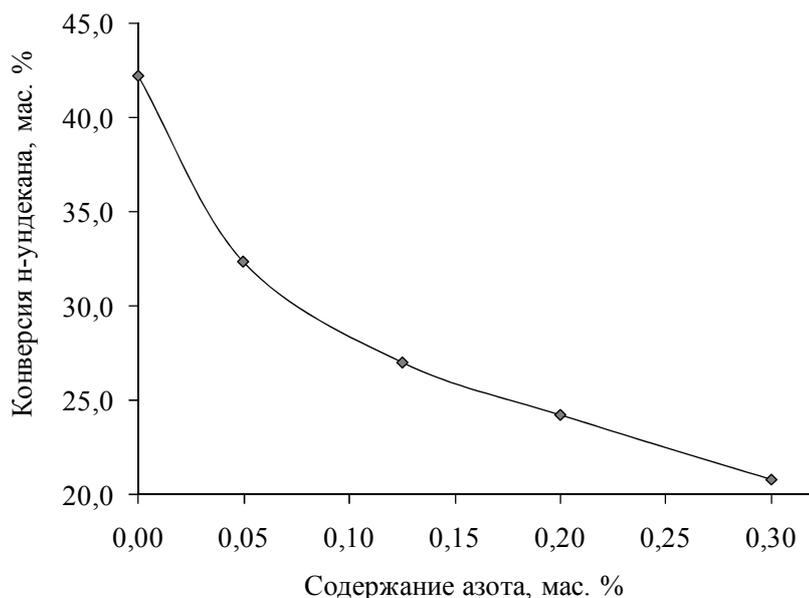


Рис. 2 – Зависимость конверсии н-ундекана от содержания азота (на примере пиррола) в сырье (Р атм, Т = 456 °С, соотношение катализатор / сырье = 4).

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 процессе крекинга снижаются, но, тем не менее, преобладают каталитические превращения углеводородов. При повышении содержания азота до 0,30 мас. % в сырье блокируется уже 31 % кислотных центров катализатора и значение конверсии н-ундекана снижается на 51%. При этом наблюдается увеличение доли термической составляющей превращения углеводородов. Об этом свидетельствует рост суммы селективностей образования газов $C_1 - C_4$ и кокса от 12,0 мас. % до 21,5 мас. %.

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. Иными словами, определяющее значение имеет эффект конкурентной сорбции азотистых соединений и углеводородов на катализаторе, в результате которого быстро достигается квазиравновесие.

Исследования превращений н-ундекана на равновесном катализаторе в присутствии азотистых соединений различных классов показали (рис. 3), что наибольшей отравляющей способностью обладает индол, наименьшей – н-бутиламин. Полученные результаты расходятся с литературными данными, согласно которым нейтральные соединения – пиррол и

индол – должны обладать меньшим отравляющим действием, чем основные – пиридин и хинолин.

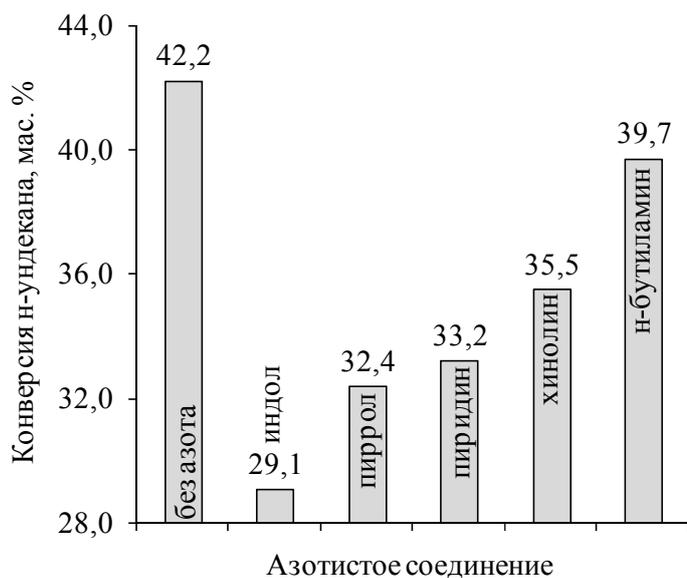


Рис. 3 – Влияние природы азотистого соединения (0,05 мас. % по азоту) в сырье на конверсию н-ундекана на цеолитсодержащем катализаторе (Р атм, Т = 456 °С, соотношение катализатор / сырье = 4).

