

**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова**

---

Химический факультет

*На правах рукописи*



Готов Александр Павлович

**Обессеривающие добавки к катализаторам крекинга  
нефтяного сырья**

02.00.13 – нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор Лысенко С.В.



**МОСКВА  
2016**

## Содержание

<b>1. Введение .....</b>	<b>5</b>
<b>2. Обзор литературы .....</b>	<b>10</b>
<b>2.1. Свойства микросферических цеолитсодержащих катализаторов крекинга .....</b>	<b>12</b>
<b>2.2. Оценка активности катализаторов в лабораторных условиях .....</b>	<b>17</b>
<b>2.3. Модифицирующие добавки к катализаторам крекинга .....</b>	<b>19</b>
2.3.1. Добавки для пассивации тяжелых металлов .....	19
2.3.2. Промоторы дожига СО .....	20
2.3.3. Добавки для связывания оксидов азота .....	21
2.3.4. Добавки для повышения октанового числа .....	21
<b>2.4. Превращение соединений серы в процессе каталитического крекинга .....</b>	<b>22</b>
2.4.1. Экологические требования к товарным бензинам и дизелю .....	22
2.4.2. Соединения серы в сырье и продуктах каталитического крекинга .....	23
2.4.3. Превращение сернистых соединений на катализаторах крекинга .....	26
2.4.4. Крекинг тиофена и его производных на цеолитах типа Y и H-ZSM-5 .....	26
<b>2.5. Способы очистки от серы бензина каталитического крекинга .....</b>	<b>31</b>
<b>2.6. Серопонижающие добавки к катализатору крекинга .....</b>	<b>33</b>
2.6.1. Добавки для снижения оксидов серы в регенераторе каталитического крекинга .....	33
2.6.2. Добавки для увеличения крекинга сероорганических соединений .....	35
2.6.3. Механизм действия обессеривающих добавок .....	40
<b>2.7. Промышленные добавки для снижения серы .....</b>	<b>43</b>
2.7.1. Обессеривающие добавки фирмы Grace Davison .....	44
2.7.2. Обессеривающие добавки компании AlbeMarle .....	45
<b>2.8. Упорядоченные мезопористые оксиды кремния как компоненты катализаторов крекинга .....</b>	<b>46</b>
2.8.1. Общая характеристика и подходы к синтезу упорядоченных мезопористых оксидов кремния .....	46
2.8.2. Использование упорядоченного мезопористого оксида кремния типа MCM-41 в качестве компонента катализаторов крекинга .....	47
2.8.3. Термическая и гидротермальная устойчивость MCM-41 .....	52
2.8.4. Адсорбция соединений серы оксидом кремния типа MCM-41 .....	54

2.9. Заключение по литературному обзору .....	57
2.10. Постановка задач исследования .....	57
<b>3. Экспериментальная часть.....</b>	<b>59</b>
3.1. Вещества, использованные в работе .....	59
3.2. Синтез мезопористых алюмосиликатов и добавок на их основе.....	61
3.2.1. Получение мезопористого оксида кремния типа MCM-41 .....	61
3.2.2. Получение носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	63
3.2.3. Получение носителей HMS/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	63
3.2.4. Получение носителей MCM-41/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	64
3.2.5. Приготовление добавок к катализаторам крекинга .....	65
3.2.6. Прессование и термопаровая обработка материалов .....	66
3.3. Методы исследования мезопористых материалов .....	67
3.4. Методика проведения каталитических экспериментов.....	68
3.5. Анализ продуктов крекинга .....	71
3.5.1. Анализ жидких продуктов крекинга ВГ .....	71
3.5.2. Определение выхода кокса .....	72
<b>4. Обсуждение результатов.....</b>	<b>73</b>
4.1. Каталитический крекинг вакуумного газойля с использованием добавок на основе HMS/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	73
4.1.1. Синтез материалов HMS/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и их свойства .....	73
4.1.2. Приготовление добавок к катализатору крекинга на основе HMS/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и их свойства.....	77
4.1.3. Каталитический крекинг негидроочищенного вакуумного газойля с использованием добавок состава 5%Me/HMS/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Me=La, W, Ni, Mo, Zn) .....	81
4.1.4. Изучение гидротермальной стабильности La/HMS/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	84
4.1.5. Каталитический крекинг гидроочищенного вакуумного газойля с использованием добавок состава 5%Me/HMS/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Me=La, W, Ni, Mo, Zn) .....	86
4.2. Каталитический крекинг вакуумного газойля с использованием добавок на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	88
4.2.1. Синтез материалов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и их свойства .....	88
4.2.2. Приготовление добавок к катализатору крекинга на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и их свойства .....	88

4.2.3. Каталитический крекинг негидроочищенного вакуумного газойля с использованием добавок состава 5%Me/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Me=La, W, Ni, Mo, Zn).....	89
4.2.4. Каталитический крекинг гидроочищенного вакуумного газойля с использованием добавок состава 5%Me/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Me=La, W, Ni, Mo, Zn).....	90
<b>4.3. Каталитический крекинг вакуумного газойля с использованием добавок на основе MCM-41/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>92</b>
4.3.1. Синтез материалов MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и их свойства .....	92
4.3.2. Приготовление добавок к катализатору крекинга на основе MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и их свойства .....	98
4.3.3. Каталитический крекинг негидроочищенного вакуумного газойля с использованием добавок состава Me/MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Me=La, W, Ni, Mo, Zn) .....	103
4.3.4. Каталитический крекинг гидроочищенного вакуумного газойля с использованием добавок состава 5%Me/MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Me=La, W, Ni, Mo, Zn).....	116
4.3.5. Изучение гидротермальной стабильности La/MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	117
<b>5. Заключение.....</b>	<b>125</b>
<b>6. Список сокращений.....</b>	<b>126</b>
<b>7. Список литературы .....</b>	<b>127</b>

## 1. Введение

### Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.

Экологические требования к моторным топливам ужесточаются год от года. Для автомобильных бензинов и дизельных топлив, выпускаемых на территории Евросоюза, с 2009 года содержание серы не должно превышать 10 ppm [1]. В Российской Федерации, начиная с 1 июля 2016 года, производимые и реализуемые топлива должны соответствовать 5 классу согласно Техническому регламенту таможенного союза ТР ТС 013/2011 [2]. Большинство современных нефтеперерабатывающих заводов используют каталитический крекинг как один из основных процессов углубления переработки нефти. До 70 % серы из сырья в процессе каталитического крекинга попадает в жидкие продукты, в том числе и в бензиновую фракцию. Существуют различные пути, позволяющие понизить концентрацию серы в бензине каталитического крекинга. Один из них заключается в удалении серы из сырья проведением гидроочистки или легкого гидрокрекинга [3]. Несмотря на высокую эффективность такого подхода, рассматриваемый способ является дорогостоящим в отношении капитальных затрат на оборудование, а также связан с высоким расходом водородсодержащего газа. Другой способ заключается в гидрооблагораживании бензина каталитического крекинга (Exxon Mobil OCT-Gain, IFP Prime G+, Exxon Mobil ScanFining и др.) [4-8]. Однако и у этого подхода есть недостатки, заключающиеся в потере октанового числа вследствие гидрирования олефинов и ароматических соединений [9]. Кроме того, можно отбирать бензиновую фракцию с более низкой температурой кипения. В этом случае сера перераспределяется в средние дистилляты. Негативным последствием такого подхода является уменьшение выхода бензиновой фракции и ее октанового числа. Удалять серу желательно непосредственно в процессе каталитического крекинга. Поэтому широкое распространение получили обессеривающие добавки к катализаторам [10-12]. Они смешиваются непосредственно с катализатором и позволяют получать жидкие продукты крекинга с более низким содержанием серы. Их производство и

использование связано с низкими капитальными затратами, а также простотой применения. Импортными добавками к промышленным катализаторам крекинга являются GSR-5 и D-PriSM компании W. R. Grace Davison. Упоминания об использовании отечественных обессеривающих добавок в научно-технической литературе не приводится. В связи с этим особую актуальность приобретает исследование и разработка серопонижающих добавок к катализаторам крекинга. В середине 90-х годов XX века был открыт новый класс материалов – мезопористые упорядоченные оксиды [13, 14]. Они обладают высокой удельной площадью поверхности, в процессе их синтеза можно варьировать размер пор, кислотность и ряд других параметров [15]. Кроме того, можно вводить в их структуру различные металлы и/или модифицировать ими поверхность этих материалов, что делает их привлекательными для катализа.

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

Цели и задачи. Целью настоящей работы является разработка обессеривающих добавок на основе структурированных мезопористых оксидов кремния к катализаторам крекинга нефтяного сырья. Для достижения данной цели необходимо решить следующие задачи:

- синтезировать носители, содержащие в своем составе упорядоченные мезопористые оксиды кремния типа MCM-41 и HMS, получить на их основе добавки к катализаторам крекинга;
- охарактеризовать эти материалы комплексом физико-химических методов и доказать наличие в носителях и добавках структурированных мезопористых оксидов типа MCM-41 и HMS;

- исследовать активность добавок  $Z\%Me/MCM-41/\gamma-Al_2O_3(X/Y)$  и  $Z\%Me/HMS/\gamma-Al_2O_3(X/Y)$ , где  $X$  – массовая доля оксида кремния в носителе,  $Y$  – массовая доля оксида алюминия в носителе,  $Z$  – массовая доля металла в добавке, в снижении серы в жидких продуктах крекинга вакуумного газойля;
- установить влияние этих добавок на выходы фракций 40-200 °С, 200-350 °С, 350+ °С, кокса;
- определить устойчивость структуры упорядоченного мезопористого оксида кремния типа MCM-41 в составе обессеривающей добавки при ее термopаровой стабилизации;
- установить влияние времени гидротермальной обработки на обессеривающую и крекирующую активность добавки.

Научная новизна. Впервые проведено систематическое исследование активности добавок на основе структурированного мезопористого оксида кремния типа MCM-41 и HMS к катализаторам крекинга в снижении серы в жидких продуктах каталитического крекинга негидроочищенного и гидроочищенного вакуумных газойлей. Изучено влияние состава носителя, вида металла и его количества в добавке на ее активность в снижении серы. Разработана добавка состава  $5\%La/MCM-41/\gamma-Al_2O_3$  (соотношение компонентов в носителе – 60/40 %мас.), при использовании которой в количестве 10 % от массы промышленного катализатора крекинга происходит снижение серы в жидких продуктах крекинга негидроочищенного вакуумного газойля на 40 % по сравнению с этим же показателем, полученным на катализаторе без добавки. Установлено влияние термopаровой стабилизации добавок  $5\%La/MCM-41/\gamma-Al_2O_3(60/40)$  и  $5\%La/HMS/\gamma-Al_2O_3(60/40)$  на их активность в крекинге и снижении серы в жидких продуктах.

Теоретическая и практическая значимость работы. Показана принципиальная возможность использования упорядоченных мезопористых оксидов кремния типа MCM-41 и HMS в качестве компонентов обессеривающих

добавок. Найдены оптимальные соотношения мезопористого компонента и оксида алюминия в составе носителя, а также определен лучший модифицирующий металл и его количество, необходимое для достижения наибольшей активности добавки в снижении серы в жидких продуктах крекинга нефтяного сырья.

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

На защиту выносятся следующие положения:

- новые обессеривающие добавки на основе мезопористого оксида кремния типа HMS к катализаторам крекинга нефтяного сырья. Результаты изучения их каталитической активности и физико-химических свойств;
- новые обессеривающие добавки на основе мезопористого оксида кремния типа MCM-41 к катализаторам крекинга нефтяного сырья. Результаты изучения их каталитической активности и физико-химических свойств;
- результаты сравнения обессеривающей активности добавок на основе структурированного мезопористого оксида кремния с добавками на основе оксида алюминия в крекинге гидроочищенного и негидроочищенного вакуумных газойлей;
- результаты изучения каталитической активности добавки 5%La/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (соотношение компонентов в носителе – 60/40 %мас.), в обессеривании жидких продуктов крекинга вакуумного газойля после ее обработки водяным паром при 600 °С. Результаты сравнения физико-химических свойств упорядоченного мезопористого оксида кремния типа MCM-41 и цеолита HY после их обработки водяным паром при 600 °С в течение 2, 4, 8 часов.

### Апробация работы

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

### Публикации по теме работы

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

## 2. Обзор литературы

Каталитический крекинг является основным процессом, направленным на углубление переработки нефти. Он предназначен для получения высококачественных компонентов моторных топлив и сырья для нефтехимии, в том числе пропилена, бутиленов и амиленов [16]. Его удельный вес в мире составляет около 20 % от мощностей по первичной переработке нефти [17, 18].

В процессе каталитического крекинга высокомолекулярные углеводороды превращаются в более легкие и ценные продукты посредством контакта с микросферическим цеолитсодержащим катализатором при высокой температуре. Исторически сложилось так, что главной целью процесса каталитического крекинга было производство бензина, ДТ и олефинов  $C_3 - C_4$  из менее ценных газойлей и тяжелого сырья. Вследствие своей приспособляемости к переменам в составе сырья и номенклатуре продуктов, а также высокой прибыльности, обеспечиваемой за счет разницы в стоимости сырья и цены получаемых продуктов, установка каталитического крекинга зачастую является центральным процессом современного НПЗ.

Основным сырьем процесса каталитического крекинга служат прямогонные ВГ с пределами выкипания от 350 до 500 °С и выше (вплоть до 620 °С) [19]. В настоящее время производители стараются вовлекать в процесс каталитического крекинга все более тяжелые виды нефтяного сырья, такие как газойли различных вторичных процессов, экстракты очистки масел, остатки атмосферной перегонки и многие другие.

Процесс крекинга основан на том, что нефтяное сырье при температурах 480-520 °С и давлении 0,2-0,3 МПа контактирует в течение нескольких секунд с микросферическим цеолитсодержащим катализатором, обладающим при указанной температуре достаточно сильными кислотными свойствами [20]. В результате образуются продукты, представляющие собой углеводороды меньшей молекулярной массы, содержащие большое количество продуктов изоостроения и ароматических соединений, а также до 15 % олефиновых соединений. С

химической точки зрения каталитический крекинг – это процесс, где оптимальным образом используются «водородные» ресурсы самого сырья при частичном выводе углерода. Полученные жидкие и газообразные продукты далее поступают на фракционирование. Суммарный выход светлых (БФ и ДФ) достигает 70-75 %мас. Газы, содержащие значительное количество легких олефинов, являются ценным сырьем для нефтехимии. Технологическая характеристика и выход продуктов крекинга ВГ приведены в таблице 1 [21].

*Таблица 1 – Характеристика и выход продуктов крекинга ВГ*

Параметр	Значение
Температура в лифт-реакторе, °С	515 – 520
Массовая скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	80 – 100
Кратность циркуляции катализатора, т(катализатор)/т(сырье)	5,5 – 6,0
Давление в реакторе, МПа	0,15
Температура в регенераторе, °С	650 – 680
Выход продуктов, %мас.:	
сумма С <sub>1</sub> – С <sub>2</sub> , Н <sub>2</sub>	3,4
фракция С <sub>3</sub> – С <sub>4</sub>	12,6
бензин с к.к. – 205 °С	50,0
легкий газойль	12,9
тяжелый газойль	17,5
кокс	3,6

Закоксованный катализатор, частично потерявший свою активность, после отделения от продуктов реакции поступает в регенератор, в котором при температурах 650-680 °С в течение нескольких десятков минут кокс окисляется в среде кислородсодержащего газа и удаляется с катализатора. Таким образом, на установке осуществляется непрерывный процесс циркуляции катализатора между реактором и регенератором. Выделяющееся при окислительной регенерации катализатора тепло используется для подогрева сырья и катализатора. На

некоторых современных установках крекинга при переработке тяжелых видов сырья применяют процесс двухступенчатой регенерации, который позволяет избежать значительных перегревов катализатора [22].

### ***2.1. Свойства микросферических цеолитсодержащих катализаторов крекинга***

Катализатор крекинга – композиционный материал, состоящий из матрицы, которая включает связующее, наполнитель и цеолит типа Y. Почти все свойства данного композиционного материала не являются аддитивными относительно свойств составляющих их компонентов [23].

Алюмосиликатные катализаторы крекинга за свою практически вековую историю прошли сложный путь развития от бентонита, активированного кислотой, до микросферических катализаторов, содержащих цеолит типа Y в P3Э-форме или ультрастабильный цеолит (USY). Постоянное усовершенствование катализаторов крекинга связано не только с изменением технологии самого процесса крекинга, но и с поиском более активных и селективных катализаторов для переработки все более тяжелых нефтяных фракций, а также остатков различных процессов [24]. В настоящей части литературного обзора будут кратко рассмотрены особенности физико-химических свойств современных катализаторов, применяемых на установках при переработке ВГ и остаточного нефтяного сырья, а также влияние условий эксплуатации катализаторов на их характеристики.

Мировую потребность в микросферических цеолитсодержащих катализаторах крекинга в настоящее время обеспечивают, главным образом, несколько ведущих и специализирующихся в этой области фирм: Grace Davison, на долю которой приходится свыше 30% всего производства, BASF Catalysts (после того, как в ее состав вошла Engelhard Co, являющаяся одной из ведущих фирм по разработке и производству катализаторов крекинга и добавок к ним), AlbeMarle Corp. (после приобретения катализаторного бизнеса у Akzo Nobel Corp.), Catalysts and Chemicals Industries Co (CCIC, Япония и Индонезия), а также Lanzhou Petroleum and Chemical Corp. (Китай) и SINOPEC (Китай). Номенклатура

катализаторов крекинга включает на настоящий момент свыше 120 марок, причем производители позиционируют каждый из катализаторов как наиболее подходящий для решения определенного круга задач [25-27]. Большинство из зарубежных фирм располагают достаточным ассортиментом промышленных катализаторов, различающихся по целевому назначению, уровню активности и селективности [24]. В России после закрытия катализаторной фабрики в Уфе единственным производителем катализаторов является Омский НПЗ, который обеспечивает установку 43-103 на этом же заводе и установку Г 43-107 на Московском нефтеперерабатывающем заводе [28, 29]. В линейке продуктов мировых производителей-лидеров есть довольно широкий спектр катализаторов в зависимости от решаемых задач. Основные решения направлены на увеличение выходов бензина, средних дистиллятов, пропилена, на вовлечение ТО [25-27]. Следует отметить, что у всех производителей есть марки катализаторов с ультранизким РЗЭ, что связано с резким скачком цен на них за последние 5 лет [30].

Цеолит – основной активный компонент катализатора крекинга; матрица катализатора обеспечивает пористую структуру, механические свойства и первичный крекинг сырья. К катализатору крекинга предъявляется ряд требований, совместить которые не всегда удаётся. Это:

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

- высокая прочность катализатора при невысоком его эрозионном действии.

Углеводородный состав сырья крекинга представлен всеми классами углеводородов с числом атомов углерода от 20 до 50-60 [31]. Для получения БФ со средним числом атомов углерода 7-8 необходимо, чтобы произошло в среднем 2-4 акта превращения исходных углеводородов. Из-за большого размера исходных молекул углеводородов и малого размера входных окон цеолита Y первичный крекинг осуществляется на матрице катализатора. При этом для обеспечения первичного крекинга матрица должна обладать кислотными свойствами.

Наиболее вероятным механизмом каталитического крекинга углеводородов считается карбоний-ионный [19, 32], Активация молекул углеводородов различного класса может проходить как на брэнстедовских, так и на льюисовских кислотных центрах катализатора. Предполагают, что активация олефинов осуществляется на брэнстедовских кислотных центрах [16, 20, 33], а парафины, циклопарафины и алкилароматические углеводороды могут активироваться на обоих типах кислотных центров.

Важную роль в каталитическом крекинге играет процесс перераспределения водорода, который в значительной степени формирует химический состав БКК и, следовательно, определяет его октановое число. Существует мнение, что высокое содержание РЗЭ в цеолитном катализаторе отрицательно влияет на октановые характеристики БКК [23, 24, 34].

В 1960-х годах были созданы катализаторы на основе синтетических цеолитов, причем сначала был использован цеолит X, а затем цеолит Y как более термостабильный [19, 35, 36]. Матрицей для таких катализаторов служил аморфный алюмосиликат. Эти катализаторы обладают высокой активностью и селективностью по бензину, что позволяет успешно эксплуатировать оба типа установок каталитического крекинга – в псевдоожиженном слое и с лифт-реактором. Однако из-за малого размера пор матрицы (эффективный диаметр пор 30-40 Å) эффективность таких катализаторов оказалась низкой. Включение

каолина в состав матрицы привело к увеличению среднего размера её пор. Впоследствии в качестве связующего были использованы золи оксидов алюминия или кремния, а наполнителем служил каолин [37]. Это позволило сформировать оптимальную пористую структуру катализатора.

Успешным оказалось внедрение катализаторов на основе dealюминированного цеолита Y – USY (содержание его в катализаторе до 35 %). Такие катализаторы обладают высокой термостабильностью и обеспечивают достижение высоких октановых характеристик БКК за счет снижения вклада реакции перераспределения водорода [38]. Ультрастабилизация достигается путем dealюминирования цеолита, которое может быть осуществлено несколькими приёмами: изоморфным замещением атомов алюминия на кремний при взаимодействии аммониевой формы цеолита с гексафторсиликатом аммония; при взаимодействии цеолита с газовой фазой, содержащей  $\text{SiCl}_4$ ; путем извлечения атомов алюминия из решетки цеолита с помощью этилендиаминтетраацетата; методом термопарового dealюминирования цеолита [39].

Переход к ультрастабильным цеолитам позволил увеличить термостабильность цеолитного компонента катализатора. Кроме того, при ультрастабилизации цеолита формируется вторичная пористая структура с диаметром пор 20-40 Å, в результате чего в крекинг на цеолите вовлекается большая доля сырья и удается повысить селективность образования БФ и снизить коксообразование [40].

Из литературы известно, что в цеолите Y реализуется пять типов координации атомов кремния:  $\text{Si}(-\text{OSi})_4$ ,  $\text{Si}(-\text{OSi})_3(\text{OAl})$ ,  $\text{Si}(-\text{OSi})_2(\text{OAl})_2$ ,  $\text{Si}(-\text{OSi})(\text{OAl})_3$ ,  $\text{Si}(-\text{OAl})_4$  [19, 31, 39, 41, 42]. При увеличении количества атомов алюминия во второй координационной сфере атомов кремния уменьшается устойчивость данных группировок к воздействию водяного пара и, таким образом, при высоких степенях dealюминирования в цеолите сохраняются только группировки  $\text{Si}(-\text{OSi})_4$ ,  $\text{Si}(-\text{OSi})_3(\text{OAl})$ . Последний тип окружения атомов кремния формирует наиболее кислотные ОН-группы [43].

Еще одним важным фактором повышения активности цеолитного компонента катализатора является формирование его катионного состава. Цеолит типа Y синтезируется в натриевой форме, которая малоактивна в реакциях крекинга. Для придания цеолиту высокой активности необходимо провести замещение катионов натрия на катионы аммония и РЗЭ. Особенность процесса ионного обмена в цеолите типа Y обусловлена тем, что существуют пять мест локализации катионов натрия, причем около 25 % катионов натрия находится в недоступных для обмена малых полостях цеолита [39]. Поэтому, а также вследствие существования равновесия при ионном обмене, замещение катионов натрия невозможно провести в одну стадию.

Одной из основных составляющих частей катализаторов крекинга является матрица. Она имеет многофункциональное назначение, и к ней применяются достаточно жесткие требования:

- высокая механическая прочность микросферического катализатора;
- активность в первичном крекинге тяжелой части нефтяного сырья, регулируемая кислотность и активность катализатора для переработки ВГ с высокой температурой конца кипения [44];
- эффективный отвод тепла от кристаллов цеолита при регенерации катализатора, а также высокая теплоёмкость, так как процесс крекинга является эндотермическим;
- доступность поверхности цеолита для реагирующих молекул (за счет открытой пористой структуры);
- оптимальная насыпная плотность катализатора для удержания его в системе;
- минимизация эрозии материалов аппаратуры установки крекинга.

Одним из самых основных свойств матрицы является ее активность. По мере утяжеления перерабатываемого сырья матрицы промышленных катализаторов крекинга менялись поэтапно: активные аморфные

алюмосиликатные матрицы, неактивные матрицы на основе кремнезоля, активные матрицы на основе золя оксида алюминия.

Технология производства промышленных катализаторов крекинга, в частности выбор матрицы, определяется конкретным назначением катализатора. Для крекинга ВГ (фракция 350 – 520 °С) необходимо использовать катализатор с преобладанием цеолитной активности при низкой крекирующей активности матрицы. В состав композиции катализаторов крекинга утяжеленного ВГ (фракция 350 – 580 °С) должны входить два кислотных компонента: мезопористый аморфный алюмосиликат – высококислотная составляющая (бренстедовская и льюисовская кислотность) – и переосажденный гидроксид алюминия, имеющий более низкую льюисовскую кислотность [45]. Еще одним путем регулирования активности матрицы является варьирование содержания алюминия в составе аморфного алюмосиликата.

Также важным моментом является не только создание оптимального химического состава и природы активных центров, но и регулирование пористой структуры матрицы. Размер молекул перерабатываемых сырьевых продуктов достигает 50 Å (смолы и асфальтены). Для обеспечения молекулярного механизма диффузии размер пор матрицы должен примерно в 10 раз превышать размер диффундирующей молекулы [19, 46]. Отсюда следует, что размер пор матрицы должен составлять приблизительно 500 Å. Дальнейшее увеличение размера пор будет приводить к снижению удельной поверхности матрицы и, соответственно, к уменьшению её активности. Формирование широкопористой структуры матрицы осуществляется путем введения в композицию катализатора природных глин – каолина или бентонитовой глины [47, 48].

## ***2.2. Оценка активности катализаторов в лабораторных условиях***

В настоящее время существует множество способов оценки активности катализаторов в лабораторных условиях. Так, во многих странах разработаны свои стандартные методики, по которым на специальных установках с использованием катализаторов в определенных условиях крекируется сырье

стандартного состава. Подобные методики имеются и у большинства фирм, занимающихся проблемами крекинга [47-49]. Наиболее распространенные установки для испытаний катализаторов крекинга – ACE компании Kayser Technology (псевдооживленный слой катализатора), DCR компании Grace Davison (циркулирующий слой катализатора) [50]. Наиболее удобной методикой оценки свойств катализаторов крекинга в лабораторных условиях считается метод определения микроактивности на установке MAT по американскому стандарту ASTM D3907-13 [51].

Согласно этому методу на специально разработанной лабораторной установке через стационарный слой катализатора (4 г) пропускается при 482 °С в течение 75 секунд 1,33 г стандартного сырья. Мерой активности служит конверсия – выход жидких продуктов с температурами выкипания до 196 °С. Следует отметить, что выход жидких продуктов на рассматриваемой установке со стационарным слоем несколько ниже, чем на пилотной или промышленной установке с псевдооживленным слоем, а выход кокса несколько выше (для одного и того же катализатора). Тем не менее, ценность этого метода заключается в том, что он позволяет в лабораторных условиях однозначно проводить сравнение нескольких катализаторов крекинга по выходу бензина, поскольку закономерности, наблюдаемые на лабораторной установке, аналогичны закономерностям, наблюдаемым на промышленных установках. Это дает возможность при разработке новых катализаторов достаточно надежно прогнозировать выходы бензина на промышленной установке.

При оценке активности катализаторов по методу ASTM D3907-13 очень важно, чтобы физико-химические свойства испытываемых катализаторов были максимально приближены к свойствам равновесного катализатора. Для этого катализаторы либо подвергают большому числу циклов крекинг-регенерация, либо обрабатывают 100 %-ным водяным паром при температурах от 650 °С до 820 °С в течение 4-6 часов. Указанная термopаровая обработка считалась долгое время оптимальной для моделирования старения катализаторов на промышленных установках. В настоящее время, в связи с внедрением новых

технологий каталитического крекинга, таких как миллисекундный крекинг с малым временем контакта и глубокий крекинг с высокой кратностью циркуляции, катализаторы на таких установках в меньшей степени снижают свою активность по сравнению со свежими образцами. Кроме того, использование двухступенчатой регенерации позволяет в большей степени сохранять активность исходных катализаторов [20]. Поэтому в настоящее время в ряде случаев для изучения термостойкости катализаторов свежие образцы обрабатывают паром в относительно мягких условиях – при 650-700 °С в течение 4-6 часов, используя для этого 20-25 %-ный водяной пар. В результате такой обработки снижается общая удельная поверхность образца и происходит частичное разрушение цеолита, а каталитические свойства становятся близкими к свойствам равновесного катализатора.

### ***2.3. Модифицирующие добавки к катализаторам крекинга***

Во многих установках каталитического крекинга добавки к катализаторам используют либо в виде порошкообразных частиц, либо в виде сырьевых подпиток для повышения эффективности производства. Основными преимуществами этих добавок являются способность к изменению производительности установки и уменьшению количества загрязняющих веществ, выбрасываемых из регенератора. Таким образом, хорошо подобранные добавки к катализаторам позволяют оптимизировать производительность установки каталитического крекинга и его экологические характеристики [16, 20, 33].

Добавки в катализаторы крекинга можно подразделить на группы: для пассивации тяжелых металлов, для снижения оксидов CO, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, для увеличения октанового числа БФ, для коррекции насыпного веса.

#### ***2.3.1. Добавки для пассивации тяжелых металлов***

При использовании тяжелого сырья соединения никеля, железа, меди, кобальта и ванадия отравляют и разрушают катализатор. Металлы осаждаются на катализаторе крекинга и увеличивают образование водорода и кокса. Поскольку образование водорода и/или кокса, как правило, оказывает отрицательное влияние

на получение целевых продуктов, то и водород, и кокс являются нежелательными продуктами крекинг-процесса. Металлы не удаляются в процессе регенерации катализатора. Поэтому для их пассивации вводят добавки, состоящие из соединений сурьмы, магния, олова. Обычно пассивацию металлов осуществляют путем диспергирования того или иного пассиватора непосредственно в реакторе крекинга углеводородов или в подаваемом сырье. Механизм действия пассиваторов включает в себя химическое связывание с тяжелыми металлами, предотвращая их высокую каталитическую активность в реакциях дегидрирования, а также контакт с цеолитом катализатора [33, 52, 53].

### *2.3.2. Промоторы дожига CO*

Дожиг CO в CO<sub>2</sub> в слое катализатора необходим для того, чтобы в атмосферу выбрасывалось как можно меньше CO, так как он является ядовитым газом, а также для того, чтобы не повышалась температура в верхней части регенератора.

Высокое остаточное содержание CO в дымовых газах регенерации приводит к частичному догоранию CO в разреженном слое катализатора, в циклонах и даже в линии дымовых газов, что часто обуславливает резкое повышение температуры в куполе регенератора, вызывает «прогар» оборудования и необратимую дезактивацию катализатора.

В настоящее время практически на всех установках каталитического крекинга как в России, так и за рубежом, широко внедрены в промышленную практику промоторы дожига CO в CO<sub>2</sub> [21].

В качестве таких промоторов используют Cu, Cr, V, Pt, Mn, Ti, Fe, Bi, Sn (предпочтительно Pt), которые либо вводят в состав катализаторов, либо применяют в виде твердых добавок (металл на носителе в количестве 0,45-4,5 кг/т катализатора), либо в виде жидких добавок, подаваемых с сырьем (например, водный или углеводородный раствор H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> в количестве до 50 мг/кг катализатора). Промышленный промотор дожига (в России известен под маркой КО) представляет собой оксид алюминия, на который наносят до 0,1 %мас.

платины. Следует заметить, что при регенерации с промотором содержание кокса на катализаторе снижается более чем в 2 раза и в составе газов регенерации СО практически отсутствует [16].

При использовании промоторов, содержащих платину, в некоторых случаях повышается концентрация  $\text{NO}_x$  в дымовых газах регенератора. Поэтому на установках каталитического крекинга в промышленно развитых странах в последнее время начинают использовать промоторы, не содержащие платину [3, 11].

### *2.3.3. Добавки для связывания оксидов азота*

Оксиды азота в дымовых газах блока регенерации каталитического крекинга состоят из монооксида азота  $\text{NO}$ , диоксида азота  $\text{NO}_2$  и оксид азота (I)  $\text{N}_2\text{O}$ . Суммарную концентрацию  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  обычно обозначают  $\text{NO}_x$ . В процессе крекинга в реакторе около 55 % поступивших вместе с сырьем азотсодержащих соединений попадают в кокс [20].

Производители предлагают различные каталитические добавки, которые предназначены для сокращения выбросов оксидов азота из регенератора. Некоторые из этих добавок используют металлсодержащие катализаторы на основе меди, цинка, и/или РЗЭ, чтобы уменьшить выбросы  $\text{NO}_x$  в регенераторе. Но применение этих добавок может снизить показатели процесса крекинга. Например, добавки на основе меди увеличивают выход водорода в реакторе.

### *2.3.4. Добавки для повышения октанового числа*

Цеолит ZSM-5 не содержит больших полостей и имеет другую структуру пор в отличие от цеолита типа Y. Диаметр пор меньше и составляет 5,1 – 5,6 Å против 8,0 – 9,0 Å.

Добавки на основе ZSM-5 применяются в установках каталитического крекинга для увеличения октанового числа БФ и выхода легких олефинов. Это происходит из-за того, что линейные олефины БФ  $\text{C}_7 - \text{C}_{10}$  подвергаются реакции гидрогенолиза с разрывом связей C–C и превращаются в легкие олефины ( $\text{C}_3 - \text{C}_5$ ). Также линейные низкооктановые олефины подвергаются

реакции изомеризации и превращаются в олефины с разветвленными цепочками. Обычно вместе с использованием добавок на основе ZSM-5 понижается выход БФ примерно на 1,5 % и настолько же увеличивается выход легких олефинов [32].

## ***2.4. Превращение соединений серы в процессе каталитического крекинга***

### *2.4.1. Экологические требования к товарным бензинам и дизелю*

Экологические требования к моторным топливам, а также к содержанию вредных веществ в выхлопных газах ужесточаются год от года [1]. Так, начиная с 1992 года в Европе вводятся стандарты Евро по содержанию в них оксидов азота, серы, монооксида углерода, летучих частиц, органических веществ. Начиная с 1996 года, накладываются ограничения на содержание серы в моторных топливах (таблица 2.)

*Таблица 2 – Требования Европейских стандартов по содержанию серы в моторных топливах*

Название стандарта	Директива ЕС	CEN Стандарт	Дата вступления	Содержание серы не более, ppm
-	-	EN 590:1993 (d) EN 228:1993 (g)	октябрь 1994	2000
Euro 2	93/12/ЕЕС	-	октябрь 1996	500 (дизель)
Euro 3	93/12/ЕЕС	EN 590:1999 (d) EN 228:1999 (g)	январь 2000	350 (дизель); 150 (бензин)
Euro 4	98/70/ЕС	EN 590:2004 (d) EN 228:2004 (g)	январь 2005	50 (дизель); 50 (бензин)
Euro 5	2003/17/ЕС	EN 590:2009	январь 2009	10 (дизель); 10 (бензин)

В соответствии с Техническим регламентом таможенного союза ТР ТС 013/2011 на территории РФ вводятся следующие сроки для перехода на экологические классы топлив (таблица 3) [2].

*Таблица 3 – Требования ТР ТС 013/2011 по содержанию серы в моторных топливах на территории РФ*

Класс топлива	Срок действия до	Содержание серы не более, ppm
К2	31 декабря 2012	500
К3	31 декабря 2014	150
К4	31 декабря 2015 (продлен до 1 июля 2016 постановлением правительства РФ)	50
К5	не ограничен	10

#### *2.4.2. Соединения серы в сырье и продуктах каталитического крекинга*

Сырье каталитического крекинга содержит органические производные серы, такие как меркаптаны, сульфиды, тиофены, бензотиофены, дибензотиофены и другие серосодержащие соединения. БКК составляет от трети до половины бензинового пула нефтеперерабатывающего завода. Как правило, до 10 % от исходной серы попадают в БФ. Классическое распределение серы в продуктах каталитического крекинга представлено на рисунке 1 [54]. Продукты каталитического крекинга содержат серу, несмотря на то, что почти половина ее производных превращается в сероводород в ходе процесса крекинга, главным образом, в результате каталитического разложения нетиофеновых производных серы. Установлено, что труднее всего удаляются производные тиофена. Специфическое распределение серы в продуктах крекинга зависит от ряда факторов, к которым относятся тип сырья, тип катализатора, наличие добавок, конверсия и другие технологические параметры, но, в любом случае, значительная часть серы попадает в БФ.

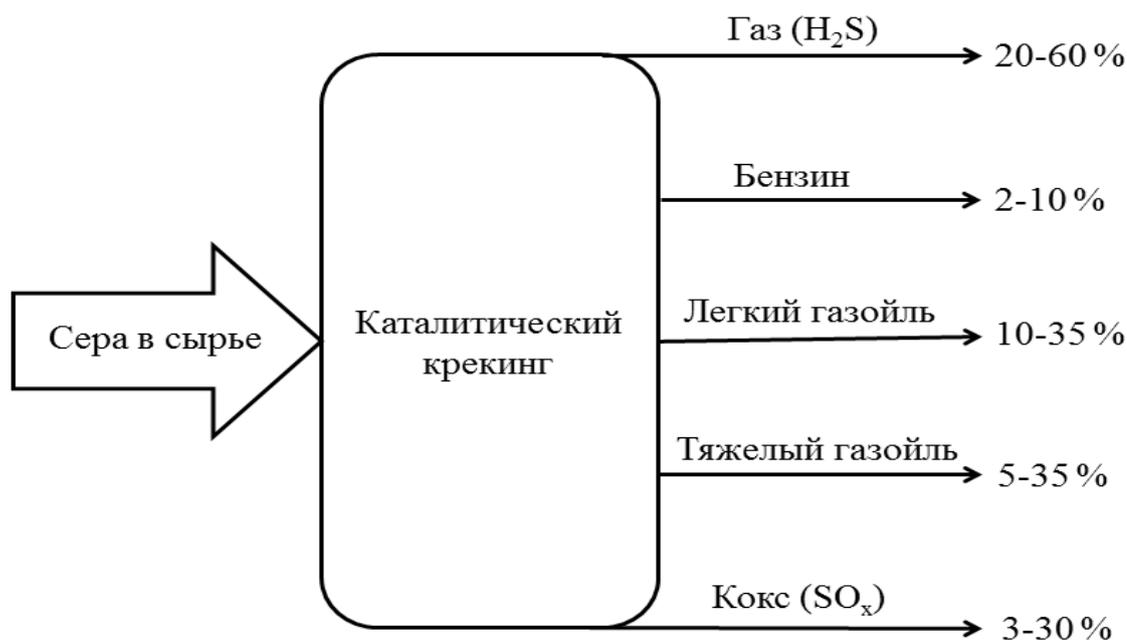


Рисунок 1 – Перераспределение серы в процессе каталитического крекинга

Нефтяное сырье обычно содержит разнообразные серосодержащие соединения, но основной проблемой для удаления является присутствие тиофена и его гомологов, таких как метилтиофен, этилтиофен, пропилтиофен, а также тетрагидротиофена, бензотиофена и их производных. Поскольку тиофеновые соединения имеют температуру кипения, совпадающую с интервалом температуры кипения легкого и тяжелого бензина, они концентрируются в продукте. Среднее распределение соединений серы в БКК представлено в таблице 4 [12].

Таблица 4 – Среднее распределение соединений серы в БФ каталитического крекинга

Соединения серы	Содержание, % отн.	Сложность удаления
Меркаптаны	5	легкоудаляемые
Сульфиды	<1	
Дисульфиды	<1	
Тиофены	78	трудноудаляемые
Бензотиофены	13	
Прочие	4	

Основные сернистые соединения, которые вносят до 60 % от общей серы в БКК, – алкилзамещенные производные тиофена и бензотиофен. В зависимости от типа сырья содержание серы в БКК колеблется от 150 ppm до 3500 ppm. В таблице 5 представлено распределение видов сернистых соединений в БКК при крекинге сырья, содержащего 1,05 %мас. серы [55].

*Таблица 5 – Распределение сероорганических соединений в БФ каталитического крекинга сырья с 1,05 %мас. серы*

Соединение серы	Температура кипения, °С	Содержание серы	
		ppm	%отн.
Меркаптаны	<65,5	34	4,5
Тиофен	84	37	4,9
С <sub>1</sub> -тиофены	93-121	106	14,1
Тетрагидротиофен	119	24	3,2
С <sub>2</sub> -тиофены	121-149	118	15,6
С <sub>3</sub> -тиофены/фенилмеркаптан	149-190	76	10,1
С <sub>4</sub> -тиофены/С <sub>1</sub> -фенилмеркаптан	>177	83	11,0
Бензотиофен	221	276	36,6
Общая сера	-	754	100

Считается, что с увеличением температуры кипения фракции содержание серы увеличивается линейно, однако, истинное распределение серы дискретно [12]. 10 % фракционного состава БФ содержат 35-40 % всей серы. Лаппасом с соавторами в [10, 56] были установлены следующие 4 группы сернистых соединений в БКК:

1. насыщенные соединения: меркаптаны, сульфиды, дисульфиды и тетрагидротиофен;
2. тиофен и С<sub>1</sub>-тиофены;
3. С<sub>2</sub>-тиофены, С<sub>3</sub>-тиофены и С<sub>4</sub>-тиофены;
4. бензотиофен.

