

На правах рукописи



Готов Александр Павлович

**ОБЕССЕРИВАЮЩИЕ ДОБАВКИ К КАТАЛИЗАТОРАМ
КРЕКИНГА НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ**

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2016

Работа выполнена на кафедре химии нефти и органического катализа Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Лысенко Сергей Васильевич

Официальные оппоненты: **Капустин Владимир Михайлович**
доктор технических наук, профессор,
генеральный директор ОАО «Научно-исследовательский и проектный институт нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности»

Дементьев Константин Игоревич
кандидат химических наук, заведующий сектором химии и технологии каталитического крекинга лаборатории №2 ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева» РАН

Ведущая организация: ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти»

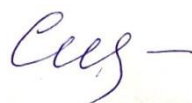
Защита состоится «18» ноября 2016 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.97 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте Химического факультета <http://www.chem.msu.ru>

Автореферат диссертации размещён на сайте ВАК Министерства образования и науки РФ: vak.ed.gov.ru

Автореферат разослан « » 2016 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 501.001.97
кандидат химических наук



Синикова Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Экологические требования к моторным топливам ужесточаются год от года. Для автомобильных бензинов и дизельных топлив, выпускаемых на территории Евросоюза, с 2009 года содержание серы не должно превышать 10 ppm. В Российской Федерации, начиная с 1 июля 2016 года, производимые и реализуемые топлива должны соответствовать 5 классу согласно Техническому регламенту таможенного союза 013/2011. В составе большинства современных нефтеперерабатывающих заводов используется каталитический крекинг как один из основных процессов углубления переработки нефти. До 70 % серы из сырья в процессе каталитического крекинга попадает в жидкие продукты, в том числе и в бензиновую фракцию. Существуют различные пути, позволяющие понизить концентрацию серы в бензине каталитического крекинга. Один из них заключается в удалении серы из сырья проведением гидроочистки или легкого гидрокрекинга. Несмотря на высокую эффективность такого подхода, рассматриваемый способ является дорогостоящим в отношении капитальных затрат на оборудование, а также связан с высоким расходом водородсодержащего газа. Другой способ заключается в гидрооблагораживании бензина каталитического крекинга (Exxon Mobil OCT-Gain, IFP Prime G+, Exxon Mobil ScanFining). Однако и у этого подхода есть недостатки, заключающиеся в потере октанового числа вследствие гидрирования олефинов и ароматических соединений. Кроме того, можно отбирать бензиновую фракцию с более низкой температурой кипения. В этом случае сера перераспределяется в средние дистилляты. Негативным последствием такого подхода является уменьшение выхода бензиновой фракции и ее октанового числа. Удалять серу желательно непосредственно в процессе каталитического крекинга. Поэтому широкое распространение получили обессеривающие добавки к катализаторам. Они смешиваются непосредственно с катализатором и позволяют получать жидкие продукты с более низким содержанием серы. Их производство и использование связано с низкими капитальными затратами, а также простотой применения. Импортными добавками к промышленным катализаторам крекинга являются GSR-5 и D-PriSM компании Grace Davison. Упоминания об использовании в промышленности отечественных обессеривающих добавок в научно-технической литературе не приводится. В связи с этим особую актуальность приобретает исследование и разработка серопонижающих добавок к катализаторам крекинга. В середине 90-х годов XX века был открыт новый класс материалов – мезопористые упорядоченные оксиды. Они обладают высокой удельной площадью поверхности, в процессе их синтеза можно варьировать размер пор, кислотность и ряд других параметров. Кроме того, можно вводить в их структуру различные металлы и/или модифицировать ими поверхность этих материалов, что делает их привлекательными для катализа.

Работа выполнена на кафедре химии нефти и органического катализа Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014-2020 годы» (проект №14.577.21.0106, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57714X0106).

Цели и задачи. Целью настоящей работы является разработка обессеривающих добавок на основе структурированных мезопористых оксидов кремния к катализаторам крекинга нефтяного сырья.

Для достижения данной цели необходимо решить следующие задачи:

- синтезировать носители, содержащие в своем составе упорядоченные мезопористые оксиды кремния типа MCM-41 (Mobil Composition of Matter № 41) и HMS (hexagonal mesoporous silica), получить на их основе добавки к катализаторам крекинга;

- охарактеризовать эти материалы комплексом физико-химических методов и доказать наличие в носителях и добавках структурированных мезопористых оксидов типа MCM-41 и HMS;
- исследовать активность добавок $Z\%Me/MCM-41/\gamma-Al_2O_3(X/Y)$ и $Z\%Me/HMS/\gamma-Al_2O_3(X/Y)$, где X – массовая доля оксида кремния в носителе, Y – массовая доля оксида алюминия в носителе, Z – массовая доля металла в добавке, в снижении серы в жидких продуктах крекинга вакуумного газойля;
- установить влияние этих добавок на выходы фракций 40-200°C, 200-350°C, 350+ °C, кокса;
- определить устойчивость структуры упорядоченного мезопористого оксида кремния типа MCM-41 в составе обессеривающей добавки при ее термодинамической стабилизации;
- установить влияние времени гидротермальной обработки на обессеривающую и крекирующую активность добавки.

Научная новизна. Впервые проведено систематическое исследование активности добавок на основе структурированного мезопористого оксида кремния типа MCM-41 и HMS к катализаторам крекинга в снижении серы в жидких продуктах каталитического крекинга негидроочищенного и гидроочищенного вакуумных газойлей. Изучено влияние состава носителя, вида металла и его количества в добавке на ее активность в снижении серы. Разработана добавка состава 5%La/MCM-41/ γ -Al₂O₃(соотношение компонентов в носителе – 60/40 %мас.), при использовании которой в количестве 10 % от массы промышленного катализатора крекинга происходит снижение серы в жидких продуктах крекинга негидроочищенного вакуумного газойля на 40 % по сравнению с этим же показателем, полученным на катализаторе без добавки. Установлено влияние термодинамической стабилизации добавок 5%La/MCM-41/ γ -Al₂O₃(60/40) и 5%La/HMS/ γ -Al₂O₃(60/40) на их активность в крекинге и снижении серы в жидких продуктах.

Теоретическая и практическая значимость работы. Показана принципиальная возможность использования упорядоченных мезопористых оксидов кремния типа MCM-41 и HMS в качестве компонентов обессеривающих добавок. Найдены оптимальные соотношения мезопористого компонента и оксида алюминия в составе носителя, а также определен лучший модифицирующий металл и его количество, необходимое для достижения наибольшей активности добавки в снижении серы в жидких продуктах крекинга нефтяного сырья.

Практическая ценность работы заключается в том, что на основе проведенных исследований, разработана обессеривающая добавка, в состав которой входят упорядоченные мезопористые оксиды кремния, позволяющая понижать серу в жидких продуктах каталитического крекинга на 40 %. Результаты работы могут лечь в основу технологии приготовления обессеривающей добавки к катализаторам крекинга.

На защиту выносятся следующие положения:

- новые обессеривающие добавки на основе мезопористого оксида кремния типа HMS к катализаторам крекинга нефтяного сырья. Результаты изучения их каталитической активности и физико-химических свойств;
- новые обессеривающие добавки на основе мезопористого оксида кремния типа MCM-41 к катализаторам крекинга нефтяного сырья. Результаты изучения их каталитической активности и физико-химических свойств;
- результаты сравнения обессеривающей активности добавок на основе структурированного мезопористого оксида кремния с добавками на основе оксида алюминия в крекинге гидроочищенного и негидроочищенного вакуумных газойлей;
- результаты изучения каталитической активности добавки 5%La/MCM-41/ γ -Al₂O₃(соотношение компонентов в носителе – 60/40 %мас.), в

обессеривании жидких продуктов крекинга вакуумного газойля после ее обработки водяным паром при 600 °С. Результаты сравнения физико-химических свойств упорядоченного мезопористого оксида кремния типа МСМ-41 и цеолита HY после их обработки водяным паром при 600 °С в течение 2, 4, 8 часов.

Личный вклад автора. Диссертант лично выполнял все приведенные в работе синтезы, каталитические эксперименты и самостоятельно анализировал полученные результаты. Автор принимал участие в обработке и интерпретации данных физико-химических методов, занимался подготовкой к публикации статей и тезисов докладов, участвовал в научных конференциях.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на российских и международных научных конференциях: международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2016 г.), научно-технологического симпозиума «Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы» (Сербия, Белград, 2016 г.), Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (Плес, Ивановская область, 2016 г.), V Российской конференции с международным участием «Актуальные проблемы нефтехимии» (Москва, 2016 г.), Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016 г.), Международной конференции «Gas, Oil and Petroleum Engineering» (США, Лас Вегас, 2016 г.).

Публикации по теме работы. Материалы диссертации изложены в 10 печатных работах, из них 3 статьи в рецензируемых научных журналах, отвечающих требованиям Высшей аттестационной комиссии, 1 патент на изобретение РФ и 6 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка сокращений и списка цитируемой литературы (220 наименований). Диссертация изложена на 150 страницах машинописного текста, содержит 38 рисунков и 44 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, изложены научная новизна и практическая значимость результатов исследования, указана их апробация.

Литературный обзор состоит из шести основных разделов. В первом разделе приведены сведения о микросферических цеолитсодержащих катализаторах крекинга и способах оценки их активности в лабораторных условиях. Второй раздел посвящен обзору различных модифицирующих добавок к катализаторам крекинга. В третьем разделе приводятся сведения о классах сернистых соединений, встречающиеся в нефтях, их распределении в различных нефтяных дистиллятах и превращениях в процессе каталитического крекинга с использованием цеолитсодержащих катализаторов. В четвертом разделе приводятся различные способы очистки бензина каталитического крекинга от серы. Пятый раздел посвящён обзору серопонижающих добавок к катализаторам крекинга, механизму их действия, приводятся сведения о существующих промышленных добавках для снижения серы. В данном разделе приводится схема превращений основных сернистых соединений в процессе каталитического крекинга. В шестом разделе содержится информация об упорядоченных мезопористых оксидах кремния, приводится их общая характеристика, подходы к синтезу, описаны особенности их применения в качестве компонентов катализаторов крекинга и материалов для адсорбционной десульфуризации авиационного керосина, бензиновой и дизельной фракций.

В главе **Экспериментальная часть** описаны методики синтеза мезопористого силиката типа МСМ-41, носителей $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{HMS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MSM-41}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и добавок на их основе. Для исследования материалов использовались методы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, инфракрасная Фурье-спектроскопия (ИК-Фурье спектроскопия), твердотельная ЯМР-спектроскопия на ядрах ^{27}Al и ^{29}Si , просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ (РФА), термопрограммируемая десорбции аммиака (ТПД NH_3). Приведено описание лабораторной установки проточного типа с неподвижным слоем катализатора, соответствующей стандарту ASTM (american society for testing and materials) D3907-13, порядок работы и методика проведения каталитических экспериментов.

В работе в качестве сырья использовались гидроочищенный и негидроочищенный вакуумный газойль (ВГ). В качестве катализатора использовали промышленный равновесный микросферический цеолитсодержащий катализатор крекинга.

Для исследования фракционного состава продуктов крекинга использовался метод газо-жидкостной хроматографии. Для определения концентрации серы применялся метод энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа. Приводится методика определения содержания кокса на катализаторе.