Введение азота в количестве 0,05 мас. % из индола в модельное сырье оказывает существенное влияние на групповой состав жидких продуктов крекинга н-ундекана (табл. 1), определенный методом хромато-масс-спектрометрии.

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

Кроме того, методом хромато-масс-спектрометрии нами установлено, что азотистые соединения в процессе крекинга превращаются в большое количество других соединений (азосоединения, диазины и бензодиазины, тетразины, диазолы и триазолы, пиридины, акридины, алкил- и арилпроизводные аминов, карбонитрилы, непревращенные индолы и хинолины, анилины).

Таблица 1. 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

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 селективности образования продуктов крекинга н-ундекана (пропан-пропиленовой фракции (ППФ), бутан-бутиленовой фракции (ББФ), изобутана) изменяются незначительно (рис. 4). Это позволяет предположить, что 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.

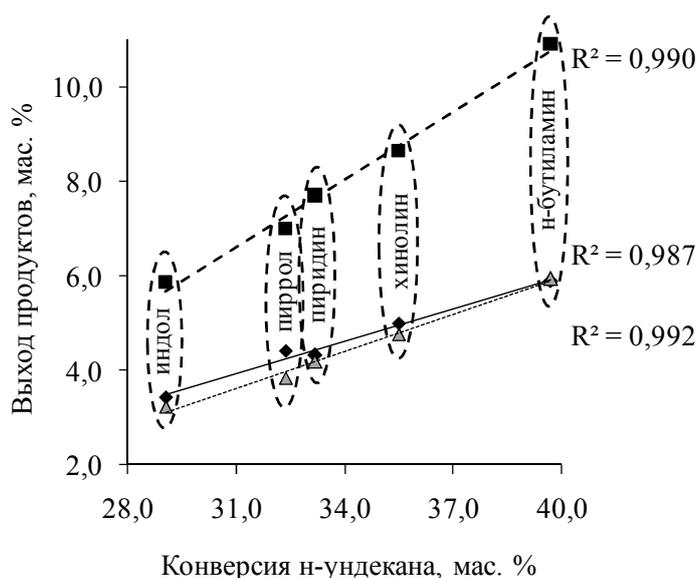


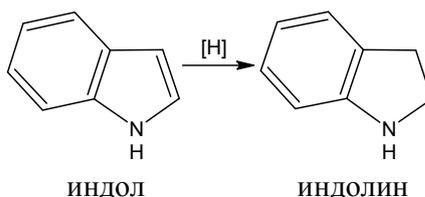
Рис. 4 – Зависимости выхода ◆- ППФ, ■- ББФ, ▲- изобутана от конверсии н-ундекана в присутствии различных азотистых соединений в количестве 0,05 мас. % по азоту (Р атм, Т = 456 °С, соотношение катализатор / сырье = 4).

Изучение превращений кумола и декалина в присутствии азотистых соединений различной природы на цеолитсодержащем катализаторе (табл. 2) показало, что при крекинге кумола наибольшей отравляющей способностью обладает хинолин (основное азотистое соединение), при превращении декалина – индол (азотистое соединение нейтрального характера).

Таблица 2 – Влияние природы азотистого соединения на конверсию модельного сырья (мас. %) (Р атм, Т = 456 °С, соотношение катализатор / сырье = 4)

Модельное сырье	не вводилось	Хинолин (0,46 мас. %)	Индол (0,42 мас. %)
Кумол	82,8	69,9	72,5
Декалин	86,8	80,9	67,7
н-Ундекан	42,2	35,5	29,1

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, в результате протекания реакций переноса водорода (например, индолина – сильного основания).



При крекинге углеводородов ароматического ряда хинолин в большей степени, чем индол отравляет катализатор, поскольку в данном случае реакции межмолекулярного переноса водорода сведены к минимуму и превращения азотистого ароматического соединения не происходит.

Полученные результаты согласуются с работой (O.V. Potapenko et al., 2012), где авторами было показано, что в условиях каталитического крекинга увеличение [H]-донорной способности в ряду кумол < n-ундекан < декалин приводит к повышению степени превращения ароматического серосодержащего соединения, и переходу серы в газообразные продукты, преимущественно в сероводород. 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 (O.V. Potapenko et al., 2012). Так, 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.

