

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Шакиров Искандер Ильгизович

Дезактивация тяжелых металлов на катализаторах крекинга

1.4.12. Нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор

Лысенко Сергей Васильевич

кандидат химических наук

Кардашев Сергей Викторович

Москва – 2026

Оглавление

1. Введение.....	3
2. Обзор литературы	11
2.1. Методы оценки активности катализаторов крекинга.....	11
2.2. Лабораторные методы деактивации катализаторов крекинга металлами.....	15
2.3. Отравление катализаторов крекинга тяжелыми металлами	22
2.4. Дезактивация тяжелых металлов на катализаторах крекинга	36
3. Экспериментальная часть.....	56
3.1. Реактивы, углеводородное сырье и катализаторы, использованные в работе.....	56
3.2. Физико-химические методы исследования катализаторов.....	59
3.3. Дезактивация катализаторов крекинга и пассивация никеля и ванадия	62
3.4. Проведение каталитических экспериментов.....	64
3.5. Анализ продуктов каталитического крекинга.....	66
3.6. Воспроизводимость методов анализа и работы МАТ-установки каталитического крекинга	68
4. Обсуждение результатов	69
4.1. Исследование пассивации никеля на катализаторах крекинга.....	70
4.2. Пассивация никеля в присутствии ванадия.....	83
4.3. Испытание катализаторов крекинга после пассивации никеля на пилотной установке.....	104
5. Заключение	117
6. Список сокращений	119
7. Список литературы	120

1. Введение

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 каталитический крекинг (КК). Вовлечение остаточного тяжелого сырья в КК требует решения ряда научно-технических задач, в частности, при переходе к мазутам, тяжелым газойлям 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 демееталлизации углеводородного сырья КК. Существующие промышленные технологии облагораживания тяжелого углеводородного сырья не обеспечивают достаточного уровня демееталлизации 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 Nuvahl процессы от Axens обеспечивают степень демееталлизации 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 классифицируются как высокоопасные веществам (2-й класс) в соответствии с ГОСТ 12.1.007 и характеризуются 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 после термопаровой стабилизации, отравлении металлами и пассивации никеля и ванадия изучали методами сканирующей электронной микроскопии, термопрограммируемой десорбции аммиака, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, температурно-программируемого восстановления водородом, атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, рентгенофотоэлектронной спектроскопии. 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

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.

Публикации

По результатам диссертации опубликовано 4 работы, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе ядра Российского индекса научного цитирования "eLibrary Science Index", международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.12. Нефтехимия, а также 1 патент РФ на изобретение.

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 работе¹ 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 исследовании² 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 образцов. В работе³ 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 патенте⁴ 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.

1. **Шакиров И.И.**, Кардашев С.В., Лысенко С.В., Бороноев М.П., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Пассивация никеля на катализаторах крекинга // Журнал прикладной химии. – 2023. – Т. 96, № 6. – С. 632-640. DOI 10.31857/S0044461823060105. – 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. – С. 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., Егазьянц С.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Пассивация никеля в присутствии ванадия на катализаторах крекинга // Нефтехимия. – 2024. – Т. 64, № 3. – С. 204-218. DOI 10.31857/S0028242124030027. – 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., Егазьянц С.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Пассивация никеля борсодержащими соединениями в процессе крекинга углеводородного сырья // Нефтехимия. – 2025. – Т. 65, № 3. – С. 193-204. DOI 10.31857/S0028242125030039. – 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., Караханов Э.А. Способ пассивации тяжелых металлов на катализаторах крекинга борсодержащими соединениями // Патент № 2794336 С1 Российская Федерация. – 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%.

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.

Объем и структура диссертации

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

2. Обзор литературы¹

2.1. Методы оценки активности катализаторов крекинга

Несмотря на то, что КК – один из самых широко применяемых и хорошо изученных процессов в нефтепереработке, процесс КК постоянно совершенствуется: модернизируются установки КК, разрабатываются новые катализаторы крекинга, в процесс КК вовлекаются в качестве сырья все более тяжелые нефтяные остатки (мазуты, углубленные вакуумные газойли). Кроме того, непрерывно ведутся работы по снижению негативного воздействия установок КК на окружающую среду: разработка добавок к катализаторам, снижающих образование оксидов азота и серы в регенераторе, усовершенствование технологий очистки газовых выбросов, снижение водопотребления, внедрение новых энергосберегающих методов для повышения энергоэффективности КК и т.д. Таким образом, оборудование, режимы работы КК и коммерческие катализаторы крекинга постоянно улучшаются, что создает необходимость в соответствующем лабораторном инструменте, позволяющем как можно точнее оценить и предсказать течение процесса КК при малейшем нововведении в установку. Исследования на лабораторных установках помогают детально изучать механизмы каталитического крекинга и влияние различных параметров на ход реакции, лучше понимать физико-химические процессы, происходящие в реакторе, оптимизировать условия для достижения желаемых результатов при минимальных затратах [1].

¹При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующих публикаций автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1. **Шакиров И.И.**, Кардашев С.В., Лысенко С.В., Бороноев М.П., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Пассивация никеля на катализаторах крекинга // Журнал прикладной химии. – 2023. – Т. 96, № 6. – С. 632-640. DOI 10.31857/S0044461823060105. – 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. – С. 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., Егазьянц С.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Пассивация никеля в присутствии ванадия на катализаторах крекинга // Нефтехимия. – 2024. – Т. 64, № 3. – С. 204-218. DOI 10.31857/S0028242124030027. – 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., Егазьянц С.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Пассивация никеля борсодержащими соединениями в процессе крекинга углеводородного сырья // Нефтехимия. – 2025. – Т. 65, № 3. – С. 193-204. DOI 10.31857/S0028242125030039. – EDN LCZXHG. Импакт-фактор **0,792** (РИНЦ), 1.39 п.л., доля вклада автора 70%.

Наиболее простым и быстрым способом оценки активности катализаторов крекинга являются МАТ-испытания (Microactivity test) [2, 3]. Каталитические эксперименты проводятся на установках с стационарным слоем катализатора (рис. 1, а) в следующих условиях: температура реактора 516°C, загрузка катализатора 4 г, рекомендуемое соотношение катализатор/сырье 2-6 г/г. Несмотря на свою простоту конструкции было показано, что основные закономерности, происходящие на пилотных и промышленных установках, при варьировании соотношений катализатор/сырье, дезактивации катализаторов крекинга металлами, при изменении характеристик углеводородного сырья в процессе МАТ-испытаний сохраняются [4, 5]. Далее стандартизированная МАТ-установка получила множество модификаций, описанных в литературе [6]. Значительное улучшение конфигурации МАТ-установки (SCT-MAT) было сделано компанией Grace Davison [7]. Прежде всего, было уменьшено время контакта сырья с катализатором с 75 секунд до 2-12 секунд, что намного ближе к промышленным условиям крекинга. Катализатор смешивался с кварцевыми частицами определенного фракционного состава и помещался в кольцевом слое, образованным кварцевым стержнем, в реакторе (рис.1, б). Авторами было отмечено образование каналов и полостей в фиксированном слое катализатора без кварцевого разбавителя ввиду газообразования в процессе крекинга углеводородного сырья. Загрузка катализатора совместно с инертным носителем в кольцевом слое в реакторе позволяла решить данную проблему. Скорость подачи сырья в SCT-MAT-испытаниях постоянна, варьирования соотношения катализатор/сырье происходит изменением массы катализатора, однако общий объем кольцевого слоя поддерживается на уровне 10 мл для обеспечения постоянной скорости испарения сырья, поэтому при изменении загрузки катализатора в реактор добавляют инертный разбавитель.

Другим распространённым лабораторным методом испытания катализаторов является крекинг в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора (рис. 1, в), ACE-испытания (Advanced Cracking Evaluation) [8]. Нефтяное углеводородное

сырье с постоянной скоростью подается в реактор с псевдоожиженным слоем катализатора. Типичные условия крекинга на АСЕ-установках: температура реактора 532°C, время подачи сырья в реактор 50-120 с, загрузка катализатора 9 г, соотношение катализатор/сырье 3.75-9. Несмотря на то, что лабораторная АСЕ-установка концептуально ближе к промышленным установкам крекинга в сравнении с МАТ и SCT-МАТ установками ввиду движущегося слоя катализатора, она имеет свои существенные недостатки. АСЕ-испытаниям характерно сравнительно большое время контакта сырья и катализатора в реакторе, это приводит к тому, что часть поданного сырья крекируется на катализаторе с повышенным содержанием кокса. Учитывая такое изменение содержания кокса на катализаторе во время эксперимента, с течением времени в процессе крекинга наблюдается изменение активности и селективности катализатора [9].

Пилотные установки работают в условиях, ближе к промышленным, что позволяет более точно прогнозировать поведение процессов в реальных производственных масштабах. Благодаря схожести в конструкции пилотных установок к промышленным дополнительно удастся точнее учитывать и описывать показатели процесса, так, например, потоковые характеристики, гидродинамика циркуляции катализатора, тепло- и массообмен, при проведении экспериментов, которые могут быть незначительными в лабораторных условиях, но критическими в промышленном масштабе. Пилотная установка крекинга с циркуляцией катализатора включает в себя лифт-реактор (рис. 1, г), регенератор, сепаратор и десорбер, и работа этих составных частей установки выполняет аналогичные функции, что и на промышленных установках КК. Типичные условия крекинга нефтяного сырья на пилотных установках КК: температура лифт-реактора 480-540°C, температура регенератора 650-750°C, скорость подачи сырья 400-1500 г/ч, кратность циркуляции катализатора 5-15 кг/кг [10, 11].

Таблица 1. Основные методы оценки активности катализаторов крекинга.

Испытание катализаторов	Условия испытания	Источник
МАТ	Стационарный слой катализатора, температура реактора 516°C, загрузка катализатора 4 г, рекомендуемое соотношение катализатор/сырье 2-6 г/г	[2, 3]
SCT-МАТ	Стационарный слой катализатора, температура реактора 560°C, скорость подачи сырья 0.125 г/с, рекомендуемое соотношение катализатор/сырье 3.8-4.0 г/г	[7]
АСЕ	Движущийся слой катализатор, температура реактора 532°C, время подачи сырья в реактор 50-120 с, загрузка катализатора 9 г, соотношение катализатор/сырье 3.75-9.	[8]
Пилотные	Движущийся слой катализатор, температура лифт-реактора 480-540°C, температура регенератора 650-750°C, скорость подачи сырья 400-1500 г/ч, кратность циркуляции катализатора 5-15 кг/кг.	[10, 11]

Таким образом, различные методы оценки активности катализаторов крекинга имеют свои преимущества и ограничения, которые определяют их применимость для моделирования промышленных процессов. Выбор метода испытаний зависит от целей исследования: от качественной оценки до детального изучения характеристик катализаторов в условиях, максимально приближенных к промышленным.

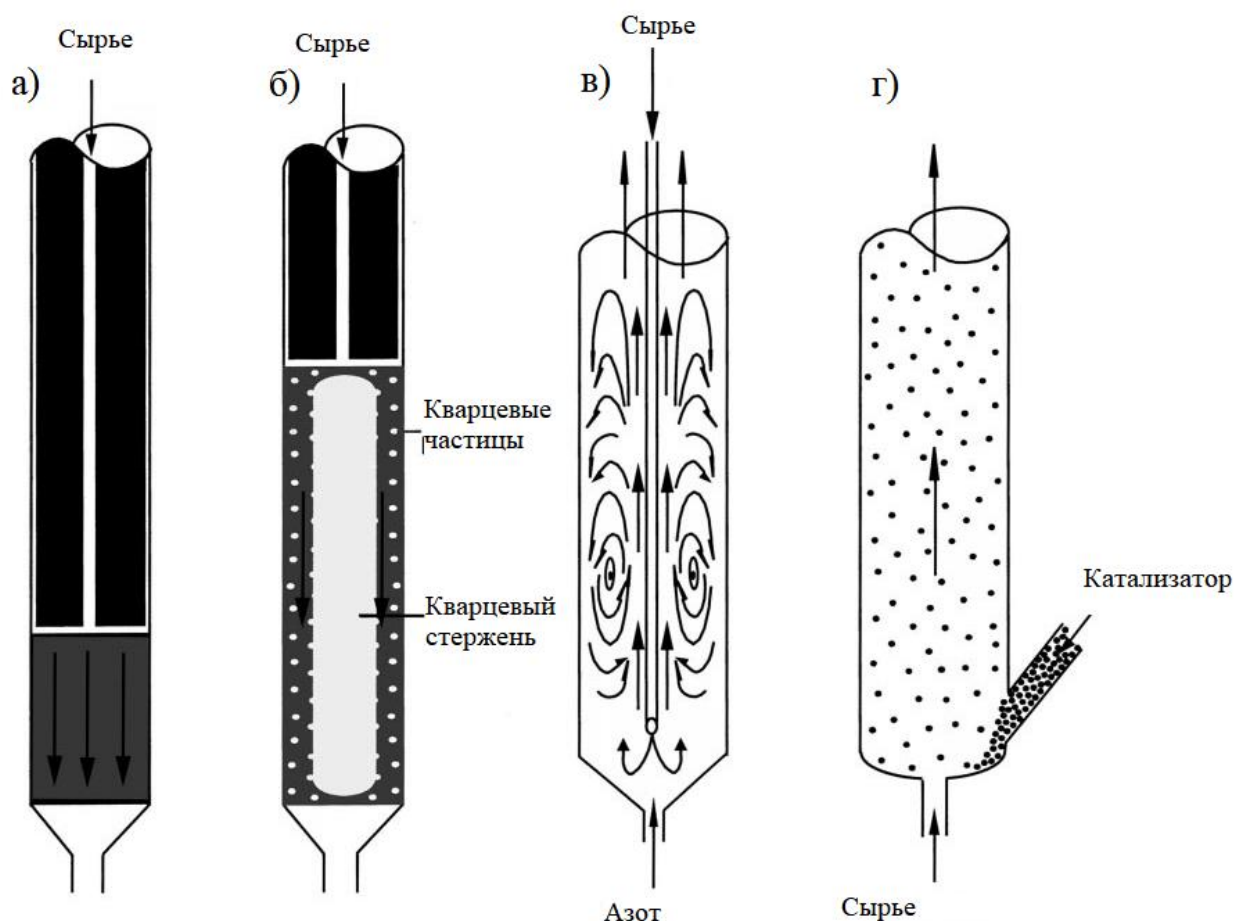


Рисунок 1. Схемы реакторов MAT (а), SCT-MAT (б), ACE (в) и лифт-реактора (г) [6].

2.2. Лабораторные методы дезактивации катализаторов крекинга металлами

В данном разделе рассматриваются лабораторные методы дезактивации катализаторов крекинга металлами, прежде всего никелем и ванадием. При разработке методов отравления катализаторов крекинга исследователи стремились воспроизвести реальные промышленные условия, смоделировать состояния и распределения металлов на равновесном катализаторе при надежной воспроизводимости свойств образцов после их дезактивации.

Митчелл Б.Р. [12] сравнивал активность равновесных и отравленных в лабораторных условиях катализаторов в крекинге газойля с температурными пределами выкипания $T_{н.к.}=260^{\circ}\text{C}$ (температура начала кипения), $T_{к.к.}=427^{\circ}\text{C}$ (температура конца кипения) на MAT-установке. На свежие катализаторы крекинга наносились никель и ванадий пропиткой по влагоемкости в количествах близких к

содержанию металлов на исследуемых равновесных катализаторах. В качестве источников ванадия и никеля использовались нафтенаты никеля и ванадия, нитрат никеля, оксалат ванадия, в зависимости от соли никель и ванадий наносились на катализатор из водных растворов, бензола или керосина. После или/и до нанесения прекурсоров металлов свежие катализаторы подвергались различным тепловым воздействиям: прокаливание в диапазоне температур 540-815°C в течение 1 часа, обработка 100%-ным водяным паром при 730°C в течение 10 часов. Полученные отравленные образцы сравнивались с равновесными катализаторами, содержащие аналогичное количество никеля и ванадия, в процессе крекинга вакуумного газойля. В зависимости от выходов продуктов крекинга отравленные в лабораторных условиях катализаторы ранжировались по описательной способности активности равновесных катализаторов. Было установлено, что ближе всего описывает свойства равновесного катализатора отравленный образец после следующих операций: 1) прокаливание при 590°C в течение 1 часа; 2) нанесение нафтенатов ванадия и никеля пропиткой по влагоемкости из раствора бензола; 3) обработка 100%-ным водяным паром при 730°C в течение 10 часов.

Несмотря на то, что такой способ дезактивации характеризуется хорошей описательной способностью активности равновесных катализаторов крекинга, содержащих никель и ванадий, при его простоте и экспрессности, метод имеет существенные недостатки, некоторые из них представлены далее:

- 1) 100%-ный перегретый водяной пар не описывает газовую среду реактора и регенератора, при такой обработке паром катализатора происходит избыточная необратимая дезактивация, выраженная в разрушении цеолитной и пористой структуры компонентов катализатора [13]
- 2) способ нанесения плохо моделирует распределение и состояние металлов, при пропитке по влагоемкости металлы распределяются по катализатору равномерно, в то время как никель на равновесном катализаторе преимущественно локализуется на поверхности [14]

3) в процессе крекинга в отличие от метода отравления металлами, предложенного Митчеллом, катализатор дезактивируется как в окислительных, так и восстановительных условиях, что влияет на состояние отравляющих металлов, так, например, на равновесных катализаторах ванадий присутствует в степенях +4 и +5, тогда как на образцах, отравленных методом Митчелла, ванадий детектируется в степени +5 [15]

Авторами [16] была предложена модификация метода Митчелла – способ дезактивации катализатора металлами CPS (Cyclic propylene steaming). Катализаторы крекинга, пропитанные нафтенатами никеля и ванадия, подвергались воздействиям, описанным в таблице 2.

Таблица 2. Дезактивация катализаторов крекинга методом CPS [16].

Прокаливание: Нагрев до 733°C со скоростью 8°C/мин в атмосфере азота Нагрев от 733 до 788°C со скоростью 1°C/мин в атмосфере азота
Обработка катализатора газовыми смесями при 788°C в течение 29 повторяющихся циклов: 10 минут, 50% азота и 50% водяного пара 10 минут, 50% смеси 5% пропилена в азоте, 50% водяного пара 10 минут, 50% азота и 50% водяного пара 10 минут, 50% смеси 4000 ppm SO ₂ в воздухе, 50% водяного пара
Обработка катализатора газовыми смесями при 788°C (30 цикл): 10 минут, 50% азота и 50% водяного пара 10 минут, 50% смеси 5% пропилена в азоте, 50% водяного пара

Данный способ отравления в окислительных и восстановительных условиях в сравнении с методом Митчелла лучше моделирует дезактивацию катализатора и описывает состояние металлов, однако не решает проблему распределения этих металлов, никель и ванадий по-прежнему наносятся пропиткой по влагоемкости из растворов нафтенатов. В работе [17] изучали влияние растворителя на распределение никеля на катализаторах крекинга при пропитке по влагоемкости.

Было показано, что при нанесении металла из циклогексана никель локализуется на поверхности микросфер, при пропитке из тетрагидрофурана никель равномерно распределяется по катализатору (рис. 2). Авторы полагают, что использование смесей растворителей или последовательных нанесений из разных растворителей может служить инструментом для моделирования распределения металлов на катализаторе.

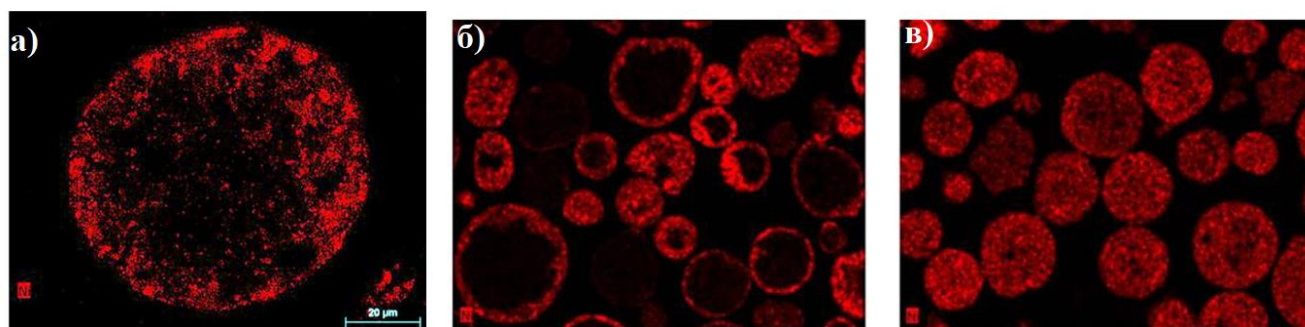


Рисунок 2. СЭМ-ЭДС изображение равновесного катализатора (а), образцов, полученных при нанесении никеля из циклогексана (б) и тетрагидрофурана (в) [17].

Авторы [18] предложили наносить никель и ванадий из водных растворов в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора при дезактивации методом CPS. Водный раствор оксалата ванадия и нитрата никеля распыляется с помощью форсунки в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора при 100°C (рис. 3), далее пропитанный катализатор прокаливается и подвергается обработке газовым смесями по методу CPS. Согласно результатам СЭМ-ЭДС, данная модификация позволяла снизить равномерность распределения и увеличить локализацию никеля на поверхности катализатора.

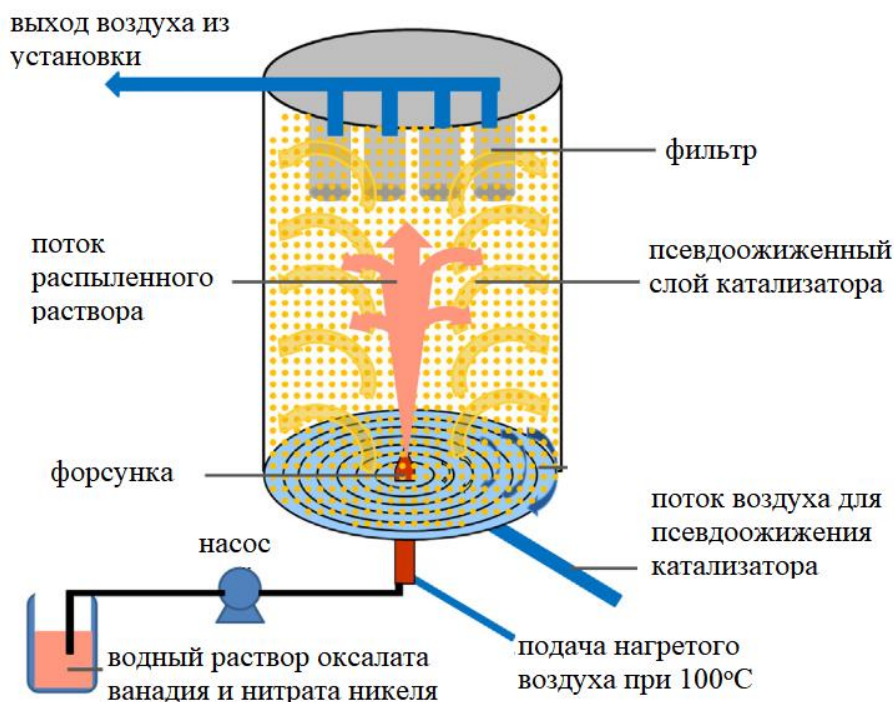


Рисунок 3. Схема реактора с псевдоожиженным слоем для нанесения металлов на катализаторы крекинга [18].

В работе [19] были отмечены принципиальные отличия методов Митчелла и CPS от промышленных условий отравления катализаторов: нанесение металла происходит из растворов органических растворителей при низких температурах, дезактивация проводится в отсутствии процессов крекинга углеводородов и регенерации катализатора, термические обработки катализатора проводятся без присутствия кокса на катализаторе, не учитывается этап отдувки адсорбированных углеводородов с поверхности катализатора, нанесение никеля и ванадия не описывает распределения металлов на равновесном катализаторе и т.д. Учитывая данные недостатки вышеприведенных методов, авторами был предложен и описан лабораторный способ дезактивации катализаторов крекинга металлами – CD-метод (Cyclic deactivation). В данном методе равновесность катализатора крекинга моделируется путем многократных циклов крекинг-десорбция-регенерация в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора. Никель и ванадий наносятся на катализатор в процессе крекинга газойлей, в которых были предварительно растворены нафтенаты металлов. После крекинга катализатор обрабатывается азотом/водяным паром при 788°C для удаления адсорбированных углеводородов с

поверхности катализатора, далее катализатор регенерируется газовой смесью, содержащей кислород, азот, с возможным добавлением других газов (например, SO_x). Кроме того, для лучшего моделирования свойств равновесного катализатора в процессе CD дезактивации может осуществляться добавление свежего катализатора и выгрузка отравленного. В таблице 3 приведены характеристики процесса каталитического крекинга газойля в присутствии равновесного и CD-дезактивированного после 50 циклов крекинг-десорбция-регенерация катализаторов. Свойства и активности представленных катализаторов сравнительно близки, существенное различие наблюдается в выходах водорода.

Таблица 3. Характеристики каталитического крекинга газойля в присутствии равновесного и CD-дезактивированного после 50 циклов крекинг-десорбция-регенерация катализаторов и свойства используемых катализаторов [19].

Катализатор	Равновесный	CD-дезактивированный
Содержание никеля и ванадия, ppm	2200	2500
Размер элементарной ячейки, Å	24.31	24.34
Площадь поверхности, м ² /г	110	116
Кристалличность, %	9.5	10
Выходы продуктов КК, мас. %:		
Бензин	45.1	44.5
Легкий каталитический газойль	17.8	16.8
Кокс	3.1	3.4
Водород	0.13	0.20
Сухой газ	2.6	2.7
C ₃ -C ₄ газы	16.8	16.9
Конверсия, %	67.2	67.2

В работах [20-22] было показано, что катализаторы, отравленные методом CD, в сравнении с аналогичными дезактивированными методом CPS образцами лучше описывают активность и свойства равновесных катализаторов, содержащих соответствующее количество никеля и ванадия.

Несмотря на возможность изучения равновесных катализаторов крекинга, отравленных металлами в промышленных условиях КК, лабораторные методы позволяют легко варьировать характеристики процесса дезактивации (концентрации металлов, температура и другие параметры) при достаточно хорошей описательной способности свойств равновесных катализаторов, что важно для детального изучения и понимания процессов дезактивации катализаторов крекинга, разработки способов снижения отравляющей активности металлов. Каждый из представленных методов дезактивации катализаторов крекинга, невзирая на их недостатки, до сих пор имеет свое применение в зависимости от цели исследования в современных научных работах.

Таблица 4. Методы дезактивации катализаторов крекинга металлами.

Способ дезактивации катализаторов крекинга металлами	Условия процесса	Ссылка
Метод Митчелла	Пропитка по влагоемкости нафтенатами никеля и ванадия из раствора бензола с последующей обработкой 100%-ным водяным паром при 730°C в течение 10 часов	[12]
CPS метод	Пропитка по влагоемкости нафтенатами никеля и ванадия из раствора толуола с последующими циклическими термическими воздействиями в окислительных и восстановительных условиях	[16]
CD метод	Катализатор подвергается многократным циклам крекинг-десорбция-регенерация, металлы наносятся в процессе крекинга углеводородного сырья, в котором растворены нафтенаты никеля и ванадия	[19]

2.3. Отравление катализаторов крекинга тяжелыми металлами

Проблема отравления катализаторов крекинга тяжелыми металлами изучается уже несколько десятилетий. Первые статьи и научные работы по этой теме начали публиковать в 1950-х и 1960-х годах. На тот момент началось активное исследование механизмов и эффектов отравления катализаторов в процессе крекинга, особенно в связи с использованием тяжелого углеводородного сырья с высоким содержанием металлов. Впоследствии исследования продолжались, углублялись и расширялись по мере развития технологий и появления новых методов анализа. В данной главе литературного обзора для более полного и актуального понимания проблемы дезактивации катализаторов крекинга преимущественно будут рассмотрены исследования, проводившиеся в последние 20 лет.

Современные представления о механизмах отравления катализаторов крекинга никелем и ванадием наиболее полно показаны в обзорных работах [23, 24]. Никель и ванадий содержатся в тяжелом нефтяном сырье в виде порфиринов, солей органических кислот и различных металлокомплексов, причем данные соединения преимущественно характеризуются высокой молекулярной массой (более 1000 г/моль) и большим размером [25, 26]. Первоначально при крекинге нефтяного сырья металлы ввиду размеров исходных соединений никеля и ванадия, в большей мере, осаждаются на поверхности катализатора. Далее в условиях процесса КК никель и ванадий распределяются по микросфере катализатора определенным образом в зависимости от мобильности металла (рис. 4). Никель, будучи катализатором дегидрирования, значительно усиливает коксообразование, увеличивает выходы водорода, сухого газа, снижает выходы светлых фракций. Дезактивация ванадием происходит за счет разрушения цеолитной структуры катализатора крекинга ванадиевой кислотой и пентаоксидом ванадия.

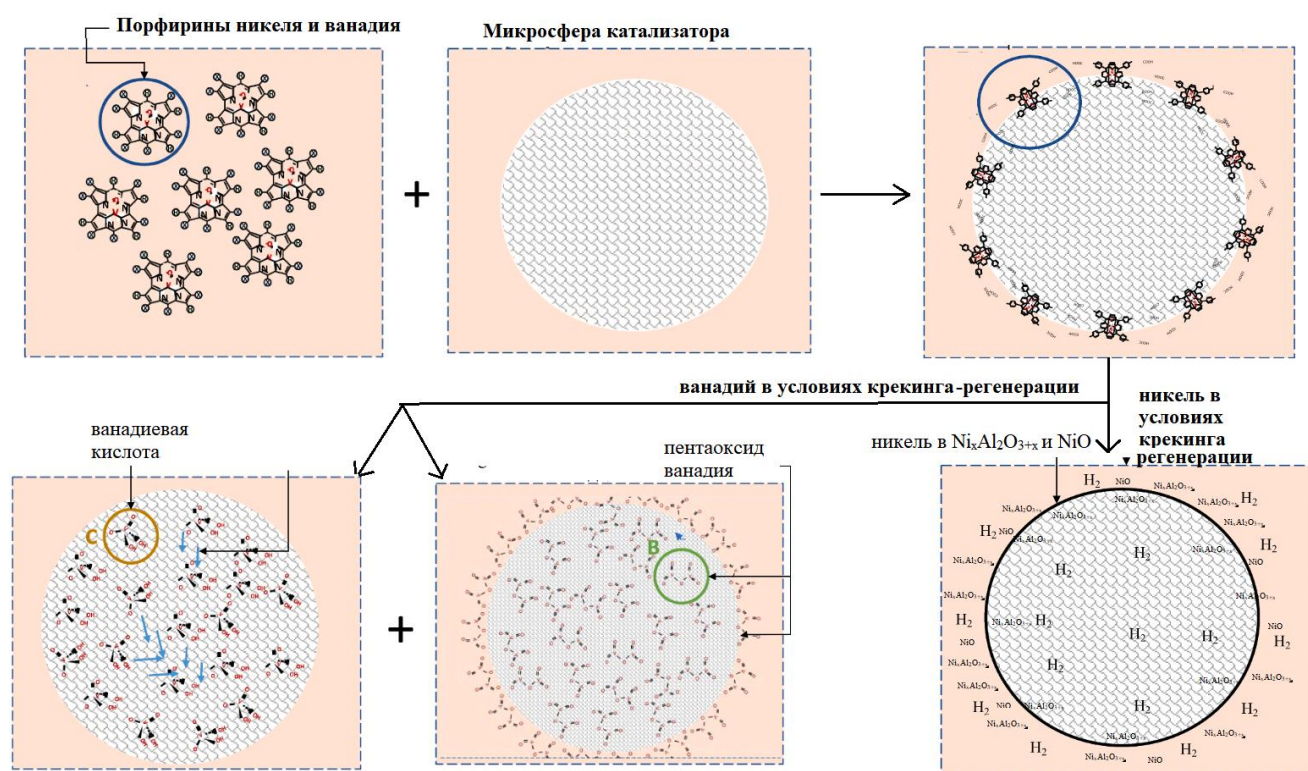


Рисунок 4. Схема механизма отравления катализатора крекинга никелем и ванадием [23].

Авторы [27] изучали состояние никеля на катализаторе крекинга и его компонентах SiO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ физико-химическими методами. Согласно результатам элементного картирования СЭМ, никель на отработанном катализаторе крекинга преимущественно локализуется вблизи алюминия. Также методами РФА, ТПВ- H_2 было показано, что при нанесении никеля в количествах, присутствующих на исследуемых катализаторах крекинга, на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ никель образует шпинельные структуры $\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_{3+x}$ с $x < 0.25$. Схожие результаты по локализации ванадия на катализаторе крекинга были получены в работе [28]. Авторы исследовали влияния добавки оксида алюминия к составу катализатора на его физико-химические свойства и активность в крекинге н-гексана. После нанесения ванадия на катализатор без добавки оксида алюминия ванадий был равномерно распределен по катализатору, в то время как присутствие оксида алюминия способствовало концентрированию ванадия в областях с локализацией алюминия. Кроме того, наличие оксида алюминия в катализаторе позволяло сохранять большую активность в крекинге н-гексана.

В работе изучали состояние никеля и ванадия на равновесных катализаторах крекинга методом ТПВ-Н₂ [29]. Авторами было обнаружено три характерных сигнала на ТПВ-Н₂-кривой равновесного катализатора крекинга, содержащего 2600 ppm никеля и 6700 ppm ванадия. Сигнал в низкотемпературной области 400-600°C, относился к NiO и высокодисперсному V₂O₅, сигнал в высокотемпературной области 700-860°C, относился к шпинельным структурам Ni_xAl₂O_{3+x} и силикату никеля. Промежуточный сигнал, выделенный исходя из данных деконволюции ТПВ-Н₂-кривых и поглощения водорода образцов с разными содержаниями никеля и ванадия, в температурной области 600-800°C относился к соединениям ванадия в степенях окисления > V⁺³. Автор [30] показал, что дегидрирующая активность ванадия в присутствии никеля на катализаторе крекинга составляет примерно четверть от общей дегидрирующей активности никеля и ванадия. В работе [31] изучали влияние состояния ванадия на катализаторах крекинга на выходы продуктов крекинга остатка атмосферной перегонки нефти (Тн.к.=230°C, Тк.к.=714°C). Было показано, что ванадий в степени +4 и +5 обладал наибольшей дегидрирующей активностью в процессе крекинга, в то время как ванадий +3 или в меньших степенях окисления на катализаторах крекинга практически не обладал активностью в реакциях дегидрирования. Выявленные в вышеописанных работах корреляции между состоянием отравляющих металлов и их дегидрирующей активностью в условиях крекинга представляют собой ценные данные для дальнейших исследований механизмов отравления катализаторов крекинга.

В исследовании [32] сравнивали дегидрирующую активность никеля, ванадия и железа в процессе крекинга остатка атмосферной перегонки нефти (Тн.к.=230°C, Тк.к.=714°C). Дезактивация катализаторов проводилась нанесением нафтенатов металлов с последующими прокаливанием при 500°C и обработкой перегретым 100%-ным водяным паром при 760°C. Было установлено, что в условиях крекинга сопоставимое количество ванадия и никеля имеют сравнительно равную дегидрирующую активность, в то время как железо данной активностью не обладало, при крекинге остатка атмосферной перегонки нефти в

присутствии катализатора после отравления идентичным количеством железа выход водорода не изменялся.

В работе [33] проводились исследования равновесных катализаторов крекинга, содержащих никель и ванадий в суммарном количестве от ≈ 3000 до 7000 ppm, методом РФЭС. Согласно полученным результатам вне зависимости от содержания металлов никель на равновесном катализаторе в большей степени находится в состоянии алюминатов и силикатов никеля смешанного состава. Кроме того, при дезактивации свежего катализатора крекинга никелем с использованием описанного выше метода CPS концентрация металла на поверхности образца, определенная методом РФЭС, выше, чем у аналогичного равновесного катализатора с тем же содержанием никеля. Отношение количества никеля в состоянии алюмината и оксида является важным показателем, напрямую влияющим на активность катализатора, при дезактивации. Авторами показан способ определения содержания алюмината никеля и оксида никеля на катализаторе крекинга рентгенофазовым анализом с использованием метода Ритвельда [34].

Авторы исследовали поверхность микросферы катализатора крекинга методом СЭМ-ЭДС [35]. Было показано, что в процессе эксплуатации катализатора на поверхности микросферы осаждаются металлы (рис. 5), преимущественно никель, железо и кальций, и начальные элементный состав и отношения Al/Si на поверхности образца значительно изменяются, что существенно влияет на свойства катализатора. Авторами был предложен способ легкого механического истирания частиц, в результате которого частично удавалось удалить металлические отложения на поверхности микросфер. Однако в работе [36] при исследовании поверхности катализаторов с разной степенью дезактивации металлами, было показано, что оболочка из металлических отложений на микросфере катализатора крекинга, как правило, не превышает $1-2$ мкм, и данная оболочка может служить защитным барьером, которая поглощает каталитические яды в процессе крекинга.

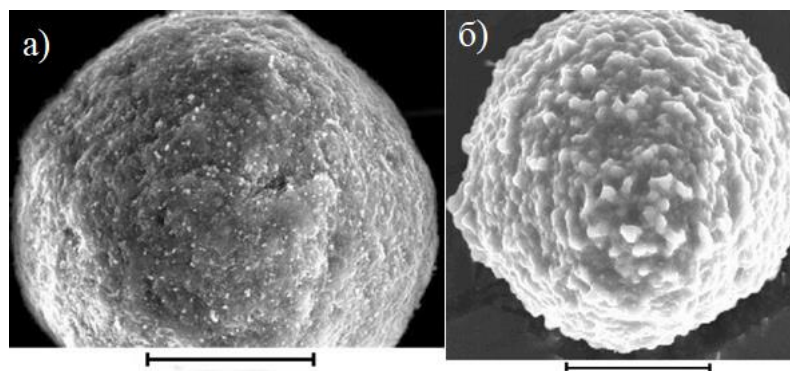


Рисунок 5. СЭМ-изображение микросфер свежего катализатора крекинга (а) и равновесного (б) [35].

В работе [37] исследовали свойства равновесных катализаторов, отравленных 300-2600 ppm никеля, 700-6700 ppm ванадия и 4400-7000 ppm железа атомно-силовой микроскопией (АСМ) и СЭМ-ЭДС. На АСМ-изображениях с увеличением содержания металлов наблюдалось блокирование каналов катализатора металлическими отложениями (рис. 6). Согласно результатам СЭМ-ЭДС, отложения являлись преимущественно железосодержащим.

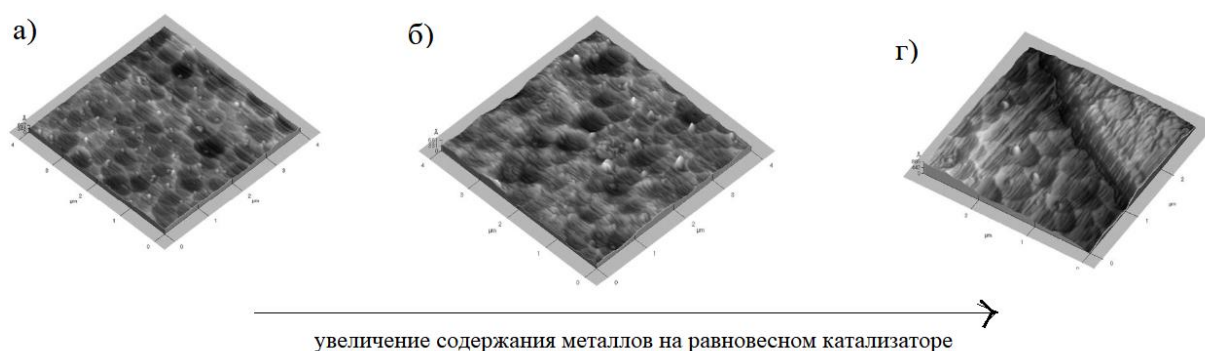


Рисунок 6. АСМ-изображения равновесных катализаторов крекинга, содержащих: а) 300 ppm Ni, 700 ppm V, 4400 ppm Fe; б) 900 ppm Ni, 1700 ppm V, 6300 ppm Fe; г) 2600 ppm Ni, 6700 ppm V, 7000 ppm Fe [37].