Производные тиофена составляют приблизительно 80 % от общего содержания серы. Ввиду их ароматичности они достаточно стабильны в условиях каталитического крекинга, поэтому крекинг C-S- связи является важным шагом в процессе обессеривания в каталитическом крекинге. Валла с соавторами [57] исследовали влияние различных видов исходного сырья (ВГ, БКК с разными температурами конца кипения) на распределение соединений серы в БКК. Увеличение серы в сырье приводит к увеличению серы в БКК, однако, степень перехода серы в продукт увеличивается с понижением ее концентрации в сырье.

#### *2.4.3. Превращение сернистых соединений на катализаторах крекинга*

Как правило, в качестве активного компонента в состав большинства современных катализаторов крекинга входит цеолит типа Y [33]. В легком бензине меркаптаны превращаются в сероводород. Использование катализаторов с большим содержанием PЗЭ, обладающих высокой активностью в переносе водорода [34, 58], способствует снижению рекомбинации H<sub>2</sub>S и олефинов обратно в меркаптаны. Реакции переноса водорода играют большую роль в снижении серы в БКК. В тяжелом бензине и легком газойле молекулы сернистых соединений преимущественно переходят в кокс (бензо- и дибензотиофены), поэтому селективная адсорбция с последующим крекингом в сероводород проходит намного труднее [59]. Несмотря на развитые технологии и способы снижения серы в продуктах каталитического крекинга, механизм адсорбции, промежуточные состояния адсорбированных молекул, процесс десорбции до сих пор детально не изучены.

#### *2.4.4. Крекинг тиофена и его производных на цеолитах типа Y и H-ZSM-5*

В работе [60] Шан с соавторами исследовали механизм крекинга тиофена и его алкилпроизводных на цеолите USY. Исследователями было установлено, что при высоких температурах преимущественно протекает процесс крекинга, в то время как более низкие температуры способствуют переносу водорода. Оптимальная температура для обоих процессов составляет около 400 °С. Механизм процесса включает в себя протонирование тиофена протоном

бренstedовского кислотного центра цеолита USY с образованием карбкатиона, после чего в тиофеновом кольце происходит разрыв C-S связи, которая имеет самую низкую энергию (268 кДж/моль) среди связей C-H, C-C и C=C, с образованием меркаптана с двумя двойными связями. Последующее отщепление  $H_2S$  может приводить к образованию бутадиена, который может быть гидрирован до бутилена или бутана [60, 61]. По мнению авторов, карбкатион, образующийся в ходе протонирования тиофена протоном бренstedовского кислотного центра цеолита USY, может вступать в реакцию с другой молекулой тиофена с образованием сероводорода и 2-бутенилтиофена, который крекируется по  $\beta$ -углеродному атому с образованием метилтиофена и пропилена. Также возможно образование 1,3-бутадиенилтиофена, который при циклизации переходит в бензотиофен. Кроме того, возможны реакции тиофена с двумя или тремя молекулами меркаптанов. В этом случае образуются ди- и тризамещенные тиофены. Однако вероятность протекания таких реакций существенно ниже. Реакция присоединения карбкатиона к  $\alpha$ -углеродному атому молекулы тиофена более предпочтительна, чем атака в  $\beta$ -положение [62]. Это объясняет бóльший выход 2-метилпроизводного по сравнению с выходом 3-метилпроизводного, образующихся при крекинге тиофена.

Аналогичный механизм был предложен Аксеновым с соавторами [63] и Чика в [64, 65]. В [66] исследовали десульфуризацию тиофена на кластере цеолита методом ТФП. Было обнаружено, что энергия активации крекинга тиофенового кольца составляет около 222 кДж/моль. Также было сделано предположение о том, что разрыв связи C-S происходит на кислотных центрах с образованием меркаптана  $HC\equiv C-CH=CH-SH$ , который в дальнейшем превращается в  $HC\equiv C-C\equiv CH$  и  $H_2S$ . Розанска с соавторами [67, 68] вскоре показали, что именно атом кислорода в структуре цеолита является каталитическим центром для реакции крекинга тиофена, в то время как бренstedовские кислотные центры выступают в качестве промоторов (рисунок 2).

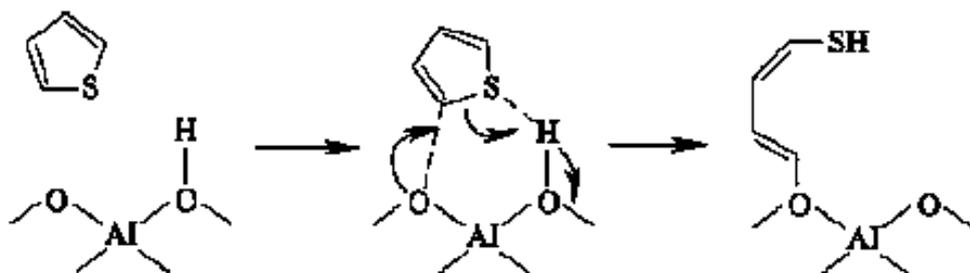


Рисунок 2 – Крекинг тиофена на поверхности морденита

В статье [69] описан теоретический механизм крекинга тиофена на цеолитах с использованием ТФП. Авторы предполагают, что реакция состоит из двух стадий:

- протонирование тиофена с последующим электрофильным замещением другой молекулой тиофена с образованием 2-(2,5-дигидротиофен-2-ил) тиофена;
- разрыв C-S связи в 2,5-дигидротиофене с последующим протонированием.

В отличие от механизма, предложенного в [60], авторы [69] утверждают, что разрыв C-S связи происходит после стадии димеризации тиофена, так как протонирование тиофена в  $\alpha$ -положение термодинамически более выгодно. В зависимости от положения активного центра в молекуле тиофена ( $\alpha$  или  $\beta$ ) возможны два пути реакции. Как уже отмечалось ранее авторами [60, 64, 65, 67, 68, 70],  $\alpha$ -углеродный атом обладает большей реакционной способностью. Этот факт также подтверждается в [69].

Согласно [59], замещенные тиофены с коротким алкильным радикалом, главным образом, подвергаются dealкилированию и изомеризации, в то время как тиофены с длинным алкильным радикалом вступают в реакции циклизации и дегидрирования. Таким образом, длинноцепочечные алкилпроизводные тиофена проще удалить из БКК. Они преимущественно попадают в ДФ. Авторы [59] подтверждают, что бензотиофен не обладает высокой реакционной способностью в условиях каталитического крекинга. По этой причине он относится к одним из трудноудаляемых соединений серы в БКК. К тому же, бензотиофен способствует

образованию кокса, вступая в реакции алкилирования и приводя к образованию более тяжелых соединений.

В процессе каталитического крекинга также могут получаться алкилзамещенные тиофены с 1-3 углеродными атомами по реакции взаимодействия  $\text{H}_2\text{S}$  с олефинами и диенами [59, 71]. На промежуточной стадии образуется меркаптан, который после циклизации и дегидрирования превращается в производное тиофена [72]. В литературе приведены данные о том, что тиофен в условиях каталитического крекинга превращается в тетрагидротиофен, который разрушается с образованием сероводорода и олефина [73-75]. Схожий механизм предложен и для бензотиофена [55]. Кроме того, алкилзамещенные тиофены могут образовываться при крекинге более тяжелых серосодержащих молекул, например, производных тиофена с длинным углеводородным радикалом, которые присутствуют в исходном сырье [76, 77]. Из литературы [59, 78-80] следует, что тиофен обладает низкой реакционной способностью в условиях каталитического крекинга на традиционных цеолитных катализаторах. Более того, она не зависит от качества сырья и незначительно меняется даже в присутствии молекулярного водорода. Авторы [81] предлагают механизм превращения олефинов и  $\text{H}_2\text{S}$  в производные тиофена в условиях каталитического крекинга (рисунок 3).

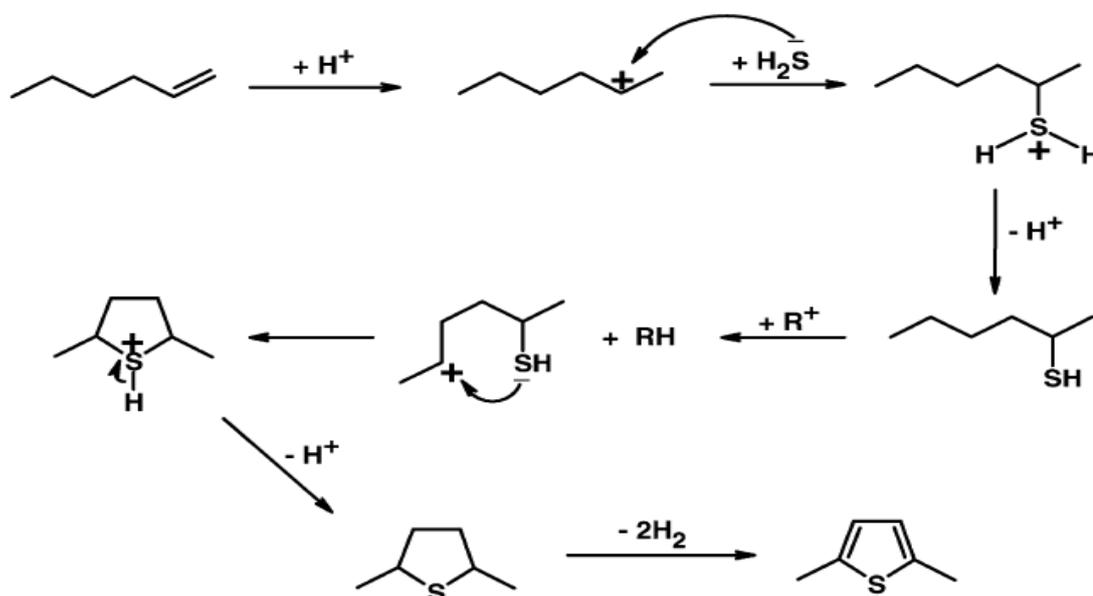


Рисунок 3 – Механизм образования 2,5-диметилтиофена из гексена-1 и  $\text{H}_2\text{S}$

На первой стадии происходит образование меркаптана путем нуклеофильного присоединения сероводорода к олефину. На второй стадии тиол циклизуется в производные тетрагидротиофена, которые легко могут быть дегидрированы до тиофеновых соединений.

В литературе приведены данные по крекингу тиофена на цеолите H-ZSM-5 [82, 83]. Так, авторы [84, 85] сообщают, что тиофен может быть селективно адсорбирован и крекирован или алкилирован цеолитом H-ZSM-5. В зависимости от состава молекул, входящих в сырье, реакции переноса водорода или алкилирования могут проходить с различной интенсивностью. Эта же группа исследователей в [86] сообщает, что при крекинге тиофена на цеолите ZSM-5 образуются кокс, сероводород, бензотиофен, алкилзамещённые тиофены (рисунок 4). До 90 % серы из тиофена в условиях каталитического крекинга на цеолите ZSM-5 переходит в кокс. Кроме того, авторы указывают, что линейные парафины и нафтены являются лучшими источниками водорода, а октен-1 – лучшим алкилирующим агентом [83].

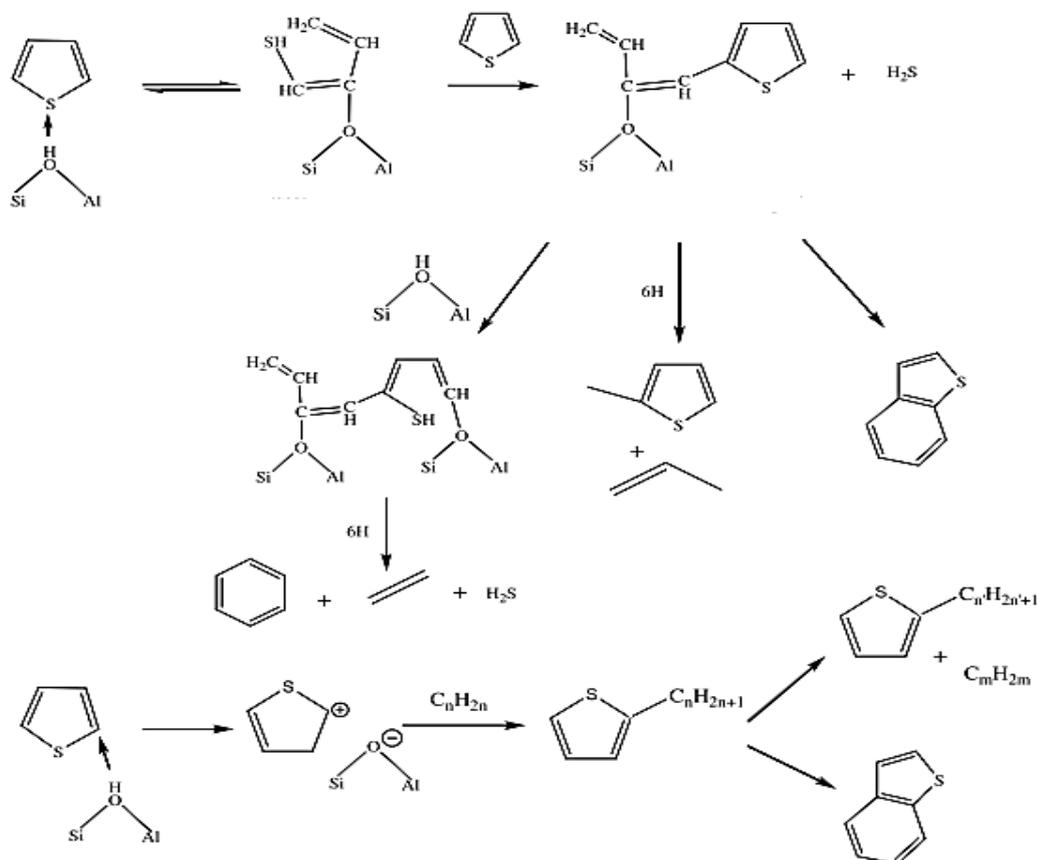


Рисунок 4 – Схема превращения тиофена на цеолите H-ZSM-5

Авторы [81] сообщают, что при крекинге 2-гексилтиофена его основная часть превращается в 1,2-диэтилбензол и сероводород, 26 % может переходить в тиофен и гексен-1, а до 18 % исходного соединения может превращаться в более тяжелые серосодержащие молекулы (производные бензотиофена). Эти результаты согласуются с исследованием [87], которое показывает, что тиофен является одной из наиболее стабильных сероорганических молекул, попадающих в интервал кипения БФ. В процессе крекинга тиофен подвергается десульфуризации с получением  $H_2S$  и  $S$  в коксе, а также вступает в реакции алкилирования с образованием алкилпроизводных  $C_1$  и  $C_2$  тиофенов.

### ***2.5. Способы очистки от серы бензина каталитического крекинга***

Существуют различные пути, позволяющие понизить концентрацию серы в БКК. Один из них заключается в удалении серы из сырья путем проведения гидроочистки или легкого гидрокрекинга. Несмотря на высокую эффективность такого подхода, рассматриваемый способ является дорогостоящим в отношении капитальных затрат на оборудование и технологических параметров, связанных с высоким расходом водорода. Другой способ заключается в гидрооблагораживании БКК. Однако и у этого подхода есть недостатки, заключающиеся в потере октанового числа вследствие гидрирования олефинов и ароматики [9]. Кроме того, можно отбирать БФ с более низкой температурой кипения. В этом случае сера перераспределяется в средние дистилляты. Негативным последствием такого подхода является уменьшение выхода БФ, уменьшение октанового числа, снижением цетанового числа ДФ. Одним из способов снижения серы в БКК является рекрекинг БФ. Так, в [88] описывается вовлечение сернистого бензина в каталитический крекинг. Авторы утверждают, что при температуре  $450\text{ }^{\circ}C$ , кратности циркуляции 5 и массовой скорости подачи  $20\text{ ч}^{-1}$  выход БФ составляет 91 %мас. при уменьшении содержания в ней серы на 61 %. В [57] исследователи подвергали каталитическому крекингу БФ с различными концами кипения. Было установлено, что при рекрекинге БФ

происходит разрушение и/или циклизация длинноцепочечных алкилпроизводных тиофена, что существенно снижает общее содержание серы.

Помимо традиционных способов удаления серы из топлив, в настоящий момент перспективными представляются такие методы, как адсорбционная десульфуризация [89-91], биодесульфуризация, экстракция при помощи ионных жидкостей [92], окислительное обессеривание [93]. Основные промышленные технологии для получения бензинов с ультранизким содержанием серы представлены в таблице 6.

*Таблица 6 – Промышленные технологии для получения бензинов с ультранизким содержанием серы*

Процесс	Особенности	Компания, технология
Селективная гидроочистка	высокая селективность обессеривания, пассивация гидрирования олефинов	IFP Prime G+ [4-6] Exxon Mobil ScanFining [7] RIPP RSDS [94] FRIPP OCT-M [95-97] FRS [95, 98]
Гидроочистка с последующим восстановлением октанового числа	глубокая гидроочистка, насыщение олефинов, компенсация потерь октанового числа за счет увеличения реакций изомеризации	Exxon Mobil OCT-Gain [8] UOP-INTEVEP ISAL [99, 100] RIPP RDOS [101, 102] FRIPP OTA [103, 104]
Каталитическая дистилляция	ректификационные колонны с катализатором; отдельно очищенные фракции	CDTech [105]
Адсорбция	перенос S из серосодержащих соединений в сульфиды металлов, разрыв C-S связи	ConocoPhillips S-Zorb [3, 106]
Другие подходы	полярная адсорбция	Black and Veatch Pritchard IRVAD [107]

*Таблица 6 (продолжение) – Промышленные технологии для получения бензинов с ультранизким содержанием серы*

Процесс	Особенности	Компания, технология
Другие подходы	селективная адсорбция	Pensilvania State University PSU-SARS [108]
	экстракционная очистка	GT-Desulf (GTC) [109] Merox (UOP) [3]
	изменение точки кипения	BP OATS [110, 111]
	полимерные мембраны	Grace S-Brane [112]

Как видно из таблицы 6, существует довольно много технологий, позволяющих проводить очистку БФ каталитического крекинга и получать продукт с ультранизким содержанием серы. Однако эти решения требуют высоких капитальных затрат на строительство и эксплуатацию дополнительных установок и/или очистных сооружений. С точки зрения экономики, осуществлять удаление серы желательно непосредственно в ходе каталитического крекинга. В этом случае происходит удаление серы в продуктах без дополнительной обработки.

## **2.6. Серопонижающие добавки к катализатору крекинга**

### **2.6.1. Добавки для снижения оксидов серы в регенераторе каталитического крекинга**

В литературе приведены данные о различных каталитических материалах, которые могут потенциально выступать в качестве обессеривающих компонентов/добавок к катализаторам крекинга [113]. Одним из направлений использования обессеривающих добавок является удаление серы из дымовых газов регенератора [10, 11]. Оксиды серы – основной источник загрязнения атмосферы, ведущий к образованию кислотного смога и кислотных дождей. Эта категория загрязнителей приводит к развитию астмы, респираторных заболеваний и повышению смертности [114-116]. Поэтому многие страны придерживаются жесткой политики, касающейся ограничений по выбросу оксидов серы в

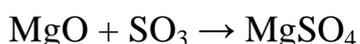
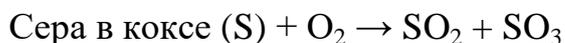
атмосферу. Оксиды серы (около 90 %  $\text{SO}_2$  и 10 %  $\text{SO}_3$ ) образуются из коксовой серы на установках каталитического крекинга при регенерации катализатора [11].

Существуют три основных метода по уменьшению  $\text{SO}_x$  в дымовых газах установки каталитического крекинга. Это очистка дымовых газов улавливанием  $\text{SO}_x$  в скрубберах с «кипящим» слоем известняка, использование малосернистого или гидроочищенного сырья, связывание  $\text{SO}_x$  добавками.

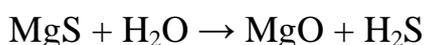
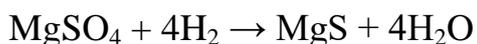
Наиболее экономичным способом очистки дымовых газов от  $\text{SO}_x$  считается использование многокомпонентных добавок [11, 117, 118]. В литературе широко представлены добавки к катализатору на основе оксида алюминия с нанесенными на него Pt, Th, V, Ce, а также их смесей: Pt-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K-ThO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [118-120]. Основной механизм действия таких добавок основан на окислении  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  с последующей адсорбцией и связыванием в виде сульфата металла. Связыванию  $\text{SO}_x$  способствует температура в регенераторе 660-670 °С, полное сгорание CO, избыток кислорода и невысокая закоксованность катализатора. В разработанном процессе фирмы Chevron используются соединения оксида алюминия и магния в качестве добавки к катализатору крекинга с целью поглощения оксидов серы в блоке регенерации катализатора. Адсорбированные на добавке серосодержащие соединения в дальнейшем поступают в реактор, где разрушаются с образованием сероводорода [121, 122].

Реакции удаления  $\text{SO}_2$ :

1) В регенераторе:



2) В реакторе:



Подобные технологии, основанные на удалении серы, приведены в [123-126]. В работе [127] представлен материал состава  $V_2O_5/CeO_2/SiO_2$ , состоящий из наночастиц оксида церия и матрицы из оксида кремния с нанесенным на них оксидом ванадия. Следует отметить, что данный материал стабилен при температурах до 800 °С и позволяет снижать серу в жидких продуктах крекинга ВГ на 35 %. Авторы считают, что атомы ванадия выступают в качестве Льюисовских кислотных центров, на которых адсорбируются молекулы алкилпроизводных тиофена и бензотиофены. Образующийся серосодержащий кокс в дальнейшем переводится в регенератор и окисляется с образованием  $SO_2$ . Благодаря оксиду церия, входящему в состав упомянутого материала,  $SO_2$  с легкостью окисляется до  $SO_3$ , который связывается базовой сероулавливающей добавкой [117].

#### *2.6.2. Добавки для увеличения крекинга сероорганических соединений*

В литературе представлены различные добавки к катализаторам крекинга, которые снижают серу в жидких продуктах каталитического крекинга при их контакте с сырьем непосредственно в реакторе. Они состоят из оксидов металлов, обладающих свойствами кислот Льюиса, нанесенных на оксид алюминия, гидротальцит, диоксид титана, магний-алюминиевые шпинели. Добавки обычно получают путем взаимодействия подложки из оксида алюминия с одним из компонентов кислот Льюиса [113, 128]. Лучшие добавки сочетают в себе высокую кислотность и доступность для сернистых молекул и снижают серу во всем температурном интервале кипения БФ. Некоторые образцы показывают снижение серы в БКК негидроочищенного сырья на 45 %. Однако, по мнению авторов [12], это значение является предельным из-за быстрого закоксовывания добавки. В таблице 7 представлен общий обзор патентов и состава добавок для уменьшения содержания серы в БКК.

Таблица 7 – Компонентный состав обессеривающих добавок на основании данных патентов, принадлежащих компаниям Grace Davison, Mobil, Statoil, ExxonMobil

Владелец патента	Описание
Grace Davison [129]	Добавки, состоящие из Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, In, Sn, Hg, Tl, Pb, Bi, B, Al на оксиде алюминия
Grace Davison [130]	Добавки, состоящие из оксида металла на оксиде алюминия, примеры в основном на ZnO. Предложено 11 добавок, включающих в себя Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, In, Sn, Hg, Tl, Pb, Bi, B, Al, Ga. Примеры приведены на установках MAT и DCR
Grace Davison [131]	Ti/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , различные неорганические оксиды в качестве носителей: алюминия, кремния, алюмосиликаты, циркония, ниобия. Эксперименты MAT с добавкой на основе Zn
Mobil и Grace Davison [132]	Добавки, содержащие V, Zn, Fe, Co, Ga, второй металл – La или Ce. Снижение серы в средних дистиллятах
Grace Davison [133]	Предложено 25 образцов обессеривающих добавок на основе двух металлов (V и Ce)
Grace Davison [134]	Добавки с высоким содержанием V на оксиде алюминия. Эксперименты проводили на установках каталитического крекинга MAT и DCR
Grace Davison и ExxonMobil [135]	Добавки с высоким содержанием V. Эксперименты на DCR с равновесным катализатором с высоким содержания V
Grace Davison [136]	Добавки на основе оксида алюминия. Различные композиции металлов: Ni, Cu, Zn, Cd, Ag, In, Sc, Sn, Hg, Tl, Pb, Bi, B, Al, Mg, Mn, Ga, Zn, Ti, Co, Mo, Fe на оксиде алюминия. Испытания в пилотной установке каталитического крекинга DCR

В ранних патентах, принадлежащих компании Grace Davison, сообщается о добавках, состоящих из оксидов Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, In, Sn, Hg, Tl, Pb, Bi, B, Al на оксиде алюминия (таблица 7) [12, 113]. Они могут быть введены непосредственно с катализатором крекинга для уменьшения содержания серы в БФ. Максимальное снижение серы (до 40 %) достигалось при использовании добавок на основе оксида цинка. Эксперименты проводили в условиях MAT и в установке с циркулирующим слоем катализатора DCR. Авторы предполагают, что добавка адсорбирует сернистые соединения, затем происходит их крекинг на кислых центрах катализатора.

Исследователи в [131] использовали в качестве добавки ZnO на оксиде алюминия с оксидом титана (10 % добавки к катализатору) в крекинге ВГ с 2,7 % мас. серы. Было установлено, что лучший результат достигается на добавке, состоящей из льюисовского кислотного компонента с оксидом титана (снижение общей серы на 46 %). Также в указанном патенте описаны различные неорганические оксиды и их смеси в качестве носителей обессеривающих добавок: оксид кремния, оксид алюминия, алюмосиликаты, диоксид циркония, оксид ниобия.

Цзао с соавторами [137] представили каталитическую композицию, состоящую из оксалата ванадия и оксида алюминия для снижения серы в бензине. Отмечается, что при использовании указанных добавок с содержанием ванадия 2 и 5 % мас. концентрация серы в бензине (не включая бензотиофен) снижается на 55-65 % по сравнению со снижением серы на равновесном катализаторе без использования добавки. Кроме того, авторы публикуют данные о том, что при проведении термопаровой стабилизации часть ванадия переходит из добавки на катализатор.

В патенте [138] описаны обессеривающие добавки к промышленному катализатору крекинга на основе ванадия, а также способ повышения степени окисления V путем окислительной обработки. В качестве носителей указанного материала используются оксиды алюминия, кремния, титана, циркония, магния.

В [132] Ченг с соавторами сообщают об использовании добавок, содержащих V, Zn, Fe, Co, Ga и второй металл La или Ce. В патенте обсуждается влияние этих добавок на снижение серы в ДФ. Патентообладателями указанных выше добавок являются компании Grace Davison или Grace Davison и Mobil.

Мирстад с соавторами [128, 139] предложили использовать гидротальцит  $Mg(Al)O$  с нанесенной на него кислотой Льюиса. Такой материал может использоваться в качестве отдельного компонента или же быть включенным в матрицу катализатора крекинга. По мнению авторов, кислотный компонент представляет собой соединение переходного металла, предпочтительно Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn.

Мирстад и Торвальдсен в [140] изложили рекомендации компании Statoil для лабораторной оценки добавок для снижения серы в БКК. Было показано, что дезактивация катализатора с добавкой приводит к уменьшению способности добавки к сероснижению. Авторы связывают это с отравлением активных центров кремнием. Также было рекомендовано использовать реальное сырье и катализатор.

Андерссон с соавторами [141] исследовали несколько групп обессеривающих добавок с различным компонентным составом, полученных путем осаждения различных металлов и оксидов металлов на носителе: Zn на оксиде алюминия, оксиде титана и гидротальците; Zn, Mn, Zr на оксиде алюминия, а также Zn, Co на гидротальците. Добавки (10 %мас.) смешивали с промышленным катализатором крекинга. Необходимо отметить, что при использовании всех добавок уменьшался выход БФ, увеличивался выход газов и кокса. Способность лучших образцов добавок к снижению содержания серы уменьшается в ряду:



Было установлено, что добавка  $Zn/Mg(Al)O$  уменьшает количество серы в БКК на 80 % в тестах МАТ. В похожей работе Мирстад с соавторами [128] показали, что пропитанный раствором цинка гидротальцит значительно снижает серу в бензине в условиях МАТ, в то время как исходный гидротальцит дает лишь

незначительное снижение серы. Было показано, что добавка не оказывает никакого влияния на активность катализатора. Однако при ее использовании наблюдается нежелательное увеличение кокса.

В [142] было показано, что добавка  $Ga/Al_2O_3$  эффективнее  $Zn/Al_2O_3$  и  $Ti/Al_2O_3$  в обессеривании жидких продуктов каталитического крекинга. При использовании 10 %мас. добавки  $Ga/Al_2O_3$  к промышленному катализатору происходит уменьшение серы в БФ (к.к. 221 °С) на 31 %. Добавка влияет на активность катализатора, выход кокса при ее использовании увеличивается.

Шан с соавторами в [70] показали, что добавка, содержащая  $USY/ZnO/Al_2O_3$  (30 %мас. к катализатору), снижает серу БФ до 800 ppm (на 35 %) по сравнению с катализатором без добавки (1230 ppm). В [60] изучали механизм крекинга тиофена в условиях каталитического крекинга с целью повышения производительности обессеривающих добавок. Было установлено, что механизм удаления серы состоит из адсорбции, переноса протона и крекинга. Также было показано, что для десульфуризации алкилзамещенных производных тиофена требуется меньшая по сравнению с чистым тиофеном температура. Оптимальная температура для удаления и тиофена и его производных составляет около 400 °С.

Лаппас с соавторами изучали снижение серы с использованием катализаторов, отравленных металлами Ni и V [10, 56]. Эти металлы способствуют циклизации длинноцепочечных алкилпроизводных тиофена с образованием алкилпроизводных бензотиофена, температура кипения которого находится за пределами БФ [56]. Также было отмечено, что наличие в катализаторе ZSM-5 приводит к увеличению серы в БКК.

Потапенко с соавторами в [75, 143] изучали крекинг 2-метилтиофена и бензотиофена с использованием различных Н-доноров (кумол, ундекан, декалин) на промышленном катализаторе с добавками на основе цеолита H-ZSM-5 и Mg-Al шпинелей при 500 °С. Авторами было подтверждено, что степень превращения сернистых соединений зависит от Н-донорной активности углеводородов в сырье и увеличивается в ряду арены<парафины<нафтенy [144]. Кроме того, в [75] показано, что добавки цеолита H-ZSM-5, а также Mg – Al шпинели увеличивают

степень превращения 2-метилтиофена и бензотиофена в смеси с кумолом, обладающим минимальной Н-донорной активностью. Авторы объясняют этот факт усилением реакций алкилирования исходных сероорганических соединений. Также в работе показано, что степень протекания реакций переноса водорода может оцениваться по содержанию изобутана в сумме образующихся в процессе крекинга  $C_4$  углеводородов. Данное заключение было сделано на основании предположения, что изобутан может получаться из устойчивого трет-бутилового карбкатиона только за счет реакции переноса водорода [145].

### 2.6.3. Механизм действия обессеривающих добавок

В [146] исследовали кислотно-основные свойства и активность добавок на основе оксида алюминия, допированного Zn, Na, и F, в десульфуризации модельных серосодержащих смесей в процессе каталитического крекинга. Так, было установлено, что оксид алюминия является хорошим носителем для обессеривающих добавок при обессеривании тетрагидротиофена посредством переноса водорода на катализаторе крекинга. Крекинг тетрагидротиофена требует как кислотных, так и основных льюисовских центров. Признаком участия основных центров в механизме реакции является тот факт, что дезактивация добавки происходит при образовании карбоксилатных частиц, которые приводят к блокировке поверхностных кислородных атомов. Промотирующее действие Zn в крекинге тетрагидротиофена объясняется наличием в образующейся шпинели  $ZnAl_2O_4$  сильных льюисовских кислотных центров, в качестве которых выступает тетраэдрический атом  $Al^{3+}$ . При нанесении на оксид алюминия Na, число сильных кислотных центров резко уменьшается и активность добавки снижается. Фтор увеличивает число сильных льюисовских кислотных центров, но при этом сильно уменьшает основные центры, блокируя поверхностные ОН-группы [147, 148]. Авторы [146] предполагают следующий механизм крекинга тетрагидротиофена (рисунок 5). Сначала происходит координация молекулы тетрагидротиофена сильным кислотно-основным льюисовским центром по атому серы с последующим разрывом С-S связи, что приводит к образованию поверхностной

-ОН группы и тиолят-иона, который в дальнейшем может быть десорбирован с поверхности в виде меркаптана или подвергаться бета-элиминированию с разрывом C-S связи и образованием -SH группы на поверхности и молекулы бутадиена. Вицинальные -SH и -ОН группы могут затем реагировать с образованием H<sub>2</sub>S.

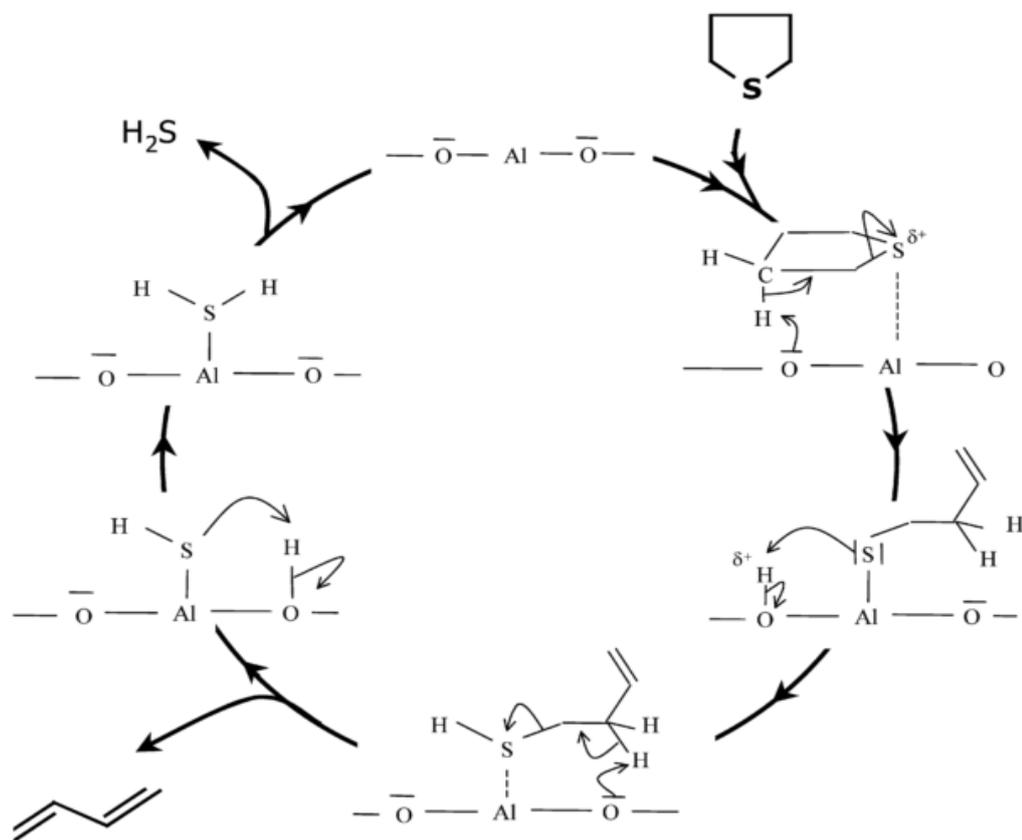


Рисунок 5 – Механизм крекинга тетрагидротиофена

В работе [149] Бельтран с соавторами изучали превращение серосодержащих органических молекул в условиях каталитического крекинга. Гексил-2-тиол добавляли в сырье (ВГ). Крекинг проводили с использованием промышленного равновесного катализатора и коммерческой обессеривающей добавки. В случае использования сырья с добавкой сернистого соединения конверсия была ниже. Гексил-2-тиол, главным образом, превращался в сероводород, конкурируя с другими сернистыми молекулами в сырье. Наибольшее количество серы в коксе наблюдалось при использовании серопонижающих добавок с промышленным катализатором. По мнению авторов,

это может быть связано с тем, что гексил-2-тиол сильнее адсорбируется на добавке за счет ее льюисовских кислотных центров.

На основании вышеприведенных литературных данных можно представить общую схему превращения основных сернистых соединений в процессе каталитического крекинга (рисунок 6).

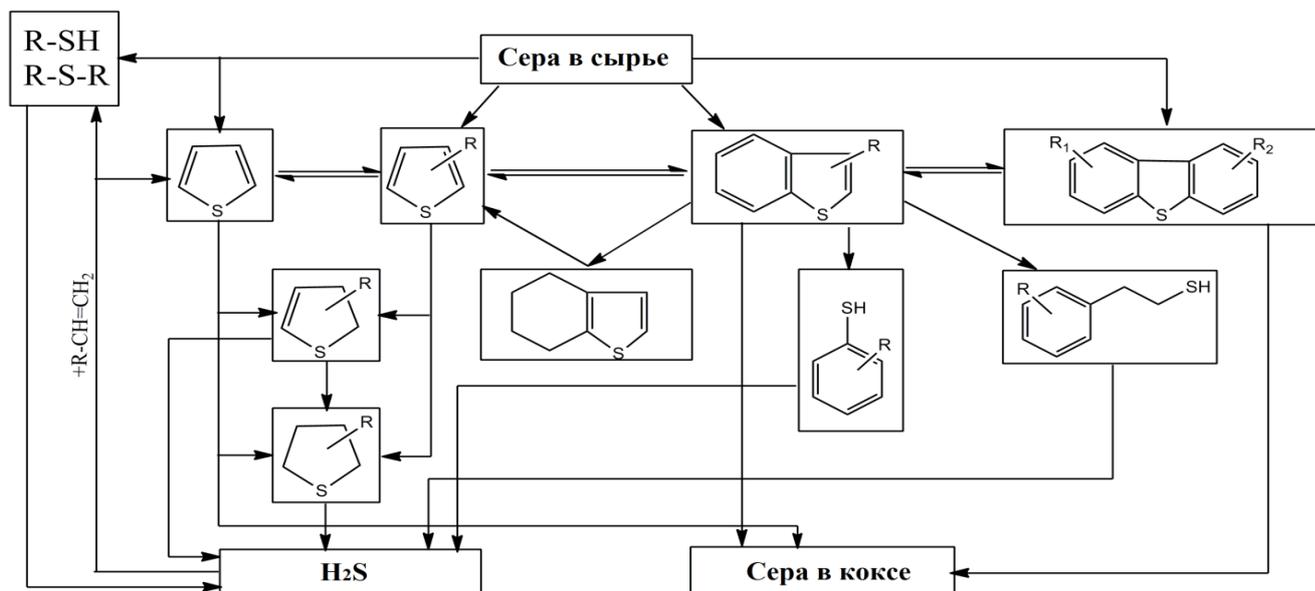


Рисунок 6 – Реакции серосодержащих молекул в условиях каталитического крекинга

Механизм удаления серы из различных соединений в процессе каталитического крекинга с использованием добавок до конца не изучен, однако, в открытой печати предполагаются следующие пути:

- меркаптаны адсорбируются на поверхности добавки с последующим их крекингом до сероводорода;
- тиофены могут быть алкилированы и далее крекированы до сероводорода;
- бензотиофен и его алкилпроизводные могут быть крекированы до производных тиофена, а также адсорбированы и переведены в кокс. В регенераторе сера из кокса переходит в  $SO_x$ ;
- дибензотиофен и его алкилпроизводные адсорбируются на поверхности и преимущественно переходят в кокс.

## 2.7. Промышленные добавки для снижения серы

Несмотря на то, что стоимость обессеривающих добавок выше по сравнению с обычным катализатором крекинга того же производителя, они являются привлекательными в силу своей гибкости и простоты использования. Они могут быть добавлены в установку каталитического крекинга отдельно от катализатора, а эффект от их использования проявляется достаточно быстро. Прежде всего, хотелось бы отметить, что российских промышленных обессеривающих добавок на рынке нет. Глант и Адлер в докладе [150] представили катализаторы крекинга и добавки к ним фирм Grace Davison, AlbeMarle, и Engelhard, позволяющие снижать серу в БКК. В первую очередь, катализаторы, направленные на снижение серы, сфокусированы на увеличение доли реакций переноса водорода. Этого можно достичь путем повышения содержания РЗЭ в составе каталитических систем (увеличение параметра элементарной ячейки цеолита) или повышением активности матрицы катализатора за счет увеличения ее удельной площади поверхности или возрастания доли оксида алюминия в ее составе. Кроме того, снижение концентрации серы в БФ каталитического крекинга напрямую зависит от качества сырья. Лучшие показатели достигаются при использовании негидроочищенного ВГ (до 25 % в снижении серы).

На сегодняшний день компании Grace Davison, AlberMarle, BASF и Intercat имеют в линейке своих продуктов добавки к катализаторам крекинга, понижающие серу в БФ (таблица 8) [25-27].