Результаты, полученные при исследовании превращений модельных углеводородов в присутствии азотистых соединений, получили подтверждение при крекинге реального сырья, различающегося групповым химическим составом. Негидроочищенный вакуумный газойль содержит 66,8 мас. % парафино-нафтеновых и 29,3 мас. % ароматических углеводородов, тяжелый остаток гидрокрекинга – 90,0 и 9,9 мас. %, соответственно. Изменение конверсии сырья при их крекинге, а также выходов бензина в зависимости от природы добавленного азотистого соединения представлены в таблице 3.

При каталитическом крекинге тяжелого остатка гидрокрекинга, богатого углеводородами парафино-нафтенового ряда (с высокой [H]-донорной способностью), также наибольшее отравляющее действие проявляет индол. При переработке негидроочищенного вакуумного газойля с высоким содержанием ароматических структур (с низкой [H]-донорной способностью) хинолин в большей степени, чем индол, отравляет катализатор. Таким образом, при каталитическом крекинге реального сырья прослеживаются те же зависимости конверсии от [H]-донорной способности сырья и природы азотистого соединения (табл. 3), что и при крекинге индивидуальных углеводородов (табл. 2).

Таблица 3 – Влияние природы азотистого соединения на конверсию реального сырья и выход бензина (мас. %) (Р атм, Т = 527 °С, соотношение катализатор / сырье = 4)

Реальное сырье	Азотистое соединение (0,05 мас. % по азоту)		
	не вводилось	Хинолин	Индол
Негидроочищенный вакуумный газойль	69,7 / 43,6*	61,5 / 38,6	64,0 / 40,2
Тяжелый остаток гидрокрекинга	89,5 / 55,0	86,1 / 53,1	84,9 / 52,8

* – первое значение – конверсия сырья, второе значение – выход бензина

В присутствии азотистых соединений при крекинге негидроочищенного вакуумного газойля происходит увеличение содержания серы в бензине (на 28,4 и 16,7 отн. % с добавкой хинолина и индола, соответственно), что связано с дезактивацией кислотных центров катализатора и уменьшением вклада реакций переноса водорода.

В четвертой главе представлены данные о модифицировании 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 и кумол) и негидроочищенный вакуумный газойль. Модельные азотистые соединения представлены индолом и хинолином. В таблице 4 представлен состав добавок к каталитическим системам.

Таблица 4 – Состав исследуемых добавок к каталитическим системам

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

* РЗЭУ - цеолит типа Y, 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.

Представленные в предыдущей главе результаты показывают, что возможным способом снижения дезактивирующего действия азотсодержащих соединений на катализатор является использование каталитических систем с высокой активностью в реакциях переноса водорода. Известно, что модифицирование цеолита типа Y «легкими» редкоземельными элементами (La, Ce, Nd, Pr) способствует повышению термостабильности цеолитных кристаллитов при эксплуатации катализатора, увеличению кислотности поверхности цеолита и росту активности в реакциях межмолекулярного переноса водорода (В.П. Доронин и др., 2014). Авторами работы (Ju. Scherzer et al., 1988) 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. Но такое количество цеолита в катализаторе сказывается на его прочностных характеристиках. Чтобы изучить влияние содержания редкоземельных элементов в цеолите на устойчивость каталитической системы к действию азотистых соединений был синтезирован ряд цеолитов с разным содержанием РЗЭ.

В ходе проведения химического анализа цеолитов с различным содержанием оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) было установлено содержание оксида натрия (менее 0,5 мас. %) и суммарное содержание оксидов РЗЭ (табл. 5), которое изменялось от 0,4 до 14,2 мас. %. При приблизительно равных значениях удельной площади поверхности и общего объема пор увеличение содержания оксидов РЗЭ 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 5 – 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 0,4 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. Снижение кислотности образцов, следовательно, и активности в реакциях крекинга реального сырья, наблюдается при увеличении содержания оксидов РЗЭ в цеолите свыше 10,0 мас. %, что может быть связано с образованием связей РЗЭ-О-РЗЭ, которые обладают

слабыми кислотными свойствами. Индол, в отличие от хинолина, обладает наибольшей отравляющей способностью при крекинге *n*-ундекана. При увеличении содержания оксидов РЗЭ в цеолите до 10,0 мас. % увеличивается относительная конверсия *n*-ундекана и составляет около 95 отн. % как в присутствии индола, так и в присутствии хинолина (рис. 5 а).