В работе [38] исследовали влияние дезактивации компонента катализатора крекинга ZSM-5 никелем и ванадием на процесс крекинга н-гексана. Авторами было установлено, что при суммарном содержании никеля и ванадия до 4000 ppm разрушение цеолитной структуры ZSM-5 не происходит, и активность ZSM-5 в процессе крекинга сохраняется. При дезактивации 12000 ppm никеля и ванадия в

продуктах крекинга наблюдалось снижение выходов пропилена и этилена при увеличении выхода C_4 -олефинов. Авторы работы [39] при исследовании влияния содержания ванадия на ZSM-5 на его активность в крекинге н-гексана получили другие результаты. Снижение конверсии н-гексана \approx с 27% до 19% наблюдалось уже при количестве 500 ppm ванадия на ZSM-5. Кроме того, при крекинге н-гексана в присутствии ZSM-5 с содержанием ванадия до 3000 ppm селективность по пропилену сохранялась.

Авторами [40] проводилось исследование дезактивации цеолитного компонента катализатора крекинга, ультрастабильного цеолита Y (USY), ванадием физико-химическими методами. Дезактивация ванадием проводилась путем нанесения нафтената ванадия на катализатор пропиткой по влагоемкости с последующими прокаливанием при 550°C и обработкой 100%-ным водяным паром при 760°C. В приведенных условиях отравление цеолита USY происходило преимущественно ванадиевой кислотой. Согласно результатам низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, ПЭМ и РФА после дезактивации цеолита USY 3000-5000 ppm ванадия наблюдалось: 1) разрушение упорядоченной структуры (рис. 7, а–в) 2) значительное снижение объема микропор с образованием мезопор, 3) потеря кристалличности цеолита USY на 50-70% относительно термостабилизированного образца (рис. 7, г). Увеличение объема мезопор при дезактивации ванадием объяснялось образованием мезопористых структур и дефектов в каркасе цеолита в процессе деалюминирования.

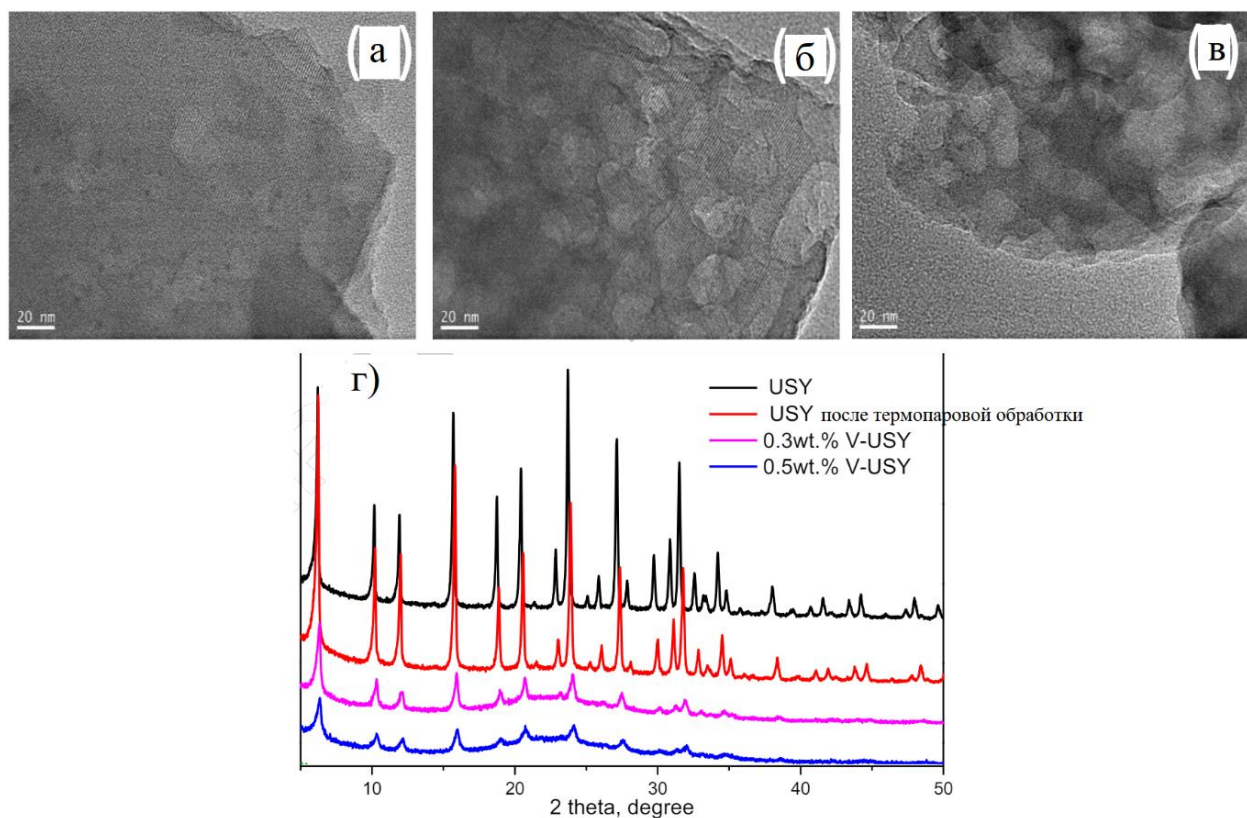
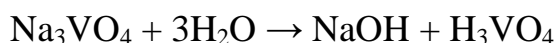
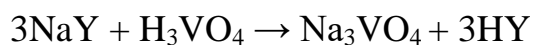


Рисунок 7. Микрофотографии цеолита USY термостабилизированного (а) и дезактивированного 0.3 мас.% (б) и 0.5 мас.% (в) ванадия, дифрактограммы образцов (г) [40].

Авторы [41] изучали влияние отравление цеолита USY ванадием на его активность в крекинге н-бутана. Дезактивация ванадием проводилась путем нанесения нафтената ванадия на катализатор пропиткой по влагоемкости с последующими прокаливанием при 720°C в атмосфере сухого воздуха. Было показано, что при отравлении USY ванадием в количестве до 6000 ppm в отсутствии паров воды разрушение цеолитной структуры не происходит, конверсия бутана увеличивается с повышением количества ванадия на цеолите за счет дегидрирующей активности ванадия. Исследователями [42] был отмечен синергетический эффект ванадия и натрия при дезактивации цеолита USY металлами. Потеря кристалличности образца (V-Na-USY), после дезактивации 25000 ppm натрия и 1500 ppm ванадия в присутствии перегретого пара, была значительно выше аналогично отравленных образцов, содержащих 24000 ppm натрия (Na-USY) и 1700 ppm (V-USY). Авторы данный эффект объясняют

промотированием ванадиевой кислотой образования гидроксида натрия, сильной щелочи, разрушающей кристаллическую структуру цеолита USY, по схеме:



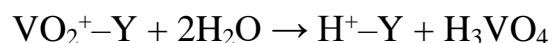
При исследовании дезактивации USY ванадием и натрием в схожих количествах в атмосфере сухого воздуха авторами не было обнаружено взаимодействий металлов и синергетических эффектов отравления [43].

Проведенные в цитированных работах исследования по дезактивации цеолитов (USY, ZSM-5) тяжелыми металлами, безусловно, обладают значительной ценностью для изучения взаимодействия металлов с цеолитными компонентами катализатора крекинга. Однако следует подчеркнуть, что данный подход представляет собой методическое упрощение по сравнению с промышленными условиями каталитического крекинга. Важнейшим ограничением является то, что промышленные катализаторы крекинга представляют собой сложные многокомпонентные системы, включающие, помимо цеолита, матрицу, связующие компоненты и функциональные добавки, которые существенно влияют на механизмы взаимодействия цеолита с металлами. Экстраполяция результатов, полученных на чистых цеолитах, на промышленные катализаторы требует крайней осторожности и обязательной верификации на более сложных системах, приближенных к катализаторам крекинга.

Авторы [44] изучали влияние взаимодействия никеля и ванадия на катализаторе крекинга на его дезактивацию. Было показано, что присутствие никеля снижает отравляющее действие ванадия. Согласно данным РФА, относительная кристалличность катализатора, содержащего ≈ 5300 ppm ванадия и ≈ 3600 ppm никеля, выше на 7% в сравнении с образцом, содержащим ≈ 6400 ppm ванадия. Также, опираясь на результаты твердотельного ЯМР на ядре ^{51}V авторы предполагают образования ванадатов никеля различного состава на катализаторе.

В работе [45] изучалось влияние хлорид-иона на дезактивацию катализаторов крекинга никелем. Исследователями было показано образование хлорида никеля из шпинельных структур $\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_{3+x}$ при обработке разбавленной азотом газообразной соляной кислотой. Хлорид никеля в условиях моделированной газовой атмосферы установки КК восстанавливался до металлического никеля, обладающего высокой дезактивирующей активностью.

Авторы изучали дезактивацию катализаторов крекинга ванадием методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и рентгенофлуоресцентного анализа [46]. Было установлено, что ванадий на равновесных катализаторах присутствует в степенях окисления V^{+4} и V^{+5} , ванадий в степени окисления V^{+3} не детектировался при исследовании катализаторов методом ЭПР. В работе [47] было показано, что ванадий V^{+4} в отличие от V^{+5} не участвует в процессах деструкции цеолитной структуры USY. Методом ЭПР было установлено, что V^{+5} на цеолите USY стабилизируется в виде катиона VO_2^+ , который в присутствии водяного пара образует ванадиевую кислоту, гидролизующую алюмосиликатные связи USY:



В исследовании [48] с помощью метода ЭПР авторы наблюдали восстановление ванадия V^{+5} в V^{+4} в процессе крекинга циклогексана в присутствии цеолита USY, содержащем 2300 ppm ванадия.

В статье [49] исследуется влияние совместного и отдельного присутствия никеля, ванадия и железа на катализаторе на его физико-химические характеристики и активность в крекинге вакуумного газойля. Было показано, что никель обладал наименьшей активностью в процессах деструкции компонентов катализатора, ванадий вносил наибольший вклад в суммарную степень дезактивации катализатора, значительно уменьшая выходы светлых фракций, увеличивая выходы кокса и сухого газа, присутствие железа значительно уменьшало общую кислотность и площадь поверхности катализатора, увеличивало выход тяжелого газойля в продуктах крекинга (рис. 8).

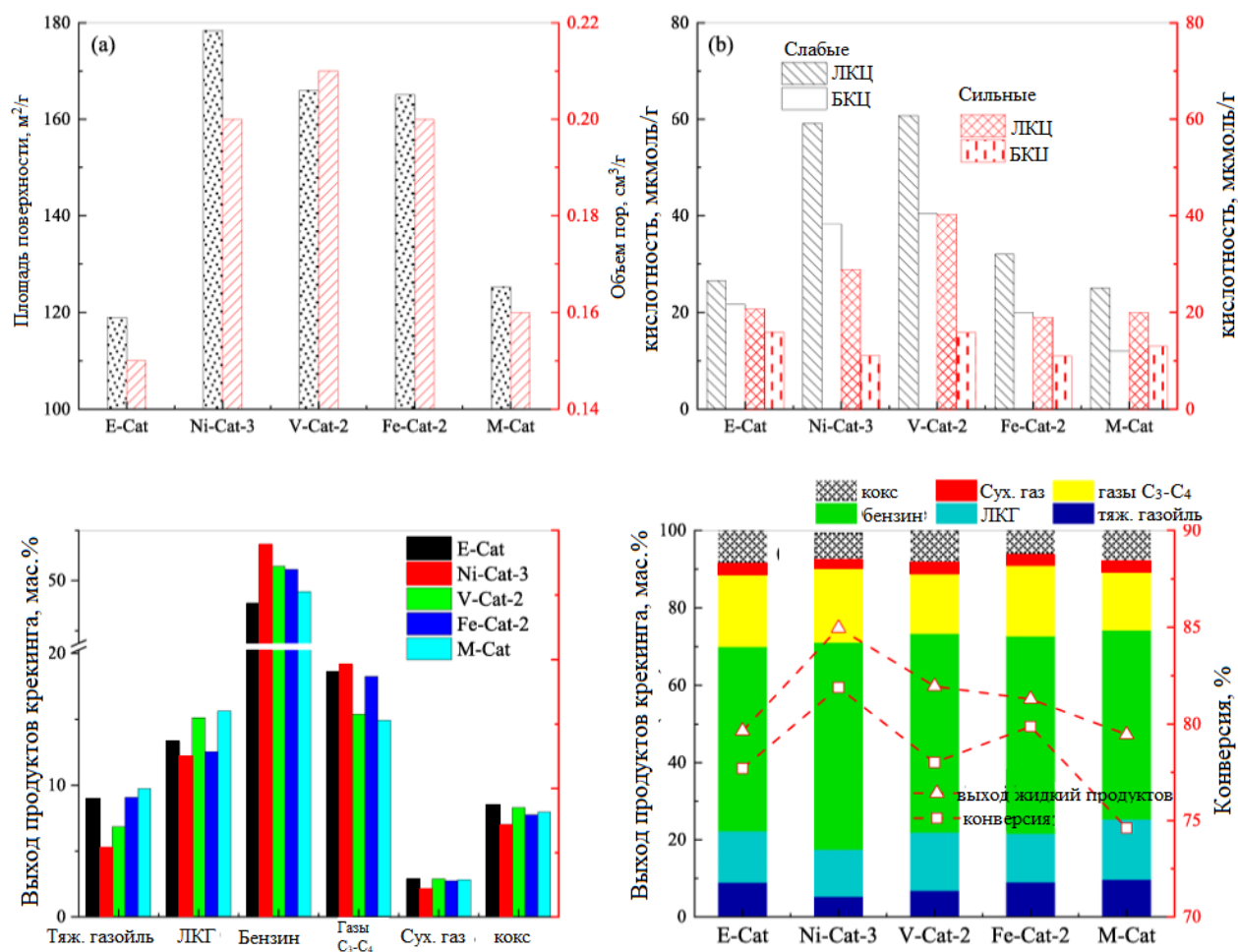


Рисунок 8. Влияние дезактивации тяжелыми металлами на характеристики катализаторов крекинга [49].

В работе [50] исследовалась дезактивация катализаторов крекинга кальцием и железом. Было показано, что отравление катализаторов железом происходит двумя механизмами: при низком содержании железа на образцах (до ≈ 12000 ppm) дезактивация происходит за счет снижения кислотности катализатора, при высокой концентрации металла, согласно результатам СЭМ и МАТ-испытаниям катализаторов, дезактивация преимущественно обусловлена блокировкой пор катализатора и дегидрирующей активностью железосодержащих кластеров. Отравление катализаторов крекинга кальцием происходило за счет снижения гидротермальной стабильности, что приводило к разрушению цеолитного компонента в процессе крекинга, и за счет нейтрализации кислотных центров исследуемых образцов (рис. 9).

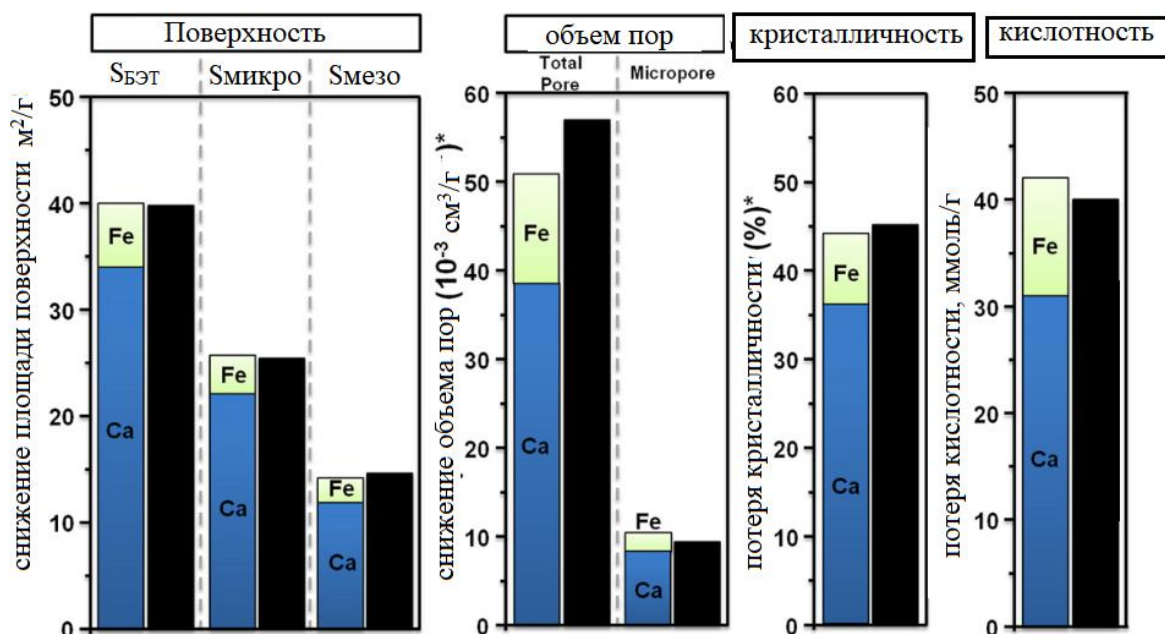


Рисунок 9. Влияние дезактивации 11723 ppm железа (зеленый цвет на диаграмме) и 38936 ppm кальция (синий цвет на диаграмме) на характеристики катализатора крекинга [50].

Авторы [51] изучали отравление катализаторов крекинга железом. Было установлено, что высокие содержания железа влияют на псевдоожижение катализатора. На поверхности катализатора образуются наноразмерные отложения железа, которые усиливают истирание микросфер в процессе крекинга, что значительно влияет на фракционный состав катализатора. Кроме того, при концентрации 8000 ppm железа на катализаторе отмечается существенное ухудшение каталитических свойств: снижение выходов бензина и C_3 - C_4 газов на 4 и 3 мас.%, увеличение выходов кокса и сухого газа на 1.0 и 0.8 мас.% соответственно.

Авторы [52] исследовали состояние железа на равновесных и свежих катализаторах крекинга методом Мессбауэровской спектроскопии. Было установлено, что железо на свежем катализаторе крекинга содержится преимущественно в виде оксида (III), в то время как на равновесных катализаторах металл детектировался в виде оксидов (II) и (III) и оксигидроксида (III) железа.

Важнейшим показателем при исследовании дезактивации катализаторов является мобильность отравляющих металлов в процессе крекинга. Данный параметр характеризует способность этих металлов перемещаться внутри частиц катализатора и между ними в условиях КК. Показатель мобильности металлов важен для моделирования промышленных условий дезактивации катализаторов крекинга. Изучение данного показателя необходимо для понимания механизмов дезактивации катализаторов в процессе крекинга, для разработки эффективных пассиваторов/ловушек отравляющих металлов.

Авторы изучали дезактивацию катализаторов крекинга никелем и ванадием на пилотной установке КК [53]. Нанесение металлов проводилось в процессе крекинга углеводородного сырья, содержащего предварительно растворенного определенного количества октоатов никеля и ванадия. После накопления металлов катализаторы были исследованы методом СЭМ-ЭДС. На СЭМ-изображениях поперечного сечения частиц катализатора никель преимущественно концентрировался на внешней части (до 1 мкм от края частицы) микросферы, в то время как ванадий распределялся относительно равномерно по катализатору (рис. 10).

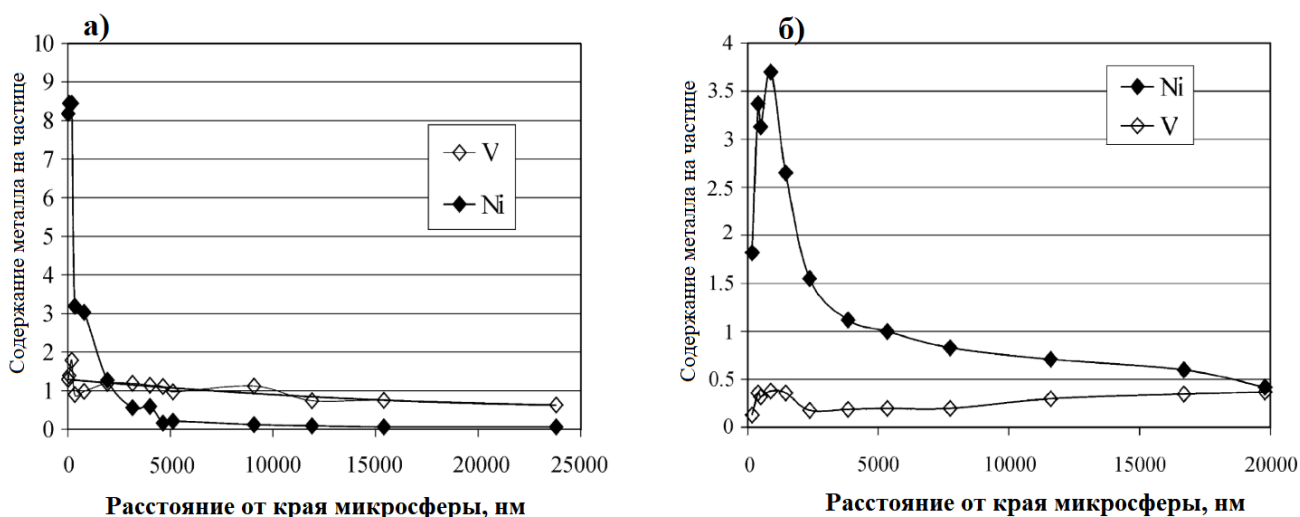


Рисунок 10. Распределение никеля и ванадия на катализаторах, содержащих: а) 2200 ppm Ni и 1790 ppm V, б) 1500 ppm Ni и 950 ppm V [53].

Авторы исследования [54] предложили индекс PDI (peripheral deposition index) для количественной оценки мобильности никеля. Индекс PDI определялся как отношение количества никеля на внешней оболочке микросферы к количеству металла на внутренней части. Размер областей, на которых детектировался металл методом СЭМ-ЭДС, задавался с помощью радиуса микросферы катализатора. Так, размер внешней оболочки составлял 30% от радиуса микросферы катализатора (рис. 11). Значение PDI для никеля на равновесных катализаторах в среднем составляло 2.6, что демонстрировало низкую мобильность металла.



Внутренняя часть микросферы Внешняя оболочка

Рисунок 11. Определение внешней и внутренней части микросферы катализатора [54].

Однако, как было показано в работе [55], индекс PDI характеризует мобильность металлов в пределах одной частицы, поэтому авторами был предложен индекс IMI (Interparticle Mobility Index), дополняющий PDI и характеризующий межчастичную мобильность металлов. Индекс IMI определялся как отношение концентрации металла в области 2 к области 1 на кривой распределения металла по частицам (рис. 12, в). Данное распределение составлялось с использованием метода СЭМ-ЭДС (рис. 12, а, б). Было показано, что значение индекса IMI увеличивается в ряду: Al – V – Fe – Ni – Ca. Также авторами было проведено сравнение индексов PDI для некоторых металлов: значение PDI увеличивалось в ряду V – Al – Ni – Fe – Ca.

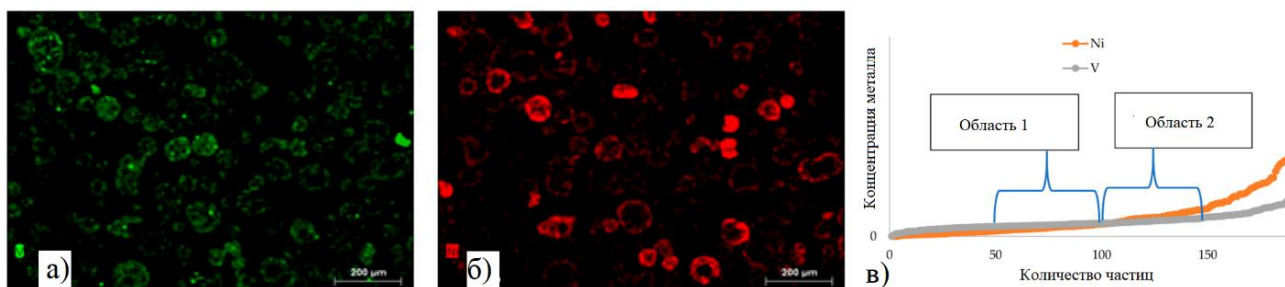


Рисунок 12. Элементное картографирование равновесного катализатора (а – V, б – Ni) и распределение металлов по частицам (в) [55].

Таблица 5. Свойства и отравляющие действия металлов в условиях КК.

Отравляющий металл	Мобильность в условиях крекинга (PDI индекс)	Основной дезактивирующий эффект	Вторичное отравляющее действие
Никель	Низкая (>2)	Высокая дегидрирующая активность, значительно усиливает коксообразование, увеличивает выходы водорода, сухого газа, снижает выходы светлых фракций.	-
Ванадий	Высокая (0.6-1.5)	Разрушает структуру цеолитного компонента катализатора, что приводит к необратимой дезактивации	Обладает дегидрирующей активностью
Железо	Низкая (>2)	Блокирует поры катализатора, что приводит к существенному ухудшению каталитических свойств	Усиливает истирание микросфер катализатора, обладает дегидрирующей активностью
Кальций	Низкая (>2)	Нейтрализует кислотные центры	Снижает гидро-термальную устойчивость катализатора
Натрий	Низкая (>2)	Нейтрализует кислотные центры катализатора, усиливает основное дезактивирующее действие ванадия	Разрушает цеолитную структуру катализатора

2.4. Дезактивация тяжелых металлов на катализаторах крекинга

Основные способы решения проблемы отравления катализаторов крекинга при переработки 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 Huvahl процессы Axens обеспечивают степень деметаллизации до 80–90% [56-59]. 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 деасфальтизацией также снижают содержание металлов в сырье в недостаточной степени для процесса КК [60, 61].

Степень деметаллизации 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. Учитывая, что тяжелое нефтяное сырье может характеризоваться количеством металлов до 500 ppm, при 90%-ной деметаллизации перерабатываемое сырье может содержать до 50 ppm металлов. Также необходимо отметить, что несмотря на широкое разнообразие способов предварительной деметаллизации на основе экстракционных [62, 63], осадительных [64, 65], окислительных [66, 67], адсорбционных [68, 69], электролитических [70, 71], гидрогенизационных [72, 73] процессов, дезактивация металлов за счет процессов пассивации обладает принципиальным преимуществом над описанными методами: 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 каталитического крекинга.

В работе [74] в качестве пассиватора никеля использовали добавку $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SBA-15}$ к катализатору. Применение данной добавки позволяло снизить выходы кокса, сухого газа и тяжелого газойля КК в продуктах крекинга мазутсодержащего сырья на 0.92, 1.65 и 1.26 мас.% соответственно, при пассивации 10000 ppm никеля на катализаторе. Авторы предполагают образование NiV_2O_4 при взаимодействии NiO и пассивирующей добавки.

Авторы исследовали активность $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ систем в реакции гидрогенолиза этана для оценки эффективности Nb_2O_5 в пассивации никеля [75]. Было установлено, что при нанесении Nb_2O_5 в количестве 0.5 мас.% на Ni/SiO_2 , содержащем 0.87 мас.% Ni , конверсия этана уменьшается на 97 отн.%. Кроме того, при изучении $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ систем методом ПЭМ-ЭДС было показано, что добавка Nb_2O_5 значительно уменьшает содержание наночастиц никеля на кремниевом носителе (рис. 13).

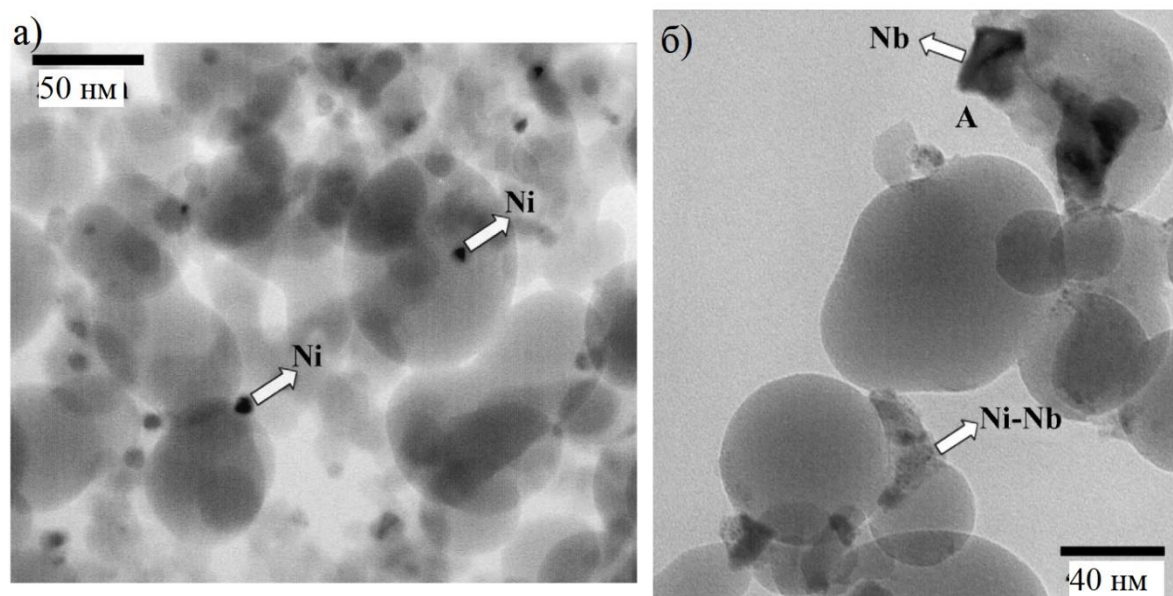


Рисунок 13. Микрофотографии Ni/SiO_2 (а) и $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ (б) [75].

В исследовании [76] была продемонстрирована пассивирующая способность лантана в дезактивации никеля на равновесных катализаторах крекинга. Методами

рентгеновской спектроскопии поглощения лучей вблизи области краевой структуры (XANES) и протяженной тонкой структурой рентгеновского спектра поглощения (EXAFS) было обнаружено, что на равновесных катализаторах, содержащих от 4100 до 21300 ppm, вне зависимости от количества отравляющих металлов 10-15% никеля присутствует в пассивированном состоянии LaNiO_3 (рис. 14).

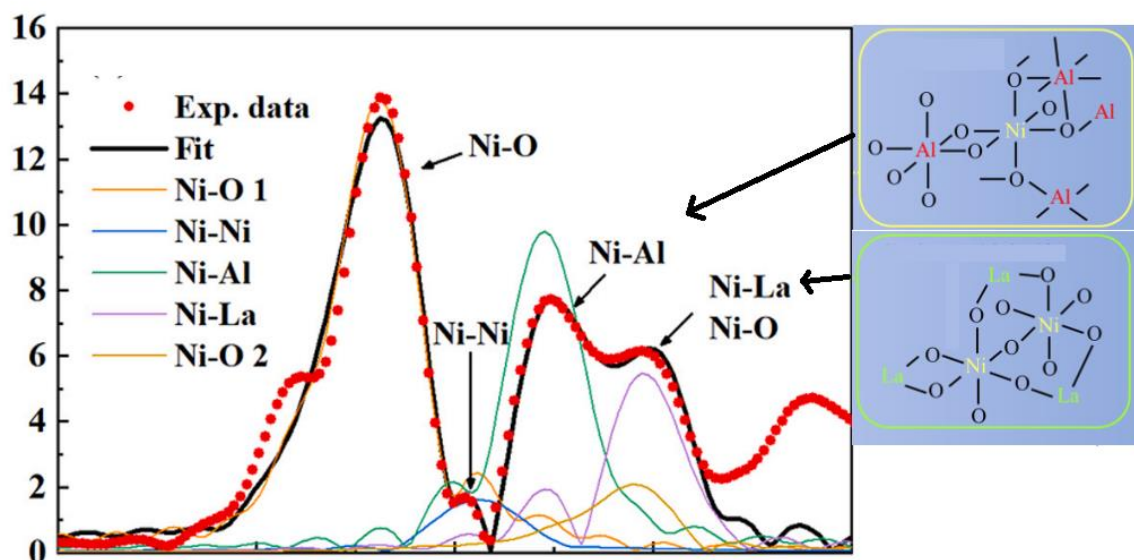


Рисунок 14. Деконволюция EXAFS-спектра равновесного катализатора крекинга [76].

Авторы [77] исследовали взаимодействие никеля и ванадия при их дезактивации на цеолите USY оксидами редкоземельных элементов. Было установлено, что эффективность пассивации ванадия оксидами редкоземельных элементов снижается в присутствии никеля: дезактивация ванадия позволила сохранить 59% площади поверхности цеолита USY, в то время как при пассивации ванадия в присутствии никеля этот параметр составлял 44%.

Исследователи [78] оценили активность лантана, церия, фосфора, брома, хрома, молибдена и марганца в процессе пассивации никеля. Выбор элементов основывался на термодинамических данных, в частности величинах энергии Гиббса реакций образований пассивирующий элемент-никель соединений в условиях каталитического крекинга. На цеолит Y в количестве 5 мас.% в пересчете на Ni был нанесен нитрат никеля пропиткой по влагоемкости с последующим

прокаливанием при 750°C. В тех же условиях наносились исследуемые добавки в отношении пассивирующий элемент/никель 1:1 из следующих солей: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NH_4Br , $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Полученные катализаторы испытывались в крекинге циклогексена. Было обнаружено, что добавки на основе хрома и брома не снижают дегидрирующую активность никеля. Выход водорода в продуктах крекинга циклогексена в присутствии других пассивирующих элементов увеличивался в ряду: $\text{Ce} > \text{Mn} > \text{P} \approx \text{La} > \text{Mo}$. Несмотря на высокую эффективность в снижении дегидрирующей активности никеля добавка молибдена в сравнении с La и P значительно увеличивала выход сухого газа в продуктах крекинга. Кроме того, авторы определили оптимальные соотношения La/Ni и P/Ni для снижения дегидрирующей активности никеля (рис. 15, а, б) и пассивировали никель фосфором/лантаном на равновесном катализаторе (Ecat), содержащем 21000 ppm никеля. При пассивации никеля на равновесном катализаторе на ТПВ- H_2 -кривых наблюдалось снижение интенсивности низкотемпературного сигнала NiO с одновременным сдвигом высокотемпературного сигнала (рис. 15, в). В работе предполагается механизм пассивации – связывание оксида никеля в формах фосфата и смешанных оксидов с лантаном. Однако следует отметить, применение искусственно завышенных концентраций никеля (в 10–50 раз превышающих значения на равновесных катализаторах крекинга) и пассиватора на компонентах катализатора не может быть в полной мере признано корректным подходом для описания процессов взаимодействия пассиватора и никеля в условиях каталитического крекинга. Такая методология требует дополнительных доказательств адекватности и описательной способности данной модели для воспроизведения реальных механизмов взаимодействия пассиватор-никель на катализаторе.

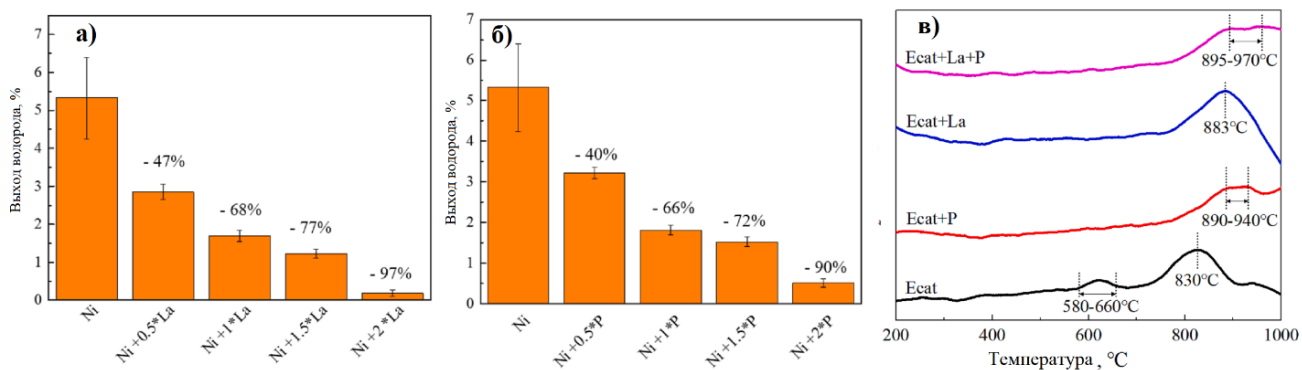


Рисунок 15. Выход водорода в продуктах крекинга циклогексена при пассивации никеля La (а) и P (б) и ТПВ-Н₂-кривые равновесного катализатора (в).

В статье [79] сравнивалась эффективность мезопористого оксида алюминия в γ - и η -формах, полученных из псевдобемита и байерита, в пассивации никеля. Никель на γ -Al₂O₃ и η -Al₂O₃ наносился в количестве 1000 ppm пропиткой из раствора октоата никеля с последующим прокаливанием при 550°C (образцы Ni/ γ -Al₂O₃ calcined и Ni/ η -Al₂O₃ calcined) или обработкой 100%-ным водяным паром при 788°C (образцы Ni/ γ -Al₂O₃ steamed и Ni/ η -Al₂O₃ steamed). Согласно результатам метода ТПВ-Н₂, вне зависимости от способа нанесения никеля η -Al₂O₃ значительно лучше связывает металл в виде трудновосстанавливаемой формы алюмината никеля: на образцах Ni/ γ -Al₂O₃ calcined и Ni/ η -Al₂O₃ steamed доля NiO меньше на 37% и 57% в сравнении с аналогичными катализаторами на основе γ -Al₂O₃. В работах [80, 81] показана сравнительная низкая термическая стабильность γ -Al₂O₃ и η -Al₂O₃, полученных аналогичным способом, в температурных условиях регенерации катализаторов крекинга происходит частичное разрушение мезопористой структуры.

Авторы [82] исследовали пассивацию никеля в количествах 5000-15000 ppm мезопористым γ -Al₂O₃, допированным оксидом кремния. Модифицированный носитель характеризовался более высокой термической устойчивостью. Добавка оксида кремния также способствовала увеличению площади поверхности и равномерному распределению пор по размерам. С использованием метода ТПВ-Н₂ было показано, что полученный авторами носитель способен пассивировать никель в количестве до 10000 ppm (рис. 16).

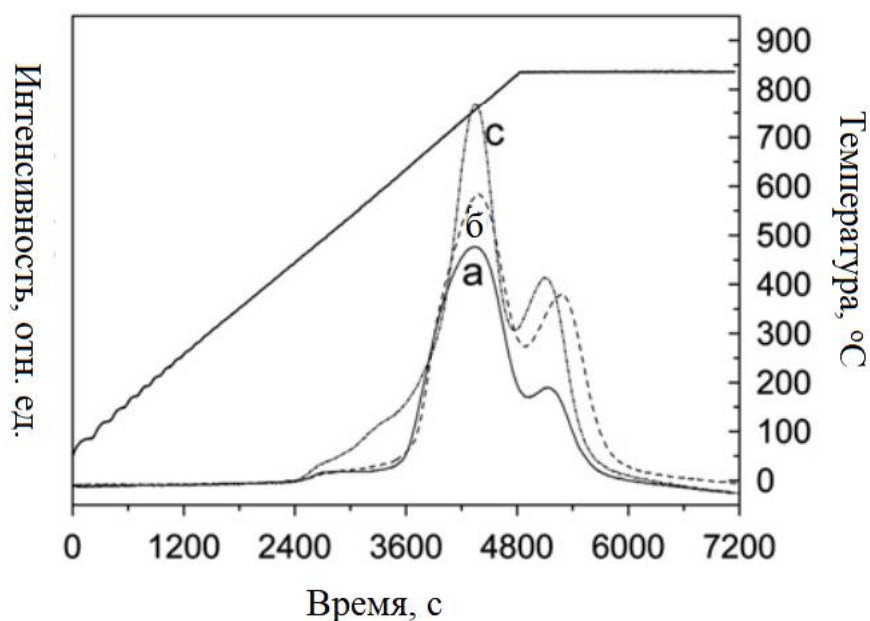


Рисунок 16. ТПВ-кривые мезопористого γ - Al_2O_3 , допированного оксидом кремния, содержащего 5000 ppm (а), 10000 ppm (б) и 15000 ppm (с) никеля [82].