*Таблица 8 – Особенности промышленных обессеривающих добавок различных марок компаний Grace Davison, BASF, AlbeMarle*

Производитель	Марка обессеривающей добавки	Особенности
Grace Davison [25]	GSR 5	Снижение серы на 25-35 % в БФ.
	D-Prism	Снижение серы на 20-35 % в БФ.
	Super DESOX	Удаление газов SO <sub>x</sub> из регенератора

Таблица 8 (продолжение) – Особенности промышленных обессеривающих добавок различных марок компаний Grace Davison, BASF, AlbeMarle

Производитель	Марка обессеривающей добавки	Особенности
BASF [27]	LSA	Снижение серы на 35 % в БФ.
	EnviroSO <sub>x</sub>	Удаление газов SO <sub>x</sub> из регенератора
AlbeMarle [26]	DURASO <sub>x</sub> и KDSO <sub>x</sub>	Удаление газов SO <sub>x</sub> из регенератора
	Resolve 750, 800, 850, 950	Снижение серы на 26-35 % в БФ, контроль уровня SO <sub>x</sub> газов

Коммерческие добавки способны снизить серу в БКК на 20-35 %. Необходимо подчеркнуть, что в открытых литературных источниках нет данных о детальном составе промышленных коммерческих добавок.

#### 2.7.1. Обессеривающие добавки фирмы Grace Davison

Первые обессеривающие добавки были разработаны и внедрены компанией Grace Davison в 1995 году. Добавка GSR-1 была выпущена в 1995 году. Позднее, в 2001 году, в свет вышла обессеривающая добавка D-Prism. Данные добавки являются наиболее эффективными в снижении серы в БКК. Они используются до сих пор на многих заводах по всему миру [151, 152]. Добавка GSR-1 [153] составляет 8-10 % от циркулирующего катализатора на установке. Общее снижение серы составляет 14-25 %. При уменьшении конца кипения БФ GSR-1 позволяет удалять до 35 % серы.

При использовании добавки D-Prism в количестве 4 % от массы катализатора концентрация серы снижается на 25 % в бензине с температурой конца кипения 200 °С. Если же количество используемой добавки увеличить до 8 %, этот показатель может достигать 35 %. Необходимо отметить, что при использовании добавок D-Prism и GSR-1 не было выявлено какого-либо негативного влияния на выходы целевых продуктов.

### 2.7.2. Обессеривающие добавки компании AlbeMarle

Помимо добавок Grace Davison, также известна технология Resolve компании AlbeMarle. Существует целый спектр добавок серии Resolve для понижения серы, каждая из которых разработана для различных видов сернистых соединений, температур кипения продуктов и качества сырья. В среднем, при использовании указанных добавок концентрация серы в БФ снижается на 35 %. Последнее поколение добавок Resolve 950 позволяет снижать серу в БФ и ДФ. Кроме того, происходит удаление серы из дымовых газов регенератора, что исключает использование дополнительных добавок контроля  $SO_x$  [12]. В [154] сообщается, что при использовании в качестве сырья негидроочищенного ВГ с 1 % S добавка Resolve 750 обеспечивает снижение серы в легком бензине (к.к. 172 °C) на 26 %.

Известно, что одни компоненты добавки обладают избирательной селективностью в отношении органических сернистых соединений, другие проявляют активность в алкилировании тиофена. Замещенные и насыщенные тиофены более реакционноспособны, поэтому их образование *in situ* позволяет увеличить конверсию исходного тиофена в  $H_2S$ . В статье [155] приводятся данные об использовании обессеривающей добавки фирмы AlbeMarle Resolve 700 в крекинге ВГ с высоким содержанием серы (2,5 % мас.). При использовании 5 % мас. добавки концентрация серы в БФ снижалась на 14 %. Добавка незначительно влияла на конверсию сырья и селективность по целевым продуктам. Хуже всего подвергался обессериванию бензотиофен. При увеличении добавки до 10 % мас., снижение серы в бензине составило 21 %. Введение добавки в количестве 15 % мас. привело к возрастанию этого показателя до 27 %. При такой концентрации добавки сероорганические молекулы, главным образом  $C_4$ -тиофены и частично бензотиофен, были крекированы до тетрагидротиофена или тиофена, которые впоследствии были разрушены до сероводорода и углеводородных газов.

На основании данных, приведенных в открытых источниках, установлено, что при использовании промышленных обессеривающих добавок, в ряде случаев

удается понизить концентрацию серы в БКК на 20-35 %. Детальный состав и технологии приготовления добавок не приводятся. Большие уровни снижения серы могут быть достигнуты при увеличении количества добавки, однако при этом происходит ощутимое снижение выходов целевых продуктов каталитического крекинга.

## ***2.8. Упорядоченные мезопористые оксиды кремния как компоненты катализаторов крекинга***

### *2.8.1. Общая характеристика и подходы к синтезу упорядоченных мезопористых оксидов кремния*

В последнее время внимание исследователей сосредоточено на изучении крупнопористых аналогов цеолитов, таких как MCM-41, HMS, SBA-15 и др., которые обеспечивают диффузию в порах катализатора более крупных молекул.

Структурированные мезопористые материалы были впервые получены темплатным синтезом на основе силикатов и алюмосиликатов (Mobil, 1992 г.) [13, 15]. Согласно этому подходу, получившему название liquid crystal templating mechanism, формирование исходной формы для получения мезопористого материала происходит вокруг структурированных мицелл темплата, которым служит ПАВ [14].

Позднее были получены такие типы гексагональных и кубических мезопористых силикатов и алюмосиликатов, как HMS [156, 157], SBA-15 [158] и SBA-16 [159], MSU [160, 161], MCM-48 [162, 163] и другие [164-166]. Подход к синтезу этих материалов оставался прежним – использование различных органических темплатов для формирования пористой структуры. В зависимости от условий синтеза, в том числе температуры, давления, pH среды, присутствия катионов металлов (обычно ионов натрия), получались материалы с различными свойствами [15, 165].

Следует отметить, что согласно номенклатуре IUPAC, мезопористыми материалами принято считать такие материалы, у которых диаметр пор составляет от 20 до 500 Å. Необходимым условием принадлежности материала к классу мезопористых является наличие у него пор указанного размера. Средний

диаметр пор и их распределение по размерам могут быть вычислены на основании результатов адсорбции-десорбции азота. Для мезопористых алюмосиликатов характерна изотерма IV типа, согласно классификации Брунауэра, Л. Деминга, У. Деминга и Теллера.

Для характеристики регулярности расположения пор служит дифракционная рентгенография на малых углах: на рентгенограмме должен присутствовать, по крайней мере, один рефлекс, соответствующий межплоскостному расстоянию более 20 Å. Однако в случае нерегулярного расположения пор указанный рефлекс отсутствует, и поэтому подтвердить указанным методом наличие мезопор не всегда удается. Наиболее наглядным методом, характеризующим материалы, является трансмиссионная электронная микроскопия, которая показывает расположение пор в материале.

Важно, что подавляющее большинство исходных соединений для синтеза упорядоченных мезопористых силикатов и алюмосиликатов являются крупнотоннажными промышленными продуктами. Так, источником кремния чаще всего служит тетраэтоксисилан, алюминия – различные алкоголяты (главным образом, трис-изопропоксид, а также трис-изобутоксид и трис-вторбутоксид). Используемые в качестве темплатов неионогенные и катионные ПАВ широко применяются в нефтедобыче как компоненты буровых растворов, а также в медицинской и парфюмерной промышленности.

#### *2.8.2. Использование упорядоченного мезопористого оксида кремния типа MCM-41 в качестве компонента катализаторов крекинга*

Чистые силикаты обладают очень слабыми кислотными свойствами. Введение в структуру мезопористых материалов алюминия, галлия, железа или циркония в процессе их синтеза [167-169], иммобилизация сильных кислотных центров сульфокислот или гетерополикислот после синтеза [170-174] позволяют значительно повысить их кислотность. Также известны примеры использования гибридных микро/мезопористых материалов [175].

Наноструктурированный мезопористый оксид кремния типа MCM-41 представляет собой упорядоченную систему гексагональных каналов (рисунок 7).

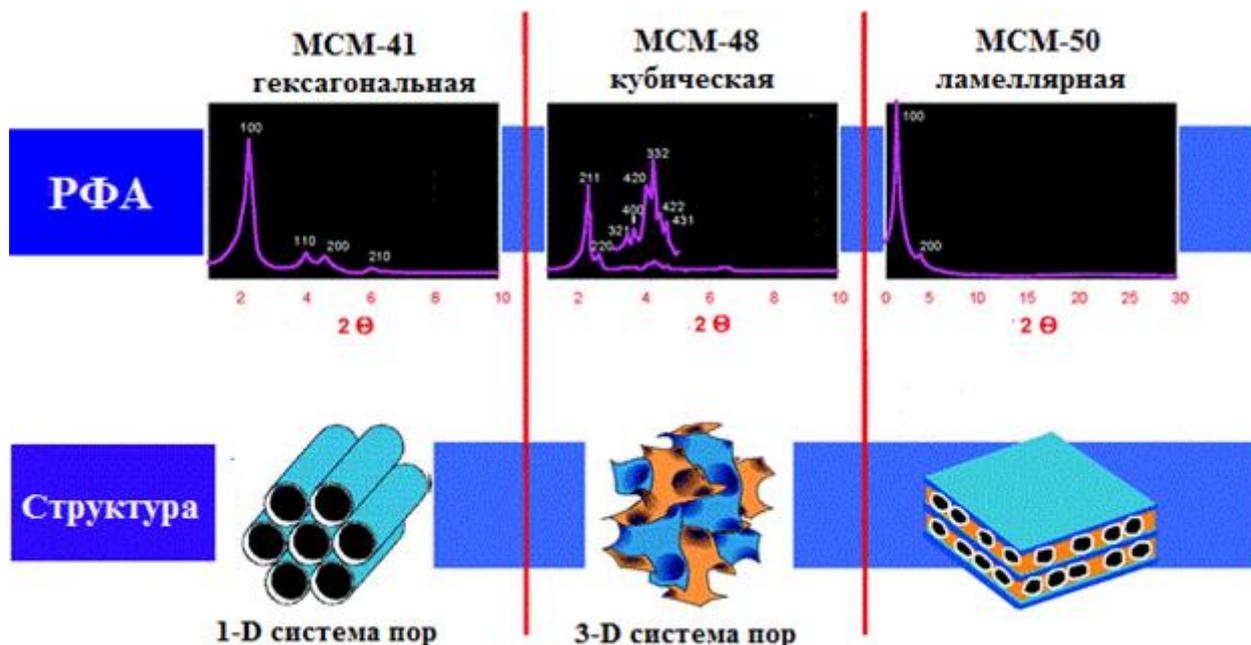


Рисунок 7 – Структуры материалов MCM-41, MCM-48, MCM-50

Длина каналов мезопористых материалов обычно составляет около 3 нм. Однако этот параметр зависит от размера молекул ПАВ и его можно контролировать на стадии синтеза материалов. MCM-41 представляет собой силикат, но его структуру можно изменять путем введения в решетку других элементов, которые придают этим материалам специфические свойства. Модификацию можно проводить как в процессе синтеза, так и после.

Высокая селективность процесса и контроль над составом продуктов достигаются в том случае, когда катализатор обладает регулярной структурой и узким распределением пор по размерам. Материалы с порами различных размеров, как правило, неселективны и дают гораздо больше побочных продуктов. Использование мезопористых материалов приводит к образованию жидких продуктов, в то время как на микропористых материалах возрастает выход газа [176].

В литературе имеются сведения об использовании мезопористых материалов типа Al-MCM-41 в крекинге нефтяных фракций. Так, в работе [78] описан крекинг ВГ с температурами выкипания 212-463 °С на установке по

анализу микроактивности ASTM D3907. Крекинг проводили при температуре 500 °С в течение 75 с. При этом на катализатор подавалось различное количество сырья (от 0,8 до 2,2 г), а массовое соотношение катализатор/сырьё составляло от 2 до 6. Эксперимент состоял из 8 циклов крекинг-регенерация. В качестве катализатора использовали Al-MCM-41 с различным содержанием алюминия (таблица 9 и рисунок 8).

Таблица 9 – Текстульные характеристики образцов Al-MCM-41(X\*), USY, ASA

Образец	$S_{уд.}, м^2/г$	$V_{пор}, см^3/г$	$D_{пор}, \text{Å}$
Al-MCM-41(X)			
Al-MCM-41(14)	837	0,781	20
Al-MCM-41(100)	1031	0,527	20
Al-MCM-41(143)	877	0,600	33
USY	551	0,349	-
ASA	268	0,282	-

\* X - атомное соотношение Si/Al в образцах Al-MCM-41

Конверсия рассчитывалась как суммарный выход образовавшихся газов, БФ, ДФ и кокса.

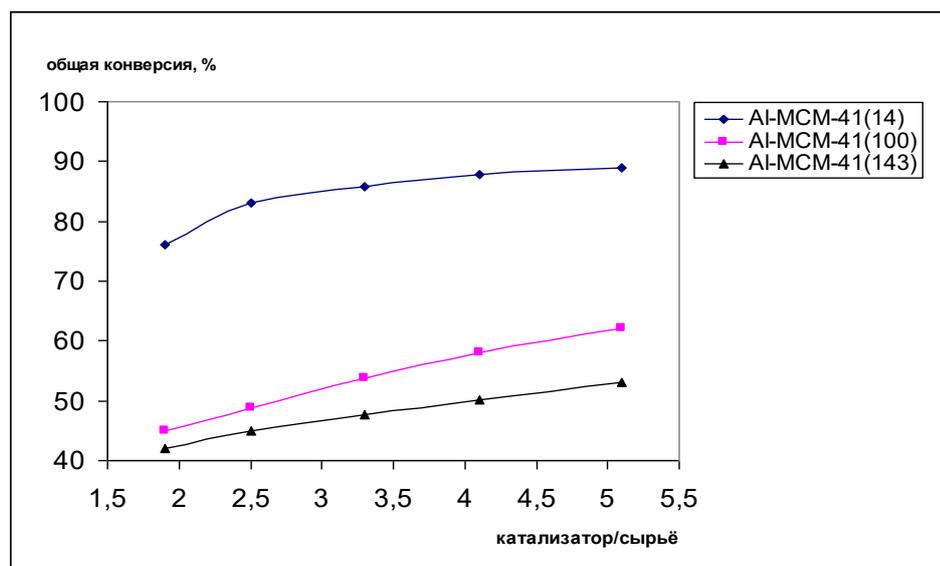


Рисунок 8 – Активность образцов Al-MCM-41(X) (X – атомное соотношение Si/Al) в крекинге газойля

Было показано, что все образцы Al-MCM-41 обладают активностью в крекинге газойля, причем, как и следовало ожидать, при одной и той же скорости подачи сырья лучшие показатели достигаются для образцов с более высоким содержанием алюминия. При одинаковой скорости подачи сырья конверсия на мезопористом материале с соотношением Si/Al равным 14 была заметно выше, чем на аморфном алюмосиликате, однако, ниже, чем на цеолите USY (рисунок 9).

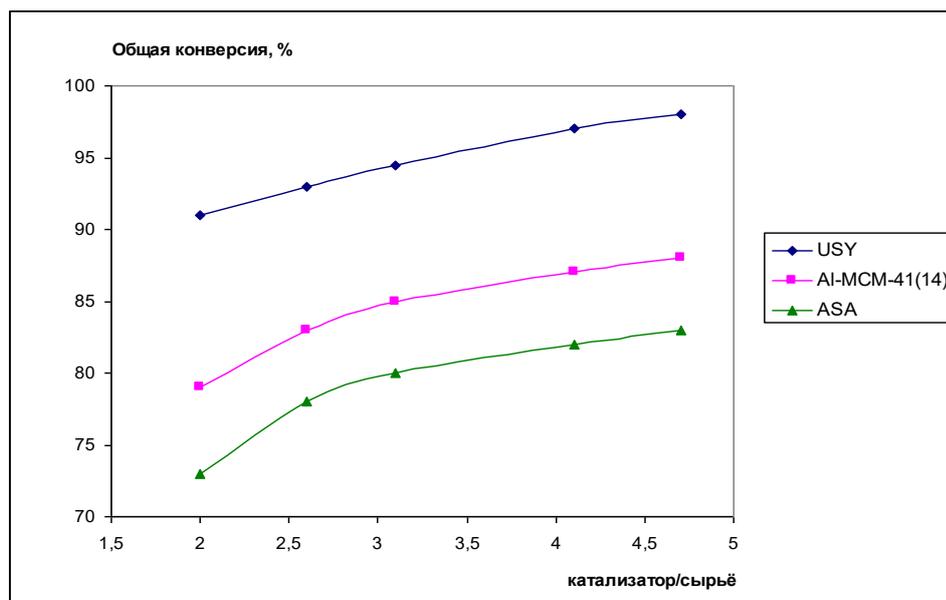


Рисунок 9 – Активность аморфного алюмосиликата ASA, ультрастабильного цеолита USY и Al-MCM-41(14) в крекинге ВГ

Образцы Al-MCM-41 с соотношением Si/Al 14 и 100 продемонстрировали очень низкую гидротермальную стабильность. Так, после обработки 100 %-ным паром в течение 5 часов при температуре 750 °С значения удельной поверхности для этих образцов снизились до 80 м<sup>2</sup>/г, что оказалось даже меньше, чем у аморфного алюмосиликата ASA, удельная поверхность которого составила после аналогичной обработки 116 м<sup>2</sup>/г.

В работе [177] изучался крекинг ВГ в условиях, соответствующих ASTM D3907, с использованием образцов Al-MCM-41 (Si/Al=17,3) и H-Al-MCM. Материал H-Al-MCM был получен из указанного Al-MCM-41 путем его кипячения с раствором NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> с последующим прокаливанием. Выход жидких продуктов при 482 °С для обоих образцов составлял около 40 %мас.

Следует отметить, что использование мезопористых материалов в качестве катализаторов крекинга запатентовано ExxonMobil, сотрудниками Мичиганского и Калифорнийского университетов, однако, приведенные в текстах патентов данные не всегда позволяют сравнить активность предлагаемых материалов с активностью промышленных образцов. Так, в патенте ExxonMobil [178] описан катализатор крекинга, содержащий мезопористую матрицу. В приведенных примерах отмечается, что такой катализатор обладает высокой активностью в отношении углеводородов фракции  $C_3-C_4$  и низкой селективностью по коксу. Данные по выходам светлых не приводятся.

Мезопористые алюмосиликаты, как и цеолиты, обладают кислотными центрами Бренстеда и Льюиса. Количество и сила кислотных центров может быть оценена обычными методами, используемыми в случае цеолитов, например, методом ТПД аммиака. Для всех синтезированных алюмосиликатов (при атомном соотношении Si/Al от 150 до 5) с ростом содержания алюминия кислотность мезопористых алюмосиликатов увеличивается: возрастает количество как бренстедовских, так и льюисовских кислотных центров. Вместе с тем, несколько снижается их термическая устойчивость [179].

Дополнительно увеличить кислотность алюмосиликатов можно путём обработки полученных материалов соединениями алюминия, такими как изопропоксид алюминия и хлористый алюминий [180]. Наличие достаточно сильных кислотных центров определяет активность мезопористых материалов в таких реакциях, как крекинг углеводородов, реакции изомеризации [164-166].

Гао с соавторами сообщали, что мезопористый MCM-41 вместе с катализатором P3Э-USY позволяет увеличить селективность процесса по бензину, ДТ и пропилену [181].

В работе [182] сравнивали активность катализатора на основе MCM-41 с соотношением Si/Al 33, 20 и 14. Авторами была синтезирована пилотная партия (6 тонн катализатора). Приводится следующий компонентный состав катализатора: не менее 30 %мас. P3Э-USY фожазита, 5 %мас. MCM-41 и каолин. В состав связующего входил силикат натрия (соотношение  $SiO_2/Na_2O=1,5-3,5$ ). С

целью получения микросферического катализатора водную суспензию подвергали распылительной сушке. Средний размер частиц микросферического катализатора составлял 65-85 мкм. Катализаторы подвергали обработке 95 %-ным водяным паром при 800 °С в течение 4 ч с целью проверки его гидротермальной устойчивости. Было установлено, что катализатор обладает гидротермальной стабильностью. Выход ДФ и БФ увеличивался на 1,85 и 3,47 % соответственно, а выход кокса снижался на 0,29 % по сравнению с промышленным катализатором.

### *2.8.3. Термическая и гидротермальная устойчивость MCM-41*

Следует отметить, что алюмосиликаты типа MCM-41 довольно быстро разрушаются и теряют свои свойства при высоких температурах и в среде перегретого водяного пара [78]. Среди известных к настоящему моменту мезопористых алюмосиликатов достаточно высокой устойчивостью обладают материалы со структурой типа HMS и SBA-15, причем их стабильность зависит от содержания оксида алюминия: чем содержание алюминия выше (и, соответственно, выше кислотность), тем ниже устойчивость [156-158, 183-185].

Авторы [186] проводили оценку влияния низкого и ультранизкого содержания Al (соотношение Si/Al=50-412) в алюмосиликатах типа Al-MCM-41. В цитируемой работе было показано, что следовые количества Al повышают гидротермальную стабильность мезопористого MCM-41, о чем свидетельствует устойчивость материала при его обработке водяным паром при 900 °С в течение 4 ч. Было установлено, что следовые количества Al (Si/Al > 400) стабилизируют практически чистый силикат MCM-41. Особенно примечательно, что Al-MCM-41, характеризующийся содержанием следовых количеств Al (отношение Si/Al=412), площадью поверхности 1112 м<sup>2</sup>/г и объемом пор 1,20 см<sup>3</sup>/г, после воздействия водяного пара при 900 °С в течение 4 ч сохраняет 90 % от площади поверхности (998 м<sup>2</sup>/г) и 85 % от объема пор (1,03 см<sup>3</sup>/г). В аналогичных условиях обработки паром структура чистого диоксида кремния Si-MCM-41 практически полностью разрушается: удельная площадь поверхности уменьшается на 93 % (с 958 м<sup>2</sup>/г до 69 м<sup>2</sup>/г) и на 88 % снижается объем пор (с 0,97 см<sup>3</sup>/г до 0,12 см<sup>3</sup>/г).

Зачастую стенки пор аморфных силикатов тонкие, что обуславливает их плохую гидротермальную стабильность по сравнению с кристаллическими алюмосиликатами, такими как цеолиты [187]. Материалы МСМ-41 из чистого диоксида кремния обычно очень быстро разрушаются при высокой температуре в среде водяного пара. Стабильность таких материалов можно улучшить путем модификации на стадии синтеза с помощью добавления различных солей алюминия в гель [159, 187-190]. Другой подход заключается в изменении условий синтеза. Так, повышению термостабильности материалов способствует увеличение времени проведения процессов гидротермального синтеза и кристаллизации и/или температуры [191-194]. При этом происходит увеличение толщины стенок пор и степени конденсации диоксида кремния в мезопористом каркасе [191-196].

Ранее было показано, что Al-МСМ-41 с высокой гидротермальной устойчивостью может быть получен путем синтеза, в ходе которого Al покрывает поверхность чистого диоксида кремния [197]. Это приводит к тому, что концентрация силанольных групп на поверхности материала снижается, так как они выступают в качестве якорных мест для осажденного Al. Поскольку силанольные группы считаются «слабыми» по отношению к гидролизу, снижение их количества повышает гидротермальную стабильность. Атомы алюминия на поверхности или вблизи нее образуют связи Si-O-Al, которые защищают силоксановые связи Si-O-Si от гидролиза под действием водяного пара. Кроме того, в этом случае действие водяного пара не влияет на структуру мезопористого материала, так как приводит к удалению алюминия с поверхности материала, а не из его структуры, в результате чего происходит частичное разрушение при сохранении общей целостности мезоструктуры.

Остается неясным, какое минимальное содержание алюминия позволит обеспечить достаточно высокую гидротермальную стабильность алюмосиликата типа Al-МСМ-41. Предыдущие исследования показали, что алюмосиликаты с соотношением Si/Al=5-50 обладают высокой термической устойчивостью [198, 199]. Однако они нестабильны в случае действия водяного пара.

В [200] описан способ синтеза термически устойчивого материала состава МСМ-41/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Авторы синтезировали два образца МСМ-41/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Первый получен добавлением  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , второй – бемита в процессе синтеза МСМ-41. Материал, полученный с использованием бемита, обладал большей удельной поверхностью, объемом пор и толщиной стенок, а также показал более высокую устойчивость при 900 °С (сохранение 98,6 % структуры МСМ-41 после 2 часов выдержки) по сравнению с образцом, полученным из  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### *2.8.4. Адсорбция соединений серы оксидом кремния типа МСМ-41*

Одним из перспективных направлений исследований в области использования мезопористых материалов является адсорбционная десульфуризация ДТ, авиационных керосинов, бензинов. В работе [91] была исследована адсорбция тиофена материалом из модельных смесей и ДТ (с содержанием серы 560 ppm). В работе сообщается о высокой емкости (до 5 мг S/г адсорбента) материалов на основе мезопористого La/МСМ-41. На поверхности носителя находятся атомы лантана, связанные с гидроксильными группами (HO-La(OSiAl)), которые являются брэнстедовскими кислотными центрами. По мнению авторов, благодаря этим центрам, высокой удельной поверхности и размеру пор обеспечивается высокая адсорбционная емкость. Наилучший результат был получен при использовании 5% La/МСМ-41. Такое количество лантана является оптимальным, так как при увеличении его количества в порах затрудняется доступ в них сернистых соединений, а при уменьшении – снижается количество брэнстедовских кислотных центров.

Авторами [201] показано, что мезопористые материалы SBA-15 и МСМ-41 с нанесенным на них  $\text{Cu}_2\text{O}$  после его восстановления при 700 °С обладают высокой адсорбционной способностью по отношению к сернистым соединениям при очистке легких фракций авиационного керосина марки JP-5 (841 ppm S). Кроме того, такие материалы можно регенерировать путем прокаливания в токе воздуха с последующей обработкой их водородом. При этом происходит полное восстановление адсорбционной емкости.

Ранее, этой же группой исследователей было установлено, что  $\text{PdCl}_2/\text{SBA-15}$  и  $\text{PdCl}_2/\text{MCM-41}$  проявляют высокую активность в удалении серы из авиационного керосина марки JP-5, содержащего 847 ppm серы [202]. Было показано, что при соотношении сырьё/катализатор 15,0 и 50,0 мл/г (для  $\text{PdCl}_2/\text{MCM-41}$  и  $\text{PdCl}_2/\text{SBA-15}$  соответственно) содержание серы в продуктах составляет <50 ppm, а присутствие в структуре сорбента мезопористых материалов оказывает решающее влияние на степень удаления серы.

В работе [203] для удаления сернистых соединений из ДТ (240 ppm S) использовался материал с наночастицами никеля, нанесенными на мезопористый алюмосиликат типа SBA-15 и KIT-6 (30 %мас. никеля). Ni/SBA-15 показал достаточно высокую адсорбционную емкость (1,17 мг S/г сорбента). Было показано, что адсорбционная емкость зависит от содержания никеля и структуры пор алюмосиликатов.

Авторы [204] исследовали адсорбционную емкость мезопористого алюмосиликата Al-MCM-41 с различным содержанием алюминия по отношению к сернистым соединениям как в модельном сырье, содержащем тиофен и циклогексан с концентрацией серы 770 мкг/мл, так и в БКК. БКК содержал такие соединения, как тиофен, метилтиофен, диметилтиофен, триметилтиофен, бензотиофен и незначительное количество его производных. Общая концентрация серы составляла 115 мкг/мл. Было установлено, что при увеличении содержания алюминия возрастает кислотность образцов. При использовании сорбента Si-MCM-41 удалось удалить 68 % серы. Этот показатель упал до 13 % через 30 мин непрерывного проведения процесса сорбции. Использование Al-MCM-41 (соотношение Si/Al=60) позволило удалить 100 % серы, а через 30 мин это значение снизилось до 30 %. Наилучшие показатели достигались при использовании Al-MCM-41 (соотношение Si/Al=30): применение такого сорбента позволяет удалить 100 % серы при сохранении адсорбционной емкости на прежнем уровне в течение 3 ч. Лишь по истечении 4 ч происходит снижение эффективности сорбции (до 94 %).

Авторы [205] с целью удаления серы из ДТ использовали в качестве сорбента мезопористый материал MCM-48, на поверхность которого был нанесен никель. Было показано, что NiO/MCM-48 (20 %мас. Ni) обеспечивает адсорбционную емкость 2,1 мг S/г. Высказано предположение о том, что адсорбция алкилпроизводных дибензотиофена на поверхности материала происходит вследствие взаимодействия последних с атомами никеля.

В работе [206] исследовалась адсорбционная емкость материалов Al-MCM-41 с различным соотношением Si/Al (100, 50 и 30) в обессеривании ДТ (1786 ppm S) при 100 °С. Адсорбционная емкость материалов уменьшалась в ряду Al-MCM-41 (50) > Al-MCM-41 (30) > Al-MCM-41 (100). Эффективность удаления серы с использованием Al-MCM-41 (50) составляла 95 %. Было также исследовано влияние температуры на адсорбционную емкость Al-MCM-41 (100). Результаты показали, что при высокой температуре адсорбция протекает хуже. После регенерации Al-MCM-41 (100) (прокаливание при 550 °С в течение 6 ч) адсорбционная емкость восстанавливается. Установлено, что присутствие ионов Cu<sup>+</sup> в Al-MCM-41 увеличивает адсорбционную емкость материала. По мнению авторов, это может быть связано с образованием π-комплекса между серосодержащими соединениями и ионами меди, что также подтверждается в исследованиях [90].

Чен с соавторами [207] показали, что материал AgNO<sub>3</sub>/MCM-41 обладает большей адсорбционной емкостью по сравнению с Cu<sup>+</sup>/Y. Исследователи связывают этот факт с размером пор MCM-41. В случае использования данного материала адсорбция разветвленных бензо- и дибензотиофенов происходит без стерических затруднений, в то время как для модифицированного цеолита пространственные ограничения играют первостепенную роль. Кроме того, авторы сообщают, что адсорбент на основе MCM-41 может быть легко регенерирован в токе воздуха при нагревании.

## ***2.9. Заключение по литературному обзору***

На основании проведенного литературного обзора можно сделать вывод о том, что снижение серы в жидких продуктах процесса каталитического крекинга является важной задачей для получения моторных топлив, соответствующих современным экологическим требованиям. В обзоре приведены различные способы понижения серы в продуктах крекинга. Показано, что использование обессеривающих добавок к катализаторам позволяет уменьшить содержание серы непосредственно в процессе крекинга без существенных капитальных затрат. Приведены сведения о промышленных обессеривающих добавках. Сведения о производстве отечественных обессеривающих добавок в открытой печати не обнаружены. В литературном обзоре уделяется внимание упорядоченным мезопористым оксидам, их использованию в качестве компонентов катализаторов крекинга и материалов для адсорбционной десульфуризации авиационного керосина, БФ и ДФ. На наш взгляд, благодаря высокой удельной поверхности, большому, по сравнению с цеолитами, размеру пор, возможности варьирования кислотности в процессе синтеза для достижения высокой адсорбционной емкости сернистых соединений и протекания реакций крекинга, мезопористые структурированные оксиды, в частности оксид кремния, представляют интерес в качестве компонентов носителей обессеривающих добавок.

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

## ***2.10. Постановка задач исследования***

Для достижения цели данной работы необходимо решить следующие задачи:

- синтезировать носители, содержащие в своем составе упорядоченные мезопористые оксиды кремния типа MCM-41 и HMS, получить на их основе добавки к катализаторам крекинга;

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

### 3. Экспериментальная часть.

#### 3.1. Вещества, использованные в работе

Синтез носителей на основе мезопористых материалов осуществляли с использованием темплатов, в качестве которых применяли различные ПАВ. В качестве источника кремния использовали тетраэтоксисилан  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  (TEOS) (Acros Organics), содержание основного вещества в котором составляло не менее 98 %. В качестве источника алюминия был выбран псевдобемит состава  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ , характеристики которого представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Свойства псевдобемита  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$

Параметр	Показатель
Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	281
Фракционный состав (размер частиц менее 56 мкм), %мас.	90
Насыпная плотность, $\text{г}/\text{дм}^3$	500
Потери при прокаливании, %мас.	
300 °С	12,5
800 °С	26,8
Влажность, %мас.	15
Содержание $\text{Na}_2\text{O}$ , %мас.	0,03
Содержание $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , %мас.	0,05

В качестве ПАВ использовали: гексадециламин  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$  (HDA) (Aldrich), содержание основного вещества в котором составляло не менее 98 %; цетилтриметиламмоний бромид  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$  (СТАВ) (Aldrich) (содержание основного вещества не менее 98 %).

Без дополнительной очистки использовали: изопропанол марки ХЧ, водный раствор аммиака.

В качестве водорастворимых солей для нанесения металлов на поверхность носителя использовали: парамолибдат аммония (Sigma, содержание основного вещества не менее 98 %), паравольфрамат аммония (Aldrich, содержание

основного вещества не менее 99,98 %), нитрат никеля (Sigma-Aldrich, содержание основного вещества не менее 97 %), нитрат кобальта (Sigma-Aldrich, содержание основного вещества не менее 98 %), нитрат цинка (Sigma-Aldrich, содержание основного вещества не менее 98 %), нитрат хрома (Sigma-Aldrich, содержание основного вещества не менее 98 %), нитрат лантана (Fluka, содержание основного вещества не менее 99 %), нитрат церия (Aldrich, содержание основного вещества не менее 99 %), нитрат празеодима (содержание основного вещества не менее 98 %), нитрат неодима (содержание основного вещества не менее 98 %).

В качестве катализатора использовали промышленный равновесный микросферический катализатор крекинга, свойства которого представлены в таблице 11.

*Таблица 11 – Свойства промышленного равновесного микросферического цеолитсодержащего катализатора крекинга*

Показатель	Единицы измерения	Значение
Содержание кокса	%мас.	0,079
Насыпной вес с уплотнением	г/см <sup>3</sup>	0,898
Насыпной вес без уплотнения	г/см <sup>3</sup>	0,819
Площадь поверхности	м <sup>2</sup> /г	158
Массовая доля оксидов PЗЭ	%мас.	1,30
Массовая доля Na <sub>2</sub> O	%мас.	0,46
Массовая доля Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%мас.	0,80
Массовая доля Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%мас.	32,0
Фракционный состав, мкм:		
20-40	%мас.	2,0
40-45		7,9

Таблица 11 (продолжение) – Свойства промышленного равновесного микросферического цеолитсодержащего катализатора крекинга

Показатель	Единицы измерения	Значение
Фракционный состав, мкм:	%мас.	
45-63		21,4
63-80		32,9
80-100		20,0
100-160		13,6
160-315		0,87
Выше 315		0,27

В качестве сырья использовали гидроочищенный и негидроочищенный ВГ, свойства которых представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Свойства гидроочищенного и негидроочищенного ВГ

Наименование показателя	Результаты испытаний	
	ВГ	Гидроочищенный ВГ
Фракционный состав, перегоняется при температуре, °С:		
н.к.	333	299
10%	380	353
50%	437	427
к.к.	535	531
массовая доля серы, %	1,86	0,36
плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	0,910	0,890
коксуемость, %мас.	0,16	0,05

### 3.2. Синтез мезопористых алюмосиликатов и добавок на их основе

#### 3.2.1. Получение мезопористого оксида кремния типа MCM-41

Упорядоченный мезопористый оксид кремния типа MCM-41 получали по модифицированной методике, описанной в [200]. В качестве ПАВ использовали

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$ , в качестве источника кремния –  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ . Схема синтеза представлена на рисунке 10.

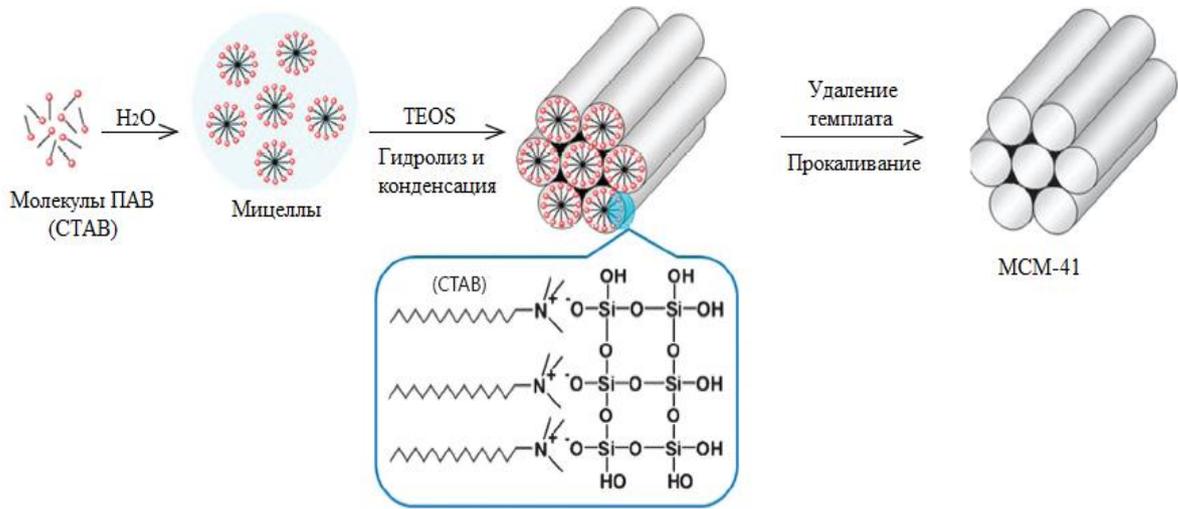


Рисунок 10 – Схема синтеза структурированного мезопористого оксида кремния типа MCM-41

При проведении синтеза соблюдали следующий порядок действий. В полиэтиленовой колбе объёмом 2000 мл, снабжённой якорьком для магнитной мешалки, готовили раствор СТАВ в  $\text{H}_2\text{O}$  и *i*-PrOH. Для этого 14,86 г (0,04 моль) СТАВ помещали в колбу и приливали определенное количество  $\text{H}_2\text{O}$  и *i*-PrOH, исходя из соотношения  $i\text{-PrOH}/\text{H}_2\text{O}=180/560$  мл/мл, и перемешивали в течение 30 мин при 30 °С до полного растворения ПАВ. Полученный раствор перемешивали в течение 1 часа, после чего по каплям при интенсивном перемешивании прибавляли 45,56 мл (0,2 моль) TEOS и вновь перемешивали при комнатной температуре в течение 4 часов. По истечении указанного времени с помощью концентрированного водного раствора аммиака доводили pH полученной смеси до 11 и оставляли на 24 часа при комнатной температуре. Затем раствор выдерживали в течение 24 часов в сушильном шкафу в герметично закрытой таре при температуре 100 °С. Полученный осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до полного отсутствия анионов брома в маточном растворе, а затем сушили при комнатной температуре в течение 24 часов, после чего помещали в сушильный шкаф и медленно нагревали до 80 °С. Образец сушили по 2 часа при температурах 80 °С, 90 °С, 100 °С и 110 °С, затем

медленно нагревали до 200 °С и выдерживали при этой температуре 2-3 часа до тех пор, пока не прекращалось интенсивное выделение продуктов разложения амина. На последнем этапе синтеза образец прокаливали в муфельной печи в интенсивном токе воздуха при температуре 600 °С в течение 6 часов, после чего температуру повышали до 650 °С и продолжали прокаливание еще 3 часа. Выход МСМ-41 близок к количественному.

### 3.2.2. Получение носителя $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Носитель  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получали путем прокаливания псевдобемита Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*1,5H<sub>2</sub>O при 650 °С в муфельной печи в течение 6 часов.

### 3.2.3. Получение носителей HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Носители HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для добавок получали по модифицированной методике, описанной в [208]. Количества компонентов, используемых в синтезе, а также состав получаемого промежуточного геля и конечного продукта представлены в таблице 13. В качестве ПАВ использовали C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>NH<sub>2</sub>, в качестве источника кремния – Si(OEt)<sub>4</sub>, источника алюминия – псевдобемит. При проведении синтеза соблюдали следующий порядок действий. В полиэтиленовой колбе объёмом 1000 мл, снабжённой якорьком для магнитной мешалки, готовили раствор HDA в H<sub>2</sub>O и i-PrOH. Для этого рассчитанное количество HDA помещали в колбу и приливали определенное количество H<sub>2</sub>O и i-PrOH, исходя из соотношения i-PrOH/H<sub>2</sub>O=127/360 мл/мл, и перемешивали в течение 30 мин при 30 °С до полного растворения ПАВ. Затем диспергировали в полученный раствор рассчитанную навеску псевдобемита. Смесь перемешивали в течение 1 часа, после чего по каплям при интенсивном перемешивании прибавляли рассчитанное количество TEOS и вновь перемешивали при комнатной температуре в течение 4 часов. По истечении указанного времени перемешивание прекращали и оставляли смесь на 24 часа при комнатной температуре. Последующую сушку и прокаливание образцов проводили по методике, аналогичной методике получения МСМ-41 (п. 3.2.1). Выходы HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> близки к количественным.