Относительную ($X_{\text{отн}}$) конверсию сырья определяли по формуле:

$$X_{\text{отн}} = \frac{X_{\text{с N}}}{X_{\text{без N}}} \cdot 100\%$$

где $X_{\text{с N}}$ и $X_{\text{без N}}$ – конверсия сырья в присутствии и отсутствии соединений азота (индола, хинолина).

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

$$\text{КПВ} = \frac{\sum C_4}{\sum C_{4=}}$$

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

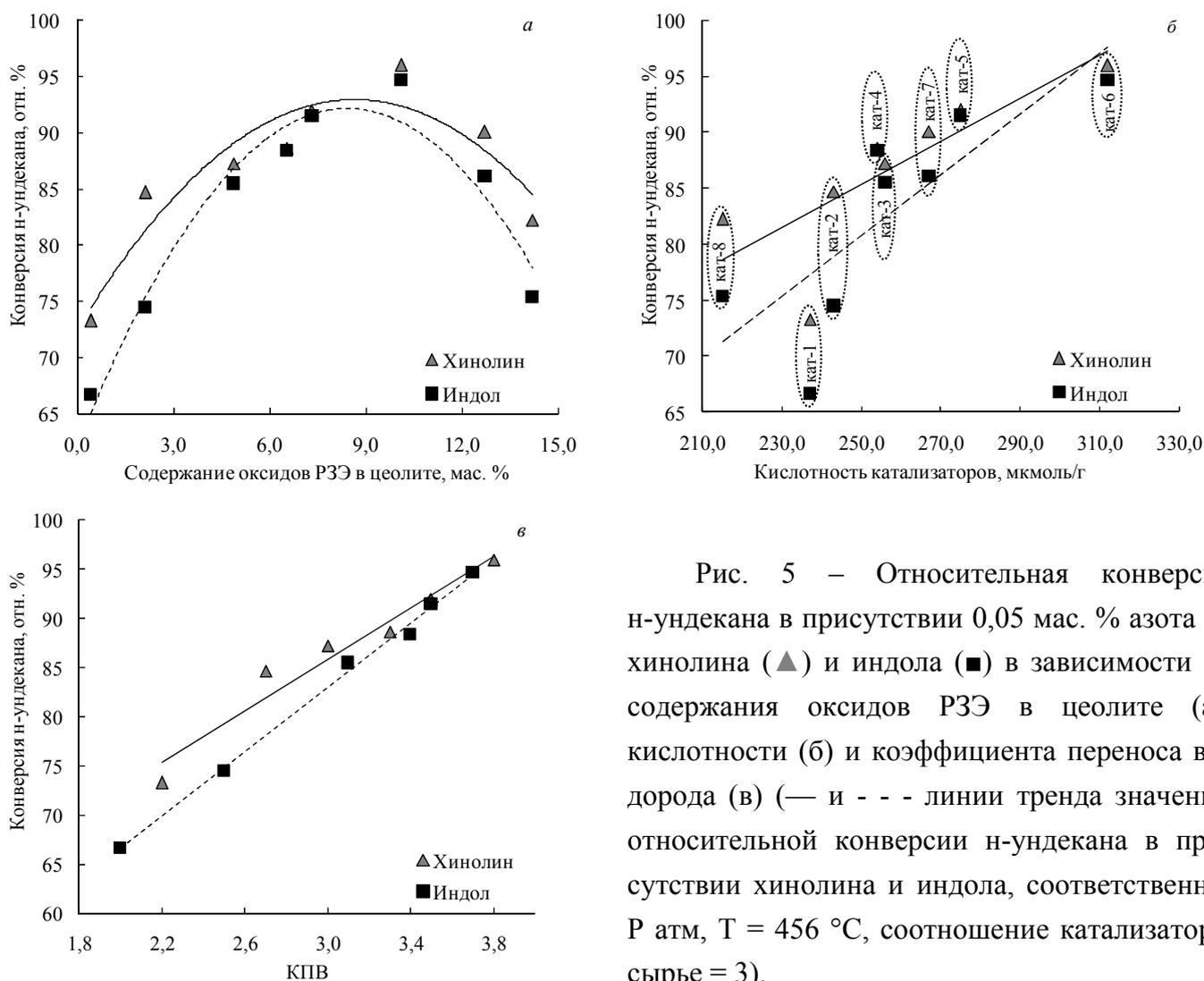


Рис. 5 – Относительная конверсия *n*-ундекана в присутствии 0,05 мас. % азота из хинолина (▲) и индола (■) в зависимости от содержания оксидов РЗЭ в цеолите (а), кислотности (б) и коэффициента переноса водорода (в) (— и - - - линии тренда значений относительной конверсии *n*-ундекана в присутствии хинолина и индола, соответственно; Р атм, Т = 456 °С, соотношение катализатор / сырье = 3).