Обсуждение результатов. На первом этапе работы была поставлена задача апробировать мезопористые оксиды кремния в качестве компонентов обессеривающих добавок к катализаторам крекинга нефтяного сырья. Среди всех мезопористых материалов особый интерес представляет оксид кремния типа HMS. Согласно литературным данным, размер пор такого материала составляет около 80 Å. Кроме того, он характеризуется высокой удельной площадью поверхности и обладает достаточно толстыми стенками пор, что благоприятно сказывается на его устойчивости к воздействию водяного пара.

1. Каталитический крекинг вакуумного газойля с использованием добавок на основе $\text{HMS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

1.1. Синтез материалов $\text{HMS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и их свойства

Для синтеза носителей состава $\text{HMS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве источника алюминия использовали псевдобемит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, в качестве источника кремния – тетраэтилортосиликат, в роли поверхностно-активного вещества выступал гексадециламин. Синтезированные носители представляли собой материалы, содержащие в своем составе упорядоченный мезопористый оксид кремния типа HMS. Общий состав материалов можно выразить формулой $\text{HMS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{X}/\text{Y})$, где X – массовая доля оксида кремния, а Y – массовая доля оксида алюминия.

Так как свойства получаемых материалов зависят не только от качества и количества прибавляемых реагентов, но и от скорости и порядка их смешения, все образцы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов для установления их структуры и качественного состава. Текстуальные характеристики синтезированных материалов типа $\text{HMS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Текстуальные характеристики материалов $\text{HMS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{X}/\text{Y}^*)$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Материал	Свойства		
	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$D_{\text{пор}}, \text{ \AA}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$
$\text{HMS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(60/40)$	366	77	0,55
$\text{HMS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(50/50)$	309	73	0,49
$\text{HMS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(40/60)$	232	67	0,37
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	200	60	0,46

* X/Y – соотношение компонентов HMS и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в носителе

Средний диаметр пор составляет от 67 до 77 Å. С увеличением массовой концентрации γ - Al_2O_3 в составе материалов $\text{HMS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, уменьшается их удельная площадь поверхности и объем пор.

Полноту удаления темплата, а также качественный состав образцов определяли методом ИК-Фурье спектроскопии (рисунок 1).

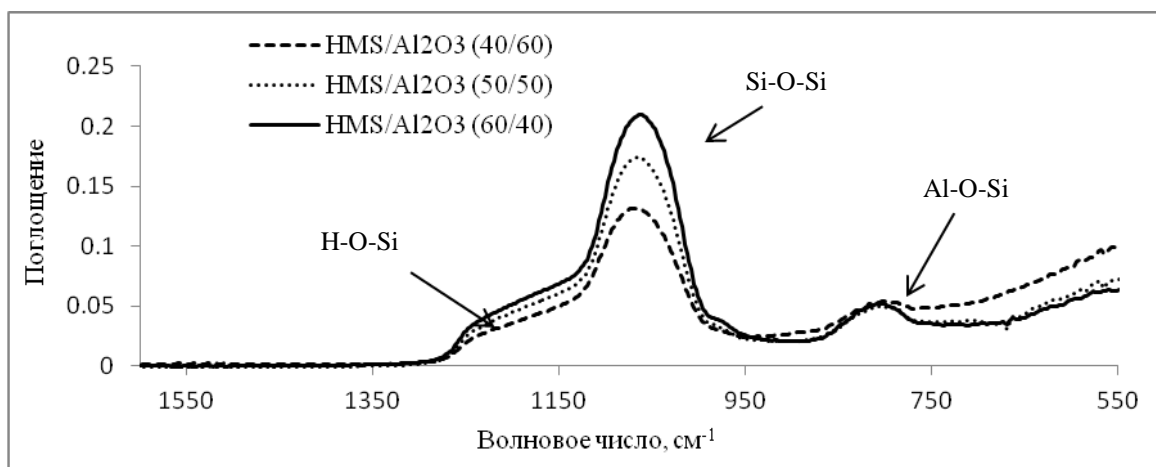


Рисунок 1 – Данные ИК-Фурье спектроскопии для $\text{HMS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(X/Y)$, где X/Y – соотношение компонентов HMS и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в носителе

Для всех образцов отсутствуют сигналы в области 2921, 2851, 1484 cm^{-1} , что подтверждает полное удаление темплата. Все материалы характеризуются наличием сигнала в области 1054 cm^{-1} , соответствующего асимметричным колебаниям Si-O-Si в каркасе HMS. Кроме того, в ИК-спектрах наблюдается плечо в области 1236-1251 cm^{-1} , характеризующее валентные колебания поверхностных гидроксидов в Si-OH. Сигнал в области 785 cm^{-1} соответствует колебаниям Al-O-Si в структуре алюмосиликатов.

Образование алюмосиликата в составе образцов также подтверждается данными твердотельной спектроскопии ядерного магнитного резонанса с вращением под «магическим углом» (MAS NMR) на ядрах ^{27}Al (рисунок 2).

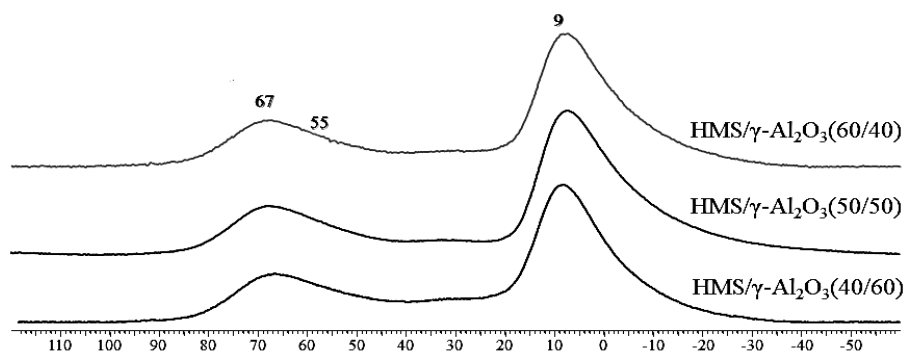


Рисунок 2 – Данные MAS NMR на ядрах ^{27}Al для материалов $\text{HMS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(X/Y)$, где X/Y – соотношение компонентов HMS и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в носителе

В спектрах образцов $\text{HMS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(40/60, 50/50, 60/40)$ наблюдается сигнал в области 9 м.д., соответствующий алюминию в октаэдрическом окружении, сигнал 67 м.д., соответствующий тетраэдрическому окружению алюминия в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, и присутствует плечо в районе 55 м.д., характерное для мезопористых алюмосиликатов.

По данным РФА, в спектрах материалов присутствует рефлекс в области малых углов ($2\theta=2$ (о)), характерный для материалов типа HMS с гексагональной симметрией, не обладающих дальним порядком. В качестве примера на рисунке 3 приведены данные рентгенофазового анализа для образца $\text{HMS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(60/40)$.

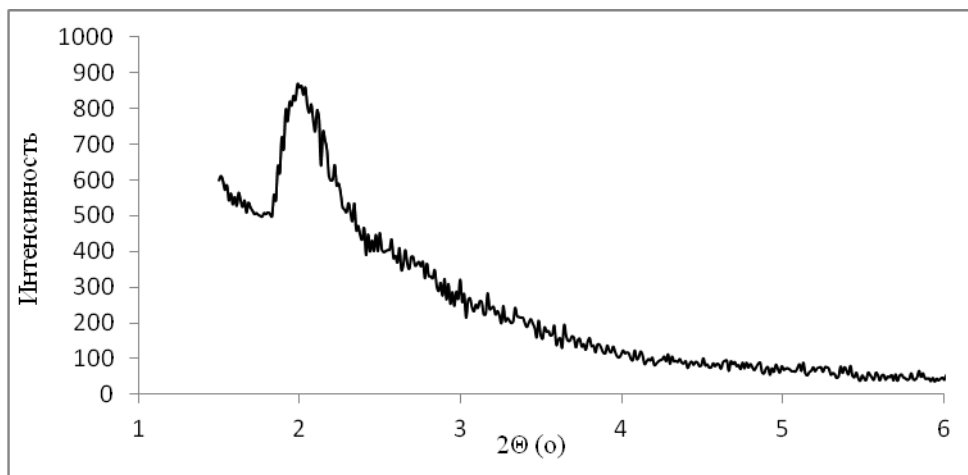


Рисунок 3 – Данные рентгенофазового анализа для образца HMS/γ-Al₂O₃(60/40)

Таким образом, полученные материалы состава HMS/γ-Al₂O₃(X/Y), где X/Y – 40/60, 50/50, 60/40 имеют средние диаметры пор от 67 до 77 Å, достаточно высокую удельную поверхность (до 366 м²/г) и большой удельный объем пор. Подтверждена упорядоченность структуры HMS в образцах. Установлено, что во всех материалах присутствует фаза алюмосиликата Al-HMS. Кроме того, все образцы носителей HMS/γ-Al₂O₃ по параметру насыпная плотность соответствуют промышленным катализаторам крекинга.

1.2. Приготовление добавок к катализатору крекинга на основе HMS/γ-Al₂O₃ и их свойства

Добавки к катализаторам крекинга готовили методом пропитки носителей водными растворами солей металлов по влагоемкости. Полученные добавки представляли собой материалы состава HMS/γ-Al₂O₃ с различным соотношением компонентов, на которые нанесен оксид металла. Общий состав добавок можно выразить формулой Z%Me/HMS/γ-Al₂O₃(X/Y), где Z – массовая доля металла в материале, X – массовая доля HMS в носителе, Y – массовая доля γ-Al₂O₃ в носителе.

При нанесении металлов и обработке мезопористых материалов при высокой температуре их структура может претерпевать изменения, поэтому синтезированные добавки были охарактеризованы комплексом физико-химических методов. Текстульные характеристики добавок состава Z%Me/HMS/γ-Al₂O₃(X/Y) представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Текстульные характеристики добавок состава 5%La/HMS/γ-Al₂O₃(X/Y) и γ-Al₂O₃

Материал	Свойства		
	S _{уд} , м ² /Г	D _{пор} , Å	V _{пор} , см ³ /Г
La/HMS/γ-Al ₂ O ₃ (40/60)	194	64	0,33
La/HMS /γ-Al ₂ O ₃ (50/50)	255	68	0,35
La/HMS/γ-Al ₂ O ₃ (60/40)	295	70	0,54
γ-Al ₂ O ₃	200	60	0,46

При нанесении металлов на поверхность носителя сохраняется мезоструктура материалов, однако, удельная площадь поверхности образцов уменьшается, о чем свидетельствуют данные низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (рисунок 4). Это связано с тем, что лантан связывается с поверхностью носителя и частично закрепляется в его порах, тем самым уменьшая их размер и объем, а, следовательно, и удельную площадь поверхности.