В работе [83] сравнивали активность цитратов висмута, олова и сурьмы в процессе пассивации никеля на катализаторе крекинга. При проведении крекинга тетралина в присутствии катализаторов до и после пассивации никеля наблюдалось снижение выходов водорода после нанесения сурьмяного и оловянного пассиватора, однако добавка пассиватора на основе висмута увеличивала выход водорода на 8 отн.%.

Сурьмяные пассиваторы, представленные еще в 70-80-х годах компанией Phillips Petroleum, продемонстрировали высокую эффективность в пассивации никеля. Параллельно велись работы по пассивации тяжелых металлов соединениями сурьмы на кафедре химии нефти и органического катализа МГУ имени М.В. Ломоносова совместно ВНИИ НП на уровне опытно-промышленных испытаний [83-86]. Было показано, что при вводе маслорастворимого сурьмяного пассиватора в мольном соотношении к Ni и V 1:2 на катализаторе в установку каталитического крекинга выход водорода снижался в 2 раза, выход кокса уменьшался на 1 мас% [87]. Механизм пассивации никеля сурьмой описан еще в ранних работах [88-90]. Было показано методами РФА, РФЭС, ТПВ- H_2 , ИК образование твердых растворов Ni-Sb различного состава, обладающих

значительно меньшей дегидрирующей активностью в условиях крекинга. Однако в более поздних работах отмечалось, 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 оксидов азота в дымовых газах увеличивается в 2-5 раз [91], что является критическим значением, поскольку примерно половина оксидов азота, образующихся на нефтеперерабатывающем предприятии, приходится на установку каталитического крекинга [92]. Кроме того, пассиваторы на основе сурьмы сами по себе являлись высокотоксичными компонентами, относящимися к более опасному классу вредного воздействия в сравнении с промышленными катализаторами крекинга [93]. Несмотря на перечисленные недостатки сурьмяных пассиваторов, добавки на основе соединений сурьмы по-прежнему применяются на установках каталитического крекинга по причине существенного экономического эффекта, обеспечиваемого этими пассивирующими добавками [93-98].

В 2014 году концерном BASF была представлена технология BBT (Boron Based Technology) для переработки тяжелого сырья с концом кипения более 540 °C [99]. Как утверждают авторы BBT-технологии, высокие показатели процесса каталитического крекинга в переработке тяжелого сырья обеспечиваются за счет пассивации тяжелых металлов борсодержащими соединениями. Модификация катализаторов борсодержащими соединениями позволяет использовать катализаторы при высоком уровне содержания металлов, поддерживая высокие выходы продуктов крекинга. Кроме того, применение пассиваторов на основе бора не увеличивало образование оксидов азота в установке крекинга [100].

Технология BBT была отмечена премией Hydrocarbon Processing Award в номинации Best Catalyst Technology, а также была удостоена Thomas Alva Edison Patent Award за вклад в сохранение окружающей среды. Кроме того, технологии BBT пассивации никеля на основе бора начали применяться в нефтеперерабатывающей промышленности [101]. Несмотря на то, что информация о данной технологии, опубликованная в виде немногочисленных патентов, носит

крайне ограниченный характер ввиду высокой коммерческой ценности, можно выделить некоторые общие характерные особенности. В патентах [102-104], принадлежащих концерну BASF, борсодержащий пассиватор представляет собой композит на основе оксида бора, который может быть нанесен на неорганический носитель или присутствовать в составе катализатора крекинга. Также необходимо отметить, что пассиватор является твердой добавкой к катализатору, которая может подаваться в установку КК совместно или отдельно с катализатором.

В работе [100] исследовали дезактивацию никеля на промышленном катализаторе крекинга, содержащем пассиватор на основе бора, физико-химическими методами анализа. На катализаторы с добавкой (BLB-CAT) и без (BLF-CAT) пассиватора был нанесен октоат никеля в количестве 1000-10000 ppm Ni пропиткой по влагоемкости с последующей стандартизированной циклической обработкой пропилен-содержащем газом по методике [16]. Методом РФА был проведен количественный анализ фаз NiO и Ni на равновесных (B-CAT) и дезактивированных в лабораторных условиях катализаторах. Пассивирующая добавка на основе бора способствовала снижению содержанию фаз бунзенита и металлического никеля (табл. 6). Однако при исследовании катализаторов с добавкой и без пассиватора, содержащих 10000 ppm никеля, методом РФЭС содержание никеля в состояниях NiO и алюмината было сравнительно равным вне зависимости от присутствия борсодержащего пассиватора.

Таблица 6. Количественный анализ методом РФА катализаторов, дезактивированных никелем [100].

Образец	Содержание никеля на катализаторе, ppm	Ni (ppm)	Ni как NiO (ppm)
BLF-CAT-1	1000	-	-
BLF-CAT-2	2500	217	276
BLF-CAT-3	5000	243	310
BLF-CAT-4	10000	1391	1770
BLB-CAT-1	1000	-	-
BLB-CAT-2	2500	-	-
BLB-CAT-3	5000	230	293
BLB-CAT-4	10000	722	919
B-CAT-2M	4327	359	456
B-CAT-3M	3553	-	-
B-CAT-4M	2546	108	137
B-CAT-5M	5141	150	191
B-CAT-6M	1297	348	442

Авторы [105] изучали пассивацию никеля на катализаторах крекинга оксидом бора. Катализатор крекинга был модифицирован B_2O_3 в процессе синтеза. На аналогичный без пассиватора (С-CAT) и модифицированный бором (BM-Cat) катализаторы был нанесен нитрат никеля в количестве 7000 ppm Ni пропиткой по влагоемкости с последующей обработкой перегретым 100%-ным водяным паром при 800°C. Дезактивированные никелем катализаторы были испытаны в крекинге мазутсодержащего сырья. Катализатор, модифицированный B_2O_3 , в сравнение С-CAT обладал большей активностью: выход бензина был выше на 1.8 мас.% при меньших выходах кокса и сухого газа на 2.1 и 0.8 мас.%. Авторы предполагают связывание оксида никеля на катализаторе в форме NiB_2O_4 . Дополнительно были исследованы характеристики кислотности ультрастабильного редкоземельной формы цеолита Y до (REUSY) и после модификации B_2O_3 (B-Y). Согласно

результатам методов ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина и термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД-NH₃) после модификации В₂О₃ цеолита происходит снижение общей кислотности с 291.5 до 244.2 мкмоль/г, уменьшение количества кислотных центров Льюиса и Бренстеда (рис. 17).

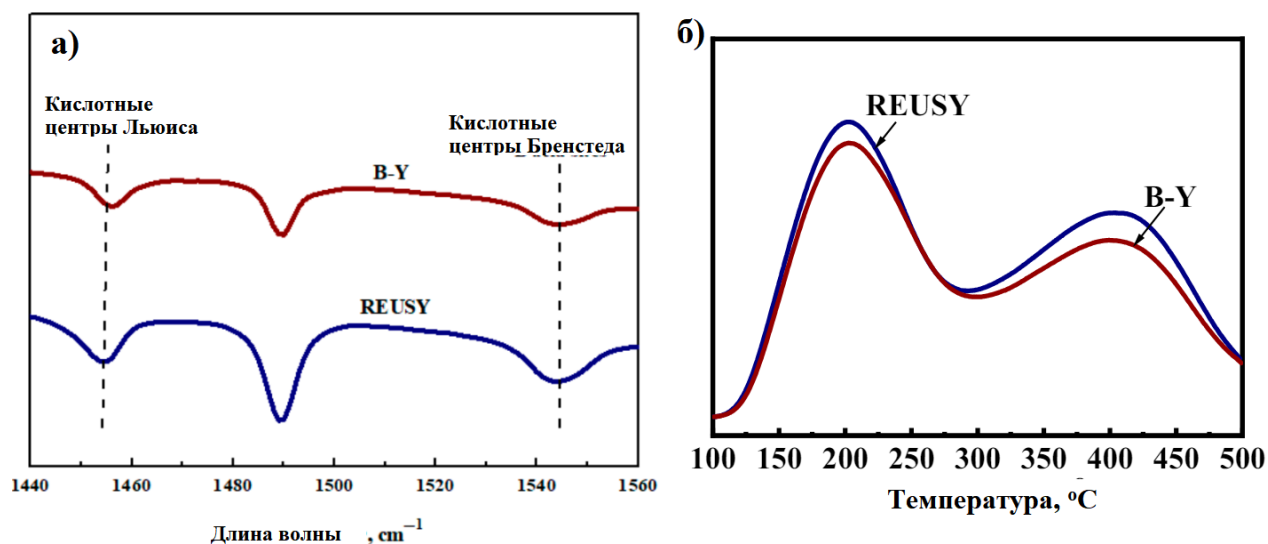


Рисунок 17. ИК-спектры адсорбированного пиридина и ТПД-профили ультрастабильного редкоземельной формы цеолита Y до (REUSY) и после модификации В₂О₃ (B-Y) [105].

В работе [106] исследовали состояние бора на промышленных катализаторах крекинга, содержащих пассивирующую добавку ВВТ-технологии, методом ИК-спектроскопии диффузного отражения. Авторами отмечались трудности детектирования низкого содержания бора на катализаторе ввиду значительного перекрывания сигналов борсодержащего пассиватора компонентами катализатора. Для выделения сигналов колебаний связей добавки на основе бора в процессе регистрации ИК-спектров в качестве фона использовался ИК-спектр идентичного по составу катализатора без пассиватора. Установлено, что бор присутствует на катализаторе в виде форм ВО₃ (1433 см⁻¹ и 835 см⁻¹) и ВО₄ (1102 см⁻¹) в боратных структурах, колебания валентных связей в треугольниках ВО₃, характерных оксиду бору В₂О₃, не были обнаружены на спектре (рис. 18).

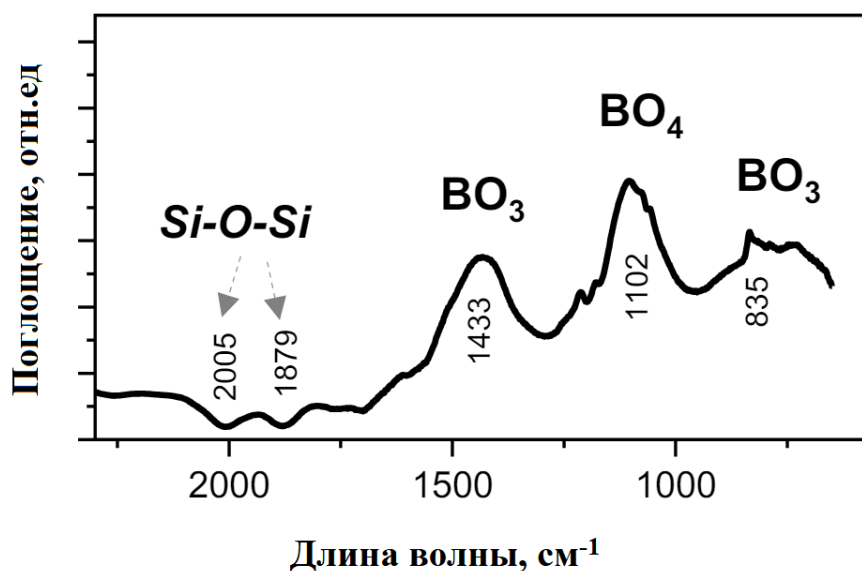


Рисунок 18. ИК-спектр промышленного катализатора крекинга, содержащего пассивирующую добавку ВВТ-технологии, после вычета фонового спектра катализатора без пассиватора [106].

Авторы [107] изучали пассивацию никеля на катализаторе крекинга с добавкой на основе бора ВВТ-технологии методом H_2 -ТПВ. Авторы сравнивали поглощение водорода дезактивированных 5000 ppm никеля металлостойких катализаторов крекинга с добавкой и без пассиватора. Было показано, что присутствие борсодержащего пассиватора снижает поглощение водорода на 9 отн. %.

В работе [108] исследовали пассивацию ванадия на цеолите Y в европиевой обменной форме (EuY) и смесях EuY с аморфными алюмосиликатами оловом. Нанесение ванадия и олова проводилось пропиткой по влагоемкости цеолита/алюмосиликата из толуольных растворов нафтената ванадия и тетрафенил олова с последующими прокаливанием при $575^\circ C$ и обработкой паром при $730^\circ C$ состава 95% H_2O /5% N_2 . Методом ЭПР показано, что ванадий преимущественно стабилизируется на EuY в виде VO^{2+} в октаэдрическом окружении, в то время как на алюмосиликате ванадий, главным образом, детектируется в виде V_2O_5 . Присутствие олова на цеолите способствовало окислению VO^{2+} в V_2O_5 с образованием соединений со связями $Sn^{4+} - O - V^{5+}$. Кроме того, избыток олова на катализаторе стимулировал связывание ванадия в виде ортованадата европия

EuVO_4 . Механизм пассивации ванадия на алюмосиликате и цеолите Y представлен на рисунке 19.

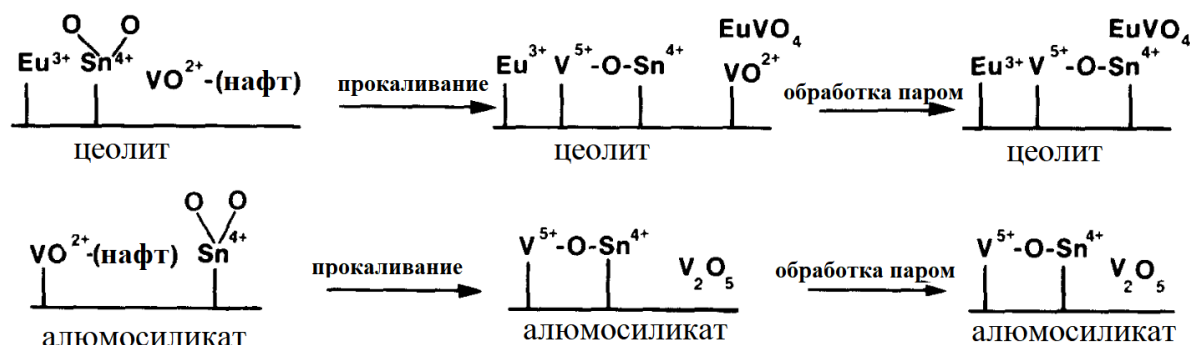


Рисунок 19. Схема пассивации ванадия на алюмосиликате и цеолите Y [108].

В работе [109] рассматривали нанесение защитного слоя из AlO_x структур на поверхность цеолита USY для связывания ванадия. Конструирование защитного слоя включало в себя нанесение комплекса $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, размер (9 Å) которого превышает диаметр окна/канала цеолита USY, из водного раствора на цеолит USY с последующим прокаливанием при 500°C. Согласно результатам низкотемпературной адсорбции-десорбции азота образование слоя AlO_x существенно не влияло на текстурные характеристики цеолита USY – площадь поверхности и объем пор образцов сохранялись. Исходя из данных РФЭС, в том числе изменения отношения Si/Al при модификации поверхности, была определена толщина защитного слоя AlO_x 3-5 Å. Методом ЭПР было показано, что примерно 80% ванадия при дезактивации системы AlO_x – USY пассивируется защитным слоем.

Авторы [110] изучали пассивацию ванадия добавками нанесенного кальция на бентонитовой глине на катализаторе крекинга. Бентонитовая глина пропитывалась хлоридом кальция и смешивалась с цеолитом Y в лантановой форме или промышленными катализаторами крекинга, дезактивированными ванадием. При крекинге н-гексана в присутствии дезактивированного 2000 ppm ванадия композита (50% цеолита Y в лантановой обменной форме и 50% глины), добавка кальция увеличивала конверсию с 27.6 до 37.3%. Согласно результатам масс-

спектрометрии вторичных ионов (SIMS) дезактивированных ванадием катализаторов крекинга ванадий преимущественно локализуется на бентонитовой глине, модифицированной кальцием.

Авторы сравнивали активность MgO , CaO , CeO_2 , MgTiO_3 , CaTiO_3 , $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и ZnTiO_3 в пассивации ванадия на катализаторах крекинга [111]. Дезактивация свежего катализатора крекинга проводилась пропиткой по влагоемкости нафтенатами никеля, ванадия и железа в количествах 4800 ppm Ni, 5800 ppm V, 3800 ppm Fe с последующей обработкой водяным паром при 732°C . Ловушки ванадия добавлялись в состав катализатора в процессе его синтеза в количестве 2.6 мас.%. Методом РФА были определены размеры элементарной ячейки Y-цеолита типа FAU для оценки величины дезактивации катализаторов ванадием. Уменьшение элементарной ячейки Y-цеолита дезактивированных образцов относительно свежего катализатора отражало степень деалюминирования, разрушения цеолитного каркаса. Размер элементарной ячейки цеолита при пассивации ванадия изменялся в ряду: для добавок $\text{CeO}_2 > \text{MgO} > \text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 > \text{MgTiO}_3 > \text{CaTiO}_3 > \text{CaO}$. Несмотря на высокую эффективность MgO в пассивации ванадия отмечалось уменьшение конверсии и выхода бензина в процессе крекинга вакуумного газойля при увеличении количества MgO в составе катализатора до 3.9 мас.%.

Авторы [112] исследовали Ti–Al–Mg смешанные оксиды в качестве ловушек ванадия для катализаторов крекинга. На смешанные оксиды состава $\text{Ti}(x)\text{--Al}(20 \text{ мол.}\%)\text{--Mg}(80 \text{ мол.}\% - x)$, где $x=10,20,30 \text{ мол.}\%$ наносили нитрат лантана в количестве 10 мас.% La с последующим прокаливанием в токе воздуха при 650°C . Катализатор крекинга, дезактивированный 3900 ppm ванадия, механически смешивался с полученными системами Ti–Al–Mg–La в пропорции 80 мас.% катализатора/20 мас.% ловушки и подвергался обработке 100%-ным водяным паром при 788°C . Далее оксиды Ti–Al–Mg–La и катализатор ввиду разницы плотностей образцов разделяли в смеси метилен иодида и ацетона, и на разделенных компонентах методом атомно-абсорбционной спектроскопии

определяли содержание ванадия. Было обнаружено, что с уменьшением содержания титана с 30 до 10 мол.% в Ti–Al–Mg–La ловушке количество связанного из катализатора крекинга ванадия снижается с 48.72 мас.% до 42.95 мас.%. Кроме того, модификация Ti(30 мол.%)–Al(20 мол.%)–Mg (50 мол.%) смешанных оксидов лантаном увеличивала связывание ванадия на 15.41 мас.%.

В работе [113] исследовали системы TiO_2 и $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ как пассиваторы ванадия физико-химическими методами анализа. Анатаз или рутил механически диспергировали в бемите, гибbsite и баерите в массовой пропорции 1:1 и прокаливали при 600°C, далее ванадий из метаванадата аммония наносился в количестве 3 мас.% на оксиды пропиткой по влагоемкости и последующим прокаливанием при 500°C. Методом рамановской спектроскопии установлено, что ванадий присутствует на исследуемых носителях в виде поливанадатов. При изучении полученных систем методом ТПВ- H_2 было обнаружено, что добавление фазы байерита к анатазу или рутилу увеличивает поглощение водорода примерно в 2 раза, что объяснялось восстановлением ванадия до V(II) и V(III), однако при добавлении гибbsite и бемита к любой из фаз TiO_2 ванадий восстанавливался только до V(IV).

В работе [114] изучали влияния способа нанесения лантана на цеолит USY на пассивацию ванадия. Лантан на цеолит USY наносился из хлорида лантана методами: пропиткой по влагоемкости (LaIM), осаждением (LaPP) и ионным обменом (LaEX). Лантансодержащие катализаторы отравляли октоатом ванадила в количестве 3000 ppm V с последующими прокаливанием при 600°C и обработкой 100%-ным водяным паром при 600°C. Авторы работы оценивали распределения лантана по цеолиту USY, используя отношения $(\text{La}/\text{Al})_{\text{РФЭС}}/(\text{La}/\text{Al})_{\text{ИСП}}$, определенные с помощью методов РФЭС и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Так, данный показатель для лантансодержащего катализатора, полученного методом ионного обмена, составлял 0.12, в то время как для образцов LaPP и LaIM был 1.41 и 0.32. Значения $(\text{La}/\text{Al})_{\text{РФЭС}}/(\text{La}/\text{Al})_{\text{ИСП}}$ 1.41 и 0.12 свидетельствовали о преимущественном

распределении лантана на поверхности (LaPP) и в каналах и полостях цеолита USY (LaEX). Образец (LaIM) с распределением лантана как на поверхности, так и в каналах и полостях цеолита обладал наибольшей устойчивостью к отравлению ванадием. Катализатор LaIM после дезактивации ванадием имел бóльшую площадь поверхности, характеризуемую микропорами, и активность в крекинге н-гексана в сравнении с отравленными образцами LaPP и LaEX.

Авторы [115] исследовали La_2O_3 , CeO_2 и LaPO_4 в пассивации ванадия на цеолите USY. Ловушки ванадия наносились на цеолит методом осаждения из растворов хлоридов металлов, в случае нанесения LaPO_4 в систему добавляли фосфат-ион из $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$. Дезактивация ванадием проводилась пропиткой по влагоемкости раствором метаванадата аммония с последующим прокаливанием при 550°C . Снижение дезактивирующего действия ванадия, выраженное в уменьшении объема микропор отравленных образцов, изменялось в ряду $\text{LaPO}_4 > \text{CeO}_2 > \text{La}_2\text{O}_3$. Было установлено, что добавка фосфат-иона способствовала равномерному распределению лантана по поверхности цеолита, что улучшало пассивацию ванадия.

В работе [116] изучали пассивацию ванадия соединениями лантана на цеолите USY. Лантан на USY наносился двумя методами: ионным обменом из раствора нитрата лантана и механическим смешиванием цеолита с оксидом лантана. Авторами было обнаружено, что механическое смешивание оксида лантана с цеолитом USY эффективнее защищает цеолит от разрушения кристаллической структуры ванадием, чем при способе нанесения лантана на USY ионным обменом. Размер элементарной ячейки цеолита USY, дезактивированного ванадием, при механическом смешивании с оксидом лантана принимал бóльшее значение (рис. 20, б). Авторы объясняют такое различие в эффективности пассивации ванадия локализацией лантана на поверхности цеолита, что предполагает лучшее связывание ванадия, чем при способе нанесения лантана ионным обменом (рис. 20, а).

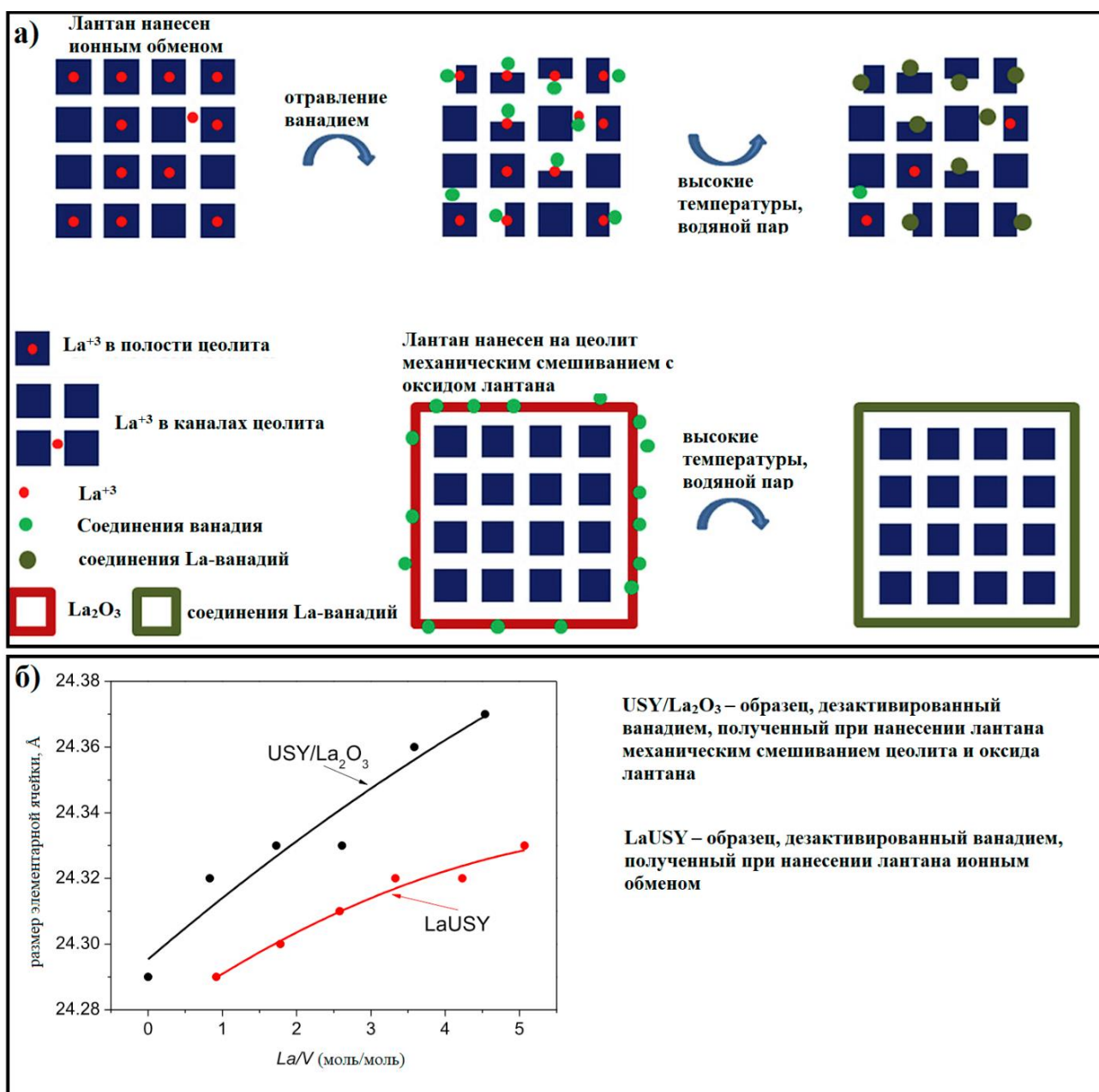


Рисунок 20. Схема пассивации ванадия лантаном (а) и зависимость размера элементарной ячейки цеолита USY от мольного соотношения La/V (б) [116].

Авторы [117] использовали добавку к катализатору крекинга оксиды Y/MgO в качестве ловушки ванадия. Применение ловушки Y/MgO в количестве 10 мас.% добавки к катализатору, отравленного 7500 ppm ванадия, позволяла частично реактивировать образец: после пассивации ванадия в процессе крекинга вакуумного газойля наблюдалось снижение выходов водорода, кокса и сухого газа при увеличении выходов бензина и газов C_3 - C_4 .

В ходе анализа исследований по пассивации ванадия ловушками на основе оксидов алюминия, титана, редкоземельных элементов, магния и кальция выявлено методическое упрощение. Применение пассивирующих добавок для микросферических катализаторов в виде порошкообразных форм не является в полной мере корректным подходом для дезактивации ванадия в условиях КК. Потенциальный положительный эффект от пассивации ванадия может быть нивелирован в условиях циркуляции катализатора.

В исследовании [118] предложен способ снижения дегидрирующей активности ванадия. Авторами было обнаружено, что при обработке равновесного катализатора, содержащего 2800 ppm ванадия и 2500 ppm никеля, водородсодержащим газом состава 5% H_2 и 95% N_2 при 650-750°C происходит частичная реактивация катализатора. После такой обработки катализатора при крекинге остатка атмосферной перегонки нефти ($T_{н.к.}=230^\circ C$, $T_{к.к.}=714^\circ C$) наблюдается увеличение выхода бензина на 3.8 мас.% при снижении выходов кокса и водорода на 16 и 13 отн.%, соответственно. Согласно результатам ЭПР спектроскопии после обработки водородсодержащим газом 40% от общего количества ванадия на равновесном катализаторе восстанавливается до V^{+3} , не обладающего дегидрирующей активностью в условиях крекинга в сравнении с V^{+4} и V^{+5} .

Закключение по литературному обзору

Несмотря на то, что в Российской Федерации тяжелое нефтяное сырье (мазуты, углубленные газойли, гудроны) традиционно не является основным сырьем для установок КК, общемировая тенденция к утяжелению перерабатываемого сырья КК постепенно затрагивает и российскую нефтепереработку. Так, 20–30 лет назад в процессе КК перерабатывались преимущественно газойли с температурой конца кипения (Ткк) 500–510°C, тогда как в современных условиях уже используются фракции с Ткк 540–550°C [119, 120]. Основным сырьем для установок КК в РФ (Г-43-107, 1-А/1М, 43-103 и ГК-3 с применением микросферического катализатора) являются гидроочищенные вакуумные газойли с концом кипения до 550°C, характеризующиеся низким содержанием металлов (никеля и ванадия в количестве до 2–3 ppm).

В международной практике эксплуатируются установки КК остатков вакуумной или атмосферной перегонки (RFCC), перерабатывающие сырье с содержанием Ni+V до 200 ppm и коксуемостью до 10%; установки КК газойлей и смесей газойлей с мазутами (FCC), перерабатывающие сырье с содержанием Ni+V до 10 ppm и коксуемостью до 4% [23, 95, 121, 122].

Катализаторы RFCC, как правило, содержат в своем составе пассиваторы/ловушки металлов, кроме того, в научно-технической литературе описывается КК RFCC с дополнительным вводом в установку RFCC пассиваторов для снижения расхода свежего катализатора RFCC за счет уменьшения его степени дезактивации металлами [23, 24, 123, 124]. Также необходимо отметить, что содержание никеля на катализаторах RFCC в промышленных условиях может достигать значений 15000-20000 ppm при переработке углеводородного сырья с содержанием никеля 20-30 ppm [95, 125]. На установках FCC помимо традиционных гидроочищенных газойлей перерабатывается утяжеленное сырье с содержанием никеля+ванадия до 10 ppm и коксуемостью до 4%, при этом применяются коммерческие пассиваторы (например, BCMT-500, BCMT-LRT фирмы Albemarle, Cat-Aid фирмы Johnson Matthey, FUSION фирмы W.R. Grace &

Co, EC9000A фирмы Nalco и др). и металлостойкие катализаторы, что позволяет использовать катализатор при содержания никеля и ванадия до 5000 ppm [94, 126-128].

В рамках литературного обзора рассмотрены пассиваторы никеля на основе соединений сурьмы и бора, оксидов алюминия и редкоземельных элементов. 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, несмотря на высокую эффективность в подавлении дегидрирующей активности никеля, имеют серьезные недостатки: они значительно увеличивают концентрацию оксидов азота в дымовых газах регенератора и сами по себе относятся к высокотоксичным веществам. Пассиваторы на основе соединений бора являются наиболее перспективными пассиваторами никеля, применение которых не увеличивает образование оксидов азота в установке крекинга. Кроме того, в последние годы технологии пассивации никеля на основе бора начали применяться за рубежом. Тем не менее, информация о технологии пассивации никеля борсодержащими соединениями носит крайне ограниченный характер (нет конкретных сведений о соотношениях бор/дезактивирующий металл, способе нанесения/ввода пассиватора и др.). В литературе описывается пассивации никеля твердыми добавками на основе соединений бора, которые могут быть нанесены на отдельный неорганический носитель или присутствовать в составе катализатора. Добавки на основе соединений бора связывают никель в форме, препятствующей его восстановлению до металлического состояния в условиях КК, тем самым подавляя его дегидрирующую активность. Применение пассиваторов в виде твердых добавок в условиях КК предполагает соблюдения ряда требований к характеристикам данных добавок, включая механическую стойкость к истиранию, определенный гранулометрический состав и др. В случае включения пассиватора в состав

катализатора необходим этап его введения или синтеза в процессе/по итогу приготовления катализатора.

В связи с вышеизложенным, в рамках данной работы исследуется дезактивация тяжелых металлов при использовании маслорастворимых борсодержащих соединений, активность полученного пассиватора в дезактивации ванадия, влияние пассивации металлов на образование оксидов азота в процессе регенерации катализатора.

3. Экспериментальная часть²

3.1. Реактивы, углеводородное сырье и катализаторы, использованные в работе

В качестве реагентов были использованы:

- Нафтенат никеля (5-12%, Alfa Aesar)
- Оксид ванадия (V) (ч., Реахим)
- Синтетические жирные кислоты C₇-C₉ (ГОСТ 23239-89)
- Хлорид сурьмы (III) (х.ч., Реахим)
- Борная кислота (ч., Русхим)
- Тетраборат аммония гидрат (NH₄)₂B₄O₇·4H₂O (ч., Химреактивснаб)
- Борный ангидрид (х.ч., Реахим)
- Метанол (ч., Химмед)
- Изопропиловый спирт (х.ч., Реахим)
- Этанол (ГОСТ 17299-78)
- Бутанол-1 (ч., Реахим)
- Этиленгликоль (в/с, Русхим)
- Пропиленгликоль (ч, Русхим)
- Глицерин (ч., Реахим)
- Диэтиленгликоль (марка А, ГОСТ 10136-77, Реахим)

В качестве растворителей использовали толуол (ч., ГОСТ 5789-78), изопропанол (х.ч., Реахим), ацетон (х.ч., Реахим).

²При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующих публикаций автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1. **Шакиров И.И.**, Кардашев С.В., Лысенко С.В., Бороноев М.П., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Пассивация никеля на катализаторах крекинга // Журнал прикладной химии. – 2023. – Т. 96, № 6. – С. 632-640. DOI 10.31857/S0044461823060105. – 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. – С. 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., Егазьянц С.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Пассивация никеля в присутствии ванадия на катализаторах крекинга // Нефтехимия. – 2024. – Т. 64, № 3. – С. 204-218. DOI 10.31857/S0028242124030027. – 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., Егазьянц С.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Пассивация никеля борсодержащими соединениями в процессе крекинга углеводородного сырья // Нефтехимия. – 2025. – Т. 65, № 3. – С. 193-204. DOI 10.31857/S0028242125030039. – 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., Караханов Э.А. Способ пассивации тяжелых металлов на катализаторах крекинга борсодержащими соединениями // Патент № 2794336 С1 Российская Федерация. – 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%.

При испытании образцов после отравления никелем и ванадием и после пассивации металлов на установке проточного типа с неподвижным слоем в качестве сырья и катализаторов использовали гидроочищенный вакуумный газойль ГОВГ-3 и промышленные микросферические цеолитсодержащие катализаторы cat, FCC-cat и eq₂ с характеристиками, указанными в таблицах 7 и 8. При испытании образцов на пилотной установке каталитического крекинга с лифт-реактором и циркуляцией катализатора в качестве сырья и катализаторов использовали гидроочищенные вакуумные газойли ГОВГ-1, ГОВГ-2 и промышленный равновесный катализатор крекинга eq₂. В качестве пассиватора на основе бора использовали маслорастворимые борсодержащие соединения, синтезированные по разработанной нами методике, описанной в патенте [129].

В колбу помещали от 1 до 10 масс. ч. неорганического борсодержащего соединения (например, борной кислоты, тетрабората аммония гидрата, раствор тетрабората аммония, водную суспензию/раствор оксида бора) и от 2 до 20 масс. ч. многоатомных C₂-C₄ спиртов и нагревали в интервале температур от 60 до 100°C и выдерживали в течение 2 часов. Смесь охлаждали до 20-25°C, далее к полученному промежуточному продукту добавляли от 5 до 50 масс. ч. низкомолекулярного алифатического спирта (например, метанол, этанол, изопропанол, н-бутанол) в зависимости от требуемой концентрации бора на катализаторе и необходимой растворимости пассиватора в углеводородном сырье. В результате синтеза был получен пассиватор, растворимый в углеводородном сырье, с содержанием бора 3.0-6.0 мас. %.

Таблица 7. Характеристики гидроочищенных вакуумных газойлей.

Сырье	ГОВГ-1	ГОВГ-2	ГОВГ-3
Плотность, г/см ³	0.890	0.885	0.887
Массовая доля серы, %	0.21	0.26	0.18
Массовая доля азота, %	0.05	0.12	0.54
Суммарное содержание никеля и ванадия, ppm	менее 1	менее 1	менее 1
Фракционный состав			
доля отгона, мас. %	температура выкипания, °C	температура выкипания, °C	температура выкипания, °C
НК	298	328	290
10	371	353	355
30	412	398	391
50	440	430	425
90	502	495	491
КК	544	538	530
Групповой состав			
Парафино-нафтеновые углеводороды	68.9	67.5	72.3
Ароматические углеводороды	27.3	30.5	26.0
Смолы	3.8	2.0	1.7

Таблица 8. Свойства промышленных микросферических цеолитсодержащих катализаторов крекинга, свежие cat и FCC-cat, равновесные eq₁ и eq₂.

Катализатор	cat	FCC-cat	eq ₁	eq ₂
Площадь поверхности, м ² /г	255	235	141	114
Средний размер частиц, мкм	90	85	75	110
Уплотненная насыпная плотность, г/см ³	0.83	0.80	0.82	0.79
Массовая доля оксидов PЗЭ, %	1.5	1.6	0.7	2.4
Массовая доля Na ₂ O, %	0.4	0.3	0.3	0.3
Массовая доля Fe ₂ O ₃ , %	1.0	0.6	0.8	1.8
Массовая доля Al ₂ O ₃ , %	35.0	36.0	31.5	43.2
Содержание никеля, ppm	-	-	70	940
Содержания ванадия, ppm	-	-	110	1130

3.2. Физико-химические методы исследования катализаторов

Изотермы адсорбции/десорбции азота были получены при $T = 77$ К с помощью анализатора поверхности Gemini VII 2390 (Micromeritics). Перед анализом образцы были дегазированы в вакууме с помощью дегазатора The VacPrep™ 061 (Micromeritics) при температуре 300°C в течение 12 ч. Для расчета площади поверхности был использован метод Брунауэра – Эммета – Теллера с использованием адсорбционных данных в диапазоне относительных давлений (P/P_0) 0.04–0.2. Объем пор и распределение пор по размерам были определены исходя из данных, относящихся к адсорбционной ветви изотерм, с использованием модели Баррета – Джойнера – Халенда. Площадь и объем микропор определяли t-методом де Бура и Липпенса.

Фазовый состав катализаторов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на приборе Rigaku Rotaflex D/max-RC (Rigaku). Дифрактограмму регистрировали в угловом диапазоне $2\theta=3^\circ-50^\circ$ с использованием $K\alpha$ -излучения ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) медного анода. Расчет относительной кристалличности проводили по

интенсивности рефлекса с индексами (533) по методике ASTM 3906-03 [130]. В качестве образца со 100% кристалличностью был принят свежий катализатор крекинга. Размеры элементарной ячейки цеолитного компонента катализаторов крекинга (Y-цеолит типа FAU) были определены по методике ASTM 3942-03 [131].

Для оценки изменения кислотных свойств катализатора крекинга после отравления никелем, пассивации никеля был использован метод термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД-NH₃). Термопрограммируемая десорбция аммиака выполнялась на прецизионном хемосорбционном анализаторе Autosorb IQ («Quantachrome», США). Сушку образца проводили в токе гелия при температуре 300°C, выдерживали при этой температуре в течение 60 мин и затем охлаждали образец в токе гелия до 60°C. Стадию адсорбции проводили в потоке аммиака в течение 30 мин при температуре 60°C. Для удаления физически адсорбированного аммиака образец выдерживали в потоке гелия при 100°C в течение 30 мин. После охлаждения до комнатной температуры в потоке гелия проводили термопрограммированную десорбцию аммиака от комнатной температуры до 750°C со скоростью нагрева измерительной ячейки с образцом 10°C/мин. Скорость потока гелия через реактор с образцом составляла 30 см³/мин. Количества слабых, средних и сильных кислотных центров катализаторов определяли из интегральных интенсивностей областей 80-170°C, 170-300°C и 300-600°C, соответственно, под кривой термопрограммированной десорбции аммиака с использованием калибровочных зависимостей.

Исследования катализаторов методом рентгенофотоэлектронной микроскопии (РФЭС) проводили при помощи рентгеновского фотоэлектронного спектрометра PREVAC EA15. Для возбуждения фотоэлектронов использовано рентгеновское излучение алюминиевого анода (Al K α = 1486.6 эВ). Шкалу энергии связи корректировали по линии C1s углерода (E_{св}=284.8 эВ). Обзорные спектры сняты в диапазоне 0-1100 эВ при энергии пропускания анализатора (E_{pass}) 117.4 эВ с шагом 1 эВ/шаг. Спектры высокого разрешения сняты при E_{pass} = 23.5 эВ с шагом 0.1 эВ/шаг.

