

ВЛИЯНИЕ СМЕШАННОГО ОКСИДА В СОСТАВЕ КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА НА СОВМЕСТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ С РАСТИТЕЛЬНОМ МАСЛОМ

© 2021 г. П. В. Липин^{1,*}, О. В. Потапенко¹, Т. П. Сорокина¹, В. П. Доронин¹

¹ Центр новых химических технологий Института катализа СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск, 644040, Россия
*E-mail: lipin@ihcp.ru

Поступила в редакцию 29 мая 2020 г.
После доработки 14 сентября 2020 г.
Принята к публикации 18 сентября 2020 г.

Приготовлены образцы катализаторов крекинга, содержащих Me, Mg-Al-смешанные оксиды. В качестве дополнительно введенных металлов в составе смешанного оксида использованы: кобальт, цинк, медь и церий. При исследовании крекинга смеси вакуумного газойля с подсолнечным маслом определено, что для катализаторов, содержащих Co, Mg-Al- или Zn, Mg-Al-смешанные оксиды, наблюдается увеличение конверсии смесового сырья на 5.0 мас.% относительно образца, содержащего смешанный оксид без дополнительного металла, а также повышение выхода бензиновой фракции на 1.6–3.0 мас.%. При этом установлено, что модифицирование смешанных оксидов катионами кобальта или цинка не приводит к существенному изменению распределения неорганических продуктов, что свидетельствует о том, что катализатор сохраняет активность в реакции декарбоксилирования. В ходе каталитических испытаний также показано, что образцы катализаторов, содержащих смешанные оксиды Mg-Al с катионами меди, отличались усилением действия реакции декарбонирования, а также низкими значениями конверсии смесового сырья и выхода бензиновой фракции, что, вероятно, связано с отравляющим действием оксида меди на цеолит Y.

Ключевые слова: катализаторы крекинга, смешанные оксиды, вакуумный газойль, растительное масло

DOI: 10.31857/S0028242121010068

Известно, что каталитический крекинг – один из основных процессов нефтеперерабатывающей промышленности. Преимущество данного процесса заключается в том, что за счет изменения состава катализатора или введения дополнительного компонента в его состав можно добиться изменения выходов целевых продуктов. Один из возможных новых компонентов катализатора крeкинга – Me, Mg-Al-смешанный оксид. Согласно литературным данным [1–4] добавки на основе смешанных оксидов, содержащих катионы таких металлов, как Fe, Cu, Co, Cr, Zn, могут быть использованы в процессе каталитического крекинга с целью нейтрализации оксидов SO_x и NO_x, образующихся при регенерации отработанных катализаторов. При этом смешанные оксиды использовались в качестве добавок к катализатору крекинга, а не его компонента. Однако, используя Me, Mg-Al-смешанные оксиды в качестве компонента катализатора крекинга, можно добиться повышения его активности [5]. Причем это происходит не только из-за наличия кислотных центров в смешанных оксидах, но и за

счет устойчивости к действию азотистых соединений, которые в условиях крекинга способствуют дезактивации катализатора. Необходимо также отметить, что еще одной особенностью смешанных оксидов, обладающих слабоосновными свойствами, является способность катализировать реакцию декарбоксилирования [6].

В последнее десятилетие большое внимание уделяется получению моторных топлив и другой нефтехимической продукции из различных возобновляемых природных источников, в частности растительных масел. Многие исследователи изучали возможность совместного превращения нефтяных фракций с растительными маслами в условиях каталитического крекинга [7–11]. Однако при использовании растительных масел в качестве компонента сырья каталитического крекинга необходимо учитывать особенности их строения [12]. Это связано с тем, что при термическом разложении исходных триглицеридов масел образуются различные кислородсодержащие соединения, вовлекающиеся в реакции деоксигенации с образова-

Таблица 1. Компонентный состав катализаторов

№	Образец (состав смешанного оксида)	Цеолиты, мас.%	Матрица, мас.%			
		Y	Al-Si	Al ₂ O ₃	MM	Me, Mg-Al
1	Базовый Mg-Al	18.0	32.0	20.0	20.0	10.0
2	Co, Mg-Al					
3	Zn, Mg-Al					
4	Cu, Mg-Al					
5	CuCe, Mg-Al					
6	Образец сравнения	18.0	40.0	20.0	22.0	–

нием или диоксида углерода и парафинов (реакция декарбонирования) или монооксида углерода, воды и олефинов (реакция декарбонирования) [13–15]. Реакция декарбонирования является предпочтительной, т.к. в результате ее протекания образуется менее опасный, с экологической точки зрения, диоксид углерода. Таким образом, в условиях крекинга возникает необходимость контролировать направление протекания процесса деоксигенации растительных масел, чтобы не увеличивать образования монооксида углерода.