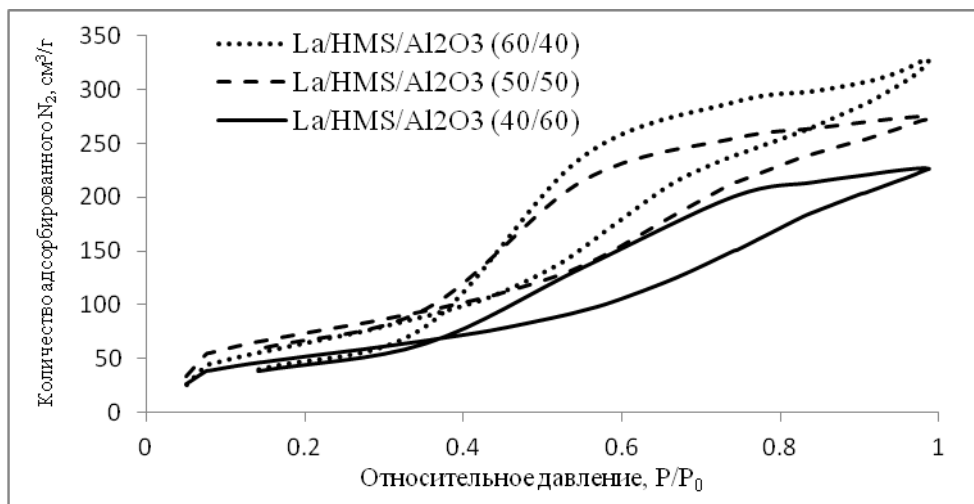


Рисунок 4 – Изотермы адсорбции/десорбции азота для материалов %La/HMS/Al₂O₃(60/40, 50/50, 40/60)

Качественный состав образцов добавок был определен методом ИК-Фурье спектроскопии. Для всех образцов материалов после нанесения металлов сохраняется сигнал в области 785 см⁻¹, соответствующий колебаниям Al-O-Si в структуре алюмосиликата.

1.3. Каталитический крекинг негидроочищенного вакуумного газойля с использованием добавок состава 5%Me/HMS/γ-Al₂O₃ (Me=La, W, Ni, Mo, Zn)

Полученные материалы состава 5%Me/HMS/γ-Al₂O₃ (Me=La, W, Ni, Mo, Zn) были испытаны в качестве обессеривающих добавок к промышленному равновесному цеолитсодержащему катализатору в крекинге ВГ. На рисунке 5 представлены зависимости выхода продуктов каталитического крекинга и содержание серы в жидких продуктах от состава используемых добавок.

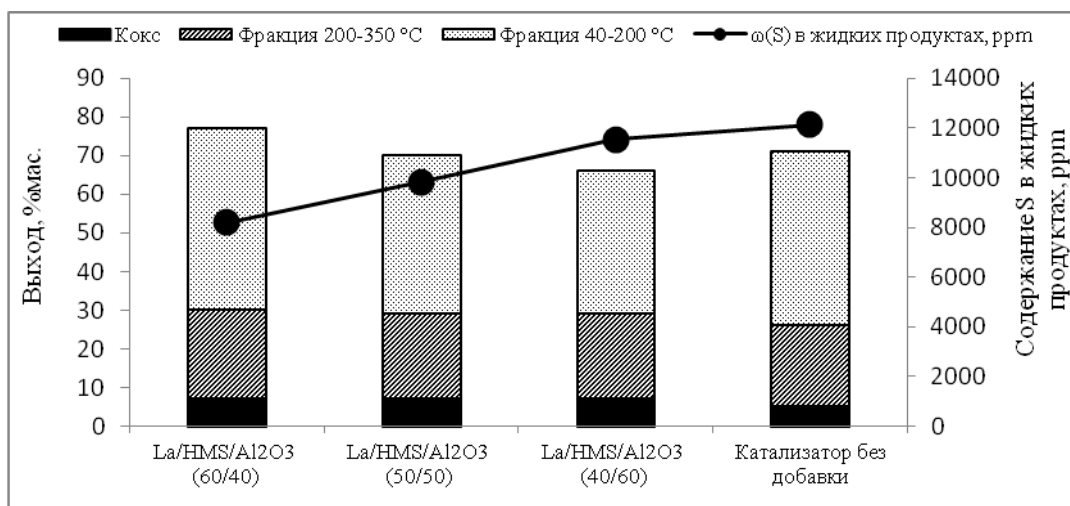


Рисунок 5 – Активность добавок 5%La/HMS/γ-Al₂O₃ в количестве 10 % от массы катализатора в обессеривании жидких продуктов крекинга ВГ

При использовании добавки La/HMS/γ-Al₂O₃(соотношение компонентов в носителе – 60/40 %мас.) к катализатору крекинга, выходы фракций 40-200 °С и 200-350 °С находятся на уровне аналогичных показателей для катализатора крекинга без добавки. При использовании добавок La/HMS/γ-Al₂O₃(соотношение компонентов в носителе – 50/50 и 40/60 %мас.) выход бензиновой фракции и средних дистиллятов снижается. Введение добавок La/HMS/γ-Al₂O₃ в количестве 10 %мас. к промышленному катализатору позволяет получать жидкие продукты крекинга ВГ с пониженным содержанием серы. При использовании всех добавок La/HMS/γ-Al₂O₃ концентрация серы в жидких продуктах

крекинга ниже по сравнению с тем же показателем, полученным для катализатора без добавки.

Результаты экспериментов с использованием материалов состава 5%Me/HMS/ γ -Al₂O₃(60/40), где Me=La, W, Ni, Mo, Zn, в качестве добавок в количестве 10 % от массы катализатора представлены в таблице 3. Наибольшую активность в снижении серы в жидких продуктах проявляют добавки 5%La/HMS/ γ -Al₂O₃(60/40) и 5%Zn/HMS/ γ -Al₂O₃(60/40). При использовании образца 5%Zn/HMS/ γ -Al₂O₃(60/40) выход фракции 40-350 °С сопоставим с аналогичным показателем при использовании катализатора крекинга без добавки. Материалы 5%W/HMS/ γ -Al₂O₃(60/40) и 5%Mo/HMS/ γ -Al₂O₃(60/40) практически не понижают концентрацию серы в жидких продуктах. Кроме того, их применение негативно сказывается на выходах целевых продуктов. Образец 5%Ni/HMS/ γ -Al₂O₃(60/40) существенно снижает выход фракций 40-200 °С и 200-350 °С и увеличивает образование кокса. При его использовании наблюдается повышенное, по сравнению с катализатором без добавки, содержание серы в жидких продуктах.

Таблица 3 – Активность добавок 5%Me/HMS/ γ -Al₂O₃(60/40), где Me=La, W, Ni, Mo, Zn в количестве 10 % от массы катализатора в обессеривании жидких продуктов крекинга ВГ

Добавка	Содержание серы в жидких продуктах, ppm	Выход фракции, % мас.				Выход, % мас.	
		40-350 °С	40-200 °С	200-350 °С	350+ °С	кокс	газы
La/HMS/ γ -Al ₂ O ₃	8190	70	47	23	8	7	15
W/HMS/ γ -Al ₂ O ₃	10920	63	40	23	10	7	20
Ni/HMS/ γ -Al ₂ O ₃	13060	56	36	20	12	10	22
Mo/HMS/ γ -Al ₂ O ₃	11850	60	41	19	10	9	21
Zn/HMS/ γ -Al ₂ O ₃	8756	66	44	22	8	7	19
Катализатор без добавки	12120	66	45	21	11	5	18

Температура 500 °С, массовая скорость подачи 14,2 ч⁻¹, соотношение катализатор/сырье = 3,4

1.4. Изучение гидротермальной стабильности La/HMS/ γ -Al₂O₃

Изучение гидротермальной стабильности добавок 5%La/HMS/ γ -Al₂O₃(60/40) проводили в проточной системе в атмосфере 100 %-ного водяного пара в течение заданного времени при температуре 600 °С. После обработки добавки наблюдалось частичное разрушение ее структуры, о чем свидетельствует уменьшение удельной площади поверхности, диаметра и объема пор. Это сказалось на снижении обессеривающей активности добавки в крекинге ВГ и привело к уменьшению выхода бензиновой фракции и увеличению выхода фракции 350 °С+. Наибольшее разрушение материала 5%La/HMS/ γ -Al₂O₃(60/40), по данным адсорбции/десорбции азота, было зафиксировано при его гидротермальной обработке в течение 8 часов. При его использовании содержание серы в жидких продуктах практически не изменилось по сравнению с этим же показателем, полученным на промышленном катализаторе без добавки (рисунок 6), однако, уменьшился выход фракции 40-350 °С и увеличился выход кокса. Полученные каталитические данные для добавок, подвергнутых гидротермальной обработке в течение 2 и 4 часов, свидетельствуют о принципиальной возможности использования мезопористого оксида кремния типа HMS в качестве компонента обессеривающих добавок к катализаторам крекинга нефтяного сырья по параметру термостойкости.

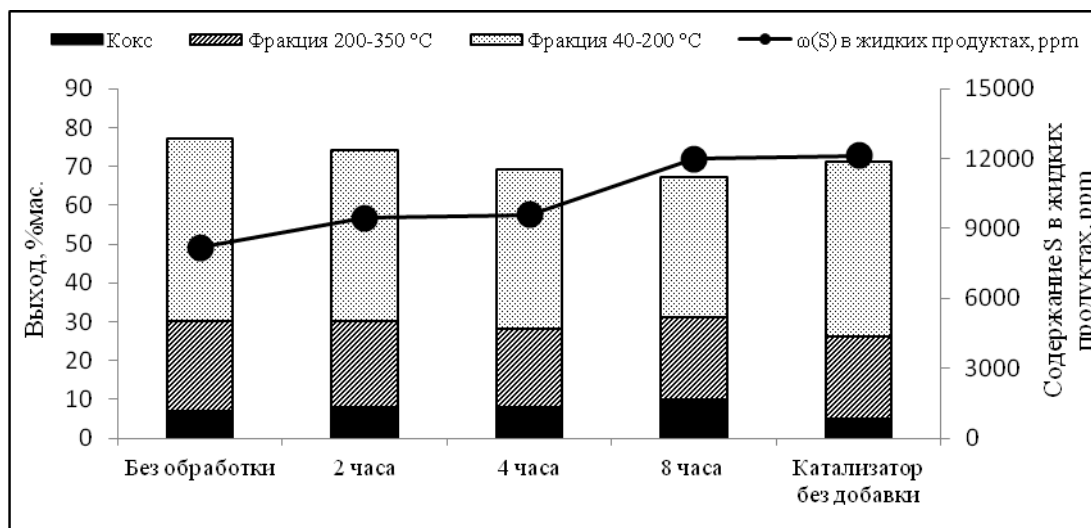


Рисунок 6 - Активность добавки 5%La/HMS/γ-Al₂O₃(60/40) после ее обработки водяным паром при 600 °C в течение различных временных промежутков в количестве 10 % от массы катализатора в обессеривании жидких продуктов крекинга ВГ

1.5. Каталитический крекинг гидроочищенного вакуумного газойля с использованием добавок состава 5%La/HMS/γ-Al₂O₃(соотношение компонентов в носителе – 60/40, 50/50, 40/60 %мас.)