Температурно-программируемое восстановление водородом (ТПВ-Н₂) катализаторов проводили на прецизионном хемосорбционном анализаторе («Quantachrome», США) с детектором по теплопроводности. Перед анализом катализатор прокаливали при 400°C в течение 1 часа в атмосфере аргона. Термопрограммированное восстановление водородом проводили в токе газа (5%об. водорода + 95%об. азота) со скоростью подачи 30 мл/мин. Нагрев образца осуществляли со скоростью 10°C/мин от 50°C до 950°C. Количество поглощенного водорода катализаторов определяли по калибровке детектора по теплопроводности поглощения водорода стандартного образца CuO.

Спектры ЯМР на ядрах ¹¹B регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE II 400WB в магнитном поле 9.4 Тл с использованием двухканального датчика Н/Х ВМУ фирмы Bruker с системой вращения под «магическим» углом (ВМУ) в роторах с внешним диаметром 4 мм и скоростью вращения 12 кГц. Спектр на ядрах ¹¹B простой одноимпульсной последовательности с прямой поляризацией были зарегистрированы с помощью импульсов $\pi/8$ длиной 0.8 μ с и задержкой между сканами 10 с.

Количественный анализ никеля и ванадия в катализаторе осуществлялся методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на приборе Shimadzu ICPE- 9000 (Shimadzu, Япония) с радиальным и аксиальным наблюдением при длине волны 221.6 нм для Ni, 311.1 нм для V.

Для определения содержания бора на катализаторе 10-15 мг образца растворялись в 100 мкл 40%-ной плавиковой кислоты, полученный раствор разбавлялся до объема 20 мл бидистиллированной водой и анализировался на масс-спектрометре с ионизацией образца в индуктивно-связанной плазме Agilent 7500 (Agilent Technologies, США).

Содержание азота на закоксованных катализаторах определяли методом CHNS-анализа на приборе CHNS-анализатор Thermo Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific, Великобритания).

Исследование морфологии поверхности катализаторов после дезактивации металлами и пассивации и распределения никеля и ванадия на микросфере

катализатора проводилось методом СЭМ-ЭДС на сканирующем электронном микроскоп JSM JEOL 6490-LV (JEOL Ltd., Япония) с приставкой INCA x-Sight для энергодисперсионного микроанализа.

ИК-спектры катализаторов регистрировали в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ на ИК спектрометре с преобразованием Фурье Nicolet “IR-200” (Thermo Scientific, Великобритания) с использованием прессованных таблеток образцов в KBr в соотношении 1:100.

3.3. Дезактивация катализаторов крекинга и пассивация никеля и ванадия

Термопаровую стабилизацию катализаторов проводили в 100%-ном водяном паре при 760°C в течение 5 часов в соответствии со стандартом ASTM D4463 [132]: 20 г. катализатора помещали в кварцевый реактор и нагревали до 760°C в атмосфере воздуха и выдерживали при этой температуре 30 минут, далее в реактор с образцом подавали азот со скоростью $40\text{ см}^3/\text{мин}$ в течение 30 минут, после продувки азотом в реактор с помощью насоса и нагревательного элемента подавали водяной пар (рис. 21). После 5 часовой обработки катализатора 100%-ным водяным паром при 760°C реактор охлаждали до комнатной температуры в потоке азота.

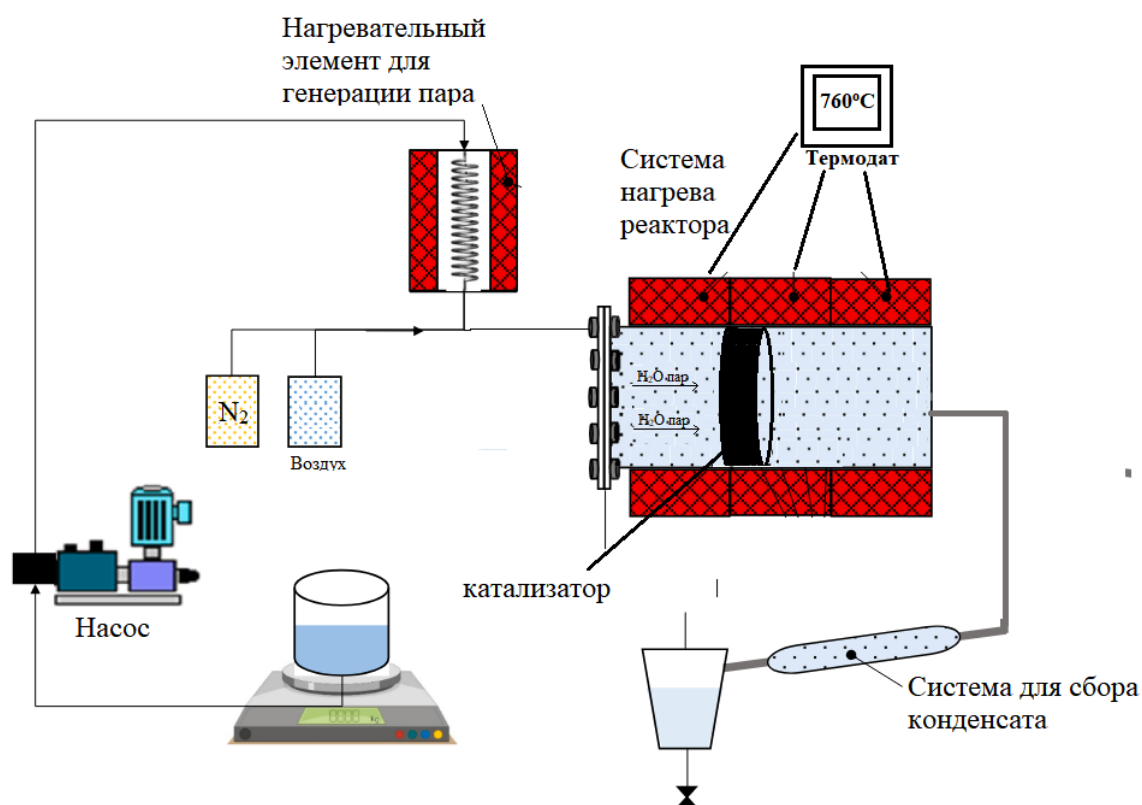


Рисунок 21. Схема установки термопаровой стабилизации катализаторов.

Дезактивацию катализаторов крекинга никелем проводили поэтапно: 1) нанесение предварительно растворенного в толуоле нафтената никеля на катализатор пропиткой по влагоемкости в количествах 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 ppm в пересчете на никель с последующим прокаливанием в токе воздуха при 620°C; 2) термопаровая обработка 100%-ным водяным паром при 760°C в течение 5 часов по методике, описанной выше. Нанесение борсодержащего пассиватора, предварительно растворенного в изопропанолем, на дезактивированный никелем катализатор проводили пропиткой по влагоемкости в количествах 1000, 2000, 3000, 4000 ppm в пересчете на бор с последующим прокаливанием в токе воздуха при 620°C.

Дезактивацию катализаторов крекинга никелем и ванадием проводили следующим образом: 1) нанесение солей ванадия синтетических жирных кислот C₇-C₉ и нафтената никеля, предварительно растворенных в толуоле, на катализатор пропиткой по влагоемкости в количестве от 4000 до 10000 ppm в пересчете на металл с последующей сушкой при 120°C до постоянной массы образцов; 2) прокаливание при 620°C в токе воздуха и термопаровая обработка в 100%-ном водяном паре при 760°C в течение 5 часов. Нанесение борсодержащего пассиватора, предварительно растворенного в изопропанолем, проводили пропиткой по влагоемкости в количествах 2000, 3000, 4000 и 5000 ppm в пересчете на бор на пропитанный прекурсорами никеля и ванадия и высушенный катализатор с последующими прокаливанием в токе воздуха при 620°C и термопаровой обработкой в 100%-ном водяном паре при 760°C в течение 5 часов.

Таблица 9. Содержание металлов (Ni, V) и бора на катализаторах крекинга.

Образец	Содержание никеля, ppm		Содержание ванадия, ppm		Содержание бора, ppm	
	Номинальное	Фактическое	Номинальное	Фактическое	Номинальное	Фактическое
cat-1Ni-TPO	1000	1080	-	-	-	-
cat-2Ni-TPO	2000	1940	-	-	-	-
cat-3Ni-TPO	3000	2940	-	-	-	-
cat-4Ni-TPO	4000	4080	-	-	-	-
cat-5Ni-TPO	5000	5110	-	-	-	-
cat-5Ni-TPO-3B	5000	5110	-	-	3000	2936
cat-4Ni-TPO-2.6B	4000	4080	-	-	2600	2562
cat-2Ni-TPO-1.3B	2000	1940	-	-	1300	1341
cat-1Ni-TPO-0.7B	1000	1080	-	-	700	750
cat-3Ni-TPO-1B	3000	2940	-	-	1000	1029
cat-3Ni-TPO-2B	3000	2940	-	-	2000	2030
cat-3Ni-TPO-3B	3000	2940	-	-	3000	2974
cat-3Ni-TPO-4B	3000	2940	-	-	4000	3944
2Ni3V-FCC-cat	2000	2090	3000	3080		
4Ni6V-FCC-cat	4000	4040	6000	6010		
6V-FCC-cat	-	-	6000	5990		
4Ni-FCC-cat	4000	3910	-	-		
4Ni-2B-FCC-cat	4000	3910	-	-	2000	1962
2Ni3V-3B-FCC-cat	2000	2120	3000	2970	3000	2976
4Ni6V-5B-FCC-cat	4000	4060	6000	6060	5000	5025
6V-2B-FCC-cat	-	-	6000	5970	2000	1917
6V-3B-FCC-cat	-	-	6000	6020	3000	2884
6V-4B-FCC-cat	-	-	6000	6090	4000	3986
6V-5B-FCC-cat	-	-	6000	5940	5000	4922

3.4. Проведение каталитических экспериментов

Каталитические эксперименты проводили на установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора в соответствии со стандартом ASTM D5154-10 (рис. 22) [2]. Реактор, снаряженный 4.05 г предварительно прокаленного при 300°C в течение 2 часов катализатора и 6 мл кварца гранулометрического состава 0.5-0.7 мм (4 мл первого слоя и 2 мл поверх слоя катализатора), помещали в трубчатую печь и нагревали до 525°C. По достижении заданной температуры через снаряженный реактор пропускали аргон со скоростью 20 мл/мин в течение 15

минут. После продувки установки КК аргоном к реактору подсоединяли предварительно взвешенный и охлаждаемый водой со льдом приемник для сбора жидких продуктов, далее данный приемник подключали к системе сбора крекинг-газа. С помощью насоса подачи сырья в установку подавалось от 0.7 до 2.0 г. сырья в зависимости от соотношения катализатор/сырье. После крекинга приемник с жидкими продуктами отсоединялся и взвешивался, также измерялся объем вытесненной жидкости из сосуда системы сбора крекинг-газа. Из газометра, содержащего разбавленный аргоном крекинг-газ, отбирали 150 мл газовой пробы. Закоксованный катализатор регенерировался в реакторе в потоке воздуха со скоростью 50 мл/мин при 620°C в течение 1 часа. Углубленные исследования с добавкой пассиватора в сырье проводили на пилотной установке каталитического крекинга вакуумного дистиллята с лифт-реактором [133] при следующих условиях: температура 525°C, время контакта катализатора и сырья в реакторе – 2–3 с, кратность циркуляции катализатор : сырье – 8–10 кг/кг, расход сырья – 500 г/ч.

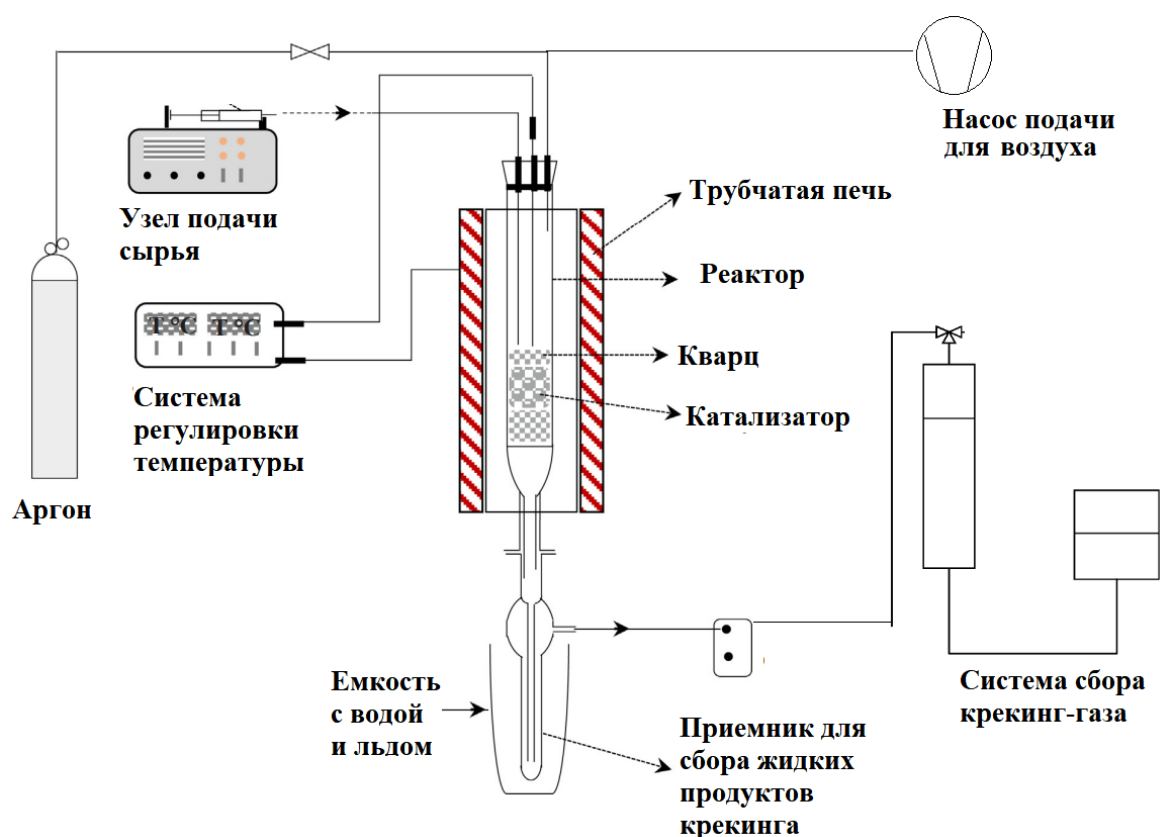


Рисунок 22. Установка каталитического крекинга проточного типа с неподвижным слоем катализатора.

3.5. Анализ продуктов каталитического крекинга

Выходы бензина и легкого каталитического газойля в жидких продуктах крекинга определяли методом «имитированной дистилляции» по ASTM D2887-16 [134] на хроматографе «Хромос ГХ1000» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой Petrocol-2887 (5 м × 0.53 мм, толщина пленки неподвижной фазы 2.65 мкм), газ-носитель гелий, объемная скорость 30 мл/мин при температуре испарителя и детектора 370°C. Анализ проводили в режиме программирования температуры колонки от 30°C до 370°C со скоростью 20°C/мин. Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяли с использованием программного обеспечения Хромос СТО Газпром 5.5 2007 версия 0.9.18.0 для Windows.

Анализ бензиновых фракций проводили с помощью двумерного газового хроматографа/времяпролётного масс-спектрометра (GC×GC-TOFMS) Leco Pegasus® BT FLUX (США). Прибор включает газовый хроматограф Agilent 7890А со встроенной второй печью и пневмодулятором, времяпролётный масс-анализатор Leco Pegasus® BT. Используемые колонки: 1 – фаза Rxi-17Sil (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), колонка 2 – фаза Rxi-5Sil (1.7 м × 0.10 мм × 0.10 мкм). Условия разделения: газ-носитель гелий, скорость потока через колонку 1 мл/мин, деление потока 1:500, обдув инжектора (септы) 3 мл/мин, температура инжектора 300°C, температурный режим 1-й печи-начальная температура 50°C (2 мин), далее нагрев со скоростью 3°C/мин до 320°C, далее выдержка 5 мин, температура 2-й печи и модулятора поддерживается на 6 и 21°C выше, чем температура 1-й печи, соответственно, время модуляции на модуляторе – 6 с. Режим работы масс-спектрометра: ионизация электронами (70 эВ), температура ионного источника 230°C, диапазон детектируемых масс – 35–520, скорость регистрации 100 спектров в секунду. Обработку результатов анализа проводили с использованием программного обеспечения CromaTOF (Leco). Отнесение компонентов к классам проводили по наличию в масс-спектрах характеристических пиков ионов и соответствию зон элюирования. Расчет относительного содержания проводили, исходя из доли компонентов в общем ионном токе. Групповой состав бензиновых фракций катализата определяли в соответствии со стандартом ASTM D6730 на

хроматографе «Хромос GX1000» с пламенно-ионизационным детектором и двумя соединенными последовательно капиллярными колонками Agilent J&W HP-5ms (5 м × 0.25 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0.5 мкм) и Supelco Petrocol DH (100 м × 0.25 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0.5 мкм); газ-носитель гелий, объемная скорость 2 мл/мин. Условия анализа: температура испарителя и детектора 250°C. Анализ проводили в режиме программирования температур колонок при 0°C в течение 8 минут, от 0°C до 50°C со скоростью 5°C/мин, от 50°C до 200°C со скоростью 2°C/мин.

Газообразные продукты крекинга анализировали на хроматографе «Хромос GX1000» оборудованном пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности. Содержание водорода в газах крекинга определяли на насадочной колонке (4м x 2мм) с твердой фазой СаА 5А (3.5 м) + NaХ 13Х (0.5 м) (газ носитель аргон, объемная скорость 10 мл/мин, температура колонки 40°C, температура детектора по теплопроводности 160°C). Анализ углеводородных компонентов газа определяли на капиллярной колонке GSGASPRO (60м x 0.32мм) (газ носитель гелий, объемная скорость 5 мл/мин, температура детектора (ПИД) 160 °C). Анализ проводили в режиме программирования температуры колонки от 30°C до 210°C со скоростью 25°C /мин.

Для определения выхода кокса закоксованный катализатор прокаливали при 620°C в токе аргона в течение 30 мин с целью удаления адсорбированных низкомолекулярных соединений с поверхности катализатора. Далее катализатор прокаливали в кварцевом реакторе при 620°C в токе воздуха, подаваемого со скоростью 20 см³/мин, в течение 2 часов для отжига кокса. Выход кокса определяли по формуле: $\phi = 100\%(m_1 - m_2)/M_{\text{сырья}}$, где m_1 – масса закоксованного катализатора после прокаливания в атмосфере аргона, m_2 – масса катализатора, $M_{\text{сырья}}$ – масса поданного сырья.

3.6. Воспроизводимость методов анализа и работы МАТ-установки каталитического крекинга

Воспроизводимость характеристик каталитического крекинга углеводородного сырья была оценена посредством проведения серии независимых экспериментов с использованием равновесного катализатора eq₂. Для статистической обработки полученных данных использовано t-распределение Стьюдента с учетом особенностей малых выборок при доверительном уровне 95%. Рассчитанный доверительный интервал для выхода бензина и конверсии составил ± 0.2 и 0.9 мас.%, что подтверждает точность экспериментальных измерений. Следует отметить, что среднее увеличение выхода бензиновой фракции после пассивации никеля составляет 1.5–4.0 мас.%, что значительно превышает величину доверительного интервала. Таким образом, наблюдаемые изменения в характеристиках крекинга при испытании катализаторов после дезактивации тяжелых металлов можно считать статистически значимыми и воспроизводимыми.

Таблица 10. Воспроизводимость характеристик КК на установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора.

Номер эксперимента	Выход бензина, мас.%	Выход кокса, мас.%	Конверсия, %
1	45.1	5.1	89.0
2	45.4	4.9	90.3
3	45.6	5.1	91.2
4	45.5	4.9	90.3
5	45.7	5	91.7
6	45.2	5.1	88.9
7	45.5	5.1	89.1
8	45.0	5	91.6
9	45.5	5.1	90.5
10	45.1	5.1	88.3
Среднее значение, мас. %	45.3	5.0	90.1
Стандартное отклонение, мас.%	0.3	0.1	1.3
Доверительный интервал (95%), мас.%	0.2	0.1	0.9

4. Обсуждение результатов³

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 крекинга. На первом этапе исследования проведена пассивация никеля борсодержащими соединениями на катализаторе крекинга. Изучено влияние пассивации никеля на физико-химические свойства катализатора и характеристики процесса крекинга углеводородного сырья [135].

В большинстве случаев никель присутствует в тяжелом углеводородном сырье совместно с ванадием, при этом ванадий может значительно влиять на характеристики катализаторов крекинга. В связи с этим, на втором этапе работы исследовано влияние присутствия ванадия на пассивацию никеля на катализаторах крекинга. Изучены физико-химические свойства и активность катализаторов после пассивации никеля в присутствии ванадия. Исследовано влияние пассивации тяжелых металлов соединениями бора и сурьмы на образование оксидов азота в газах регенератора.

На третьем этапе проведена оценка эффективности полученного борсодержащего пассиватора в дезактивации никеля на пилотной установке КК. Исследовано влияние подачи маслорастворимого борсодержащего пассиватора совместно с сырьем на ключевые характеристики процесса крекинга.

³При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующих публикаций автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1. **Шакиров И.И.**, Кардашев С.В., Лысенко С.В., Бороноев М.П., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Пассивация никеля на катализаторах крекинга // Журнал прикладной химии. – 2023. – Т. 96, № 6. – С. 632-640. DOI 10.31857/S0044461823060105. – 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. – С. 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., Караханов Э.А. Пассивация никеля в присутствии ванадия на катализаторах крекинга // Нефтехимия. – 2024. – Т. 64, № 3. – С. 204-218. DOI 10.31857/S0028242124030027. – 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., Караханов Э.А. Пассивация никеля борсодержащими соединениями в процессе крекинга углеводородного сырья // Нефтехимия. – 2025. – Т. 65, № 3. – С. 193-204. DOI 10.31857/S0028242125030039. – EDN LCZXHG. Импакт-фактор **0,792** (РИНЦ), 1.39 п.л., доля вклада автора 70%.

4.1. Исследование пассивации никеля на катализаторах крекинга

Текстурные характеристики катализаторов после термопаровой обработки, отравления никелем и его пассивации борсодержащими соединениями исследованы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Катализаторы вне зависимости от дезактивации и содержания пассиватора характеризовались изотермой адсорбции промежуточной формы между типом IV, характерной мезопористым материалам, и типом I, свойственной микропористым материалам (рис. 23). Между изотермами адсорбции и десорбции образцов наблюдалась воспроизводимая петля гистерезиса при $p/p^0 \approx 0.44$, присущая материалам комбинированной мезо- и микропористости [136].

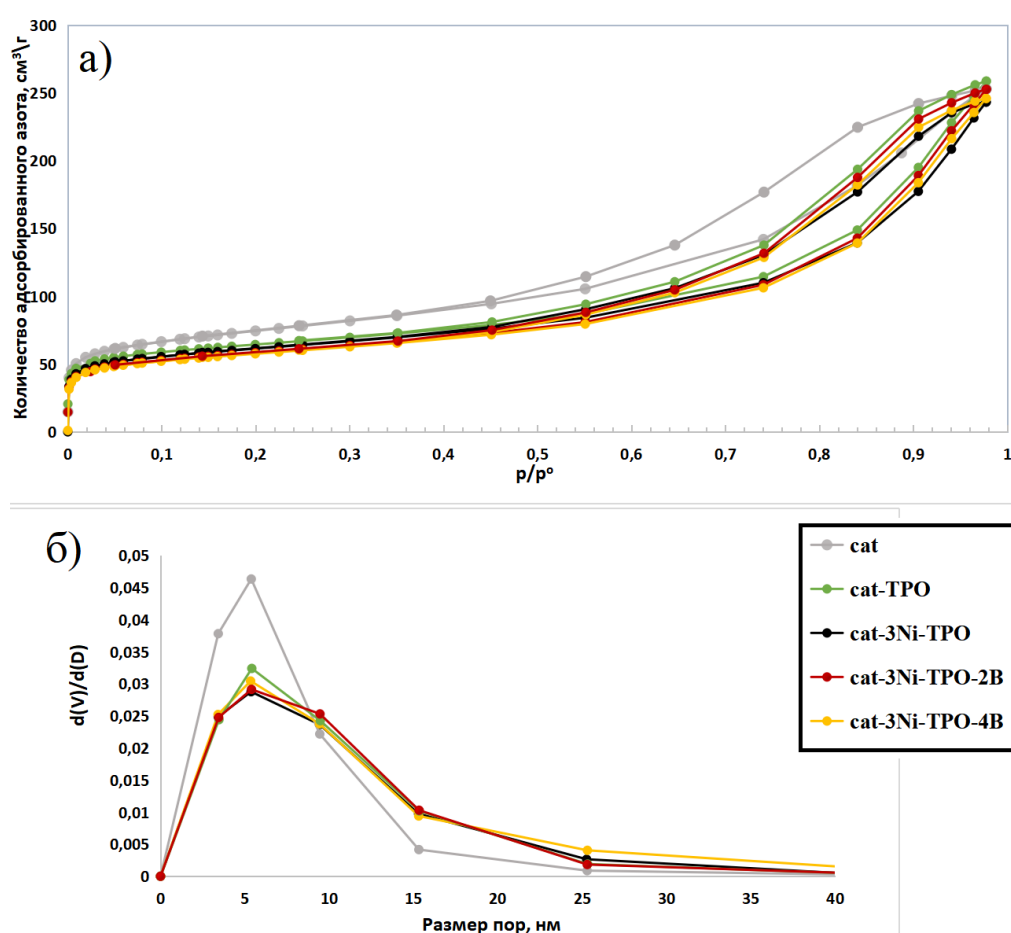


Рисунок 23. Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и распределения пор по размерам (б) катализаторов: cat – свежий, cat-TPO –после термопаровой обработки, cat-3Ni-TPO –после дезактивации 3000 ppm никеля, после пассивации 3000 ppm никеля борсодержащими соединениями в количестве: 2000 ppm В – cat-3Ni-TPO-2В и 4000 ppm В – cat-3Ni-TPO-4В.

В работах [137, 138] показана обратная корреляция между объемом микропор катализаторов крекинга, определенным с помощью низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, и степенью дезактивации цеолитного компонента. Согласно данным метода низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, удельная площадь поверхности катализатора после термопаровой обработки cat-TPO уменьшилась с 255 до 210 м²/г, при этом основное снижение площади поверхности катализатора приходилось на площадь микропор, что свидетельствует о частичном разрушении структуры цеолита (табл. 11). После термопаровой обработки катализатора отравленного никелем cat-3Ni-TPO площадь поверхности в сравнении с образцом cat-TPO изменялась незначительно, что согласуется с литературными данными [117] о том, что разрушение структуры цеолита в катализаторах никелем в условиях крекинга происходит незначительно. Пассивация никеля на катализаторе крекинга борсодержащими соединениями не приводила к существенному снижению общей площади поверхности и объема пор, что может быть связано с высокодисперсным распределением борсодержащих соединений на катализаторе.

Таблица 11. Текстульные характеристики и относительные кристалличности промышленных катализаторов крекинга после термопаровой обработки, после отравления никелем и после пассивации никеля.

Образец	S _{БЭТ} , м ² /г	V, см ³ /г	V _{микро} , см ³ /г	S _{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

Примечание: cat – свежий катализатор, cat-TPO – катализатор после термопаровой обработки, cat-3Ni-TPO – катализатор после отравления 3000 ppm никеля, катализаторы после пассивации 3000 ppm никеля борсодержащими соединениями в количестве: 1000 ppm B – cat-3Ni-TPO-1B, 2000 ppm B – cat-3Ni-TPO-2B, 3000 ppm B – cat-3Ni-TPO-3B и 4000 ppm B – cat-3Ni-TPO-4B.

На дифрактограммах катализаторов наблюдались рефлексы, относящиеся к Y-цеолиту типа FAU с размером элементарной ячейки 24.60 Å. После термопаровой обработки катализатора размер элементарной ячейки составил 24.52 Å, в дальнейшем, после отравления катализатора и пассивации никеля размер элементарной ячейки цеолита сохранялся. После нанесения никеля и пассиватора на катализатор крекинга дополнительных сигналов на дифрактограммах не было обнаружено. Согласно данным РФА, снижение относительной кристалличности цеолита в образцах после дезактивации 3000 ppm никеля и его пассивации борсодежащими соединениями в количестве от 1000 до 4000 ppm в пересчете на бор незначительно, основная потеря кристалличности цеолита в катализаторе происходила после термопаровой обработки, что согласовалось с результатами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

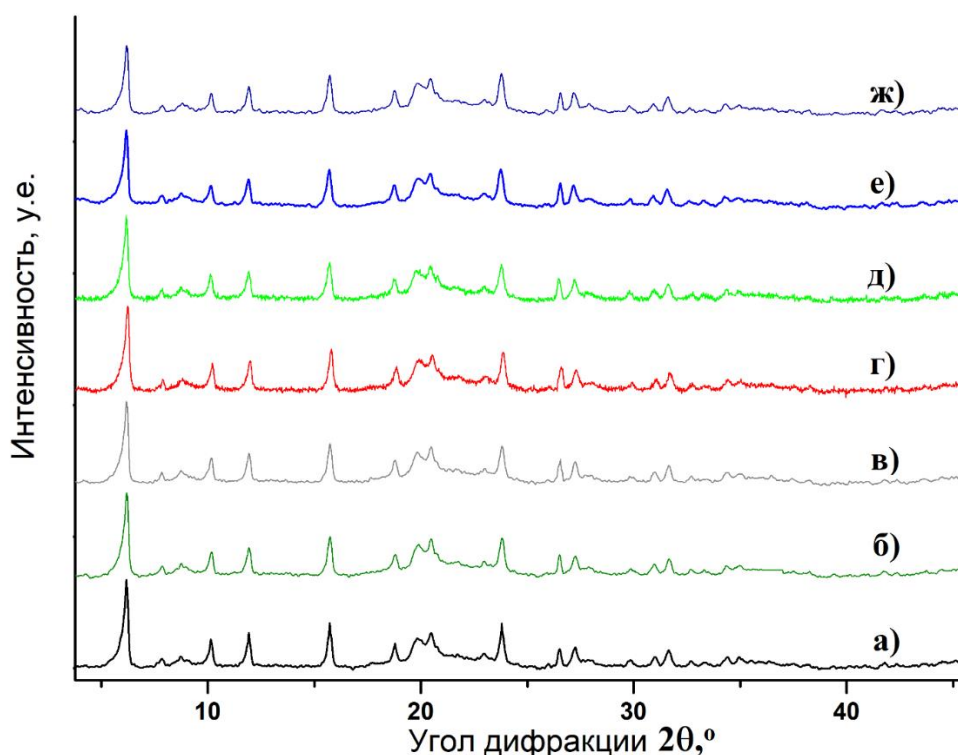


Рисунок 24. Дифрактограммы промышленных катализаторов крекинга: а) свежий, б) после отравления 3000 ppm никеля, в) после термопаровой обработки; после пассивации 3000 ppm никеля борсодежащими соединениями в количестве: г) 1000 ppm В, д) 2000 ppm В, е) 3000 ppm В и ж) 4000 ppm В.

На кривых ТПД- NH_3 можно выделить три температурные области десорбции аммиака: 80-170°C, 170-300°C, 300-600°C, относящиеся к слабым, средним и

сильным кислотным центрам соответственно (рис. 25). После термопаровой обработки катализатора общее количество кислотных центров снижалось примерно в 2 раза, количество сильных кислотных центров, относящихся к цеолитному компоненту катализатора [139], снижалось примерно в 3 раза. Такое уменьшение кислотности катализатора крекинга после термопаровой обработки является типичным [140, 141] и объясняется разрушением кислотных центров компонентов катализатора (цеолита и матрицы) перегретым водяным паром. Нанесение борсодержащих соединений значительно увеличивало общую кислотность катализатора, причем количество сильных кислотных центров возрастало с увеличением количества бора на катализаторе. Так, образец, содержащий 4000 ppm В (cat-3Ni-TPO-4В) имел примерно в два раза больше сильных кислотных центров, чем термостабилизированные образцы, не содержащие пассиватор (табл. 12). Одновременно пассивация никеля 1000-4000 ppm В слабо влияла на количество слабых и средних кислотных центров на катализаторе крекинга.

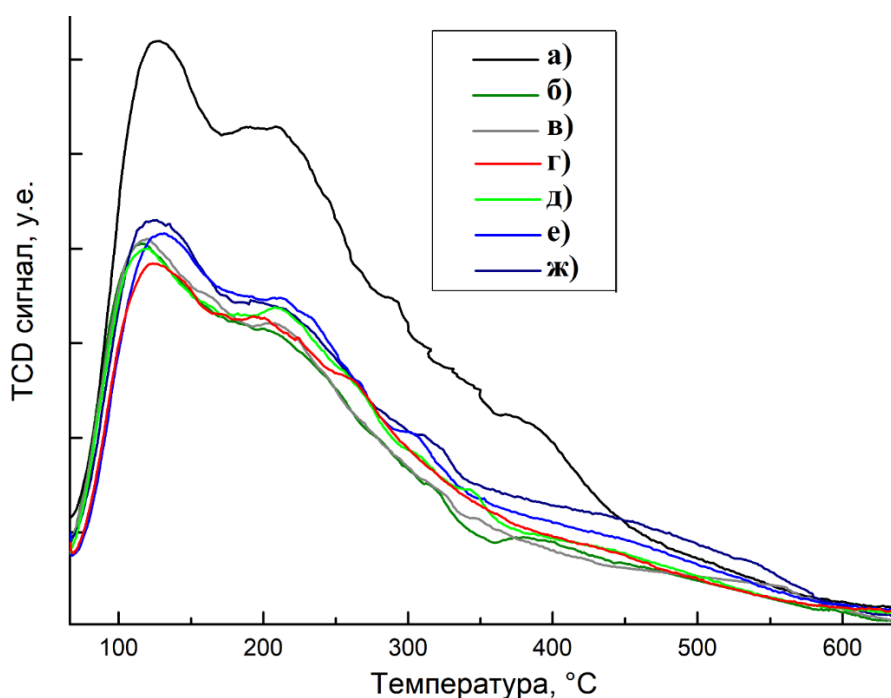


Рисунок 25. Профили термопрограммируемой десорбции аммиака катализаторов крекинга а) свежий, б) после отравления 3000 ppm никеля, в) после термопаровой обработки; после пассивации 3000 ppm никеля борсодержащими соединениями в количестве: г) 1000 ppm В, д) 2000 ppm В, е) 3000 ppm В и ж) 4000 ppm В.

Схожее увеличение кислотности неорганических материалов при допировании бором показано в работах [142, 143]. Увеличение кислотности происходило за счет образования средних и сильных кислотных центров Бренстеда, количество которых возрастало с образованием BO_4 -групп.

Таблица 12. Результаты термопрограммируемой десорбции аммиака промышленных катализаторов крекинга.

Образец	Количество кислотных центров, мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}$			
	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

Примечание: cat – свежий катализатор, cat-TPO – катализатор после термопаровой обработки, cat-3Ni-TPO – катализатор после отравления 3000 ppm никеля, катализаторы после пассивации 3000 ppm никеля борсодержащими соединениями в количестве: 1000 ppm B – cat-3Ni-TPO-1B, 2000 ppm B – cat-3Ni-TPO-2B, 3000 ppm B – cat-3Ni-TPO-3B и 4000 ppm B – cat-3Ni-TPO-4B.

В работах показано [28, 29], что методом ТПВ- H_2 никель на катализаторах крекинга может быть обнаружен в двух состояниях: в низкотемпературной области 400-600°C сигнал, относящийся к NiO , и в высокотемпературной области 700-860°C сигнал, принадлежащий шпинельным структурам $\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_{3+x}$ и силикату никеля. На кривой ТПВ- H_2 дезактивированного никелем образца наблюдались подобные сигналы. После пассивации никеля детектировалось уменьшение доли легковосстановимой формы никеля и сдвиг сигнала, относящегося к шпинельным структурам $\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_{3+x}$ и силикату никеля, в область более высоких температур

(рис. 26). Таким образом, согласно данным ТПВ-Н₂, борсодержащий пассиватор связывает никель в более трудновосстанавливаемую форму.

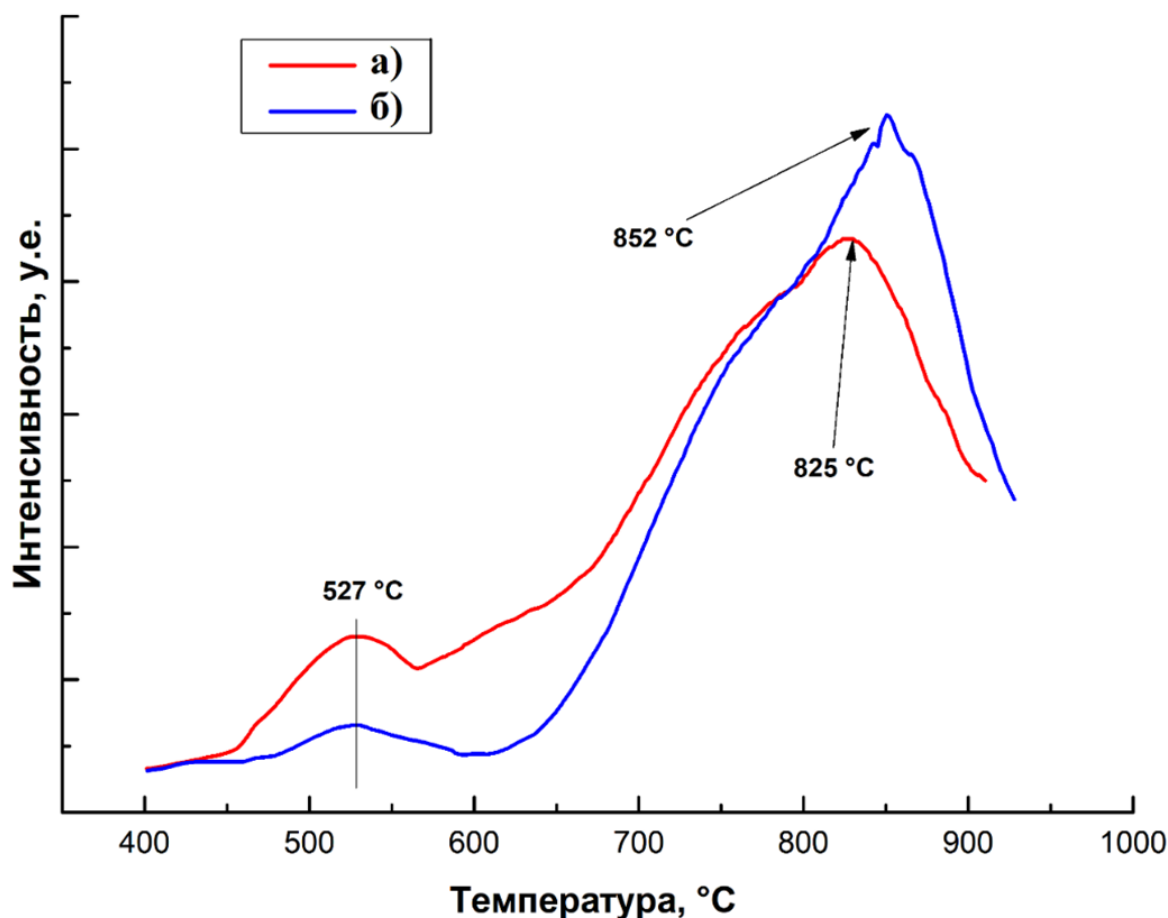


Рисунок 26. Кривые температурно-программируемого восстановления водородом промышленных катализаторов крекинга: а) после отравления 5000 ppm никеля, б) после пассивации 5000 ppm никеля борсодержащими соединениями в количестве 3000 ppm в пересчете на бор.