Решением данной задачи может быть использование в качестве компонента катализатора Me, Mg-Al-смешанных оксидов. Данные соединения обладают слабоосновными свойствами и, как отмечалось ранее, способны катализировать реакцию декарбонирования. В работе [16] авторами было показано, что варьируя мольное соотношение магния к алюминию можно контролировать основные свойства смешанных оксидов. Так, было показано, что для смешанных оксидов с мольным соотношением Mg:Al выше 1.90:1 отмечалось усиление основных свойств. В результате в неорганических продуктах крекинга смеси гидроочищенного вакуумного газойля с подсолнечным маслом повышалось содержание диоксида углерода, что свидетельствовало об усилении вклада реакции декарбонирования. Однако при этом отмечается существенное снижение конверсии смесового сырья, а также выходов целевых углеводородных продуктов по сравнению с образцом, не содержащим Mg-Al-смешанный оксид. Минимизировать данный эффект возможно за счет введения на стадии синтеза гидротальцитов дополнительных металлов. Это достигается замещением части катионов магния на двухвалентные катионы различных металлов, в результате чего можно добиться изменения свойств смешанных оксидов. При этом предлагается использовать смешанный оксид не в качестве добавки к катализатору крекинга, а в качестве его компонента.

Таким образом, цель настоящей работы – изучение влияния дополнительно введенного металла в состав Mg-Al-смешанного оксида на выход про-

дуктов совместных превращений вакуумного газойля с растительным маслом в условиях крекинга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление смешанных оксидов и катализаторов. Растворы металлов готовили из азотно-кислых солей магния, алюминия, кобальта, цинка, меди и церия, взятых в определенных мольных соотношениях до получения общей концентрации по металлам 1.0–1.5 моль/л. В качестве осадителя использовали смесь растворов NaOH и Na₂CO₃. Осаждение проводили путем смешения растворов металлов и осадителя при температуре 60–80°C и постоянном значении pH 8–9. После осаждения суспензию подвергали старению в течение 24 ч. Затем полученную суспензию фильтровали под вакуумом и промывали дистиллированной водой от маточного раствора (главным образом от катионов Na⁺). Полученные осадки использовали в качестве компонента матрицы катализатора крекинга, вводимого на стадии приготовления суспензии. Для исследования физико-химических свойств полученных образцов проводили сушку при 100°C в течение 12 ч, ступенчатую прокалку при 450 и 750°C и обработку в среде 100%-ного водяного пара при 760°C в течение 5 ч.

Для исследования зависимости по методике [17] состава продуктов крекинга от дополнительного металла в составе смешанного оксида, были приготовлены катализаторы, содержащие ультрастабильный цеолит Y в катион-декатированной форме (Na₂O = 0.85 мас.%) и матрицу. В качестве компонентов матрицы использовались аморфный алюмосиликат (Al-Si, Na₂O = 0.09 мас.%, Al₂O₃ = 10.80 мас.%), оксид алюминия (Al₂O₃), бентонитовая глина – монтмориллонит Ca-формы (MM, Таганское месторождение) и смешанный оксид (Me, Mg-Al) с различными дополнительными металлами: Co, Zn, Cu и Ce. В качестве образцов сравнения были приготовлены два катализатора: первый образец содержал базовый Mg-Al-смешанный оксид без дополнительного металла, второй – не содержал в своем составе

Таблица 2. Характеристики приготовленных смешанных Me, Mg-Al-оксидов

№	Образец (состав смешанного оксида)	Мольное соотношение (Me+Mg):Al	Количество десорбированного аммиака, мкмоль/г	Фазовый состав
1	Базовый Mg-Al	2.58:1	105	MgO, MgAl ₂ O ₄
2	Co, Mg-Al	3.15:1	147	MgO, CoO, Co _{1-x} Mg _x Al ₂ O ₄
3	Zn, Mg-Al	2.85:1	182	MgO, ZnO, Zn _{1-x} Mg _x Al ₂ O ₄
4	Cu, Mg-Al	2.97:1	145	MgO, CuO, Cu _{1-x} Mg _x Al ₂ O ₄
5	CuCe, Mg-Al	3.02:1	177	–

Mg-Al-смешанного оксида. В табл. 1 приведен компонентный состав приготовленных катализаторов.

Методы исследования свойств образцов смешанных оксидов. Температурно-программируемую десорбцию (ТПД) аммиака проводили на прецизионном хемосорбционном анализаторе AutoChem-2920 «Micromeritics» при температуре 100–600°C со скоростью нагрева измерительной ячейки с образцом 10°C/мин. Скорость потока через реактор с образцом составляла 30 см³ (STP)/мин.

