

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Шакиров Искандер Ильгизович

Дезактивация тяжелых металлов на катализаторах крекинга

1.4.12. Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2026

Диссертация подготовлена на кафедре химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

Научные руководители: **Лысенко Сергей Васильевич**
доктор химических наук, профессор

Кардашев Сергей Викторович
кандидат химических наук

Официальные оппоненты: **Капустин Владимир Михайлович**
доктор технических наук, профессор,

Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, факультет химической технологии и экологии, заведующий кафедрой технологии переработки нефти

Стахеев Александр Юрьевич
доктор химических наук, профессор,

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, лаборатория катализа нанесенными металлами и их оксидами, заведующий лабораторией

Голубина Елена Владимировна
доктор химических наук, доцент,

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, профессор кафедры физической химии

Защита состоится « 27 » февраля 2026 г. в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.7 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, аудитория 446.

E-mail: 7422990@mail.ru (ученый секретарь)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3756>

Автореферат разослан « ____ » января 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.7,
кандидат химических наук

Н.А. Синикова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В современных условиях возрастающего спроса в моторных топливах и нефтехимических продуктах эффективная переработка остаточного нефтяного сырья, такого как мазуты, углубленные вакуумные газойли, гудроны, приобретает особую значимость. Ключевым процессом превращения такого низкосортного нефтяного сырья в ценные продукты, компоненты моторных топлив и сырье нефтехимической промышленности, является катализитический крекинг (КК). Вовлечение остаточного тяжелого сырья в КК требует решения ряда научно-технических задач, в частности, при переходе к мазутам, тяжелым газоильям существенно увеличивается содержание металлов в сырье. Металлы в процессе крекинга тяжелого нефтяного сырья накапливаются на катализаторах, тем самым дезактивируя их, что является причиной множества нежелательных побочных реакций. Основные способы решения проблемы отравления катализаторов крекинга при переработке тяжелого нефтяного сырья включают в себя, прежде всего, методы дезактивации металлов пассиваторами/ловушками и предварительной деметаллизации углеводородного сырья КК. Существующие промышленные технологии облагораживания тяжелого углеводородного сырья не обеспечивают достаточного уровня деметаллизации для предотвращения негативного воздействия металлов на процесс КК. Наиболее распространенные технологии гидроочистки/гидропереработки остаточного нефтяного сырья, такие как RCD Unionfining компании UOP, процессы LC-Fining и RDS/VRDS от Chevron, H-Oil и Hyvahl процессы от Axens обеспечивают степень деметаллизации до 80–90%. Технологии деасфальтизации с использованием легких углеводородных растворителей (пропан, бутан, пентан и их смеси), включая процессы ROSE (Resid Oil Supercritical Extraction) от Kellogg Brown & Root, Demex от UOP, Solvahl от Axens, а также комбинированные процессы, такие как RCD Unionfining с дополнительной стадией деасфальтизации также снижают содержание металлов в сырье в недостаточной степени для процесса КК.

Степень деметаллизации сырья рассматриваемых процессов, как правило, не превышает 80–90%, однако их технологические задачи не сводятся исключительно к удалению металлов, и дальнейшее углубление деметаллизации часто экономически нецелесообразно из-за резкого возрастания капитальных и эксплуатационных затрат. Также необходимо отметить, что несмотря на разнообразие описанных в литературе способов предварительной деметаллизации сырья на основе экстракционных, осадительных, окислительных, адсорбционных, электролитических, гидрогенизационных процессов, дезактивация металлов за счет процессов пассивации обладает принципиальным преимуществом перед вышеупомянутыми процессами. Пассивация в сравнении с методами деметаллизации не требует значительных капитальных и операционных затрат, связанных с отдельной установкой, такой способ дезактивации металлов, как правило, интегрируется непосредственно в существующие технологические процессы КК.

Основными отравляющими металлами в процессе крекинга являются никель и ванадий. Никель, будучи катализатором дегидрирования, снижает выходы светлых фракций, увеличивает выходы нежелательных продуктов в процессе крекинга – кокса и водорода. Отравление ванадием происходит за счет разрушения цеолитной структуры катализатора крекинга ванадиевой кислотой и пентаоксидом ванадия. Снижение отравляющей активности этих металлов является важной задачей нефтеперерабатывающей промышленности. В данной работе исследуется один из возможных подходов по борьбе с негативным действием никеля – пассивация никеля на катализаторах крекинга. Также в исследовании рассматривается возможность дезактивации ванадия изучаемым пассиватором никеля.

Степень разработанности темы исследования

В литературе описаны пассиваторы/ловушки никеля на основе сурьмы, бора, оксидов редкоземельных элементов, оксидов алюминия определенной пористости. Главным недостатком ловушек на основе оксидов редкоземельных элементов и оксидов алюминия определенной пористости является их высокая цена, применение таких ловушек значительно увеличивает стоимость катализаторов. Пассиваторы на основе соединений сурьмы, представленные еще в 70-80-х годах компанией Phillips Petroleum, продемонстрировали высокую эффективность в дезактивации никеля. В более поздних работах было показано, что применение пассиваторов на основе сурьмы значительно увеличивает концентрацию оксидов азота в дымовых газах. Так, при массовом отношении вводимой сурьмы к никелю 1:1 концентрация выделяемых оксидов азота увеличивается в 2-5 раз, что является критическим значением, поскольку примерно половина оксидов азота, образующихся на нефтеперерабатывающих предприятиях, приходится на установки КК. Кроме того, добавки на основе сурьмы характеризовались более высокой токсичностью по сравнению с типичными компонентами промышленных катализаторов крекинга.

Пассиваторы на основе соединений бора являются наиболее перспективными пассиваторами никеля, их применение не увеличивает образование оксидов азота на установках крекинга. Кроме того, в последние годы технологии пассивации никеля на основе соединений бора начали применяться за рубежом. Тем не менее, информация о технологии пассивации никеля борсодержащими соединениями носит крайне ограниченный характер. В литературе описывается пассивация никеля соединениями на основе бора, которые могут быть нанесены на отдельный неорганический носитель. Применение пассиваторов в виде твердых добавок в условиях КК предполагает соблюдение ряда требований к характеристикам данных добавок, включая механическую стойкость к истиранию, определенный гранулометрический состав.

Целью настоящей работы является повышение эффективности каталитического крекинга углеводородного сырья при использовании маслорастворимых борсодержащих пассиваторов тяжелых металлов.

Для достижения указанной цели были поставлены **следующие задачи:**

- синтез маслорастворимых борсодержащих соединений, потенциально обладающих свойствами пассиваторов тяжелых металлов
- изучение физико-химических свойств микросферических цеолитсодержащих катализаторов крекинга до и после пассивации тяжелых металлов борсодержащими соединениями
- повышение эффективности каталитического крекинга углеводородного сырья по образованию бензиновой фракции, кокса, водорода и оксидов азота при использовании борсодержащих соединений
- апробирование полученных результатов по дезактивации тяжелых металлов на промышленных катализаторах крекинга борсодержащими соединениями на пилотной установке производительностью по сырью 0.5 кг/ч

Объект и предмет исследования

Объект исследования – процесс каталитического крекинга углеводородного сырья в присутствии микросферических катализаторов, содержащих тяжелые металлы. Предмет исследования – влияние пассивации тяжелых металлов при использовании маслорастворимых борсодержащих соединений на характеристики процесса каталитического крекинга и свойства микросферических цеолитсодержащих катализаторов.

Методология и методы исследования

Свойства микросферических катализаторов крекинга изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД- NH_3), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, температурно-программируемого восстановления водородом (ТПВ), атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, рентгенофазового анализа (РФА), низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, рентгенофотоэлектронной спектроскопией (РФЭС). Каталитические эксперименты проводили на установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора и пилотной установке каталитического крекинга с лифт-реактором и циркуляцией катализатора.

Научная новизна

- Впервые получен маслорастворимый борсодержащий пассиватор на основе отечественных крупнотоннажных продуктов для дезактивации никеля на микросферическом цеолитсодержащем катализаторе;
- Показаны способы применения маслорастворимого борсодержащего пассиватора, обеспечивающие частичную реактивацию отравленных никелем и/или ванадием катализаторов крекинга, включая равновесные катализаторы с содержанием никеля и ванадия до 2000 ppm;
- Изучено влияние пассивации тяжелых металлов полученными борсодержащими соединениями на активность в крекинге углеводородного нефтяного сырья и свойства катализаторов крекинга;

- Оценены характеристики процесса пассивации при использовании полученных маслорастворимых борсодержащих соединений при испытании промышленных катализаторов крекинга на пилотной установке каталитического крекинга с лифт-реактором и циркуляцией катализатора;
- Исследованы механизмы процессов дезактивации никеля и ванадия борсодержащими соединениями на катализаторах крекинга физико-химическими методами анализа.

Теоретическая и практическая значимость работы

В работе проведены исследования, направленные на пассивацию никеля и ванадия на промышленных катализаторах для вовлечения в каталитический крекинг в качестве сырья углубленных вакуумных газойлей и мазутов. Показано, что пассивация никеля и ванадия полученной борсодержащей добавкой позволяет частично реактивировать отравленные и равновесные катализаторы крекинга, содержащие тяжелые металлы. Результаты, полученные на лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора, успешно подтверждены на пилотной установке каталитического крекинга с лифт-реактором и циркуляцией катализатора производительностью по сырью 0.5 кг/ч. Полученные результаты могут быть основой для дальнейших работ по разработке, внедрению и тиражированию процесса пассивации на отечественных и зарубежных установках крекинга.

Положения, выносимые на защиту

- Дезактивация никеля в присутствии ванадия на микросферическом цеолитсодержащем катализаторе при использовании маслорастворимого борсодержащего пассиватора снижает нежелательную в процессе крекинга дегидрирующую активность металлов;
- Пассивация никеля полученными борсодержащими соединениями обеспечивает улучшение характеристик каталитического крекинга углеводородного сырья по выходам бензиновой фракции, кокса и водорода;
- Пассивация никеля на микросферическом цеолитсодержащем катализаторе крекинга при использовании борсодержащего пассиватора, растворимого в углеводородном сырье, способствует связыванию никеля в трудновосстановимой форме в многократных циклах крекинг-регенерация;
- Растворенный в углеводородном сырье борсодержащий пассиватор активен в дезактивации никеля в процессе каталитического крекинга.