Таблица 13 – Количества компонентов и состав продукта в синтезе HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *1,5H <sub>2</sub> O, г (моль)	TEOS, мл (моль)	HDA, г (моль)	i-PrOH/H <sub>2</sub> O, мл/мл	Мольный состав геля HDA:TEOS:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Соотношение HMS и $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в конечном продукте, %мас.
6,5 (0,050)	45,56 (0,2)	12,32 (0,05)	127/360	1:4:1	70/30
10,12 (0,079)				1:4:1,6	60/40
15,18 (0,118)				1:4:2,4	50/50
22,77 (0,177)				1:4:3,5	40/60
35,41 (0,275)				1:4:5,5	30/70

#### 3.2.4. Получение носителей MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Носители MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для добавок получали по модифицированной методике, описанной в [200]. Количества компонентов, используемых в синтезе, а также состав получаемого промежуточного геля и конечного продукта представлены в таблице 14. В качестве ПАВ использовали CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>N(Br)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, в качестве источника кремния – Si(OEt)<sub>4</sub>, источника алюминия – псевдобемит.

При проведении синтеза соблюдали следующий порядок действий. В полиэтиленовой колбе объёмом 2000 мл, снабжённой якорьком для магнитной мешалки, готовили раствор СТАВ в H<sub>2</sub>O и i-PrOH. Для этого рассчитанное количество СТАВ помещали в колбу и приливали определенное количество H<sub>2</sub>O и i-PrOH, исходя из соотношения i-PrOH/H<sub>2</sub>O=180/560 мл/мл, и перемешивали в течение 30 мин при 30 °С до полного растворения ПАВ, после чего диспергировали в полученный раствор рассчитанную навеску псевдобемита. Смесь перемешивали в течение 1 часа, после чего по каплям при интенсивном перемешивании прибавляли рассчитанное количество TEOS и вновь перемешивали при комнатной температуре в течение 4 часов. По истечении указанного времени с помощью концентрированного водного раствора аммиака

доводили рН полученной смеси до 11 и оставляли на 24 часа при комнатной температуре. Затем раствор выдерживали в течение 24 часов в сушильном шкафу в герметично закрытой таре при температуре 100 °С. Полученный осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до полного отсутствия анионов брома в маточном растворе, а затем сушили при комнатной температуре в течение 24 часов. Последующую сушку и прокаливание образцов проводили по методике, аналогичной методике получения МСМ-41 (п. 3.2.1). Выходы материалов близки к количественным.

*Таблица 14 – Количества компонентов и состав продукта в синтезе МСМ-41/ $\gamma$ - $Al_2O_3$*

$Al_2O_3 \cdot 1,5H_2O$ , г (моль)	TEOS, мл (моль)	СТАВ, г (моль)	i-PrOH/ $H_2O$ , мл/мл	Мольный состав геля СТАВ:TEOS: $Al_2O_3$	Соотношение МСМ-41 и $\gamma$ - $Al_2O_3$ в конечном продукте, %мас.
6,5 (0,050)	45,56 (0,2)	14,86 (0,04)	180/560	1:5:1	70/30
10,12 (0,079)				1:5:1,6	60/40
15,18 (0,118)				1:5:2,4	50/50
22,77 (0,177)				1:5:3,5	40/60
35,41 (0,275)				1:5:5,5	30/70

### 3.2.5. Приготовление добавок к катализаторам крекинга

Для приготовления образцов добавок к катализатору крекинга носители МСМ-41/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , HMS/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  и  $\gamma$ - $Al_2O_3$  были пропитаны рассчитанным количеством водорастворимой соли металла по влагоемкости. Схема синтеза добавок представлена на рисунке 11.



Рисунок 11 – Схема приготовления добавок на основе носителей MCM-41/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , HMS/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  и  $\gamma$ - $Al_2O_3$

Образцы сушили и прокаливали аналогично методике, описанной в п. 3.2.1. Всего было получено 56 образцов добавок (таблица 15).

Таблица 15 – Состав добавок Z%Me/MCM-41/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ (X/Y), Z%Me/HMS/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ (X/Y), Me/ $\gamma$ - $Al_2O_3$

Добавка	Z%Me/MCM-41/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ (X/Y)*	Z%Me/HMS/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ (X/Y)	Me/ $\gamma$ - $Al_2O_3$
Соотношение компонентов в носителе	70/30	-	-
	60/40	60/40	
	50/50	50/50	
	40/60	40/60	
	30/70	-	
Нанесенные металлы	La (1, 5, 10 %мас.), W, Ni, Mo, Zn (5 % мас.)	La, W, Ni, Mo, Zn (5 %мас.)	La, W, Ni, Mo, Zn (5 %мас.)

\*X – массовая доля оксида кремния в носителе, Y – массовая доля оксида алюминия в носителе, Z – массовая доля металла в добавке

### 3.2.6. Прессование и термопаровая обработка материалов

Прессование образцов проводили с помощью пресс-формы при удельном давлении прессования 470 кгс/см<sup>2</sup>. Прессованные образцы измельчали, отбирали фракцию гранулометрического состава 140-250 мкм для испытания на установке по определению активности.

Термопаровую обработку образцов проводили в проточной системе в реакторе из нержавеющей стали марки AISI 316Ti в атмосфере 100 %-ного водяного пара в течение заданного времени при температуре 600 °C.

### ***3.3. Методы исследования мезопористых материалов***

Изотермы адсорбции/десорбции азота получали с помощью прибора Micromeritics Gemini VII 2390t при температуре 77 К. Перед измерениями образцы дегазировали при температуре 310 °С в течение 6 часов. Расчет удельной поверхности проводили методом Брунауэра-Эммета-Теллера с использованием адсорбционных данных в диапазоне относительных давлений  $(P/P_0)=0,04 - 0,20$ . Объем пор и распределение пор по размерам определяли исходя из адсорбционной ветви изотерм с использованием модели Баррета-Джойнера-Халенда. Удельный объем пор определяли исходя из количества адсорбированного азота при относительном давлении  $P/P_0=0,99$ .

ИК-спектры регистрировали с использованием ИК-Фурье спектрометре марки Nicolet IR200 в диапазоне 500-4000  $\text{см}^{-1}$ . Образцы таблетировали в бромиде калия (2 %мас.).

ЯМР-спектры на ядрах  $^{27}\text{Al}$  и  $^{29}\text{Si}$  регистрировали с помощью твердотельного ЯМР-спектрометра марки Varian Unity Inova Plus AS500. Спектры на ядрах  $^{27}\text{Al}$  были получены на датчике T3 HXY 3,2 мм со скоростью вращения ротора 15 кГц. В качестве стандарта использовался раствор хлорида алюминия. Спектры на ядрах  $^{29}\text{Si}$  были получены на датчике T3 HXY 7,5 мм со скоростью вращения ротора 4,5 кГц, стандарт – тетраметилсилан.

Анализ методом просвечивающей электронной микроскопии осуществляли с использованием микроскопа LEO 912 ABOMEGA.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на приборе Bruker D2 PHASER с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения ( $\lambda(\text{CuK}\alpha)=1,5418 \text{ \AA}$ ) и никелевого фильтра в интервале углов  $2\theta$  от 1,5 до 70 с шагом 0,05 при комнатной температуре. Спектры записывали и анализировали с использованием программного обеспечения Bruker diffrac. EVA.

ТПД аммиака проводили при скорости нагрева 8 °С/мин и финальной температуре 800 °С.

Измерение плотности образцов носителей обессеривающих добавок проводили по следующим методикам:

1. На стадии синтеза материал формовали в таблетки, которые прокаливали по методике, описанной в п. 3.2.1. Измеряли массу, толщину и диаметр таблетки.
2. Готовый материал прессовали по методике, описанной в п. 3.2.5., измеряли массу, толщину и диаметр таблетки.

В обоих случаях плотность рассчитывали по следующей формуле:

$$\rho = \frac{4 * m}{\pi * l * d^2}$$

где  $m$  – масса,  $d$  – диаметр,  $l$  – толщина таблетки

Плотность промышленного катализатора измеряли этим же способом, вводили коэффициент пересчета, равный отношению плотности, измеренной данным способом, к насыпной плотности катализатора по паспорту. Коэффициент равен 1,18.

### ***3.4.Методика проведения каталитических экспериментов***

Активность синтезированных добавок оценивали на установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора, соответствующей стандарту ASTM D3907-13 [51] (рисунок 12). Установка состоит из реактора каталитического крекинга, трубчатой печи, узла подачи (насоса и емкости для сырья), приемника для сбора жидких продуктов крекинга, системы терморегуляторов, воздушного насоса, баллона с аргоном, пузырьковых ротаметров, адсорбера газов.

Трубчатая печь состоит из корпуса, выполненного из стальной трубы, с намоткой из нихромовой проволоки. В корпусе печи имеется отверстие для термопары для контроля и регулирования температуры.

Узел подачи сырья состоит из высокоточного шестеренчатого насоса ISMATEC 1143A, который соединен с подогреваемой емкостью для сырья и трехходовым краном, к которому присоединена линия для подачи инертного газа/воздуха. Насос и сырьевая линия имеют электрический обогрев, с температурой 70 °С. Узел обеспечивает подачу сырья с точностью  $\pm 1$  % от заданной величины.

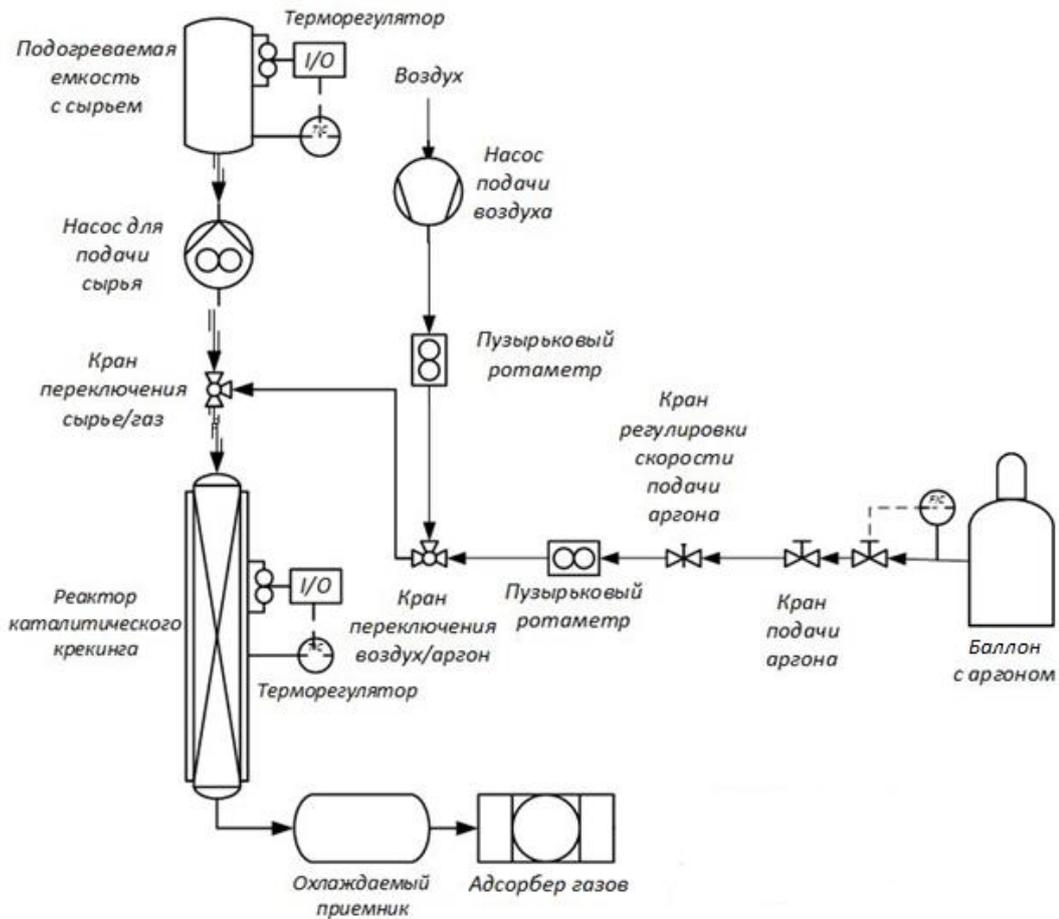


Рисунок 12 – Схема установки каталитического крекинга

Приемник для сбора жидких продуктов крекинга выполнен из стекла "пирекс". Приемник термостатировали при 0 °С.

Скорость подаваемых газов определяли с помощью пузырьковых ротаметров.

Реактор (рисунок 13) состоит из корпуса, выполненного из нержавеющей стали марки AISI 316Ti, в котором поверх кварцевого слоя находится неподвижный слой катализатора, и цилиндрического стального вкладыша с впаянным капилляром, служащим для подачи сырья. Снизу к реактору крепится с помощью накидной гайки и прокладки из термостойкой резины приемник для сбора жидких продуктов.

Система регулирования температуры состоит из высокоточного регулятора температуры «Термодат 10M5» и хромель-капельной термопары, которые позволяют поддерживать температуру в реакторе с точностью до 1 °С.

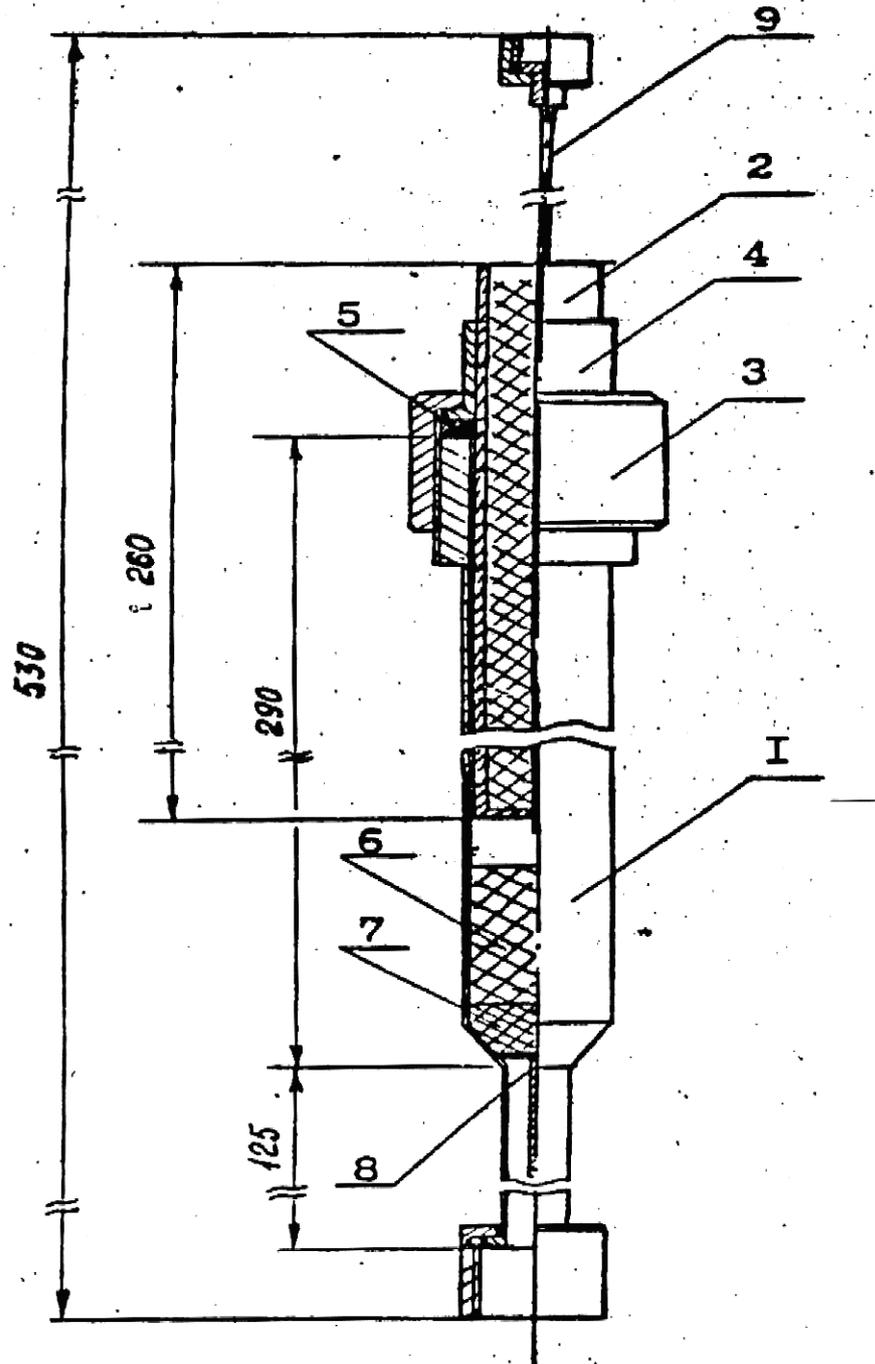


Рисунок 13 – Реактор: 1 – корпус; 2 – внутренняя часть; 3 – накидная гайка; 4 – втулка; 5 – прокладка; 6 – катализатор; 7 – кварцевый песок; 8 – держатель; 9 – капилляр.

Все испытываемые образцы добавок имели гранулометрический состав 140-250 мкм. В качестве сырья использовали гидроочищенный и негидроочищенный ВГ, характеристики которых представлены в таблице 12. В качестве катализатора использовали промышленный микросферический

цеолитсодержащий катализатор крекинга (таблица 11). Для каждого образца добавки проводили 3 каталитических эксперимента, брали среднее значение.

Порядок работы на установке. Крекинг проводили при температуре 500 °С. Массовая скорость подачи сырья составляла 14,2 ч<sup>-1</sup>, загрузка катализатора и добавки в реактор – 4,4 г. Для уменьшения вязкости ВГ его подогревали перед подачей до 70 °С. Перед началом опыта приемник для сбора жидких продуктов крекинга, охлажденный до 0 °С, а также реактор, продували аргоном со скоростью 30 см<sup>3</sup>/мин в течение 10 минут, после чего проверяли герметичность системы и осуществляли подачу сырья. Шестеренчатым насосом в реактор подавалось 1,3 г сырья за 75 секунд.

После пропускания сырья приемник, охлажденный до 0 °С, продували аргоном в течение 15 мин со скоростью 30 см<sup>3</sup>/мин

Перед проведением следующего опыта катализатор регенерировали в токе воздуха (15 см<sup>3</sup>/мин) в течение 2,5 часов при температуре 650 °С, после чего проводили следующий опыт.

Для того чтобы определить выход кокса после проведения каталитического опыта, закоксованный катализатор не регенерировали, а охлаждали до комнатной температуры в токе аргона.

### **3.5. Анализ продуктов крекинга**

#### *3.5.1. Анализ жидких продуктов крекинга ВГ*

Фракционный состав жидких продуктов крекинга ВГ определяли с помощью газо-жидкостного хроматографа Хромос ГХ-1000 с пламенно-ионизационным детектором по методике, являющейся аналогом метода "имитированной дистилляции" [209]. Колонка RESTEK МХТ-2887, 10 м, 0,53 mmID, 2,65 μm. Параметры проведения имитированной дистилляции представлены в таблице 16. Газ-носитель – гелий. Объем пробы 1 μl. Фракционный состав жидких продуктов крекинга ВГ для испытываемых образцов добавок к катализатору определяли с использованием программного обеспечения Хромос СТО Газпром 5.5 2007 версия 0.9.18.0 для Windows.

Таблица 16 – Параметры проведения имитированной дистилляции

	He	H <sub>2</sub>	Воздуха
Расход газов мл/мин	42	25	250
Температурная программа колонок		Испаритель: 370 °С Детектор: 370 °С	
35 °С	1 мин		
нагрев 20 °С/мин			
340 °С	15 мин		

Обсчет хроматограмм проводился в автоматическом режиме. На основании полученных данных по содержанию фракций 40-200 °С, 200-350 °С, 350+ °С в жидких продуктах крекинга и массы катализата, рассчитывали их выход на поданное сырье.

Определение концентрации серы в жидких продуктах проводили на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализаторе Спектроскан S по стандартной методике в соответствии с ГОСТ Р51947 (ASTM D4294).

### 3.5.2. Определение выхода кокса

При определении содержания кокса на катализаторе соблюдали следующую последовательность действий. Закоксованный катализатор помещали в кварцевый реактор на «подушку» из мелкого кварца, отдували в токе аргона при 560 °С в течение 0,5 часов в трубчатой печи, охлаждали, взвешивали, отжигали в токе воздуха при 650 °С в течение 2,5 часов, охлаждали и вновь взвешивали. Зная массу чистого катализатора и массу кокса, рассчитывали количество кокса на всем катализаторе и его выход на поданное сырье.

## 4. Обсуждение результатов

### 4.1. Каталитический крекинг вакуумного газойля с использованием добавок на основе HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

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

#### 4.1.1. Синтез материалов HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и их свойства

Для синтеза носителей состава HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> была выбрана методика, представленная в [208]. В качестве источника алюминия использовали псевдобемит Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*1,5H<sub>2</sub>O, в качестве источника кремния – тетраэтилортосиликат, в роли ПАВ выступал гексадециламин.

Синтезированные в данной работе носители представляют собой материалы, содержащие в своем составе упорядоченный мезопористый оксид кремния типа HMS. Общий состав материалов можно выразить формулой HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(X/Y), где X – массовая доля оксида кремния, а Y – массовая доля оксида алюминия.

Так как свойства получаемых материалов зависят не только от качества и количества прибавляемых реагентов, но и от скорости и порядка их смешения, все образцы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов для установления их структуры и качественного состава.

Текстурные характеристики синтезированных материалов типа HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлены в таблице 17. Как следует из приведенных данных, с увеличением массовой концентрации  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в составе материалов HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> уменьшается их удельная площадь поверхности (366-232 м<sup>2</sup>/г) и объем

пор (0,55-0,37). Средний диаметр пор составляет от 67 до 77 Å, что согласуется с литературными данными [210].

Таблица 17 – Текстульные характеристики материалов HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(X/Y\*) и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Материал	Свойства		
	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /Г	D <sub>пор</sub> , Å	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /Г
HMS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60/40)	366	77	0,55
HMS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50/50)	309	73	0,49
HMS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (40/60)	232	67	0,37
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	60	0,46

\* X/Y – соотношение компонентов HMS и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в носителе

Для всех материалов состава HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характерна изотерма адсорбции/десорбции азота IV типа с петлей гистерезиса и достаточно узкое распределение пор по размерам (рисунок 14).

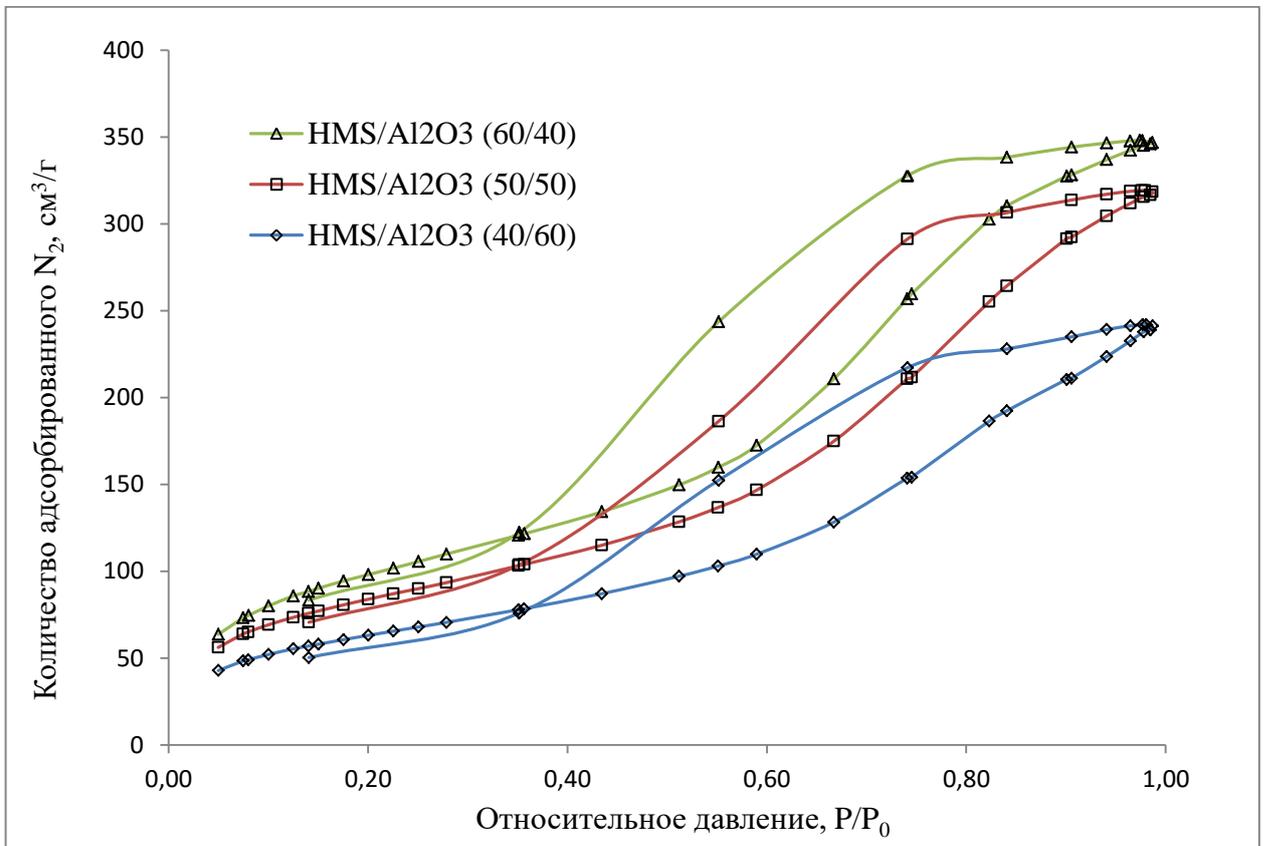


Рисунок 14 – Изотермы адсорбции/десорбции азота для материалов HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(X/Y), где X/Y – соотношение компонентов HMS и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в носителе

Полноту удаления темплата, а также качественный состав образцов определяли методом ИК-Фурье спектроскопии (рисунок 15). Для всех образцов сигналы в области 2921, 2851, 1484  $\text{см}^{-1}$ , характерные для органического темплата, отсутствуют, что подтверждает полное удаление темплата.

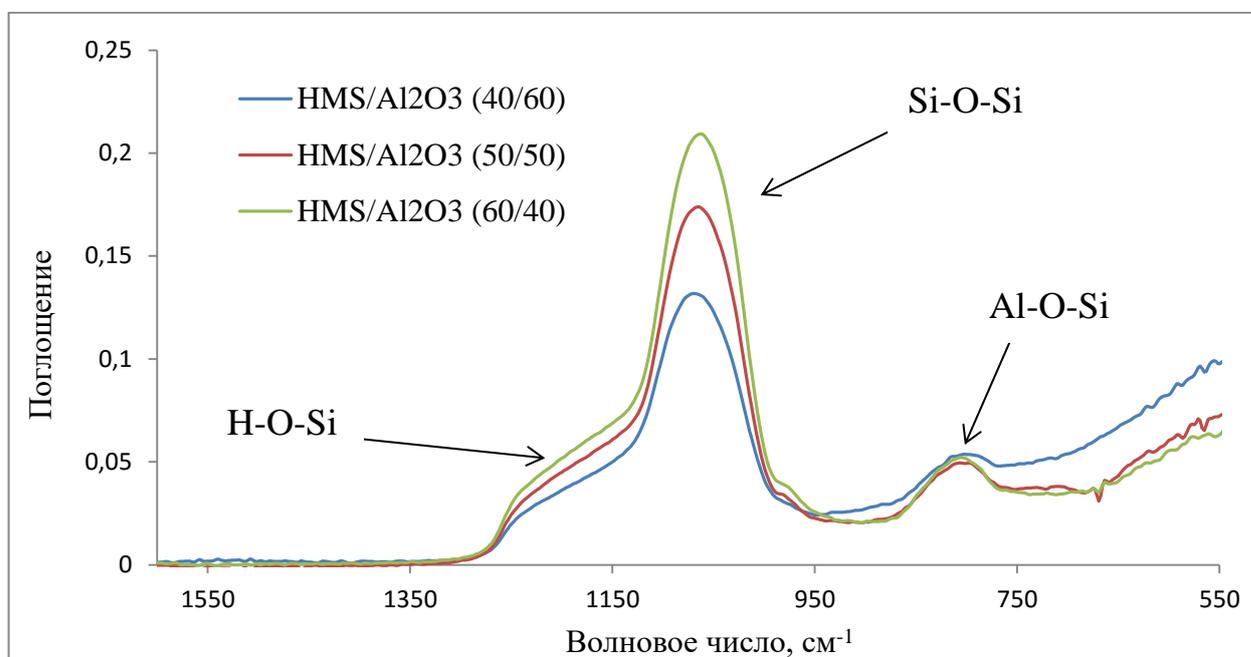


Рисунок 15 – Данные ИК-Фурье спектроскопии для  $\text{HMS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{X}/\text{Y})$ , где  $\text{X}/\text{Y}$  – соотношение компонентов  $\text{HMS}$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в носителе

Все материалы характеризуются наличием сигнала в области 1054  $\text{см}^{-1}$ , соответствующего ассиметричным колебаниям Si-O-Si в каркасе HMS. Кроме того, в ИК-спектрах синтезированных носителей наблюдается плечо в области 1236-1251  $\text{см}^{-1}$ , характеризующее валентные колебания поверхностных гидроксидов в Si-OH. Сигнал в области 785  $\text{см}^{-1}$  соответствует колебаниям Al-O-Si в структуре алюмосиликатов [211]. Следует отметить, что для образца  $\text{HMS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(40/60)$  интенсивность данного сигнала самая низкая, что связано с низким содержанием фазы Al-HMS.

Образование алюмосиликата в составе образцов также подтверждается данными MAS NMR на ядрах  $^{27}\text{Al}$  (рисунок 16).

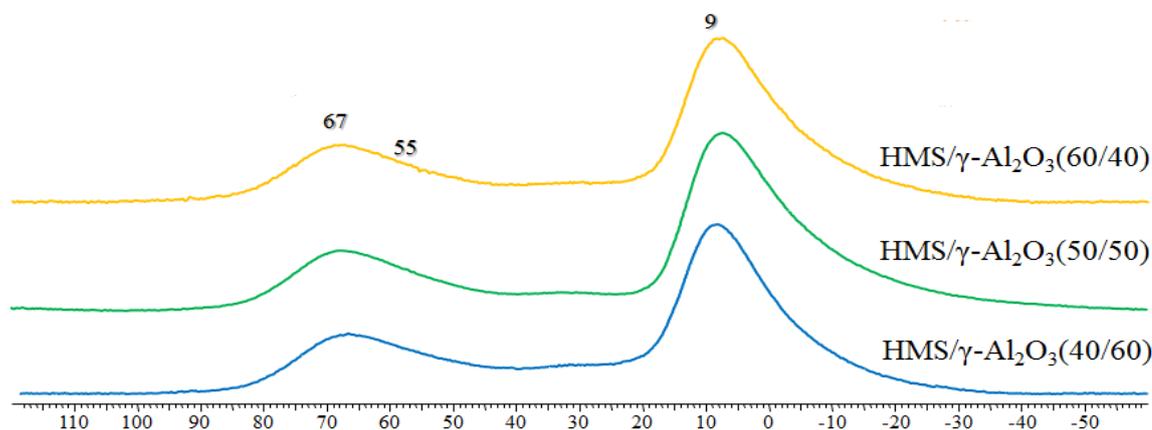


Рисунок 16 – Данные MAS NMR на ядрах  $^{27}\text{Al}$  для материалов  $\text{HMS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(X/Y)$ , где  $X/Y$  – соотношение компонентов  $\text{HMS}$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в носителе

В спектре образцов  $\text{HMS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(40/60, 50/50, 60/40)$  наблюдается сигнал в области 9 м.д., соответствующий алюминию в октаэдрическом окружении, и сигнал 67 м.д., соответствующий тетраэдрическому окружению алюминия в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Кроме того, в спектре присутствует плечо в районе 55 м.д., характерное для мезопористых алюмосиликатов. Следует отметить, что интенсивность сигнала в области 55 м.д. падает при уменьшении количества алюминия в составе образцов.

По данным РФА, в спектрах материалов присутствует рефлекс в области малых углов ( $2\theta=2$  (о)), характерный для материалов типа HMS с гексагональной симметрией, не обладающих дальним порядком. В качестве примера на рисунке 17 приведены данные рентгенофазового анализа для образца  $\text{HMS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(60/40)$ .

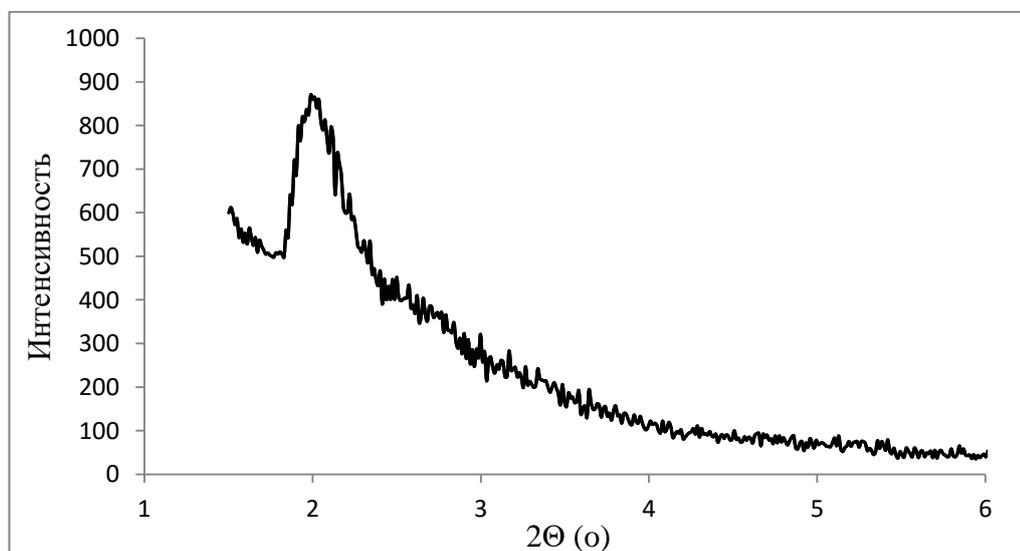


Рисунок 17 – Данные рентгенофазового анализа для образца  $\text{HMS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(60/40)$

Для определения насыпной плотности материалы были спрессованы в таблетки, после чего проводилось измерение их массы, диаметра и толщины. На основании полученных данных были рассчитаны величины насыпных плотностей синтезированных образцов носителей (таблица 18).

*Таблица 18 – Измеренная плотность образцов  $HMS/Al_2O_3(X/Y)$ , где  $X/Y$  – соотношение компонентов  $HMS$  и  $\gamma-Al_2O_3$  в носителе в сравнении с катализатором крекинга*

Образец	l, см	d, см	m, г	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>
$HMS/\gamma-Al_2O_3(40/60)$	0,223	1,82	0,512	0,883	0,748
$HMS/\gamma-Al_2O_3(50/50)$	0,223	1,83	0,476	0,812	0,688
$HMS/\gamma-Al_2O_3(60/40)$	0,272	1,83	0,528	0,738	0,625
Катализатор крекинга	0,689	1,84	1,652	0,901	0,763

По параметру насыпной плотности, измеренному в соответствие с пунктом 3.3 с коэффициентом пересчета 1,18, все образцы состава  $HMS/\gamma-Al_2O_3$  соответствуют промышленным катализаторам крекинга.

Таким образом, полученные материалы состава  $HMS/\gamma-Al_2O_3(X/Y)$ , где  $X/Y$  – 40/60, 50/50, 60/40 имеют средние диаметры пор от 67 до 77 Å, достаточно высокую удельную поверхность (до 366 м<sup>2</sup>/г) и большой удельный объем пор. Подтверждена упорядоченность структуры  $HMS$  в образцах. Установлено, что во всех материалах присутствует фаза алюмосиликата  $Al-HMS$ . Кроме того, все образцы носителей  $HMS/\gamma-Al_2O_3$  по параметру насыпной плотности соответствуют промышленным катализаторам крекинга.

#### *4.1.2. Приготовление добавок к катализатору крекинга на основе $HMS/\gamma-Al_2O_3$ и их свойства*

Добавки к катализаторам крекинга готовили методом пропитки носителей водными растворами солей металлов по влагоемкости согласно пункту 3.2.5.

Полученные добавки представляют собой материалы состава HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различным соотношением компонентов, на поверхность которых нанесен оксид металла. Далее по тексту состав добавок будет обозначен формулой Z%Me/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(X/Y), где Z – массовая доля металла в материале, X – массовая доля HMS в носителе, Y – массовая доля  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в носителе. При нанесении металлов и обработке мезопористых материалов при высокой температуре их структура может претерпевать изменения, поэтому синтезированные добавки были охарактеризованы комплексом физико-химических методов. Текстульные характеристики добавок состава Z%Me/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(X/Y) представлены в таблице 19 и таблице 20.

*Таблица 19 – Текстульные характеристики добавок состава 5%La/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(X/Y) и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Материал	Свойства		
	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	D <sub>пор</sub> , Å	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г
La/HMS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (40/60)	194	64	0,33
La/HMS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50/50)	255	68	0,35
La/HMS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60/40)	295	70	0,54
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	60	0,46

При нанесении оксидов металлов на поверхность носителя удельная площадь поверхности образцов уменьшается. Так, для материала состава 5%La/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) S<sub>уд</sub> составляет 295 м<sup>2</sup>/г, для 5%La/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(50/50) – 255 м<sup>2</sup>/г и для 5%La/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(40/60) – 194 м<sup>2</sup>/г. Это связано с тем, что атомы лантана связываются с поверхностью носителя и частично закрепляются в его порах, тем самым уменьшая их размер и объем, а следовательно, и удельную площадь поверхности. При нанесении металлов на поверхность носителя, сохраняется мезоструктура материалов, однако, уменьшается удельная площадь поверхности, о чем свидетельствуют данные низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (рисунок 18).

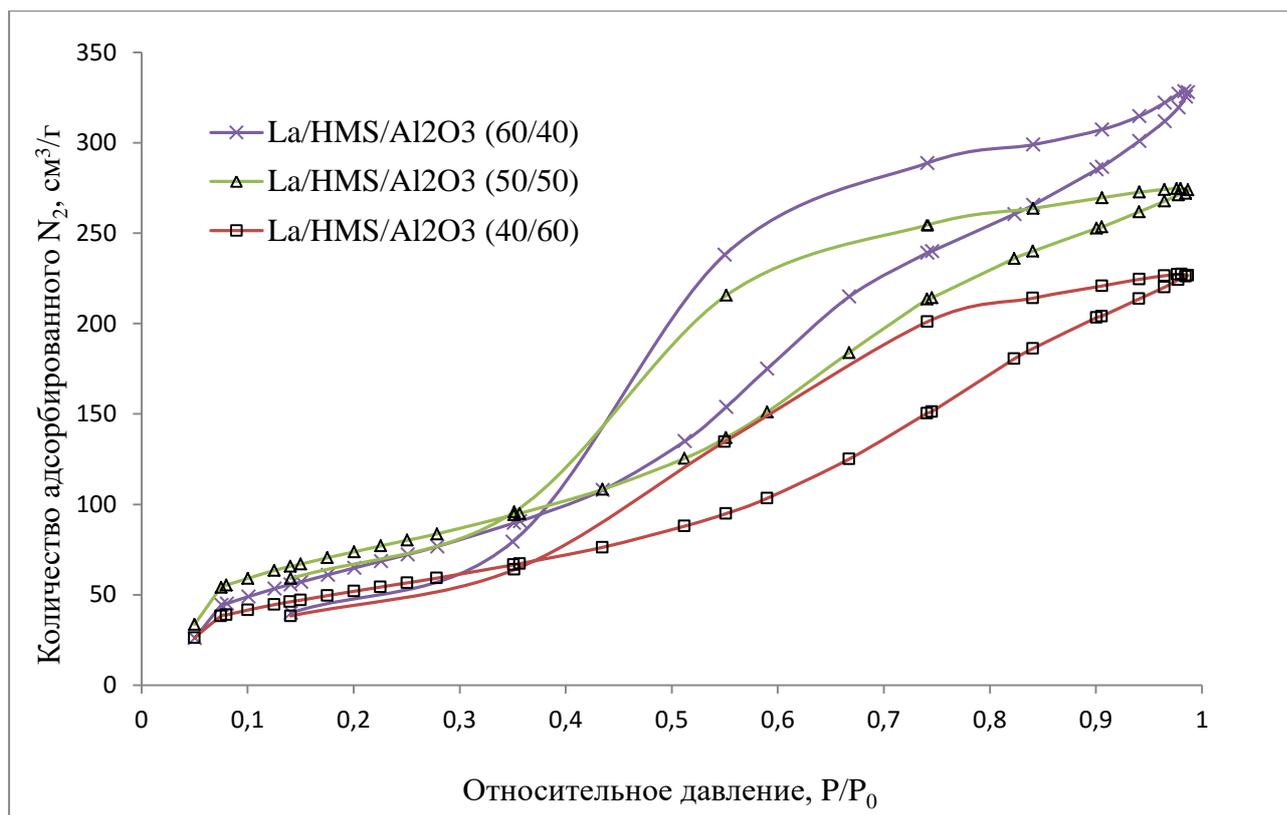


Рисунок 18 – Изотермы адсорбции/десорбции азота для материалов 5%La/HMS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40, 50/50, 40/60)

В таблице 20 представлены текстурные характеристики добавок с нанесенными металлами La, W, Ni, Mo, Zn в количестве 5 %мас. на носитель HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40).