Для определения валентных состояний компонентов поверхности катализаторов после отравления никелем и его пассивации образцы cat-5Ni-TPO и cat-5Ni-TPO-3B исследованы методом РФЭС (рис. 27, а). Анализ состояния никеля на катализаторах крекинга методом РФЭС осложняется низкими концентрациями металла (до 10000 ppm), характерными для равновесных катализаторов, а также частичным перекрыванием областей сигналов никеля Ni 2p, лантана La 3d и железа Fe 2s [33, 144]. В связи с этим, дополнительно были исследованы образцы на основе смеси $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{USY}$ (в массовом соотношении 1:1:1), после отравления 5000 ppm никеля (Ni-Al-Si-USY) и последующей пассивации никеля 5000 ppm В (Ni-B-

Al-Si-USY) в условиях, аналогичных тем, в которых осуществлялась дезактивация и пассивация Ni на катализаторах крекинга. На РФЭ-спектре в области $Ni2p_{3/2}$ (рис. 27, б) образца Ni-Al-Si-USY присутствовали сигналы: 857.4 эВ, характерный для состояния никеля в структуре шпинели $NiAl_2O_4$ или силиката, и 854.8 эВ, относящийся к никелю в форме оксида NiO [33, 145]. После нанесения борсодержащего пассиватора на модельную смесь $\gamma-Al_2O_3 + SiO_2 + USY$ наблюдалось изменение интенсивности пиков в спектре Ni 2p. 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 никеля из оксидной формы в трудновосстанавливаемые фазы после пассивации. Несмотря на то, что в литературе сообщается об образовании боратов Ni^{2+} после пассивации никеля борсодержащими соединениями [74, 105, 146], которые могут проявляться на РФЭ-спектре в области Ni^{2+} (~854–856 эВ). В данном случае можно исключить их преобладание, поскольку энергия связи боратов Ni^{2+} обычно находится ближе к значению энергии связи NiO (~854.8 эВ) [147, 148] и не объясняет сдвиг сигнала в сторону более высоких энергий (~857.4 эВ) после нанесения борсодержащего пассиватора.

При анализе состояния никеля на катализаторе крекинга (рис. 27, в) получены результаты, аналогичные для модельных систем: пассивация никеля сопровождалась его переходом из оксидной формы (NiO) в стабильные шпинельные ($Ni_xAl_2O_{3+x}$) и силикатную фазы. При этом, согласно данным РФЭС, также не наблюдалось образование боратов Ni^{2+} .

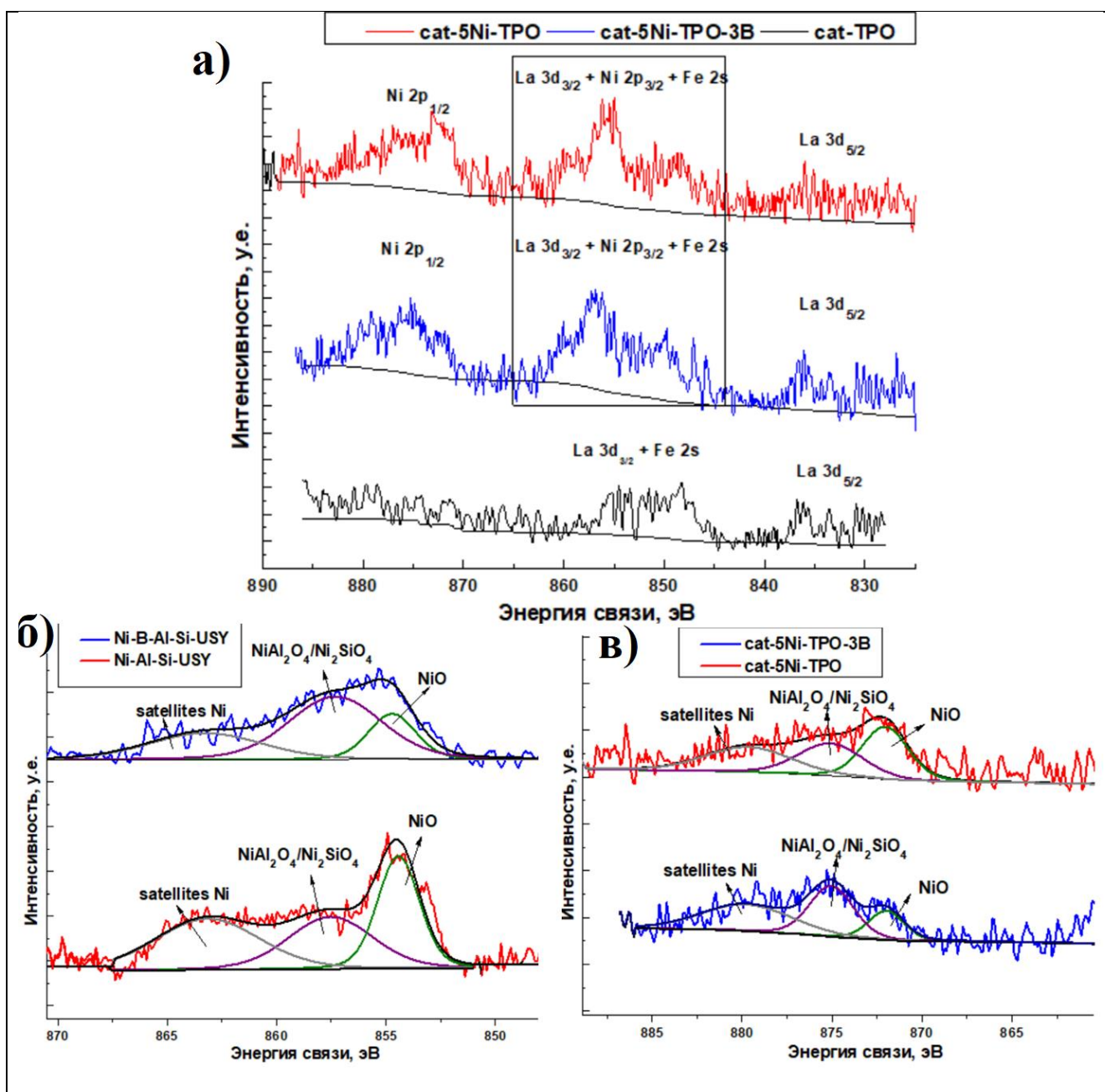


Рисунок 27. РФЭ-спектр области 880-830 эВ (а), деконволюции спектров области Ni 2p_{3/2} для образцов на основе модельной смеси (б), Ni 2p_{1/2} для катализаторов после отравления никелем и его пассивации (в).

Анализ РФЭ-спектра в области В 1s не позволил однозначно идентифицировать химическое состояние бора на поверхности образцов (рис. 28). На спектре катализаторов, содержащих 3000 и 5000 ppm бора, сигналов В 1s не детектировалось по причине низких концентраций бора и его недостаточной локализации на поверхности. На В 1s спектре модельной смеси, содержащей 5000 ppm бора, присутствовал максимум при 192.6 эВ, который, согласно литературным

данным [149-151], можно отнести к боратым соединениям, включая бораты 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 [152, 153] при типичных температурных условиях КК подтверждает возможность образования боратов алюминия, таких как $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ и $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$.

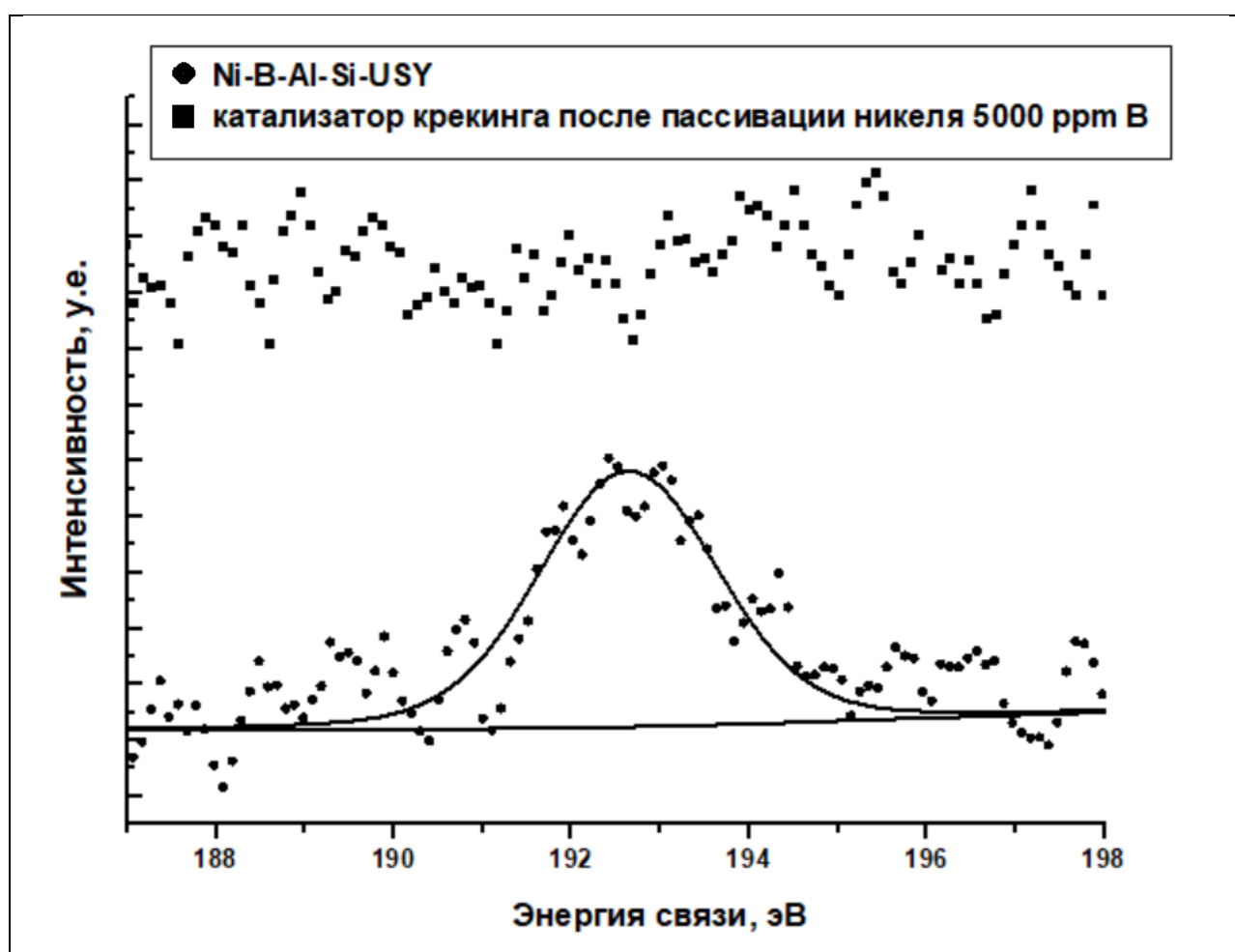


Рисунок 28. РФЭ-спектр в области В 1s модельной смеси Ni-B-Al-Si-USY и катализатора крекинга после пассивации никеля 5000 ppm В.

В литературе показано [154, 155], что небольшие добавки оксидов бора (0.5 – 5.0 мас.%) в реакционную смесь способствуют протеканию твердофазной реакции образования шпинелей из соответствующих оксидов. Образующийся слой шпинели на границе раздела оксидов постепенно замедляет твердофазную реакцию, добавки оксида бора, действующие как минерализатор шпинели-оксидов,

способствует образованию дефектов на границе раздела, тем самым способствуют диффузии ионов через уже имеющийся слой шпинели. Также авторы не исключают возможности образования боратных фаз как минерализаторов, которые также могут способствовать твердофазной реакции образования шпинельных структур.

Таким образом, согласно данным РФЭС, нанесение пассиватора на отравленный никелем катализатор крекинга инициирует переход никеля из активной в условиях крекинга оксидной фазы (NiO) в трудновосстанавливаемые шпинельные ($\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_{3+x}$) и силикатную фазы, что дополнительно подтверждается результатами ТПВ- H_2 .

Катализаторы после отравления никелем, пассивации никеля и термопаровой обработки испытаны в крекинге гидроочищенного вакуумного газойля. Увеличение содержания никеля на катализаторе оказывало значительное влияние на распределение продуктов крекинга: снижались выходы бензина, пропан-пропиленовой фракции, бутан-бутиленовой фракции, увеличивались выходы легкого каталитического газойля, кокса, водорода, олефинов в крекинг-газе. При этом снижение активности катализатора в процессе крекинга гидроочищенного вакуумного газойля при дезактивации никелем до 2000 ppm происходило не так резко, как при дезактивации катализатора никелем в количестве от 2000 до 5000 ppm (рис. 29). Это может быть объяснено присутствием внутренних пассивирующих добавок в катализаторе крекинга, снижающих активность никеля. Влияние дезактивации катализаторов никелем на крекинг углеводородного сырья изучено и подробно описано в ранних работах [30, 53, 156].

Таблица 13. Характеристики процесса каталитического крекинга гидроочищенного газойля на МАТ-установке в присутствии отравленного 3000 ppm Ni катализатора и катализатора после пассивации 3000 ppm Ni борсодержащими соединениями в количестве 1000-4000 ppm в пересчете на бор.

Содержание бора 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(-0.2)	16.6(-0.7)	17.3(0)	18.3(+1.0)
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)
Сухой газ	2.8	2.6(-0.2)	2.6(-0.2)	2.9(+0.1)	3.1(+0.3)
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)
Конверсия, %	89.0	90.2	91.9	90.2	88.8
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.%.

Для определения оптимального соотношения пассиватор/никель на катализатор, содержащий 3000 ppm никеля, нанесен борсодержащий пассиватор в количествах 1000, 2000, 3000 и 4000 ppm в пересчете на бор (табл. 13). При нанесении борсодержащего пассиватора в количестве 2000 ppm 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, снижение выхода сухого газа до 0.2 мас.%. При дальнейшем увеличении количества борсодержащего пассиватора на катализаторе, содержащем 3000 ppm никеля, происходила потеря его активности в крекинге гидроочищенного вакуумного газойля. Снижение активности при избытке пассиватора на катализаторе может быть объяснено увеличением концентрации средних и сильных кислотных

центров, усиливающих коксообразование в процессе крекинга. Таким образом, при пассивации 3000 ppm никеля оптимальное соотношение бор/никель составило 2:3 г/г. Найденное оптимальное соотношение бор/никель было использовано для пассивации 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 ppm никеля (рис. 29). При пассивации 1000 ppm никеля улучшение каталитических свойств не наблюдалось, поскольку никель до 1000 ppm на катализаторе предположительно уже находится в пассивированном/связанном состоянии. При пассивации 3000-5000 ppm никеля выходы бензина и C₃-C₄ газов увеличивались на $\approx 3-4$ и $\approx 1.5-2.5$ мас.%, соответственно, при этом снижались выходы нежелательных продуктов в процессе крекинга – кокса на $\approx 1-2$ мас.% и водорода на $\approx 0.1-0.2$ мас.%.

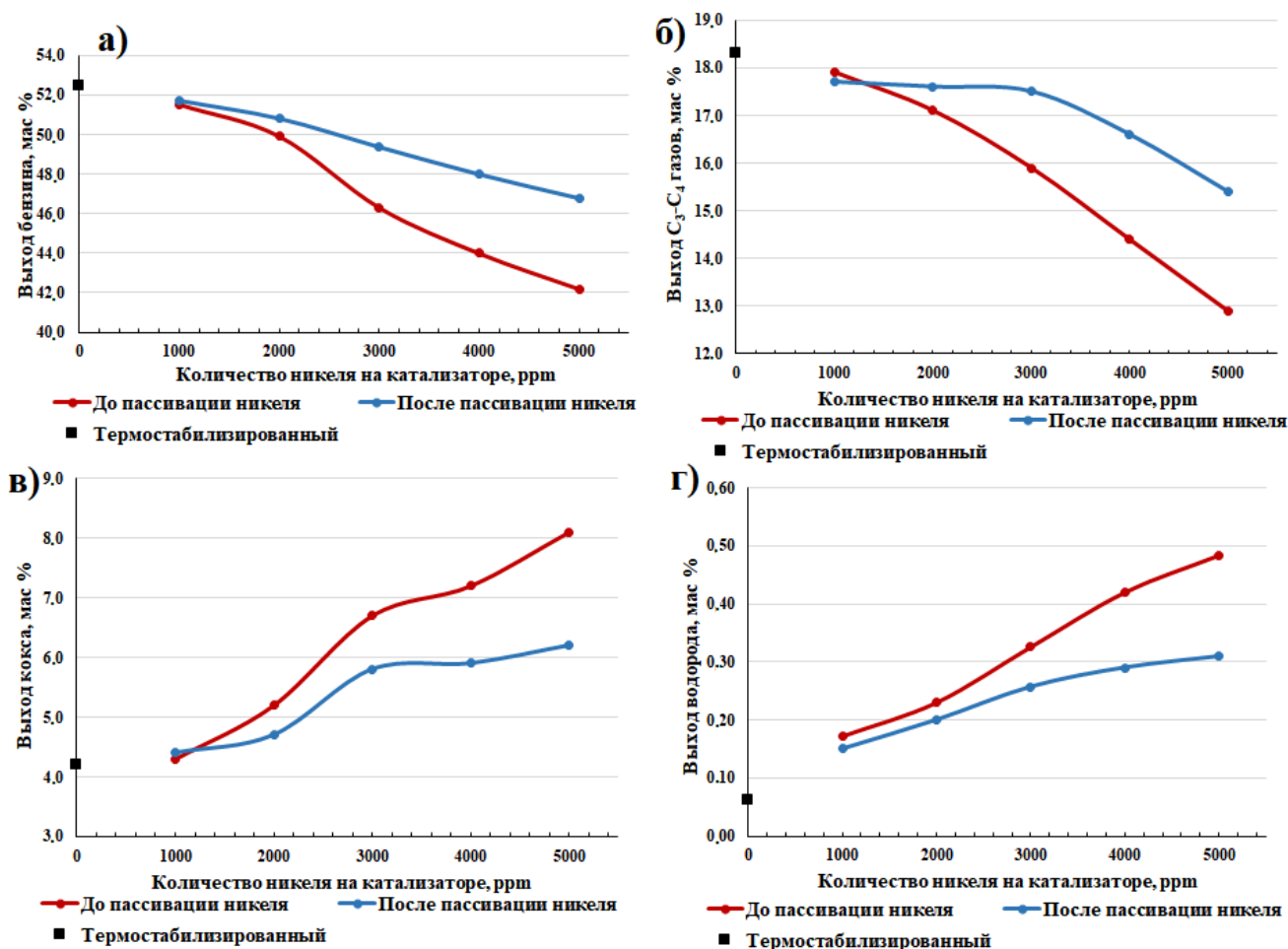


Рисунок 29. Зависимости выходов продуктов крекинга: а) бензина; б) C₃-C₄ газов; в) кокса; г) водорода, от количества никеля на промышленном катализаторе крекинга до пассивации и после пассивации.

Для исследования стабильности эффекта пассивации никеля, выраженного в увеличении выходов бензина, газов C_3-C_4 и уменьшении выходов водорода и кокса, дезактивированный образец cat-3Ni-TPO и катализатор после пассиваций никеля cat-3Ni-TPO-2В были испытаны в 5 циклах крекинга гидроочищенного вакуумного газойля с последующей регенерацией (рис. 30). Увеличение на $\approx 2-3$ мас.% и 1-2 мас.% выходов бензина и газов C_3-C_4 соответственно, уменьшение выходов водорода и кокса на \approx на 20 и 10 отн.% после пассивации 3000 ppm никеля сохранялись на протяжении 5 циклов крекинг-регенерации. На основании вышеизложенных результатов, можно заключить, что снижение дезактивирующей активности никеля за счет пассивации борсодержащими соединениями сохраняется, по меньшей мере, на протяжении 5 циклов крекинг-регенерации.

Таким образом, пассивация никеля в количестве до 5000 ppm на катализаторе крекинга борсодержащими соединениями позволяет частично реактивировать катализатор крекинга. Борсодержащий пассиватор может связывать никель в более трудновосстановимой форме, снижая дегидрирующую активность никеля, однако при нанесении пассиватора на катализатор в избытке происходит увеличение концентрации средних и сильных кислотных центров, усиливающих коксообразование в процессе крекинга.

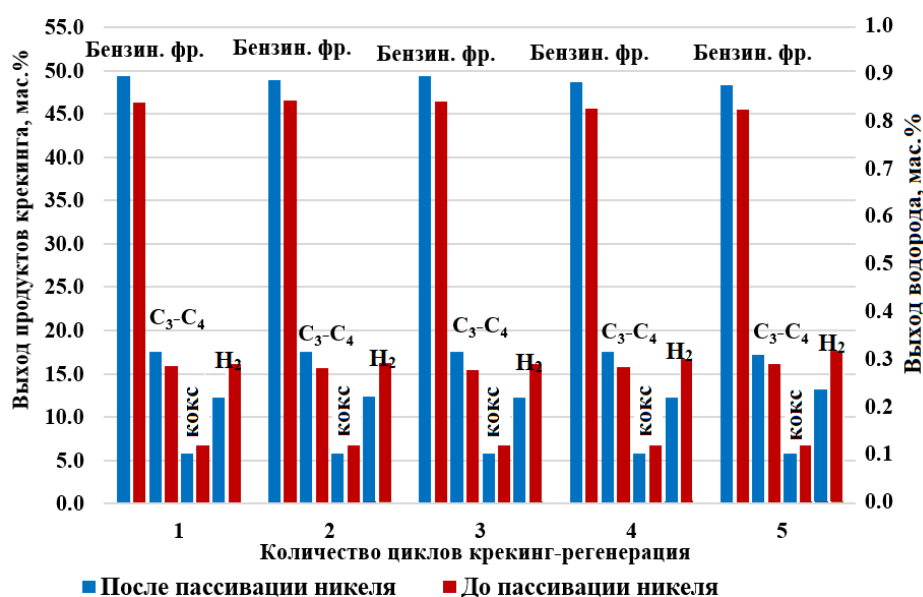


Рисунок 30. Выходы продуктов крекинга после 5 циклов крекинг-регенерация в присутствии катализаторов после отравления 3000 ppm Ni, после пассивации 3000 ppm Ni борсодержащими соединениями в количестве 2000 ppm В.

4.2. Пассивация никеля в присутствии ванадия

В данном разделе исследуется пассивация никеля в присутствии ванадия борсодержащими соединениями [157]. В немногочисленных работах [74, 100, 105, 107] по пассивации никеля борсодержащими соединениями не рассматривается влияние взаимодействия никеля и ванадия на пассивацию никеля, дезактивация катализаторов крекинга или его компонентов никелем проводится без присутствия ванадия. При исследовании пассивации никеля, несомненно, такой подход наиболее нагляден и лучше позволяет изучить пассивацию никеля борсодержащими соединениями, однако гораздо хуже описывает реальные промышленные условия дезактивации катализаторов, поскольку в большинстве случаев никель присутствует в тяжелом углеводородном сырье совместно с ванадием, и при этом содержание ванадия в остаточном сырье, как правило, превышает содержание никеля [158, 159].

Как было описано в литературном обзоре, существуют разные лабораторные методы дезактивации катализаторов крекинга металлами. Внимательный подход к выбору метода дезактивации катализатора крекинга в зависимости от цели исследования является значимым аспектом любой научной работы данной области. В связи с этим, при выборе метода дезактивации катализатора крекинга никелем и ванадием важно учитывать следующие особенности:

- низкие содержания металлов (в суммарном количестве до 5000 ppm) на катализаторе затрудняют исследование взаимодействия пассиватор-отравляющий металл физико-химическими методами, однако слишком высокие содержания никеля и ванадия (более 20000 ppm) нехарактерны для катализаторов дезактивированных в промышленных условиях
- следует наносить никель и ванадий в соотношениях, преимущественно встречающихся на равновесных катализаторах
- промышленные катализаторы крекинга в зависимости от типа перерабатываемого сырья обладают разной металлостойкостью, при

нанесении металлов следует контролировать степень дезактивации катализатора

- способ нанесения никеля и ванадия должен моделировать состояния металлов на равновесных катализаторах крекинга, согласно литературным данным на равновесных катализаторах никель преимущественно содержится в состоянии шпинельных структур $Ni_xAl_2O_{3+x}$ и силиката, ванадий в виде ванадатов, ванадилов, оксидов/смешанных оксидов в степенях окисления +4 и +5.
- количество пассиватора на катализаторе не превышает 1 мас.%, как показано в предыдущем разделе, избыток пассиватора на катализаторе приводит к потере его активности и ухудшению его характеристик

В связи с нанесением бóльшего количества металлов и высокой активности ванадия в процессах деструкции цеолитного компонента катализатора для следующих экспериментов по пассивации никеля в присутствии ванадия был использован катализатор FCC-cat с бóльшей металлостойкостью. Исходя из изложенных выше требований никель, ванадий и борсодержащий пассиватор наносились на катализатор крекинга, по методикам описанным в экспериментальной части. Такой способ нанесения характеризовался равномерным распределением металлов и пассиватора на катализаторе.

Катализаторы после отравления металлами и их пассивации исследованы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и методом рентгенофазового анализа. Образцы вне зависимости от степени дезактивации и содержания пассиватора характеризовались изотермой адсорбции промежуточной формы между типом IV, характерной мезопористым материалам, и типом I, свойственной микропористым материалам. Между изотермами адсорбции и десорбции образцов наблюдалась воспроизводимая петля гистерезиса при $p/p^0 \approx 0.45$, присущая материалам комбинированной мезо- и микропористости (рис. 31, а).

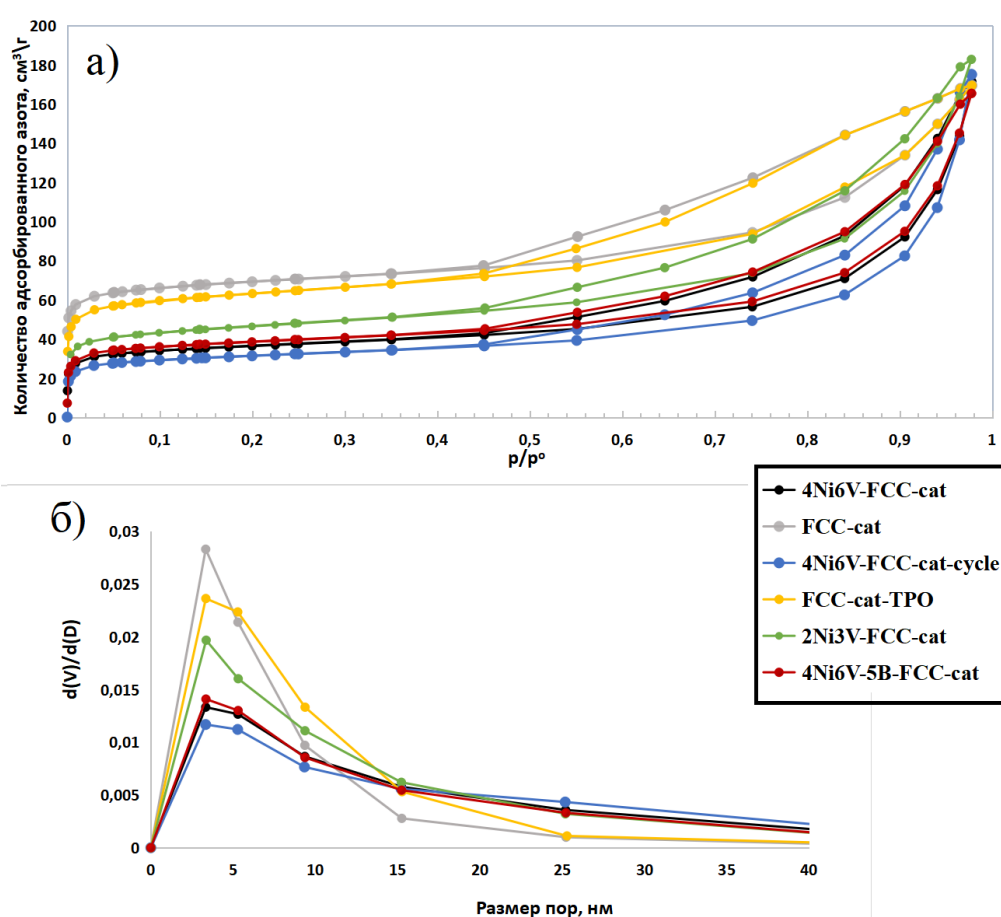


Рисунок 31. Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и распределения пор по размерам (б) катализаторов: FCC-cat – свежий, FCC-cat-TPO – после термопаровой обработки, 2Ni3V-FCC-cat – после отравления 2000 ppm Ni и 3000 ppm V; 4Ni6V-FCC-cat – после отравления 4000 ppm Ni и 6000 ppm V; 4Ni6V-5B-FCC-cat – после пассивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V; 4Ni6V-FCC-cat-cycle – после отравления 4000 ppm Ni и 6000 ppm V и 5 циклов крекинг-регенерация.

Отравление катализаторов крекинга никелем не приводило к потере кристалличности – разрушению цеолитного компонента катализатора. При дезактивации ванадием 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, дезактивированным 6000 ppm V и 4000 ppm Ni (табл. 14). Такая разница в характеристиках образцов 4Ni6V-FCC-cat и 6V-FCC-cat может

объясняться взаимодействием никеля с ванадием, в том числе связыванием мобильной ванадиевой кислоты, обладающей высокой активностью в процессах деструкции цеолитной структуры Y, никелем с образованием ванадатов [44]. С потерей кристалличности наблюдалось увеличение общего объема пор, что связано с образованием мезопористых структур и дефектов в катализаторе в процессе деалюминирования (рис. 31, б) [160, 161].

Таблица 14. Текстуальные характеристики и относительные кристалличности катализаторов крекинга после термопаровой обработки, после дезактивации металлами и после пассивации металлов.

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	V, см ³ /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	$S_{\text{микро}}$, м ² /г	Относительная кристал- личность, %	Размер эле- ментарной ячейки, Å
FCC-cat	234	0.22	0.075	161	100	24.65
FCC-cat-TPO	214	0.27	0.062	132	90	24.59
2Ni3V-FCC-cat	158	0.25	0.041	88	78	24.53
4Ni6V-FCC-cat	129	0.26	0.034	72	52	24.42
6V-FCC-cat	131	0.29	0.031	66	46	24.40
4Ni6V-5B-FCC-cat	124	0.25	0.034	71	51	24.43
6V-3B-FCC-cat	135	0.26	0.032	67	45	24.40
4Ni6V-FCC-cat- cycle	108	0.25	0.028	59	37	24.35
4Ni6V-5B-FCC-cat- cycle	115	0.26	0.030	63	39	24.36

Примечание: FCC-cat – свежий катализатор, далее катализаторы: FCC-cat-TPO – после термопаровой обработки, 2Ni3V-FCC-cat – после дезактивации 2000 ppm Ni и 3000 ppm V; 4Ni6V-FCC-cat – после дезактивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V; 6V-FCC-cat – после дезактивации 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 дезактивации 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.

Пассивация металлов борсодержащими соединениями существенно не влияла на степень разрушения цеолитного компонента катализатора ванадием. Образцы, содержащие приблизительно равное количество ванадия, обладали сопоставимыми относительными кристалличностями и объемами микропор до и после пассивации. Для изучения влияния пассивации никеля и ванадия на текстурные характеристики катализатора после крекинга углеводородного сырья, дополнительно исследованы образцы 4Ni6V-5B-FCC-cat-cycle и 4Ni6V-FCC-cat-cycle после 5 циклов крекинг-регенерация. 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.

Согласно данным РФА (табл. 14 и рис. 32), при дезактивации катализаторов металлами, прежде всего ванадием, происходило уменьшение размера элементарной ячейки Y-цеолита. Это объясняется следующим образом: в процессе деалюминирования в цеолитном каркасе возникают структурные дефекты, которые заполняются кремнием с образованием связи Si-O с меньшим размером 1.62 Å в сравнении со связью Al-O размером 1.69 Å, что приводит к уменьшению размера элементарной ячейки цеолита [162]. Рассчитанные размеры элементарной ячейки Y-цеолита в образцах коррелировали с данными, полученными низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Таким образом, можно заключить, что исследование катализаторов крекинга при отравлении никелем и ванадием и при пассивации полученными борсодержащими соединениями методами РФА и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота позволяет количественно оценить степень дезактивации цеолитного компонента катализатора крекинга.

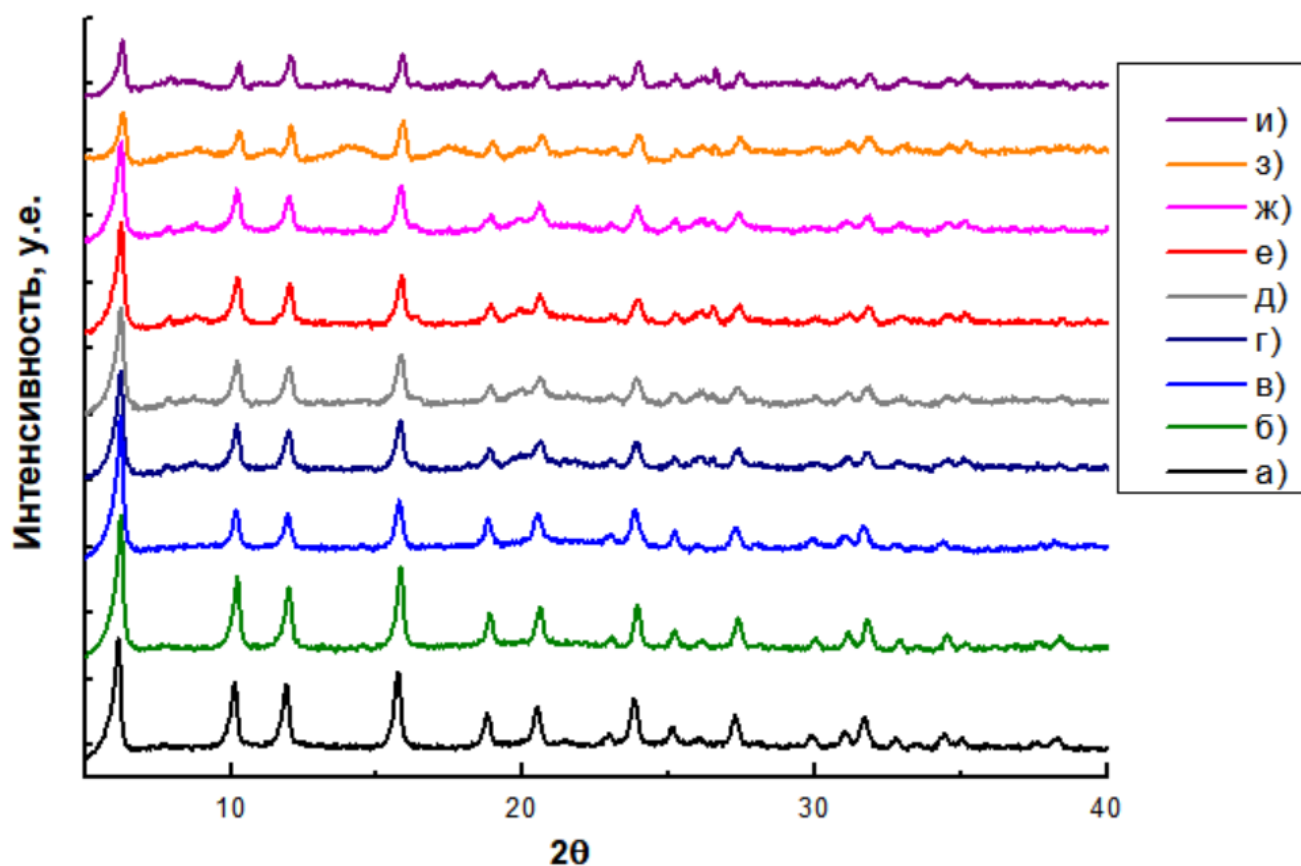


Рисунок 32. Дифрактограммы промышленных катализаторов крекинга FCC-cat: а) свежий, б) после термопаровой обработки, в) после отравления 2000 ppm Ni и 3000 ppm V; г) после отравления 4000 ppm Ni и 6000 ppm V; д) после отравления 6000 ppm V; е) после пассивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V; ж) после пассивации 6000 ppm V; з) после отравления 4000 ppm Ni и 6000 ppm V и 5 циклов крекинг-регенерация; и) после пассивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V и 5 циклов крекинг-регенерация.

На СЭМ-микрофотографиях после дезактивации катализатора 6000 ppm ванадия и 4000 ppm никеля на поверхности отравленного образца не обнаружены выраженные металлические отложения (рис. 33, д, е). Согласно результатам элементного картирования образца 4Ni6V-FCC-cat никель и ванадий равномерно распределены по микросфере катализатора (рис.33, и, к). После пассивации металлов борсодержащими соединениями равномерные распределения Al, Si, Ni и V на микросфере и морфология поверхности катализатора сохранялись (рис. 33, о, п, р, с). На ЭДС-спектрах образцах 4Ni6V-FCC-cat и 4Ni6V-5B-FCC-cat присутствовали сигналы никеля и ванадия (рис. 33, л, т), отсутствие сигнала бора

после пассивации объясняется низкими молекулярной массой и содержанием элемента.

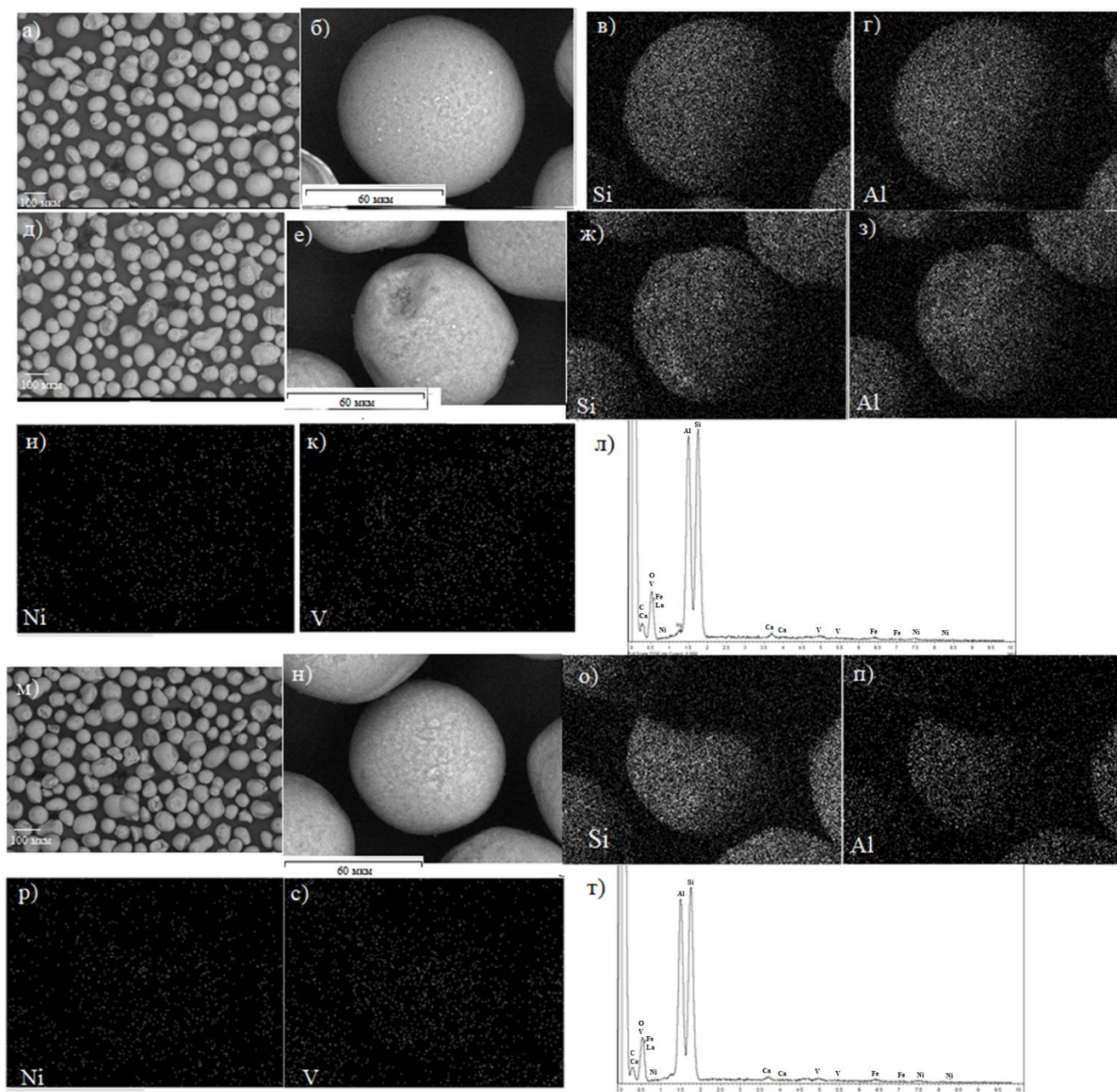


Рисунок 33. СЭМ-изображения, элементное картирование и ЭДС-спектры катализаторов после термопаровой обработки (а,б) и (в,г), после отравления 4000 ppm Ni и 6000 ppm V (д,е), (ж,з,и,к) и (л), после пассивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V (м,н), (о,п,р,с) и (т) соответственно.