Личный вклад автора состоит в анализе литературы, обработке и интерпретации результатов исследовательской работы, подготовке материалов к публикации в научных изданиях и подаче патентной заявки на изобретение. В работе [1] автор лично проводил пассивацию никеля борсодержащими соединениями на катализаторах крекинга, исследовал катализаторы до и после пассивации физико-химическими методами анализа, интерпретировал результаты испытаний

образцов в крекинге углеводородного сырья. В исследовании [2] реализовал методику совместной пассивации никеля и ванадия борсодержащей добавкой на промышленных катализаторах крекинга. Шакиров И.И. установил взаимосвязь процесса пассивации никеля в присутствии ванадия на физико-химические характеристики катализаторов крекинга. В работе [3] Шакиров И.И. непосредственно принимал участие в каталитических испытаниях образцов до и после пассивации никеля на пилотной установке, провел анализ полученных результатов катализа, определил оптимальные характеристики пассивации никеля на пилотной установке при подаче добавки совместно с углеводородным сырьем. В патенте [4] автор предложил и составил методики пассивации тяжелых металлов борсодержащими соединениями. Во всех опубликованных в соавторстве работах по теме диссертационной работы вклад Шакирова И.И. является основополагающим.

Публикации

По результатам диссертации опубликовано 4 работы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук, в том числе 1 патент РФ на изобретение.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: XVI Международная научно-практическая конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии» (Астрахань, Россия, 26–28 апреля 2022), XXXI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, Россия, 12–26 апреля 2024), V Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Санкт-Петербург, 21–26 апреля 2025).

Работа выполнена в рамках Государственного задания «Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья», № 121031300092-6.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка сокращений и списка литературы. Работа изложена на 140 страницах машинописного текста, содержит 46 рисунков и 20 таблиц. Список литературы включает 180 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации, изложены научная новизна, а также теоретическая и практическая значимость результатов исследования. **Обзор литературы** посвящен современному состоянию исследований проблемы дезактивации катализаторов КК тяжелыми металлами, в первую очередь никелем и ванадием. В обзоре подробно описаны лабораторные методы оценки активности катализаторов, рассмотрены механизмы отравления металлами, их влияние на свойства катализаторов, а также основные способы решения проблемы отравления катализаторов металлами, включая методы дезактивации никеля и ванадия пассиваторами/ловушками. **Экспериментальная часть** содержит данные об использованных в работе реагентах, методиках пассивации металлов и дезактивации катализаторов КК, процедуре проведения катализических испытаний и последующего анализа продуктов КК. Также приведено описание использованного оборудования и физико-химических методов исследования катализаторов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование пассивации никеля на катализаторах крекинга

В работе получен маслорастворимый борсодержащий пассиватор на базе отечественных крупнотоннажных химических продуктов. В дальнейшем пассиватор применен для дезактивации тяжелых металлов, в большей степени никеля, на катализаторах КК.

Микросферические цеолитсодержащие катализаторы КК (cat – свежий катализатор, далее катализаторы: cat-TPO – после термопаровой обработки, cat-3Ni-TPO – после отравления 3000 ppm Ni, после пассивации 3000 ppm Ni борсодержащими соединениями в количестве: 1000 ppm В – cat-3Ni-TPO-1В, 2000 ppm В – cat-3Ni-TPO-2В, 3000 ppm В – cat-3Ni-TPO-3В и 4000 ppm В – cat-3Ni-TPO-4В) исследованы методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Удельная площадь поверхности катализатора ($S_{БЭТ}$) после термопаровой обработки уменьшилась с 255 до 210 $\text{м}^2/\text{г}$, при этом основное снижение площади поверхности катализатора приходилось на площадь микропор, что свидетельствует о частичном разрушении структуры цеолита (табл. 1). После термопаровой обработки отравленного никелем катализатора cat-3Ni-TPO площадь поверхности в сравнении с образцом cat-TPO изменилась незначительно, что согласуется с литературными данными о том, что разрушение структуры цеолита в катализаторах Ni в условиях КК происходит незначительно. Пассивация Ni на катализаторе не приводила к существенному снижению $S_{БЭТ}$ и объема пор, что может быть связано с высокодисперсным распределением борсодержащих соединений на катализаторе.

На дифрактограммах катализаторов после отравления и пассивации Ni дополнительных сигналов не было обнаружено (рис. 1, А). Снижение относительной кристалличности в образцах после отравления 3000 ppm Ni и его пассивации добавкой в количестве 1000-4000 ppm В

незначительно, основная потеря кристалличности происходила после термопаровой обработки, что согласовалось с результатами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

Таблица 1. Текстурные характеристики и относительные кристалличности катализаторов после отравления и пассивации Ni.

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	V , см ³ /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	$S_{\text{микро}}$, м ² /г	Относительная кристалличность, %
cat	255	0.58	0.056	118	100
cat-TPO	210	0.41	0.046	92	86
cat-3Ni-TPO	210	0.37	0.037	78	80
cat-3Ni-TPO-1B	202	0.36	0.036	76	81
cat-3Ni-TPO-2B	197	0.35	0.035	71	83
cat-3Ni-TPO-3B	213	0.37	0.039	73	83
cat-3Ni-TPO-4B	201	0.35	0.035	74	82

Никель на катализаторах КК методом ТПВ-Н₂ может быть обнаружен в двух состояниях: в низкотемпературной области 400-600°C сигнал, относящийся к NiO, и в области 700-860°C сигнал, принадлежащий шпинельным структурам Ni_xAl₂O_{3+x} и силикату никеля. На кривой ТПВ отравленного Ni образца наблюдались подобные сигналы. После пассивации Ni детектировалось уменьшение доли легковосстановимой формы Ni и сдвиг сигнала, относящегося к Ni_xAl₂O_{3+x} и силикату никеля, в область более высоких температур (рис. 1, В). Таким образом, согласно данным ТПВ, борсодержащий пассиватор связывает Ni в более трудновосстанавливаемую форму.

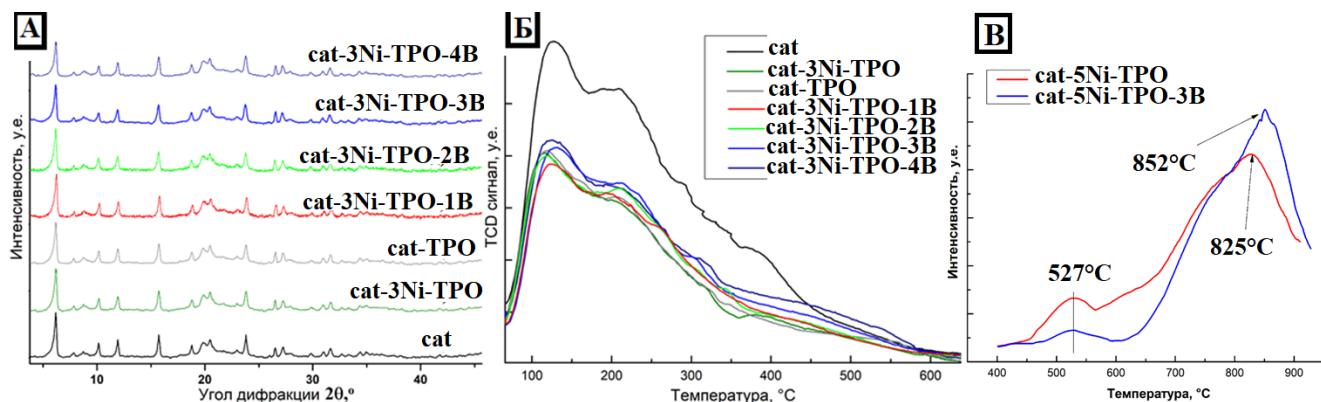


Рисунок 1. Дифрактограммы (А), профили ТПД-НH₃ (Б) и кривые ТПВ (В) катализаторов после отравления и пассивации Ni.

На кривых ТПД-НH₃ можно выделить температурные области десорбции NH₃: 80-170°C, 170-300°C, 300-600°C, относящиеся к слабым (слКЦ), средним (срКЦ) и сильным (сиКЦ) кислотным центрам соответственно (рис. 1, Б). После термопаровой обработки катализатора общее количество кислотных центров (КЦ) снижалось примерно в 2 раза, количество сиКЦ, относящихся к цеолитному компоненту катализатора, снижалось примерно в 3 раза. Нанесение борсодержащих соединений значительно увеличивало КЦ катализатора, причем количество сиКЦ возрастало с увеличением содержания В на катализаторе. Так, образец, содержащий 4000 ppm В, имел примерно в два раза больше сиКЦ, чем термостабилизированные образцы, не содержащие пассиватор (табл.

2). Одновременно пассивация никеля 1000-4000 ppm В слабо влияла на количество слКЦ и срКЦ на катализаторе. Схожее увеличение кислотности неорганических материалов при допировании бором сообщалось в литературе.

Таблица 2. Результаты ТПД-НН₃ катализаторов КК после отравления и пассивации Ni.

Образец	Количество кислотных центров, мкмоль НН ₃ /г			
	Слабые (80-170°C)	Средние (170-300°C)	Сильные (300-600°C)	Всего
cat	254	337	147	738
cat-TPO	157	175	56	388
cat-3Ni-TPO	152	171	49	372
cat-3Ni-TPO-1B	158	164	57	379
cat-3Ni-TPO-2B	162	185	64	411
cat-3Ni-TPO-3B	159	200	80	439
cat-3Ni-TPO-4B	160	187	110	457

Катализаторы после отравления и пассивации Ni исследованы рентгенофотоэлектронной спектроскопией (РФЭС) (рис. 2). Анализ состояния Ni на катализаторах крекинга РФЭС осложняется низкими концентрациями металла (до 10000 ppm) и частичным перекрыванием областей сигналов Ni 2p, La 3d и Fe 2s (рис. 2, А). В связи с этим, также исследованы образцы на основе смеси γ -Al₂O₃+SiO₂+USY (в массовом соотношении 1:1:1), после отравления 5000 ppm Ni (Ni-Al-Si-USY) и последующей пассивации никеля 5000 ppm В (Ni-B-Al-Si-USY) в условиях, аналогичных тем, в которых осуществлялись отравление и пассивация Ni на катализаторах КК. На РФЭ-спектре в области Ni2p_{3/2} (рис. 2, Г) образца Ni-Al-Si-USY присутствовали сигналы: 857.4 эВ, характерный для структур шпинели NiAl₂O₄ или силиката, 854.8 эВ, относящийся к Ni в форме NiO. После нанесения пассиватора на модельную смесь γ -Al₂O₃+SiO₂+USY интенсивность сигнала при энергии связи 854.8 эВ, соответствующего NiO, уменьшилась, тогда как интенсивность сигнала при 857.4 эВ, ассоциированного с образованием шпинельной или силикатной фаз, увеличилась. Это указывало на переход Ni из оксидной формы в трудновосстановляемые фазы после пассивации. В литературе сообщается об образовании боратов Ni²⁺ после пассивации Ni борсодержащими соединениями, которые могут проявляться на РФЭ-спектре в области Ni²⁺ (~854–856 эВ). В данном случае можно исключить их преобладание, поскольку энергия связи боратов Ni²⁺ обычно находится ближе к значению энергии связи NiO (~854.8 эВ) и не объясняет сдвиг сигнала в сторону более высоких энергий (~857.4 эВ) после нанесения пассиватора.