Фазовый состав Me, Mg-Al-смешанных оксидов определяли при помощи рентгенофазового анализа (РФА), который был выполнен на рентгеновском дифрактометре D8 Advance «Bruker» в CuK_α-излучении при напряжении 40 кВ и токе 40 мА.

Определение мольного соотношения (Me + Mg):Al в приготовленных смешанных оксидах осуществляли путем растворения добавок в минеральных кислотах с последующим анализом получаемых растворов методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе AA-6300 фирмы «Shimadzu».

Каталитические испытания. В качестве сырья в работе использована смесь гидроочищенного вакуумного газойля и подсолнечного масла, характеристики которых приведены в работе [18]. Соотношение нефтяного и растительного компонентов в модельной смеси составляло 90/10 мас.%/мас.% соответственно.

Все образцы катализаторов подвергали предварительной гидротермальной обработке при температуре 760°C в течение 5 ч в среде 100%-ного водяного пара.

Каталитические испытания проводили на лабораторной установке проточного типа, соответствующей стандарту ASTM D 3907, с неподвижным слоем катализатора (5 г) при температуре 450°C и массовой скоростью подачи сырья – 30 ч⁻¹. Сырье дозировали в течение 30 с.

Состав газообразных продуктов крекинга исследовали хроматографически на приборе «Кристалл-4000M», оборудованном: капиллярной колонкой HP-Al/S (50 м × 0.537 мм × 15.00 мкм, неподвижная фаза HP-Al/S) и пламенно-ионизационным детектором для определения состава угле-

водородных газов (C₁–C₅₊); стальной насадочной колонкой (3 м × 2 мм, адсорбент NaX фракции 80/100 меш) и детектором по теплопроводности для определения содержания CO, CO₂ и продувочного газа N₂.

Количественный анализ жидких продуктов крекинга проводили в соответствии с методикой ASTM D 2887 (метод имитированной дистилляции) на газовом хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.2» с капиллярной колонкой МХТ-2887 и пламенно-ионизационным детектором. К бензиновой фракции при крекинге гидроочищенного вакуумного газойля относили все жидкие углеводороды с температурой кипения менее 216°C.

Количество образующейся при крекинге воды определяли из ¹H ЯМР-спектров по соотношению сигналов, соответствующих ацетону и воде. Ацетон вводили в смесь в известном количестве для гомогенизации получаемых жидких продуктов. Спектры ЯМР ¹H записаны на ЯМР-спектрометре Advance-400 фирмы «Bruker».

Содержание коксовых отложений на катализаторе определяли по убыли массы образца после его прокалывания при 550°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики приготовленных смешанных оксидов. На основе данных, имеющихся в литературе, были приготовлены гидротальциты, в которых часть катионов Mg была замещена катионами Co, Zn, Cu и Ce. В табл. 2 приведены основные характеристики полученных смешанных оксидов. Так, введение металла способствует повышению кислотных свойств смешанных оксидов по сравнению с базовым Mg-Al-смешанным оксидом.

Рентгенофазовый анализ образца гидротальцита, являющегося предшественником Mg-Al-смешанного оксида (базовый образец), определил наличие пиков, относящихся к периклазоподобной фазе. При уточнении параметра решетки в пространственной группе периклаза (MgO) установлено, что полученное значение меньше, чем для чистого периклаза, что свидетельствует о присутствии в структуре катионов Al³⁺ с меньшим ион-

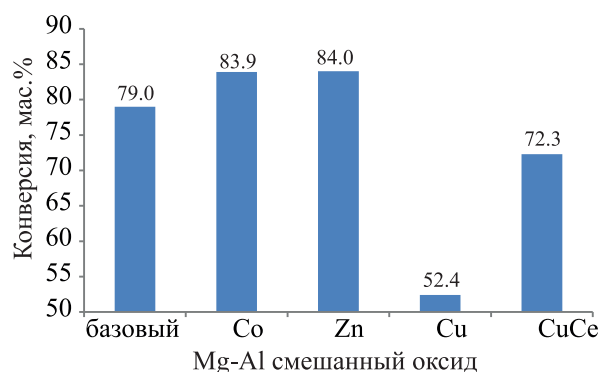


Рис. 1. Значения конверсии при крекинге смеси гидроочищенного вакуумного газойля (90 мас.%) и подсолнечного масла (10 мас.%).