Таблица 20 – Текстурные характеристики добавок 5%Me/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) (Me=La, W, Ni, Mo, Zn) и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Материал	Свойства		
	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /Г	D <sub>пор</sub> , Å	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /Г
La/HMS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60/40)	295	70	0,54
W/HMS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60/40)	305	67	0,47
Ni/HMS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60/40)	280	72	0,51
Mo/HMS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60/40)	278	74	0,50
Zn/HMS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60/40)	294	57	0,42
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	60	0,46

Следует отметить, что корреляции между размером металла и снижением удельной площади поверхности не наблюдается. Наименьшее значение наблюдается для материала 5%Mo/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) – 278 м<sup>2</sup>/г, наибольшее – для 5%W/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) (305 м<sup>2</sup>/г). Наименьшее значение, как по диаметру пор, так и по их объему наблюдается для добавки 5%Zn/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40). По-видимому, это связано с максимальным распределением цинка по поверхности носителя, а также с химическим связыванием и образованием шпинели ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [146, 212, 213].

Качественный состав образцов добавок был определен методом ИК-Фурье спектроскопии (рисунок 19).

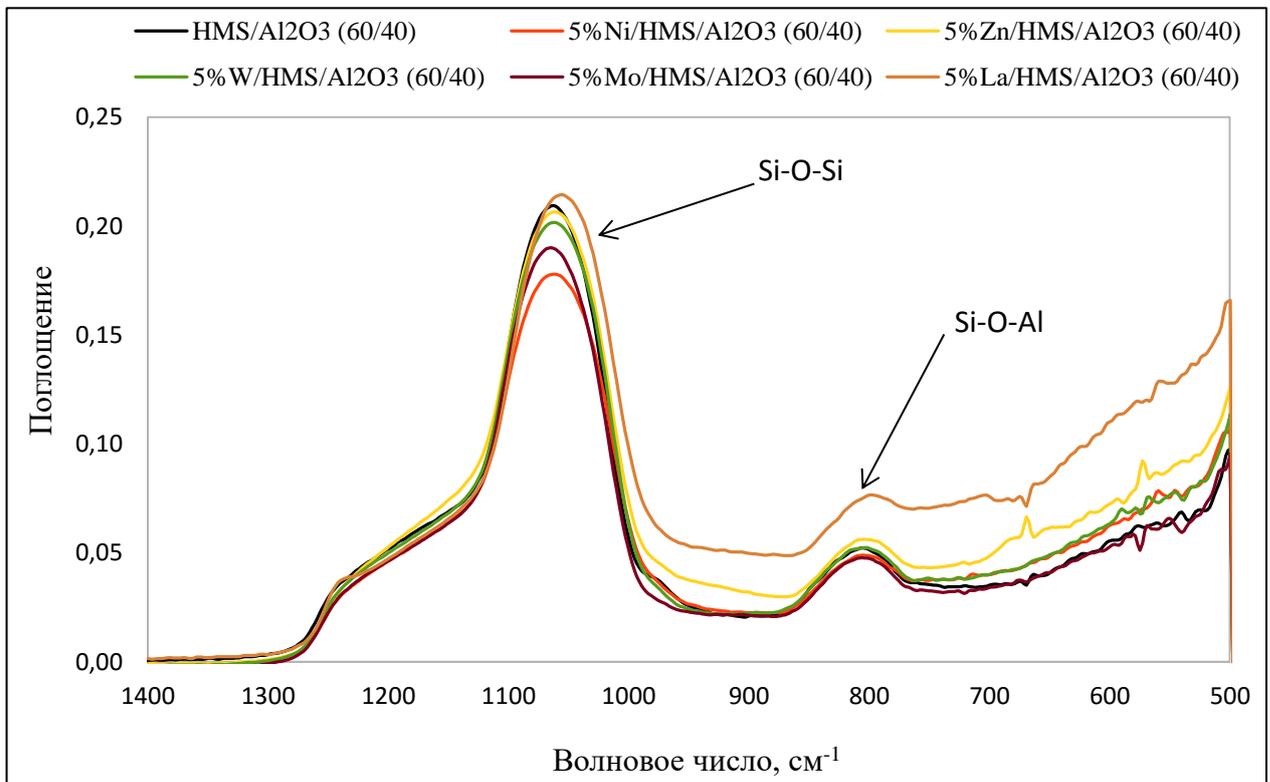


Рисунок 19 – Данные ИК-Фурье спектроскопии для 5%Me/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

По данным ИК-спектроскопии для всех образцов материалов после нанесения металлов сохраняется сигнал в области 785 см<sup>-1</sup>, соответствующий колебаниям Al-O-Si в структуре алюмосиликата. Необходимо подчеркнуть, что интенсивность данного сигнала изменяется незначительно, что свидетельствует о сохранении структуры алюмосиликата.

В спектре образца 5%Zn/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) присутствуют полосы в 669 см<sup>-1</sup> и 570 см<sup>-1</sup>, соответствующие валентным колебаниям Al-O в составе октаэдрических частиц AlO<sub>6</sub>, характерных для шпинелей состава ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [214].

*4.1.3. Каталитический крекинг негидроочищенного вакуумного газойля с использованием добавок состава 5%Me/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Me=La, W, Ni, Mo, Zn)*

Полученные материалы состава 5%Me/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Me=La, W, Ni, Mo, Zn) были испытаны в качестве обессеривающих добавок к промышленному равновесному цеолитсодержащему катализатору (таблица 11) в крекинге ВГ. Характеристики качества сырья представлены в таблице 12. Условия проведения процесса и методики анализа продуктов представлены в п. п. 3.4-3.5.

Результаты экспериментов с использованием материалов состава 5%La/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(X/Y), где X/Y = 40/60, 50/50, 60/40 в качестве добавок в количестве 10 % от массы катализатора представлены в таблице 21.

*Таблица 21 –Активность добавок 5%La/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(X/Y), где X/Y = 40/60, 50/50, 60/40 в количестве 10 % от массы катализатора в обессеривании жидких продуктов крекинга ВГ*

Добавка	Содержание серы в жидких продуктах, ppm	Выход фракции, %мас.				Выход, %мас.	
		40-350 °С	40-200 °С	200-350 °С	350+ °С	кокс	газы
La/HMS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (40/60)	11530	59	37	22	7	7	28
La/HMS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50/50)	9820	63	41	22	7	7	23
La/HMS/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60/40)	8190	70	47	23	8	7	15
Катализатор без добавки	12120	66	45	21	11	5	18

Температура 500 °С, массовая скорость подачи 14,2 ч<sup>-1</sup>, соотношение катализатор/сырье = 3,4

На рисунке 20 представлены зависимости выхода продуктов каталитического крекинга и содержание серы в жидких продуктах от состава используемых добавок.

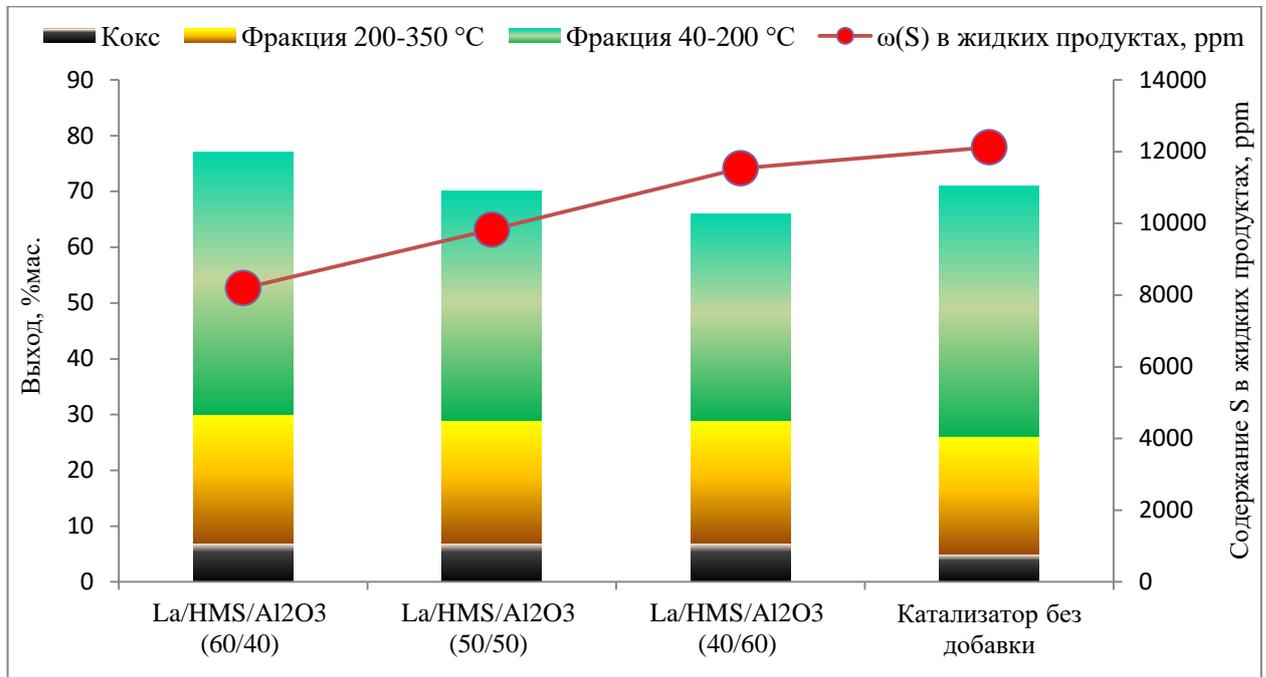


Рисунок 20 – Активность добавок 5%La/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве 10 % от массы катализатора в обессеривании жидких продуктов крекинга ВГ

Согласно данным каталитических экспериментов, при использовании добавки 5%La/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(состав носителя 60/40 %мас.) к катализатору крекинга, выходы фракций 40–200 °С и 200–350 °С составляют 47 и 23 %мас., что находится на уровне аналогичных показателей для катализатора крекинга без добавки (45 и 21 %мас.). При использовании добавок 5%La/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(состав носителя 50/50 и 40/60 %мас.) выход бензиновой фракции и средних дистиллятов снижается.

Необходимо подчеркнуть, что введение добавок 5%La/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве 10 %мас. к промышленному катализатору позволяет получать жидкие продукты крекинга ВГ с пониженным содержанием серы. Так, при использовании всех трех добавок 5%La/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> концентрация серы в жидких продуктах крекинга ниже по сравнению с тем же показателем, полученным для катализатора без добавки. Лучший результат по снижению серы в жидких продуктах с 12120 до

8190 ppm (на 32 %) достигается для добавки 5%La/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(состав носителя 60/40 %мас.). Выход кокса при использовании добавок составляет 7 %мас.

Результаты экспериментов с использованием материалов состава 5%Me/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40), где Me=La, W, Ni, Mo, Zn, в качестве добавок в количестве 10 % от массы катализатора представлены в таблице 22.

*Таблица 22 – Активность добавок 5%Me/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40), где Me=La, W, Ni, Mo, Zn в количестве 10 % от массы катализатора в обессеривании жидких продуктов крекинга ВГ*

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

Температура 500 °С, массовая скорость подачи 14,2 ч<sup>-1</sup>, соотношение катализатор/сырье = 3,4

По данным, приведенным в таблице 22, наибольшую активность в снижении серы в жидких продуктах проявляют добавки 5%La/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) и 5%Zn/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) (8190 и 8756 ppm соответственно). Следует отметить, что при использовании образца 5%Zn/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выход фракции с т. к. 40-350 °С составляет 66 %мас., что сопоставимо с аналогичным показателем при использовании катализатора крекинга без добавки.

Материалы 5%W/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 5%Mo/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> практически не понижают концентрацию серы в жидких продуктах: содержание серы снижается

на 10 и 2 % соответственно по сравнению с показателем для катализатора без добавки. Кроме того, их применение негативно сказывается на выходах целевых продуктов.

Образец 5%Ni/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> существенно снижает выход фракций 40–200 °С и 200–350 °С и увеличивает образование кокса, что приводит к увеличению серы в жидких продуктах. Аналогичная закономерность прослеживается и для добавки 5%Ni/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40).

#### 4.1.4. Изучение гидротермальной стабильности La/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Изучение гидротермальной стабильности добавок 5%La/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) проводили в условиях, описанных в п. 3.2.6. После обработки добавки 100 %-ным водяным паром в течение 2 часов при 600 °С удельная площадь поверхности, диаметр и объем пор материала изменялись незначительно (таблица 23). При этом выход фракции 40-350 °С составил 64 %мас., что ниже на 2 пункта по сравнению с аналогичным показателем, полученным на промышленном катализаторе без добавки.

Таблица 23 – Текстульные характеристики материала 5%La/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) до и после обработки водяным паром при 600 °С в течение 2, 4 и 8 часов

Время обработки, ч	Свойства		
	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	D <sub>пор</sub> , Å	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г
0	295	70	0,54
2	270	68	0,53
4	230	65	0,48
8	145	64	0,25

После увеличения времени обработки до 4 часов, наблюдалось более явное разрушение образца. Так, удельная площадь поверхности уменьшилась до 230 м<sup>2</sup>/г (на 22 % по сравнению с исходным образцом), уменьшился объем пор и их диаметр. Это сказалось на снижении обессеривающей активности добавки в

крекинге ВГ (таблица 24). С увеличением времени обработки уменьшался выход бензиновой фракции, увеличивалось содержание серы в жидких продуктах и выход фракции 350 °С+.

*Таблица 24 – Активность добавки 5%La/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) после ее обработки водяным паром при 600 °С в течение различных временных промежутков в количестве 10 % от массы катализатора в обессеривании жидких продуктов крекинга ВГ*

Добавка	Содержание серы в жидких продуктах, ppm	Выход фракции, %мас.				Выход, %мас.	
		40-350 °С	40-200 °С	200-350 °С	350+ °С	кокс	газы
0	8190	70	47	23	8	7	15
2	9450	64	44	22	12	8	16
4	9600	61	41	20	15	8	16
8	11980	52	36	21	18	10	15
-*	12120	66	45	21	11	5	18

Температура 500 °С, массовая скорость подачи 14,2 ч<sup>-1</sup>, соотношение катализатор/сырье = 3,4  
\* катализатор (100 %мас.) без обработки паром

Наибольшее разрушение материала 5%La/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40), по данным адсорбции/десорбции азота, было зафиксировано при его гидротермальной обработке в течение 8 часов. Его активность в снижении серы и крекинге в целом сильно уменьшилась (рисунок 21). Так, например, выход бензиновой фракции составил 36 %мас. (снижение на 23 % по сравнению с катализатором без добавки), резко увеличился выход фракции 350 °С+. Следует отметить, что содержание серы в жидких продуктах практически не изменилось по сравнению с этим же показателем, полученным на промышленном катализаторе без добавки. Добавки, обработанные водяным паром в течение 2 и 4 часов, снижали содержание серы до 9450 и 9600 ppm в жидких продуктах каталитического

крекинга (снижение серы на 22 и 21 % соответственно по сравнению с катализатором без добавок).

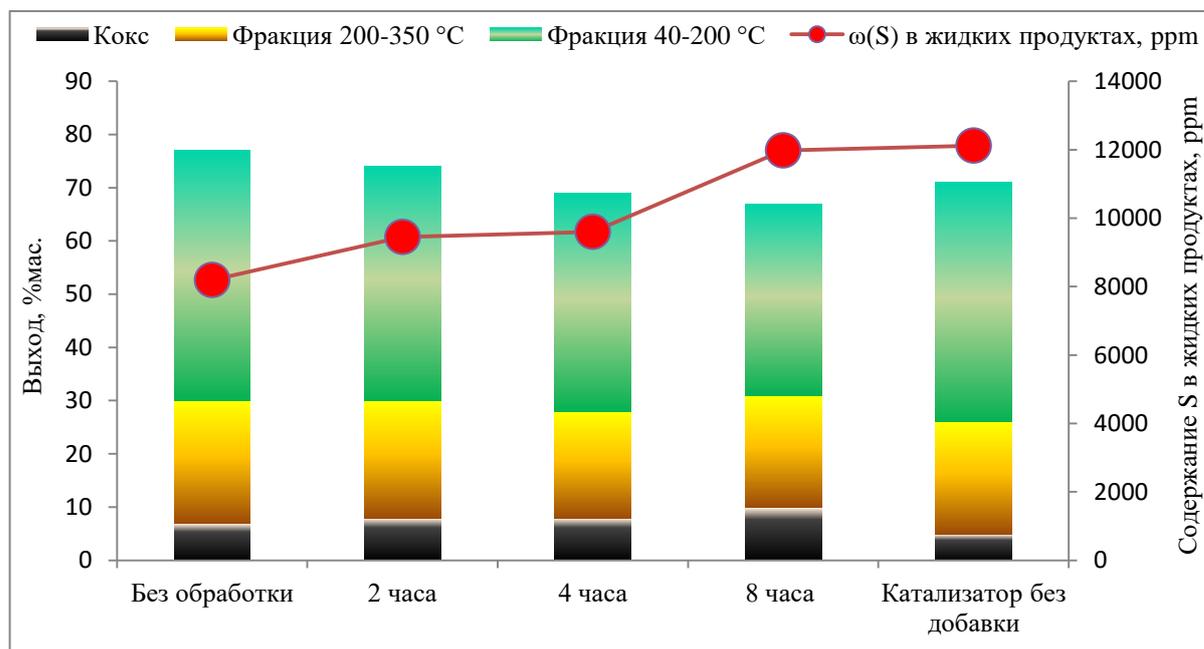


Рисунок 21 - Активность добавки 5%La/HMS/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) после ее обработки водяным паром при 600 °C в течение различных временных промежутков в количестве 10 % от массы катализатора в обессеривании жидких продуктов крекинга ВГ

Таким образом, с увеличением времени обработки водяным паром образцов добавок происходит разрушение их структуры, о чем свидетельствуют данные адсорбции/десорбции азота и, как следствие, падает обессеривающая и крекирующая активность. Полученные каталитические данные для добавок, подвергнутых гидротермальной обработке в течение 2 и 4 часов, свидетельствуют о принципиальной возможности использования мезопористого оксида кремния типа HMS в качестве компонента обессеривающих добавок к катализаторам крекинга нефтяного сырья по параметру термопаровой устойчивости.

#### 4.1.5. Каталитический крекинг гидроочищенного вакуумного газойля с использованием добавок состава 5%Me/HMS/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Me=La, W, Ni, Mo, Zn)

В большинстве случаев на современных нефтеперерабатывающих заводах перед каталитическим крекингом сырье поступает на установки гидроочистки или легкого гидрокрекинга, где происходит его очистка от соединений серы и

азота [3, 33]. Поэтому особый интерес представляло изучение активности добавок состава 5%La/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40, 50/50, 40/60) в обессеривании продуктов крекинга гидроочищенного ВГ. Эксперименты проводили в условиях, идентичных для каталитических экспериментов с негидроочищенным сырьем. Выходы продуктов крекинга гидроочищенного ВГ с использованием вышеуказанных добавок с катализатором крекинга, а также содержание серы в жидких продуктах, представлены в таблице 25.

Таблица 25 – Активность добавок 5%La/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40, 50/50, 40/60) в количестве 10 % от массы катализатора в обессеривании жидких продуктов крекинга гидроочищенного ВГ

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

Температура 500 °С, массовая скорость подачи 14,2 ч<sup>-1</sup>, соотношение катализатор/сырье=3,4

Все добавки La/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(X/Y) активны в обессеривании жидких продуктов крекинга вакуумного газойля. Наибольшее снижение серы наблюдается при использовании добавки 5%La/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) (на 27 % с 1860 до 1360 ppm по сравнению с использованием катализатора без добавок). Использование всех обессеривающих добавок приводит к снижению выходов БФ и ДФ, повышенному образованию кокса. Снижение количества мезопористого оксида кремния типа HMS в составе обессеривающих добавок приводит к уменьшению выходов целевых продуктов и степени обессеривания жидких

продуктов, что наблюдается и при крекинге негидроочищенного ВГ с использованием этих же добавок. На наш взгляд, это связано с уменьшением фазы алюмосиликата в образцах, снижением удельной площади поверхности и кислотности материалов.

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

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

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

##### *4.2.1. Синтез материалов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и их свойства*

Носитель  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  был синтезирован из псевдобемита, используемого также при приготовлении материалов HMS/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (X/Y). Его характеристики представлены в таблице 10. Схема синтеза описана в п. 3.2.2.

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

Добавки на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  были приготовлены по методике, аналогичной для Me/HMS/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , описанной в п. 3.2.5. Все образцы охарактеризованы методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Текстуальные характеристики оксида алюминия и добавок на его основе представлены в таблице 26.

Таблица 26 – Текстульные характеристики  $Me/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , где  $Me = La, W, Ni, Mo, Zn$

Материал	Свойства материала		
	$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$D_{пор}, \text{ \AA}$	$V_{пор}, \text{ см}^3/\text{Г}$
$La/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	169	55	0,43
$W/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	185	60	0,42
$Ni/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	170	57	0,41
$Mo/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	136	56	0,40
$Zn/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	175	59	0,44
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	200	60	0,46

При нанесении металлов на поверхность оксида алюминия, значения его удельной площади поверхности и объема пор снижались. Диаметр при этом изменялся незначительно, что, по-видимому, связано с распределением частиц металла в порах и на поверхности носителя.

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

Каталитический крекинг с использованием добавок на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  проводили в тех же условиях, что и эксперименты с обессеривающими добавками  $Me/HMS/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Методики проведения каталитических экспериментов, а также анализа получаемых продуктов подробно представлены в п. п. 3.4 и 3.5 экспериментальной части настоящей работы.

Лучшие результаты по снижению серы в жидких продуктах крекинга ВГ показали добавки, содержащие в своем составе вольфрам и никель на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (таблица 27). В случае использования указанных добавок, выход фракции 40-350 °С снижался (62 и 57 %мас. соответственно) по сравнению с тем же параметром, полученным на промышленном катализаторе без добавок (66 %мас.). Концентрация серы в жидких продуктах снижалась с 12120 (катализатор без добавки) до 10205 и 10533 ppm для  $W/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $Ni/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  соответственно.

Таблица 27 – Активность обессеривающих добавок 5%Me/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Me=La, W, Ni, Mo, Zn) в количестве 10 % от массы катализатора в обессеривании жидких продуктов крекинга ВГ

Добавка	Содержание серы в жидких продуктах, ppm	Выход фракции, %мас.				Выход, %мас.
		40-350 °С	40-200 °С	200-350 °С	350+ °С	кокс
La/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10540	61	40	21	12	8
W/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10205	62	41	21	13	6
Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10533	57	39	18	14	11
Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11508	61	40	21	13	9
Zn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11210	62	42	20	10	7
—*	12120	66	45	21	11	5

Температура 500 °С, массовая скорость подачи 14,2 ч<sup>-1</sup>, соотношение катализатор/сырье=3,4  
\* промышленный катализатор

При введении добавок на основе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдалось увеличение образования кокса, снижения выходов БФ и ДФ.

#### 4.2.4. Каталитический крекинг гидроочищенного вакуумного газойля с использованием добавок состава 5%Me/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Me=La, W, Ni, Mo, Zn)

Как и в случае с материалами состава Me/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, все образцы Me/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были исследованы в качестве добавок к катализатору в крекинге гидроочищенного ВГ. Результаты этих экспериментов представлены в таблице 28. Лучшие результаты в обессеривании жидких продуктов крекинга гидроочищенного ВГ были получены при использовании добавок на основе La, Zn, Ni на  $\gamma$ -оксиде алюминия. Так, при использовании Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдалось максимальное снижение серы в жидких продуктах по сравнению с промышленным катализатором без добавки (на 12 % до 1650 ppm). При использовании Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и La/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – до 1700 и 1720 ppm (на 9 и 8,5 % соответственно). Следует отметить, что при использовании всех добавок, выход фракции 40-350 °С снижался по сравнению с катализатором без добавки.

Таблица 28 – Активность обессеривающих добавок 5%Me/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Me=La, W, Ni, Mo, Zn) в количестве 10 % от массы катализатора в обессеривании жидких продуктов крекинга гидроочищенного ВГ

Добавка	Содержание серы в жидких продуктах, ppm	Выход фракции, %мас.				Выход, %мас.
		40-350 °С	40-200 °С	200-350 °С	350+ °С	кокс
La/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1720	57	42	17	8	8
W/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1790	57	41	18	11	8
Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1700	49	38	13	15	10
Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1940	51	36	17	11	8
Zn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1650	56	44	14	9	7
—*	1860	66	45	21	11	5

Температура 500 °С, массовая скорость подачи 14,2 ч<sup>-1</sup>, соотношение катализатор/сырье=3,4  
\* промышленный катализатор

При введении добавок W/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и La/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выход светлых в каждом случае составил 57 %мас., что на 11 % меньше выхода фракции 40-350 °С в продуктах, полученных при использовании промышленного катализатора без добавок (66 %мас.). Наибольшее коксообразование (10 %мас.) наблюдалось на добавке Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таким образом, исследование обессеривающей активности добавок на основе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к катализатору в крекинге нефтяного сырья показало, что лучшие результаты по снижению серы в жидких продуктах крекинга нефтяного сырья достигаются при использовании добавки W/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Однако это снижение не превышает 16 % по сравнению с тем же показателем, полученным на катализаторе без добавки. Сравнительный анализ результатов по снижению серы на добавке Me/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показал, что материалы, в состав которых входит мезопористый оксид кремния, более активны в обессеривании жидких продуктов крекинга нефтяного сырья по сравнению с добавками на основе оксида

алюминия. Поэтому в дальнейшей работе сделан акцент на исследование добавок к катализаторам крекинга именно на основе мезопористого оксида кремния.

#### ***4.3. Каталитический крекинг вакуумного газойля с использованием добавок на основе MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>***

В ходе работы было выдвинуто предположение о том, что использование упорядоченного мезопористого оксида кремния в качестве компонента обессеривающих добавок может привести к более значительному снижению серы в жидких продуктах крекинга ВГ по сравнению с материалами, не обладающими регулярной структурой. В связи с этим, было принято решение исследовать активность добавок на основе мезопористого оксида кремния типа MCM-41 с гексагональными порами в виде сот и структурой, обладающей дальним порядком. Кроме того, выбор носителя MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> был обусловлен тем, что материал La/MCM-41 хорошо себя зарекомендовал в адсорбции сернистых соединений из топлив и модельных смесей, содержащих тиофен в проточных системах с закрепленным сорбентом [91].

##### *4.3.1. Синтез материалов MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и их свойства*

На первом этапе приготовления добавок к катализаторам крекинга на основе MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> стояла задача синтеза данных материалов. В основу синтеза термически устойчивого материала MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> был положен подход, описанный в [200]. По утверждению авторов полученный материал сохраняет свою структуру даже при 900 °С. В качестве источника алюминия использовали бемит, источника кремния – TEOS.

В результате гидролиза TEOS вокруг мицелл образуется осадок, состоящий из смеси структурированного гидроксида кремния и оксида алюминия. Далее этот осадок промывают до отсутствия бромид-ионов в фильтрате и остатков ПАВ, сушат и прокаливают в токе воздуха с целью удаления органического темплата и разложения гидроксида Si до его оксида. После прокаливания в токе воздуха при температуре 650 °С получают материалы, содержащие в своем составе упорядоченных мезопористый оксид кремния типа MCM-41. Общий состав

материалов можно выразить следующей формулой  $MCM-41/\gamma-Al_2O_3(X/Y)$ , где  $X$  – массовая доля оксида кремния, а  $Y$  – массовая доля оксида алюминия. Полученные образцы, как и в случае мезопористого оксида кремния типа HMS, были охарактеризованы комплексом физико-химических методов с целью установления их структуры и качественного состава.

Текстурные характеристики синтезированных материалов типа  $MCM-41/\gamma-Al_2O_3$  представлены в таблице 29.

*Таблица 29 – Текстурные характеристики материалов  $MCM-41/\gamma-Al_2O_3(X/Y)$*

Материал	Свойства		
	$S_{уд}, м^2/г$	$D_{пор}, \text{Å}$	$V_{пор}, см^3/г$
$MCM-41/\gamma-Al_2O_3(70/30)$	718	42	0,61
$MCM-41/\gamma-Al_2O_3(60/40)$	647	41	0,59
$MCM-41/\gamma-Al_2O_3(50/50)$	415	42	0,60
$MCM-41/\gamma-Al_2O_3(40/60)$	352	38	0,41
$MCM-41/\gamma-Al_2O_3(30/70)$	218	36	0,39
$\gamma-Al_2O_3$	200	60	0,46

С увеличением массовой концентрации  $\gamma-Al_2O_3$  в составе образца уменьшается его удельная площадь поверхности (718-218  $м^2/г$ ) и объем пор (0,61-0,39). Средний диаметр пор при этом от 36 до 42  $\text{Å}$ .

Для синтезированных в данной работе материалов типа  $MCM-41/\gamma-Al_2O_3$  на изотермах адсорбции/десорбции азота характерно наличие петли гистерезиса IV типа и узкое распределение пор по размерам с положением максимума в интервале 35-40  $\text{Å}$ . В качестве примера на рисунке 22 представлены изотерма и распределение пор по размерам для образца  $MCM-41/\gamma-Al_2O_3(60/40)$ .

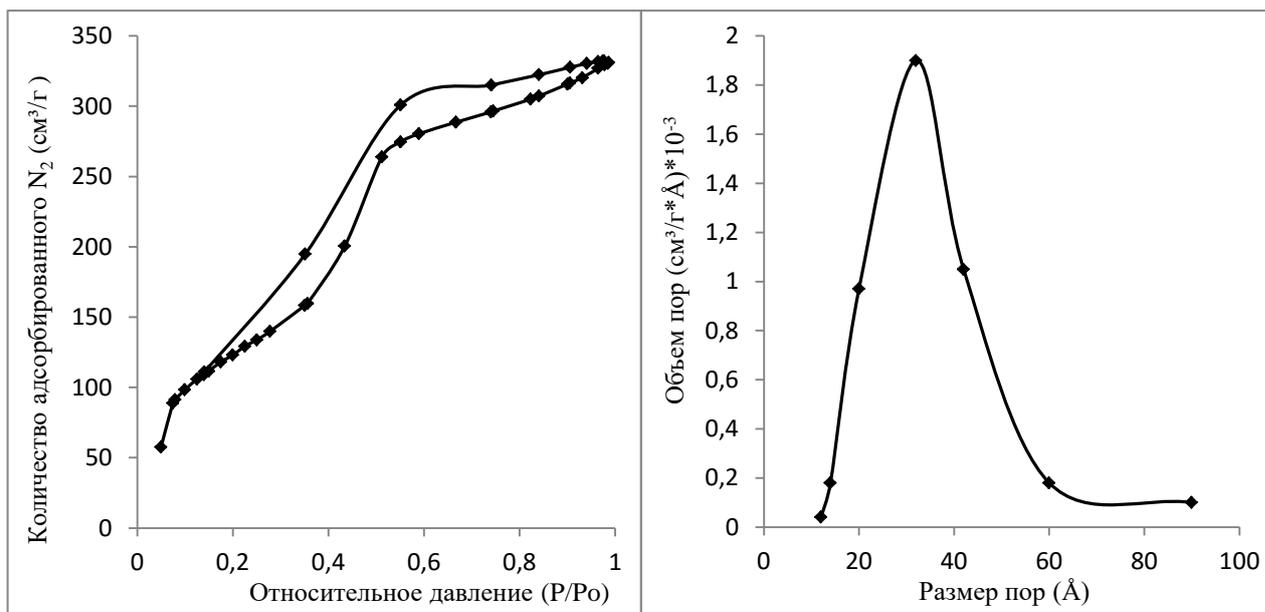


Рисунок 22 – Изотерма адсорбции/десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) образца МСМ-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40)

Упорядоченность пористой структуры оксида кремния типа МСМ-41 в материалах подтверждается данными рентгенофазового анализа (рисунок 23).

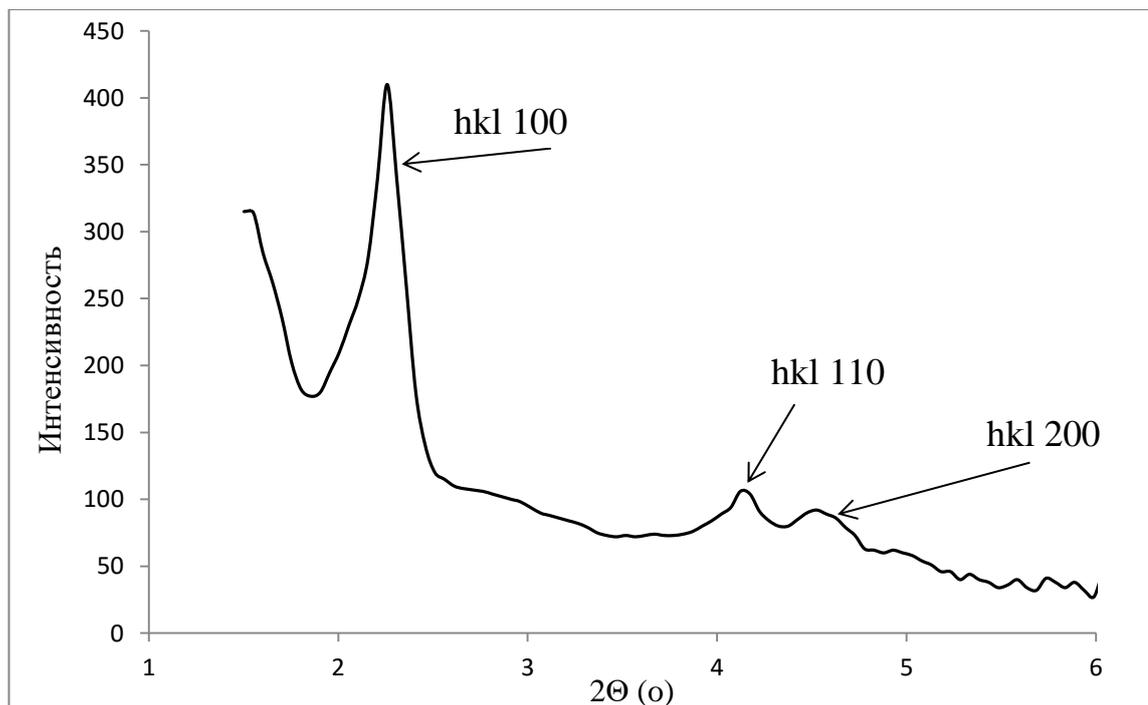


Рисунок 23 – Данные РФА для материала МСМ-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40)

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

Гексагональный порядок расположения пор и их вытянутая форма наглядно подтверждаются данными просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 24 в качестве примера представлены микрофотографии материала МСМ-41/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (60/40).

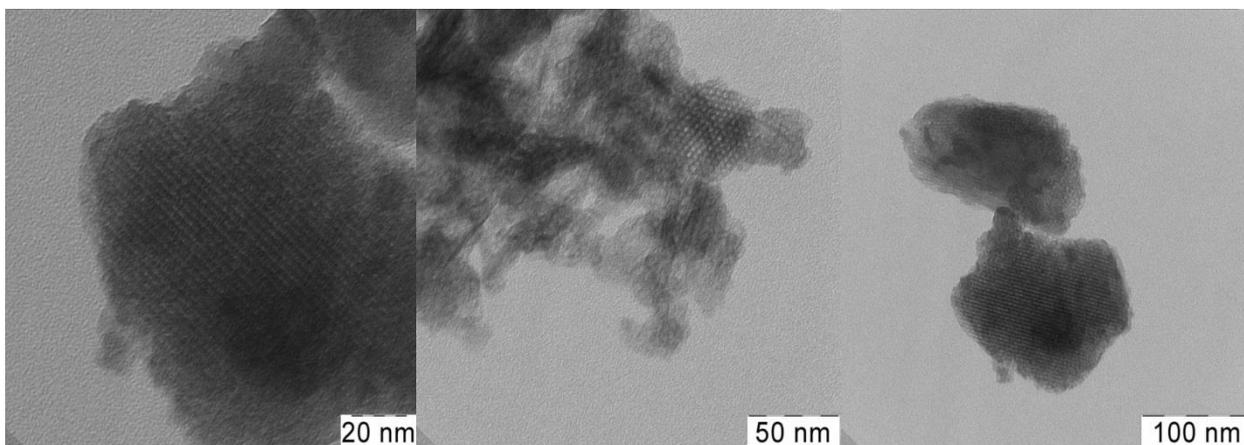


Рисунок 24 – Микрофотографии структуры пор МСМ-41 в материале МСМ-41/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (60/40)

Анализ образца МСМ-41/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (60/40) методом просвечивающей электронной микроскопии показал, что в материале присутствует фаза упорядоченного мезопористого оксида кремния типа МСМ-41, размер пор составляет порядка 40 Å, что согласуется с данными низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Толщина каналов – 30 Å.

Полноту удаления темплата и качественный состав образцов определяли методом ИК-Фурье спектроскопии (рисунок 25). Для всех образцов отсутствуют сигналы в области 2921, 2851, 1484  $\text{cm}^{-1}$ , характерных для органического темплата, что свидетельствует о полном его удалении. В спектрах всех образцов присутствует сигнал в области 1053  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующий ассиметричным колебаниям Si-O-Si в каркасе МСМ-41. Согласно данным ИК-Фурье спектроскопии, в структуре синтезированных материалов, за исключением носителя МСМ-41/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (30/70), присутствуют связи Si-OH (сигнал в области 1236  $\text{cm}^{-1}$ ) и Al-O-Si (сигнал в области 785  $\text{cm}^{-1}$ ), что свидетельствует об образовании фазы алюмосиликата [211].

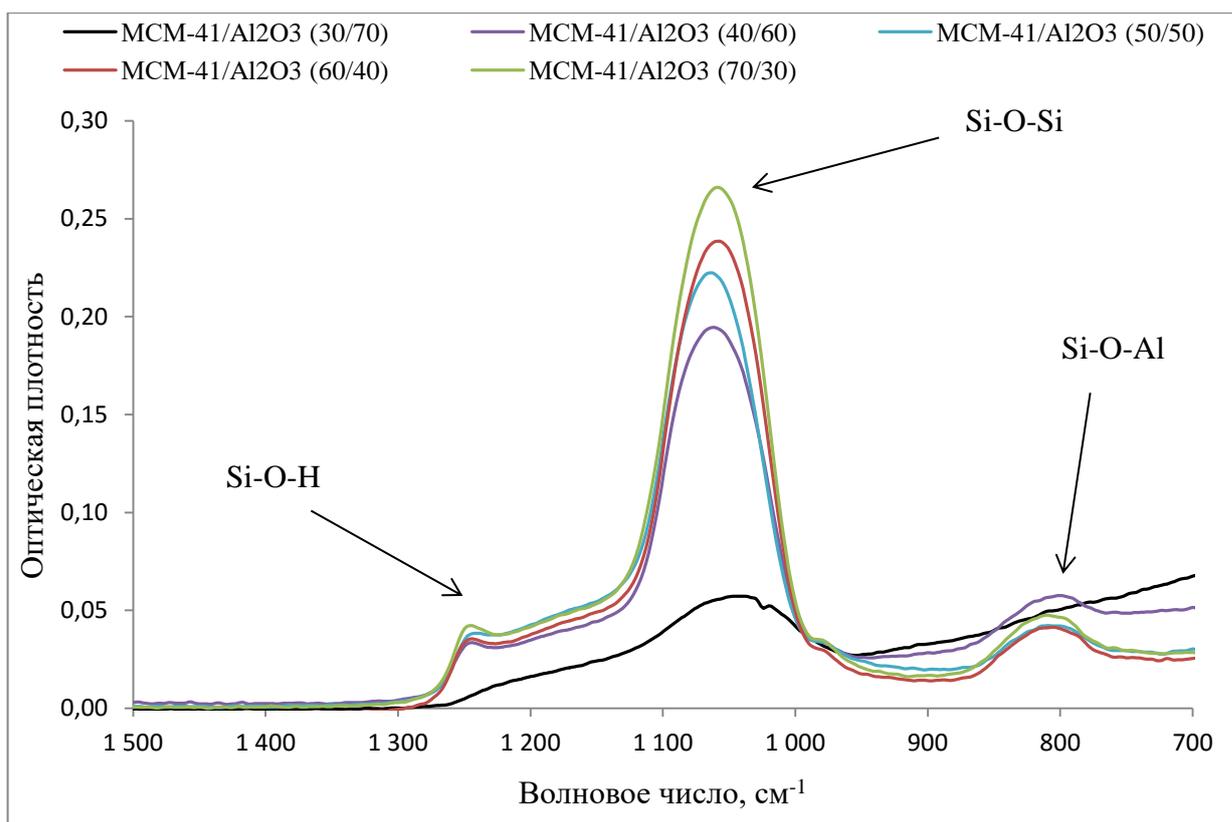


Рисунок 25 – Данные ИК-Фурье спектроскопии для материалов  $MCM-41/\gamma-Al_2O_3(30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30)$

Факт образования фазы алюмосиликата также подтверждается данными твердотельной ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{27}Al$  (рисунок 26).