В большинстве случаев на современных нефтеперерабатывающих заводах перед каталитическим крекингом сырье поступает на установки гидроочистки или легкого гидрокрекинга, где происходит его очистка от соединений серы и азота. Поэтому особый интерес представляло изучение активности добавок состава 5%La/HMS/γ-Al₂O₃(60/40, 50/50, 40/60) в обессеривании продуктов крекинга гидроочищенного ВГ. Выходы продуктов крекинга гидроочищенного ВГ с использованием вышеуказанных добавок с катализатором крекинга, а также содержание серы в жидких продуктах, представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Активность добавок 5%La/HMS/γ-Al₂O₃(60/40, 50/50, 40/60) в количестве 10 % от массы катализатора в обессеривании жидких продуктов крекинга гидроочищенного ВГ

Добавка	Содержание серы в жидких продуктах, ppm	Выход фракции, %мас.				Выход, %мас.	
		40-350 °C	40-200 °C	200-350 °C	350+ °C	кокс	газы
La/HMS/γ-Al ₂ O ₃ (60/40)	1360	63	43	20	12	7	18
La/HMS/γ-Al ₂ O ₃ (50/50)	1700	63	41	22	12	9	16
La/HMS/γ-Al ₂ O ₃ (40/60)	1760	59	40	19	14	8	19
Катализатор без добавки	1860	66	45	21	11	5	18

Температура 500 °C, скорость подачи 14,2 ч⁻¹, соотношение катализатор/сырье=3,4

Все добавки 5%La/HMS/γ-Al₂O₃(X/Y) активны в обессеривании жидких продуктов крекинга ВГ. Наибольшее снижение серы наблюдается при использовании добавки 5%La/HMS/γ-Al₂O₃(60/40). Использование всех обессеривающих добавок приводит к снижению выходов бензиновой и дизельной фракций, повышенному образованию кокса. Снижение количества мезопористого оксида кремния типа HMS в составе обессеривающих добавок приводит к уменьшению выходов целевых продуктов и степени обессеривания жидких продуктов, что наблюдается и при крекинге негидроочищенного ВГ с использованием этих же добавок. На наш взгляд, это связано с уменьшением фазы

алюмосиликата в образцах, снижением удельной площади поверхности и кислотности материалов.

Полученные экспериментальные данные показывают принципиальную возможность использования мезопористого оксида кремния типа HMS в качестве компонентов обессеривающих добавок к катализаторам крекинга нефтяного сырья.

2. Каталитический крекинг вакуумного газойля с использованием добавок на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Для того чтобы сравнить активность добавок на основе носителей, в состав которых входит упорядоченный мезопористый оксид кремния, с активностью добавок, представленных в литературе, была поставлена задача синтеза и исследования добавок на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в крекинге нефтяного сырья в идентичных условиях. В качестве активных компонентов обессеривающих добавок были выбраны металлы La, W, Ni, Mo, Zn (5 %мас.) на γ -оксиде алюминия. Такие материалы описаны в литературе. Металлы W, Mo, Ni входят в состав катализаторов гидроочистки.

2.1. Приготовление добавок к катализатору крекинга на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и их свойства

Носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ был синтезирован из псевдобемита, используемого также при приготовлении материалов HMS/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (X/Y). Добавки на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ были приготовлены по методике, аналогичной для Me/HMS/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Все образцы были охарактеризованы методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. При нанесении металлов на поверхность оксида алюминия, значения его удельной площади поверхности и объема пор снижались. Диаметр пор при этом изменялся незначительно.

2.2. Каталитический крекинг негидроочищенного вакуумного газойля с использованием добавок состава 5%Me/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Me=La, W, Ni, Mo, Zn)

Каталитический крекинг с использованием добавок на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проводили в тех же условиях, что и эксперименты с обессеривающими добавками Me/HMS/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (таблица 5).

Таблица 5 – Активность обессеривающих добавок 5%Me/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Me=La, W, Ni, Mo, Zn) в количестве 10 % от массы катализатора в обессеривании жидких продуктов крекинга ВГ

Добавка	Содержание серы в жидких продуктах, ppm	Выход фракции, %мас.				Выход кокса, %мас.
		40-350 °С	40-200 °С	200-350 °С	350+ °С	
La/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	10540	61	40	21	12	8
W/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	10205	62	41	21	13	6
Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	10533	57	39	18	14	11
Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	11508	61	40	21	13	9
Zn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	11210	62	42	20	10	7
—*	12120	66	45	21	11	5

Температура 500 °С, скорость подачи 14,2 ч⁻¹, соотношение катализатор/сырье=3,4
* промышленный катализатор

Лучшие результаты по снижению серы в жидких продуктах крекинга ВГ показали добавки, содержащие в своем составе вольфрам, лантан и никель на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При введении добавок на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдалось увеличение образования кокса, снижения выходов бензиновой и дизельной фракций.

2.3. Каталитический крекинг гидроочищенного вакуумного газойля с использованием добавок состава 5%Me/ γ -Al₂O₃ (Me=La, W, Ni, Mo, Zn)

Все образцы Me/ γ -Al₂O₃ были исследованы в качестве добавок к катализатору в крекинге гидроочищенного ВГ. Результаты экспериментов представлены в таблице 6. Лучшие результаты в обессеривании жидких продуктов крекинга гидроочищенного ВГ были получены при использовании добавок на основе La, Zn, Ni на γ -оксиде алюминия. При использовании всех добавок, выход фракции 40-350 °С снижался по сравнению с катализатором без добавки. Наибольшее коксообразование наблюдалось на добавке 5%Ni/ γ -Al₂O₃.

Таблица 6 – Активность обессеривающих добавок на 5%Me/ γ -Al₂O₃ (Me=La, W, Ni, Mo, Zn) в количестве 10 % от массы катализатора в обессеривании жидких продуктов крекинга гидроочищенного ВГ

Добавка	Содержание серы в жидких продуктах, ppm	Выход фракции, %мас.				Выход кокса, %мас.
		40-350 °С	40-200 °С	200-350 °С	350+ °С	
La/ γ -Al ₂ O ₃	1720	59	42	17	8	8
W/ γ -Al ₂ O ₃	1790	59	41	18	11	8
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	1700	51	38	13	15	10
Mo/ γ -Al ₂ O ₃	1940	53	36	17	11	8
Zn/ γ -Al ₂ O ₃	1650	58	44	14	9	7
—*	1860	66	45	21	11	5

Температура 500 °С, скорость подачи 14,2 ч⁻¹, соотношение катализатор/сырье=3,4
* промышленный катализатор

Сравнительный анализ результатов по снижению серы на добавке 5%Me/HMS/ γ -Al₂O₃ и 5%Me/ γ -Al₂O₃ показал, что материалы, в состав которых входит мезопористый оксид кремния, более активны в обессеривании жидких продуктов крекинга нефтяного сырья по сравнению с добавками на основе оксида алюминия. Поэтому в работе сделан акцент на исследование добавок к катализаторам крекинга именно на основе мезопористого оксида кремния.

3. Каталитический крекинг вакуумного газойля с использованием добавок на основе МСМ-41/ γ -Al₂O₃

В ходе работы было выдвинуто предположение о том, что использование упорядоченного мезопористого оксида кремния в качестве компонента обессеривающих добавок может привести к более значительному снижению серы в жидких продуктах крекинга ВГ по сравнению с материалами, не обладающими регулярной структурой. В связи с этим, было принято решение исследовать активность добавок на основе мезопористого оксида кремния типа МСМ-41 с гексагональными порами в виде сот и структурой, обладающей дальним порядком. Кроме того, выбор носителя МСМ-41/ γ -Al₂O₃ был обусловлен тем, что, согласно литературным данным, материал La/МСМ-41 хорошо себя зарекомендовал в адсорбции сернистых соединений из топлив и модельных смесей, содержащих тиофен в проточных системах.

3.1. Синтез материалов МСМ-41/ γ -Al₂O₃ и их свойства

Общий состав синтезированных материалов можно выразить следующей формулой МСМ-41/ γ -Al₂O₃(X/Y), где X – массовая доля оксида кремния, а Y – массовая доля оксида алюминия. Полученные образцы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов с целью установления их структуры и качественного состава. Текстуальные характеристики синтезированных материалов типа МСМ-41/ γ -Al₂O₃ представлены в

таблице 7. С увеличением массовой концентрации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в составе образца уменьшается его удельная площадь поверхности и объем пор. Для материалов типа МСМ-41/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на изотермах адсорбции/десорбции азота характерно наличие петли гистерезиса IV типа и узкое распределение пор по размерам с положением максимума в интервале 35-40 Å.

Таблица 7 – Текстульные характеристики материалов МСМ-41/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (X/Y)

Материал	Свойства		
	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$D_{\text{пор}}, \text{ Å}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{Г}$
МСМ-41/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (70/30)	718	42	0,61
МСМ-41/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (60/40)	647	41	0,59
МСМ-41/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (50/50)	415	42	0,60
МСМ-41/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (40/60)	352	38	0,41
МСМ-41/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (30/70)	218	36	0,39
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	200	60	0,46

В качестве примера на рисунке 7 представлены изотерма и распределение пор по размерам для образца МСМ-41/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (60/40).

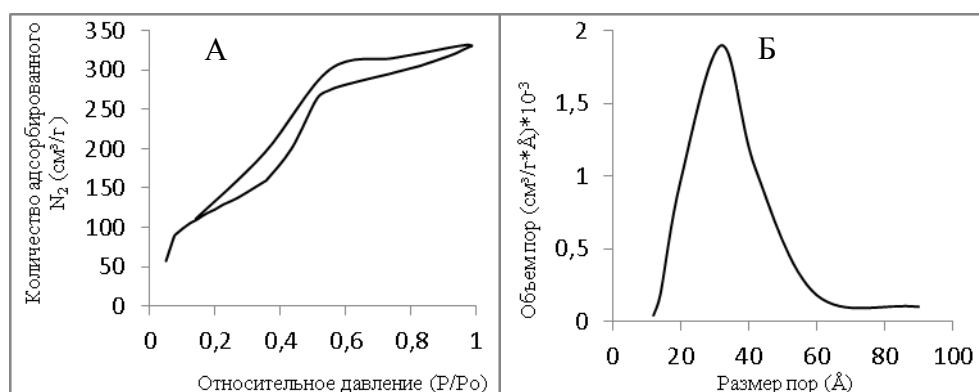


Рисунок 7 – Изотерма адсорбции/десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) образца МСМ-41/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (60/40)

Упорядоченность пористой структуры оксида кремния типа МСМ-41 в материалах подтверждается данными рентгенофазового анализа (рисунок 8).

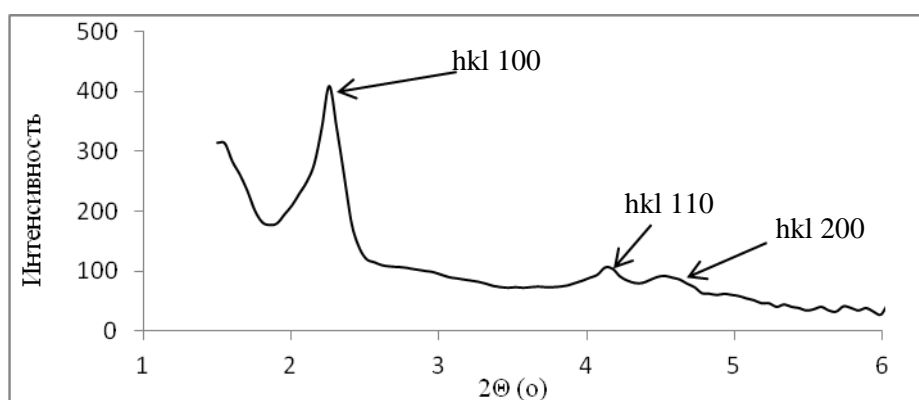


Рисунок 8 – Данные РФА для материала МСМ-41/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (60/40)

Для рентгенограмм образцов характерно наличие рефлексов в области малых углов ($2\theta=1,5-6$) с индексами hkl 100, 110, 200, характерными для упорядоченных молекулярных сит с гексагональной симметрией, к которым относится МСМ-41.