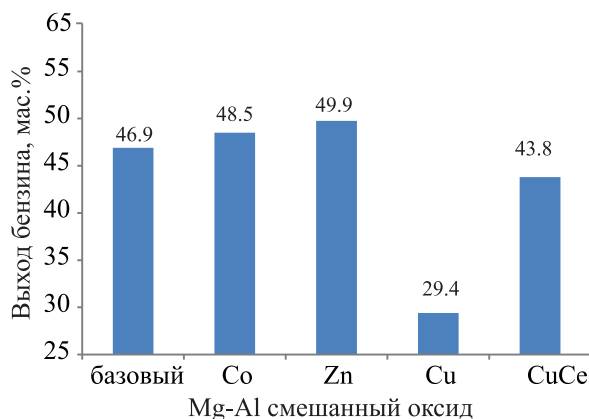


Рис. 2. Выход бензина при крекинге смеси гидроочищенного вакуумного газойля (90 мас.%) и подсолнечного масла (10 мас.%).

ным радиусом, по сравнению с катионами Mg^{2+} . Отмеченные отличия указывают на то, что полученный оксид имеет структуру слоистой дефектной шпинели.

Исследование фазового состава образцов гидротальцитов, являющихся предшественниками Co, Mg-Al- или Zn, Mg-Al-смешанных оксидов, показало, что частичная замена Mg^{2+} на Me^{3+} после прокаливания приводит к образованию кроме фазы MgO фазы шпинели типа $Me_{1-x}Mg_xAl_2O_4$. Однако однозначно ответить на вопрос об истинном составе шпинели затруднительно. Кроме того, отмечено наличие широких рефлексов, которые можно отнести к фазе дефектного и дисперсного MeO.

Расшифровка фазового состава образца гидротальцита, являющегося предшественником Cu, Mg-Al-смешанного оксида, показала, что исследуемый образец представляет собой смесь фаз: MgO, шпинель типа $Cu_{1-x}Mg_xAl_2O_4$; фаза CuO. Отсутствие фазового состава для образца, являющегося предшественником CuCe, Mg-Al-смешанного оксида, связано с трудностью интерпретации полученных данных.

Совместный крекинг вакуумного газойля и подсолнечного масла на катализаторах, содержащих смешанные оксиды. Результаты каталитических испытаний показывают, что введение на стадии синтеза гидротальцитов дополнительных металлов, таких как кобальт или цинк, способствует увеличению конверсии смесового сырья. Так, для образца, содержащего базовый Mg-Al-смешанный оксид без дополнительных металлов, значение конверсии смесового сырья (90 мас.% гидроочищенного вакуумного газойля, 10% подсолнечного масла) составляет 79.0 мас.%, а для образцов, содержащих Co, Mg-Al или Zn, Mg-Al смешанные оксиды, конверсия повышается до 83.9 и 84.0 мас.% соответственно (рис. 1). Вероятно, это

обусловлено усилением кислотных свойств смешанных оксидов (табл. 2). При использовании в качестве дополнительного металла меди, для образца катализатора, содержащего соответствующий смешанный оксид, наблюдается резкое снижение конверсии смесового сырья – 52.4 мас.%. Несмотря на то, что для Cu, Mg-Al-смешанного оксида наблюдается усиление кислотных свойств до 145 мкмоль/г против 105 мкмоль/г для образца сравнения, это не приводит к повышению конверсии. Данный эффект вероятно связан с отравляющим действием оксида меди на цеолит Y. Снижение конверсии смесового сырья при усилении кислотных свойств Cu, Mg-Al-смешанного оксида вероятно объясняется, во-первых, изменением природы кислотных центров, т.е. блокированием сильных брэнстедовских кислотных центров цеолита Y, а во-вторых, изменением их силы. Введение на стадии синтеза гидротальцитов совместно с катионами меди катионов церия несколько снижает отрицательный эффект меди на цеолит. Так, значение конверсии смесового сырья для образца, содержащего CuCe, Mg-Al-смешанный оксид, составляет 72.3 мас.%. Однако это все равно на 6.7 мас.% ниже по сравнению с образцом с базовым Mg-Al-смешанным оксидом.

Аналогичные закономерности наблюдаются и для выхода бензиновой фракции (рис. 2). Так, введение таких металлов как Co или Zn в Mg-Al-смешанные оксиды способствует повышению выхода бензина на 1.6 и 3.0 мас.% соответственно по сравнению со смешанным оксидом, не содержащим дополнительного металла. Введение меди, как и в случае конверсии, ведет к резкому снижению выхода до 29.4 мас.%. Присутствие церия в смешанном оксиде способствует повышению выхода бензиновой фракции до 43.8 мас.%, но значение все равно ниже по сравнению с образцом с базовым Mg-Al-смешанным оксидом.