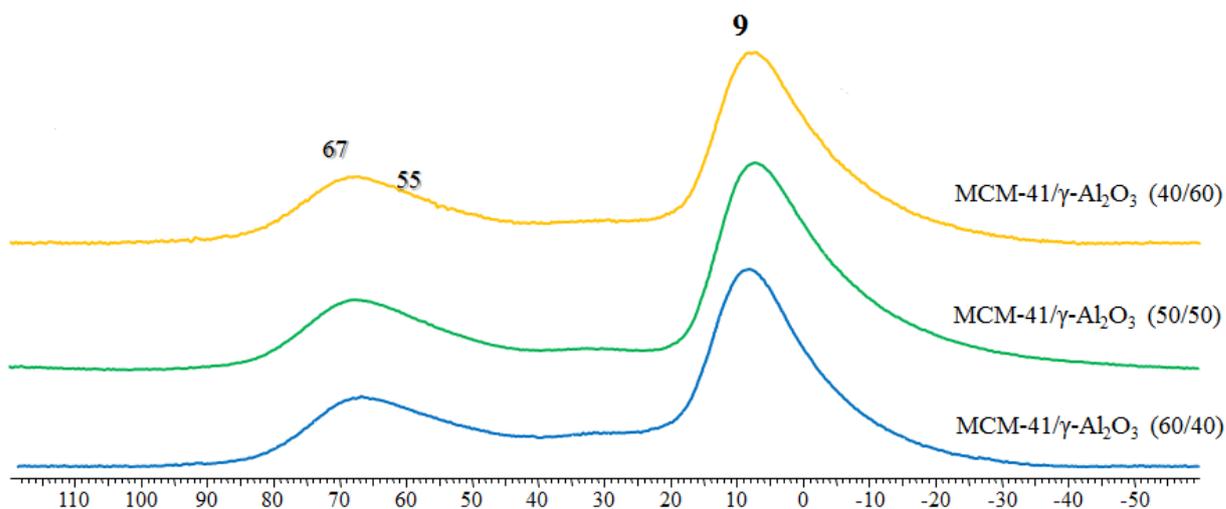


Рисунок 26 – Спектры ЯМР на ядрах  $^{27}Al$  для материалов  $MCM-41/\gamma-Al_2O_3(40/60, 50/50, 60/40)$

В спектре образцов  $MCM-41/\gamma-Al_2O_3(40/60, 50/50, 60/40)$  наблюдается сигнал в области 9 м.д., соответствующий алюминию в октаэдрическом

окружении, и сигнал 67 м.д., соответствующий тетраэдрическому окружению алюминия в структуре  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Кроме того, в спектре присутствует плечо в районе 55 м.д., характерное для мезопористых алюмосиликатов.

Для определения насыпной плотности материалы были спрессованы в таблетки, после чего проводилось измерение их массы, диаметра и толщины. На основании полученных данных были рассчитаны величины насыпных плотностей синтезированных образцов носителей (таблица 30).

Таблица 30 – Характеристики образцов МСМ-41/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (X/Y)

Образец	Толщина, см	Диаметр, см	Масса, г	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>
МСМ-41/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (70/30)	0,326	1,84	0,483	0,557	0,472
МСМ-41/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (60/40)	0,282	1,84	0,485	0,647	0,548
МСМ-41/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (50/50)	0,249	1,84	0,483	0,729	0,618
МСМ-41/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (40/60)	0,215	1,84	0,465	0,813	0,689
МСМ-41/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (30/70)	0,223	1,84	0,489	0,825	0,699
Катализатор крекинга	0,689	1,84	1,652	0,901	0,763

Необходимо отметить, что насыпная плотность всех материалов, кроме МСМ-41/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (70/30), близка к тому же параметру для промышленного катализатора крекинга.

Таким образом, полученные материалы состава МСМ-41/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (X/Y) имеют средний диаметр пор от 36 до 42 Å, высокую удельную поверхность (до 718 м<sup>2</sup>/г) и большой объем пор (до 0,61 Å). Подтверждена гексагональная упорядоченность структуры МСМ-41 в образцах. Установлено, что в структуре всех материалов, кроме МСМ-41/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (30/70), присутствует фаза алюмосиликата Al-МСМ-41.

#### 4.3.2. Приготовление добавок к катализатору крекинга на основе МСМ-41/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ и их свойства

Добавки к катализаторам крекинга готовили методом пропитки носителей водными растворами солей металлов по влагоемкости, которую предварительно измеряли для каждого материала, согласно пункту 3.2.5.

Каждый образец носителя пропитывали раствором рассчитанного количества водорастворимой соли металла в дистиллированной воде. Полученные материалы сушили на воздухе и в сушильном шкафу, затем прокаливали при температуре 650 °С для разложения соли металла. Синтезированные добавки представляют собой материалы состава МСМ-41/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  с различным соотношением компонентов, на поверхность которых нанесен оксид металла. Далее по тексту состав добавок будет обозначен формулой  $Z\%Me/MSM-41/\gamma-Al_2O_3(X/Y)$ , где  $Z$  – массовая доля металла в материале,  $X$  – массовая доля МСМ-41 в носителе,  $Y$  – массовая доля  $\gamma$ - $Al_2O_3$  в носителе.

Синтезированные добавки были охарактеризованы комплексом физико-химических методов. Текстульные характеристики добавок состава  $Z\%Me/MSM-41/\gamma-Al_2O_3(X/Y)$  представлены в таблицах 31 и 32.

Таблица 31 – Текстульные характеристики добавок состава  $Z\%La/MSM-41/\gamma-Al_2O_3(X/Y)$

Материал	Содержание лантана, %мас.	Свойства		
		$S_{уд}, \frac{m^2}{g}$	$D_{пор}, \text{Å}$	$V_{пор}, \frac{cm^3}{g}$
$Z\%La/MSM-41/\gamma-Al_2O_3(70/30)$	0	718	42	0,61
	1	433	39	0,47
	5	395	38	0,44
	10	377	37	0,43
$Z\%La/MSM-41/\gamma-Al_2O_3(60/40)$	0	647	41	0,59
	1	608	41	0,49
	5	515	40	0,37
	10	430	38	0,35

Таблица 31 (продолжение) – Текстульные характеристики добавок состава  $Z\%La/MCM-41/\gamma-Al_2O_3(X/Y)$

Материал	Содержание лантана, %мас.	Свойства		
		$S_{уд}^*$ , м <sup>2</sup> /г	$D_{пор}$ , Å	$V_{пор}^*$ , см <sup>3</sup> /г
$Z\%La/MCM-41/\gamma-Al_2O_3(50/50)$	0	415	42	0,6
	1	391	39	0,38
	5	291	37	0,35
	10	204	37	0,33
$Z\%La/MCM-41/\gamma-Al_2O_3(40/60)$	0	352	38	0,41
	1	326	37	0,36
	5	234	37	0,34
	10	194	36	0,33
$Z\%La/MCM-41/\gamma-Al_2O_3(30/70)$	0	218	36	0,39
	1	192	36	0,33
	5	133	36	0,30
	10	111	35	0,29

При нанесении La на поверхность всех образцов носителей их удельная площадь поверхности уменьшается пропорционально введенному количеству металла. Так, при нанесении 1 %мас. La, площадь поверхности менялась незначительно для всех образцов. Исключение составил материал состава 1%LaMCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(70/30). Для него значение удельной площади поверхности снизилось практически в 2 раза: с 718 до 433 м<sup>2</sup>/г. Для образцов 5%LaMCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(X/Y) также наблюдалось снижение удельной площади поверхности (в среднем в 1,5 раза по сравнению с немодифицированным лантаном носителем), размера и объема пор. При увеличении концентрации металла в материале до 10 %мас., удельная площадь поверхности образцов уменьшалась приблизительно вдвое. При нанесении металла незначительно уменьшались объем и диаметр пор образцов, что связано с закреплением лантана на поверхности и в порах носителя [91, 215].

В таблице 32 представлены текстурные характеристики добавок с нанесенными металлами La, W, Ni, Mo, Zn в количестве 5 %мас.

Таблица 32 – Текстурные характеристики добавок 5%Me/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) (Me=La, W, Ni, Mo, Zn)

Материал	Свойства		
	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /Г	D <sub>пор</sub> , Å	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /Г
La/MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	515	40	0,37
W/MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	436	37	0,35
Ni/MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	395	38	0,39
Mo/MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	448	37	0,37
Zn/MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	482	39	0,39
MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	647	41	0,59

Для всех образцов отмечается уменьшение удельной площади поверхности, диаметра и размера пор. Прямой зависимости между изменением указанных параметров и размером металла не прослеживается. По-видимому, наблюдаемые изменения текстурных характеристик связаны с различиями в закреплении металлов на поверхности и в порах носителя, а также зарядом ионов. В качестве примера на рисунке 27 представлены изотерма и распределение пор по размерам для образцов добавок 5%Me/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) (Me=La, W, Mo).

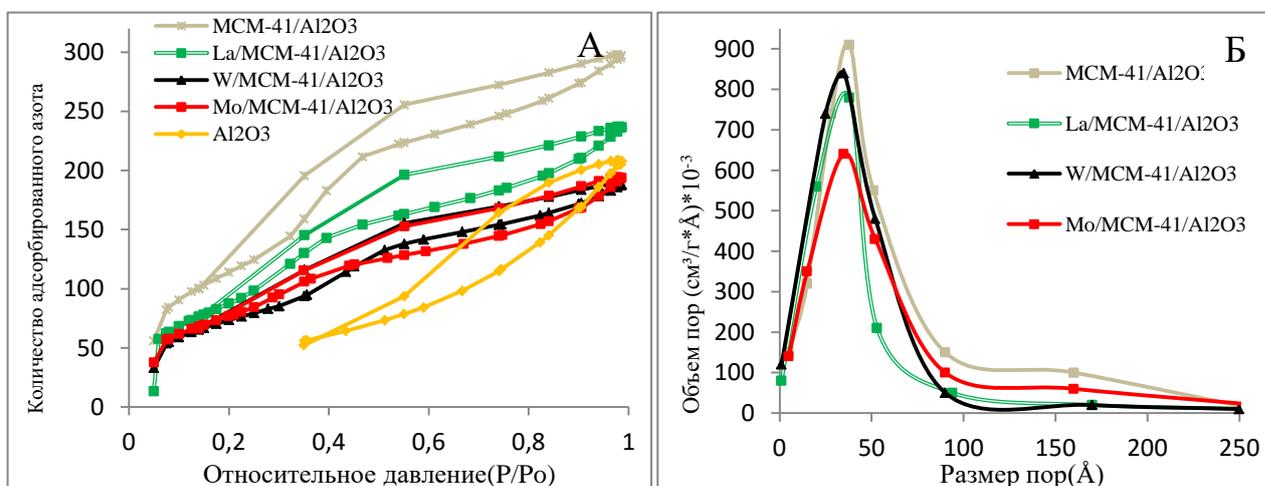


Рисунок 27 – Изотерма адсорбции/десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) для образцов добавок 5%Me/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) (Me=La, W, Mo)

Полученные добавки характеризуются узким распределением пор по размерам, а на изотермах адсорбции/десорбции азота присутствует петля гистерезиса IV типа.

Для определения качественного состава полученных добавок использовали метод ИК-Фурье спектроскопии (рисунок 28).

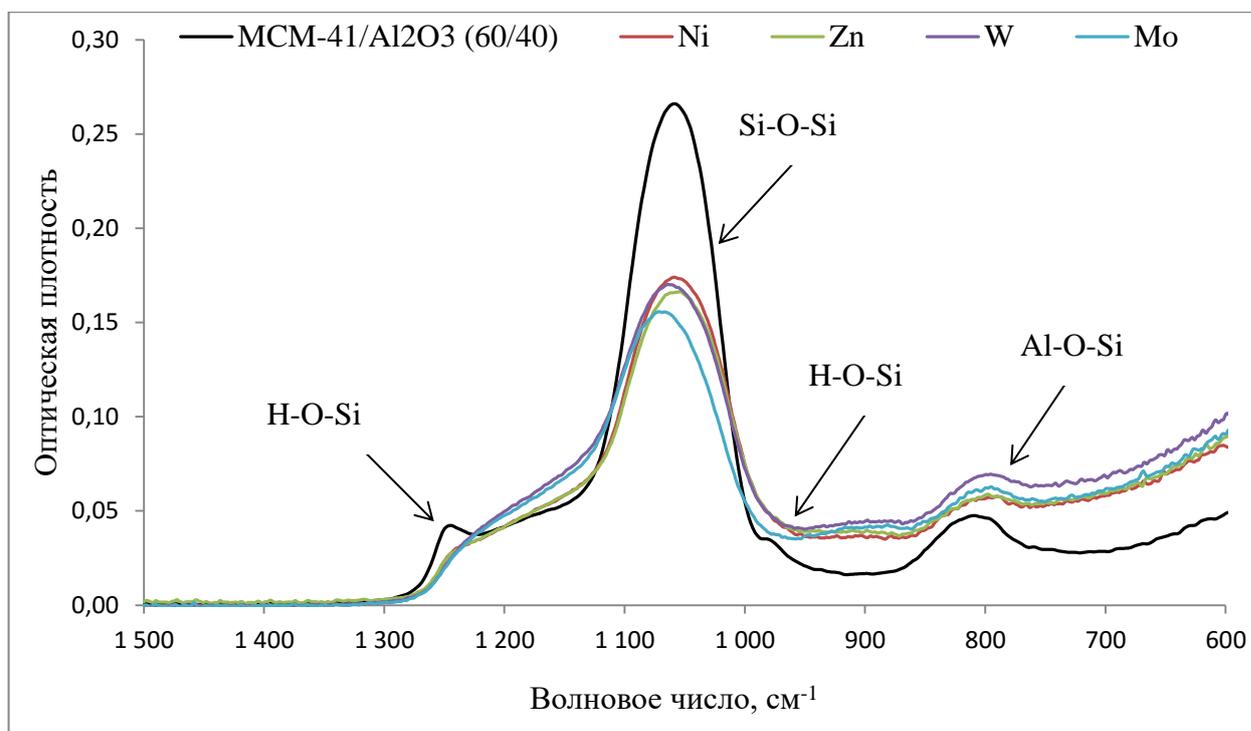


Рисунок 28 – Данные ИК-Фурье спектроскопии для материалов  $5\%Me/MCM-41/\gamma-Al_2O_3(60/40)$ ,  $Me = Ni, Zn, W, Mo$

Для образцов добавок  $5\%Me/MCM-41/\gamma-Al_2O_3(60/40)$ , где  $Me=Ni, Zn, W, Mo$ , наблюдается уменьшение интенсивности сигналов в областях  $1236$  и  $958\text{ см}^{-1}$ , соответствующих колебаниям Si-OH [91, 211] по сравнению с интенсивностью тех же сигналов для немодифицированного металлами носителя, что свидетельствует о связывании поверхностных гидроксильных групп с атомами металлов. Кроме того, для образцов с нанесенными Mo и W наблюдается смещение сигнала, соответствующего колебаниям Si-O-Si в каркасе MCM-41 в области  $1057\text{ см}^{-1}$  и  $1064\text{ см}^{-1}$ . В спектрах образцов наблюдается плечо в области  $820-1039\text{ см}^{-1}$ , характерное для колебания связей Me-O в молекулах оксидов металлов, а также для колебания связей Si-O в Si-O-Me [216].

Для образцов  $Z\%La/MCM-41/\gamma-Al_2O_3(60/40)$ , где  $Z=1, 5, 10$ , характерно наличие плеча в области  $960-980\text{ см}^{-1}$ , соответствующего валентным колебаниям Si-O в Si-O-La [91] (рисунок 29).

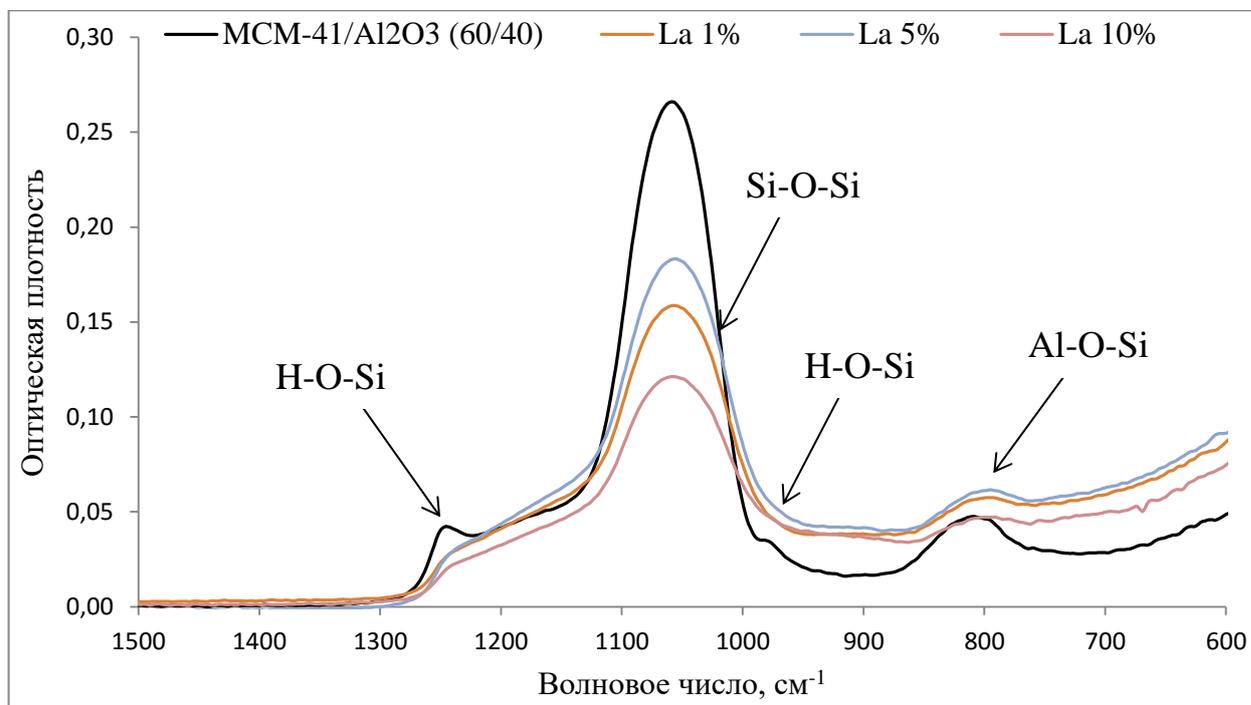


Рисунок 29 – Данные ИК-Фурье спектроскопии для материалов  $Z\%La/MCM-41/\gamma-Al_2O_3(60/40)$ ,  $Z=1, 5, 10$

Необходимо подчеркнуть, что для всех образцов добавок после нанесения металлов сохраняется сигнал в области  $785\text{ см}^{-1}$ , соответствующий колебаниям Al-O-Si в структуре алюмосиликата. Уменьшение сигнала в области  $1053\text{ см}^{-1}$  (асимметричные колебания Si-O-Si в структуре MCM-41) связано с нанесением металлов и частичным разрушением самой структуры [91, 216-218].

Согласно данным термопрограммируемой десорбции аммиака (таблица 33), кислотность образца  $MCM-41/\gamma-Al_2O_3(60/40)$  ( $483\text{ мкмоль/г}$ ) существенно выше, чем у  $MCM-41$  ( $78\text{ мкмоль/г}$ ) и  $\gamma-Al_2O_3$  ( $214\text{ мкмоль/г}$ ). Нанесение лантана позволяет повысить кислотность  $MCM-41/\gamma-Al_2O_3(60/40)$  до  $622\text{ мкмоль/г}$  за счет увеличения количества кислотных центров средней силы. Следует отметить, что кислотность  $5\%La/MCM-41/\gamma-Al_2O_3$  выше, чем  $5\%La/\gamma-Al_2O_3$  почти в три раза.

Таблица 33 – Количество десорбированного аммиака, мкмоль/г

Название образца	Кислотные центры средней силы *	Сильные кислотные центры **	Общее количество десорбированного аммиака
5%La/MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	435	187	622
MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	306	177	483
MCM-41	25	53	78
5%La/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	166	75	241
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	146	68	214

\* Количество аммиака (мкмоль/г), десорбированного при температуре до 300°C.

\*\* Количество аммиака (мкмоль/г), десорбированного при температуре выше 300°C.

#### 4.3.3. Каталитический крекинг негидроочищенного вакуумного газойля с использованием добавок состава Me/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Me=La, W, Ni, Mo, Zn)

Полученные материалы состава Me/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Me=La, W, Ni, Mo, Zn) были использованы в качестве добавок к промышленному равновесному цеолитсодержащему катализатору (таблица 11) в крекинге ВГ. Характеристики качества сырья представлены в таблице 12. Условия проведения процесса и методики анализа продуктов представлены в п. п. 3.4-3.5.

Результаты экспериментов с использованием материалов состава 5%Me/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(70/30) (Me=La, W, Ni, Mo, Zn) в качестве добавок в количестве 10 % от массы катализатора представлены в таблице 34. Все добавки, за исключением 5%Ni/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(70/30), продемонстрировали эффективность в снижении серы в жидких продуктах крекинга ВГ. Наиболее эффективной оказалась добавка состава 5%La/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(70/30). Так при ее использовании содержание серы в продуктах снижается до 8785 ppm, что на 27,5 % ниже по сравнению с концентрацией серы в жидких продуктах, полученных при крекинге на катализаторе без добавки.

Таблица 34 – Активность добавок 5%Me/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(70/30) (Me=La, W, Ni, Mo, Zn) в количестве 10 % от массы катализатора в обессеривании жидких продуктов крекинга ВГ

Добавка	Содержание серы в жидких продуктах, ppm	Выход фракции, %мас.				Выход, %мас.	
		40-350 °С	40-200 °С	200-350 °С	350+ °С	кокс	газы
La/MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8785	62	42	20	6	8	24
W/MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10604	61	38	23	10	7	22
Ni/MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12430	41	27	14	10	9	41
Mo/MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10850	58	37	21	10	10	22
Zn/MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9256	62	41	21	8	8	21
Катализатор без добавки	12120	66	45	21	11	5	18

Температура 500 °С, массовая скорость подачи 14,2 ч<sup>-1</sup>, соотношение катализатор/сырье = 3,4

Следует отметить, что выход фракции 40-350 °С в этом случае уменьшается (62 %мас.) по сравнению с выходом этой же фракции (66 %мас.) на катализаторе без добавки в основном за счет снижения выхода бензиновой фракции (42 %мас. против 45 %мас.). Схожая зависимость наблюдалась и в случае использования добавки 5%Zn/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(70/30): выходы фракций 40-200 °С и 200-350 °С составляли 41 %мас. и 21 %мас. соответственно. При этом содержание серы снижалось до 9256 ppm, что на 24 % ниже по сравнению с катализатором без добавки.

При использовании добавки 5%W/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(70/30) выход дизельной фракции максимален (23 %мас.). Однако, концентрация серы в этом случае снижается до 10604 ppm (на 12,5 % ниже по сравнению с катализатором без добавки).

Результаты экспериментов с использованием материалов состава 5%Me/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) (Me=La, W, Ni, Mo, Zn) в качестве добавок в количестве 10 % от массы катализатора представлены в таблице 35.

Таблица 35 – Активность добавок 5%Me/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) (Me=La, W, Ni, Mo, Zn) в количестве 10 % от массы катализатора в обессеривании жидких продуктов крекинга ВГ

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

Температура 500 °С, массовая скорость подачи 14,2 ч<sup>-1</sup>, соотношение катализатор/сырье = 3,4

Как и в случае использования материалов состава 5%Me/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(70/30) (таблица 34) в качестве добавок к катализатору, все образцы состава 5%Me/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40), кроме 5%Ni/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40), показали эффективность в обессеривании жидких продуктов крекинга ВГ. Лучшие результаты были получены при использовании добавок 5%Zn/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) и 5%La/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) (остаточное содержание серы в жидких продуктах составляло 10120 ppm и 7326 ppm соответственно). Содержание сернистых соединений в жидких продуктах крекинга на этих материалах снижалось на 16,5 % (для добавки с Zn) и на 39,5 % (для добавки с La) больше, чем в случае промышленного катализатора без

добавки. Следует отметить, что выход дизельной фракции (21 %мас.), полученной при использовании добавки 5%Zn/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) сопоставим с выходом этой же фракции на катализаторе без добавки. Необходимо подчеркнуть, что добавка 5%La/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) проявила наибольшую активность не только в снижении серы в жидких продуктах, но и в крекинге: выход бензиновой фракции составил 47 %мас., дизельной – 23 %мас., что выше по сравнению с аналогичными показателями для промышленного катализатора без добавки (45 %мас. и 21 %мас. соответственно). Напротив, в случае использования материалов 5%W/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40), 5%Ni/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) и 5%Mo/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) выходы фракции 40-200 °С были существенно ниже (на 6-8 пунктов), чем в случае использования катализатора без добавки.

Результаты экспериментов с использованием материалов состава 5%Me/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(50/50) (Me=La, W, Ni, Mo, Zn) в качестве добавок в количестве 10 % от массы катализатора представлены в таблице 36.

*Таблица 36 – Активность добавок 5%Me/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(50/50) (Me=La, W, Ni, Mo, Zn) в количестве 10 % от массы катализатора в обессеривании жидких продуктов крекинга ВГ*

Добавка	Содержание серы в жидких продуктах, ppm	Выход фракции, %мас.				Выход, %мас.	
		40-350 °С	40-200 °С	200-350 °С	350+ °С	кокс	газы
La/MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8372	68	46	22	6	7	19
W/MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9580	55	36	19	6	9	35
Ni/MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12150	52	31	22	8	6	34
Mo/MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10760	55	34	21	7	8	31
Zn/MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9160	60	39	21	8	4	27
Катализатор без добавки	12120	66	45	21	11	5	18

Температура 500 °С, массовая скорость подачи 14,2 ч<sup>-1</sup>, соотношение катализатор/сырье = 3,4

Аналогичная зависимость, выявленная для первых двух серий экспериментов, прослеживается и далее. Так, все добавки кроме 5%Ni/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(50/50) эффективны в обессеривании жидких продуктов крекинга ВГ. Лучшие результаты по снижению серы были получены для образцов 5%Zn/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(50/50), 5%W/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(50/50) и 5%La/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(50/50) (содержание серы в жидких продуктах составило 9160, 9580 и 8372 ppm соответственно). Однако в случае использования материала 5%W/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(50/50) выходы бензиновой и дизельной фракций были существенно ниже по сравнению с результатами, полученными на катализаторе без добавки (на 9 и 2 пункта соответственно). Применение же добавки состава 5%La/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(50/50) позволило не только снизить серу в жидких продуктах крекинга на 31 % эффективнее, чем промышленный катализатор, но и увеличить выход фракций 40-200 °С и 200-350 °С на 1 %мас. и том, и в другом случае.

При использовании носителя MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(40/60) с нанесенными металлами La, W, Mo, Zn в количестве 5 %мас. в качестве обессеривающих добавок, были получены жидкие продукты крекинга ВГ с пониженным содержанием серы по сравнению с промышленным катализатором без добавок (таблица 37). Лучшие результаты в обессеривании жидких продуктов показали добавки 5%La/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(40/60) и 5%W/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(40/60). Так, при их использовании концентрация серы снижалась до 8740 и 8830 ppm соответственно, в то время как для катализатора без добавки содержание сернистых соединений в продуктах составляло 12120 ppm, то есть введение добавки к катализатору позволяет снижать серу в жидких продуктах на 28 % эффективнее. Следует отметить, что выход бензиновой фракции в случае использования 5%W/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(40/60) составил 36 %мас., что ниже на 9 %мас. по сравнению с аналогичным показателем, полученным как для 5%La/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(40/60), так и для катализатора без добавки. Образец 5%Zn/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(40/60) не показал значительной активности в снижении серы в жидких продуктах крекинга. Кроме того, при его использовании выход

бензиновой фракции на 6 пунктов ниже по сравнению с катализатором без добавки.

Таблица 37 – Активность добавок 5%Me/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(40/60) (Me=La, W, Ni, Mo, Zn) в количестве 10 % от массы катализатора в обессеривании жидких продуктов крекинга ВГ

Добавка	Содержание серы в жидких продуктах, ppm	Выход фракции, %мас.				Выход, %мас.	
		40-350 °С	40-200 °С	200-350 °С	350+ °С	кокс	газы
La/MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8740	68	45	23	7	5	20
W/MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8830	58	36	22	9	9	24
Ni/MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12300	54	30	24	14	9	23
Mo/MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10900	52	31	21	14	8	26
Zn/MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10620	60	39	21	6	7	27
Катализатор без добавки	12120	66	45	21	11	5	18

Температура 500 °С, массовая скорость подачи 14,2 ч<sup>-1</sup>, соотношение катализатор/сырье = 3,4

Все добавки на основе MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(30/70), кроме 5%Ni/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(30/70), как и в случае предыдущих экспериментов, проявили активность в снижении серы в жидких продуктах каталитического крекинга (таблица 38). Наибольшую эффективность в обессеривании продемонстрировал материал 5%W/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(30/70): содержание серы в жидких продуктах составило 9680 ppm (на 21 % ниже по сравнению с использованием катализатора без добавки). Добавка 5%La/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(30/70) позволяет понизить серу в жидких продуктах крекинга до 9742 ppm, что на 20 % меньше по сравнению со значениями, полученными для катализатора без добавки. Необходимо отметить, что

использование добавок на основе носителя МСМ-41/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (30/70) приводит к уменьшению выходов светлых продуктов.

Таблица 38 – Активность добавок 5%Me/МСМ-41/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (30/70) (Me=La, W, Ni, Mo, Zn) в количестве 10 % от массы катализатора в обессеривании жидких продуктов крекинга ВГ

Добавка	Содержание серы в жидких продуктах, ppm	Выход фракции, %мас.				Выход, %мас.	
		40-350 °С	40-200 °С	200-350 °С	350+ °С	кокс	газы
La/МСМ-41/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	9742	60	41	19	5	8	27
W/МСМ-41/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	9680	61	39	22	8	8	24
Ni/МСМ-41/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	13074	39	25	15	5	8	48
Mo/МСМ-41/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	11400	49	29	20	13	8	30
Zn/МСМ-41/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	11180	51	33	18	5	7	37
Катализатор без добавки	12120	66	45	21	11	5	18

Температура 500 °С, массовая скорость подачи 14,2 ч<sup>-1</sup>, соотношение катализатор/сырье = 3,4

На основании полученных данных, нами установлено, что добавки (10 %мас.) на основе носителей МСМ-41/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (X/Y), где X/Y – соотношение компонентов в материале с нанесенными в количестве 5 %мас. металлами La, W, Mo, Zn к промышленному микросферическому цеолитсодержащему катализатору активны в снижении концентрации серы в жидких продуктах каталитического крекинга негидроочищенного ВГ. Материал 5%Ni/МСМ-41/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (X/Y) не обладает активностью в снижении серы в условиях каталитического крекинга, кроме того, при его использовании уменьшаются выходы бензиновой и дизельной фракций и увеличивается выход кокса и газов. По-видимому, это связано с выделением большого количества водорода на никеле, что приводит к

чрезмерному коксообразованию и, как следствие, снижению каталитической активности в реакциях крекинга, в том числе сероорганических соединений.

Зависимость содержания серы в жидких продуктах крекинга от выхода светлых для образцов добавок 5%W/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 5%Mo/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлена на рисунке 30.

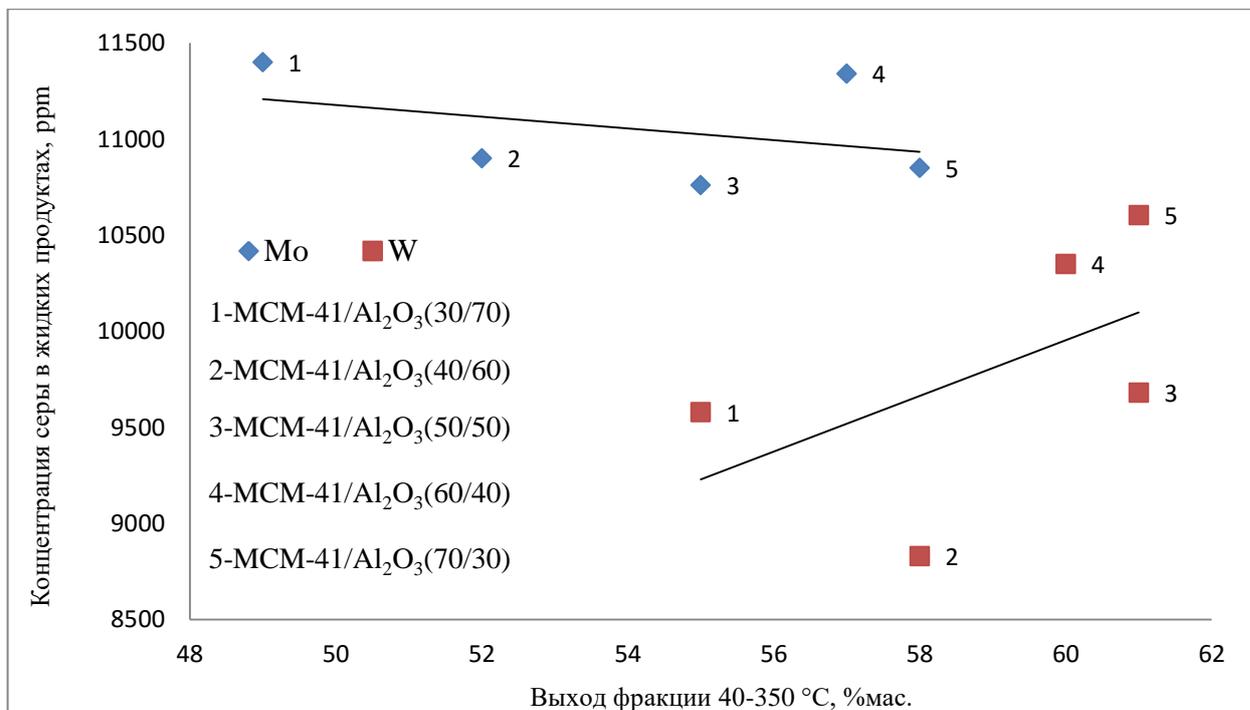


Рисунок 30 – Зависимость концентрации серы в жидких продуктах крекинга от выхода фракции 40-350 °C при использовании добавок 5%W/MCM-41/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 5%Mo/MCM-41/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Как следует из приведенной зависимости, с ростом содержания в составе носителя для добавок упорядоченного мезопористого оксида кремния типа MCM-41 наблюдается увеличение выхода светлых продуктов. Уменьшение содержания MCM-41 в составе материала приводит к снижению выходов фракции 40-350 °C. Аналогичная зависимость наблюдается при использовании добавок состава 5%W/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вероятно, это связано с уменьшением содержания в носителе фазы алюмосиликата, что приводит к снижению общей кислотности образцов.

Использование добавки 5%Mo/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различными соотношениями компонентов в носителе не приводит к существенному снижению серы в жидких продуктах крекинга ВГ. Добавки же с нанесенным W более

эффективны в обессеривании. Так, для образца 5%W/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(70/30) содержание серы в жидких продуктах составляет 10604 ppm, в то время как лучший результат, достигаемый для добавок с нанесенным Mo, составляет 10760 ppm. Следует отметить, что максимальное снижение серы, как в случае использования добавок с нанесенным Mo, так и для добавок, содержащих W, обеспечивается при использовании носителей с соотношением компонентов в носителе 40/60. Иная зависимость наблюдается для добавок 5%La/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 5%Zn/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рисунок 31).

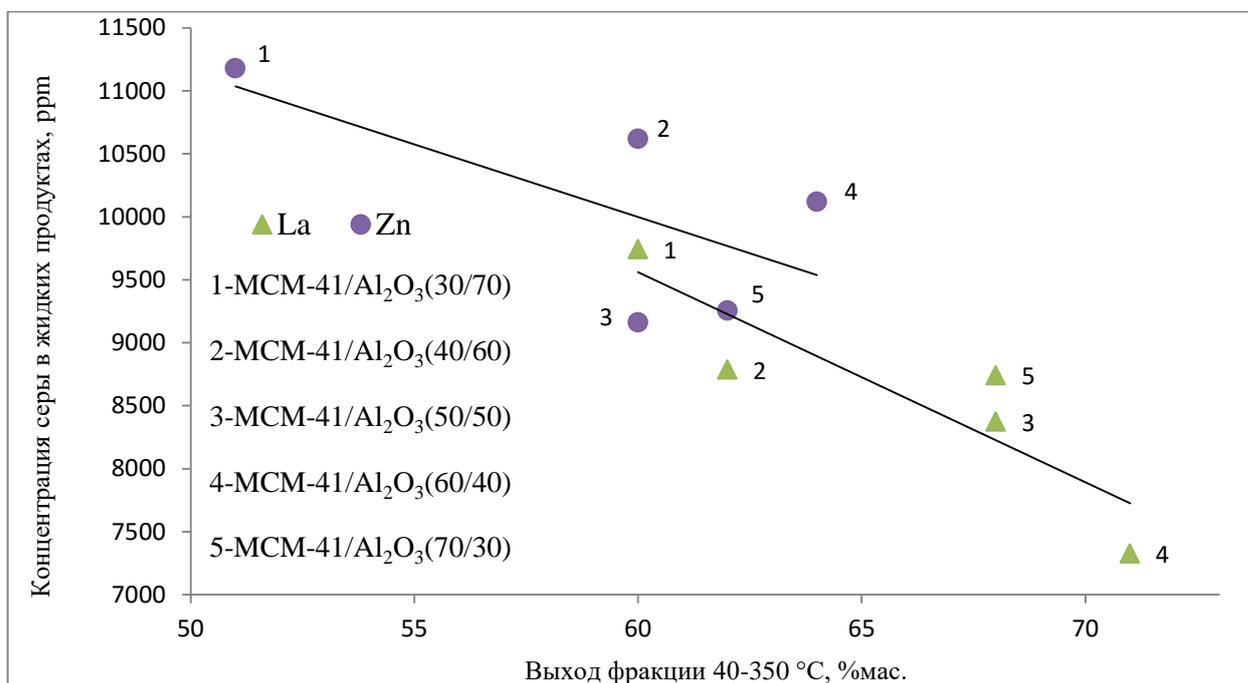


Рисунок 31 – Зависимость концентрации серы в жидких продуктах крекинга от выхода фракции 40-350 °С при использовании добавок 5%La/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 5%Zn/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Для материалов с нанесенным цинком максимальный выход фракции 40-350 °С наблюдается при использовании добавки 5%Zn/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40). С уменьшением соотношения MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в носителе, крекирующая способность материалов снижается. Вместе с тем, увеличивается содержание серы в жидких продуктах. Промотирующее действие цинка в крекинге сероорганических соединений может быть связано с преобразованием льюисовских кислотных центров средней силы (октаэдрический Al<sup>3+</sup>) в сильные

кислотные центры (тетраэдрический  $Al^{3+}$ ) за счет образования шпинели  $ZnAl_2O_4$  [146, 213].

Для добавок 5%La/MCM-41/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ (60/40) увеличение выхода фракции 40-350 °С сопровождается уменьшением серы в жидких продуктах (рисунок 31). Так, при выходе светлых продуктов около 70 %мас. концентрация серы составляет 7326 ppm. При использовании 5%La/MCM-41/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  с соотношением компонентов в носителе 50/50 и 70/30, содержание серы в жидких продуктах снижается до 8500 ppm при одинаковом выходе светлых (68 %мас.). Лишь при переходе к носителям с соотношением компонентов 40/60 и 30/70 наблюдается существенное снижение выхода фракции 40-350 °С (до 62 и 60 %мас. соответственно).

При уменьшении соотношения MCM-41/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  доля алюмосиликата в структуре носителя снижается, в результате чего уменьшается общая кислотность образцов, а также площадь поверхности, размер и объем пор. Однако для добавок 5%La/MCM-41/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  с соотношением компонентов носителя 70/30, 60/40 и 50/50 снижение кислотности нивелируется образованием сильных брэнстедовских кислотных центров за счет нанесенного лантана. Для образцов добавок 5%La/MCM-41/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ (с соотношением компонентов 40/60 и 30/70) фактором, определяющим их активность, становится уменьшение удельной площади поверхности и объема пор, что, даже при высокой кислотности добавок, приводит к снижению емкости материалов по отношению к сернистым соединениям. В связи с этим, концентрация последних в жидких продуктах возрастает.

Необходимо подчеркнуть, что элементный состав обессеривающей добавки 5%La/MCM-41/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  схож с традиционными катализаторами крекинга. Благодаря высокой удельной площади поверхности, широким порам, высокой кислотности, наличию атомов лантана эта добавка позволяет существенно снижать концентрацию серы в жидких продуктах крекинга без потери их выходов. При использовании 5%La/MCM-41/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ (60/40) концентрация серы в бензиновой фракции понижается на 53 %, в дизельной – на 36 % по сравнению с

аналогичным показателем, полученным на промышленном катализаторе без добавки (таблица 39).