Увеличение относительной конверсии *n*-ундекана при увеличении содержания оксидов РЗЭ в цеолите до 10,0 мас. % может быть связано с наличием максимальной концентрации кислотных центров на данном катализаторе, где расчетное расстояние между кислотными центрами составляло 0,97 нм. Относительная конверсия *n*-ундекана линейно возрастает с увеличением кислотности (рис. 5 б) и активности катализатора в реакциях межмолекулярного переноса водорода (по значению коэффициента переноса водорода, рис. 5 в). При этом последняя зависимость 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.

В дальнейших исследованиях по созданию катализаторов крекинга, устойчивых 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.

Другими возможными добавками для снижения отравляющего действия азотистых соединений на катализаторы крекинга могут быть глины, активированные кислотой. Известно, что обработка глинистых минералов горячими кислотами приводит к значительному увеличению их каталитической и адсорбционной активности. Отмечается (A. Corma et al., 1992), 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. Выбор монтмориллонитовой глины обусловлен составом промышленного катализатора крекинга, разработанного в ЦНХТ ИК СО РАН.

Активация глины 5% раствором серной кислоты повышает устойчивость каталитической системы к отравляющему действию индола. В работе (A.K. Panda et al., 2010) показано, что исследование образцов глины, обработанных высоко-концентрированными 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 (палыгорскит не удалось подвергнуть обработке 15% раствором H₂SO₄, ввиду высокой набухаемости данной глины). Помимо этого, данный образец кат-11 проявляет наименьшую устойчивость к действию азотистых соединений, согласно значению относительной конверсии *n*-ундекана.

Введение палыгорскита вместо монтмориллонита позволяет увеличить активность катализатора. Конверсия н-ундекана на образце кат-12 на 2,5 % выше, чем на образце сравнения кат-9, являющемся лабораторным аналогом равновесного катализатора (рис. 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.

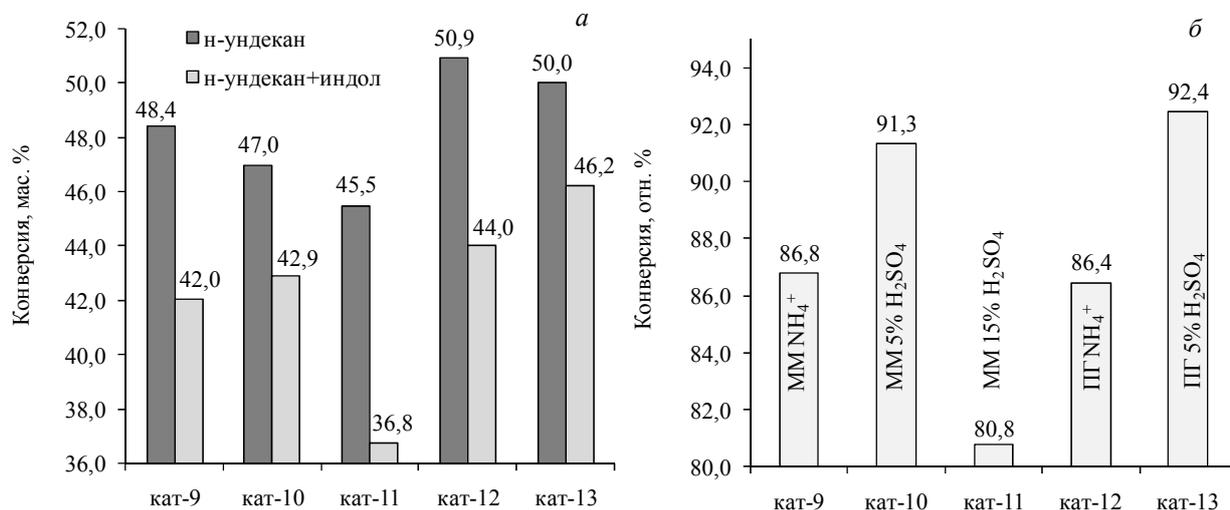
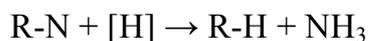


Рис. 6 – Влияние кислотной активации глин (монтмориллонит – ММ, палыгорскит – ПГ), входящей в состав катализатора, на абсолютную (а) и относительную (б) конверсии н-ундекана в присутствии индола в количестве 0,05 мас. % по азоту (Р атм, Т = 456 °С, соотношение катализатор / сырье = 3).