При анализе состояния Ni на катализаторе КК (рис. 2, В) получены результаты, аналогичные для модельных систем: пассивация Ni сопровождалась его переходом из оксидной формы (NiO) в стабильные шпинельные (Ni_xAl₂O_{3+x}) и силикатную фазы. При этом, согласно данным РФЭС, также не наблюдалось образование боратов Ni²⁺.

Анализ РФЭ-спектра в области В 1s не позволил однозначно идентифицировать состояние бора на поверхности образцов (рис. 2, Б). На спектре катализаторов, содержащих 3000 и 5000 ppm

В, сигналов B 1s не детектировалось. На B 1s спектре модельной смеси, содержащей 5000 ppm B, присутствовал максимум при 192.6 эВ, который можно отнести к боратам алюминия и никеля. Однако учитывая значительное преобладание концентрации алюминия в составе модельной смеси и анализ спектра области Ni 2p, можно предположить, что борсодержащий пассиватор преимущественно взаимодействует с оксидом алюминия. Анализ фазовых диаграмм системы Al-Si-B-O при типичных температурных условиях КК подтверждает возможность образования боратов алюминия, $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ и $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$.

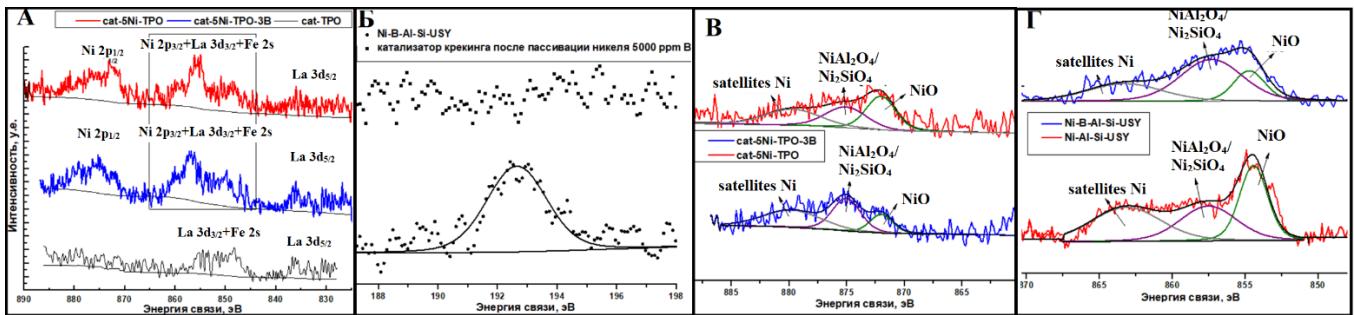


Рисунок 2. РФЭ-спектр области 880-830 эВ катализаторов крекинга (а), РФЭ-спектр в области B 1s модельной смеси Ni-B-Al-Si-USY (б), деконволюции спектров области Ni 2p_{1/2} для катализаторов после отравления и пассивации Ni (в) и Ni 2p_{3/2} для образцов на основе модельной смеси (г).

Таким образом, согласно данным РФЭС, нанесение пассиватора на отравленный Ni катализатор КК инициирует переход Ni из активной в условиях КК оксидной формы (NiO) в трудновосстанавливаемые шпинельные ($\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_{3+x}$) фазы, что дополнительно подтверждается результатами ТПВ-Н₂.

Катализаторы после отравления и пассивации Ni испытаны в крекинге гидроочищенного вакуумного газойля (ГОВГ). Увеличение содержания Ni на катализаторе оказывало значительное влияние на распределение продуктов КК: снижались выходы бензина, ППФ, ББФ, увеличивались выходы легкого катализитического газойля (ЛКГ), кокса, водорода, олефинов в крекинг-газе. При этом снижение активности катализатора в процессе КК ГОВГ при отравлении Ni до 2000 ppm происходило не так резко, как при отравлении катализатора Ni в количестве от 2000 до 5000 ppm (рис. 3). Это может быть объяснено присутствием внутренних пассивирующих добавок в катализаторе КК, снижающих активность никеля. Для определения оптимального соотношения пассиватор/никель на катализатор, содержащий 3000 ppm Ni, была нанесена добавка в количествах 1000, 2000, 3000 и 4000 ppm B (табл. 3). При нанесении пассиватора в количестве 2000 ppm B происходила частичная реактивация катализатора: увеличение выходов бензина, ППФ и ББФ на 3.1, 0.5 и 1.1 мас.% соответственно, уменьшение выходов водорода и кокса на 21 и 13 отн.% соответственно, уменьшение доли олефинов в крекинг-газе. При дальнейшем увеличении количества пассиватора на катализаторе происходила потеря его активности в крекинге ГОВГ. Снижение активности при избытке пассиватора на катализаторе может быть объяснено

увеличением концентрации срКЦ и сиКЦ, усиливающих коксообразование в процессе КК. Таким образом, при пассивации 3000 ppm Ni оптимальное соотношение B/Ni составило 2:3 г/г.

Таблица 3. Характеристики процесса КК ГОВГ в присутствии катализаторов после отравления и пассивации Ni.

Содержание В на катализаторе, ppm	0	1000	2000	3000	4000
Выходы продуктов КК, мас%:					
Бензин (нк-216°C)	46.3	48.1(+1.8)	49.4(+3.1)	47.1(+0.8)	44.5(-1.8)
ЛКГ (216-350°C)	17.3	17.1	16.6	17.3	18.3
Кокс	6.7	6.1(-9)	5.8(-13)	6.4(-4)	7.2(+7)
Водород	0.33	0.29(-12)	0.26(-21)	0.31(-6)	0.35(+7)
ППФ	5.7	5.8(+0.1)	6.2(+0.5)	5.9(+0.2)	5.8(+0.1)
ББФ	10.2	10.5(+0.3)	11.3(+1.1)	10.6(+0.4)	9.9(-0.3)
Олефины C ₃ -C ₄ /насыщенные C ₃ -C ₄	1.95	1.73	1.76	1.81	1.97

Примечание: В скобках указаны изменения выхода продукта КК относительно образца без бора (0 ppm В) в мас.%, для кокса и водорода в отн.%.

Найденное оптимальное соотношение B/Ni было использовано для пассивации 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 ppm Ni (рис. 3, а, б). При пассивации 1000 ppm Ni улучшение каталитических свойств не наблюдалось, поскольку Ni до 1000 ppm на катализаторе предположительно уже находится в пассивированном состоянии. При пассивации 3000-5000 ppm Ni выходы бензина и C₃-C₄ газов увеличивались на \approx 3-4 и \approx 1.5-2.5 мас.% соответственно, при этом снижались выходы кокса на \approx 1-2 мас.% и водорода на \approx 0.1-0.2 мас.%.

Для исследования стабильности эффекта пассивации Ni, выраженного в увеличении выходов бензина, газов C₃-C₄ и уменьшении выходов водорода и кокса, образцы cat-3Ni-TPO и cat-3Ni-TPO-2B были испытаны в 5 циклах крекинга с последующей регенерацией (рис. 3, в). Увеличение на \approx 2-3 мас% и 1-2 мас% выходов бензина и газов C₃-C₄ соответственно, уменьшение выходов водорода и кокса на \approx на 20 и 10 отн.% после пассивации 3000 ppm Ni сохранялись на протяжении 5 циклов крекинг-регенерации. На основании полученных результатов, можно заключить, что снижение отравляющей активности никеля за счет пассивации борсодержащими соединениями сохраняется, по меньшей мере, на протяжении 5 циклов крекинг-регенерации.

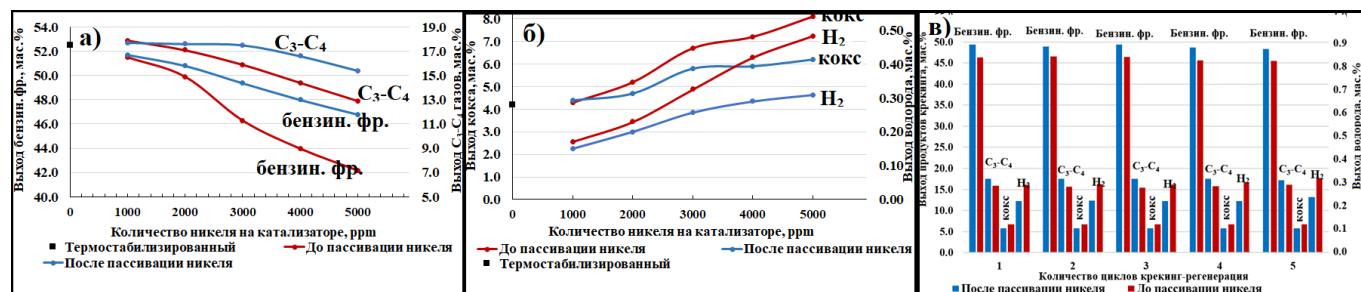


Рисунок 3. Зависимости выходов бензина, C₃-C₄ газов (а) и кокса, водорода (б) от количества Ni на катализаторе до и после пассивации; выходы продуктов КК (в) после 5 циклов крекинг-регенерация в присутствии катализаторов после отравления и пассивации 3000 ppm Ni.

Таким образом, пассивация никеля в количестве до 5000 ppm на катализаторе борсодержащими соединениями позволяет частично реактивировать катализатор крекинга. Борсодержащий пассиватор связывает никель в более трудновосстановимой форме, снижая дегидрирующую активность никеля.