*Таблица 39 – Распределение серы в бензиновой и дизельной фракциях при крекинге ВГ на промышленном катализаторе с добавкой 10 % мас 5%La/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40)*

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

Температура 500 °С, массовая скорость подачи 14,2 ч<sup>-1</sup>, соотношение катализатор/сырье = 3,4

Для более детального изучения влияния содержания лантана в материалах La/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на крекинг и снижение серы в продуктах нами были дополнительно проведены эксперименты с добавками, содержащими 1 и 10 %мас. лантана (таблица 40).

*Таблица 40 – Активность добавок Z%La/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(X/Y) (Z=1, 5, 10) в количестве 10 % от массы катализатора в обессеривании жидких продуктов крекинга ВГ*

Добавка	Содержание серы в жидких продуктах, ppm	Выход фракции, %мас.				Выход, %мас.	
		40-350 °С	40-200 °С	200-350 °С	350+ °С	кокс	газы
10%La/MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (70/30)	11200	63	41	22	9	7	21
5%La/MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (70/30)	8785	62	42	20	6	8	24
1%La/MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (70/30)	9282	64	42	22	10	7	19
10%La/MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60/40)	8386	59	39	20	7	7	27
5%La/MCM-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60/40)	7326	70	47	23	8	5	17

Таблица 40 (продолжение) – Активность добавок  $Z\%La/MCM-41/\gamma-Al_2O_3(X/Y)$  ( $Z=1, 5, 10$ ) в количестве 10 % от массы катализатора в обессеривании жидких продуктов крекинга ВГ

Добавка	Содержание серы в жидких продуктах, ppm	Выход фракции, %мас.				Выход, %мас.	
		40-350 °С	40-200 °С	200-350 °С	350+ °С	кокс	газы
1%La/MCM-41/ $\gamma-Al_2O_3(60/40)$	9776	60	41	20	7	6	27
10%La/MCM-41/ $\gamma-Al_2O_3(50/50)$	9660	61	40	21	10	6	23
5%La/MCM-41/ $\gamma-Al_2O_3(50/50)$	8372	68	46	22	6	7	19
1%La/MCM-41/ $\gamma-Al_2O_3(50/50)$	8080	64	41	24	7	5	24
10%La/MCM-41/ $\gamma-Al_2O_3(40/60)$	11200	58	38	20	7	6	30
5%La/MCM-41/ $\gamma-Al_2O_3(40/60)$	8740	68	45	23	7	5	20
1%La/MCM-41/ $\gamma-Al_2O_3(40/60)$	9000	67	44	23	12	6	15
10%La/MCM-41/ $\gamma-Al_2O_3(30/70)$	11785	58	36	22	8	7	27
5%La/MCM-41/ $\gamma-Al_2O_3(30/70)$	9742	60	41	19	5	8	27
1%La/MCM-41/ $\gamma-Al_2O_3(30/70)$	10711	49	35	14	4	7	39
Катализатор без добавки	12120	66	45	21	11	5	18

Температура 500 °С, массовая скорость подачи 14,2 ч<sup>-1</sup>, соотношение катализатор/сырье = 3,4

При использовании промышленного катализатора без добавок выход фракции 40-200 °С составлял 45 %мас., фракции 200-350 °С – 21 %мас., тяжелого остатка 350 °С+ – 11 %мас. при содержании серы в жидких продуктах 12120 ppm. Использование всех добавок состава  $Z\%La/MCM-41/\gamma-Al_2O_3(X/Y)$  в количестве 10 % от массы катализатора позволяет получать жидкие продукты крекинга с более низким содержанием серы. Наибольшее снижение серы достигается при использовании обессеривающих добавок на основе  $MCM-41/\gamma-Al_2O_3$  с

соотношением компонентов 50/50 и 60/40 %мас. (до 8080 и 7326 ppm соответственно).

В случае использования добавок состава 10%La/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выход фракции 40-350 °С составляет 58-63 %мас., а концентрация серы в жидких продуктах уменьшается с увеличением содержания MCM-41 в составе носителя (рисунок 32).

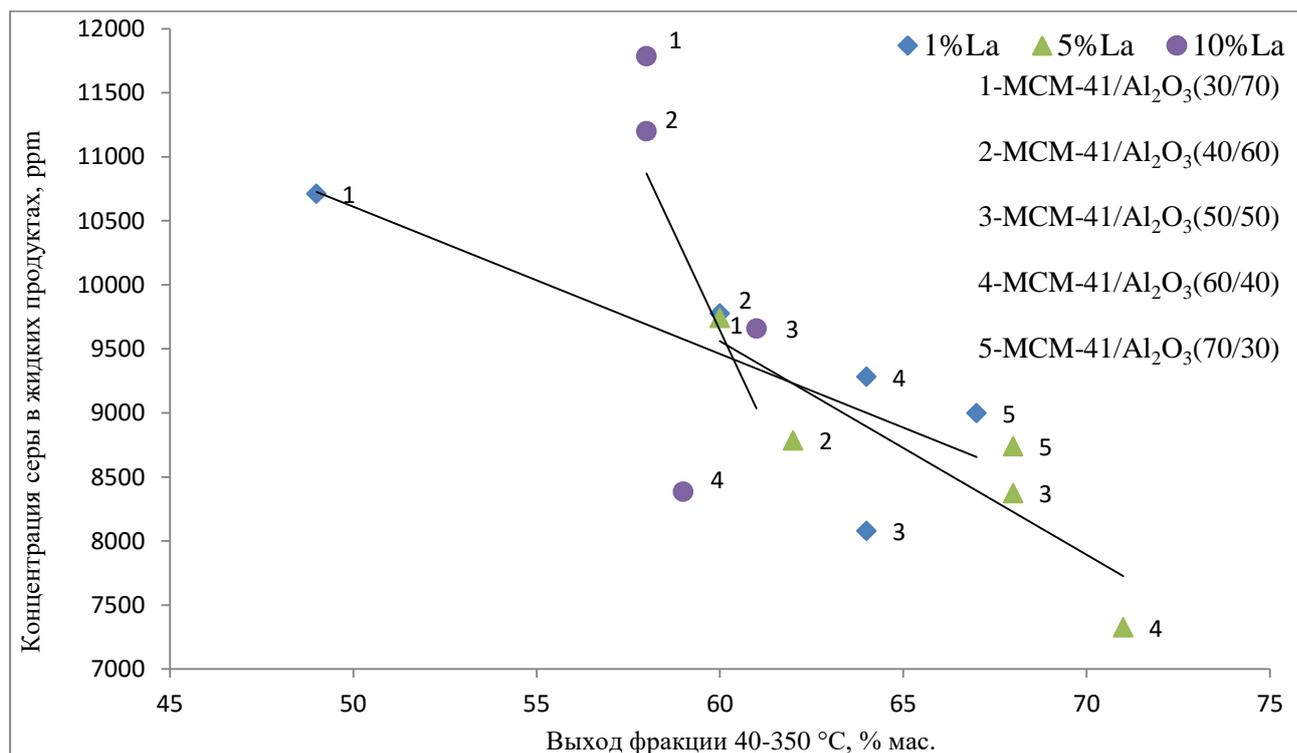


Рисунок 32 – Зависимость концентрации серы в жидких продуктах крекинга от выхода фракции 40-350 °С при использовании добавок  $Z\%La/MCM-41/\gamma-Al_2O_3(X/Y)$ , где  $Z=1, 5, 10$ ,  $X/Y = 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30$

Добавки La/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с содержанием La 1 %мас. более активны в обессеривании жидких продуктов крекинга ВГ, чем материалы, содержащие 10 %мас. La, и, кроме того, позволяют достигать более высоких выходов фракции 40-350 °С. С увеличением содержания упорядоченного оксида кремния типа MCM-41 в составе носителя для добавок 1%La/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> возрастает выход светлых, а концентрация серы в жидких продуктах снижается. Хотелось бы отметить, что наибольший выход фракции 40-350 °С при минимальном содержании серы в продуктах достигается в случае использования добавки с массовой долей La 5 %. В данной работе было установлено, что содержание

лантана 5 %мас. является оптимальным, так как при увеличении его количества в порах затрудняется доступ в них сернистых соединений, а при уменьшении – снижается количество брэнстедовских кислотных центров (атомы лантана на поверхности и в порах носителя, связанные с гидроксильными группами), отвечающих за адсорбцию серосодержащих соединений и оказывающих влияние на реакцию переноса водорода [58].

*4.3.4. Каталитический крекинг гидроочищенного вакуумного газойля с использованием добавок состава 5%Me/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Me=La, W, Ni, Mo, Zn)*

По аналогии с материалами на основе La/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> была изучена каталитическая активность добавок La/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различным соотношением компонентов в носителе в обессеривании продуктов крекинга гидроочищенного ВГ в идентичных условиях. Результаты экспериментов с использованием материалов состава 5%La/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(X/Y), где X/Y=40/60, 50/50, 60/40 в качестве добавок в количестве 10 % от массы катализатора представлены в таблице 41.

*Таблица 41 – Активность добавок 5%La/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40, 50/50, 40/60) в количестве 10 % от массы катализатора в обессеривании жидких продуктов крекинга гидроочищенного ВГ*

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

Температура 500 °С, массовая скорость подачи 14,2 ч<sup>-1</sup>, соотношение катализатор/сырье = 3,4

Значительный эффект по снижению серы в жидких продуктах каталитического крекинга гидроочищенного ВГ достигался при использовании добавки с соотношением компонентов в носителе 60/40. Введение добавки позволяет удалить на 33 % больше сернистых соединений в жидких продуктах (до 1240 ppm) по сравнению с промышленным катализатором (1860 ppm). Выходы фракций 40-200 °С и 200-350 °С сопоставимы с выходами, полученными с использованием катализатора без добавки. Следует отметить, что при уменьшении соотношения МСМ-41/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  в носителе увеличивается содержание серы в жидких продуктах и уменьшаются выходы фракций 40-200 °С, 200-350 °С. Так, для добавок 5%La/МСМ-41/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ (50/50) и 5%La/МСМ-41/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ (40/60) выход фракции 40-200 °С составляют 45 и 42 %мас. соответственно, фракции 200-350 °С – 23 и 20 %мас. Более низкая степень обессеривания жидких продуктов при использовании добавки 5%La/МСМ-41/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ (60/40) в крекинге гидроочищенного ВГ по сравнению с неочищенным сырьем может быть связана с различиями в групповом составе сероорганических соединений. Так, при гидроочистке, главным образом, удаляются меркаптаны, сульфиды и производные тиофена. В сырье каталитического крекинга остаются трудноудаляемые сероорганические соединения (например, производные бензо- и дибензотиофена), которые трудно подвергаются разрушению в условиях каталитического крекинга [79, 99].

#### *4.3.5. Изучение гидротермальной стабильности La/МСМ-41/ $\gamma$ - $Al_2O_3$*

Одним из критериев использования добавок в промышленных установках каталитического крекинга, наряду с высокой конверсией и селективностью по целевым продуктам, является стабильность материалов при высоких температурах в присутствии паров воды, поскольку они вместе с катализатором подвергаются окислительной регенерации от кокса при температурах 600 °С и выше. Основным компонентом, дезактивация которого в условиях регенератора приводит к уменьшению активности промышленного катализатора, является

цеолит. Для исследуемой добавки важнейшим компонентом является мезопористый материал МСМ-41.

Изучение гидротермальной стабильности МСМ-41 являлось предметом многих исследований. В [219, 220] показано, что термическая стабильность МСМ-41 может быть улучшена путем уменьшения соотношения ПАВ/ТЕОС на стадии синтеза материала. Следовые количества алюминия, введенного в структуру МСМ-41 также увеличивают его термическую стабильность [186]. В настоящей работе проводится сравнение изменения структур образцов МСМ-41, 5%La/МСМ-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) и НУ при разном времени обработки 100 %-ным водяным паром при 600 °С [78] (таблица 42). После обработки в течение 2 часов удельная площадь поверхности оксида кремния типа МСМ-41 уменьшилась с 720 до 710 м<sup>2</sup>/г, что свидетельствует о стабильности данной структуры в этих условиях. При увеличении времени обработки до 4 и 8 часов удельная площадь поверхности уменьшалась до 538 и 246 м<sup>2</sup>/г соответственно. При обработке образца 5%La/МСМ-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> водяным паром в течение 2 и 4 часов, удельная площадь поверхности снижалась с 515 до 313 и 311 м<sup>2</sup>/г соответственно.

*Таблица 42 – Текстульные характеристики образцов МСМ-41, 5%La/МСМ-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40), НУ до и после обработки 100 %-ным водяным паром при температуре 600 °С*

Время обработки, ч	МСМ-41			La/МСМ-41/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			НУ		
	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г	D <sub>пор</sub> , Å	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г	D <sub>пор</sub> , Å	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г	D <sub>пор</sub> , Å
0	720	0,64	34	515	0,37	40	552	0,25	8
2	710	0,62	34	313	0,30	40	456	0,25	8
4	538	0,42	34	311	0,26	38	427	0,23	6
8	246	0,23	33	225	0,18	34	293	0,18	5

Несмотря на частичное разрушение структуры материала 5%La/МСМ-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, на изотермах, полученных методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (рисунок 33), сохраняется гистерезис, что

свидетельствует о наличии мезопористой структуры в образце. Объем и размер пор также уменьшились. Объем пор уменьшился практически вдвое (рисунок 34). При обработке цеолита НУ при той же температуре в течение 2 часов удельная поверхность уменьшилась с 552 до 456 м<sup>2</sup>/г, что свидетельствует о большей деструкции структуры по сравнению с МСМ-41. При увеличении времени воздействия водяного пара на образец НУ до 4 и 8 часов, площадь удельной поверхности уменьшилась до 427 и 293 м<sup>2</sup>/г соответственно. Следует отметить, что в процессе термопаровой стабилизации в образцах МСМ-41 и 5%La/МСМ-41/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) диаметр пор не изменился, а удельная площадь поверхности и объем пор уменьшились (рисунки 33 и 34). В образце НУ средний диаметр пор после 8 часов обработки водяным паром уменьшился до 5 Å, что на наш взгляд, связано с выведением алюминия и разрушением решетки цеолита. Этот факт подтверждают данные твердотельной ЯМР-спектроскопии (рисунок 35).

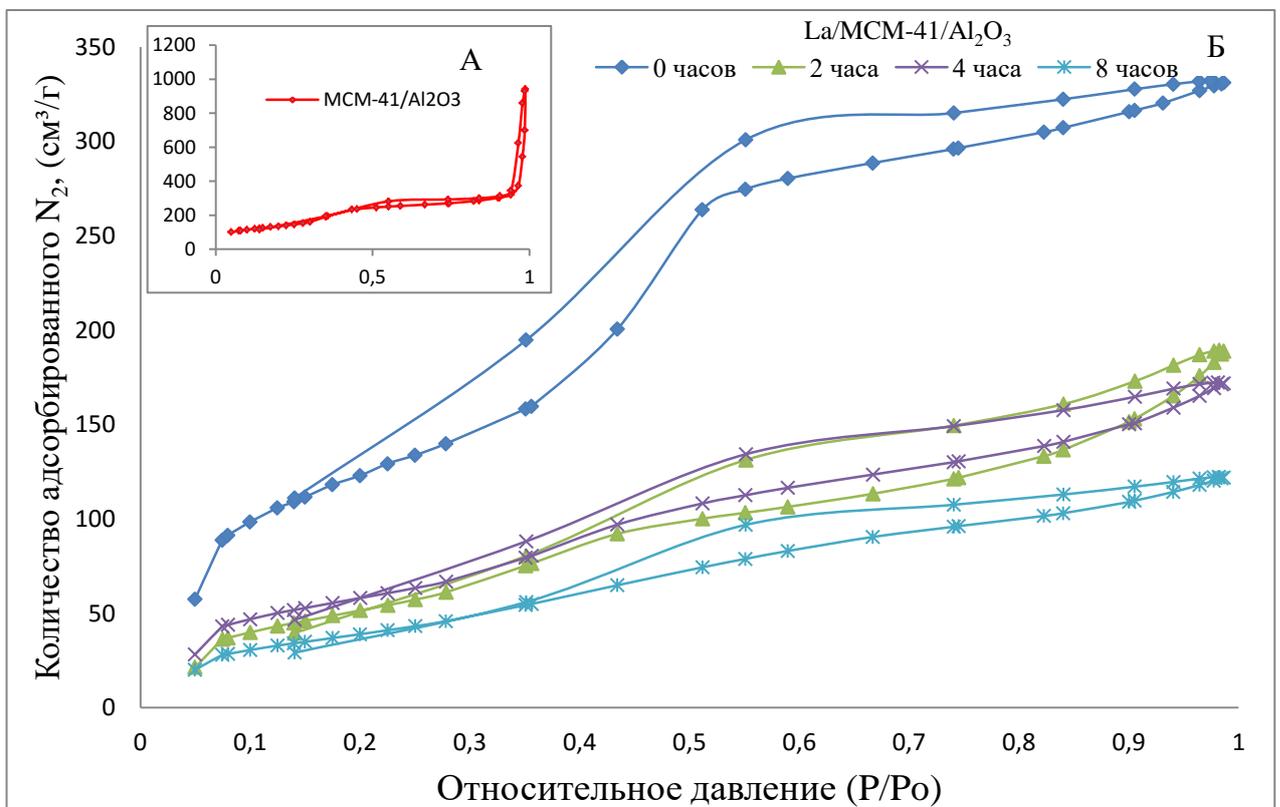


Рисунок 33 – Изотермы адсорбции/десорбции азота для МСМ-41/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а) и обработанного паром 5%La/МСМ-41/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) (б)

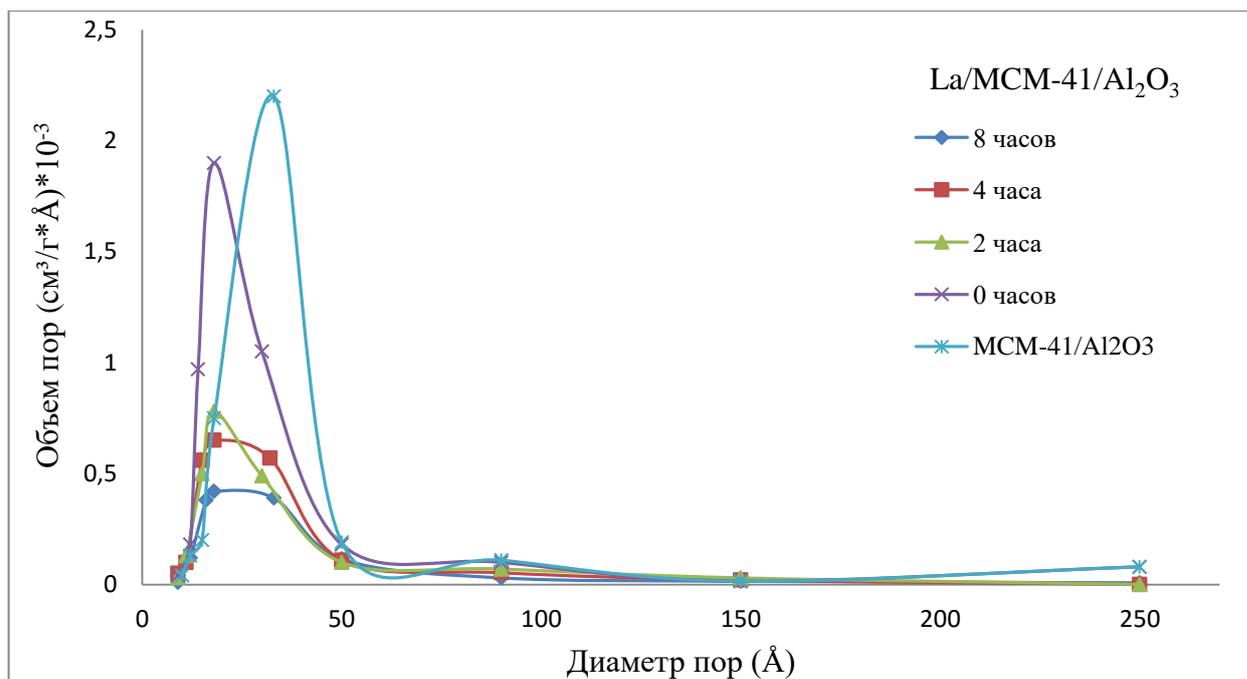


Рисунок 34 – Распределение пор по размерам для MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и обработанного паром 5%La/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40)

В ЯМР-спектрах образцов НУ после обработки водяным паром присутствует интенсивный сигнал при -105,6 м.д., который характеризует центры Si(4SiOAl) и сигнал низкой интенсивности при -100,6 м.д., соответствующий центрам Si(3Si1Al). Такой профиль спектров характерен для фожазитов после значительного dealюминирования.

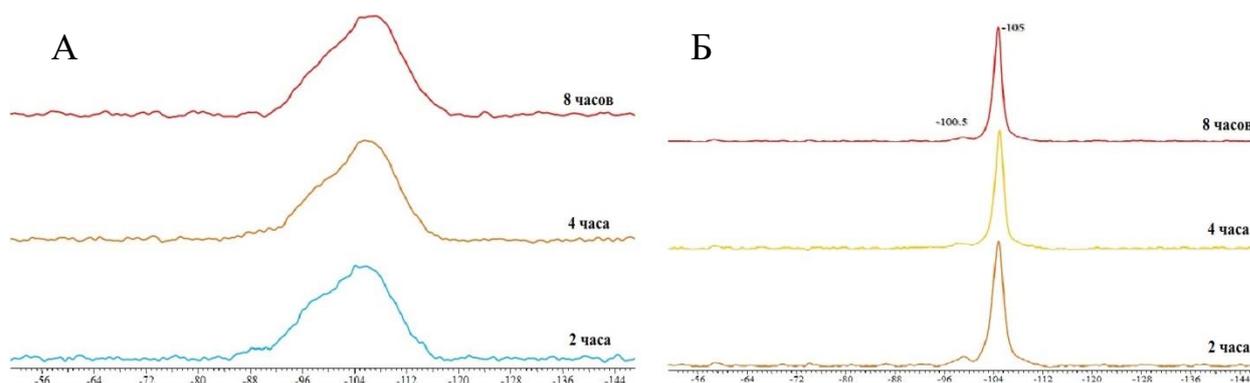


Рисунок 35 – Спектры ЯМР на ядрах <sup>29</sup>Si для MCM-41 (а) и НУ (б) после термopаровой стабилизации при 600 °С

Следует отметить, что полученные с помощью твердотельной ЯМР-спектроскопии на ядрах <sup>27</sup>Al и <sup>29</sup>Si спектры материалов 5%La/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) при различных временах обработки водяным паром практически одинаковы (рисунок 36). Отличие заключается лишь в

интенсивности плеча в районе 55 м.д., что связано уменьшением количества фазы алюмосиликата в процессе обработки водяным паром. Анализ ЯМР-спектров  $^{29}\text{Si}$  образцов  $5\% \text{La}/\text{MCM-41}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(60/40)$ , подвернутых гидротермальной обработке в течение 4 и 8 часов, показал, что интенсивность сигналов в области -108 м.д. в этом случае меньше, чем для исходного материала и добавки, обработанной водяным паром в течение 2 часов. Этот факт связан с частичным разрушением структуры материала, что согласуется с данными низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, согласно которым удельная площадь поверхности  $5\% \text{La}/\text{MCM-41}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(60/40)$  уменьшается.

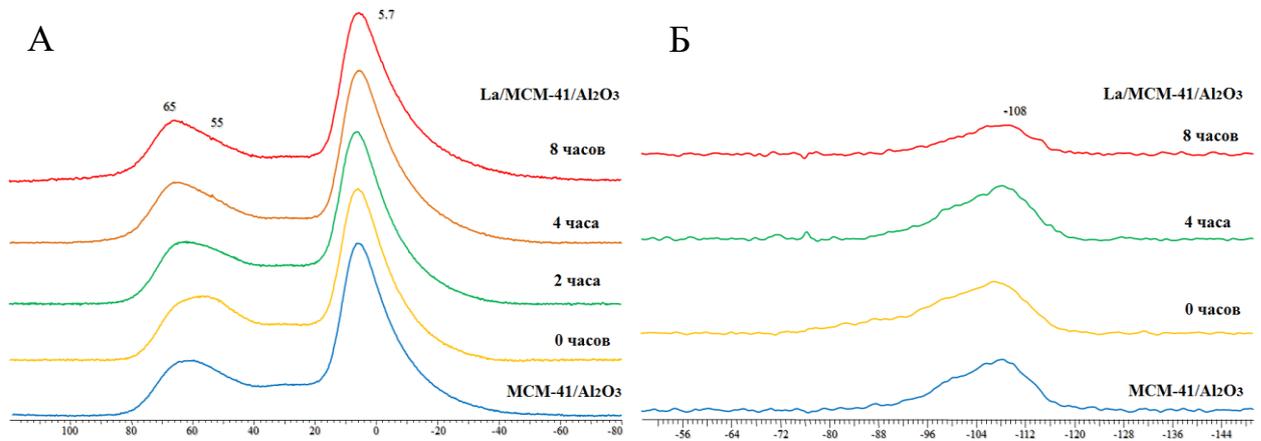


Рисунок 36 – Спектры ЯМР на ядрах  $^{27}\text{Al}$  (а) и  $^{29}\text{Si}$  (б) для  $5\% \text{La}/\text{MCM-41}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(60/40)$  и  $\text{MCM-41}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(60/40)$  после термопаровой стабилизации при  $600\text{ }^\circ\text{C}$

Профиль спектров образцов  $5\% \text{La}/\text{MCM-41}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(60/40)$  и  $\text{MCM-41}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(60/40)$  после обработки водяным паром при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  характерен для упорядоченных мезопористых материалов.

С целью определения степени разрушения структуры МСМ-41 и цеолита НУ образцы материалов до и после обработки паром были проанализированы методом РФА (рисунок 37).

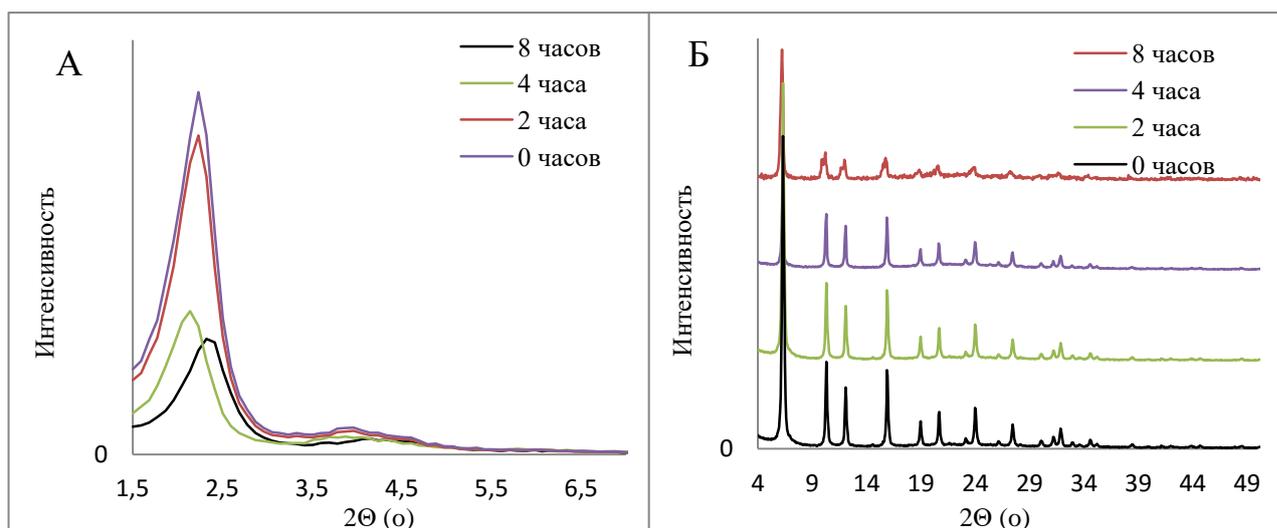


Рисунок 37 – Спектры РФА для образцов МСМ-41(а) и НУ (б) до и после обработки водяным паром при 600 °С

Остаточную структуру МСМ-41 определяли по интенсивности пика в районе 2° (hkl 100), а цеолита НУ – по степени кристалличности образца. Данные РФА по интенсивности пика (hkl 100) для МСМ-41 и степени кристалличности НУ представлены в таблице 43.

Таблица 43 – Интенсивность пика (hkl 100) МСМ-41 и степень кристалличности цеолита НУ после проведения их обработки водяным паром при 600 °С

Время обработки, ч	Интенсивность 2 $\Theta$ (hkl 100) МСМ-41		Степень кристалличности цеолита НУ	
	значение	изменение, %	значение	изменение, %
0	14001	0	85	0
2	12320	12	73,5	14
4	5533	60	51,3	40
8	4465	68	40	53

Для МСМ-41 характерна более глубокая деструкция упорядоченной структуры при обработке водяным паром в течение 8 часов (уменьшение пика (hkl 100) на 68 %) по сравнению с образцом НУ (уменьшение степени кристалличности на 53 %). Однако при проведении обработки в течение 2 часов, степень разрушения обоих материалов сопоставима, что свидетельствует о том,

что по параметру термостойкости использование МСМ-41 в качестве компонента добавки в условиях каталитического крекинга допустимо.

Данные по каталитической активности добавки 5%La/МСМ-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) после ее обработки паром в количестве 10 %мас. к промышленному катализатору в крекинге негидроочищенного ВГ при 500 °С представлены в таблице 44. Согласно экспериментальным данным, с увеличением времени обработки активность добавки в обессеривании жидких продуктов крекинга снижается. Гидротермальная обработка материала 5%La/МСМ-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) в течение 2, 4 и 8 часов 100 %-ным водяным паром при 600 °С приводит к снижению выходов фракции 40-200 °С (45, 43, 40 %мас.), фракции 200-350 °С (18, 17, 14 %мас.), фракции 40-350 °С (63, 60, 54 %мас.).

*Таблица 44 – Активность термостабилизированной добавки 5%La/МСМ-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) в количестве 10 % от массы катализатора в обессеривании жидких продуктов крекинга ВГ*

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

Температура 500 °С, массовая скорость подачи 14,2 ч<sup>-1</sup>, соотношение катализатор/сырье = 3,4  
\* катализатор

Это связано со снижением удельной площади поверхности добавки в связи с частичным разрушением ее структуры при гидротермальной обработке. В связи с этим уменьшается адсорбционная емкость добавок по отношению к сероорганическим молекулам и, как следствие, увеличивается содержание последних в жидких продуктах крекинга. На рисунке 38 представлены данные РФА для обработанного паром 5%La/МСМ-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40).

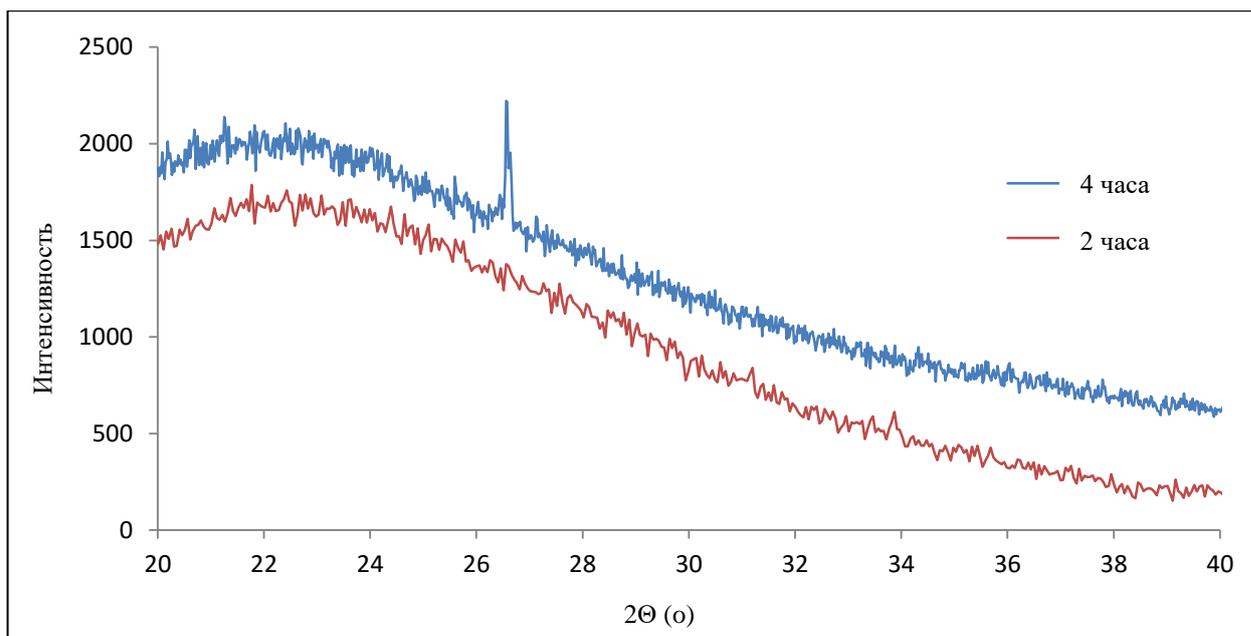


Рисунок 38 – Данные РФА для образца 5%La/MCM-41/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) до и после обработки в течение 4 часов водяным паром при 600 °С

По данным РФА, в спектре образца 5%La/MCM-41/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) наблюдается пик  $2\theta=26,5$  (о), соответствующий образованию фазы аморфного SiO<sub>2</sub> вследствие разрушения структуры MCM-41, что согласуется с литературными данными [91]. Сигналы в области  $2\theta=28,6$  (о) относятся к оксиду лантана. Отсутствие этих сигналов на рентгенограмме свидетельствует о высокодисперсном распределении частиц La в порах носителя [91].

Таким образом, данные по устойчивости MCM-41, 5%La/MCM-41/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(60/40) и цеолита HY свидетельствуют о допустимости использования MCM-41 в качестве компонента добавки в условиях каталитического крекинга по параметру термопаровой стабильности.

## 5. Заключение

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

## 6. Список сокращений

- БКК – бензин каталитического крекинга  
 БФ – бензиновая фракция  
 ВГ – вакуумный газойль  
 ГЖХ – газо-жидкостная хроматография  
 ДТ – дизельное топливо  
 ДФ – дизельная фракция  
 ИК – инфракрасная Фурье-спектроскопия  
 к.к. – конец кипения  
 м.д. – миллионная доля  
 н.к. – начало кипения  
 ПАВ – поверхностно-активное вещество  
 РЗЭ – редкоземельные элементы  
 РФА – рентгенофазовый анализ  
 ТО – тяжелый остаток  
 ТПД NH<sub>3</sub> – термопрограммируемая десорбция аммиака  
 ТР ТС – Технический регламент таможенного союза  
 ТФП – теория функционала плотности  
 ASA – аморфный алюмосиликат фирмы Crosfield, содержащий 25 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 ASTM – american society for testing and materials  
 СТАВ – cetyl trimethyl ammonium bromide  
 DCR – davison circulating riser  
 HDA – hexadecyl amine  
 HMS – мезопористый оксид кремния (hexagonal mesoporous silica)  
 КИТ-6 – ACS Material Mesoporous Silica Molecular Sieve  
 MAS NMR – твердотельная спектроскопия ядерного магнитного резонанса с вращением под «магическим углом»  
 МАТ – micro activity testing  
 МСМ-41 – упорядоченный мезопористый оксид кремния (Mobil Composition of Matter № 41)  
 ppm – parts per million  
 SBA-15 – упорядоченный мезопористый оксид кремния (Mesoporous Santa Barbara Amorphous 15)  
 TEOS – tetraethylorthosilicate  
 USY – ультрастабильный цеолит типа Y  
 ω(S) – массовая доля серы

## 7. Список литературы

1. Parkinson G. Newsfront: Challenges for U.S. petroleum refiners. // *Chemical Engineering*. – 2012. – V. 119. – № 4. – P. 19-22.
2. Решение Комиссии Таможенного союза от 18.10.2011 N 826 (ред. от 02.12.2015) Технический регламент Таможенного союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту».
3. 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. – 944 с.
4. Nocca J. L., Cosyns J., Debuisschert Q., Didillon B. The domino interaction of refinery processes for gasoline quality attainment // San Antonio, TX: Proceedings of the NPRA Annual Meeting, March 2000, AM-00-61.
5. Franck B., Quentin D., Nathalie M. G., Jean-Luc N., Florent P., Denis U. PrimeG+ process, desulfurization of FCC gasoline with minimized octane loss. // New Orleans: Proceedings of the AIChE Spring meeting, March 10–14, 2002.
6. Jean C., Blaise D., Jean-Luc N. Desulfurization of FCC gasoline with minimized octane loss. // Calgary: Proceedings of the World Petroleum Congress, June 11–19, 2000.
7. Kerby M. C., Degnan Jr. T. F., Marler D. O., Beck J. S. Advanced catalyst technology and applications for high quality fuels and lubricants. // *Catalysis Today*. – 2005. – V. 104. – № 1. – P. 55-63.
8. Shih S. S., Owens P. J., Palit S., Tryjankowski D. A. Mobil's OCTGain process: FCC gasoline desulfurization reaches a new performance level. // Proceedings of the NPRA 1999 Annual Meeting, March 21–23, 1999, AM-99-30.

9. Brunet S., Mey D., Pérot G., Bouchy C., Diehl F. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review. // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – V. 278. – № 2. – P. 143-172.
10. Lappas A., Valla, J., Vasalos, I., Kuehler, C., Francis, J., O'Connor, P., and Gudde, N. Sulfur reduction in FCC gasoline. // *ACS Petrol. Chem. Div. Preprints*. – 2002. – V. 47. – P. 50-52.
11. Mathieu Y., Tzanis L., Soulard M., Patarin J., Vierling M., Molière M. Adsorption of SO<sub>x</sub> by oxide materials: A review. // *Fuel Processing Technology*. – 2013. – V. 114. – P. 81-100.
12. Siddiqui M. A. B., Aitani A. M. FCC Gasoline Sulfur Reduction by Additives: A Review. // *Petroleum Science and Technology*. – 2007. – V. 25. – № 3. – P. 299-313.
13. Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu C. T. W., Olson D. H., Sheppard E. W., McCullen S. B., Higgins J. B. and Schlenker, J. L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *Journal of the American Chemical Society*. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1992. – V. 114. – P. 10834-10843.
14. Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. // *Nature*. – 1992. – V. 359. – № 6397. – P. 710-712.
15. Llewellyn P., Rouquerol J., Rouquerol K. S. W., Sing P., Llewellyn G, Maurin F. Adsorption by Ordered Mesoporous Materials. // *Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition)*. – 2014. – Academic Press – P. 529-564.
16. Капустин В. М., Рудин М. Г. Химия и технология переработки нефти: учебник; Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина (РГУ Нефти и Газа). — Москва: Химия. – 2013. – 496 с.: ил. — Учебники и учебные пособия для студентов средних специальных учебных заведений. – Библиогр.: с. 495-496.

17. ИнфоТЭК. Нефтегазовый бюллетень. – 2007. – №2. – С.25.
18. А.К. Герок. НефтьГаз Промышленность. // Торговля и промышленность.– 2007. – №1 (29). – 84 с.
19. Vogt E. T. C., Weckhuysen B. M. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. // Chemical Society Reviews. – 2015. – V. 44. – № 20. – P. 7342-7370.
20. Sadeghbeigi R. Fluid Catalytic Cracking Handbookdesign, Operation, And Troubleshooting Of FCC Facilities. – Houston: Gulf, - 2000.
21. Мановян А. К. Технология переработки природных энергоносителей (учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений). – Москва: Химия, КолосС. – 2004. – 456 с.
22. Каминский Э. Ф., Хавкин В. А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – Москва: Техника. – 2001. – 348 с.
23. Доронин В. П. С. Т. П. Химический дизайн катализаторов крекинга. // Российский химический журнал. – 2007. – Т. LI. – № 4. – С. 23-28.
24. Нефедов Б. К. Радченко Е. Д., Алиев Р. Р. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. – Москва: Химия. – 1992. – 264 с.
25. URL:<http://www.gracedavison.com>.
26. URL:<http://www.basf.com.com>
27. URL:<http://www.albemarle.com>.
28. Левинбук М. И. Крекинг на микросферическом катализаторе. // Химия и технология топлив и масел. – 1999. – №. 6. – С. 21-22.
29. URL:<http://mnpz.gazprom-neft.ru/press-center/library/313274/.html>
30. Humphries M. Rare Earth Elements: The Global Supply Chain. // CRS Report for Congress. – 2013. – V. [www.crs.gov](http://www.crs.gov). – № R41347.