Катализаторы после отравления никелем и ванадием и после их пассивации исследованы методом температурно-программируемого восстановления водородом (рис. 34). Также для исследуемых образцов рассчитано количество

поглощенного водорода (табл. 15). На ТВП-кривой образца, содержащего 6000 ppm ванадия, можно выделить характерные сигнал при 589°C и плечо при 790°C (рис 34, 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 борсодержащего пассиватора на образец 6V-FCC-cat наблюдалось снижение количества поглощенного водорода на 42 мкмоль. Схожие результаты получали авторы [163, 164] при допировании бором катализатора VO_x/Al_2O_3 , уменьшение поглощение водорода происходило за счет образования более стабильной и трудновосстанавливаемой связи B – O – V в сравнении со связью V – O – V. Исходя из количества поглощенного водорода образца после пассивации 6000 ppm ванадия можно заключить о связывании 30-40 масс. % V от исходного количества в неактивной в реакциях гидрирования-дегидрирования форме.

При пассивации 4000 ppm никеля снижения (рис. 34, б и табл. 15) количества поглощенного водорода не происходило, наблюдалось уменьшение доли легковосстановимого никеля и сдвиг высокотемпературного сигнала шпинельных структур $Ni_xAl_2O_{3+x}$ и силиката никеля. На ТПВ-кривой дезактивированного 4000 ppm никеля и 6000 ppm ванадия 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. 34, в). После нанесения борсодержащего пассиватора в количестве 5000 ppm 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.

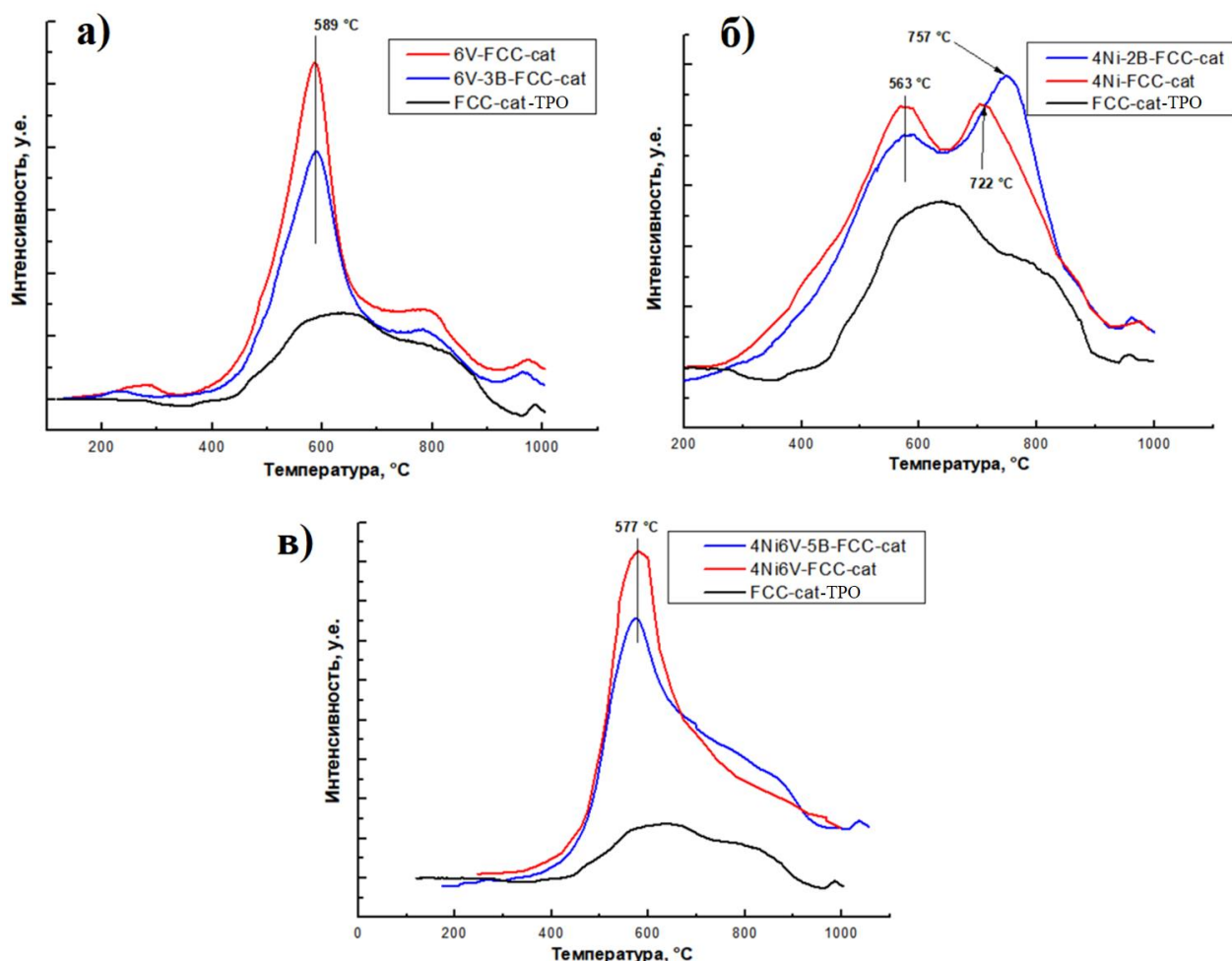


Рисунок 34. Кривые температурно-программируемого восстановления водородом промышленных катализаторов крекинга: (а) после отравления и пассивации 6000 ppm V, (б) после отравления и пассивации 4000 ppm Ni, (в) после отравления и пассивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V.

Таблица 15. Количество поглощенного водорода катализаторами в ТПВ.

Образец	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

Примечание: катализаторы: FCC-cat-TPO – после термopаровой обработки, 6V-FCC-cat – после отравления 6000 ppm V, 6V-3B-FCC-cat – после пассивации 6000 ppm V, 4Ni-FCC-cat – после отравления 4000 ppm Ni, 4Ni-2B-FCC-cat – после пассивации 4000 ppm Ni, 4Ni6V-FCC-cat – после отравления 4000 ppm Ni и 6000 ppm V, 4Ni6V-5B-FCC-cat – после пассивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V.

Катализаторы крекинга после термopаровой обработки, отравления металлами, пассивации никеля и ванадия были исследованы ИК-спектроскопией (рис. 35). На общих ИК-спектрах ($400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) катализаторов наблюдались характерные для алюмосиликатов сигналы: широкие полосы $1300\text{--}950$ и $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$, относящиеся антисимметричным и симметричным валентным колебаниям Si(Al)-O соответственно, сигнал $460\text{--}490\text{ см}^{-1}$ – деформационные колебания (Т-О в TO_4). Кроме того, на всех спектрах присутствовала полоса $550\text{--}570\text{ см}^{-1}$ колебаний двойных шестичленных колец цеолитной структуры типа FAU (D6R) [165]. На ИК-спектре свежего катализатора присутствовали сигналы в области $3750\text{--}3650\text{ см}^{-1}$, что, по-видимому, соответствует валентным колебаниям (SiO)-H глины (бентонитовой, каолиновой и др.). В процессе прокаливания такие группы дегидроксилируются, что приводит к снижению интенсивности данных сигналов катализаторов. Подобную особенность при описании ИК-спектров свежих катализаторов крекинга после прокаливания наблюдали в работах [166, 167].

После дезактивации катализаторов крекинга металлами наблюдалось уширение сигналов образцов, затухание колебаний D6R и увеличение интенсивности полосы $460\text{--}490\text{ см}^{-1}$. Снижение интенсивности колебаний двойных шестичленных колец цеолитной структуры FAU при увеличении интенсивности и уширении сигналов колебаний строительной единицы цеолита свидетельствовало о возникновении структурных дефектов в упорядоченном материале и разрушении Y-цеолита. После пассивации металлов борсодержащими соединениями на ИК-спектре катализатора дополнительных сигналов колебаний связей пассиватора не детектировалось по причине низкого содержания бора и перекрывания полос компонентами катализатора.

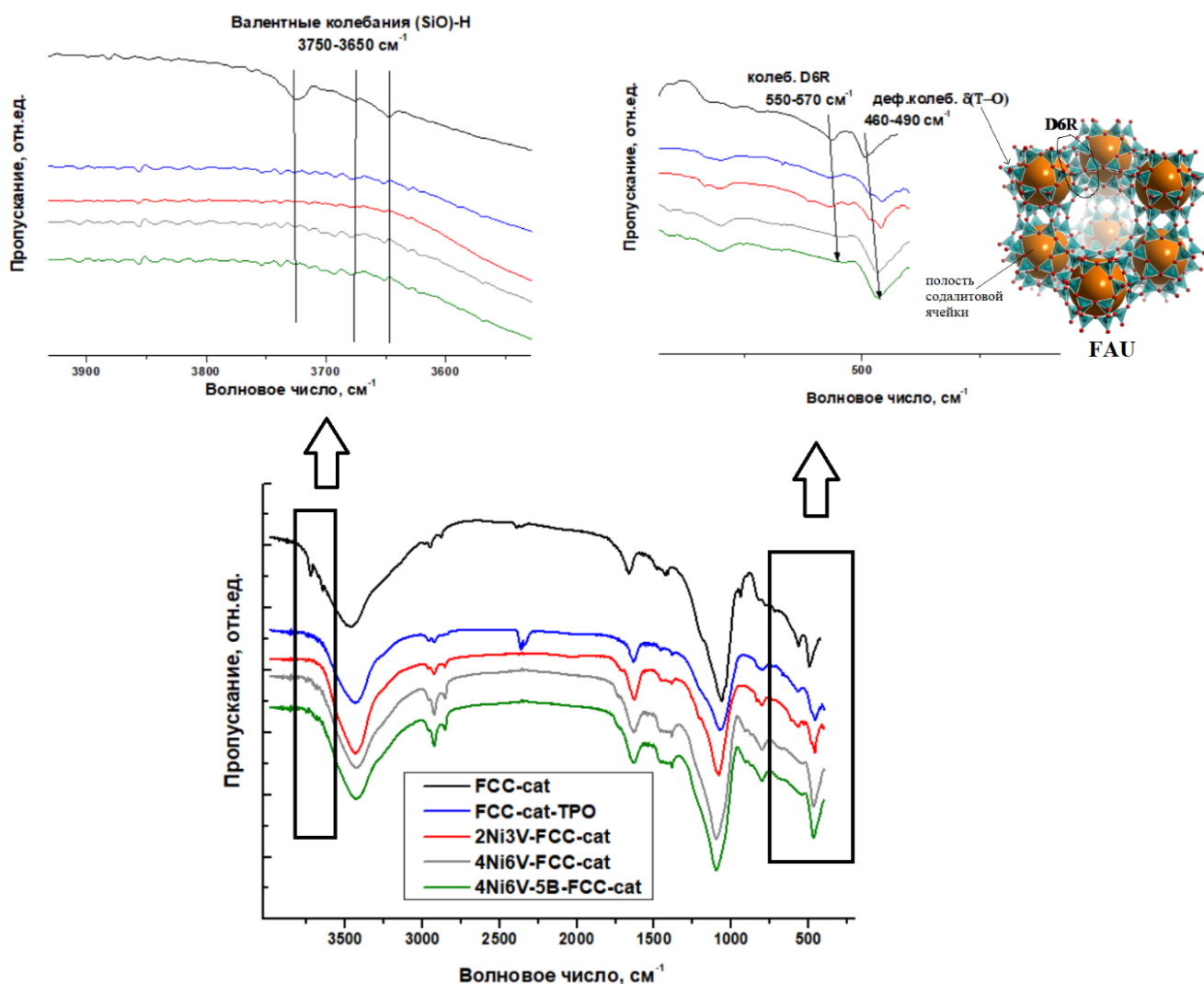


Рисунок 35. ИК-спектры катализаторов крекинга: FCC-cat – свежий, FCC-cat-TPO – после термопаровой обработки, 2Ni3V-FCC-cat – после дезактивации 2000 ppm Ni и 3000 ppm V; 4Ni6V-FCC-cat – после дезактивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V, 4Ni6V-5B-FCC-cat – после пассивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V.

В исследовании [106] предложен способ изучения состояния бора при его низком содержании на катализаторе крекинга ИК-спектроскопией. Для выделения полос колебаний связей добавки на основе бора в процессе регистрации ИК-спектров в качестве фона использовался ИК-спектр идентичного по составу катализатора без пассиватора. В данной 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 катализатора после пассивации металлов можно выделить характерные сигналы: широкие полосы $1500\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, $1300\text{--}900\text{ см}^{-1}$ и $900\text{--}700\text{ см}^{-1}$, относящиеся к

ассиметричным валентным колебаниям В-О в VO_3 -группе, валентным колебаниям В-О в VO_4 -группе и колебаниям мостиковой связи В-О-В в VO_3 - и VO_4 -группах соответственно [168]. Интенсивность полос колебаний групп VO_3 , характерных оксиду бору B_2O_3 , значительно ниже групп VO_4 , что указывало на то, что бор на катализаторе крекинга преимущественно присутствовал в виде боратных групп VO_4 (рис. 36).

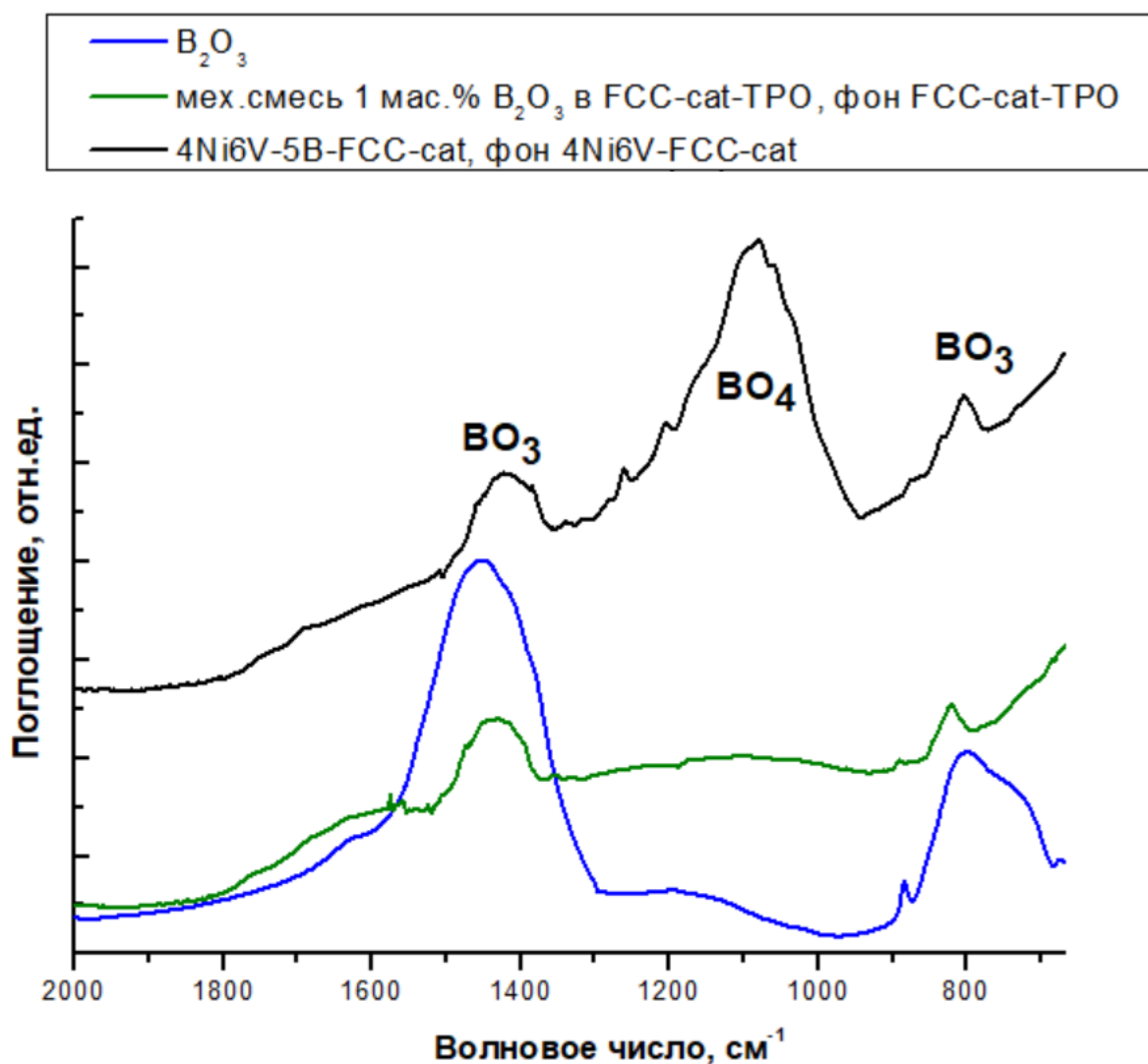


Рисунок 36. ИК-спектры оксида бора, механической смеси катализатора после термopаровой обработки и оксида бора, катализатора после пассивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V.

Катализатор 4Ni6V-5B-FCC-cat, содержащий борный пассиватор, был исследован ЯМР-спектроскопией твердого тела на ядрах ^{11}B (рис. 37). На спектре

наблюдались сигналы 15 м.д. и 0 м.д., соответствующие тетраэдрическому VO_4 и тригональному VO_3 соответственно. Исходя из значений химических сдвигов характерных для боратных структур [169, 170] и интегральных интенсивностей сигналов отношение VO_4/VO_3 было оценено $\approx 70\%/30\%$, что согласовалось с результатами ИК-спектроскопией.

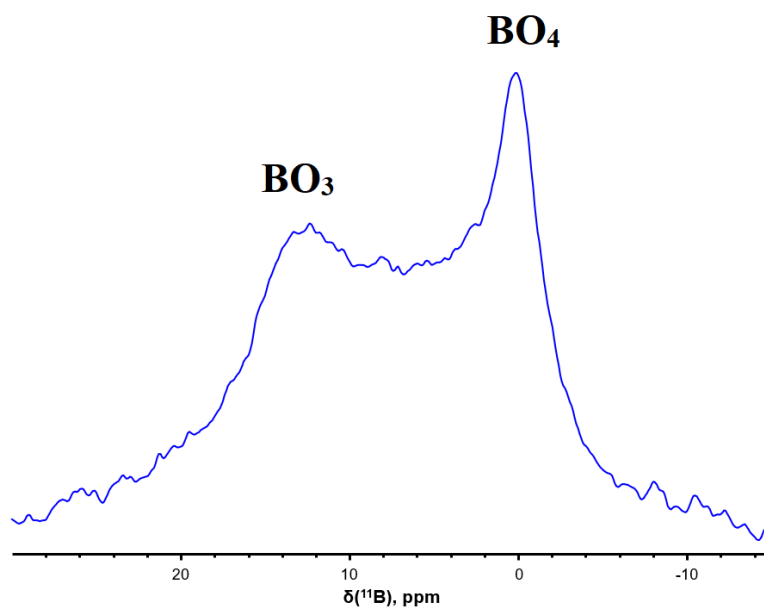


Рисунок 37. Спектр ^{11}B ЯМР катализатора после пассивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V.

Примерно половина оксидов азота, образующихся на нефтеперерабатывающем предприятии, приходится на установку каталитического крекинга [171]. Образование оксидов азота на установке КК преимущественно происходит при отжиге кокса в процессе регенерации катализатора [92]. Традиционное сырье КК, гидроочищенный вакуумный газойль, содержит, как правило, до 5000 ppm азота, при крекинге газойля азот накапливается на катализаторе вместе с коксом. При отжиге кокса в регенераторе образование оксидов азота происходит двумя путями: непосредственно сгоранием азотсодержащих соединений до NO_x и через образование синильной кислоты и аммиака с последующим окислением [172]. Кроме того, необходимо отметить, что тяжелое остаточное сырье характеризуется высоким содержанием азота – (может достигать 8000 ppm и выше [23, 173]), поэтому при вовлечении такого сырья в КК важно, чтобы применение ловушек/пассиваторов металлов не усиливало

образование оксидов азота при отжиге кокса в процессе регенерации катализатора, что наблюдалось для сурьмяных пассиваторов [91, 101]. Для оценки влияния пассивации металлов борсодержащими соединениями на образование NO_x в процессе регенерации катализаторов FCC-cat-TPO (после термопаровой обработки), 2Ni3V-FCC-cat (после отравления 2000 ppm Ni и 3000 ppm V), 2Ni3V-3B-FCC-cat (после пассивации 2000 ppm Ni и 3000 ppm V борсодержащими соединениями в количестве 3000 ppm в пересчете на бор), 2Ni3V-1.5Sb-FCC-cat (после пассивации 2000 ppm Ni и 3000 ppm V изопропоксидом сурьмы в количестве 1500 ppm в пересчете на сурьму) и 2Ni3V-3Sb-FCC-cat (после пассивации 2000 ppm Ni и 3000 ppm V изопропоксидом сурьмы в количестве 3000 ppm в пересчете на сурьму) были определены концентрации оксидов азота в регенераторных газах (табл. 16).

Как показано в работе [174], 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 крекинга. Поскольку концентрация основного азота в сырье постоянна, то для образца FCC-cat-TPO с меньшим содержанием кокса наблюдалось повышенное содержание азота. При дезактивации катализатора металлами доля превращенного азота в оксиды увеличивалась на 9%. После пассивации 2000 ppm никеля в присутствии 3000 ppm ванадия борсодержащими соединениями концентрация оксидов азотов при отжиге меньшего количества кокса на катализаторе не изменялась, в то время как при регенерации катализаторов, содержащих сурьмяный пассиватор, доля превращенного азота в оксиды увеличивалась в 1.5-2 раза.

Таким образом, применение борсодержащего пассиватора в количестве до 5000 ppm не увеличивает концентрацию оксидов азота в регенераторных газах при отжиге кокса в присутствии воздуха.

Таблица 16. Результаты исследования образования оксидов азота в регенераторных газах при отжиге закоксованных катализаторов.

Образец	Содержание кокса на катализаторе, мас. %	Содержание азота в коксе, мас. %	Концентрация оксидов азота в регенераторном газе, ppm	Доля превращенного азота, $m(N_{NOX}) / m(N_{кокс})$, %
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: катализаторы: FCC-cat-TPO – после термопаровой обработки, 2Ni3V-FCC-cat – после отравления 2000 ppm Ni и 3000 ppm V, 2Ni3V-3B-FCC-cat – после пассивации 2000 ppm Ni и 3000 ppm V борсодержащими соединениями в количестве 3000 ppm в пересчете на бор, 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 термопаровой обработки, после отравления никелем и ванадием, после пассивации никеля и ванадия испытаны в крекинге гидроочищенного вакуумного газойля. Для оценки влияния пассивации ванадия на характеристики каталитического крекинга гидроочищенного вакуумного газойля борсодержащий пассиватор в количестве 2000-5000 ppm нанесен на цеолитсодержащий катализатор, дезактивированный 6000 ppm ванадия (табл. 17). Нанесение пассиватора на отравленный катализатор ванадием в количестве до 3000 ppm приводило к увеличению выходов бензина на 2.8 мас.%. Выход газов C₃-C₄ при крекинге гидроочищенного вакуумного газойля в присутствии катализаторов, содержащих пассиватор в количестве до 4000 ppm бора, сохранялся на уровне 14.2-14.4 мас.%, однако доля олефинов C₃-C₄/насыщенные C₃-C₄ в крекинг-газе снижалась с 1.74 до 1.62 при пассивации ванадия 3000 ppm бора. Выходы кокса и

водорода снижались на 9 и 35 отн.% при пассивации 6000 ppm ванадия 3000 ppm бора. Нанесение пассиватора в количестве от 4000 ppm и выше в пересчете на бор на катализатор преимущественно ухудшало характеристики крекинга гидроочищенного вакуумного газойля в сравнении с пассивацией ванадия 3000 ppm бора. Так, после пассивации 6000 ppm ванадия 5000 ppm бора наблюдалось снижение выходов бензина и газов C₃-C₄, увеличение выходов кокса и сухого газа на 17 и 14 отн.%. соответственно.

Таблица 17. Характеристики процесса каталитического крекинга гидроочищенного газойля на МАТ-установке в присутствии отравленного 6000 ppm V катализатора и катализатора после пассивации 6000 ppm V борсодержащими соединениями в количестве 2000-5000 ppm в пересчете на бор.

Содержание бора 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(-0.3)	18.3(-0.3)	18.6(0)	19.1(+0.5)
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)
Сухой газ	3.9	3.8(-3)	3.6(-8)	3.9(0)	4.4(+14)
Газы C ₃ -C ₄	14.2	14.2(0)	14.4(+0.2)	14.2(0)	14.0(-0.2)
Конверсия, %	89.7	90.1	91.4	91.7	91.5
Олефины C ₃ -C ₄ /насыщенные C ₃ -C ₄	1.74	1.71	1.62	1.66	1.75

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

Учитывая изменения выходов бензина, кокса, водорода и олефинов C₃-C₄ при нанесении борсодержащего пассиватора в количестве 2000-4000 ppm 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-Н₂.

Как было показано выше, увеличении количества борсодержащего пассиватора на катализаторе, содержащем 6000 ppm ванадия, от 4000 ppm и выше приводит к потере его активности в крекинге гидроочищенного вакуумного газойля. Снижение активности при избытке пассиватора на катализаторе может быть объяснено увеличением концентрации средних и сильных кислотных центров, усиливающих коксообразование в процессе крекинга. В связи с этим при пассивации 6000 ppm ванадия оптимальное соотношение бор/ванадий составило \approx 1:2 г/г.

Исходя из определенных оптимальных для наибольшей степени реактивации катализаторов соотношений никель/бор и ванадий/бор пассиватор нанесен на катализаторы, отравленные никелем и ванадием, 4Ni6V-FCC-cat и 2Ni3V-FCC-cat. При увеличении содержания никеля с 2000 до 4000 ppm и ванадия с 3000 до 6000 ppm происходило снижение выходов бензина и газов C₃-C₄ с 47.0 до 40.2 мас.% и с 14.1 до 13.4 мас.% соответственно. Также при таком увеличении количества дезактивирующих металлов наблюдалось увеличение выходов кокса и водорода на 34 и 51 отн.%. Пассивация никеля и ванадия на катализаторах крекинга способствовала частичному восстановлению каталитических свойств: для образцов 4Ni6V-FCC-cat и 2Ni3V-FCC-cat отмечались прирост выходов бензина на 5.1 и 1.9 мас.%, газов C₃-C₄ 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. 38). Эффект пассивации, выраженный в увеличении выходов бензина, газов C₃-C₄ и уменьшении выходов водорода и кокса, для образца 4Ni6V-FCC-cat значительно выше, чем у образца 6V-FCC-cat, содержащего приблизительно равное количество ванадия 6000 ppm без никеля, что косвенно подтверждает совместную пассивацию никеля и ванадия борсодержащей добавкой на катализаторе.

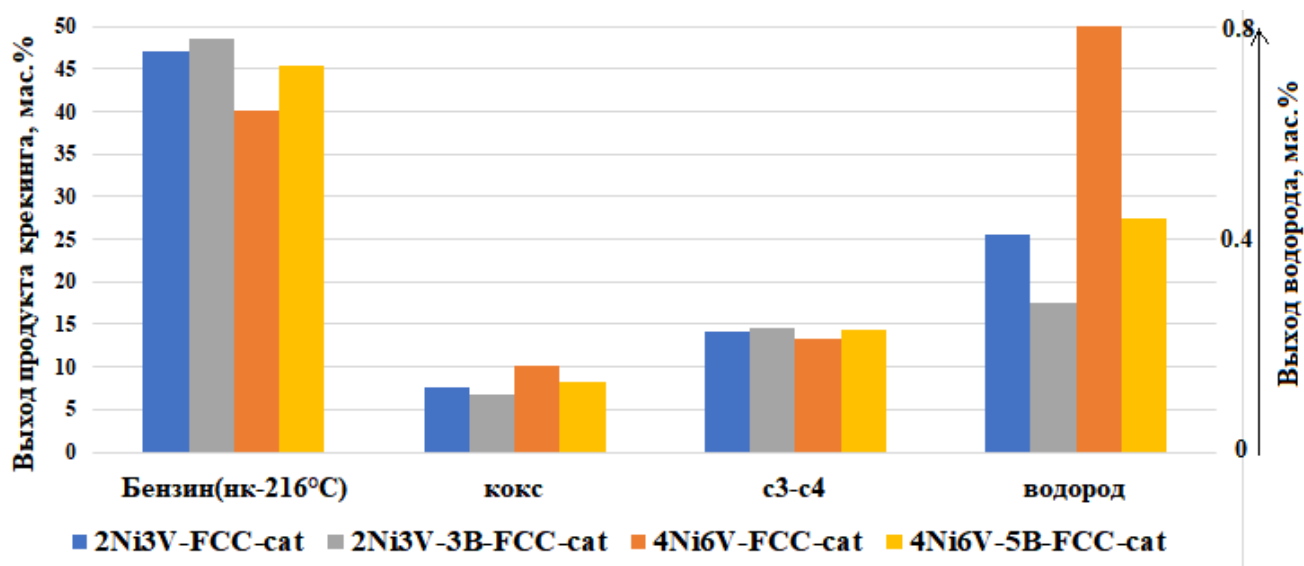


Рисунок 38. Характеристики процесса каталитического крекинга гидроочищенного газойля на МАТ-установке в присутствии отравленных 2000 ppm ванадия и 3000 ppm никеля (2Ni3V-FCC-cat) и 4000 ppm ванадия и 6000 ppm никеля (4Ni6V-FCC-cat) катализаторов и катализаторов после пассивации борсодержащими добавками в количестве 3000 (2Ni3V-3B-FCC-cat) и 5000 (4Ni6V-5B-FCC-cat) ppm в пересчете на бор.

Для исследования стабильности эффекта пассивации металлов, выраженного в увеличении выходов бензина, газов C_3-C_4 и уменьшении выходов водорода и кокса, отравленный образец 4Ni6V-FCC-cat и катализатор после пассиваций 4Ni6V-5B-FCC-cat были испытаны в 5 циклах крекинга гидроочищенного вакуумного газойля с последующей регенерацией (рис. 39). Вне зависимости от наличия борсодержащего пассиватора на катализаторе с увеличением количества циклов крекинг-регенерации наблюдалось уменьшение выходов бензина и газов C_3-C_4 , увеличение выходов кокса и водорода, что свидетельствовало о постепенной дезактивации катализатора, кроме того, скорости снижения активности катализаторов 4Ni6V-FCC-cat и 4Ni6V-5B-FCC-cat, выраженные в изменении выходов продуктов крекинга к количеству циклов крекинг-регенерации, приблизительно равны. Такое ухудшение каталитических свойств образцов объясняется разрушением цеолитного компонента катализатора ванадием в процессе циклов крекинг-регенерации, что согласуется с данными

низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и РФА. Несмотря на постепенную дезактивации обоих катализаторов ванадием образец 4Ni6V-5B-FCC-cat после нанесение борсодержащего пассиватора обладал бóльшей активностью на протяжении 5 циклов крекинг-регенерации, что может свидетельствовать о стабильном связывании никеля в пассивированном состоянии.

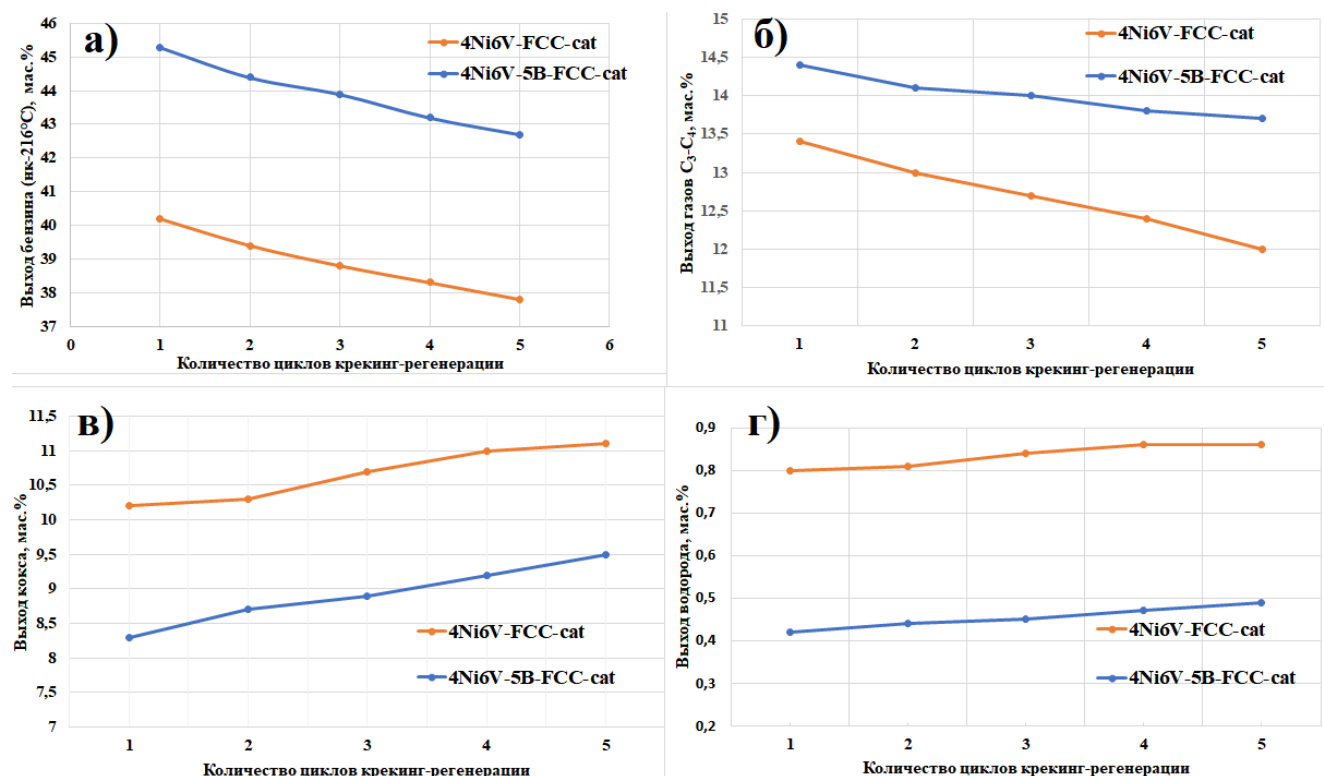


Рисунок 39. Выходы продуктов крекинга гидроочищенного вакуумного газойля в присутствии катализаторов после отравления 4000 ppm никеля и 6000 ppm ванадия (4Ni6V-FCC-cat), после пассивации 4000 ppm никеля и 6000 ppm ванадия (4Ni6V-5B-FCC-cat) в зависимости от количества циклов крекинг-регенерации.

Несмотря на то, что полученные борсодержащие соединения не увеличивают устойчивость катализатора к основному отравляющему действию ванадия, необратимую дезактивацию Y-цеолита типа FAU в катализаторе, пассиватор снижает дегидрирующую активность ванадия, значительно улучшая характеристики процесса крекинга углеводородного сырья. Кроме того, никель при нанесении борсодержащей добавки на катализатор, дезактивированный никелем и ванадием, стабилизируется в пассивированном состоянии, по меньшей мере, на

протяжении 5 циклов крекинга гидроочищенного вакуумного газойля с последующей регенерацией.

В данной работе преимущественно рассматривалась пассивация никеля и ванадия в количествах > 5000 ppm, такое содержание металлов достигается на равновесных катализаторах при переработке тяжелого мазутсодержащего сырья. Эффект пассивации такого количества металлов, выраженный в увеличении выходов бензина, газов C_3 - C_4 и снижении выходов водорода и кокса, более показателен при исследовании реактивации катализаторов борсодержащей добавкой. Однако суммарное содержание никеля и ванадия на равновесных катализаторах крекинга, применяемых на установках КК нефтеперерабатывающих предприятиях РФ, как правило, существенно ниже ввиду малой доли тяжелых нефтяных остатков в сырье КК [175, 176]. Помимо низкого содержания металлов сложность пассивации никеля и ванадия на равновесных катализаторах крекинга обусловлена принципиальной разницей эксплуатационных факторов. Несмотря на моделирование промышленных условий дезактивации катализаторов лабораторными методами, отравление катализаторов на промышленных установках по-прежнему имеет множество существенных различий. Так, например, в установках КК катализаторы подвергаются многократным циклам крекинг-регенерации в условиях различных механических воздействий, локальных перегревов, циклических изменений температуры и давления, наличия вспомогательных добавок и т.д. Кроме того, как было показано в литературном обзоре, состояние и распределения ванадия и никеля на равновесных и дезактивированных лабораторными методами катализаторах крекинга отличаются. В связи с этим равновесный катализатор, содержащий ≈ 900 ppm никеля и ≈ 1100 ppm ванадия, до и после пассивации испытан в крекинге гидроочищенного вакуумного газойля. При пассивации такого количества металлов небольшой эффект пассивации статистически детектировался только на выходах бензина и кокса (рис. 40). При нанесении борсодержащего пассиватора в количестве 1200 ppm наблюдалось увеличение выхода бензина на 0.7-1.0 мас.%, снижение выхода

кокса на 0.15-0.25 мас.%. Такое незначительное улучшение характеристик крекинга после пассивации металлов на равновесном катализаторе в лабораторных условиях, является существенным в промышленных масштабах.