Пассивация никеля в присутствии ванадия

В данном разделе исследуется пассивация Ni в присутствии V борсодержащими соединениями. В немногочисленных работах по пассивации Ni борсодержащими соединениями не рассматривается влияние взаимодействие Ni и V на пассивацию Ni, дезактивация катализаторов крекинга или его компонентов никелем проводится без присутствия V.

Микросферические цеолитсодержащие катализаторы после отравления металлами и их пассивации (FCC-cat – свежий катализатор, далее катализаторы: FCC-cat-TPO – после термопаровой обработки, 2Ni3V-FCC-cat – после отравления 2000 ppm Ni и 3000 ppm V; 4Ni6V-FCC-cat – после отравления 4000 ppm Ni и 6000 ppm V; 6V-FCC-cat – после отравления 6000 ppm V; 4Ni6V-5B-FCC-cat – после пассивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V; 6V-3B-FCC-cat – после пассивации 6000 ppm V; 4Ni6V-FCC-cat-cycle – после отравления 4000 ppm Ni и 6000 ppm V и 5 циклов крекинг-регенерация; 4Ni6V-5B-FCC-cat-cycle – после пассивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V и 5 циклов крекинг-регенерация) были исследованы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и РФА (рис. 4). При отравлении V относительная кристалличность и объем микропор катализаторов значительно уменьшались с увеличением содержания металла на образце. Так, при общем содержании металлов 1 мас.% потеря кристалличности составила 49%. Кроме того, образец, содержащий 6000 ppm V, характеризовался меньшими объемом микропор и относительной кристалличностью в сравнении с катализатором, отравленным 6000 ppm V и 4000 ppm Ni (табл. 4).

Таблица 4. Текстурные характеристики и относительные кристалличности катализаторов КК после отравлении и пассивации Ni, V.

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	V, см ³ /г	$V_{микро}$, см ³ /г	$S_{микро}$, м ² /г	Относительная кристалличность, %
FCC-cat	234	0.22	0.075	161	100
FCC-cat-TPO	214	0.27	0.062	132	90
2Ni3V-FCC-cat	158	0.25	0.041	88	78
4Ni6V-FCC-cat	129	0.26	0.034	72	52
6V-FCC-cat	131	0.29	0.031	66	46
4Ni6V-5B-FCC-cat	124	0.25	0.034	71	51
6V-3B-FCC-cat	135	0.26	0.032	67	45
4Ni6V-FCC-cat-cycle	108	0.25	0.028	59	37
4Ni6V-5B-FCC-cat-cycle	115	0.26	0.030	63	39

Пассивация металлов борсодержащими соединениями существенно не влияла на степень разрушения цеолитного компонента катализатора ванадием. Образцы, содержащие приблизительно

равное количество V, обладали сопоставимыми относительными кристалличностями и объемами микропор до и после пассивации. Для изучения влияния пассивации металлов на текстурные характеристики катализатора после крекинга ГОВГ, были дополнительно исследованы образцы 4Ni6V-5B-FCC-cat-cycle и 4Ni6V-FCC-cat-cycle после 5 циклов крекинг-регенерации. Вне зависимости от наличия пассиватора на катализаторе после 5 циклов крекинг-регенерации отмечалась потеря относительной кристалличности на 10-15% и объема микропор на 13-17 отн.%. Таким образом, борсодержащий пассиватор не снижает основное отравляющее действие ванадия, необратимую дезактивацию Y-цеолита типа FAU в катализаторе.

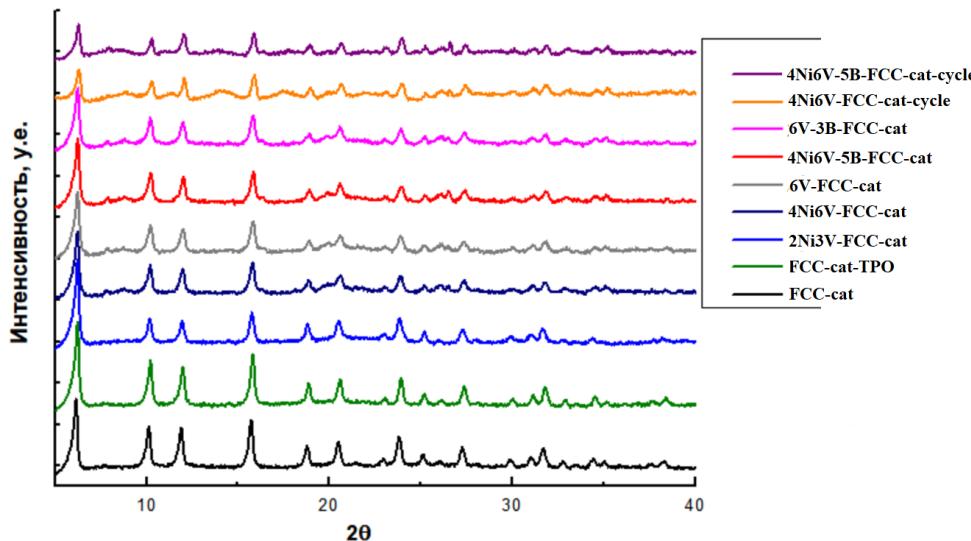


Рисунок 4. Дифрактограммы катализаторов КК после отравления и пассивации Ni, V.

Катализаторы после отравления и пассивации Ni, V исследованы методом ТПВ (рис. 6). Также для образцов было рассчитано количество поглощенного водорода (мкмоль): FCC-cat-TPO (71), 6V-FCC-cat (195), 6V-3B-FCC-cat (153), 4Ni-FCC-cat (151), 4Ni-2B-FCC-cat (146), 4Ni6V-FCC-cat (275), 4Ni6V-5B-FCC-cat (231). На ТВП-кривой образца, содержащего 6000 ppm V, можно выделить характерные сигнал при 589°C и плечо при 790°C (рис 5, а). Сигнал при 589°C относился к восстановлению $V_2O_5 \rightarrow V_6O_{13}$, плечо при 790°C к восстановлению $V_6O_{13} \rightarrow V_2O_4 \rightarrow V_2O_3$. После нанесения пассиватора на образец 6V-FCC-cat наблюдалось снижение количества поглощенного водорода на 42 мкмоль. Схожие результаты сообщались в литературных источниках: при допировании бором катализатора VO_x/Al_2O_3 , уменьшение поглощенные водорода происходило за счет образования более стабильной и трудновосстановляемой связи B – O – V в сравнении со связью V – O – V. Исходя из количества поглощенного водорода образца после пассивации 6000 ppm V можно заключить о связывании 30-40 масс. % V от исходного количества в неактивной в реакциях гидрирования-дегидрирования форме. При пассивации 4000 ppm Ni снижения (рис. 5, б) количества поглощенного водорода не происходило, наблюдалось уменьшение доли легковосстановимого никеля и сдвиг сигнала шпинельных структур $Ni_xAl_2O_{3+x}$ и силиката никеля. На ТПВ-кривой отравленного 4000 ppm Ni и 6000 ppm V образца детектировался уширенный пик в

температурной области 400-900°C, который, вероятно, представляет собой суперпозицию сигналов образцов 6V-FCC-cat и 4Ni-FCC-cat (рис. 5, в). После нанесения пассиватора в количестве 5000 ppm В на катализатор 4Ni6V-FCC-cat количество поглощенного водорода уменьшалось на 44 мкмоль. Аналогичное снижение в поглощении водорода было зафиксировано после пассивации образца 6V-FCC-cat.

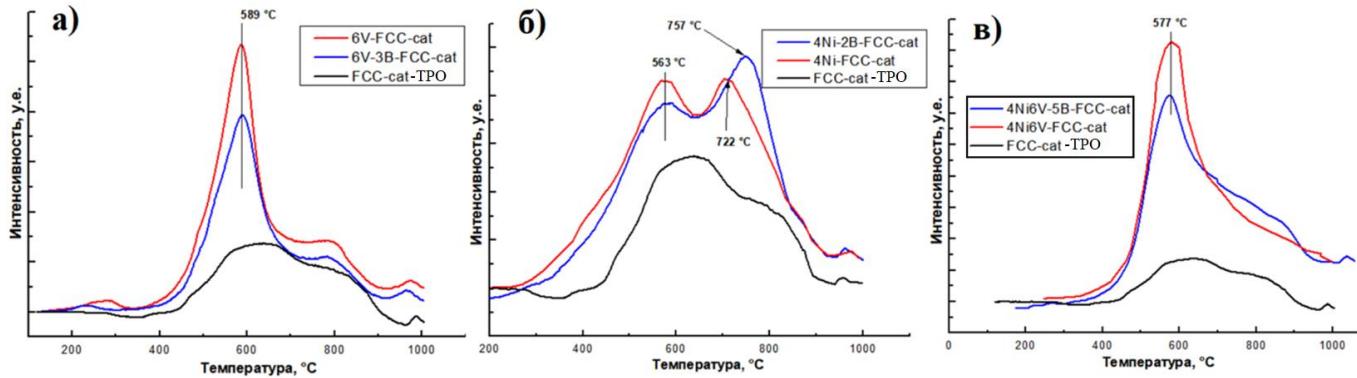


Рисунок 5. Кривые ТПВ катализаторов КК: (а) после отравления и пассивации 6000 ppm V, (б) после отравления и пассивации 4000 ppm Ni, (в) после отравления и пассивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V.

Катализаторы после отравлении и пассивации Ni, V исследованы ИК-спектроскопией (рис. 6). На общих ИК-спектрах (400-4000 cm^{-1}) катализаторов наблюдались характерные для алюмосиликатов сигналы: широкие полосы 1300-950 и 700-800 cm^{-1} , относящиеся антисимметричным и симметричным валентным колебаниям Si(Al)-O соответственно, сигнал 460-490 cm^{-1} – деформационные колебания (T-O в TO_4). Кроме того, на всех спектрах присутствовала полоса 550-570 cm^{-1} колебаний двойных шестичленных колец цеолитной структуры типа FAU (D6R). На ИК-спектре свежего катализатора присутствовали сигналы в области 3750-3650 cm^{-1} , что, по-видимому, соответствует валентным колебаниям (SiO)-Н глины (бентонитовой, каолиновой и др.). В процессе прокаливания такие группы дегидроксилируются, что приводит к снижению интенсивности данных сигналов катализаторов. После отравления катализаторов металлами наблюдалось уширение сигналов образцов, затухание колебаний D6R и увеличение интенсивности полосы 460-490 cm^{-1} . Снижение интенсивности колебаний D6R цеолита FAU при увеличении интенсивности и уширении сигналов колебаний строительной единицы цеолита свидетельствовало о возникновении дефектов в упорядоченном материале и разрушении Y-цеолита. После пассивации металлов борсодержащими соединениями на ИК-спектре катализатора дополнительных сигналов колебаний пассиватора не детектировалось по причине низкого содержания В и перекрывания полос компонентами катализатора.