31. M. L. Occelli, P. O'Connor (eds.). Fluid Cracking Catalysts. – New York, Basel, Hong Kong. – 1998. – № 343.
32. Rahimi N., Karimzadeh R. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – V. 398. – № 1–2. – P. 1-17.
33. Капустин В. М., Гуреев А. А. Технология переработки нефти. Часть 2. Деструктивные процессы (учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений). – Москва: КолосС. – 2008. – 334 с: ил.
34. Wallenstein D., Schäfer K., Harding R. H. Impact of rare earth concentration and matrix modification in FCC catalysts on their catalytic performance in a wide array of operational parameters. // *Applied Catalysis A: General*. – 2015. – V. 502. – P. 27-41.
35. Бабаев М. И., Михалев М. С. Этапы становления процесса каталитического крекинга // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2006. – Т. 8. – С. 38.
36. Белявский О. Г., Горденко В. И., Коновалова В. П., Доронин В. П. . Производство катализаторов крекинга. // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2000. – Т. 8. – С. 11-13.
37. Современное состояние и новейшие достижения процессов ККФ (тематический обзор). – Москва: ЦНИИТЭнефтехим. – 2002. – 130 с.
38. Corma A., Orchillés A. V. Current views on the mechanism of catalytic cracking. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2000. – V. 35–36. – P. 21-30.
39. Брек Д. В. Цеолитовые молекулярные сита. – Москва: Мир. – 1976. – 781 с.
40. Williams B. A., Miller J. T., Snurr R. Q., Kung H. H. An explanation for the differences in catalytic hydrocarbon cracking activity between steam and chemically dealuminated Y zeolites. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2000. – V. 35–36. – P. 61-74.

41. Corma A. Zeolites in Oil Refining and Petrochemistry // Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure, and Reactivity. – 1992. – Springer Netherlands – P.373-436.
42. Zhuang J., Ma D., Yang G., Yan Z., Liu X., Liu X., Han X., Bao X., Xie P., Liu Z. Solid-state MAS NMR studies on the hydrothermal stability of the zeolite catalysts for residual oil selective catalytic cracking. // Journal of Catalysis. – 2004. – V. 228. – № 1. – P. 234-242.
43. Доронин В. П. Дроздов В. А. Формирование пористой структуры катализаторов крекинга и изменение их свойств в ходе эксплуатации. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2000. – Т. 8. – С. 26-30.
44. Thomas C. L., Barmby D. S. The chemistry of catalytic cracking with molecular sieve catalysts. // Journal of Catalysis. – 1968. – V. 12. – № 4. – P. 341-346.
45. Kul'ko V. E., Ivanova S. A., Budneva A. A., Paukshtis A. E. Acid-base properties of alumina prepared from a hydrated product of centrifugal thermal activation of hydrargillite (cta-product). // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 2006. – V. 88. – № 2. – P. 381-390.
46. Chang S. Hsu Ch., Robinson P. R. (eds.). Practical Advances in Petroleum Processing. – Springer. – 2006 – 866 p.
47. Гончаров С. В., Самохвалов А. И., Лапкин С. А. Проблема выбора микросферического катализатора крекинга. // Российский хим. Журнал (Журнал Российского общества им. Д.И.Менделеева). – 1997. – Т. 41. – № 1.– С. 51-77.
48. Караханов Э.А. Братков А. А., Ильина Л. М., Трунина Е. В., Станкевич В. А., Лысенко С. В. Методы оценки активности катализаторов крекинга. // Вестник МГУ, Сер.2. Химия. – 1987. – Т. 28. – № 2. – С. 167-171.
49. Wallenstein D., Seese M., Zhao X. A novel selectivity test for the evaluation of FCC catalysts. // Applied Catalysis A: General. – 2002. – V. 231. – № 1–2. – P. 227-242.

50. Bryden K., Weatherbee G., Habib E. T., Jr. Flexible Pilot Plant Technology for Evaluation of Unconventional Feedstocks and Processes. // Grace Catalysts Technologies Catalogram. – 2013. – V. – № 113. – P. 1-21.
51. 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](http://www.astm.org).
52. Караханов Э. А. Лысенко С. В., Братков А. А. Влияние пассивации тяжелых металлов на состав продуктов крекинга тетралина. // Химия и технология топлив и масел. – 1984. – Т. 7. – С. 41.
53. Караханов Э. А., Концевая А. И., Лысенко С. В. Пассивация тяжелых металлов-перспективный путь увеличения металлостойкости катализаторов крекинга. // Нефтехимия. – 1985. – Т. 25. – № 4. – С. 435.
54. Maholland M. K. Reducing gasoline Sulphur with additives. // Petroleum Technology Quarterly.– 2004. – Spring.
55. Cheng W. C., Kim G., Peters A. W., Zhao X., Rajagopalan K., Ziebarth M. S., Pereira C. J. Environmental Fluid Catalytic Cracking Technology. // Catalysis Reviews. – 1998. – V. 40. – № 1-2. – P. 39-79.
56. Lappas A. A., Valla J. A., Vasalos I. A., Kuehler C., Francis J., O'Connor P., Gudde N. J. The effect of catalyst properties on the in situ reduction of sulfur in FCC gasoline. // Applied Catalysis A: General. – 2004. – V. 262. – № 1. – P. 31-41.
57. Valla J. A., Lappas A. A., Vasalos I. A., Kuehler C. W., Gudde N. J. Feed and process effects on the in situ reduction of sulfur in FCC gasoline. // Applied Catalysis A: General. – 2004. – V. 276. – № 1-2. – P. 75-87.
58. Sousa-Aguiar E. F., Trigueiro F. E., Zotin F. M. Z. The role of rare earth elements in zeolites and cracking catalysts. // Catalysis Today. – 2013. – V. 218–219. – P. 115-122.

59. Corma A., Martínez C., Ketley G., Blair G. On the mechanism of sulfur removal during catalytic cracking. // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – V. 208. – № 1–2. – P. 135-152.
60. Shan H. H., Li C. Y., Yang C. H., Zhao H., Zhao B. Y., Zhang J. F. Mechanistic studies on thiophene species cracking over USY zeolite. // *Catalysis Today*. – 2002. – V. 77. – № 1-2. – P. 117-126.
61. Liang Zhao Y. C., Jinsen Gao, Yu Chen. Desulfurization mechanism of FCC gasoline: A review. // *Front. Chem. Eng. China*. – 2010. – V. 4. – P. 314-321.
62. Chen S. C. *Organic Chemistry*. – Beijing: High Education Press. – 1989.
63. Aksenov D. G., Klimov O. V., Echevskii G. V., Paukshtis E. A., Budneva A. A. Thiophene conversion in the BIMF process. // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 2004. – V. 83. – № 1. – P. 187-194.
64. Chica A., Strohmaier K. G., Iglesia E.. Adsorption, desorption, and conversion of thiophene on H-ZSM-5. // *Langmuir*. – 2004. – V. 20. – P. 10982-10991.
65. Chica A., Strohmaier K. G., Iglesia E. Effects of zeolite structure and aluminum content on thiophene adsorption, desorption, and surface reactions. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2005. – V. 60. – № 3-4. – P. 223-232.
66. Saintigny X., van Santen R. A., Clémendot S., Hutschka F. A Theoretical Study of the Solid Acid Catalyzed Desulfurization of Thiophene. // *Journal of Catalysis*. – 1999. – V. 183. – № 1. – P. 107-118.
67. Rozanska X., van Santen R. A., Hutschka F. A DFT Study of the Cracking Reaction of Thiophene Activated by Small Zeolitic Clusters. // *Journal of Catalysis*. – 2001. – V. 200. – № 1. – P. 79-90.
68. Rozanska X., van Santen R. A., Hutschka F., Hafner J. A periodic density functional theory study of thiophenic derivative cracking catalyzed by mordenite. // *Journal of Catalysis*. – 2003. – V. 215. – № 1. – P. 20-29.

69. Li B., Guo W., Yuan S., Hu J., Wang J., Jiao H. A theoretical investigation into the thiophene-cracking mechanism over pure Brønsted acidic zeolites. // *Journal of Catalysis*. – 2008. – V. 253. – № 1. – P. 212-220.
70. Shan H., Li C., Yuan M., Yang H. Evaluation of a sulfur reduction additive for FCC gasoline. // *Petroleum Chem. Div. Preprints*. – 2002. – V. 47. – P. 55-57.
71. Corma A., Martinez C., Gullbrand P. Gasoline sulfur removal – kinetics of S compounds in FCC conditions // *Preprints paper, American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry*. – 1999. – V. 44 (4). – P. 490-493.
72. Drahorádová A., Zdražil M. Dehydrogenation activity of H-Y and RE-Y zeolites in decomposition of tetrahydrothiophene. // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 1987. – V. 33. – № 2. – P. 459-464.
73. Gatte R. R., Harding R. H., Albro T. G., Chin D. S., Wormsbecher R. F. Catalytic effects on the sulfur distribution in FCC fuels in: *Abstracts of the American Chemical Society // Preprints paper, American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry*. – 1992. – V. 37. – P. 33.
74. Fu J., Wang P., He M. Y. // *Preprints paper, American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry*. – 2000. – V. 45. – P. 697.
75. Potapenko O. V., Doronin V. P., Sorokina T. P. Influence of [H]-donating activity of hydrocarbons on transformations of thiophene compounds under catalytic cracking conditions. // *Petroleum Chemistry*. – 2012. – V. 52. – № 1. – P. 55-59.
76. Stull D. R., Westrum E. F. Jr., Sinke G. C. *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*. – New York: Wiley. – 1969.
77. Wollaston E.G., Forsythe W.L., Vasalos I.A. Sulfur distribution in FCC products // *Oil Gas Journal*. – 1971. – V. 69. – P. 64.
78. Corma A., Grande M. S., Gonzalez-Alfaro V., Orchilles A. V. Cracking Activity and Hydrothermal Stability of MCM-41 and Its Comparison with Amorphous

- Silica-Alumina and a USY Zeolite. // *Journal of Catalysis*. – 1996. – V. 159. – № 2. – P. 375-382.
79. Corma A., Gullbrand P., Martínez C. Gasoline sulfur removal: kinetics of sulfur compounds in FCC conditions, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. – Elsevier – 2001. – P.153-165
80. Welters W. J. J., de Beer V. H. J., van Santen R. A. Influence of zeolite acidity on thiophene hydrodesulfurization activity. // *Applied Catalysis A: General*. – 1994. – V. 119. – № 2. – P. 253-269.
81. Leflaive P., Lemberon J. L., Pérot G., Mirgain C., Carriat J. Y., Colin J. M. On the origin of sulfur impurities in fluid catalytic cracking gasoline—Reactivity of thiophene derivatives and of their possible precursors under FCC conditions. // *Applied Catalysis A: General*. – 2002. – V. 227. – № 1-2. – P. 201-215.
82. Al-Bogami S. A., de Lasa H. I. Catalytic conversion of benzothiophene over a H-ZSM-5 based catalyst. // *Fuel*. – 2013. – V. 108. – P. 490-501.
83. Jaimes L., Tonetto Gabriela M., Ferreira María L., de Lasa H. Desulfurization of FCC Gasoline: Novel Catalytic Processes with Zeolites. // *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. – 2008. – V. 6. – № 1. – P. 1-66.
84. Jaimes L., Lujan Ferreira M., de Lasa H. Thiophene conversion under mild conditions over a ZSM-5 catalyst. // *Chemical Engineering Science*. – 2009. – V. 64. – № 11. – P. 2539-2561.
85. Jaimes L., de Lasa H. Thiophene conversion under mild conditions over a ZSM-5 catalyst. A kinetic model. // *Industrial and Engineering Chemistry Research (ACS Publications)* – 2009. – V. 16. – P. 7505.
86. Jaimes L., Badillo M., de Lasa H. FCC gasoline desulfurization using a ZSM-5 catalyst: Interactive effects of sulfur containing species and gasoline components. // *Fuel*. – 2011. – V. 90. – № 5. – P. 2016-2025.

87. Valla J. A., Lappas A. A., Vasalos I. A. Catalytic cracking of thiophene and benzothiophene: Mechanism and kinetics. // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – V. 297. – № 1. – P. 90-101.
88. Wen Y., Wang G., Xu C., Gao J. Study on in Situ Sulfur Removal from Gasoline in Fluid Catalytic Cracking Process. // *Energy & Fuels*. – 2012. – V. 26. – № 6. – P. 3201-3211.
89. Li W., Liu Q., Xing J., Gao H., Xiong X., Li Y., Li X., Liu H. High-efficiency desulfurization by adsorption with mesoporous aluminosilicates. // *AIChE Journal*. – 2007. – V. 53. – № 12. – P. 3263-3268.
90. Hernández-Maldonado A. J., Yang R. T. New sorbents for desulfurization of diesel fuels via  $\pi$ -complexation. // *AIChE Journal*. – 2004. – V. 50. – № 4. – P. 791-801.
91. Subhan F., Liu B. S., Zhang Y., Li X. G. High desulfurization characteristic of lanthanum loaded mesoporous MCM-41 sorbents for diesel fuel. // *Fuel Processing Technology*. – 2012. – V. 97. – № 0. – P. 71-78.
92. Abro R., Abdeltawab A. A., Al-Deyab S. S., Yu G., Qazi A. B., Gao S., Chen X. A review of extractive desulfurization of fuel oils using ionic liquids. // *RSC Advances*. – 2014. – V. 4. – № 67. – P. 35302-35317.
93. Bhutto A. W., Abro R., Gao S., Abbas T., Chen X., Yu G. Oxidative desulfurization of fuel oils using ionic liquids: A review. // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2016. – V. 62. – P. 84-97.
94. Li M., Xia G., Chu Y., Hu Y. Preparation of selective hydrodesulfurization catalyst RSDS-1 for FCC naphtha. // *Petroleum Processing and Petrochemicals*. – 2003. – V. 34. – P. 4-7.
95. Zhao L., Hu Y., Pang H., Duan W. Development of new processes for FCC gasoline HDS/olefin reducing in FRIPP. // *Industrial Catalysis*. – 2004. – V. 12. – P. 24-26.

96. Zhao L., Zhou Y., Duan W., Pang H., Li Y., Liu J. Development and application of OCT-M process for selective hydrodesulfurization of FCC gasoline. // *Industrial Catalysis*. – 2004. – V. 12. – P. 16–19.
97. Leping, Z., Yong, Z., Weiyu, D., Yongchao, L., Zhida, X., Liquan, L. OCT-M FCC gasoline selective hydrodesulfurization technology. // *Petroleum Refinery Engineering*. – 2004. – V. 34. – P. 6-8.
98. Qin X., Huan L., Zhao L., Duan W., Liu J. Development and commercial application of FRS process for full range FCC gasoline hydrodesulfurization. // *Contemporary Chemical Industry*. – 2007. – V. 36. – P. 37-39.
99. Babich I. V., Moulijn J. A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review. // *Fuel*. – 2003. – V. 82. – № 6. – P. 607-631.
100. ПАТЕНТ US5770047, 23.06.1998, Process for producing reformulated gasoline by reducing sulfur, nitrogen and olefin, Jose Armando Salazar, Cabrera L. M., Palmisano E., Garcia W. J., Solari R. B., Intevep S.A.
101. Li D. D., Shi Y. H., Yang Q. Y. Low sulfur low olefin gasoline production by RIDOS technology. // *Engineering Science*. – 2004. – V. 6. – P. 1-8.
102. Chen X., Cai W., Yu X. Z. Manufacture and application of catalysts for FCC gasoline hydrodesulfurization (HDS) and olefin reduction. // *Industrial Catalysis*. – 2005. – V. 13. – P. 18-21.
103. Hu Y., Zhao L., Li Y., Zhou Y., Guo H., Wang X. Development of OTA technology for olefin removal of full range FCC gasoline. // *Petrochemical Technology*. – 2003. – V. 34. – P. 944-945.
104. Hu Y. K., Zhao L. P., Li Y. Development of OTA technology for olefin removal of full range FCC gasoline. // *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*. – 2004. – V. 14. – P. 317-322.

105. Rock K. L. Ultra-low sulfur gasoline via catalytic distillation. New Orleans, LA: Proceedings of the Fifth International Conference on Refinery Processing, AIChE 2002 Spring National Meeting, March 11–14, 2002, P. 200–205.
106. Phillips J. G. Sulfur-removal process nears commercialization. // Oil Gas. – 2002. – V. 99. – P. 74-76.
107. ПАТЕНТ US5730860, 24.03.1998, Process for desulfurizing gasoline and hydrocarbon feedstocks, Irvine R. L., The Pritchard Corporation.
108. Phillipson J J. Kinetics of hydrodesulfurization of light and middle distillates. Houston, TX: Paper Presented at the American Institute of Chemical Engineers Meeting, 1971.
109. Gentry J., Khanmamedov T., Weetcherly R. R. Gt-Desulf Takes a Profitable Look at Desulfurization. // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2002. – V. 38. – № 3. – P. 150-153.
110. URL://<http://processengineering.co.uk/article/1284559/clean-gasoline>.
111. URL://[www.bp.com](http://www.bp.com).
112. Grace receives technology award. // Membrane Technology. – 2005. – V. 2005. – № 12. – P. 5.
113. ПАТЕНТ US 6482315, 19.11.2002, Gasoline sulfur reduction in fluid catalytic cracking, Roberie T. G., Kumar R., Ziebarth M. S., Cheng W.-C., Zhao X., Bhole N., W.R. Grace & Co.-Conn.
114. Pandey J. S., Kumar R., Devotta S. Health risks of NO<sub>2</sub>, SPM and SO<sub>2</sub> in Delhi (India). // Atmospheric Environment. – 2005. – V. 39. – № 36. – P. 6868-6874.
115. van Thriel C., Schäper M., Kleinbeck S., Kiesswetter E., Blaszkewicz M., Golka K., Nies E., Raulf-Heimsoth M., Brüning T. Sensory and pulmonary effects of acute exposure to sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>). // Toxicology Letters. – 2010. – V. 196. – № 1. – P. 42-50.

116. Weerasinghe S. A missing values imputation method for time series data: an efficient method to investigate the health effects of sulphur dioxide levels. // *Environmetrics*. – 2010. – V. 21. – № 2. – P. 162-172.
117. Corma A., Palomares A. E., Rey F., Márquez F. Simultaneous Catalytic Removal of SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> with Hydrotalcite-Derived Mixed Oxides Containing Copper, and Their Possibilities to Be Used in FCC Units. // *Journal of Catalysis*. – 1997. – V. 170. – № 1. – P. 140-149.
118. ПАТЕНТ US5021228, 04.06.1991, Control of SO<sub>x</sub> emission, Dai P.-S. E., Holst E. H., Texaco Inc.
119. ПАТЕНТ US6281164, 28.08.2001, SO<sub>x</sub> additive systems based upon use of multiple particle species, Demmel E. J., Vierheilig A. A., Lippert R. B., Intercat-Savannah, Inc.
120. ПАТЕНТ CN102309920, 01.01.2014, Method for removing NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> from fluid catalytic cracking (FCC) flue gas, Li Y.
121. Krishna A. S., Hsieh C. R., English A. R., Pecocaró T. A., Quehler C. W. Additives Improved FCC Process. // *Hydrocarbon Processing*. – 1991. – V. 70. – № 11 – P. – 59-66.
122. Wang J., Zhu Z., Li C. Pathway of the cycle between the oxidative adsorption of SO<sub>2</sub> and the reductive decomposition of sulfate on the MgAl<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> catalyst. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 1999. – V. 139. – № 1. – P. 31-41.
123. ПАТЕНТ US4963520, 16.10.1990, Metal-containing spinel composition and process of using same, Yoo J. S., Radlowski C. A., Karch J. A., Bhattacharyya A., UOP.
124. ПАТЕНТ US4957892, 18.09.1990, Process for combusting solid sulfur containing material, Yoo J. S., Jaecker J. A., UOP.
125. ПАТЕНТ US4957718, 18.09.1990, Process for reducing emissions of sulfur oxides and composition useful in same, Yoo J.S., Karch J. A., Bhattacharyya A. A., Radlowski C. A., UOP.

126. Патент US4790982, 13.12.1988, . Metal-containing spinel composition and process of using same, Yoo J. S., Radlowski C. A., Karch J. A., Bhattacharyya A. A., Katalistiks International, Inc.
127. Corma A., Chane-Ching J. Y., Airiau M., Martínez C. Synthesis and catalytic properties of thermally and hydrothermally stable, high-surface-area  $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$  mesostructured composite materials and their application for the removal of sulfur compounds from gasoline. // Journal of Catalysis. – 2004. – V. 224. – № 2. – P. 441-448.
128. Myrstad T., Engan H., Seljestokken B., Rytter E. Sulphur reduction of fluid catalytic cracking (FCC) naphtha by an in situ Zn/Mg(Al)O FCC additive. // Applied Catalysis A: General. – 1999. – V. 187. – № 2. – P. 207-212.
129. Патент US5376608, 27.12.1994, Sulfur reduction in FCC gasoline, Wormsbecher R., Kim, G., W. R. Grace & Co.-Conn.
130. Патент US5525210, 11.06.1996, Sulfur reduction in FCC gasoline, Wormbecher R. F., Kim G., W. R. Grace & Co.-Conn.
131. Патент US6036847, 14.03.2000, Compositions for catalytic cracking to make reduced sulfur content gasoline, Ziebarth M., Amiridis M., Harding R., Wormbecher R. F., W. R. Grace & Co.-Conn.
132. Патент GB2345293, 2000, Method for combines FCC and sulfur content reduction, Cheng W., Kim G., Peters A., Zhao X., Assigned to Mo-bil and Grace.
133. Патент US6923903, 02.08.2005, Gasoline sulfur reduction in FCC, Chester A. W., Timken H. K. C., Roberie T. G., Ziebarth M. S., Exxonmobil Oil Corporation, W.R. Grace & Co.-Conn.
134. Патент CA2385439A1, 20.02.2003, Gasoline sulfur reduction in FCC, Roberie T., Kumar R., Ziebarth M., Cheng W.-C., Zhao X., Bhore N.

135. Патент WO03006578, 06.11.2003, Gasoline sulfur reduction in FCC, Roberie T., Kumar R., Ziebarth M., Cheng W., Zhao X., Bhore, N., Grace W R & Co, Exxonmobil Res & Eng Co.
136. Патент US6635168, 21.10.2003, Gasoline sulfur reduction catalyst for fluid catalytic cracking process, Zhao X., Cheng W., Rudesill J., Wormsbecher R., W. R. Grace & Co.-Conn.
137. Патент WO0121732, 29.03.2001, Gasoline sulfur reduction in FCC, Zhao X., Bhore N., Cheng W., Kumar R., Roberie T., Ziebarth M., W. R. Grace & Co.-Conn., Mobil Oil Corporation.
138. Патент US6635169, 21.10.2003, Method for reducing gasoline sulfur in fluid catalytic cracking, Bhore N., Chester A., Liu K., Timken H., Mobil Oil Corporation, W. R. Grace & Co.-Conn.
139. Патент US6497811, 24.12.2002, Reduction of sulfur content in FCC naphtha, Myrstad T., Boe B., Rytter E., Engan H., Corma A., Rey F., Den Norske Stat Oljeselskap A.S.
140. Myrstad T., and Thorvaldsen, B. . Laboratory testing and evaluation of gasoline sulfur reduction catalysts and additives. // Akzo Noble Workshop on the Testing of FCC Catalysts, Amsterdam, 2003.
141. Andersson P.-O. F., Pirjamali M., Järås S. G., Boutonnet-Kizling M. Cracking catalyst additives for sulfur removal from FCC gasoline. // Catalysis Today. – 1999. – V. 53. – № 4. – P. 565-573.
142. Siddiqui M. A. B., Ahmed S., Aitani A. M., Dean C. F. Sulfur reduction in FCC gasoline using catalyst additives. // Applied Catalysis A: General. – 2006. – V. 303. – № 1. – P. 116-120.
143. Potapenko O. V., Doronin V. P., Sorokina T. P., Talsi V. P., Likholobov V. A. Transformations of thiophene compounds under catalytic cracking conditions. // Applied Catalysis B: Environmental. – 2012. – V. 117–118. – P. 177-184.

144. He M.-Y. The development of catalytic cracking catalysts: acidic property related catalytic performance. // *Catalysis Today*. – 2002. – V. 73. – № 1–2. – P. 49-55.
145. Passamonti F. J., de la Puente G., Sedran U. Laboratory evaluation of FCC commercial catalysts: Analysis of products of industrial importance. // *Catalysis Today*. – 2008. – V. 133-135. – P. 314-318.
146. Can F., Travert A., Ruaux V., Gilson J. P., Maugé F., Hu R., Wormsbecher R. F. FCC gasoline sulfur reduction additives: Mechanism and active sites. // *Journal of Catalysis*. – 2007. – V. 249. – № 1. – P. 79-92.
147. Corma A., Forne's V., Melo F. Cracking of n-heptane on fluorinated  $\gamma$ -alumina catalysts in the presence of hydrogen. // *Applied Catalysis*. – 1990. – V. 61. – № 1. – P. 175-185.
148. Rodriguez L. M., Alcaraz J., Hernandez M., Dufaux M., Taârit Y. B., Vrinat M. Fluorinated alumina: characterization of acid sites and relationship between acidity and activity in benzene alkylation. // *Applied Catalysis A: General*. – 1999. – V. 189. – № 1. – P. 53-61.
149. Hernández-Beltrán F., Quintana-Solórzano R., Sánchez-Valente J., Pedraza-Archila F., Figueras F. Effect of highly reactive sulfur species on sulfur reduction in cracking gasoline. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2003. – V. 42. – № 2. – P. 145-154.
150. Glunt J., Adler K. FCC catalyst technology incorporates sulfur reduction as priority. // *World Refining-Supplement Global Catalyst Report*. – 2004. – V. 14. – P. 4.
151. Alkemade U., Dougan T. J. New catalytic technology for FCC gasoline sulfur reduction without yield penalty. // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – Elsevier – 1996. – P.303-311
152. Purnell S., Hunt, D., and Leach, D. . Catalytic reduction of sulfur and olefins in the FCCU. // *NPRA Annual Meeting, San Antonio, TX, 2002*.

153. Harding R. H., Peters A. W., Nee J. R. D. New developments in FCC catalyst technology. // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – V. 221. – № 1-2. – P. 389-396.
154. Kuehler C., Humphries, A. . Meeting clean fuels objectives with the FCC. // National Petrochemical and Refiners Association (NPRO) Annual Meeting, San Antonio, TX, 2003.
155. Dean C., Aitani A., Saeed M. . Evaluation of FCC catalyst additive for gasoline sulfur reduction. // *Saudi Aramco J. Tech.* – 2002. – V. 4. – P. 56-61.
156. Mokaya R., Jones W. Synthesis of acidic aluminosilicate mesoporous molecular sieves using primary amines. // *Chemical Communications*. – 1996. – V. – № 8. – P. 981-982.
157. Mokaya R., Jones W. Acidity and catalytic activity of aluminosilicate mesoporous molecular sieves prepared using primary amines. // *Chemical Communications*. – 1996. – V. – № 8. – P. 983-984.
158. Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G. H., Chmelka B. F., Stucky G. D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. // *Science*. – 1998. – V. 279. – № 5350. – P. 548-552.
159. Kim J. M., Stucky G. D. Synthesis of highly ordered mesoporous silica materials using sodium silicate and amphiphilic block copolymers. // *Chemical Communications*. – 2000. – № 13. – P. 1159-1160.
160. Boissiere C., van der Lee A., El Mansouri A., Larbot A., Prouzet E. A double step synthesis of mesoporous micrometric spherical MSU-X silica particles. // *Chemical Communications*. – 1999. – № 20. – P. 2047-2048.
161. Zhai S., Zheng J., Shi X. E., Zhang Y., Dai L., Shan Y., He M., Wu D., Sun Y. Comparative study on the acidic and catalytic properties of AlMSU and AlMCM-41 like samples: both synthesized from the same zeolite-like precursor. // *Catalysis Today*. – 2004. – V. 93-95. – P. 675-680.

162. Hartmann M., Racouchot S., Bischof C. Characterization of copper and zinc containing MCM-41 and MCM-48 mesoporous molecular sieves by temperature programmed reduction and carbon monoxide adsorption. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 1999. – V. 27. – № 2-3. – P. 309-320.
163. Kao H.-M., Wu H.-M., Liao Y.-W., Chiang A. S. T. Aluminosilicate MCM-48 mesostructures assembled from dried zeolite precursors and Gemini surfactant. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2005. – V. 86. – № 1-3. – P. 256-267.
164. Ciesla U., Schüth F. Ordered mesoporous materials. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 1999. – V. 27. – № 2-3. – P. 131-149.
165. Perego C., Millini R. Porous materials in catalysis: challenges for mesoporous materials. // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – V. 42. – № 9. – P. 3956-3976.
166. Trong On D., Desplandier-Giscard D., Danumah C., Kaliaguine S. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials. // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – V. 222. – № 1-2. – P. 299-357.
167. Chen L., Zhou X., Noreña L. E., Yu G., Li C., Wang J.-A. Framework modification and acidity enhancement of zirconium-containing mesoporous materials. // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2007. – Elsevier – P.199-202.
168. Chen L. F., Zhou X. L., Noreña L. E., Wang J. A., Navarrete J., Salas P., Montoya A., Del Angel P., Llanos M. E. Comparative studies of Zr-based MCM-41 and MCM-48 mesoporous molecular sieves: Synthesis and physicochemical properties. // *Applied Surface Science*. – 2006. – V. 253. – № 5. – P. 2443-2451.
169. Díaz-García M., Aguilar-Pliego, J., Herrera-Pérez, G., Guzmán, L., Schachat, P., Noreña-Franco, L., Aguilar-Elguezábal, A. & Gutiérrez-Arzaluz. Isomerization of pinene with Al- and Ga- modified MCM-41 mesoporous materials. // *Advanced Materials Research*. – 2010. – V. 132. – P. 162-173.

170. Boveri M., Aguilar-Pliego J., Pérez-Pariente J., Sastre E. Optimization of the preparation method of HSO<sub>3</sub>-functionalized MCM-41 solid catalysts. // *Catalysis Today*. – 2005. – V. 107-108. – P. 868-873.
171. Wang J. A., Chen L. F., Noreña L. E., Navarrete J. Spectroscopic study and catalytic evaluation of mesostructured Al-MCM-41 and Pt/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/Al-MCM-41 catalysts. // *Applied Catalysis A: General*. – 2009. – V. 357. – № 2. – P. 223-235.
172. Wang J. A., Zhou X. L., Chen L. F., Noreña L. E., Yu G. X., Li C. L. Hydroisomerization of n-heptane on the Pt/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/Zr-MCM-41 catalysts. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2009. – V. 299. – № 1-2. – P. 68-76.
173. Wang J. A., Chen L. F., Noreña L. E., Navarrete J., Llanos M. E., Contreras J. L., Novaro O. Mesoporous structure, surface acidity and catalytic properties of Pt/Zr-MCM-41 catalysts promoted with 12-tungstophosphoric acid. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2008. – V. 112. – № 1-3. – P. 61-76.
174. Yang X. K., Chen L. F., Wang J. A., Noreña L. E., Novaro O. Study of the Keggin structure and catalytic properties of Pt-promoted heteropoly compound/Al-MCM-41 hybrid catalysts. // *Catalysis Today*. – 2009. – V. 148. – № 1-2. – P. 160-168.
175. Serrano D. P., Aguado J., Escola J. M., Rodriguez J. M., Peral A. Catalytic properties in polyolefin cracking of hierarchical nanocrystalline HZSM-5 samples prepared according to different strategies. // *Journal of Catalysis*. – 2010. – V. 276. – № 1. – P. 152-160.
176. Taguchi A., Schüth F. Ordered mesoporous materials in catalysis. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2005. – V. 77. – № 1. – P. 1-45.
177. Liepold A., Roos K., Reschetilowski W. mesoporous MCM-41 materials – Effect of acidity and porosity on catalytic properties. // *Chemical Engineering Science*. – 1996. – V. 51. – № 11. – P. 3007-3012.

178. Патент US7456123, 25.11.2008, FCC catalyst, Wachter W. A., ExxonMobil Research and Engineering Company.
179. Triantafyllidis K. S., Lappas A. A., Vasalos I. A., Liu Y., Wang H., Pinnavaia T. J. Gas-oil cracking activity of hydrothermally stable aluminosilicate mesostructures (MSU-S) assembled from zeolite seeds: Effect of the type of framework structure and porosity. // *Catalysis Today*. – 2006. – V. 112. – № 1-4. – P. 33-36.
180. Ooi Y.-S., Bhatia S. Aluminum-containing SBA-15 as cracking catalyst for the production of biofuel from waste used palm oil. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2007. – V. 102. – № 1-3. – P. 310-317.
181. Gao X. H., Mao X. W. // *China Petroleum Processing and Petrochemical technologies* – 1996. – V. 27. – P. 584.
182. Jian-Wen D., Chun-Min S., Ling Q., Jian-Ming S., Xing-Zhong X. Pilot synthesis and commercial application in FCC catalyst of MCM-41 zeolite. // *Journal of Porous Materials*. – 2008. – V. 15. – № 2. – P. 189-197.
183. Yue Y., Gedeon A., Bonardet J.-L., D'Espinose J.-B., Fraissard J., Melosh N. Direct synthesis of AlSBA mesoporous molecular sieves: characterization and catalytic activities. // *Chemical Communications*. – 1999. – V. – № 19. – P. 1967-1968.
184. Mokaya R., Jones W. Physicochemical Characterisation and Catalytic Activity of Primary Amine Templated Aluminosilicate Mesoporous Catalysts. // *Journal of Catalysis*. – 1997. – V. 172. – № 1. – P. 211-221.
185. Mokaya R., Jones W., Moreno S., Poncelet G. n-heptane hydroconversion over aluminosilicate mesoporous molecular sieves. // *Catalysis Letters*. – 1997. – V. 49. – № 1. – P. 87-94.
186. Tompkins J. T., Mokaya R. Steam Stable Mesoporous Silica MCM-41 Stabilized by Trace Amounts of Al. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2014. – V. 6. – № 3. – P. 1902-1908.

187. Liu Y., Pinnavaia T. J. Aluminosilicate mesostructures with improved acidity and hydrothermal stability. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2002. – V. 12. – № 11. – P. 3179-3190.
188. Ryoo R., Jun S. Improvement of Hydrothermal Stability of MCM-41 Using Salt Effects during the Crystallization Process. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – V. 101. – № 3. – P. 317-320.
189. Kim J. M., Jun S., Ryoo R. Improvement of Hydrothermal Stability of Mesoporous Silica Using Salts: Reinvestigation for Time-Dependent Effects. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1999. – V. 103. – № 30. – P. 6200-6205.
190. Das D., Tsai C.-M., Cheng S. Improvement of hydrothermal stability of MCM-41 mesoporous molecular sieve. // *Chemical Communications*. – 1999. – V. – № 5. – P. 473-474.
191. Masika E., Mokaya R. Mesoporous Aluminosilicates from a Zeolite BEA Recipe. // *Chemistry of Materials*. – 2011. – V. 23. – № 9. – P. 2491-2498.
192. Mokaya R. Improving the Stability of Mesoporous MCM-41 Silica via Thicker More Highly Condensed Pore Walls. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1999. – V. 103. – № 46. – P. 10204-10208.
193. Sangchoom W., Mokaya R. High temperature synthesis of exceptionally stable pure silica MCM-41 and stabilisation of calcined mesoporous silicas via refluxing in water. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V. 22. – № 36. – P. 18872-18878.
194. Mokaya R. Hydrothermally stable restructured mesoporous silica. // *Chemical Communications*. – 2001. – V. – № 10. – P. 933-934.
195. Kruk M., Jaroniec M., Sayari A. Influence of hydrothermal restructuring conditions on structural properties of mesoporous molecular sieves. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 1999. – V. 27. – № 2-3. – P. 217-229.

196. Mokaya R. On the extended recrystallisation of mesoporous silica: characterisation of restructured pure silica MCM-41. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2002. – V. 12. – № 10. – P. 3027-3033.
197. Mokaya R. Alumination Pathways to Mesoporous Aluminosilicates with High-Temperature Hydrothermal Stability. // *ChemPhysChem*. – 2002. – V. 3. – № 4. – P. 360-363.
198. Mokaya R. Al Content Dependent Hydrothermal Stability of Directly Synthesized Aluminosilicate MCM-41. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2000. – V. 104. – № 34. – P. 8279-8286.
199. Xia Y., Mokaya R. Enhanced hydrothermal stability of Al-grafted MCM-48 prepared via various alumination routes. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2004. – V. 74. – № 1-3. – P. 179-188.
200. Huang W., Liu B., Sun F., Zhang Z., Bao X. Synthesis and characterization of thermally stable MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite materials. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2006. – V. 94. – № 1-3. – P. 254-260.
201. Wang Y., Yang R. T. Desulfurization of jet fuel JP-5 light fraction by MCM-41 and SBA-15. // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2009. – V. 48. – P. 142-147.
202. Wang Y., Yang R. T., Heinzl J. M. Desulfurization of jet fuel by  $\pi$ -complexation adsorption with metal halides supported on MCM-41 and SBA-15 mesoporous materials. // *Chemical Engineering Science*. – 2008. – V. 63. – № 2. – P. 356-365.
203. Park J. G., Ko C. H., Yi K. B., Park J.-H., Han S.-S., Cho S.-H., Kim J.-N. Reactive adsorption of sulfur compounds in diesel on nickel supported on mesoporous silica. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2008. – V. 81. – № 3-4. – P. 244-250.
204. Tian F. P., Jiang Z. X., Liang C.H., Li Y., Cai T.X., Li C. Deep desulfurization of gasoline by adsorption on mesoporous MCM-41. // *Chinese Journal of Catalysis*. – V. 26. – № 8. – P. 628-630.

205. Sentorun-Shalaby C., Saha S. K., Ma X., Song C. Mesoporous-molecular-sieve-supported nickel sorbents for adsorptive desulfurization of commercial ultra-low-sulfur diesel fuel. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2011. – V. 101. – № 3-4. – P. 718-726.
206. Liu B. S., Xu D. F., Chu J. X., Liu W., Au C. T. Deep desulfurization by the adsorption process of fluidized catalytic cracking (FCC) diesel over mesoporous Al-MCM-41 materials. // *Energy & Fuels*. – 2007. – V. 21. – № 1. – P. 250-255.
207. Chen H., Wang Y., Yang F. H., Yang R. T. Desulfurization of high-sulfur jet fuel by mesoporous  $\pi$ -complexation adsorbents. // *Chemical Engineering Science*. – 2009. – V. 64. – № 24. – P. 5240-5246.
208. Chiranjeevi T., Kumaran G. M., Gupta J. K., Dhar G. M. Synthesis and characterization of acidic properties of Al-HMS materials of varying Si/Al ratios. // *Thermochimica Acta*. – 2006. – V. 443. – № 1. – P. 87-92.
209. ASTM International, West Conshohocken, PA, ASTM D2887 / D2887-16, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography, [www.astm.org](http://www.astm.org).
210. Huirache-Acuña R., Pawelec B., Loricera C. V., Rivera-Muñoz E. M., Nava R., Torres B., Fierro J. L. G. Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Ni(Co)-Mo-W catalysts supported on Al-HMS and Al-SBA-16 substrates. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2012. – V. 125. – P. 473-485.
211. Wu Q., Li S. Synthesis of TiO<sub>2</sub>/Al-MCM-41 Composites with Coal-Measure Kaolin and Performance in Its Photocatalysis. // *Materials Sciences and Applications*. – 2011. – V. 2. – № 1. – P. 14-19.
212. Nilsson M., Jansson K., Jozsa P., Pettersson L. J. Catalytic properties of Pd supported on ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixtures in dimethyl ether autothermal reforming. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2009. – V. 86. – № 1-2. – P. 18-26.

213. Vargas-Tah A. A., García R. C., Archila L. F. P., Solis J. R., López A. J. G. A study on sulfur reduction in FCC gasoline using Zn–Mg–Al spinels. // *Catalysis Today*. – 2005. – V. 107-108. – P. 713-718.
214. Mandlimath T. R., Umamahesh B., Sathiyarayanan K. I. Rapid one pot synthesis of xanthene derivatives by an efficient and reusable nano-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – An insight into a new process. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2014. – V. 391. – P. 198-207.
215. Liu B. S., Wei X. N., Zhan Y. P., Chang R. Z., Subhan F., Au C. T. Preparation and desulfurization performance of LaMeO<sub>x</sub>/SBA-15 for hot coal gas. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2011. – V. 102. – № 1-2. – P. 27-36.
216. Shi G., Fang D., Shen J. Hydroisomerization of model FCC naphtha over sulfided Co(Ni)–Mo(W)/MCM-41 catalysts. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2009. – V. 120. – № 3. – P. 339-345.
217. Liu B. S., Wan Z. Y., Zhan Y. P., Au C. T. Desulfurization of hot coal gas over high-surface-area LaMeO<sub>x</sub>/MCM-41 sorbents. // *Fuel*. – 2012. – V. 98. – P. 95-102.
218. Khalil K. M. S., Khalaf M. M., Mohran H. S., Elsamahy A. A. Direct formation of iron oxide/MCM-41 nanocomposites via single or mixed n-alkyltrimethylammonium bromide surfactants. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2012. – V. 368. – № 1. – P. 56-63.
219. Lee H.-H., Ahn J.-W., Kim H. Preparation of MCM-41 with high structural stability. // *Ceramics International*. – 2004. – V. 30. – № 6. – P. 817-822.
220. Chen H., Wang Y. Preparation of MCM-41 with high thermal stability and complementary textural porosity. // *Ceramics International*. – 2002. – V. 28. – № 5. – P. 541-547.