Гексагональный порядок расположения пор и их вытянутая форма наглядно подтверждаются данными просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 9 в качестве примера представлены микрофотографии материала МСМ-41/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (60/40).

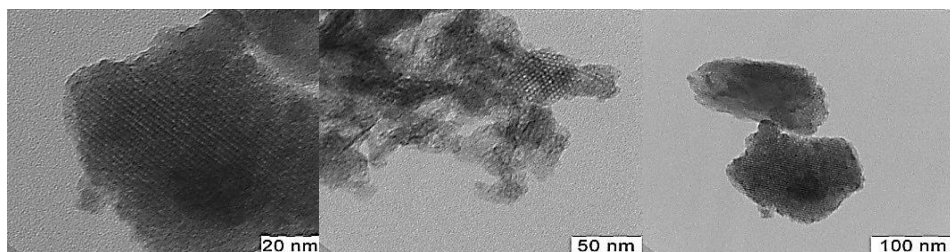


Рисунок 9 – Микрофотографии структуры пор MCM-41 в материале MCM-41/ γ -Al₂O₃(60/40)

Анализ образца MCM-41/ γ -Al₂O₃(60/40) методом просвечивающей электронной микроскопии показал, что в материале присутствует фаза упорядоченного мезопористого оксида кремния типа MCM-41, размер пор составляет около 40 Å, что согласуется с данными низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Толщина каналов – 30 Å.

Полноту удаления темплата и качественный состав образцов определяли методом ИК-Фурье спектроскопии (рисунок 10).

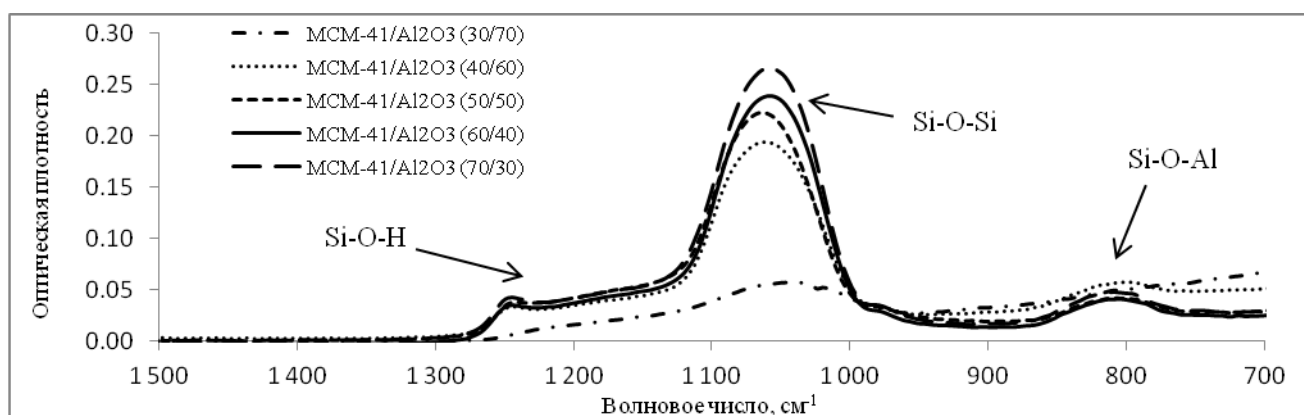


Рисунок 10 – Данные ИК-Фурье спектроскопии для материалов MCM-41/ γ -Al₂O₃(30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30)

Для всех образцов отсутствуют сигналы в области 2921, 2851, 1484 см⁻¹, что свидетельствует об удалении темплата. В спектрах всех образцов присутствует сигнал в области 1053 см⁻¹, соответствующий асимметричным колебаниям Si-O-Si в каркасе MCM-41. В структуре синтезированных материалов, за исключением носителя MCM-41/ γ -Al₂O₃(30/70), присутствуют связи Si-OH (сигнал в области 1236 см⁻¹) и Al-O-Si (сигнал в области 785 см⁻¹), что свидетельствует об образовании фазы алюмосиликата.

Факт образования фазы алюмосиликата также подтверждается данными твердотельной ЯМР-спектроскопии на ядрах ²⁷Al (рисунок 11).

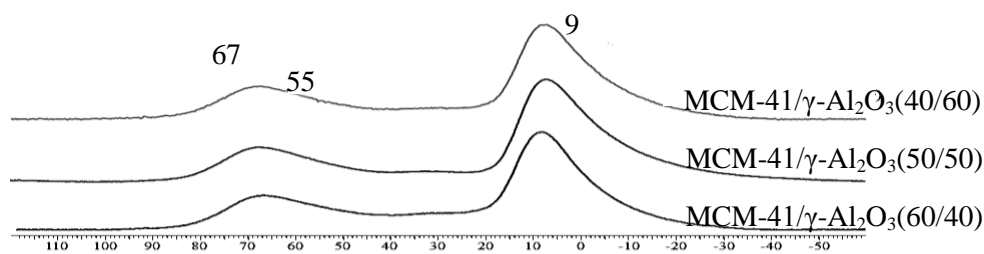


Рисунок 11 – Данные твердотельной ЯМР на ядрах ²⁷Al для материалов MCM-41/ γ -Al₂O₃(40/60, 50/50, 60/40)

Таким образом, полученные материалы состава MCM-41/ γ -Al₂O₃(X/Y) имеют средний диаметр пор от 36 до 42 Å, высокую удельную поверхность (до 718 м²/г) и большой объем пор (до 0,61 Å). Подтверждена гексагональная упорядоченность структуры MCM-41 в образцах. Установлено, что в структуре всех материалов, кроме MCM-41/ γ -Al₂O₃(30/70), присутствует фаза алюмосиликата.

3.2. Приготовление добавок к катализатору крекинга на основе MCM-41/ γ - Al_2O_3 и их свойства

Добавки к катализаторам крекинга готовили методом пропитки носителей водными растворами солей металлов по влагоемкости. Синтезированные добавки представляют собой материалы состава MCM-41/ γ - Al_2O_3 с различным соотношением компонентов, на которые нанесен оксид металла. Общий состав добавок можно выразить формулой $Z\%Me/MCM-41/\gamma-Al_2O_3(X/Y)$, где Z – массовая доля металла в материале, X – массовая доля MCM-41 в носителе, Y – массовая доля γ - Al_2O_3 в носителе.

Синтезированные добавки были охарактеризованы комплексом физико-химических методов. При нанесении La на поверхность всех образцов носителей их удельная площадь поверхности уменьшается пропорционально введенному количеству металла. При увеличении концентрации металла в материале до 10 %мас. удельная площадь поверхности образцов уменьшалась приблизительно вдвое. Объем и диаметр пор образцов уменьшались незначительно, что связано с закреплением лантана на поверхности и в порах носителя. Для всех образцов удельная площадь поверхности, диаметр и размер пор уменьшаются. Зависимости между изменением указанных параметров и размером металла не прослеживается. По-видимому, наблюдаемые изменения текстурных характеристик связаны с различиями в закреплении металлов на поверхности и в порах носителя, а также зарядом ионов. Добавки характеризуются узким распределением пор по размерам, а на изотермах адсорбции/десорбции азота присутствует петля гистерезиса IV типа. В качестве примера на рисунке 12 представлены изотерма и распределение пор по размерам для образцов добавок 5%Me/MCM-41/ γ - Al_2O_3 (60/40) (Me=La, W, Mo).

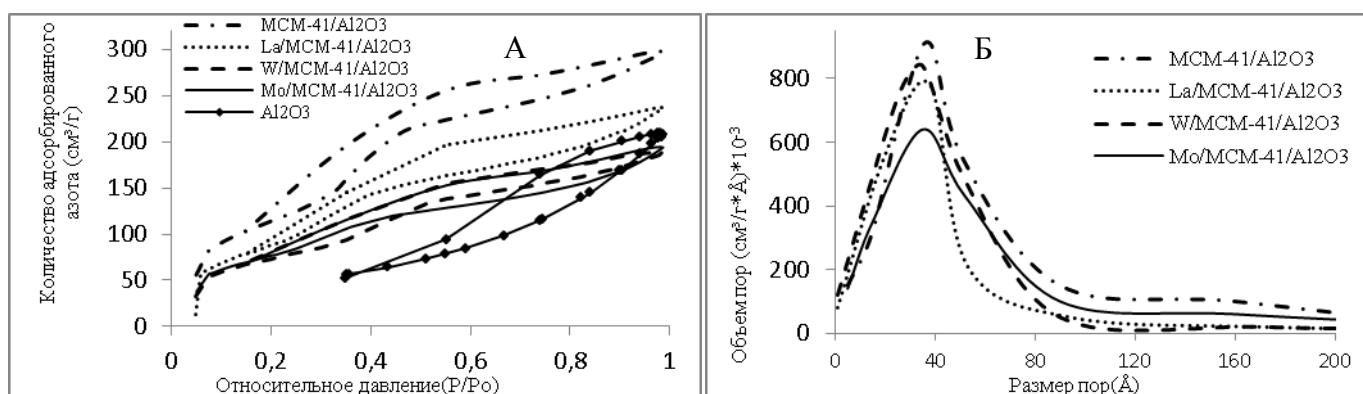


Рисунок 12 – Изотерма адсорбции/десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) для образцов добавок 5%Me/MCM-41/ γ - Al_2O_3 (60/40) (Me=La, W, Mo)

По данным ИК-Фурье спектроскопии для образцов добавок 5%Me/MCM-41/ γ - Al_2O_3 (60/40), где Me=Ni, Zn, W, Mo, наблюдается уменьшение интенсивности сигналов в областях 1236 и 958 cm^{-1} , соответствующих колебаниям Si-OH по сравнению интенсивностью тех же сигналов для немодифицированного металлами носителя, что свидетельствует о связывании поверхностных гидроксильных групп с металлами. Кроме того, для образцов с нанесенными Mo и W наблюдается смещение сигнала, соответствующего колебаниям Si-O-Si в каркасе MCM-41 в области 1057 cm^{-1} и 1064 cm^{-1} . В спектрах образцов наблюдается плечо в области 820-1039 cm^{-1} , характерное для колебания связей Me-O в молекулах оксидов металлов, а также для колебания связей Si-O в Si-O-Me. Для образцов $Z\%La/MCM-41/\gamma-Al_2O_3$ (60/40), где $Z=1, 5, 10$, характерно наличие плеча в области 960-980 cm^{-1} , соответствующего валентным колебаниям Si-O в Si-O-La (рисунок 13). Для всех образцов добавок после нанесения металлов сохраняется сигнал в области 785 cm^{-1} , соответствующий колебаниям Al-O-Si в структуре алюмосиликата. Уменьшение сигнала в области 1053 cm^{-1} (асимметричные колебания Si-O-Si в структуре MCM-41) связано с нанесением металлов и частичным разрушением самой структуры.