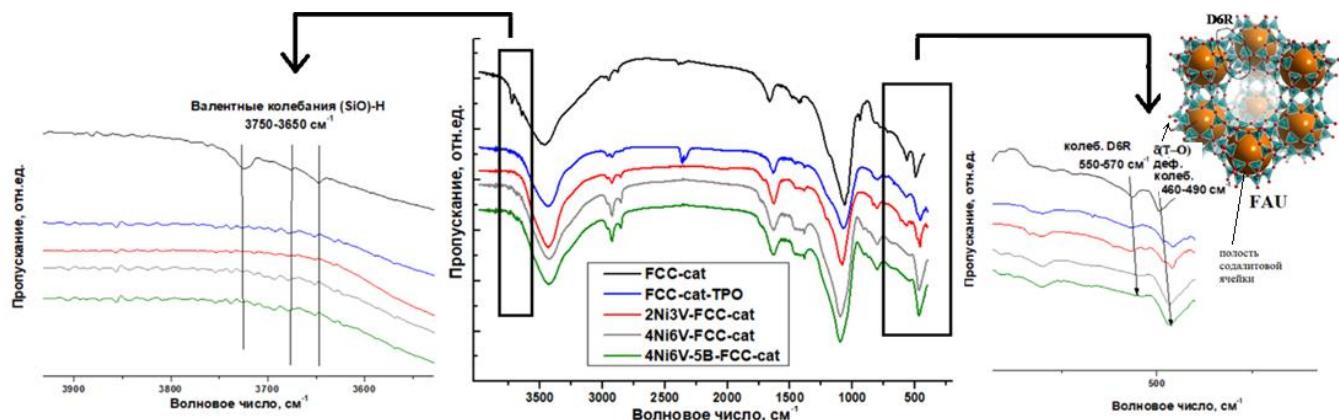


Рисунок 6. ИК-спектры катализаторов КК после отравлении металлами и их пассивации.

В работе для исследования состояния бора на катализаторе 4Ni6V-5B-FCC-cat в качестве фонового спектра был использован ИК-спектр аналогичного образца без пассиватора 4Ni6V-FCC-cat. На ИК-спектре образца 4Ni6V-5B-FCC-cat можно выделить характерные сигналы: широкие полосы 1500-1300 cm^{-1} , 1300-900 cm^{-1} и 900-700 cm^{-1} , относящиеся к асимметричным валентным колебаниям B-O в BO_3 -группе, валентным колебаниям B-O в BO_4 -группе и колебаниям мостиковой связи B-O-B в BO_3 - и BO_4 -группах соответственно. Интенсивность полос колебаний групп BO_3 , характерных B_2O_3 , значительно ниже групп BO_4 , что указывало на то, что бор на катализаторе КК преимущественно присутствовал в виде боратных групп BO_4 (рис. 7, а).

Катализатор 4Ni6V-5B-FCC-cat исследован ЯМР-спектроскопией твердого тела на ядрах ^{11}B (рис. 7, б). На спектре наблюдались сигналы 15 м.д. и 0 м.д., соответствующие BO_4 и BO_3 соответственно. Исходя из значений химических сдвигов, характерных для боратных структур и интегральных интенсивностей сигналов, отношение BO_4/BO_3 было оценено $\approx 70\%/30\%$, что согласовалось с результатами ИК-спектроскопией.

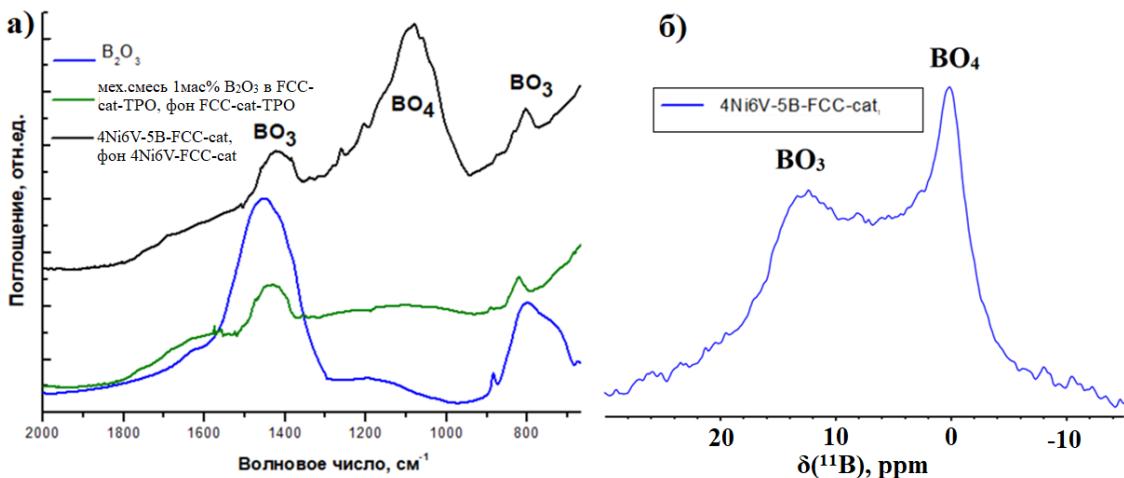


Рисунок 7. ИК-спектры (а) B_2O_3 , механической смеси катализатора после термопаровой обработки и B_2O_3 , катализатора после пассивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V и спектр ^{11}B ЯМР (б) катализатора 4Ni6V-5B-FCC-cat.

Традиционное сырье КК, ГОВГ, содержит, как правило, до 5000 ppm азота, при крекинге

газойля азот накапливается на катализаторе вместе с коксом. Часть азотсодержащих соединений в коксе сгорают в процессе регенерации катализатора с образованием оксидов азота (NOx). Необходимо отметить, что тяжелое остаточное сырье характеризуется высоким содержанием азота (может достигать 8000 ppm и выше), поэтому при вовлечении такого сырья в КК важно, чтобы применение ловушек/пассиваторов металлов не усиливало образование NOx в процессе регенерации катализатора, что наблюдалось для сурьмяных пассиваторов. Для оценки влияния пассивации металлов борсодержащими соединениями на образование NOx в процессе регенерации катализаторов были определены концентрации NOx в регенераторных газах (табл. 5).

Содержание азота в коксе зависит от количества основного азота в исходном сырье, азотсодержащие соединения с основными свойствами преимущественно сорбируются на кислотных центрах катализатора и превращаются в кокс в процессе КК. Поскольку концентрация основного азота в сырье постоянна, то для образца FCC-cat-TPO с меньшим содержанием кокса наблюдалось повышенное содержание азота. При отравлении катализатора металлами доля превращенного азота в NOx увеличивалась на 9%. После пассивации 2000 ppm Ni и 3000 ppm V борсодержащими соединениями концентрация NOx при отжиге меньшего количества кокса на катализаторе не изменялась, в то время как при регенерации катализаторов, содержащих сурьмяный пассиватор, доля превращенного азота в NOx увеличивалась в 1.5-2 раза. Таким образом, применение борсодержащего пассиватора в количестве до 5000 ppm не увеличивает концентрацию NOx в регенераторных газах при отжиге кокса в присутствии воздуха.

Таблица 5. Результаты исследования образования NOx в регенераторных газах.

Образец	Содержание кокса на катализаторе, мас.%	Содержание азота в коксе, мас.%	Концентрация NOx в регенераторном газе, ppm	Доля превращенного азота, $m(N_{\text{кокс}})/m(N_{\text{NOx}})$, %
FCC-cat-TPO	1.0	4.6	25	15
2Ni3V-FCC-cat	1.9	3.2	49	24
2Ni3V-3B-FCC-cat	1.6	3.5	43	23
2Ni3V-1.5Sb-FCC-cat	1.7	3.5	70	36
2Ni3V-3Sb-FCC-cat	1.7	3.4	113	57

Примечание: 2Ni3V-1.5Sb-FCC-cat – после пассивации 2000 ppm Ni и 3000 ppm V изопропоксидом сурьмы в количестве 1500 ppm в пересчете на сурьму, 2Ni3V-3Sb-FCC-cat – после пассивации 2000 ppm Ni и 3000 ppm V изопропоксидом сурьмы в количестве 3000 ppm в пересчете на сурьму.

Катализаторы после отравления и пассивации Ni, V испытаны в крекинге ГОВГ. Для оценки влияния пассивации V на характеристики КК пассиватор в количестве 2000-5000 ppm В был нанесен на катализатор, отравленный 6000 ppm V (табл. 6). Нанесение добавки на отравленный V катализатор в количестве до 3000 ppm В приводило к увеличению выходов бензина на 2.8 мас.%. Выход газов C₃-C₄ при крекинге ГОВГ в присутствии катализаторов, содержащих пассиватор в количестве до 4000 ppm В сохранялся на уровне 14.2-14.4 мас.%, однако доля олефинов C₃-

C_4 /насыщенные C_3 - C_4 в крекинг-газе снижалась. Выходы кокса и водорода снижались на 9 и 35 отн.% при пассивации 6000 ppm V 3000 ppm B. Нанесение пассиватора в количестве от 4000 ppm B и выше на катализатор преимущественно ухудшало характеристики КК в сравнении с пассивацией ванадия 3000 ppm B. Таким образом, при пассивации 6000 ppm V оптимальное соотношение B/V составило $\approx 1:2$ г/г. Учитывая изменения выходов продуктов КК при нанесении пассиватора в количестве 2000-4000 ppm B и относительные кристалличности образцов 6V-3B-FCC-cat и 6V-FCC-cat, можно заключить, что частичная реактивация катализатора при пассивации 6000 ppm V происходит за счет снижения дегидрирующей активности ванадия, что также подтверждается результатами исследования образцов 6V-3B-FCC-cat и 6V-FCC-cat методом ТПВ H_2 .

Таблица 6. Характеристики процесса КК ГОВГ в присутствии катализаторов после отравления и пассивации V.