Другим способом увеличения устойчивости катализаторов крекинга к действию азотистых соединений является использование специальных добавок на основе смешанных оксидов магния и алюминия. Активность данных систем (в том числе модифицированных металлами) широко используется при удалении оксидов SO_x и NO_x из газов регенерации (А.Е. Palomares et al., 1999). 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.

Введение (в количестве 10 мас. %) в состав катализатора смешанных магний-алюминиевых оксидов с низким мольным соотношением Me²⁺ и Me³⁺ (табл. 4) повышает его активность. Физико-химические свойства смешанных оксидов представлены в таблице 6. При увеличении содержания алюминия в смешанном оксиде, т.е. при уменьшении соотношения Me²⁺ : Me³⁺, 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.

Таблица 6 – Физико-химические свойства образцов смешанных оксидов

Образец	$S_{уд}, м^2/г$	Кислотность, $мкмоль/м^2$	РФА результаты
MgAl (кат-14)	133	0,94	$MgAl_2O_4, \gamma-Al_2O_3$
MgAl (кат-15)	136	0,94	$MgAl_2O_4, \gamma-Al_2O_3$
MgAl (кат-16)	177	0,76	MgO, $MgAl_2O_4$
MgAl (кат-17)	155	0,68	MgO, $MgAl_2O_4$
MgAl (кат-18)	214	0,60	MgO
MgAl (кат-19)	143	0,97	MgO
MgCuAl (кат-20)	70	2,07	CuO, $Cu_{1-x}Mg_xAl_2O_4$
MgCoAl (кат-21)	88	1,67	CoO, $Co_{1-x}Mg_xAl_2O_4$
MgZnAl (кат-22)	93	1,96	ZnO, $Zn_{1-x}Mg_xAl_2O_4$
MgCuCeAl (кат-23)	135	1,31	–
MgCoAl (кат-24)	54	2,70	CoO, $Co_{1-x}Mg_xAl_2O_4$
MgCoAl (кат-25)	55	2,96	CoO, $Co_{1-x}Mg_xAl_2O_4$
MgCoAl (кат-26)	78	2,40	CoO, $Co_{1-x}Mg_xAl_2O_4$

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 сравнения кат-9. Образец кат-15 содержит магний-алюминиевый оксид с мольным соотношением 0,49 : 1 и проявляет наибольшую устойчивость к действию индола (рис. 7). Максимальное значение относительной конверсии наблюдается при соотношении Mg : Al, равном 1,90 : 1, однако, введение добавки существенно снижает каталитическую активность системы в целом.

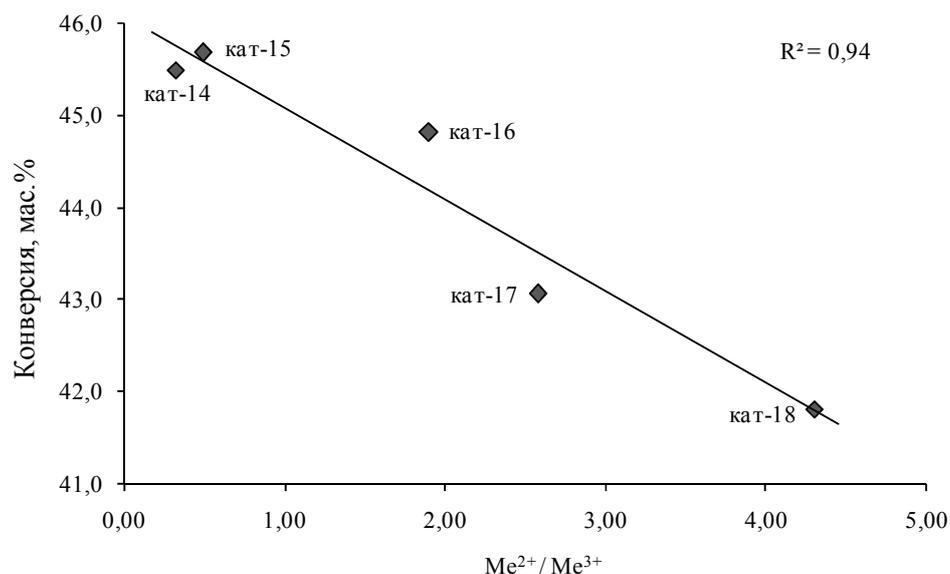


Рис. 7 – Влияние мольного соотношения Me^{2+} и Me^{3+} в смешанном оксиде на конверсию н-ундекана в присутствии 0,05 мас. % азота из индола.