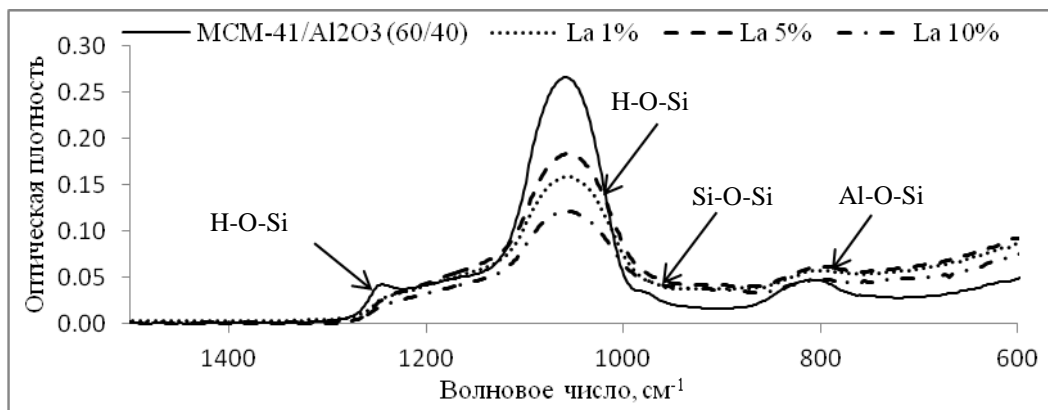


Рисунок 13 – Данные ИК-Фурье спектроскопии для материалов $Z\%La/MCM-41/\gamma-Al_2O_3(60/40)$, $Z=1, 5, 10$

Согласно данным термопрограммируемой десорбции аммиака (таблица 8), кислотность образца $MCM-41/\gamma-Al_2O_3(60/40)$ существенно выше, чем у $MCM-41$ и $\gamma-Al_2O_3$. Нанесение лантана позволяет повысить кислотность $MCM-41/\gamma-Al_2O_3(60/40)$ за счет увеличения количества кислотных центров средней силы. Следует отметить, что кислотность $5\%La/MCM-41/\gamma-Al_2O_3$ выше, чем $5\%La/\gamma-Al_2O_3$ почти в три раза.

Таблица 8 – Количество десорбированного аммиака, мкмоль/г

Название образца	Кислотные центры средней силы *	Сильные кислотные центры **	Общее количество десорбированного аммиака
$5\%La/MCM-41/\gamma-Al_2O_3(60/40)$	435	187	622
$MCM-41/\gamma-Al_2O_3(60/40)$	306	177	483
$MCM-41$	25	53	78
$5\%La/\gamma-Al_2O_3$	166	75	241
$\gamma-Al_2O_3$	146	68	214

* Количество аммиака (мкмоль/г), десорбированного при температуре до $300^\circ C$.
 ** Количество аммиака (мкмоль/г), десорбированного при температуре выше $300^\circ C$.

3.3. Каталитический крекинг негидроочищенного вакуумного газойля с использованием добавок состава $5\%Me/MCM-41/\gamma-Al_2O_3$ ($Me=La, W, Ni, Mo, Zn$)

Полученные материалы состава $5\%Me/MCM-41/\gamma-Al_2O_3$ ($Me=La, W, Ni, Mo, Zn$) были использованы в качестве добавок к промышленному равновесному цеолитсодержащему катализатору в крекинге ВГ. Зависимость содержания серы в жидких продуктах крекинга от выхода светлых для образцов добавок $5\%W/MCM-41/\gamma-Al_2O_3$ и $5\%Mo/MCM-41/\gamma-Al_2O_3$ представлена на рисунке 14.

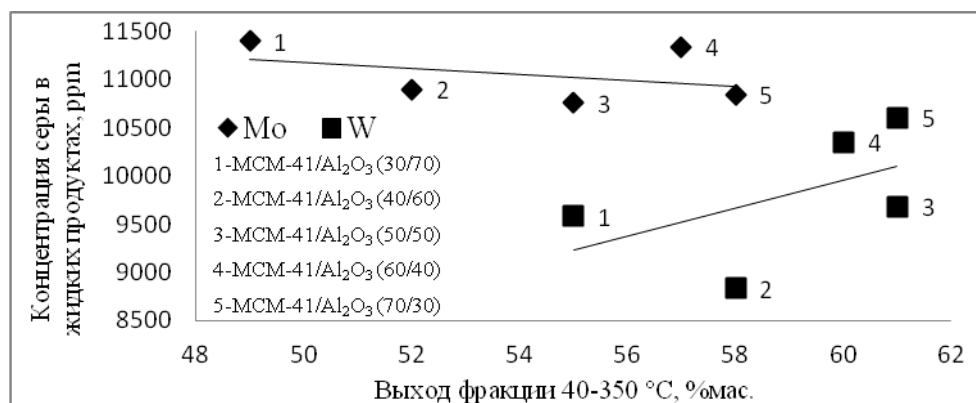


Рисунок 14 – Зависимость концентрации серы в жидких продуктах крекинга от выхода фракции $40-350^\circ C$ при использовании добавок $5\%W/MCM-41/Al_2O_3$ и $5\%Mo/MCM-41/Al_2O_3$

С ростом содержания в составе носителя для добавок упорядоченного мезопористого оксида кремния типа МСМ-41 наблюдается увеличение выхода светлых продуктов. Уменьшение содержания МСМ-41 в составе материала приводит к снижению выходов фракции 40-350 °С. Аналогичная зависимость наблюдается при использовании добавок состава 5%W/МСМ-41/γ-Al₂O₃. Вероятно, это связано с уменьшением содержания в носителе фазы алюмосиликата, что приводит к снижению общей кислотности образцов. Использование добавки 5%Mo/МСМ-41/γ-Al₂O₃ с различными соотношениями компонентов в носителе не приводит к существенному снижению серы в жидких продуктах крекинга ВГ. Добавки же с нанесенным W более эффективны в обессеривании.

Максимальное снижение серы, как в случае использования добавок с нанесенным Мо, так и для добавок, содержащих W, обеспечивается при использовании носителей с соотношением компонентов в носителе 40/60. Иная зависимость наблюдается для добавок 5%La/МСМ-41/γ-Al₂O₃ и 5%Zn/МСМ-41/γ-Al₂O₃ (рисунок 15).

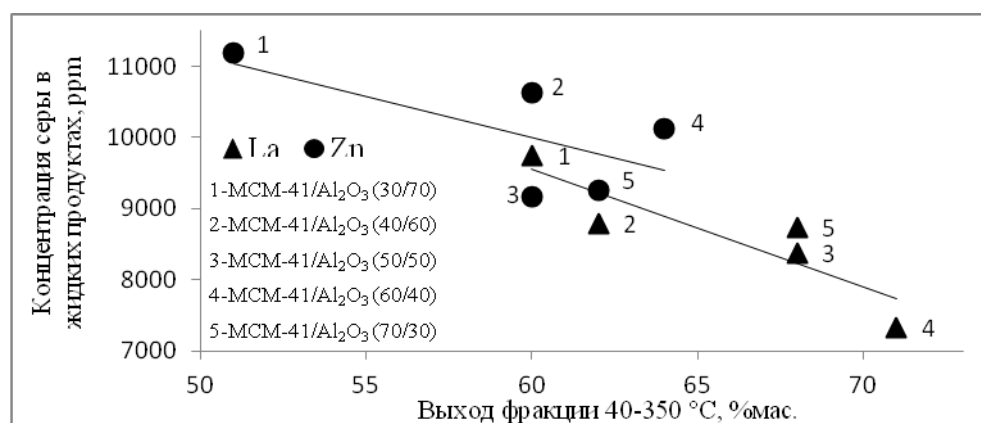


Рисунок 15 – Зависимость концентрации серы в жидких продуктах крекинга от выхода фракции 40-350 °С при использовании добавок 5%La/МСМ-41/γ-Al₂O₃ и 5%Zn/МСМ-41/γ-Al₂O₃

Для материалов с нанесенным цинком с уменьшением соотношения МСМ-41/γ-Al₂O₃ в носителе, их крекирующая способность снижается. Вместе с тем, увеличивается содержание серы в жидких продуктах. Промотирующее действие цинка в крекинге сероорганических соединений может быть связано с преобразованием льюисовских кислотных центров средней силы (октаэдрический Al³⁺) в сильные кислотные центры (тетраэдрический Al³⁺) за счет образования шпинели ZnAl₂O₄. Для добавок La/МСМ-41/γ-Al₂O₃(60/40) увеличение выхода фракции 40-350 °С сопровождается уменьшением серы в жидких продуктах (рисунок 15). Так, при выходе светлых продуктов около 71 %мас. концентрация серы составляет 7326 ppm. При использовании La/МСМ-41/γ-Al₂O₃ с соотношением компонентов в носителе 50/50 и 70/30, содержание серы в жидких продуктах снижается до 8500 ppm при одинаковом выходе светлых (68 %мас.). Лишь при переходе к носителям с соотношением компонентов 40/60 и 30/70 наблюдается существенное снижение выхода фракции 40-350 °С (до 62 и 60 %мас. соответственно). Результаты экспериментов с использованием материалов состава 5%Me/МСМ-41/γ-Al₂O₃(60/40) (Me=La, W, Ni, Mo, Zn) в качестве добавок в количестве 10 % от массы катализатора представлены в таблице 9. Все образцы состава 5%Me/МСМ-41/γ-Al₂O₃(60/40), кроме 5%Ni/МСМ-41/γ-Al₂O₃(60/40), показали эффективность в обессеривании жидких продуктов крекинга ВГ. Лучшие результаты были получены при использовании добавок 5%Zn/МСМ-41/γ-Al₂O₃(60/40) и 5%La/МСМ-41/γ-Al₂O₃(60/40). Следует подчеркнуть, что добавка 5%La/МСМ-41/γ-Al₂O₃(60/40) проявила наибольшую активность не только в снижении серы в жидких продуктах, но и в крекинге.