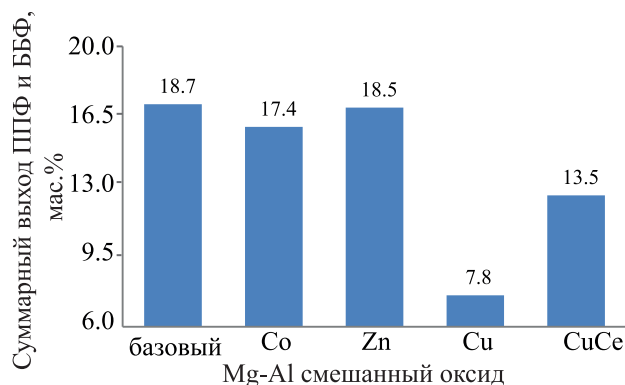


Рис. 3. Суммарный выход пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций при крекинге смеси гидроочищенного вакуумного газойля (90 мас.%) и подсолнечного масла (10 мас.%).

Результаты каталитических испытаний показывают, что введение кобальта или цинка не оказывают существенного влияния на суммарный выход пропан пропиленовой (ППФ) и бутан-бутиленовой (ББФ) фракций. Как видно из рис. 3 для катализаторов, содержащих базовый, Co-, Mg-Al- или Zn, Mg-Al-смешанные оксиды суммарный выход ППФ и ББФ изменяется от 17.4 до 18.7 мас.%. Выходы данных газовых фракций для катализаторов, содержащих смешанные оксиды с дополнительно введенной медью, снижаются на 58.3 отн. % (Cu, Mg-Al-смешанный оксид) и на 27.8 отн. % (CuCe, Mg-Al-смешанный оксид) относительно образца с базовым Mg-Al-смешанным оксидом.

Для выхода олефинов C_3 и C_4 наблюдается несколько иная ситуация. Как видно из данных рис. 4 наибольший выход легких олефинов наблюдается для образца с базовым Mg-Al-смешанным оксидом – 6.5 мас.%. Образцы катализаторов, содержащих смешанные оксиды с дополнительно введенными катионами Cu, имеют относительно небольшое снижение выхода олефинов C_3 и C_4 . Это связано с тем, что из-за отравляющего действия оксидов меди на цеолит Y снижается вклад реакций переноса водорода. Об этом свидетельствует

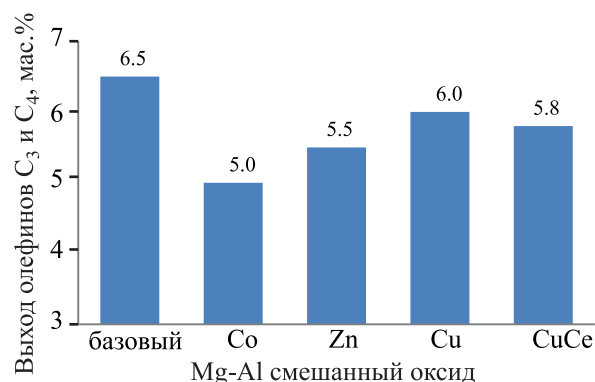


Рис. 4. Выход олефинов C_3 и C_4 при крекинге смеси гидроочищенного вакуумного газойля (90 мас.%) и подсолнечного масла (10 мас.%).

снижение содержания изобутана в ББФ (табл. 3), а также снижение значений коэффициента переноса водорода, особенно для образца катализатора, содержащего Cu, Mg-Al-смешанный оксид. Несмотря на то, что для образца катализатора с Cu, Mg-Al-смешанным оксидом содержание непредельных углеводородов в ППФ и ББФ увеличивается до 85.4 и 71.6% соответственно, это не приводит к существенному повышению выхода легких олефинов. Причиной низкой каталитической активности может быть, как отмечалось ранее, действие оксидов меди на цеолитный компонент катализатора; при этом суммарный выход пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций составляет только 7.8 мас.% и как итог выход олефинов C_3 и C_4 не превышает 6.0 мас.%. Образцы, содержащие Co, Mg-Al или Zn, Mg-Al-смешанные оксиды, отличаются также наиболее низкими значениями выхода олефинов. Это обусловлено с тем, что введение катионов данных металлов в смешанный оксид способствует усилению кислотных свойств, что в свою очередь ведет к повышению активности реакций переноса водорода. Подтверждением этого являются высокие значения коэффициента переноса водорода для данных образцов.