Содержание В на катализаторе, ppm	0	2000	3000	4000	5000
Выходы продуктов КК, мас. %:					
Бензин (нк-216°C)	44.9	46.1(+1.2)	47.7(+2.8)	46.8(+1.9)	44.5(-0.4)
ЛКГ (216-350°C)	18.6	18.3	18.3	18.6	19.1
Кокс	8.1	7.7(-5)	7.4(-9)	8.2(+1)	9.5(+17)
Водород	0.34	0.30(-12)	0.22(-35)	0.26(-24)	0.30(-12)
Газы C_3 - C_4	14.2	14.2(0)	14.4(+0.2)	14.2(0)	14.0(-0.2)
Олефины C_3 - C_4 /насыщенные C_3 - C_4	1.74	1.71	1.62	1.66	1.75

Примечание: В скобках указаны изменения выхода продукта КК относительно образца без бора (0 ppm B) в мас.%, для кокса, водорода в отн.%.

Исходя из определенных для наибольшей степени реактивации катализаторов соотношений Ni/B и V/B пассиватор нанесен на катализаторы, отравленные Ni и V, 4Ni6V-FCC-cat и 2Ni3V-FCC-cat. Пассивация Ni и V на катализаторах КК способствовала восстановлению каталитических свойств: для образцов 4Ni6V-FCC-cat и 2Ni3V-FCC-cat отмечались прирост выходов бензина на 5.1 и 1.9 мас.%, газов C_3 - C_4 на 1.1 и 0.5 мас.%, снижение выходов кокса на 1.9 и 0.8 мас.%, водорода на 0.36 и 0.13 мас.% соответственно (рис. 8). Эффект пассивации, выраженный в увеличении выходов бензина, газов C_3 - C_4 и уменьшении выходов водорода и кокса, для образца 4Ni6V-FCC-cat значительно выше, чем у образца 6V-FCC-cat, содержащего приблизительно равное количество V без Ni, что косвенно подтверждает совместную пассивацию Ni и V борсодержащей добавкой на катализаторе.

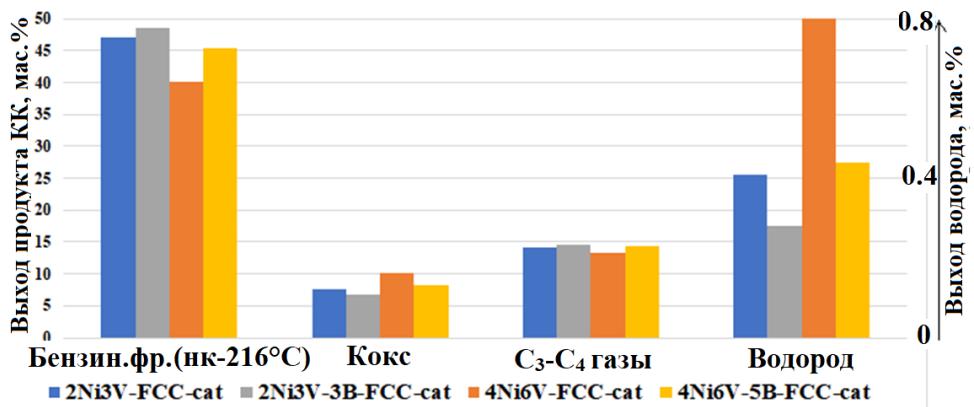


Рисунок 8. Характеристики процесса КК ГОВГ в присутствии катализаторов после отравления и пассивации Ni, V.

Для исследования стабильности эффекта пассивации металлов образцы 4Ni6V-FCC-cat и 4Ni6V-5B-FCC-cat испытаны в 5 циклах крекинг-регенерации (рис. 9). Вне зависимости от наличия пассиватора на катализаторе с увеличением количества циклов наблюдалось уменьшение выходов бензина и газов C₃-C₄, увеличение выходов кокса и водорода, что свидетельствовало о постепенной дезактивации катализатора. Такое ухудшение каталитических свойств образцов объясняется разрушением цеолитного компонента ванадием в процессе циклов крекинг-регенерации, что согласуется с данными низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и РФА. Несмотря на постепенное отравление обоих катализаторов ванадием образец 4Ni6V-5B-FCC-cat обладал большей активностью на протяжение 5 циклов крекинг-регенерации, что может свидетельствовать о стабильном связывании Ni в пассивированном состоянии.

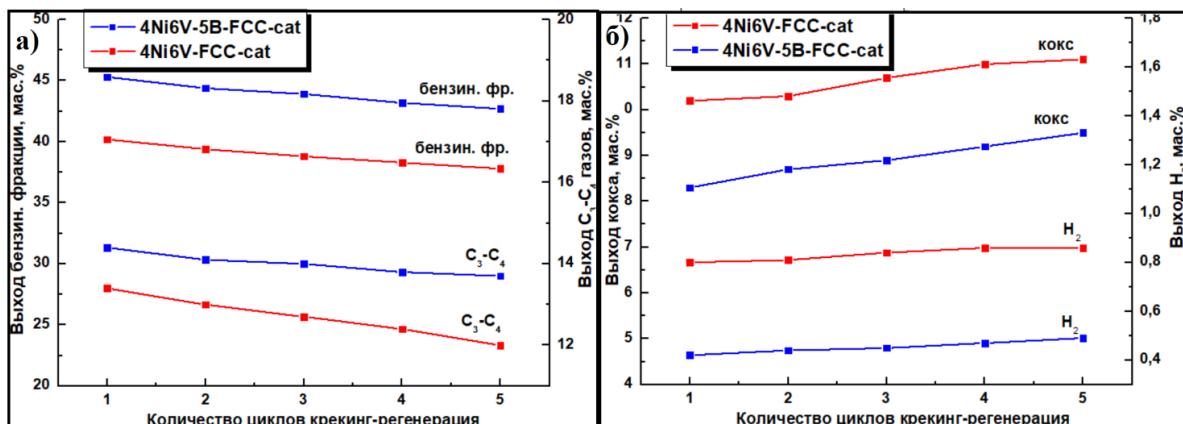


Рисунок 9. Выходы продуктов КК ГОВГ в присутствии катализаторов после отравления и пассивации Ni, V.

В данной работе преимущественно рассматривалась пассивация Ni и V в количествах > 5000 ppm, такое содержание металлов достигается на равновесных катализаторах при переработке тяжелого мазутсодержащего сырья. Эффект пассивации такого количества металлов более показателен при исследовании реактивации катализаторов борсодержащей добавкой. Однако суммарное содержание Ni и V на равновесных катализаторах крекинга, применяемых на установках

КК нефтеперерабатывающих предприятиях РФ существенно ниже ввиду малой доли тяжелых нефтяных остатков в сырье КК. В связи с этим равновесный катализатор, содержащий ≈ 900 ppm Ni и 1100 ppm V, до и после пассивации был испытан в крекинге ГОВГ. При пассивации такого количества металлов небольшой эффект пассивации статистически детектировался только на выходах бензина и кокса (рис. 10). При нанесении пассиватора в количестве 1200 ppm В наблюдалось увеличение выхода бензина на 0.7-1.0 мас.%, снижение выхода кокса на 0.15-0.25 мас.%. Такое незначительное улучшение характеристик КК после пассивации металлов на равновесном катализаторе в лабораторных условиях, является существенным в промышленных масштабах.

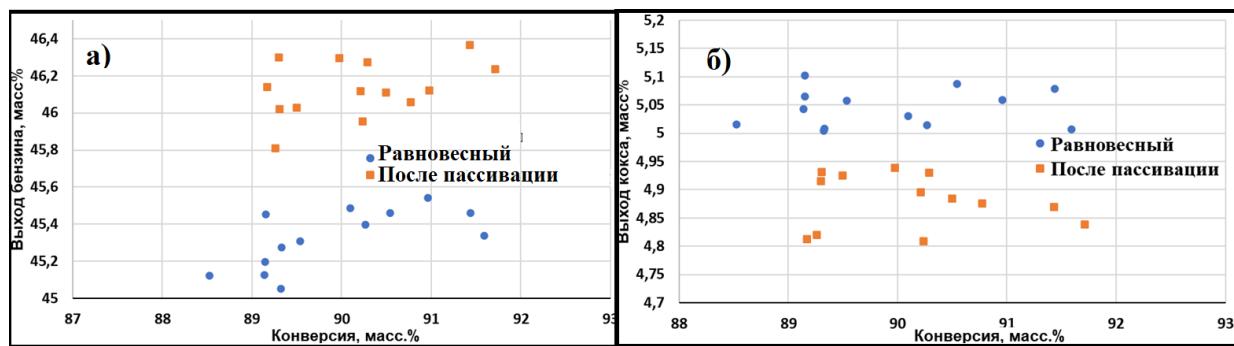


Рисунок 10. Статистика по выходам бензина (а) и кокса (б) для равновесного катализатора до и после пассивации.

Испытание катализаторов крекинга после пассивации никеля на пилотной установке

Равновесный катализатор после отравлении и пассивации Ni испытан в крекинге ГОВГ на пилотной установке КК с лифт-реактором и циркуляцией катализатора производительностью по сырью 0.5 кг/ч. На первом этапе пассиватор был предварительно нанесен на катализатор, содержащий 3470 ppm Ni, в количестве 2300 ppm В ($B/Ni = 2:3$ г/г) пропиткой по влагоемкости с последующим прокаливанием при 620°C . Отравленный образец, содержащий 3470 ppm Ni, до (3Ni-eq) и после пассивации 2300 ppm В (3Ni-2.3B-eq) испытан в крекинге ГОВГ на пилотной (рис. 11, а) и МАТ установках (рис. 11, б). Распределение продуктов КК в зависимости от способа проведения эксперимента существенно отличалось до и после пассивации Ni. После нанесения пассиватора происходила реактивация отравленного Ni катализатора: увеличение выхода бензиновой фракции с 41.1 до 54.8 мас.%, уменьшение выхода ЛКГ с 26.1 до 13.4 мас.%, снижение выходов кокса и водорода на 2.0 и 0.21 мас.% на пилотной установке, увеличение выхода бензиновой фракции с 40.8 до 43.8 мас.%, уменьшение выхода ЛКГ 22.9 до 20.6 мас.%, снижение выходов кокса и водорода на 1.1 и 0.11 мас.% на МАТ-установке соответственно. Выход ППФ после пассивации Ni увеличивался на 0.5 мас.% в условиях эксперимента на пилотной установки, в то время как в результате МАТ-испытаний после пассивации Ni наблюдалось снижение выхода ППФ на 0.4 мас.%. Несмотря на значительное увеличение выхода бензиновой фракции после пассивации

Ni в условиях пилотных испытаний, аналогичное снижение наблюдалось для ЛКГ, что указывает на перераспределение продуктов КК в сторону бензиновой фракции. Никель, обладая выраженной дегидрирующей активностью, способствует утяжелению продуктов КК, нанесение пассиватора подавляет отравляющую активность металла, тем самым восстанавливая селективность катализатора по отношению к целевым легким фракциям.