Таблица 9 – Активность добавок 5%Me/MCM-41/ γ -Al₂O₃ (60/40) (Me=La, W, Ni, Mo, Zn) в количестве 10 % от массы катализатора в обессеривании жидких продуктов крекинга ВГ

Добавка	Содержание серы в жидких продуктах, ppm	Выход фракции, %мас.				Выход, %мас.	
		40-350 °С	40-200 °С	200-350 °С	350+ °С	кокс	газы
La/MCM-41/ γ -Al ₂ O ₃	7326	70	47	23	8	5	17
W/MCM-41/ γ -Al ₂ O ₃	10350	60	39	21	7	6	27
Ni/MCM-41/ γ -Al ₂ O ₃	12305	57	37	20	7	8	28
Mo/MCM-41/ γ -Al ₂ O ₃	11340	57	38	19	7	6	30
Zn/MCM-41/ γ -Al ₂ O ₃	10120	64	43	21	7	6	23
Катализатор без добавки	12120	66	45	21	11	5	18

Температура 500 °С, массовая скорость подачи 14,2 ч⁻¹, соотношение катализатор/сырье = 3,4

На основании полученных данных, установлено, что добавки (10 %мас.) на основе носителей MCM-41/ γ -Al₂O₃(X/Y), где X/Y – соотношение компонентов в материале с нанесенными в количестве 5 %мас. металлами La, W, Mo, Zn к промышленному микросферическому цеолитсодержащему катализатору активны в снижении концентрации серы в жидких продуктах каталитического крекинга негидроочищенного ВГ. Материалы состава 5%Ni/MCM-41/ γ -Al₂O₃(X/Y) не обладают активностью в снижении серы в условиях каталитического крекинга, кроме того, при их использовании уменьшаются выходы бензиновой и дизельной фракций и увеличивается выход кокса и газов. По-видимому, это связано с выделением большого количества водорода на никеле, что приводит к чрезмерному коксообразованию и, как следствие, снижению каталитической активности в реакциях крекинга, в том числе сероорганических соединений. При уменьшении соотношения MCM-41/ γ -Al₂O₃ доля алюмосиликата в структуре носителя снижается, в результате чего уменьшается общая кислотность образцов, а также площадь поверхности, размер и объем пор. Однако для добавок 5%La/MCM-41/ γ -Al₂O₃ с соотношением компонентов носителя 70/30, 60/40 и 50/50 снижение кислотности нивелируется образованием сильных брэнстедовских кислотных центров за счет нанесенного лантана. Для образцов добавок 5%La/MCM-41/ γ -Al₂O₃ с соотношением компонентов MCM-41/ γ -Al₂O₃ 40/60 и 30/70 фактором, определяющим их активность, становится уменьшение удельной площади поверхности и объема пор, что, даже при высокой кислотности добавок, приводит к снижению адсорбционной емкости материалов по отношению к сернистым соединениям. В связи с этим, концентрация последних в жидких продуктах возрастает.

Элементный состав обессеривающей добавки 5%La/MCM-41/ γ -Al₂O₃ схож с традиционными катализаторами крекинга. Благодаря высокой удельной площади поверхности, широким порам, высокой кислотности, наличию лантана эта добавка позволяет существенно снижать концентрацию серы в жидких продуктах крекинга без потери их выходов (таблица 10). При использовании 5%La/MCM-41/ γ -Al₂O₃(60/40) концентрация серы в бензиновой фракции понижается на 53 %, в дизельной – на 36 % по сравнению с аналогичным показателем, полученным на промышленном катализаторе без добавки.

Таблица 10 – Распределение серы в бензиновой и дизельной фракциях при крекинге ВГ на промышленном катализаторе с добавкой в количестве 10 %мас. 5%La/MCM-41/ γ -Al₂O₃(60/40)

Образец	Концентрация серы в бензиновой фракции (ppm)	Концентрация серы в дизельной фракции (ppm)
La/MCM-41/ γ -Al ₂ O ₃	350	4436
Катализатор без добавки	746	6903
Изменение, %	-53	-36

Температура 500 °С, массовая скорость подачи 14,2 ч⁻¹, соотношение катализатор/сырье = 3,4

Для более детального изучения влияния содержания лантана в материалах La/MCM-41/ γ -Al₂O₃ на крекинг и снижение серы в продуктах были дополнительно проведены эксперименты с добавками, содержащими 1 и 10 %мас. лантана. Использование всех добавок состава Z%La/MCM-41/ γ -Al₂O₃(X/Y) в количестве 10 % от массы катализатора позволяет получать жидкие продукты крекинга с более низким содержанием серы. Наибольшее снижение серы достигается при использовании обессеривающих добавок на основе MCM-41/ γ -Al₂O₃ с соотношением компонентов 50/50 и 60/40 %мас. В случае использования добавок состава La/MCM-41/ γ -Al₂O₃ с содержанием La 10 %мас. концентрация серы в жидких продуктах уменьшается с увеличением содержания MCM-41 в составе носителя (рисунок 16).

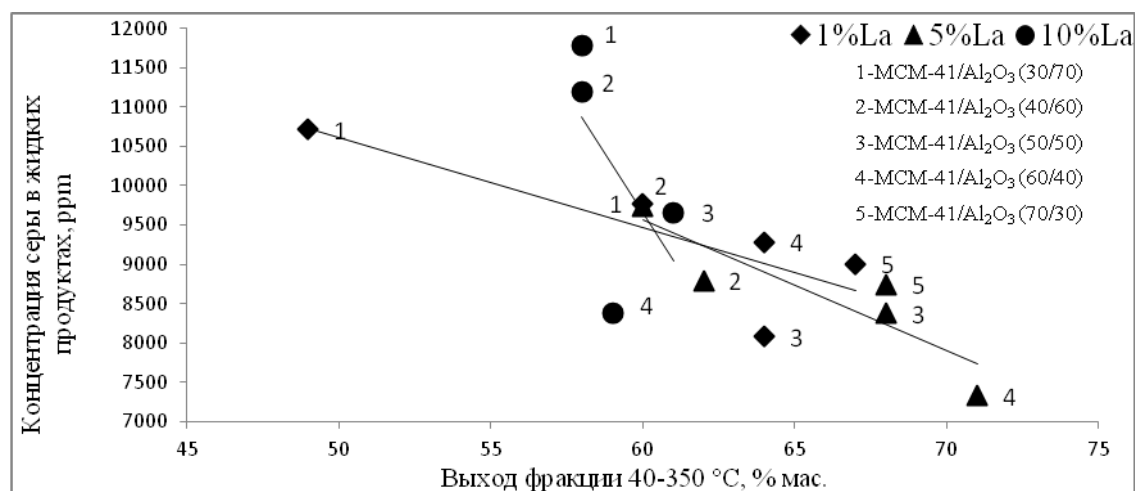


Рисунок 16 – Зависимость концентрации серы в жидких продуктах крекинга от выхода фракции 40-350 °С при использовании добавок Z%La/MCM-41/ γ -Al₂O₃(X/Y), где Z=1, 5, 10, X/Y = 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30

Добавки La/MCM-41/ γ -Al₂O₃ с содержанием La 1 %мас. более активны в обессеривании жидких продуктов крекинга ВГ, чем материалы, содержащие 10 %мас. La, и, кроме того, позволяют достигать более высоких выходов фракции 40-350 °С. С увеличением содержания упорядоченного оксида кремния типа MCM-41 в составе носителя для добавок 1%La/MCM-41/ γ -Al₂O₃ возрастает выход светлых, а концентрация серы в жидких продуктах снижается. Хотелось бы отметить, что наибольший выход фракции 40-350 °С при минимальном содержании серы в продуктах достигается в случае использования добавки с массовой долей La 5 %.

В работе установлено, что содержание лантана 5 %мас. является оптимальным, так как при увеличении его количества в порах затрудняется доступ в них сернистых соединений, а при уменьшении – снижается количество брэнстедовских кислотных центров (поверхностные гидроксильные группы, связанные с лантаном), отвечающих за адсорбцию серосодержащих соединений и оказывающих влияние на реакцию переноса водорода.

3.4. Каталитический крекинг гидроочищенного вакуумного газойля с использованием добавок состава Me/MCM-41/ γ -Al₂O₃ (Me=La, W, Ni, Mo, Zn)

По аналогии с материалами на основе La/HMS/ γ -Al₂O₃ была изучена каталитическая активность добавок La/MCM-41/ γ -Al₂O₃ с различным соотношением компонентов в носителе в обессеривании продуктов крекинга гидроочищенного ВГ в идентичных условиях. Результаты экспериментов с использованием материалов состава 5%La/MCM-41/ γ -Al₂O₃(X/Y), где X/Y=40/60, 50/50, 60/40 в качестве добавок в количестве 10 % от массы катализатора представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Активность добавок 5%La/MCM-41/ γ -Al₂O₃(60/40, 50/50, 40/60) в количестве 10 % от массы катализатора в обессеривании жидких продуктов крекинга гидроочищенного ВГ

Добавка	Содержание серы в жидких продуктах, ppm	Выход фракции, %мас.				Выход, %мас.	
		40-350 °С	40-200 °С	200-350 °С	350+ °С	кокс	газы
La/MCM-41/ γ -Al ₂ O ₃ (60/40)	1240	69	47	22	9	8	14
La/MCM-41/ γ -Al ₂ O ₃ (50/50)	1600	68	45	23	9	7	17
La/MCM-41/ γ -Al ₂ O ₃ (40/60)	1764	62	42	20	6	7	24
Катализатор без добавки	1860	66	45	21	11	5	18

Температура 500 °С, массовая скорость подачи 14,2 ч⁻¹, соотношение катализатор/сырье = 3,4

Значительный эффект по снижению серы в жидких продуктах каталитического крекинга гидроочищенного ВГ достигался при использовании добавки с соотношением компонентов в носителе 60/40. Введение добавки позволяет удалить на 33 % больше сернистых соединений в жидких продуктах (до 1240 ppm) по сравнению с промышленным катализатором (1860 ppm). Выходы фракций 40-200 °С и 200-350 °С сопоставимы с выходами, полученными с использованием катализатора без добавки. Следует отметить, что при уменьшении соотношения MCM-41/ γ -Al₂O₃ в носителе, увеличивается содержание серы в жидких продуктах и уменьшаются выходы фракций 40-200 °С, 200-350 °С. Более низкая степень обессеривания жидких продуктов при использовании добавки 5%La/MCM-41/ γ -Al₂O₃(60/40) в крекинге гидроочищенного ВГ по сравнению с неочищенным сырьем может быть связана с различиями в групповом составе сероорганических соединений. Так, при гидроочистке, главным образом, удаляются меркаптаны, сульфиды и производные тиофена. В сырье каталитического крекинга остаются трудноудаляемые сероорганические соединения (например, производные бензо- и дибензотиофена), которые трудно подвергаются разрушению в условиях каталитического крекинга.

3.5. Изучение гидротермальной стабильности La/MCM-41/ γ -Al₂O₃

Одним из критериев использования добавок в промышленных установках каталитического крекинга, наряду с высокой конверсией и селективностью по целевым продуктам, является стабильность материалов при высоких температурах в присутствии паров воды, поскольку они вместе с катализатором подвергаются окислительной регенерации от кокса при температурах 600 °С и выше. Основным компонентом, дезактивация которого в условиях регенератора приводит к уменьшению активности катализатора, является цеолит. Для исследуемой добавки важнейшим компонентом является мезопористый материал MCM-41. В работе было проведено сравнение изменения структур образцов MCM-41, 5%La/MCM-41/ γ -Al₂O₃(60/40) и HY при разном времени обработки 100 %-ным водяным паром при 600 °С (таблица 12). После обработки в течение

2 часов удельная площадь поверхности оксида кремния типа МСМ-41 уменьшилась с 720 до 710 м²/г, что свидетельствует о стабильности данной структуры в этих условиях.

При обработке образца 5%La/МСМ-41/γ-Al₂O₃(60/40) водяным паром в течение 2 и 4 часов наблюдалось частичное разрушение структуры материала 5%La/МСМ-41/γ-Al₂O₃(60/40). Однако на изотермах, полученных методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, сохраняется гистерезис, что свидетельствует о наличии мезопористой структуры в образце. Объем и размер пор также уменьшились (таблица 12).