Таблица 3. Состав пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций при крекинге смеси вакуумного газойля (90 мас.%) и подсолнечного масла (10 мас.%)

Показатели	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5
	Состав смешанного оксиды				
	базовый Mg-Al	Co, Mg-Al	Zn, Mg-Al	Cu, Mg-Al	CuCe, Mg-Al
$C_3/\Sigma C_3$, %	59.8	51.2	53.6	85.4	65.4
<i>изо</i> - $C_4/\Sigma C_4$, %	60.5	62.5	63.1	20.7	53.5
<i>изо</i> - $C_4/\Sigma C_4$, %	13.3	12.0	11.4	39.8	23.6
$\Sigma C_4/\Sigma C_4$, %	22.9	18.2	18.2	71.6	32.0
Коэффициент переноса водорода = $X_{C_4}/X_{C_4=}$	3.37	4.49	4.49	0.40	2.13

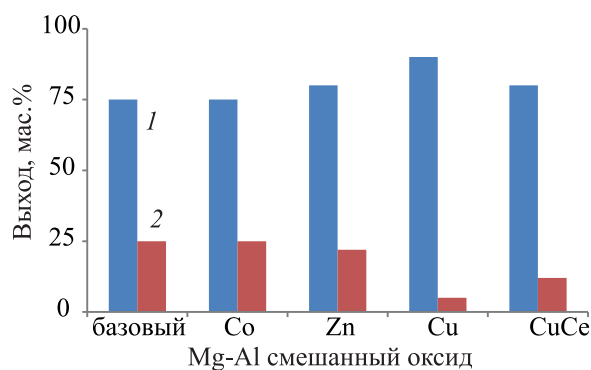
Таблица 4. Значения конверсии и выходов продуктов при крекинге смеси вакуумного газойля (90 мас.%) и подсолнечного масла (10 мас.%)

Показатели	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 6
	Состав смешанного оксида			
	базовый Mg-Al	Co, Mg-Al	Zn, Mg-Al	–
Конверсия, мас.%	79.0	83.9	84.0	85.0
Выход неорганических продуктов, мас.%				
CO + H ₂ O	1.0	1.0	1.1	1.1
CO ₂	0.3	0.4	0.3	0.3
Выход углеводородных продуктов, мас.%				
C ₁ –C ₂	1.3	1.3	1.4	1.4
ППФ	6.1	5.5	6.1	6.1
в т.ч. пропилена	3.6	2.8	3.3	3.2
ББФ	12.6	11.9	12.4	12.8
в т.ч. бутиленов	2.9	2.2	2.2	2.1
Бензин	46.9	48.5	49.9	52.3
Легкий газойль	14.1	12.6	12.8	12.3
Тяжелый газойль	6.9	3.5	3.2	2.7
Кокс	10.8	15.3	12.8	11.0

При превращении растительных масел в условиях каталитического крекинга необходимо учитывать особенности их строения. Триглицериды, составляющие основу растительных масел, содержат в своем составе атомы кислорода. Таким образом, в результате их превращения образуются различные кислородсодержащие соединения, преимущественно одноосновные жирные кислоты, которые затем вовлекаются в реакции деоксигенации [19–21]. Ранее в работе [16] было показано, что при введении в состав катализатора крекинга Mg-Al-смешанного оксида можно контролировать направление протекания процесса деоксигенации кислородсодержащих соединений. Кроме того, авторы определили, что при мольном соотношении магния к алюминию выше 1.90:1 в смешанном оксиде начинает преобладать оксид магния, обладающий основными свойствами, а это в свою очередь ведет к усилению действия реакции декарбонирования. Данная реакция является предпочтительной, т.к. в результате ее протекания образуется диоксид углерод, который в отличие от монооксида более экологически безопасен. В выбранном базовом Mg-Al-смешанном оксиде мольное соотношение магния к алюминию составляет 2.58:1, что свидетельствует о его активности в реакции декарбонирования. Для того, чтобы оценить влияние дополнительно введенного металла в смешанный оксид на протекание реакций деоксигенации приведено распределение неорганических продуктов при превращении смесового сырья (рис. 5). Как видно из данных, для образцов, содержащих базовый, Co, Mg-Al- или Zn, Mg-Al-смешанные оксиды, соотношение выходов продуктов реакций декарбонирования и декарбонирования сопостави-

мы. Приведенные данные свидетельствуют о том, что при введении на стадии синтеза гидротальцитов в качестве дополнительного металла кобальта или цинка, активность смешанного оксида в отношении реакции декарбонирования сохраняется. В случае же введения катионов меди наблюдается усиление действия реакции декарбонирования.

В работе [16] авторами было показано, что при введении в состав катализатора крекинга Mg-Al-смешанного оксида можно контролировать направление протекания процесса деоксигенации кислородсодержащих соединений, образующихся при крекинге растительных масел. Это происходит за счет варьирования мольного соотношения магния к алюминию в нем. При значении соотношения Mg:Al выше 1.90 происходит усиление вклада реакции декарбонирования. Однако при этом

**Рис. 5.** Распределение неорганических продуктов: CO + H₂O (1); CO₂ (2) при крекинге смеси гидроочищенного вакуумного газойля (90 мас.%) и подсолнечного масла (10 мас.%).