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.

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. 8). Образец кат-20, несмотря на высокую кислотность добавки, обладает наименьшей активностью по причине отравления ультрастабильного цеолита типа Y оксидом меди, конверсия н-ундекана в присутствии индола составляет 14,1 мас. %.

Высокая активность образца кат-21 (Co, Mg, Al - смешанный оксид) обусловлена высокой удельной поверхностью и кислотностью добавки. Изучение крекинга н-ундекана на каталитических системах кат-24 – кат-26 с добавкой Co, Mg, Al - смешанных оксидов с низким мольным соотношением $Me^{2+} : Me^{3+}$ (варьирование от 0,22 до 0,87) показало, что конверсия н-ундекана на образце кат-25 на 10 мас. % выше, чем на образце сравнения кат-9. 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. Введение кобальта в состав Mg, Al - смешанного оксида при низком мольном соотношении $Me^{2+} : Me^{3+}$ позволяет увеличить кислотность добавки до 2,96 мкмоль/м². Полученные результаты подтверждают ранее сделанные выводы об оптимальном соотношении металлов в смешанном оксиде.

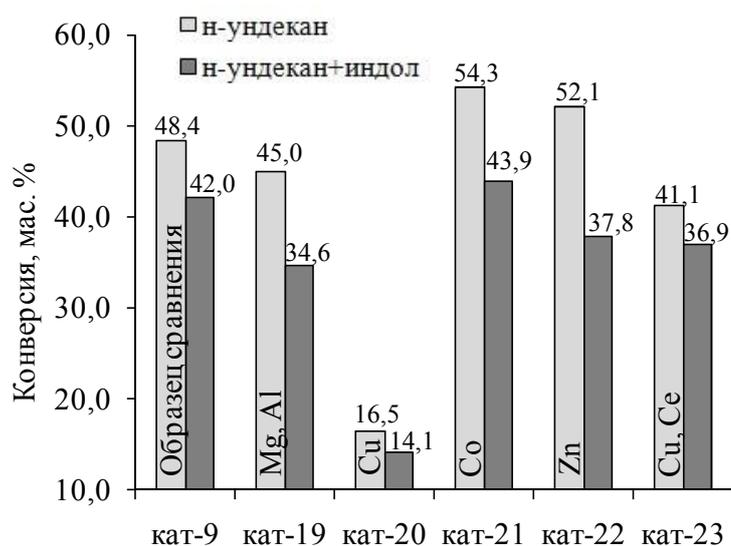


Рис. 8 – Изменение конверсии н-ундекана в присутствии 0,05 мас. % азота из индола на образцах кат-19 – кат-23 (Р атм, Т = 456 °С, соотношение катализатор / сырье = 3).

Модифицированные различными добавками катализаторы (кат-9 – кат-26) были исследованы в условиях крекинга реального сырья – негидроочищенного вакуумного газойля, в том числе в присутствии 0,10 мас. % азота из хинолина. В серии образцов кат-9 – кат-13 наибольшую активность (конверсия сырья более 83,0 мас. %) проявляют образцы

кат-10 и кат-13, содержащие глины, активированные кислотой. Максимальное значение относительной конверсии сырья 97,9 отн. % наблюдается для образца кат-13 с добавкой палыгорскита, обработанного раствором 5% серной кислоты. Образцы кат-14 и кат-15, содержащие в своем составе Mg, Al-смешанные оксиды с соотношением Mg : Al до 0,50 : 1, также обладают высокой активностью - конверсия негидроочищенного вакуумного газойля составляет около 80,5 мас. %. Кроме того, для образца кат-15 наблюдается наибольшая устойчивость к действию азотистого соединения – значение относительной конверсии сырья составляет 97,7 отн. %. Модифицирование добавок смешанных оксидов металлами, а именно цинком и кобальтом, повышает активность каталитических систем кат-22 и кат-21, 24-26 – конверсия сырья составляет более 81,5 мас. %. Также сохраняется высокий выход бензина (около 46,5 мас. %) и наблюдаются высокие значения относительной конверсии сырья (96,0 – 98,0 отн. %). Таким образом, результаты исследования модифицированных катализаторов в условиях крекинга модельного сырья получили подтверждение при изучении катализаторов в условиях крекинга реального сырья.