Таблица 12 – Текстульные характеристики образцов МСМ-41, 5%La/МСМ-41/γ-Al₂O₃(60/40), НУ до и после обработки 100 %-ным водяным паром при температуре 600 °С

Время обработки, ч	МСМ-41			5%La/МСМ-41/γ-Al ₂ O ₃			НУ		
	S _{уд} , м ² /Г	V _{пор} , см ³ /Г	D _{пор} , Å	S _{уд} , м ² /Г	V _{пор} , см ³ /Г	D _{пор} , Å	S _{уд} , м ² /Г	V _{пор} , см ³ /Г	D _{пор} , Å
0	720	0,64	34	515	0,37	40	552	0,25	8
2	710	0,62	34	313	0,30	40	456	0,25	8
4	538	0,42	34	311	0,26	38	427	0,23	6
8	246	0,23	33	225	0,18	34	293	0,18	5

При обработке цеолита НУ при той же температуре в течение 2 часов наблюдается бóльшая деструкция структуры по сравнению с МСМ-41. Следует отметить, что в процессе термопаровой стабилизации в образцах МСМ-41 и 5%La/МСМ-41/γ-Al₂O₃(60/40) диаметр пор не изменился, а удельная площадь поверхности и объем пор уменьшились (таблица 12). В образце НУ средний диаметр пор после 8 часов обработки водяным паром уменьшился до 5 Å, что на наш взгляд, связано с выведением алюминия и разрушением решетки цеолита. Этот факт подтверждают данные твердотельной ЯМР-спектроскопии.

С целью определения степени разрушения структуры МСМ-41 и цеолита НУ образцы материалов до и после обработки паром были проанализированы методом РФА (рисунок 17). Остаточную структуру МСМ-41 определяли по интенсивности пика в районе 2° (hkl 100), а цеолита НУ – по степени кристалличности образца.

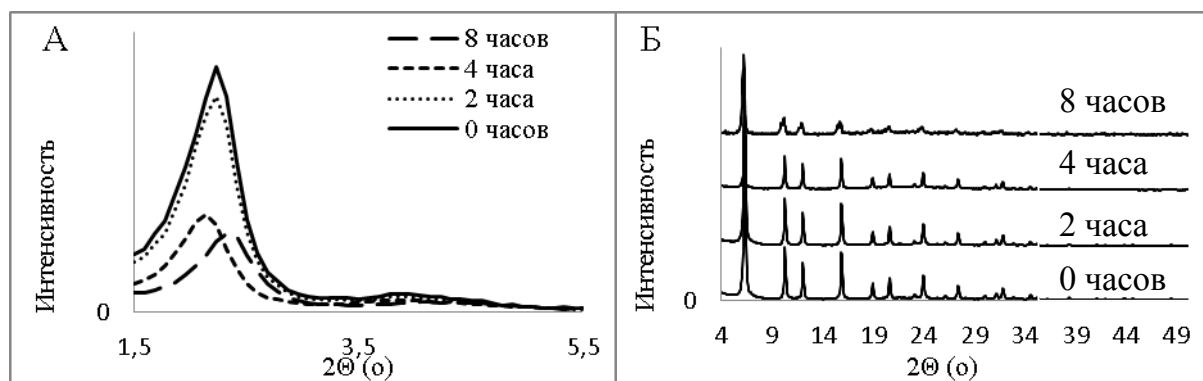


Рисунок 17 – Спектры РФА для образцов МСМ-41 (а) и НУ (б) до и после обработки водяным паром при 600 °С

Для МСМ-41 характерна более глубокая деструкция упорядоченной структуры при обработке водяным паром в течение 8 часов по сравнению с образцом НУ. Однако при проведении обработки в течение 2 часов, степень разрушения обоих материалов сопоставима, что косвенно свидетельствует о том, что по параметру термопаровой стабильности использование МСМ-41 в качестве компонента добавки в условиях каталитического крекинга допустимо. Данные по каталитической активности добавки 5%La/МСМ-41/γ-Al₂O₃(60/40) после ее обработки паром в количестве 10 %мас. к

промышленному катализатору в крекинге негидроочищенного ВГ при 500 °С представлены в таблице 13. С увеличением времени обработки активность добавки в обессеривании жидких продуктов крекинга снижается.

Таблица 13 – Активность термопаростабилизированной добавки 5%La/MCM-41/γ-Al₂O₃(60/40) в количестве 10 % от массы катализатора в обессеривании жидких продуктов крекинга ВГ

Время обработки добавки, ч	Содержание серы в жидких продуктах, ppm	Выход фракции, %мас.				Выход кокса, %мас.
		40-350 °С	40-200 °С	200-350 °С	350+ °С	
2	9240	63	45	18	8	5
4	9980	60	43	17	10	7
8	10932	54	40	14	14	8
—*	12120	66	45	21	11	5

Температура 500 °С, массовая скорость подачи 14,2 ч⁻¹, соотношение катализатор/сырье = 3,4
* катализатор (100 %мас.)

Гидротермальная обработка материала 5%La/MCM-41/γ-Al₂O₃(60/40) в течение 2, 4 и 8 часов 100 %-ным водяным паром при 600 °С приводит к снижению выходов фракций 40-200 °С и 200-350 °С. Это связано со снижением удельной площади поверхности добавки в связи с частичным разрушением ее структуры при гидротермальной обработке. В связи с этим уменьшается адсорбция добавкой сероорганическим молекул и, как следствие, увеличивается содержание последних в жидких продуктах крекинга.

Таким образом, данные по устойчивости MCM-41, 5%La/MCM-41/γ-Al₂O₃(60/40) и цеолита HY свидетельствуют о возможной допустимости использования MCM-41 в качестве компонента добавки в условиях каталитического крекинга по параметру термопаровой стабильности.

Заключение

1. Разработаны обессеривающие добавки на основе структурированных мезопористых оксидов кремния, модифицированных лантаном, к промышленному равновесному микросферическому цеолитсодержащему катализатору крекинга нефтяного сырья. Показано, что добавка 5%La/MCM-41/γ-Al₂O₃(соотношение компонентов в носителе – 60/40 %мас.) в количестве 10 % от массы катализатора, позволяет снизить содержание серы на 40 % в жидких продуктах крекинга негидроочищенного вакуумного газойля.
2. Показано, что добавки 5%La/MCM-41/γ-Al₂O₃(соотношение компонентов в носителе – 60/40, 50/50, 40/60 %мас.) и 5%La/HMS/γ-Al₂O₃(60/40 %мас.) не только понижают концентрацию серы в жидких продуктах крекинга вакуумного газойля, но и позволяют увеличить выход бензиновой фракции на 1-2 %мас. по сравнению с тем же показателем без добавки.
3. Установлено, что добавка 5%La/MCM-41/γ-Al₂O₃(соотношение компонентов в носителе – 60/40 %мас.) к катализатору крекинга в количестве 10 % от его массы снижает содержание серы на 33 % в жидких продуктах крекинга гидроочищенного вакуумного газойля.
4. Показано, что добавки 5%Me/MCM-41/γ-Al₂O₃(30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30 %мас.) и 5%Me/HMS/γ-Al₂O₃(60/40 %мас.), где Me – Mo, W, Zn, к катализатору, понижают концентрацию серы в жидких продуктах крекинга негидроочищенного вакуумного газойля на 2-28 %.
5. Установлено, что упорядоченная структура мезопористого оксида кремния MCM-41 сохраняется при обработке добавки 5%La/MCM-41/γ-Al₂O₃(60/40 %мас.) водяным паром при 600 °С в течение 2-8 часов.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. **А.П. Глотов**, С.В. Кардашев, С.В. Егазьянц, С.В. Лысенко, В.А. Винокуров, Э.А. Караханов. «Каталитический крекинг нефтяного сырья в присутствии добавок на основе структурированных мезопористых оксидов, понижающих содержание серы в жидких продуктах» // Химия и технология топлив и масел, 2016, №2, с. 34-36.
2. А.В. Анисимов, С.В. Лысенко, М.В. Теренина, **А.П. Глотов**, Н.С. Левшаков, А.Г. Никифорова. «Серопонижающие добавки на основе упорядоченного структурированного мезопористого оксида кремния типа HMS в каталитическом крекинге вакуумного газойля» // Химическая технология, 2016, Т. 17, №9, с. 15-19.
3. Э.А. Караханов, С.В. Лысенко, **А.П. Глотов**, С.В. Кардашев, А.В. Вутолкина, В.А. Винокуров, И.М. Колесников, В.И. Фролов, С.В. Лесин. Патент RU 2592548 «Способ переработки тяжелого углеводородного сырья». Заявка подана 24.06.2015, положительное решение от 07.06.2016.
4. Eduard A. Karakhanov, **Aleksandr P. Glotov**, Aina G. Nikiforova, Anna V. Vutolkina, Andrei O. Ivanov, Sergei V. Kardashev, Anton L. Maksimov and Sergei V. Lysenko. «Cracking Catalyst Additives Based on Mesoporous MCM-41 for Sulfur Removal» // Fuel Processing Technology, 2016, V. 153, p. 50-57.
5. **Aleksandr Glotov**, Aina Nikiforova, Nikolai Levshakov, Sergei Kardashev, Sergei Lysenko, Eduard Karakhanov. Using sulfur reduction additives on mesoporous MCM-41 in fluid catalytic cracking of vacuum gas oil. // II Scientific-Technological Symposium CATALYTIC HYDROPROCESSING IN OIL REFINING, Belgrade, Serbia, April 17-23 2016, book of abstracts, p. 144-145.
6. Левшаков Н.С., Никифорова А.Г., **Глотов А.П.** Использование серопонижающих добавок на основе мезопористого оксида кремния типа МСМ-41 в каталитическом крекинге вакуумного газойля. // XXIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2016», г. Москва, Россия, 11-15 апреля 2016, Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2016. — 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM).
7. Н.С. Левшаков, А.Г. Никифорова, **А.П. Глотов**, А.В. Вутолкина, С.В. Лысенко, Э.А. Караханов, Каталитический крекинг вакуумного газойля в присутствии серопонижающих добавок на основе модифицированного лантаном мезопористого оксида кремния МСМ-41. // Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы адсорбции и катализа», г. Плес, Ивановская обл., Россия, 27 июня - 3 июля 2016, с. 237-241.
8. **Глотов А.П.**, Никифорова А.Г., Левшаков Н.С., Лысенко С.В., Караханов Э.А. Серопонижающие добавки на основе МСМ-41 и HMS в каталитическом крекинге вакуумного газойля. // XX Менделеевский съезд по общей прикладной химии, г. Екатеринбург, Россия, 26-30 сентября 2016, приняты к печати.
9. **Глотов А.П.**, Никифорова А.Г., Левшаков Н.С., Лысенко С.В., Караханов Э.А. Каталитический крекинг гидроочищенного вакуумного газойля в присутствии обессеривающих добавок La/MCM-41/Al₂O₃ и La/HMS/Al₂O₃ // V Российская конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы нефтехимии», г. Звенигород, Московская обл., Россия, 18-21 октября 2016, приняты к печати.
10. Vinokurov V.A., Lysenko S.V., Frolov V.I., Lyubimenko V.A., **Glotov A.P.** Catalytic processing of heavy oil residues using the energy-efficient wave treatment. // International conference on gas, oil and petroleum engineering, Las Vegas, USA November 14-16, 2016, in press.