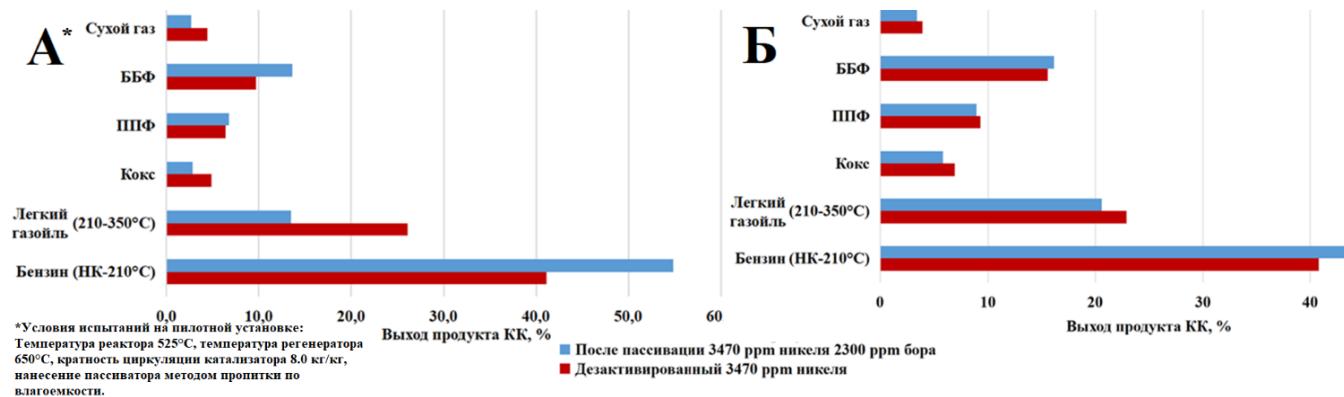


Рисунок 11. Характеристики процесса КК ГОВГ на пилотной установке (а) и МАТ-установке (б) в присутствии катализаторов после отравления и пассивации 3470 ppm Ni.

На втором этапе работы оценена эффективность пассивации Ni при нанесении борсодержащего пассиватора на отравленный катализатор в процессе КК углеводородного сырья. Пассиватор предварительно растворялся в ГОВГ в концентрации 1.1 г в пересчете на бор на 1 л сырья. Важным показателем, требующим тщательного контроля при проведении пилотных испытаний с совместной подачей пассиватора и сырья, и непосредственно влияющим на эффективность пассивации Ni, являлась степень осаждения пассиватора на катализаторе. Как было показано выше, избыток пассиватора на катализаторе может снижать его активность. Для определение данного показателя осуществлялся периодический отбор катализатора из установки КК с измерением количества поданного сырья.

Степень осаждения пассиватора на катализаторе определялась как массовое отношение общего содержания бора на катализаторе к количеству бора, поданного в установку совместно с сырьем. Пренебрегая потерями катализатора в процессе работы установки, была рассчитана средняя степень осаждения пассиватора на катализаторе в процессе КК углеводородного сырья – 76%. Также отмечалась линейная зависимость (рис. 12) содержания бора на катализаторе от

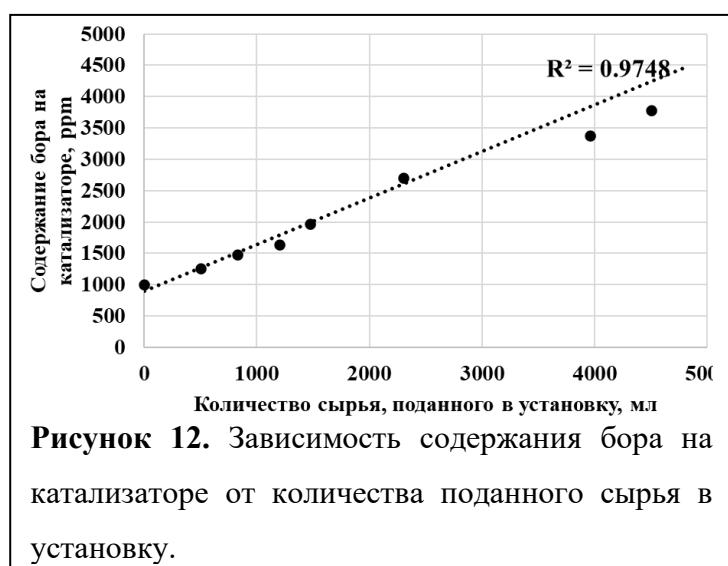


Рисунок 12. Зависимость содержания бора на катализаторе от количества поданного сырья в установку.

количества поданного сырья в установку, незначительное отклонение от линейной зависимости после подачи в установку 4 л газойля может быть объяснено тем, что часть пассиватора в условиях КК не связывается с катализатором и в процессе работы выносится из пилотной установки и теряется в ее узлах.

Результаты крекинга ГОВГ в присутствии катализатора, содержащего 3470 ppm Ni, после нанесения добавки из сырья в количествах 1020, 1640 (3Ni-1.6B-eq), 1970 (3Ni-2B-eq) и 3780 (3Ni-4B-eq) ppm в пересчете на бор показаны в таблице 7. По мере накопления бора на катализаторе с 1020 до 3780 ppm происходило увеличение выходов катализата с 64.5 до 67.1 мас.%; при этом выход бензиновой фракции увеличивался при накоплении пассиватора до уровня 1970 ppm, на 2.6 мас.%. Дальнейшее нанесение добавки на катализатор до 3780 ppm приводило к снижению выхода бензина с 50.0 до 48.1 мас.%. Схожая зависимость наблюдалась для выходов C₃–C₄ газов: при осаждении пассиватора в количестве до 1970 ppm на катализаторе выход ББФ увеличивался на 0.4 мас.% при сохранении выхода ППФ (8.2 мас.%), при накоплении бора до 3780 ppm выходы ППФ и ББФ снижались на 0.7 и 1.0 мас.% соответственно. Выходы водорода и кокса при пассивации Ni борсодержащими соединениями в количестве до 1970 ppm уменьшались на 10 отн.% и 6 отн.% соответственно.

Таблица 7. Характеристики процесса КК ГОВГ на пилотной установке в присутствии катализатора после пассивации 3470 ppm Ni борсодержащими соединениями.

Содержание В на катализаторе, ppm	1020	1640	1970	3780
Водород, мас.%	0.70	0.64 (-9)	0.63 (-10)	0.66(-6)
ППФ, мас.%	8.1	8.1(0)	8.2(+0.1)	7.4(-0.7)
ББФ, мас.%	11.2	11.3(+0.1)	11.6(+0.4)	10.2(-1.0)
Жидкий продукт, мас.%	64.5	67.0	67.0	67.1
Бензин(нк-216°C), мас.%	47.4	48.6(+1.2)	50.0(+2.6)	48.1(+0.7)
Легкий газойль (216-350°C), мас.%	13.0	13.9(+0.9)	12.3(-0.7)	14.1(+1.1)
Кокс, мас.%	7.1	7.0(-1)	6.7(-6)	7.4(+4)

Условия испытаний: Температура реактора 525°C, температура регенератора 650°C, кратность циркуляции катализатора 9.5 кг/кг, нанесение пассиватора из сырья в процессе КК.

Примечание: В скобках указаны изменения выхода продукта КК относительно образца с содержанием бора 1020 ppm в мас.%, для кокса и водорода в отн.%.

Снижение активности катализатора при избытке пассиватора также отмечалось в МАТ-испытаниях, причиной являлось увеличение концентрации средних и сильных КЦ, усиливающих коксообразование в процессе КК. Также стоит подчеркнуть, что максимальная реактивация катализатора в пилотных испытаниях происходила при накоплении В до уровня 1970 ppm, т.е. в соотношении B/Ni ≈ 2.0:3.5 г/г, что сопоставимо с оптимальным соотношением B/Ni ≈ 2.0:3.0 г/г, определенным в МАТ-испытаниях, при пассивации 3000 ppm Ni.

При нанесении добавки из сырья эффект пассивации, выраженный в увеличении выходов

бензина, газов C₃–C₄ и снижении выходов водорода и кокса, ниже в сравнении с нанесением пассиватора непосредственно на катализатор. Менее выраженный эффект пассивации Ni может объясняться неравномерностью распределения пассиватора при нанесении добавки из сырья в процессе КК. Кроме того, до достижения содержания пассиватора, обеспечивающего видимый прирост в выходах продуктов КК, катализатор подвергается многократным циклам крекинг–регенерации, в результате которых может происходить постепенное снижение его активности.

Бензиновые фракции, полученные в результате крекинга ГОВГ в присутствии катализатора после накопления пассиватора до уровня 1020, 1640, 1970 и 3780 ppm B, исследованы методами газовой хроматографии. По мере накопления пассиватора на катализаторе в бензиновой фракции наблюдалось увеличение концентрации нафтенов при снижении содержания ароматических углеводородов (рис. 13, А). Данное изменение в групповом составе бензина КК может быть обусловлено подавлением реакций дегидрирования циклических углеводородов до ароматических соединений. Пассивация Ni маслорастворимой добавкой приводила к снижению образования конденсированных ароматических соединений в бензиновой фракции, что свидетельствовало об уменьшении интенсивности процессов коксообразования в ходе КК. Нанесение пассиватора на катализатор, содержащий Ni, в условиях КК приводило к снижению образования диенов на 23 отн.% в бензиновой фракции, что способствует повышению стабильности получаемого бензина КК (рис. 13, Б). Накопление пассиватора на отравленном Ni катализаторе до уровня 1970 ppm B в условиях КК способствовало снижению концентрации бензола в бензиновой фракции на 8 отн.%. Осаждение пассиватора на катализаторе в количестве 1970 ppm B в процессе КК привело к снижению содержания олефинов на 13 отн.% в бензиновой фракции, что, вероятно, связано с подавлением дегидрирующей активности Ni при нанесении борсодержащей добавки. Также присутствие пассиватора на катализаторе способствовало увеличению содержания насыщенных углеводородов изостроения в бензине КК. Так, в бензиновой фракции наблюдался прирост изопарафинов на 11 отн.% при накопление пассиватора на катализаторе до уровня 3780 ppm.