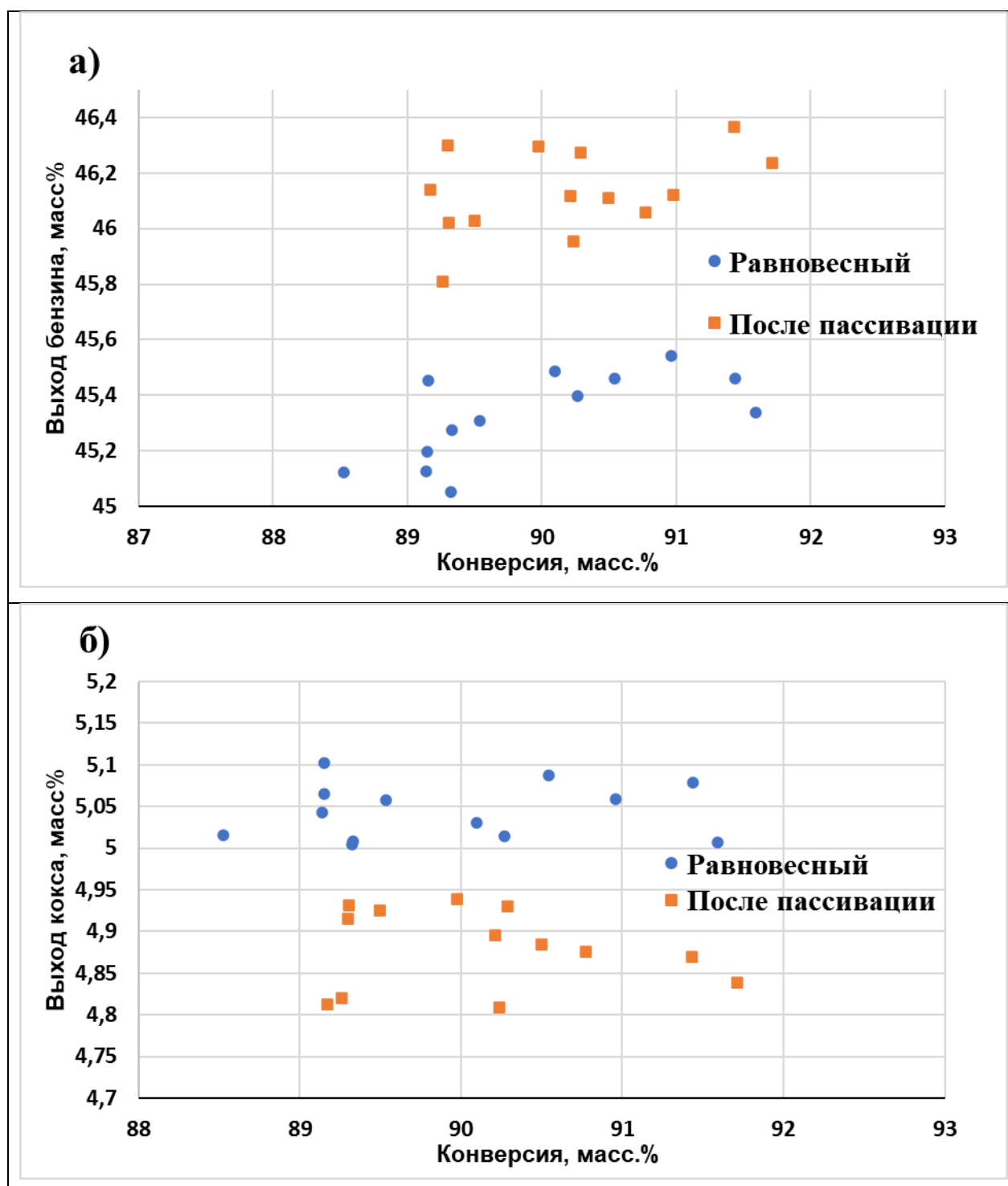


Рисунок 40. Статистика по выходам бензина (а) и кокса (б) для равновесного катализатора до и после пассивации.

4.3. Испытание катализаторов крекинга после пассивации никеля на пилотной установке

Одним из важнейших звеньев между лабораторными исследованиями и промышленным внедрением технологии являются пилотные испытания. Пилотные установки работают в условиях, ближе к промышленным, что позволяет более точно прогнозировать поведение процессов в реальных производственных масштабах. В данной работе совместно с Институтом нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук проведены эксперименты по оценки эффективности полученного борсодержащего пассиватора в дезактивации никеля на пилотной установке каталитического крекинга с лифт-реактором и циркуляцией катализатора производительностью по сырью 0.5 кг/ч, кратностью циркуляции катализатора 8 кг/кг [177].

Равновесный катализатор после отравления никелем и пассивации никеля испытан в крекинге вакуумных газойлей. На первом этапе исследований маслорастворимый борсодержащий пассиватор был предварительно нанесен на катализатор, отравленный 3470 ppm никеля, в количестве 2300 ppm в пересчете на бор методом пропитки по влагоемкости с последующим прокаливанием при 620°C. Как показано в подглаве 4.1, при таких соотношении никеля/бора и методе нанесения пассиватора промышленный катализатор крекинга сохраняет свои физико-химические характеристики при максимальном эффекте реактивации. Отравленный образец, содержащий 3470 ppm Ni, до (3Ni-eq) и после нанесения пассиватора в количестве 2300 ppm в пересчете на бор (3Ni-2.3B-eq) испытан в крекинге гидроочищенного вакуумного газойля ГОВГ-1 на пилотной установке (рис. 41, а) и МАТ-установке (рис. 41, б). Распределение продуктов крекинга в зависимости от способа проведения эксперимента существенно отличалось до и после пассивации никеля. После нанесения борсодержащего пассиватора происходила реактивация отравленного никелем катализатора: увеличение выхода бензиновой фракции с 41.1 до 54.8 мас.%, уменьшение выхода легкого каталитического газойля 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 легкого каталитического газойля 22.9 до 20.6 мас.%, снижение выходов кокса и водорода на 1.1 и 0.11 мас.% на МАТ-установке, соответственно. Выход пропилена, ценного сырья нефтехимической промышленности, после пассивации никеля увеличивался на 0.5 мас.% в условиях эксперимента на пилотной установке, в то время как в результате МАТ-испытаний после пассивации никеля наблюдалось снижение выхода пропилена в крекинг-газе на 0.4 мас.%. Несмотря на значительное увеличение выхода бензиновой фракции (на 13.7 мас.%) после пассивации никеля в условиях пилотных испытаний, аналогичное снижение наблюдалось для легкого каталитического газойля, что указывает на перераспределение продуктов крекинга в сторону бензиновой фракции. Никель, обладая выраженной дегидрирующей активностью, способствует утяжелению продуктов крекинга, нанесение пассиватора подавляет отравляющую активность металла, тем самым восстанавливая селективность катализатора по отношению к целевым легким фракциям.

Таким образом, несмотря на принципиальные различия в конструкциях пилотной и лабораторной установок и условиях проведения экспериментов ключевые закономерности, в частности качественный характер изменений выходов продуктов крекинга после нанесения пассиватора на отравленный никелем катализатор коррелируют.

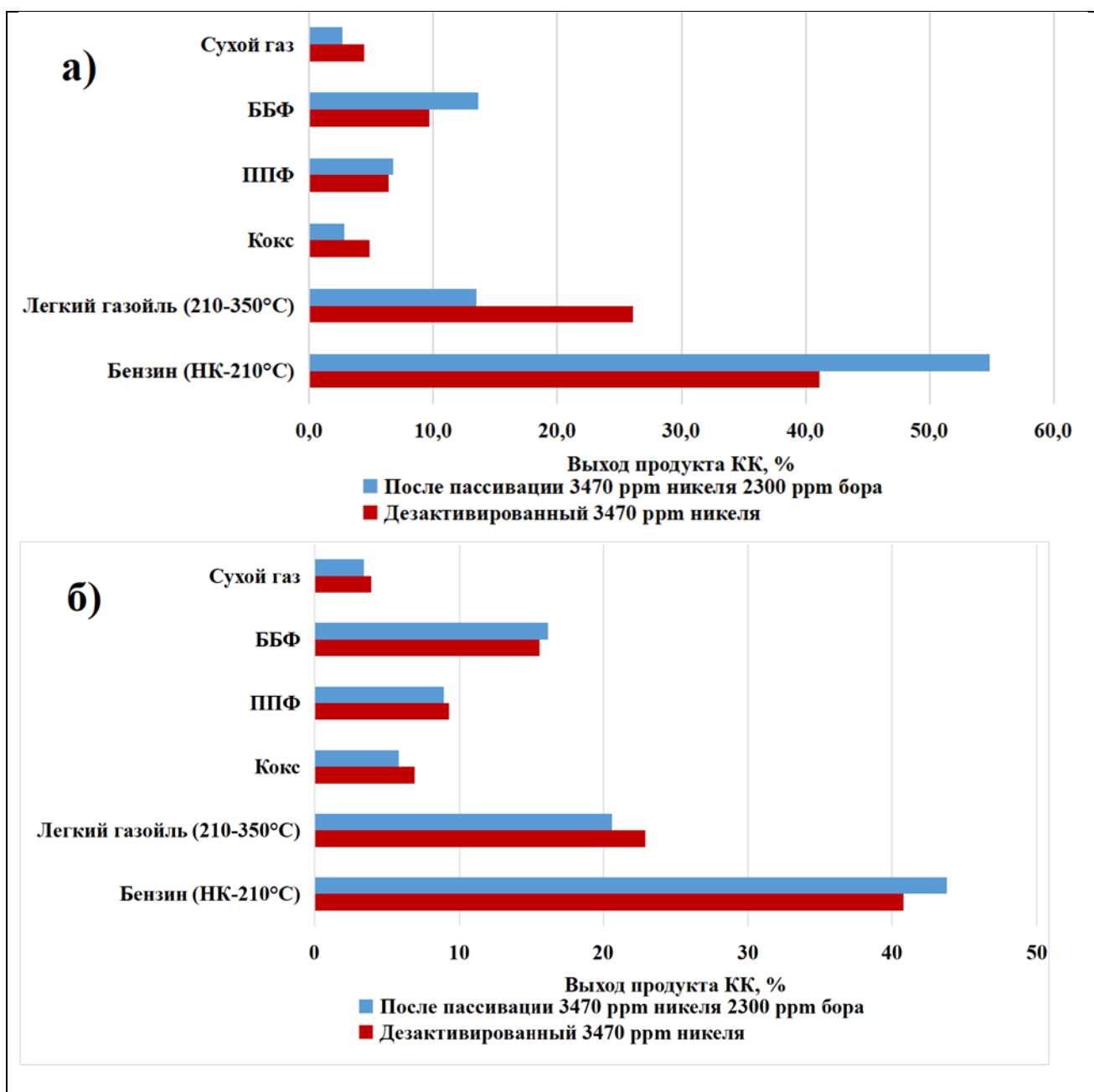


Рисунок 41. Характеристики процесса каталитического крекинга гидроочищенного вакуумного газойля ГОВГ-1 на пилотной установке (а) и МАТ-установке (б) в присутствии катализатора после отравления 3470 ppm никеля и после пассивации 3470 ppm Ni борсодержащими соединениями в количествах 2300 ppm в пересчете на бор. Условия испытаний катализаторов на пилотной установке: Температура реактора 525°C, температура регенератора 650°C, кратность циркуляции катализатора 8.0 кг/кг, нанесение пассиватора пропиткой по влагоемкости с последующим прокаливанием при 620°C.

На втором этапе исследования необходимо было оценить эффективность пассивации никеля при нанесении маслорастворимого борсодержащего пассиватора на отравленный катализатор в процессе крекинга углеводородного сырья. Пассиватор предварительно растворялся в гидроочищенном вакуумном газойле 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 никеля на катализаторе крекинга, являлась степень осаждения пассиватора на катализаторе. Как было показано в подглаве 4.1, избыток борсодержащего пассиватора на катализаторе может снижать активность катализатора. Для определения 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, были рассчитаны степени осаждения пассиватора на катализаторе в процессе крекинга углеводородного сырья (табл. 18). Исходя из полученных данных средняя степень осаждения борсодержащего пассиватора при его концентрации в сырье 1.1 г/л в пересчете на бор составляла 76%. Также отмечалась линейная зависимость содержания бора на катализаторе от количества поданного сырья в установку (рис. 42), незначительное отклонение от линейной зависимости после подачи в установку 4 л вакуумного газойля может быть объяснено тем, что часть пассиватора в условиях крекинга-регенерации не связывается с катализатором и в процессе работы выносилась из пилотной установки и терялась в ее узлах.

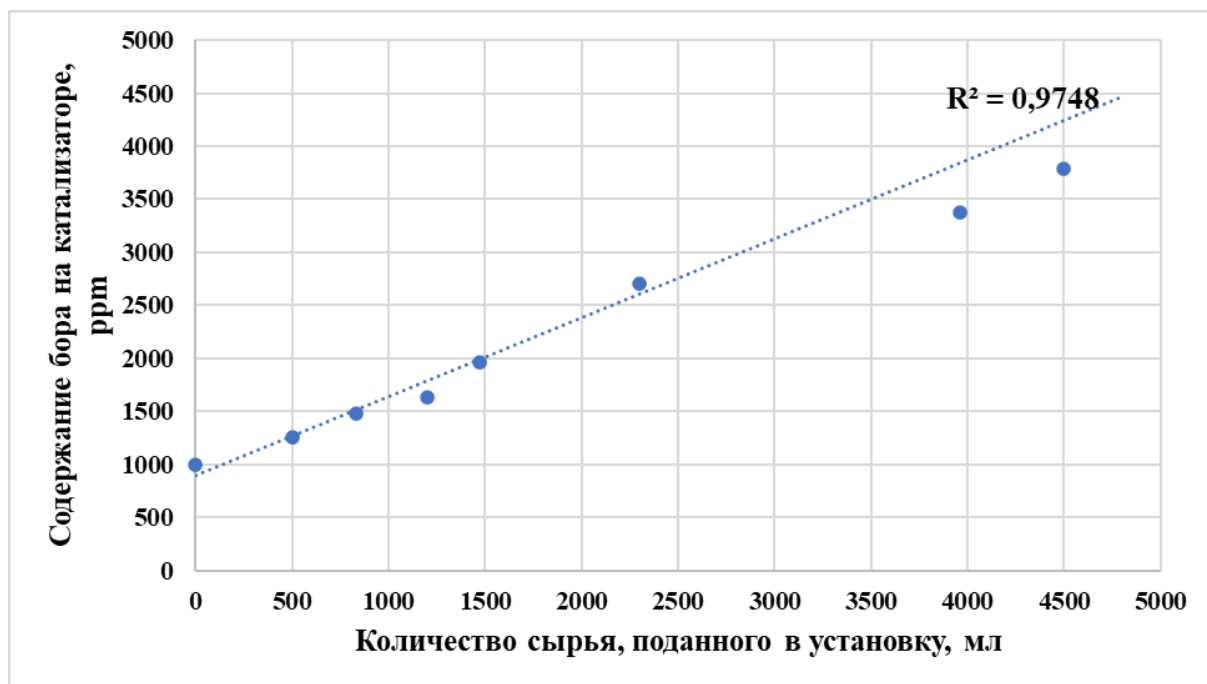


Рисунок 42. Зависимость содержания бора на катализаторе от количества подаваемого сырья в установку.

Таблица 18. Степени осаждения пассиватора в процессе крекинга углеводородного сырья.

Количество пассиватора, введенного в установку с сырьем, в пересчете на бор, г	Количество осажденного на катализаторе пассиватора в пересчете на бор, г	Степень осаждения пассиватора, %
0.60	0.38	64
0.99	0.71	72
1.44	0.95	66
1.76	1.45	82
2.76	2.56	93
4.75	3.57	75
5.41	4.18	77

Результаты крекинга гидроочищенного вакуумного газойля в присутствии катализатора, содержащего 3470 ppm Ni, после нанесения борсодержащего пассиватора из сырья в количествах 1020, 1640, 1970 и 3780 ppm в пересчете на бор показаны в таблице 19. По мере накопления пассиватора 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 пассиватора на катализатор до 3780 ppm приводило к снижению выхода бензина с 50.0 до 48.1 мас.%. Схожая зависимость наблюдалась для выходов C_3-C_4 газов: при осаждении борсодержащего 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 нежелательных продуктов в процессе крекинга водорода и кокса при пассивации никеля борсодержащими соединениями в количестве до 1970 ppm уменьшались на 10 отн.% и 6 отн.% соответственно.

Снижение активности катализатора при избытке пассиватора также отмечалось в МАТ-испытаниях, причиной являлось увеличение концентрации средних и сильных кислотных центров, усиливающих коксообразование в процессе крекинга. Также стоит подчеркнуть, что максимальная реактивация катализатора в процессе пилотных испытаний происходила при накоплении бора до уровня 1970 ppm, т.е. в соотношении бор/никель $\approx 2.0:3.5$ г/г, что сопоставимо с оптимальным соотношением бор/никель $\approx 2.0:3.0$ г/г, определенным в МАТ-испытаниях, при пассивации 3000 ppm никеля.

При нанесении борсодержащих соединений из сырья эффект пассивации, выраженный в увеличении выходов бензина, газов C_3-C_4 и снижении выходов водорода и кокса, существенно ниже в сравнении с нанесением пассиватора непосредственно на катализатор пропиткой по влагоемкости. Менее выраженный эффект пассивации никеля может объясняться неравномерностью распределения пассиватора при нанесении добавки из сырья в процессе крекинга. Кроме того, до достижения содержания пассиватора, обеспечивающего видимый прирост в выходах продуктов крекинга, катализатор подвергается многократным циклам крекинг–регенерации, в результате которых может происходить постепенное снижение его активности.

Таблица 19. Характеристики процесса каталитического крекинга гидроочищенного вакуумного газойля на пилотной установке в присутствии катализатора после пассивации 3470 ppm Ni борсодержащими соединениями в количествах 1020, 1640, 1970 и 3780 ppm в пересчете на бор.

Содержание бора на катализаторе, ppm	1020	1640	1970	3780
Газ, мас.%	23.8	23.8	24.2	22.0
Сухой газ, мас.% в т.ч.	4.5	4.4	4.4	4.4
- водород	0.70	0.64 (-9)	0.63 (-10)	0.66(-6)
- метан	1.6	1.6	1.6	1.6
- этилен	1.3	1.3	1.3	1.2
- этан	0.9	0.9	0.9	0.9
Пропан-пропиленовая фракция, мас.% в т.ч.	8.1	8.1(0)	8.2(+0.1)	7.4(-0.7)
- пропилен	6.8	6.9	7.0	6.3
- пропан	1.3	1.2	1.2	1.1
Бутан-бутиленовая фракция, мас.% в т.ч.	11.2	11.3(+0.1)	11.6(+0.4)	10.2(-1.0)
-изобутан	3.8	3.8	3.7	3.5
-изобутен	2.4	2.4	2.6	2.2
-бутен-1	1.4	1.5	1.5	1.4
-бутадиены	0.9	0.9	1.0	0.8
-н-бутан	0.8	0.7	0.7	0.7
-транс-бутен-2	1.6	1.6	1.7	1.5
-цис-бутен-2	1.2	1.2	1.3	1.1
Жидкий продукт, мас.% в т.ч.	64.5	67.0(+2.5)	67.0(+2.5)	67.1(+2.6)
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)
Остаток, мас.%	4.2	4.5	4.8	4.8
Кокс, мас.%	7.1	7.0(-1)	6.7(-6)	7.4(+4)
Потери, мас.%	3.7	1.4	0.4	3.4
Конверсия (газ+бензин), мас.%	71.1	72.4	74.2	70.1

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

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

Бензиновые фракции катализаторов, полученные в результате крекинга сырья ГОВГ-2 в присутствии катализатора после накопления пассиватора до уровня 1020, 1640, 1970 и 3780 ppm бора, исследованы методами газовой хроматографии. Влияние дезактивации катализаторов никелем на групповой состав продуктов крекинга изучено и подробно описано в ранних работах [83, 178-180]. По мере накопления пассиватора на катализаторе в бензиновой фракции наблюдалось увеличение концентрации нафтенов при одновременном снижении содержания ароматических углеводородов (рис. 43). Данное изменение в групповом составе бензина крекинга может быть обусловлено подавлением реакций дегидрирования циклических углеводородов до ароматических соединений. Кроме того, при достижении концентрации пассиватора на уровне 1970 ppm бора в бензине крекинга отмечалось снижение содержания пропилбензолов и бутилбензолов при увеличении выходов бутенов и пропилена в составе крекинг-газа. При повышении содержания бора в интервале от 1970 до 3780 ppm наблюдалось более выраженное снижение концентрации алкилбензолов, сопровождаемое уменьшением содержания пропилена и бутенов в крекинг-газе, что может указывать на снижение активности процессов алкилирования, связанных с существенным уменьшением образования алкенов — предшественников алкилбензолов. Пассивация никеля маслорастворимой добавкой приводила к снижению образования конденсированных ароматических соединений в бензиновой фракции, что свидетельствовало об уменьшении интенсивности процессов коксообразования в ходе каталитического крекинга. Также необходимо отметить, что нанесение борсодержащего пассиватора на катализатор, содержащий никель, в условиях крекинга приводило к снижению образования диенов на 23 отн.% в бензиновой фракции, что способствует повышению стабильности получаемого бензина крекинга (рис. 44). Накопление борсодержащего пассиватора на отравленном никелем катализаторе до уровня 1970 ppm бора в условиях процесса крекинга способствовало снижению концентрации бензола в бензиновой фракции на 8 отн.%, что положительно влияет на экологические характеристики топлива. Содержание бензола в бензинах подлежит строгому нормированию согласно

международным стандартам и нормативным документам. В соответствии с ГОСТ 32513-2013 (Россия) предельно допустимое содержание бензола в автомобильных бензинах классов 3, 4 и 5 не должно превышать 1% по объему.

Осаждение пассиватора на катализаторе в количестве 1970 ppm бора в процессе крекинга приводило к снижению содержания олефинов на 13 отн.% в бензиновой фракции, что, вероятно, связано с подавлением дегидрирующей активности никеля при нанесении борсодержащей добавки. Также присутствие борсодержащего пассиватора на катализаторе способствовало увеличению содержания насыщенных углеводородов изостроения в бензине крекинга. Так, в бензиновой фракции наблюдался прирост изопарафинов на 11 отн.% при накоплении пассиватора на катализаторе до уровня 3780 ppm.

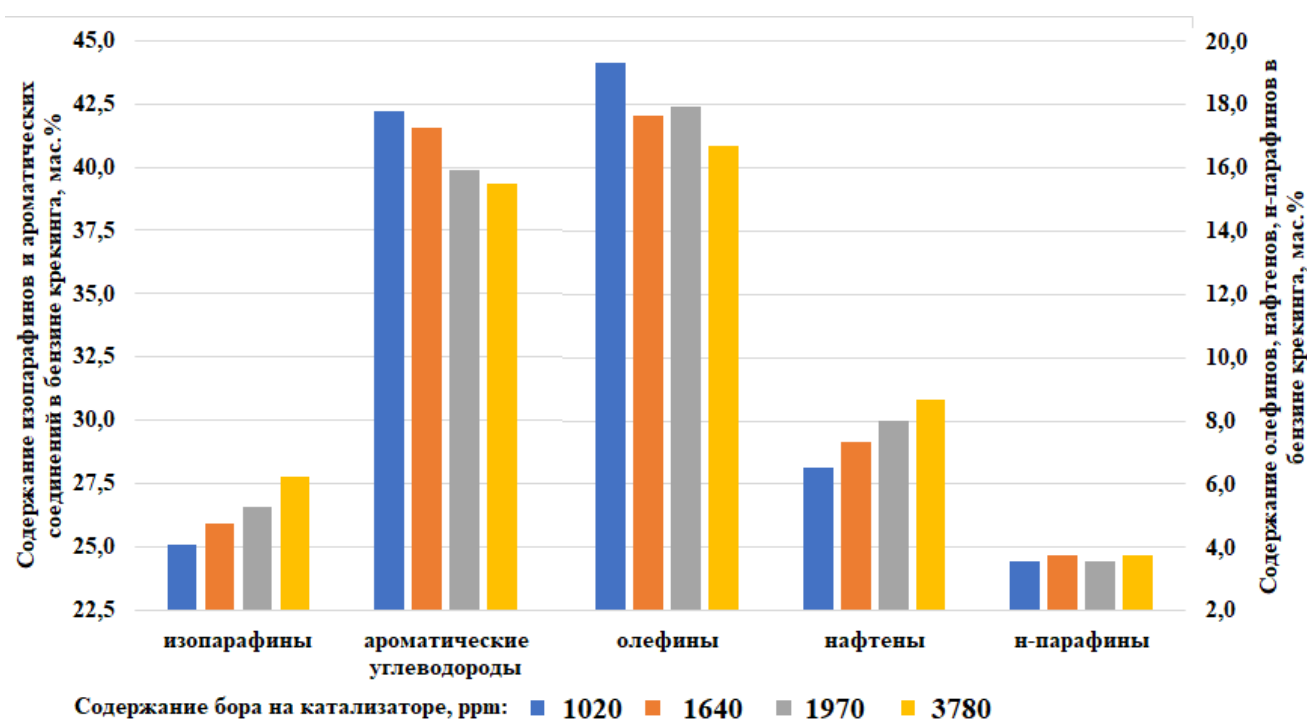


Рисунок 43. Групповой состав бензиновых фракции, полученных в результате крекинга гидроочищенного вакуумного газойля ГОВГ-2 в присутствии катализатора после накопления пассиватора до уровня 1020, 1640, 1970 и 3780 ppm бора.

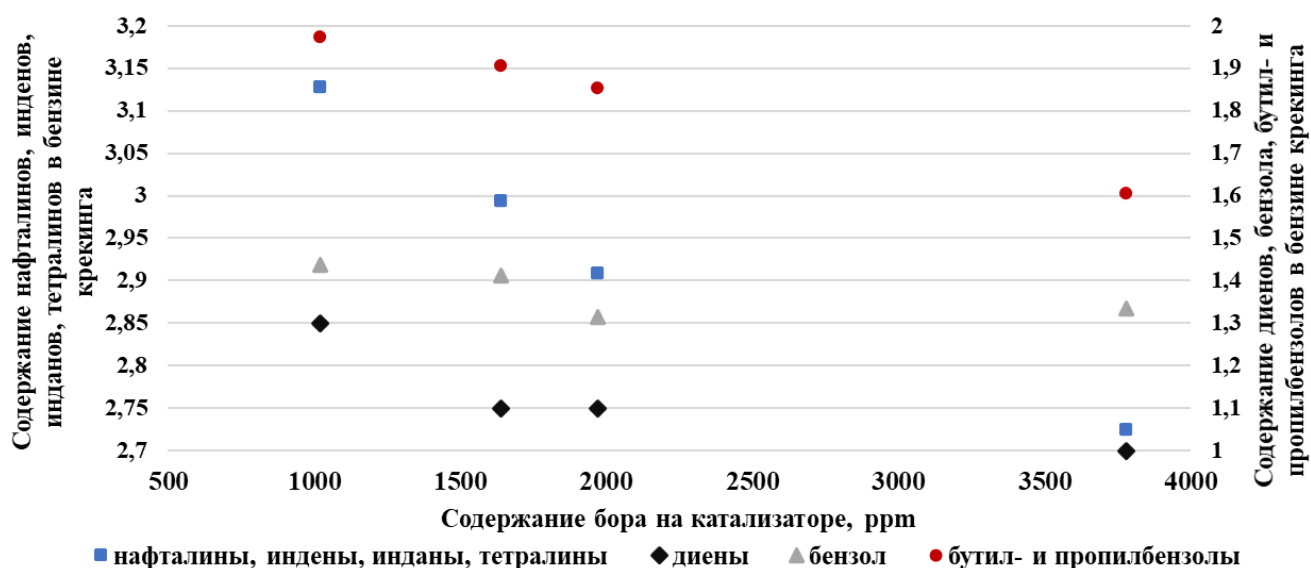


Рисунок 44. Содержание нафталинов, инденов, инданов, тетралинов, диенов, бензола, бутил- и пропилбензолов в бензиновых фракции, полученных в результате крекинга гидроочищенного вакуумного газойля ГОВГ-2 в присутствии катализатора после накопления пассиватора до уровня 1020, 1640, 1970 и 3780 ppm бора.

Катализаторы после отравления никелем и пассивации никеля в условиях КК исследованы методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и методом термопрограммируемой десорбции аммиака. Характеристики, представленные в таблице 20, равновесного катализатора после отравления никелем и нанесения пассиватора из сырья в процессе КК в количествах 1640, 1970 и 3780 ppm В изменялись незначительно. Профили термопрограммируемой десорбции аммиака катализаторов вне зависимости от наличия пассиватора приблизительно совпадали (рис. 45).

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 20. Результаты низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и термопрограммируемой десорбции аммиака промышленных катализаторов крекинга после дезактивации никелем и после пассивации никеля.

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

Примечание: eq – равновесный катализатор, 3Ni-eq – катализатор после дезактивации 3470 ppm Ni; далее катализаторы после осаждения пассиватора в процессе крекинга в количестве: 3Ni-1.6B-eq – 1640 ppm B, 3Ni-2B-eq – 1970 ppm B, 3Ni-4B-eq – 3780 ppm B.

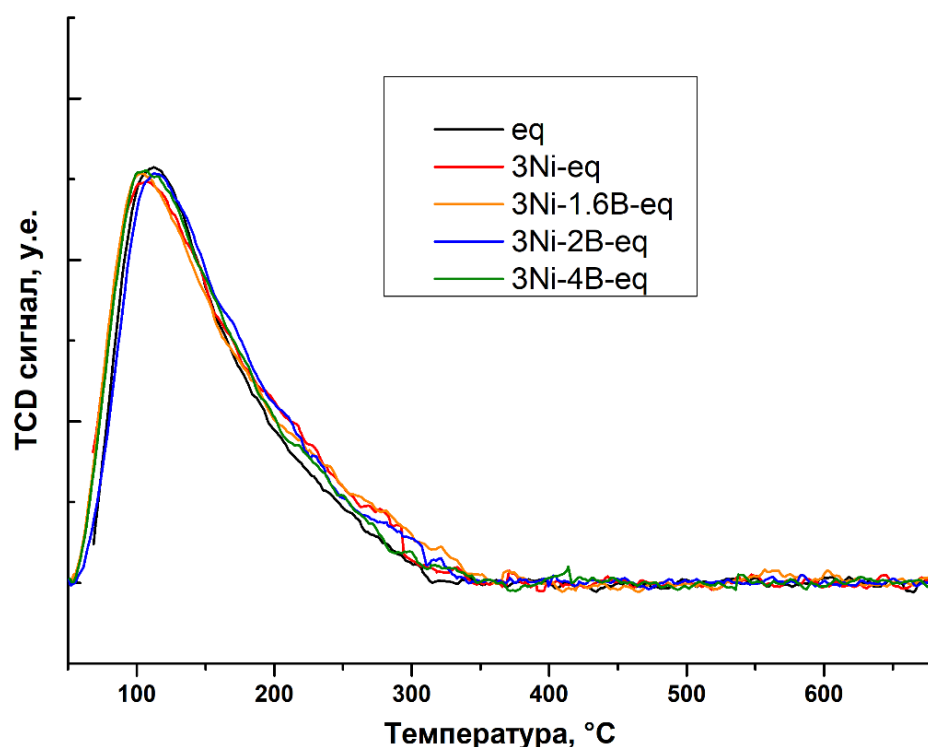


Рисунок 45. Профили термопрограммируемой десорбции аммиака катализаторов крекинга: eq – равновесный катализатор, 3Ni-eq – катализатор после дезактивации 3470 ppm Ni; далее катализаторы после осаждения пассиватора в процессе крекинга в количестве: 3Ni-1.6B-eq – 1640 ppm B, 3Ni-2B-eq – 1970 ppm B, 3Ni-4B-eq – 3780 ppm B.

Катализатор, отравленный 3470 ppm Ni, до и после пассивации никеля в условиях подачи добавки совместно с сырьем был исследован методом температурно-программируемого восстановления водородом. По мере накопления пассиватора на катализаторе происходило снижение интенсивности сигналов (плечо при 350-450°C и пик при 568°C) легковосстановимых фаз никеля (рис. 46). Кроме того, нанесение маслорастворимой борсодержащей добавки в процессе крекинга способствовало образованию фаз никеля, восстанавливаемых при температурах 700–850°C, что значительно превышает температурные условия каталитического крекинга. Поглощение водорода для катализаторов после отравления никелем и последующей пассивации оставалось практически неизменным. Так, для равновесного катализатора оно составило 55 мкмоль, для катализатора после отравления никеля — 121 мкмоль, для катализатора после пассивации 2000 ppm бора — 118 мкмоль, и для катализатора после пассивации 4000 ppm бора — 116 мкмоль. Полученные данные свидетельствовали об отсутствии значительного влияния борсодержащей добавки на поглощение водорода катализаторами.

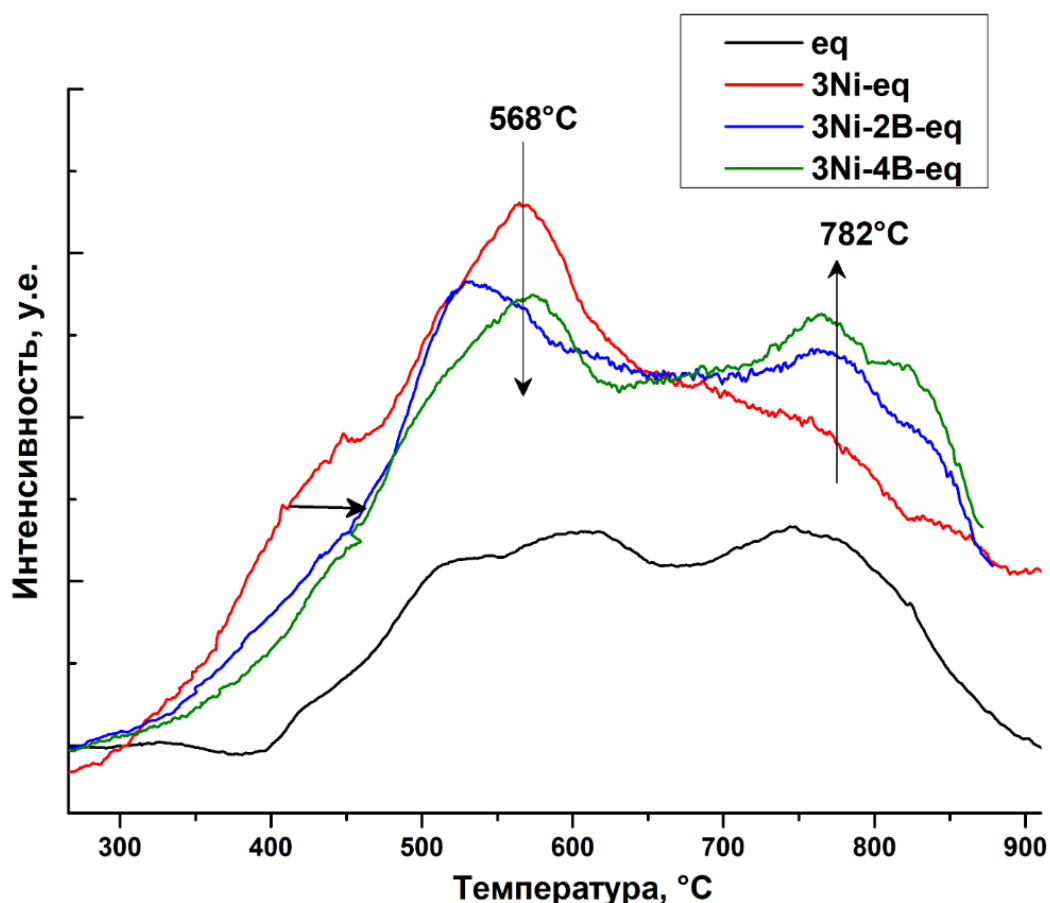


Рисунок 46. Кривые температурно-программируемого восстановления водородом катализаторов крекинга: eq – равновесный катализатор, 3Ni-eq – катализатор после отравления 3470 ppm Ni; далее катализаторы после осаждения пассиватора в процессе крекинга в количестве: 3Ni-2B-eq – 1970 ppm B, 3Ni-4B-eq – 3780 ppm B.

Таким образом, проведенные исследования демонстрируют возможность частичной реактивации промышленного катализатора крекинга, отравленного никелем, при использовании полученного маслорастворимого борсодержащего пассиватора. Важно отметить, что пассивация борсодержащими соединениями в процессе крекинга углеводородного сырья в условиях циркуляции катализатора не приводит к значимым изменениям физико-химических характеристик катализатора, включая удельную поверхность, пористую структуру, а также количество и силу кислотных центров.

5. Заключение

Процесс пассивации тяжелых металлов полученными в работе борсодержащими соединениями позволяет повысить эффективность каталитического крекинга углеводородного сырья по выходам бензиновой фракции, газов C_3 - C_4 , кокса и водорода. Полученный маслорастворимый борсодержащий пассиватор продемонстрировал высокую активность в дезактивации никеля. При сопоставимой активности с сурьмяными пассиваторами в дезактивации никеля применение борсодержащих соединений характеризовалось значительно более низким образованием оксидов азота (снижение на 30-50%) в процессе регенерации катализатора по сравнению с пассиваторами на основе соединений сурьмы. Результаты, полученные на лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора, 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.

Основные результаты и выводы

1. Использование маслорастворимого борсодержащего пассиватора в процессе крекинга углеводородного сырья в присутствии отравленного 3500 ppm никеля катализатора на пилотной установке позволяет увеличить выходы бензиновой фракции на 2.6 мас.%, снизить 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.

6. Список сокращений

ББФ – бутан-бутиленовая фракция

БЭТ – теория физической адсорбции Брунауэра-Эммета-Теллера

ГОВГ – гидроочищенный вакуумный газойль

ИК спектроскопия – метод инфракрасной Фурье спектроскопии

КК – каталитический крекинг

ЛГК – легкий каталитический газойль

ППФ – пропан-пропиленовая фракция

РЗЭ – редкоземельные элементы

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СЭМ – сканирующая электронная спектроскопия

ТПВ-Н₂ – температурно-программируемое восстановление водородом

ТПД-NH₃ – термопрограммируемая десорбция аммиака

ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

ASTM – american society for testing and materials

MAT – micro activity testing

ppm – parts per million

USY – ультрастабильный Y-цеолит

7. Список литературы

1. Акопян А. В., Арзяева Н. В., Егазьянц С. В., Есева Е. А., Вутолкина А. В., Глотов А. П., Горбунов Д. Н., Кардашев С. В., Куликов Л. А., Макеева Д. А., Ролдугина Е. А., Сафронихин А. В., Таланова М. Ю., Хорошутин А. В., Шакиров И. И., Ярчак В. А. Пособие к практическим работам в спецпрактикуме по нефтепереработке и нефтехимии. – Москва: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. – 2025. – 137 с.
2. ASTM International, West Conshohocken, PA, ASTM D5154-10, Standard Test Method for Determining Activity and Selectivity of Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test, www.astm.org.
3. ASTM International, West Conshohocken, PA, ASTM D3907 / D3907M-13, Standard Test Method for Testing Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test, www.astm.org.
4. Ng S., Yang H., Wang J., Zhu Y., Fairbridge C., Yui S. Comparison of Catalytic Cracking Performance between Riser Reactor and Microactivity Test (MAT) Unit // *Energy & Fuels*. – 2001. – Vol. 15, №4. – P. 783–785.
5. Corma A., Sauvanaud L. FCC testing at bench scale: New units, new processes, new feeds // *Catalysis Today*. – 2013. – Vol. 218-219. – P. 107–114.
6. Wallenstein D., Haas A., Harding R. H. Latest developments in microactivity testing: influence of operational parameters on the performance of FCC catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2000. – Vol. 203, №1. – P. 23–36.
7. Wallenstein D., Seese M., Zhao X. A novel selectivity test for the evaluation of FCC catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2002. – Vol. 231, №1. – P. 227–242.
8. ASTM International, West Conshohocken, PA, ASTM D7964/D7964M – 14, Standard Test Method for Determining Activity of Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts in a Fluidized Bed, www.astm.org.
9. Kelkar C. P., Xu M., Madon R. J. Laboratory Evaluation of Cracking Catalysts in a

Fluid Bed: Effects of Bed Dynamics and Catalyst Deactivation // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2003. – Vol. 42, №3. – P. 426–433.

10. Magee J. S., Mitchell M. M. Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier, 1993. – 257 p.

11. Lappas A. A., Iatridis D. K., Papapetrou M. C., Kopalidou E. P., Vasalos I. A. Feedstock and catalyst effects in fluid catalytic cracking – Comparative yields in bench scale and pilot plant reactors // Chemical Engineering Journal. – 2015. – Vol. 278. – P. 140–149.

12. Mitchell B. R. Metal Contamination of Cracking Catalysts. 1. Synthetic Metals Deposition on Fresh Catalysts // Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. – 1980. – Vol. 19, №2. – P. 209–213.

13. Nguyen T. H., Ngo P. T., Tran T. V., Nguyen S., Vu D. M., Ha Q. L. M., Dao X. T. T., Dang T. T. Effect of hydrothermal conditions on the catalytic deactivation of a fluid cracking catalyst // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2013. – Vol. 109, №2. – P. 563–574.

14. Clough M., Pope J. C., Xin Lin L. T., Komvokis V., Pan S. S., Yilmaz B. Nanoporous materials forge a path forward to enable sustainable growth: Technology advancements in fluid catalytic cracking // Microporous and Mesoporous Materials. – 2017. – Vol. 254. – P. 45–58.

15. Wallenstein D., Roberie T., Bruhin T. Review on the deactivation of FCC catalysts by cyclic propylene steaming // Catalysis Today. – 2007. – Vol. 127, №1. – P. 54–69.

16. Wallenstein D., Harding R. H., Nee J. R. D., Boock L. T. Recent advances in the deactivation of FCC catalysts by cyclic propylene steaming (CPS) in the presence and absence of contaminant metals // Applied Catalysis A: General. – 2000. – Vol. 204, №1. – P. 89–106.