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. 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 [H]-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-нафтенового 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 со-

единениями 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.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

Статьи в рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК РФ:

1. Бобкова Т.В., Доронин В.П., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Островский Н.М. Дезактивирующее влияние азотистых соединений на превращения модельных углеводородов и реального сырья в условиях каталитического крекинга // Катализ в промышленности. – 2014. – № 2. – С. 40-45.

2. Бобкова Т.В., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Доронин В.П. Основные подходы к созданию азотоустойчивых катализаторов крекинга // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. – № 12. – С. 1567-1574.

3. Bobkova T.V., Potapenko O.V., Doronin V.P., Sororkina T.P. Transformations of n-undecane-indole model mixtures over the cracking catalysts resistant to nitrogen compounds // *Fuel Processing Technology*. – 2018. – V. 172. P. 172-178.

4. Bobkova T.V., Potapenko O.V., Doronin V.P., Sorokina T.P., Gulyaeva T.I. The influence of Y – type zeolite cationic composition on the model hydrocarbons transformations in the presence of heterocyclic sulfur and nitrogen compounds in the catalytic cracking conditions // *AIP Conference Proceedings*. – 2018. – V. 2007. – I. 020003. P. 1-8.

Тезисы докладов и материалы конференций:

5. Chernysheva T.V. (Bobkova T.V.), Doronin V.P., Potapenko O.V., Sororkina T.P. The research of nitrogen compounds effect on the activity of cracking catalysts // *Book of abstracts of the 2nd International School-Conference on Nanotechnology and Nanotoxicology*. – Listvyanka, 2013. P. 63-64.

6. Чернышева Т.В. (Бобкова Т.В.), Доронин В.П., Потапенко О.В., Сорокина Т.П. Исследование влияния азотистых соединений на активность катализаторов крекинга // *Тезисы докладов II Российско-Азербайджанского симпозиума с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки»*. – Санкт-Петербург, 2013. С. 54.

7. Бобкова Т.В., Доронин В.П., Потапенко О.В., Сорокина Т.П. Исследование влияния азотистых соединений на активность модифицированных катализаторов крекинга // *Труды IV Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком Сигма: исследования, инновации, технологии»*. – Омск, 2014. – С. 238-239.

8. Бобкова Т.В., Потапенко О.В., Букин К.А., Доронин В.П., Сорокина Т.П. Превращение n-ундекана в присутствии гетероорганических соединений азота и серы на катализаторах крекинга с различным содержанием редкоземельных элементов // *Сборник тезисов V Российской конференции с международным участием «Актуальные проблемы нефтехимии»*. – Звенигород, 2016. – Стенд, С. 96-97.

9. Бобкова Т.В., Потапенко О.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Гуляева Т.И. Влияние катионного состава цеолита типа Y на превращения модельных углеводородов в присутствии гетероциклических соединений серы и азота в условиях каталитического крекинга // *Материалы 8-й международной научно-технической конференции «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства»*. – Омск, 2018. – С. 28-29.

10. Бобкова Т.В., Потапенко О.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Гуляева Т.И. Превращение n-ундекана и кумола в присутствии гетероциклических соединений азота и серы на катализаторах крекинга с различным содержанием редкоземельных элементов // *Материалы VIII Всероссийской цеолитной конференции с международным участием*

«Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы». – Уфа, 2018. – С. 104-105.

11. Бобкова Т.В., Потапенко О.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П. Превращения модельных смесей n-ундекан-индол на катализаторах крекинга устойчивых к действию азотистых соединений // Материалы XII Международной конференции молодых ученых по нефтехимии. – Звенигород, 2018. – С. 75-77.

Автор выражает искреннюю благодарность учителю и наставнику Доронину Владимиру Павловичу, коллегам из Лаборатории цеолитного катализа и Лаборатории аналитических и физико-химических методов исследования ЦНХТ ИК СО РАН за проведение совместных исследований и обсуждение результатов работы.