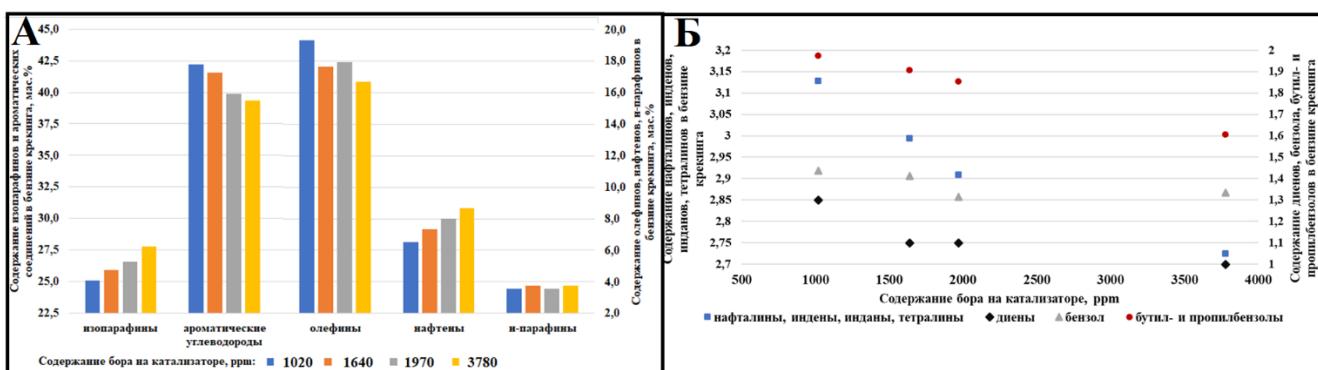


Рисунок 13. Групповой состав бензиновых фракций (А) и содержание нафталинов, инденов, инданов, тетралинов, диенов, бензола, бутил- и пропилбензолов в бензиновых фракциях, полученных в результате крекинга ГОВГ (Б) в присутствии катализатора после пассивации Ni.

Катализаторы после отравления и пассивации Ni в условиях КК исследованы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и ТПД- NH_3 . Характеристики равновесного катализатора после отравления Ni и нанесения пассиватора из сырья в процессе КК в количествах 1640, 1970 и 3780 ppm В изменились незначительно (табл. 8). Профили ТПД- NH_3 катализаторов вне зависимости от наличия пассиватора приблизительно совпадали (рис. 14, А). Таким образом, осаждение борсодержащего пассиватора из углеводородного сырья в процессе КК до уровня 3780 ppm В не оказывает существенного влияния на физико-химические свойства катализатора, такие как удельная поверхность, объем пор, микропористая структура и количество кислотных центров.

Таблица 8. Результаты низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и ТПД- NH_3 промышленных катализаторов КК после отравлении и пассивации Ni.

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{микро}}, \text{м}^2/\text{г}$	Количество кислотных центров, мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}$
eq	142	0.20	0.037	79	155
3Ni-eq	146	0.20	0.036	77	161
3Ni-1.6B-eq	152	0.21	0.036	78	149
3Ni-2B-eq	148	0.20	0.035	77	164
3Ni-4B-eq	156	0.24	0.035	75	153

Образец 3Ni-eq до и после пассивации Ni в условиях подачи добавки совместно с сырьем исследован методом ТПВ. По мере накопления пассиватора на катализаторе происходило снижение интенсивности сигналов (плечо при 350-450°C и пик при 568°C) легковосстановимых фаз никеля (рис. 14, Б). Кроме того, нанесение маслорасторимой борсодержащей добавки в процессе крекинга способствовало образованию фаз никеля, восстанавливаемых при температурах 700–850°C, что значительно превышает температурные условия КК.

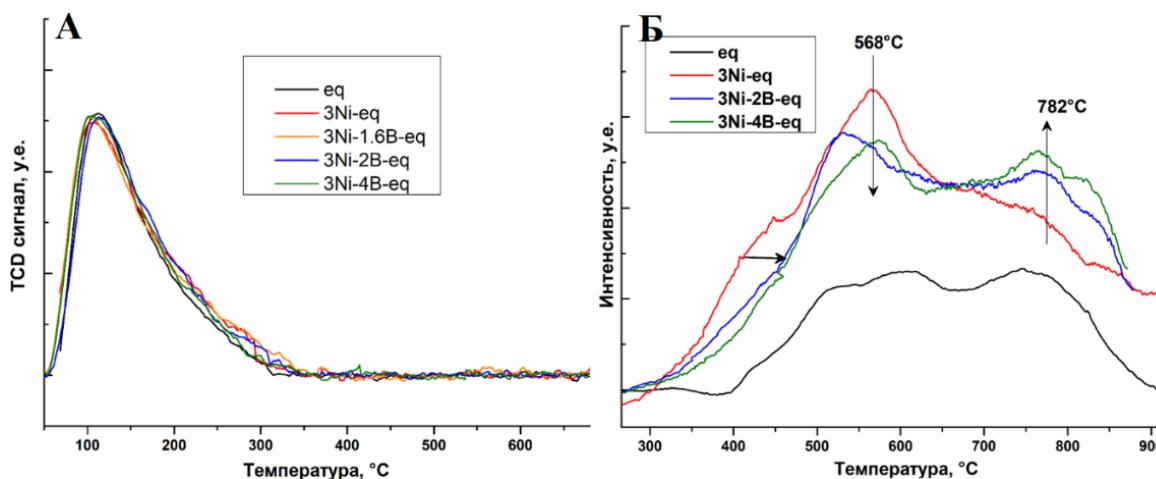


Рисунок 14. Профили ТПД- NH_3 (А) и кривые ТПВ (Б) катализаторов КК.

Таким образом, проведенные исследования демонстрируют возможность частичной реактивации промышленного катализатора крекинга, отравленного никелем, при использовании маслорасторимого борсодержащего пассиватора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, процесс пассивации тяжелых металлов полученными борсодержащими соединениями позволяет повысить эффективность КК углеводородного сырья по выходам бензиновой фракции, газов C₃-C₄, кокса и водорода. При сопоставимой активности с сурьмяными пассиваторами в дезактивации Ni применение борсодержащих соединений характеризовалось более низким образованием NO_x в процессе регенерации катализатора по сравнению с пассиваторами на основе соединений сурьмы. Результаты, полученные на лабораторной установке проточного типа, подтверждены на пилотной установке КК.

1. Использование маслорастворимого борсодержащего пассиватора в процессе крекинга углеводородного сырья в присутствии отравленного 3470 ppm Ni катализатора на пилотной установке увеличивает выходы бензиновой фракции на 2.6 мас.% и снижает выходы кокса и водорода на 6 и 10 отн.%.
2. Пассивация никеля в количестве до 5000 ppm на катализаторе крекинга борсодержащими соединениями в значительной степени реактивирует катализатор крекинга. Борсодержащий пассиватор связывает никель в более трудновосстановимой форме, снижая дегидрирующую активность никеля.
3. Применение полученного борсодержащего пассиватора характеризуется пониженным образованием оксидов азота в газах, образующихся в процессе регенерации катализатора, по сравнению с использованием пассиваторов на основе соединений сурьмы.
4. Пассивация борсодержащими соединениями снижает дегидрирующую активность ванадия на катализаторе, что подтверждается улучшением характеристик процесса крекинга углеводородного сырья: уменьшение выходов водорода и кокса на 35 и 9 отн.% соответственно, увеличение выхода бензиновой фракции на 2.8 мас.% после пассивации 6000 ppm ванадия.
5. Никель при нанесении борсодержащих соединений на катализатор, дезактивированный никелем и ванадием, стабилизируется в пассивированном состоянии в многократных циклах крекинг-регенерация.
6. В бензиновой фракции при пассивации 3470 ppm никеля увеличивается содержание парафинов изостроения и нафтенов на 23 и 10 отн.%, снижается содержание ароматических углеводородов и олефинов на 6 и 13 отн.% соответственно.

Список работ, опубликованных по теме диссертации
Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, Web of Science, RSCI,
рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ
по специальности 1.4.12. Нефтехимия

1. **Шакиров И.И.**, Кардашев С.В., Лысенко С.В., Боронеев М.П., Максимов А.Л., Карабанов Э.А. Пассивация никеля на катализаторах крекинга // Журнал прикладной химии. – 2023. – Т. 96, № 6. – С. 632-640. – EDN SZIHVB. Импакт-фактор **0,735** (РИНЦ), 1.04 п.л., доля вклада автора 70%.
(Переводная версия: **Shakirov I.I.**, Kardashev S.V., Lysenko S.V., Boronoev M.P., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Nickel Passivation on Cracking Catalysts // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2023. –Vol. 64, № 6. – P. 702-709. DOI 10.1134/s1070427223060101. – EDN GEGSZQ. Импакт-фактор **0,6** (JIF), 0.92 п.л., доля вклада автора 70%).
2. **Шакиров И.И.**, Лысенко С.В., Кардашев С.В., Синикова Н.А., Егазарьянц С.В., Максимов А.Л., Карабанов Э.А. Пассивация никеля в присутствии ванадия на катализаторах крекинга // Нефтехимия. – 2024. – Т. 64, № 3. – С. 204-218. – EDN LHJZWN. Импакт-фактор **0,792** (РИНЦ), 1.73 п.л., доля вклада автора 80%.
3. **Шакиров И.И.**, Атласов В.Р., Кардашев С.В., Лысенко С.В., Дементьев К.И., Борисов Р.С., Синикова Н.А., Егазарьянц С.В., Максимов А.Л., Карабанов Э.А. Пассивация никеля борсодержащими соединениями в процессе крекинга углеводородного сырья // Нефтехимия. – 2025. – Т. 65, № 3. – С. 193-204. – EDN LCZXHG. Импакт-фактор **0,792** (РИНЦ), 1.39 п.л., доля вклада автора 70%.
4. **Шакиров И.И.**, Кардашев С.В., Лысенко С.В., Карабанов Э.А. Способ пассивации тяжелых металлов на катализаторах крекинга борсодержащими соединениями // Патент № 2794336 С1 Российской Федерации. – Номер заявки 2022109789. – Дата регистрации 12.04.2022. – Дата публикации 17.04.2023, Бюл. № 11. – EDN BNQPOZ. 1.27 п.л., доля вклада автора 70%.