17. Wu L., Khalil F., Smith G. M., Yilmaz B., McGuire R. Effect of solvent on the impregnation of contaminant nickel for laboratory deactivation of FCC catalysts // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2015. – Vol. 207. – P. 195–199.
18. Wallenstein D., Farmer D., Knoell J., Fougret C. M., Brandt S. Progress in the deactivation of metals contaminated FCC catalysts by a novel catalyst metallation method // *Applied Catalysis A: General*. – 2013. – Vol. 462-463. – P. 91–99.
19. Gerritsen L. A., Wijngaards H. N. J., Verwoert J., O'Connor P. Cyclic deactivation: a novel technique to simulate the deactivation of FCC catalyst in commercial units // *Catalysis Today*. – 1991. – Vol. 11, №1. – P. 61–72.
20. Psarras A. C., Iliopoulou E. F., Nalbandian L., Lappas A. A., Pouwels C. Study of the accessibility effect on the irreversible deactivation of FCC catalysts from contaminant feed metals // *Catalysis Today*. – 2007. – Vol. 127, №1. – P. 44–53.
21. Psarras A. C., Iliopoulou E. F., Kostaras K., Lappas A. A., Pouwels C. Investigation of advanced laboratory deactivation techniques of FCC catalysts via FTIR acidity studies // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2009. – Vol. 120, №1. – P. 141–146.
22. Gambino M., Nieuwelink A. E., Reints F., Veselý M., Filez M., Ferreira Sanchez D., Grolimund D., Nesterenko N., Minoux D., Meirer F., Weckhuysen B. M. Mimicking industrial aging in fluid catalytic cracking: A correlative microscopy approach to unravel inter-particle heterogeneities // *Journal of Catalysis*. – 2021. – Vol. 404. – P. 634–646.
23. Adanenche D. E., Aliyu A., Atta A. Y., El-Yakubu B. J. Residue fluid catalytic cracking: A review on the mitigation strategies of metal poisoning of RFCC catalyst using metal passivators/traps // *Fuel*. – 2023. – Vol. 343. – ID. 127894.
24. Salahshour P., Yavari M., Güleç F., Karaca H., Tarighi S., Habibzadeh S. Development of heavy metal passivators in residue fluid catalytic cracking process // *Journal of Composites and Compounds*. – 2022. – Vol. 4, №13. – P. 186–194.
25. García-Cruz I., Martínez-Magadán J. M., Alvarez-Ramirez F., Salcedo R., Illas F. Theoretical study of nickel porphyrinate derivatives related to catalyst dopant in the oil

industry // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2005. – Vol. 228, №1. – P. 195–202.

26. Amorim F. A. C., Welz B., Costa A. C. S., Lepri F. G., Vale M. G. R., Ferreira S. L. C. Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques // *Talanta*. – 2007. – Vol. 72, №2. – P. 349–359.

27. Busca G., Riani P., Garbarino G., Ziemacki G., Gambino L., Montanari E., Millini R. The state of nickel in spent Fluid Catalytic Cracking catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – Vol. 486. – P. 176–186.

28. Pinto F. V., Escobar A. S., de Oliveira B. G., Lam Y. L., Cerqueira H. S., Louis B., Tessonnier J. P., Su D. S., Pereira M. M. The effect of alumina on FCC catalyst in the presence of nickel and vanadium // *Applied Catalysis A: General*. – 2010. – Vol. 388, №1. – P. 15–21.

29. Bayraktar O., Kugler E. L. Temperature-programmed reduction of metal-contaminated fluid catalytic cracking (FCC) catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – Vol. 260, №1. – P. 125–132.

30. Chester A. W. Studies on the metal poisoning and metal resistance of zeolitic cracking catalysts // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1987. – Vol. 26, №5. – P. 863–869.

31. Tangstad E., Myrstad T., Spjelkavik A. I., Stöcker M. Vanadium species and their effect on the catalytic behavior of an FCC catalyst // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – Vol. 299. – P. 243–249.

32. Tangstad E., Andersen A., Myhrvold E. M., Myrstad T. Catalytic behaviour of nickel and iron metal contaminants of an FCC catalyst after oxidative and reductive thermal treatments // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – Vol. 346, №1. – P. 194–199.

33. Petti T. F., Tomczak D., Pereira C. J., Cheng W.-C. Investigation of nickel species on commercial FCC equilibrium catalysts-implications on catalyst performance and

laboratory evaluation // *Applied Catalysis A: General*. – 1998. – Vol. 169, №1. – P. 95–109.

34. Dapiaggi M., Alloni M., Cati R., Rotiroti N., Confalonieri G. Quantification of Classified Nickel Species in Spent FCC Catalysts // *Waste and Biomass Valorization*. – 2021. – Vol. 12, №12. – P. 6513–6521.

35. Whitcombe J. M., Agranovski I. E., Braddock R. D. Identification of Metal Contaminants on FCC Catalyst // *Particle & Particle Systems Characterization*. – 2005. – Vol. 22, №4. – P. 268–275.

36. Krumeich F., Ihli J., Shu Y., Cheng W.-C., van Bokhoven J. A. Structural Changes in Deactivated Fluid Catalytic Cracking Catalysts Determined by Electron Microscopy // *ACS Catalysis*. – 2018. – Vol. 8, №5. – P. 4591–4599.

37. Bayraktar O., Kugler E. L. Visualization of the Equilibrium FCC Catalyst Surface by AFM and SEM–EDS // *Catalysis Letters*. – 2003. – Vol. 90, №3. – P. 155–160.

38. Gusev A. A., Psarras A. C., Triantafyllidis K. S., Lappas A. A., Diddams P. A., Vasalos I. A. ZSM-5 Additive Deactivation with Nickel and Vanadium Metals in the Fluid Catalytic Cracking (FCC) Process // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2020. – Vol. 59, №6. – P. 2631–2641.

39. Pimenta R. D. M., Pereira M. M., Nascimento U. d., Gorne J., Bernadete E., Lau L. Y. Effect of vanadium contamination on H-ZSM-5 zeolite deactivation // *Catalysis Today*. – 2008. – Vol. 133-135. – P. 805–808.

40. Etim U. J., Xu B., Ullah R., Yan Z. Effect of vanadium contamination on the framework and micropore structure of ultra stable Y-zeolite // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2016. – Vol. 463. – P. 188–198.

41. Cristiano-Torres D. V., Osorio-Pérez Y., Palomeque-Forero L. A., Sandoval-Díaz L. E., Trujillo C. A. The action of vanadium over Y zeolite in oxidant and dry atmosphere // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – Vol. 346, №1. – P. 104–111.

42. Hagiwara K., Ebihara T., Urasato N., Ozawa S., Nakata S. Effect of vanadium on USY zeolite destruction in the presence of sodium ions and steam—studies by solid-state NMR // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – Vol. 249, №2. – P. 213–228.
43. Sandoval-Díaz L.-E., Martínez-Gil J.-M., Trujillo C. A. The combined effect of sodium and vanadium contamination upon the catalytic performance of USY zeolite in the cracking of n-butane: Evidence of path-dependent behavior in Constable–Cremer plots // *Journal of Catalysis*. – 2012. – Vol. 294. – P. 89–98.
44. Etim U. J., Xu B., Bai P., Ullah R., Subhan F., Yan Z. Role of nickel on vanadium poisoned FCC catalyst: A study of physiochemical properties // *Journal of Energy Chemistry*. – 2016. – Vol. 25, №4. – P. 667–676.
45. Senter C., Mastry M. C., Zhang C. C., Maximuck W. J., Gladysz J. A., Yilmaz B. Role of chlorides in reactivation of contaminant nickel on fluid catalytic cracking (FCC) catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2021. – Vol. 611. – ID. 117978.
46. Souza N. L. A., Tkach I., Morgado E., Krambrock K. Vanadium poisoning of FCC catalysts: A quantitative analysis of impregnated and real equilibrium catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2018. – Vol. 560. – P. 206–214.
47. Trujillo C. A., Uribe U. N., Knops-Gerrits P.-P., Oviedo A L. A., Jacobs P. A. The Mechanism of Zeolite Y Destruction by Steam in the Presence of Vanadium // *Journal of Catalysis*. – 1997. – Vol. 168, №1. – P. 1–15.
48. Oliveira H. M. T., Herbst M. H., Cerqueira H. S., Pereira M. M. Vanadium effect on HUSY zeolite deactivation during hydrothermal treatment and cyclohexane model reaction // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – Vol. 292. – P. 82–89.
49. Yang Y., Liu C., Ma X., Zu Z., Su Y., Li H., Ji D. Multiple Performances of Metal Contamination for Nickel, Vanadium and Iron on FCC Catalysts // *Catalysis Letters*. – 2024. – Vol. 154, №3. – P. 1061–1071.

50. Mathieu Y., Corma A., Echard M., Bories M. Single and combined Fluidized Catalytic Cracking (FCC) catalyst deactivation by iron and calcium metal–organic contaminants // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – Vol. 469. – P. 451–465.
51. Liu Z., Zhang Z., Liu P., Zhai J., Yang C. Iron Contamination Mechanism and Reaction Performance Research on FCC Catalyst // *Journal of Nanotechnology*. – 2015. – Vol. 2015, №1. – ID. 273859.
52. Kharas K., Mastry M. C., Thompson A., Yilmaz B. Iron Tolerance in FCC Catalysts from in situ synthesis: A combined Mössbauer spectroscopy and catalytic testing investigation // *Applied Catalysis A: General*. – 2022. – Vol. 644. – ID. 118743.
53. Lappas A. A., Nalbandian L., Iatridis D. K., Voutetakis S. S., Vasalos I. A. Effect of metals poisoning on FCC products yields: studies in an FCC short contact time pilot plant unit // *Catalysis Today*. – 2001. – Vol. 65, №2. – P. 233–240.
54. Vincz C., Rath R., Smith G. M., Yilmaz B., McGuire R. Dendritic nickel porphyrin for mimicking deposition of contaminant nickel on FCC catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2015. – Vol. 495. – P. 39–44.
55. Senter C., Mastry M. C., Mannion A. M., McGuire R., Houtz D., Yilmaz B. Quantitative Visual Characterization of Contaminant Metals and Their Mobility in Fluid Catalytic Cracking Catalysts // *Catalysts*. – 2019. – Vol. 9, №10. – ID. 831.
56. Threlkel R., Dillon C., Singh U. G., Ziebarth M. Increase Flexibility to Upgrade Residuum Using Recent Advances in RDS/VRDS-RFCC Process and Catalyst Technology // *Journal of the Japan Petroleum Institute*. – 2010. – Vol. 53, №2. – P. 65–74.
57. Rana M. S., Sámano V., Ancheyta J., Diaz J. A. I. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua // *Fuel*. – 2007. – Vol. 86, №9. – P. 1216–1231.
58. Магомедов Р. Н., Попова А. З., Марютина Т. А., Кадиев Х. М., Хаджиев С. Н. Состояние и перспективы деметаллизации тяжелого нефтяного сырья (обзор) // *Нефтехимия*. – 2015. – Т. 55, №4. – P. 267–290.

59. Окунев А. Г., Пархомчук Е. В., Лысиков А. И., Парунин П. Д., Семейкина В. С., Пармон В. Н. Каталитическая гидропереработка тяжелого нефтяного сырья // Успехи химии. – 2015. – Т. 84, №9. – Р. 981–999.
60. Ramirez-Corredores M. M. The Science and Technology of Unconventional Oils. Amsterdam: Academic Press, 2017. – 387 p.
61. Мейерс Р. А. Основные процессы нефтепереработки. Справочник: пер. с англ. 3-го изд. под ред. О. Ф. Глаголевой, О. П. Лыкова. – СПб.: ЦОП «Профессия». – 2011. – 442 с.
62. Al-Sabawi M., Seth D., de Bruijn T. Effect of modifiers in n-pentane on the supercritical extraction of Athabasca bitumen // Fuel Processing Technology. – 2011. – Vol. 92, №10. – P. 1929–1938.
63. Attia M., Farag S., Jaffer S. A., Chaouki J. Metal and sulfur removal from petroleum oil using a novel demetallization-desulfurization agent and process // Journal of Cleaner Production. – 2020. – Vol. 275. – ID. 124177.
64. Fan S., Liu H., Biney B. W., Wang J., Al-shiaani N. H. A., Xu G., Guo A., Chen K., Wang Z. Effect of Colloidal Stability and Miscibility of Polar/Aromatic Phases on Heavy Oil Demetallization // Energy & Fuels. – 2022. – Vol. 36, №12. – P. 6109–6118.
65. Jenifer A. C., Sharon P., Prakash A., Sande P. C. A Review of the Unconventional Methods Used for the Demetallization of Petroleum Fractions over the Past Decade // Energy & Fuels. – 2015. – Vol. 29, №12. – P. 7743–7752.
66. Abbas S., Maqsood Z. T., Ali M. F. The Demetallization of Residual Fuel Oil and Petroleum Residue // Petroleum Science and Technology. – 2010. – Vol. 28, №17. – P. 1770–1777.
67. Ali M. F., Abbas S32. A review of methods for the demetallization of residual fuel oils // Fuel Processing Technology. – 2006. – Vol. 87, №7. – P. 573–584.
68. Ongarbayev Y., Oteuli S., Tileuberdi Y., Maldybaev G., Nurzhanova S. Demetallization and desulfurization of heavy oil residues by adsorbents // Petroleum Science and Technology. – 2019. – Vol. 37, №9. – P. 1045–1052.

69. Marhoon A. A., Hasbullah S. A., Asikin-Mijan N., Mokhtar W. N. A. W. Adsorption of metal porphyrins using chitosan/zeolite-X composite as an efficient demetallization agent for crude oil: Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2024. – Vol. 274. – ID. 133358.
70. Wu B., Zhu J., Wang J., Jiang C. Technique for High-Viscosity Crude Oil Demetallization in the Liaohe Oil Field // *Energy & Fuels*. – 2006. – Vol. 20, №4. – P. 1345–1349.
71. Welter K., Salazar E., Balladores Y., Márquez O. P., Márquez J., Martínez Y. Electrochemical removal of metals from crude oil samples // *Fuel Processing Technology*. – 2009. – Vol. 90, №2. – P. 212–221.
72. Ferreira C., Tayakout-Fayolle M., Guibard I., Lemos F., Toulhoat H., Ramôa Ribeiro F. Hydrodesulfurization and hydrodemetallization of different origin vacuum residues: Characterization and reactivity // *Fuel*. – 2012. – Vol. 98. – P. 218–228.
73. Nguyen T.-H., Nguyen Q.-A., Cao A. N. T., Ernest T., Nguyen T. B., Pham P. T. H., Nguyen T. M. Hydrodemetallization of heavy oil: Recent progress, challenge, and future prospects // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2022. – Vol. 216. – ID. 110762.
74. Yuan C., Ju G., Chen Q., Yan T., Li Z. Preparation of B₂O₃/SBA-15 and Application as Matrix Component in Nickel-Tolerant Fluid Catalytic Cracking Catalyst // *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*. – 2023. – Vol. 25, №1. – P. 144–150.
75. Santos L. T., Pereira E. B., Homs N., Llorca J., de la Piscina P. R., Pereira M. M. Use of Nb₂O₅ as nickel passivating agent: characterisation of the Ni/Nb₂O₅/SiO₂ system // *Catalysis Today*. – 2003. – Vol. 78, №1. – P. 459–465.
76. Qi Y., Liu Q., Li S., Zhou Q., Chen Z., Zhu Y., Chen Y., Song H., Lu Y. R., Chan T. S., Dai B., Zhang L. Quantitative determination of nickel speciation for the presence of

free oxide in commercial fluid catalytic cracking catalysts // Fuel Processing Technology. – 2022. – Vol. 230. – ID. 107207.

77. Escobar A. S., Pereira M. M., Pimenta R. D. M., Lau L. Y., Cerqueira H. S. Interaction between Ni and V with USHY and rare earth HY zeolite during hydrothermal deactivation // Applied Catalysis A: General. – 2005. – Vol. 286, №2. – P. 196–201.

78. Qi Y., Liu Q., Chen Z., Zhu Y., Chen Y., Song H., Dai B., Zhang L. Nickel-Passivating element selection in FCC process and mechanistic study on the passivation of nickel by lanthanum and phosphorus // Chemical Engineering Journal. – 2023. – Vol. 467. – ID. 143452.

79. Vargas A., Maldonado C., Montoya J. A., Noreña L., Morales J. Properties of sol–gel derived mesoporous aluminas as metal traps // Applied Catalysis A: General. – 2004. – Vol. 273, №1. – P. 269–276.

80. Kim S.-M., Lee Y.-J., Jun K.-W., Park J.-Y., Potdar H. S. Synthesis of thermo-stable high surface area alumina powder from sol–gel derived boehmite // Materials Chemistry and Physics. – 2007. – Vol. 104, №1. – P. 56–61.

81. Kosuge K., Ogata A. Effect of SiO₂ addition on thermal stability of mesoporous γ -alumina composed of nanocrystallites // Microporous and Mesoporous Materials. – 2010. – Vol. 135, №1. – P. 60–66.

82. Yue M. B., Xue T., Jiao W. Q., Wang Y. M. Performance of mesoporous silica-doped aluminas on nickel passivation // Materials Letters. – 2013. – Vol. 91. – P. 115–117.

83. Караханов Э. А., Ковалева Н. Ф., Лысенко С. В. Влияние пассивации никеля цитратами сурьмы, олова и висмута на состав продуктов крекинга углеводородов различных классов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 1999. – Т. 40. – С. 60–63.

84. Karakhanov E. A., Bratkov A. A., Radchenko E. D., Il'ina L. M., Lysenko S. V. Increasing the resistance of cracking catalysts to poisoning by metals // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 1983. – Vol. 19, №10. – P. 493–495.

85. Karakhanov E. A., Lysenko S. V., Ilyina L. M., Melik-Akhnazarov T.H. New possibilities for catalytic cracking: processing of metal-containing feedstock // 13th World Petroleum Congress, Buenos Aires, Argentina, 1991. – P. 271.
86. Патент СССР SU 1727875С, 1987. Пассиватор тяжелых металлов для реактивации цеолитсодержащих катализаторов крекинга нефтяного сырья / Лысенко С. В., Ковалева Н. Ф., Можаяева Л. В., Степанова И. П., Ильина Л. М., Караханов Э. А.
87. Pat. USA US3711422 A, 1970. Cracking catalyst restoration with antimony compounds / Dale G. H., Nielsen R. H.
88. Dreiling M. J., Schaffer A. M. Interaction of antimony with reduced supported nickel catalysts // Journal of Catalysis. – 1979. – Vol. 56, №1. – P. 130–133.
89. Goldwasser M. R., Rojas D., Goldwasser J. A study of the Ni-Sb interaction in a rare-earth Y-zeolite // Journal of Catalysis. – 1992. – Vol. 135, №2. – P. 596–608.
90. Corma A., Grande M. S., Iglesias M., del Pino C., Rojas R. M. Nickel passivation on fluidised cracking catalysts with different antimony complexes // Applied Catalysis A: General. – 1992. – Vol. 85, №1. – P. 61–71.
91. Pat. USA US 7914666 B1, 2006. Low NO_x FCC catalyst regeneration process / Mehlberg R., Rosser F., Fei Z., Stevens C.
92. Shi J., Guan J., Guo D., Zhang J., France L. J., Wang L., Li X. Nitrogen Chemistry and Coke Transformation of FCC Coked Catalyst during the Regeneration Process // Scientific Reports. – 2016. – Vol. 6, №1. – ID. 27309.
93. Fu H., Chen Y., Liu T., Zhu X., Yang Y., Song H. Research on Hazardous Waste Removal Management: Identification of the Hazardous Characteristics of Fluid Catalytic Cracking Spent Catalysts // Molecules. – 2021. – Vol. 26. – ID. 2289.
94. Treese S. A., Pujadó P. R., Jones D. S. Handbook of Petroleum Processing. Springer International Publishing, 2015. – 261 p.

95. Nasution A. S., Jasjfi E. The management of spent catalyst in RCC/FCC units in asean refineries // Scientific Contributions Oil and Gas. – 2005. – Vol. 28, №3. – P. 10–15.
96. Mustafa M., Atilhan M. Investigation on the Deactivation of Residue Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalyst // International Journal of Materials Chemistry and Physics. – 2015. – Vol. 1, №2. – P. 146–155.
97. Denghui B. I. N., Xuemei Z. H. U., Haihui F. U., Yaqiong H. A. O., Qifei H., Yanmei Y., Ziliang Y. Pollution characteristics and risk of main metal pollutants in spent FCC catalysts in China // Journal of Environmental Engineering Technology. – 2019. – Vol. 9, №4. – P. 453–459.
98. Dupont D., Arnout S., Jones P. T., Binnemans K. Antimony Recovery from End-of-Life Products and Industrial Process Residues: A Critical Review // Journal of Sustainable Metallurgy. – 2016. – Vol. 2, №1. – P. 79–103.
99. Pan S. S. A., McGuire Jr R., Smith G., Yilmaz B. Creative catalysis // Hydrocarb. Eng. – 2015. – Vol. 20. – P. 46–52.
100. Charisteidis I. D., Trikalitis P. N., Triantafyllidis K. S., Komvokis V., Yilmaz B. Characterization of Ni-Phases and Their Transformations in Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts: Comparison of Conventional Versus Boron-Based Ni-Passivation // Catalysts. – 2023. – Vol. 13, № 1. – ID. 13.
101. Keeley C. V., Shackleford A., Clough M., Srikantharajah S., O'Berry B., Yilmaz B. Catalyst technologies for improved FCC yields // Petroleum technology quarterly. – 2017. – Vol. 22, №5. – P. 31–35.
102. Pat. USA US10683458B2, 2020. FCC catalyst compositions containing boron oxide and phosphorus / Smith G. M., McGuire R., Yilmaz B.
103. Pat. USA US9895680B2, 2018. FCC catalyst compositions containing boron oxide / McGuire R., Smith G. M., Yilmaz B.
104. Pat. USA US9441167B2, 2016. Boron oxide in FCC processes / McGuire R., Smith G. M., Yilmaz B.

105. Yuan C., Zhou L., Chen Q., Su C., Li Z., Ju G. The Research on Anti-Nickel Contamination Mechanism and Performance for Boron-Modified FCC Catalyst // *Materials*. – 2022. – Vol. 15, №20. – ID. 7220.
106. Zhang C. C., Gao X., Yilmaz B. Development of FTIR Spectroscopy Methodology for Characterization of Boron Species in FCC Catalysts // *Catalysts*. – 2020. – Vol. 10. – ID. 7220.
107. Zhang C. C., Shi J., Hartlaub S., Palamara J. P., Petrovic I., Yilmaz B. In-situ diffuse reflective infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) study on Ni passivation in FCC catalysts from boron-based technology // *Catalysis Communications*. – 2021. – Vol. 150. – ID. 106273.
108. Anderson M. W., Occelli M. L., Suib S. L. Tin passivation of vanadium in metal-contaminated fluid-cracking catalysts: Electron paramagnetic resonance studies // *Journal of Catalysis*. – 1990. – Vol. 122, №2. – P. 374–383.
109. Catana G., Grünert W., Van Der Voort P., Vansant E. F., Schoonheydt R. A., Weckhuysen B. M. AlO_x Coating of Ultrastable Zeolite Y: A Possible Method for Vanadium Passivation of FCC Catalysts // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2000. – Vol. 104, №39. – P. 9195–9202.
110. Chao K.-J., Lin L.-H., Ling Y.-C., Hwang J.-F., Hou L.-Y. Vanadium passivation of cracking catalysts by imaging secondary ion mass spectrometry // *Applied Catalysis A: General*. – 1995. – Vol. 121, №2. – P. 217–229.
111. Jeon H. J., Park S. K., Woo S. I. Evaluation of vanadium traps occluded in resid fluidized catalytic cracking (RFCC) catalyst for high gasoline yield // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – Vol. 306. – P. 1–7.
112. Caero L. C., Ordóñez L. C., Ramírez J., Pedraza F. Traps for simultaneous removal of SO_x and vanadium in FCC process // *Catalysis Today*. – 2005. – Vol. 107-108. – P. 657–662.

113. Martínez S., Morales R., Cárdenas-Galindo M. G., Rodríguez A. G., Pedraza F., Handy B. E. Reducibility, heats of re-oxidation, and structure of vanadia supported on TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ supports used as vanadium traps in FCC // *Thermochimica Acta*. – 2005. – Vol. 434, №1. – P. 74–80.
114. Moreira C. R., Homs N., Fierro J. L. G., Pereira M. M., Ramírez de la Piscina P. HUSY zeolite modified by lanthanum: Effect of lanthanum introduction as a vanadium trap // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2010. – Vol. 133, №1. – P. 75–81.
115. Du X., Zhang H., Cao G., Wang L., Zhang C., Gao X. Effects of La_2O_3 , CeO_2 and LaPO_4 introduction on vanadium tolerance of USY zeolites // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2015. – Vol. 206. – P. 17–22.
116. Liu P., Cui Y., Gong G., Du X., Wang J., Gao X., Jia M., Yu J. Vanadium contamination on the stability of zeolite USY and efficient passivation by La_2O_3 for cracking of residue oil // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2019. – Vol. 279. – P. 345–351.
117. Etim U. J., Bai P., Liu X., Subhan F., Ullah R., Yan Z. Vanadium and nickel deposition on FCC catalyst: Influence of residual catalyst acidity on catalytic products // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2019. – Vol. 273. – P. 276–285.
118. Tangstad E., Myrstad T., Myhrvold E. M., Dahl I. M., Stöcker M., Andersen A. Passivation of vanadium in an equilibrium FCC catalyst at short contact-times // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – Vol. 313, №1. – P. 35–40.
119. Шишков И. К. Стратиев. Д. С., Чавдаров И., Обрывалина А. Н., Теляшев Р.Г., Миткова М. Тридцать лет технологии флюидкаталитического крекинга в "лукойл нефтохим бургас"(анализ достигнутого прогресса) // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2015. – №3. – P. 3–18.
120. Ёлшин А. И., Соляр Б. З., Глазов Л. Ш., Либерзон И. М., Моисеев В. М., Сидоров И. Е., Кукс И. В., Крячек С. Л. Реконструкция реакторного блока установки каталитического крекинга в составе комплекса ГК-3 // *Химия и технология топлив и масел*. – 2004. – №4. – P. 15–17.

121. Mizutani H., Mizutani Y., Kato Y., Idei K., Mochida I. Pretreatment of Vacuum Residue Using HDS Unit for Production of RFCC Feedstock // Journal of the Japan Petroleum Institute. – 2004. – Vol. 47, №4. – P. 274–281.
122. Olafadehan O. A., Sunmola O. P., Jaiyeola A., Efeovbokhan V., Abatan O. G. Modelling and simulation of an industrial RFCCU-riser reactor for catalytic cracking of vacuum residue // Applied Petrochemical Research. – 2018. – Vol. 8, №4. – P. 219–237.
123. Walker P., Peterman R. RFCC units set new standard for propylene production // Petroleum Technology Quarterly Q4. – 2012. – P. 83–92.
124. Hindle K., Sargenti M. L., Vargas J. FCC catalysts and additives for cost and emissions control // PTQ Q4. – 2012. – P. 99–102.
125. Xiang Y., Yang Y., Zhang Y., Huang K. Tackling high nickel feedstock // Hydrocarb. Eng. – 2020. – Vol. 25, №11. – P. 19–21.
126. Kramer A., Arriaga R. Additives provide flexibility for FCC units and delayed cokers // Petroleum Technology Quarterly Q3. – 2013. – Vol. 18. – P. 95–101.
127. Garcia-Swofford S. Chemical treatment to solve FCCU problems // Petroleum Technology Quarterly Q3. – 2004. – P. 1–7.
128. Toenjes A., Hochheiser T., Heather B. FCC metals trapping additive trial // Petroleum Technology Quarterly Q1. – 2019. – Vol. 24, №1. – P. 115–117.
129. Патент РФ 2794336 С1, 2023. Способ пассивации тяжелых металлов на катализаторах крекинга борсодержащими соединениями / Шакиров И. И., Кардашев. С. В., Лысенко С. В., Караханов Э. А.
130. ASTM International, West Conshohocken, PA, ASTM D3906, Standard Test Method for Determination of Relative X-ray Diffraction Intensities of Faujasite-Type Zeolite-Containing Materials, www.astm.org.
131. ASTM International, West Conshohocken, PA, ASTM D3942, Standard Test Method for Determination of the Unit Cell Dimension of a Faujasite Type Zeolite, www.astm.org.
132. ASTM International, West Conshohocken, PA, ASTM D4463, Standard Guide for Metals Free Steam Deactivation of Fresh Fluid Cracking Catalysts, www.astm.org.

133. Герзелиев И.М. Дементьев. К. И., Попов А.Ю., Пахманова О.А., Басханова М.Н., Сахарова И.Е., Хаджиев С.Н. Пилотная установка каталитического крекинга нефтяных остатков. Тезисы докладов IX школы -конференции молодых ученых по нефтехимии. Звенигород. 2008.
134. ASTM International, West Conshohocken, PA, ASTM D2887 – 16a, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography, www.astm.org.
135. Шакиров И.И., Кардашев С.В., Лысенко С.В., Бороноев М.П., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Пассивация никеля на катализаторах крекинга // Журнал прикладной химии. – 2023. – Т. 96, № 6. – С. 632-640.
136. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry. – 2015. – Vol. 87, №9–10. – P. 1051–1069.
137. Puente G. d. l., Sedran U. A. Influence of dealumination on the micropore adsorption in FCC catalysts // Microporous Materials. – 1997. – Vol. 12, №4. – P. 251–260.
138. Etim U. J., Wu P., Bai P., Xing W., Ullah R., Subhan F., Yan Z. Location and Surface Species of Fluid Catalytic Cracking Catalyst Contaminants: Implications for Alleviating Catalyst Deactivation // Energy & Fuels. – 2016. – Vol. 30, №12. – P. 10371–10382.
139. Velthoen M. E. Z., Lucini Paioni A., Teune I. E., Baldus M., Weckhuysen B. M. Matrix Effects in a Fluid Catalytic Cracking Catalyst Particle: Influence on Structure, Acidity, and Accessibility // Chemistry – A European Journal. – 2020. – Vol. 26, №52. – P. 11995–12009.
140. Holland B. T., Subramani V., Gangwal S. K. Utilizing Colloidal Silica and Aluminum-Doped Colloidal Silica as a Binder in FCC Catalysts: Effects on Porosity, Acidity, and Microactivity // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2007. – Vol. 46, №13. – P. 4486–4496.

141. Buurmans I. L. C., Ruiz-Martínez J., Knowles W. V., van der Beek D., Bergwerff J. A., Vogt E. T. C., Weckhuysen B. M. Catalytic activity in individual cracking catalyst particles imaged throughout different life stages by selective staining // *Nature Chemistry*. – 2011. – Vol. 3, №11. – P. 862–867.
142. Giraldo S. A., Baldovino Medrano V. G., Centeno A. Evaluating the functionalities of NiMo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃ catalysts in naphthalene hydrodearomatization and dibenzothiophene hydrodesulfurization // *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro*. – 2010. – Vol. 4, №2. – P. 91–99.
143. Li D., Sato T., Imamura M., Shimada H., Nishijima A. The effect of boron on HYD, HC and HDS activities of model compounds over Ni–Mo/ γ -Al₂O₃–B₂O₃ catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 1998. – Vol. 16, №3. – P. 255–260.
144. Amaya Á. A., González C. A., Niño-Gómez M. E., Martínez O F. XPS fitting model proposed to the study of Ni and La in deactivated FCC catalysts // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2019. – Vol. 233. – P. 5–10.
145. Boukha Z., Jiménez-González C., de Rivas B., González-Velasco J. R., Gutiérrez-Ortiz J. I., López-Fonseca R. Synthesis, characterisation and performance evaluation of spinel-derived Ni/Al₂O₃ catalysts for various methane reforming reactions // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – Vol. 158-159. – P. 190–201.
146. Adanenché D. E., Atta A. Y., Aliyu A., El-Yakubu B. J. Nickel-tolerant zeolite/boron catalysts: Comparing the performances in cracking of light and heavy hydrocarbon model feedstocks // *Next Materials*. – 2025. – Vol. 8. – ID. 100707.
147. Xu B., Cao Y., Xu J., Zhao D., Wang N., Wang B. A New Nickel/cobalt Borate as High-Performance Anode Material for Sodium-Ion Batteries // *Batteries & Supercaps*. – 2023. – Vol. 6, №10. – ID. e202300241.
148. Liu Z., Chang P., Xi M., Ding J., Wang X., Wang J., Zhang W., Huang Y. Synthesis of Ni₃B/Ni via Vacuum-Induced for Ultrahigh Stable and Efficient Methanol Oxidation // *Small*. – 2023. – Vol. 19, №52. – ID. 2303855.

149. Dumeignil F., Rigole M., Guelton M., Grimblot J. Characterization of Boria–Alumina Mixed Oxides Prepared by a Sol–Gel Method. 2. Characterization of the Calcined Xerogels // *Chemistry of Materials*. – 2005. – Vol. 17, №9. – P. 2369–2377.
150. Stranick M. A., Houalla M., Hercules D. M. The effect of boron on the state and dispersion of CoAl_2O_3 catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1987. – Vol. 104, №2. – P. 396–412.
151. Lai F., Yao W., Li J. Effect of B_2O_3 on Structure of $\text{CaO–Al}_2\text{O}_3\text{–SiO}_2\text{–TiO}_2\text{–B}_2\text{O}_3$ Glassy Systems // *ISIJ International*. – 2020. – Vol. 60, №8. – P. 1596–1601.
152. Hernández M. F., Suárez G., Cipollone M., Conconi M. S., Aglietti E. F., Rendtorff N. M. Formation, microstructure and properties of aluminum borate ceramics obtained from alumina and boric acid // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43, №2. – P. 2188–2195.
153. Rockett T. J., Foster W. R. Phase Relations in the System Boron Oxide–Silica // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1965. – Vol. 48, №2. – P. 75–80.
154. Bhattacharya G., Zhang S. W., Jayaseelan D. D., Lee W. E. Mineralizing Spinel Formation with Boron-Containing Compounds // *Advances in Science and Technology*. – 2006. – Vol. 45. – P. 2254–2259.
155. Park J. H. The effect of boron oxide on the crystallization behavior of MgAl_2O_4 spinel phase during the cooling of the $\text{CaO–SiO}_2\text{–10 mass.\% MgO–30 mass.\% Al}_2\text{O}_3$ systems // *Metals and Materials International*. – 2010. – Vol. 16, №6. – P. 987–992.
156. Habib E. T., Jr., Owen H., Snyder P. W., Streed C. W., Venuto P. B. Artificially Metals-Poisoned Fluid Catalysts. Performance in Pilot Plant Cracking of Hydrotreated Resid // *Product R&D*. – 1977. – Vol. 16, №4. – P. 291–296.
157. Шакиров И.И., Лысенко С.В., Кардашев С.В., Синикова Н.А., Егазьянц С.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Пассивация никеля в присутствии ванадия на катализаторах крекинга // *Нефтехимия*. – 2024. – Т. 64, № 3. – С. 204–218.
158. Reynolds J. G. Nickel in petroleum refining // *Petroleum Science and Technology*. – 2001. – Vol. 19, №7–8. – P. 979–1007.

159. Yakubov M. R., Milordov D. V., Yakubova S. G., Borisov D. N., Ivanov V. T., Sinyashin K. O. Concentrations of vanadium and nickel and their ratio in heavy oil asphaltenes // *Petroleum Chemistry*. – 2016. – Vol. 56, №1. – P. 16–20.
160. Qin Z., Shen B., Yu Z., Deng F., Zhao L., Zhou S., Yuan D., Gao X., Wang B., Zhao H., Liu H. A defect-based strategy for the preparation of mesoporous zeolite Y for high-performance catalytic cracking // *Journal of Catalysis*. – 2013. – Vol. 298. – P. 102–111.
161. Corma A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis // *Chemical Reviews*. – 1997. – Vol. 97, №6. – P. 2373–2420.
162. Moreno S., Poncelet G. Dealumination of small- and large-pore mordenites: A comparative study // *Microporous Materials*. – 1997. – Vol. 12, №4. – P. 197–222.
163. Bai P., Yang M., Chen X., Liu Y., Yang W., Zhao L., Wu P., Wang C., Mintova S., Yan Z. Modulation of surface chemistry by boron modification to achieve a superior $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst in propane dehydrogenation // *Catalysis Today*. – 2022. – Vol. 402. – P. 248–258.
164. Gambo Y., Adamu S., Lucky R. A., Ba-Shammakh M. S., Hossain M. M. Decoupling reaction network and designing robust $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst with suitable site diversity for promoting CO_2 -mediated oxidative dehydrogenation of propane // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – Vol. 479. – ID. 147458.
165. Król M., Mozgawa W., Jastrzębski W., Barczyk K. Application of IR spectra in the studies of zeolites from D4R and D6R structural groups // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2012. – Vol. 156. – P. 181–188.
166. Buurmans I. L. C., Soulimani F., Ruiz-Martínez J., van der Bij H. E., Weckhuysen B. M. Structure and acidity of individual Fluid Catalytic Cracking catalyst particles studied by synchrotron-based infrared micro-spectroscopy // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2013. – Vol. 166. – P. 86–92.
167. Wachs I. E., Bañares M. A. *Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization*. Springer International Publishing, 2023. – 3 p.

168. Kamitsos E. I., Patsis A. P., Karakassides M. A., Chrysikos G. D. Infrared reflectance spectra of lithium borate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1990. – Vol. 126, №1. – P. 52–67.
169. Dumeignil F., Guelton M., Rigole M., Amoureux J. P., Fernandez C., Grimblot J. Synthesis of high surface area boria–alumina mixed oxides characterization by ¹¹B- and ²⁷Al-NMR // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1999. – Vol. 158, №1. – P. 75–81.
170. Sen S., Xu Z., Stebbins J. F. Temperature dependent structural changes in borate, borosilicate and boroaluminate liquids: high-resolution ¹¹B, ²⁹Si and ²⁷Al NMR studies // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1998. – Vol. 226, №1. – P. 29–40.
171. Li J., Luo G., Wei F. A multistage NO_x reduction process for FCC regenerator // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – Vol. 173, №2. – P. 296–302.
172. Babich I. V., Seshan K., Lefferts L. Nature of nitrogen specie in coke and their role in NO_x formation during FCC catalyst regeneration // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2005. – Vol. 59, №3. – P. 205–211.
173. Prado G. H. C., Rao Y., de Klerk A. Nitrogen Removal from Oil: A Review // *Energy & Fuels*. – 2017. – Vol. 31, №1. – P. 14–36.
174. Dishman K. L., Doolin P. K., Tullock L. D. NO_x Emissions in Fluid Catalytic Cracking Catalyst Regeneration // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1998. – Vol. 37, №12. – P. 4631–4636.
175. Солодова Н.Л., Черкасова Е. И. Тенденции развития нефтепереработки в России. // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2016. – Т. 19, №21. – P. 57–63.
176. Солодова Н. Л., Терентьева Н. А. Современное состояние и тенденции развития каталитического крекинга нефтяного сырья. // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2012. – Т. 15, №1. – P. 141–147.

177. Шакиров И.И., Атласов В.Р., Кардашев С.В., Лысенко С.В., Дементьев К.И., Борисов Р.С., Синикова Н.А., Егазьянц С.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Пассивация никеля борсодержащими соединениями в процессе крекинга углеводородного сырья // Нефтехимия. – 2025. – Т. 65, № 3. – С. 193-204
178. Cheng W. C., Juskelis M. V., Sua' rez W. Reducibility of metals on fluid cracking catalyst // Applied Catalysis A: General. – 1993. – Vol. 103, №1. – P. 87–103.
179. Farag H., Ng S., de Lasa H. Kinetic modeling of catalytic cracking of gas oils using in situ traps (FCCT) to prevent metal contaminant effects // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1993. – Vol. 32, №6. – P. 1071–1080.
180. Wallenstein D., Kanz B., Haas A. Influence of coke deactivation and vanadium and nickel contamination on the performance of low ZSM-5 levels in FCC catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2000. – Vol. 192, №1. – P. 105–123.