отмечается существенное снижение конверсии смесового сырья и выхода бензиновой фракции по сравнению с образцом, не содержащим смешанных оксидов, что является главной негативной составляющей. В табл. 4 приведено сопоставление значений конверсии и выходов основных продуктов крекинга смеси гидроочищенного вакуумного газойля с подсолнечным маслом. Как видно из данных, введение дополнительного металла в смешанный оксид позволяет повысить значения конверсии по сравнению с образцом катализатора, содержащим базовый Mg-Al-смешанный оксид. Так, конверсия смесового сырья для образцов с Co, Mg-Al- или Zn, Mg-Al-смешанными оксидами снижается на 1.2–1.3 отн. % относительно значений для катализатора, не содержащего смешанный оксид, против 7.1 отн. % для образца с базовым Mg-Al-смешанным оксидом. Аналогичная тенденция наблюдается и для выхода бензиновой фракции. Кроме того, практически сохраняется соотношение в выходах продуктов реакций декарбоксилирования и декарбонилирования. При этом необходимо отметить, что присутствие дополнительных металлов в Mg-Al-смешанном оксиде способствует протеканию реакций дегидрирования и ароматизации, о чем свидетельствует повышение выхода кокса, особенно для образца, содержащего Co, Mg-Al-смешанный оксид.

Таким образом, введение катионов кобальта или цинка в Mg-Al-смешанный оксид позволяет сохранить вклад реакции декарбоксилирования при превращении кислородсодержащих соединений при обеспечении высоких значений конверсии смесового сырья и выходов целевых продуктов крекинга.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При совместном крекинге гидроочищенного вакуумного газойля с подсолнечным маслом на катализаторах с дополнительно введенными катионами кобальта или цинка в состав Mg-Al-смешанного оксида отмечается не только повышение конверсии смесового сырья (5.0 мас.%), но и выхода бензиновой фракции (1.6–3.0 мас.%) относительно образца катализатора, содержащего базовый Mg-Al-смешанный оксид. При этом отмечается относительно небольшое снижение выхода олефинов C₃ и C₄ (1.0–1.5 мас.%), что обусловлено повышением вклада реакций переноса водорода. Кроме того, анализ состава неорганических продуктов крекинга смесового сырья показывает, что для катализаторов, содержащих Co, Mg-Al- или Zn, Mg-Al-смешанные оксиды, соотношение выходов продуктов реакций декарбоксилирования и декарбонилирования сопоставимы с образцом катализатора, содержащим базовый Mg-Al-смешанный оксид. Эти данные свидетельствуют о том, что при введении на стадии синтеза гидротальцитов в каче-

стве дополнительного металла кобальта или цинка активность смешанного оксида в отношении реакции декарбоксилирования сохраняется на высоком уровне.

Введение кобальта и церия в состав смешанного оксида способствует усилению кислотных свойств. Однако результаты испытаний показывают, что для катализаторов, содержащих медь в составе смешанного оксида, отмечается низкая активность при превращении смесового сырья, что вероятно обусловлено отравляющим действием меди на цеолит Y. При этом использование церия несколько снижает отрицательный эффект действия меди на цеолит. Кроме того, в случае введения катионов меди в состав смешанного оксида наблюдается усиление действия реакции декарбонилирования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119061490024-3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0028242121010068 для авторизованных пользователей.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Липин Петр Владимирович, к.х.н., ORCID – 0000-0002-3337-6827

Потапенко Олег Валерьевич, к.х.н., ORCID – 0000-0002-2755-7998

Сорокина Татьяна Павловна, ORCID – 0000-0002-1709-423X

Доронин Владимир Павлович, к.т.н., ORCID – 0000-0003-2565-8223

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Corma A., Palomares A.E., Rey F., Márquez F. Simultaneous catalytic removal of so_x and nox with hydrotalcite-derived mixed oxides containing copper, and their possibilities to be used in FCC units // J. of Catalysis. 1997. V. 170. № 1. P. 140–149.
2. Palomares A.E., López-Nieto J.M., Lázaro F.J., López A., Corma A. Reactivity in the removal of SO₂ and NO_x on Co/Mg/Al mixed oxides derived from hydrotalcites // Applied Catalysis B: Environmental. 1999. V. 20. № 4. P. 257–266.

3. *Andersson P.-O.F., Pirjamali M., Järås S.G., Boutonet-Kizling M.* Cracking catalyst additives for sulfur removal from FCC gasoline // *Catalysis Today*. 1999. V. 53. P. 565–573.
4. *Polato C.M.S., Henriques C.A., Rodrigues A.C.C., Monteiro J.L.F.* De-SO_x Additives based on mixed oxides derived from Mg, Al-hydrotalcite-like compounds containing Fe, Cu, Co or Cr // *Catalysis Today*. 2008. V. 133–135. P. 534–540.
5. *Bobkova T.V., Potapenko O.V., Sorokina T.P., Doronin V.P.* Main approaches to creating nitrogen-resistant cracking catalysts // *Russian J. of Applied Chemistry*. 2017. V. 90. № 12. P. 1900–1907.
6. *Na J.-G., Yi B.E., Kim J.N., Yi K.B., Park S.-Y., Park J.-H., Kim J.-N., Ko C.H.* Hydrocarbon production from decarboxylation of fatty acid without hydrogen // *Catalysis Today*. 2010. V. 156. № 1–2. P. 44–48.
7. *Melero J.A., Clavero M.M., Calleja G., García A., Miravalles R., Galindo T.* Production of biofuels via the catalytic cracking of mixtures of crude vegetable oils and nonedible animal fats with vacuum gas oil // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. P. 707–717.
8. *Bielansky P., Weinert A., Schönberger C., Reichhold A.* Catalytic conversion of vegetable oils in a continuous FCC pilot plant // *Fuel Processing Technology*. 2011. V. 92. № 12. P. 2305–2311.
9. *Doronin V.P., Potapenko O.V., Lipin P.V., Sorokina T.P.* Catalytic cracking of vegetable oils and vacuum gas oil // *Fuel*. 2013. V. 106. P. 757–765.
10. *Lovás P., Hudec P., Hadvinová M., Ház A.* Conversion of rapeseed oil via catalytic cracking: effect of the ZSM-5 catalyst on the deoxygenation process // *Fuel Processing Technology*. 2015. V. 134. P. 223–230.
11. *Abbasov V., Mammadova T., Aliyeva N., Abbasov M., Movsumov N., Joshi A., Lvov Y., Abdullayev E.* Catalytic cracking of vegetable oils and vacuum gas oil with commercial high alumina zeolite and halloysite nanotubes for biofuel production // *Fuel*. 2016. V. 181. P. 55–63.
12. *Dupain X., Costa D.J., Schaverien C.J., Makkee M., Moulijn J.A.* Cracking of a rapeseed vegetable oil under realistic FCC conditions // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007. V. 72. № 1–2. P. 44–61.
13. *Benson T.J., Hernandez R., French W.T., Alley E.G., Holmes W.E.* Elucidation of the catalytic cracking pathway for unsaturated mono-, di-, and triacylglycerides on solid acid catalysts // *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2009. V. 303. № 1–2. P. 117–123.
14. *Immer J.G., Kelly M.J., Lamb H.H.* Catalytic reaction pathways in liquid-phase deoxygenation of C18 free fatty acids // *Applied Catalysis A: General*. 2010. V. 375. № 1. P. 134–139.
15. *Bernas H., Eränen K., Simakova I., Leino A.-R., Kordas K., Myllyoja J., Maki-Arvela P., Salmi T., Murzin D.Yu.* Deoxygenation of dodecanoic acid under inert atmosphere // *Fuel*. 2010. V. 89. № 8. P. 2033–2039.
16. *Lipin P.V., Potapenko O.V., Sorokina T.P., Doronin V.P.* Catalytic cracking of a mixture of vacuum gas oil and vegetable oil in the presence of mixed // *Russian J. of Applied Chemistry*. 2019. V. 92. № 10. P. 1383–1391.
17. *Доронин В.П., Сорочкина Т.П., Дулякин В.К.* Способ приготовления микросферического катализатора для крекинга нефтяных фракций // Патент РФ № 2300420 РФ; Опубл. 10.06.2007.
18. *Doronin V.P., Lipin P.V., Potapenko O.V., Zhuravlev Y.E., Sorokina T.P.* Joint transformations of vegetable oils with vacuum gas oils under catalytic cracking conditions // *Chemistry for Sustainable Development*. 2017. V. 25. № 4. P. 360–366.
19. *Katikaneni S.P.R., Adjaye J.D., Idem R.O., Bakhshi N.N.* Catalytic conversion of canola oil over potassium-impregnated HZSM-5 catalysts: C₂–C₄ olefin production and model reaction studies // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1996. V. 35. № 10. P. 3332–3346.
20. *Maher K.D., Bressler D.C.* Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals // *Bioresource Technology*. 2007. V. 98. № 12. P. 2351–2368.
21. *Ong Y.K., Bhatia S.* The current status and perspectives of biofuel production via catalytic cracking of edible and non-edible oils // *Energy*. 2010. V. 35. № 1. P. 111–119.