

ПАССИВАЦИЯ НИКЕЛЯ НА КАТАЛИЗАТОРАХ КРЕКИНГА

© И. И. Шакиров¹, С. В. Кардашев¹, С. В. Лысенко¹, М. П. Бороноев¹,
А. Л. Максимов^{1,2}, Э. А. Караханов¹

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29, стр. 2
E-mail: sammy-power96@yandex.ru

Поступила в Редакцию 6 октября 2023 г.

После доработки 18 декабря 2023 г.

Принята к публикации 18 декабря 2023 г.

Проведены эксперименты по пассивации 1000–5000 ppm никеля на промышленных цеолитсодержащих катализаторах крекинга. Определены оптимальные соотношения пассиватор/никель для катализаторов, содержащих никель в количестве до 5000 ppm. Катализаторы после дезактивации никелем и его пассивации были изучены такими методами, как температурно-программируемое восстановление водородом, термопрограммируемая десорбция аммиака, рентгенофазовый анализ, низкотемпературная адсорбция–десорбция азота. Установлено, что борсодержащий пассиватор связывает никель в трудновосстановимую форму, значительно снижая его дегидрирующую активность. Показано влияние дезактивации катализаторов никелем на их активность в крекинге гидроочищенного вакуумного газойля. Установлено, что пассивация никеля в количестве до 5000 ppm борсодержащими соединениями частично восстанавливает активность промышленного цеолитсодержащего катализатора в крекинге гидроочищенного вакуумного газойля.

Ключевые слова: пассивация; бор; никель; каталитический крекинг; вакуумный газойль

DOI: 10.31857/S0044461823060105; EDN: SZIHVB

Последние десятилетия ведущие нефтеперерабатывающие компании все больше вовлекают углубленные вакуумные газойли, смеси мазутов с газойлями и остатки вторичной переработки нефти в качестве сырья в процесс каталитического крекинга для увеличения глубины переработки нефти. Вовлечение остаточного тяжелого сырья в каталитический крекинг требует решения ряда научно-технических проблем, в частности, при переходе к мазутам, тяжелым газойлям существенно увеличивается содержание металлов в сырье. Металлы в процессе крекинга тяжелого нефтяного сырья накапливаются на катализаторах, тем самым дезактивируя их, что является причиной множества нежелательных побочных реакций. Основными отравляющими металлами в процессе крекинга являются никель и ванадий. Никель, будучи катализатором дегидрирования, значительно усиливает коксообразование, увеличивает выходы водоро-

да, сухого газа, снижает выходы светлых фракций. Дезактивация ванадием происходит за счет разрушения цеолитной структуры катализатора крекинга ванадиевой кислотой и пентаоксидом ванадия [1]. Снижение отравляющей активности этих металлов является важной задачей нефтеперерабатывающей промышленности. В данной работе исследуется один из возможных подходов к борьбе с негативным действием никеля — пассивация никеля на катализаторах крекинга. Пассивация никеля направлена на снижение или полное подавление дегидрирующей активности никеля на катализаторах крекинга. В литературе описано множество пассиваторов/ловушек никеля на основе сурьмы [2, 3], бора [4, 5], оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) [6, 7], оксидов алюминия определенной пористости [8, 9]. Главным недостатком ловушек на основе оксидов редкоземельных элементов и оксидов алюминия определенной

пористости является их высокая цена, применение таких ловушек значительно увеличивает стоимость катализаторов [10]. Сурьмяные пассиваторы, представленные еще в 70–80-х годах XX в. компанией Phillips Petroleum, продемонстрировали высокую эффективность в пассивации никеля. Было показано, что при вводе маслорастворимого сурьмяного пассиватора в мольном отношении к Ni и V 1:2 на катализаторе в установку каталитического крекинга выход водорода снижался в 2 раза, выход кокса уменьшался на 1 мас% [11]. Однако в более поздних работах было показано, что применение пассиваторов на основе сурьмы значительно увеличивает концентрацию оксидов азота в дымовых газах. Так, при массовом отношении вводимой сурьмы к никелю 1:1 концентрация выделяемых оксидов азота увеличивается в 2–5 раз [12], что является критическим значением, поскольку примерно половина оксидов азота, вырабатываемых на нефтеперерабатывающем предприятии, приходится на установку каталитического крекинга [13].

Борные пассиваторы являются наиболее перспективными пассиваторами никеля, их применение не увеличивает образование оксидов азота в установке крекинга [14]. Кроме того, в последние 10–15 лет технологии пассивации никеля на основе бора начали широко применяться в нефтеперерабатывающей промышленности [15]. Тем не менее информация о технологии пассивации никеля борсодержащими соединениями носит крайне ограниченный характер (нет конкретных сведений о соотношениях бор/дезактивирующий металл, способе нанесения/ввода пассиватора и др.).

Цель работы — исследование пассивации никеля борсодержащими соединениями на промышленных цеолитсодержащих катализаторах крекинга, определение оптимальных соотношений пассиватор/никель, оценка активности катализаторов крекинга после дезактивации никелем, после пассивации никеля в крекинге гидроочищенного вакуумного газойля.

Экспериментальная часть

В работе использованы: нафтенат никеля (5–12%, кат. номер 61788-71-4, Alfa Aesar); изопропанол (х.ч., ООО «Реахим»); ацетон (х.ч., ООО «Реахим»). В качестве катализатора использовали коммерческий промышленный цеолитсодержащий катализатор крекинга с характеристиками, указанными в табл. 1. В качестве сырья использовали гидроочищенный вакуумный газойль со следующими характеристиками: $T_{н.к} = 300^\circ\text{C}$, $T_{к.к} = 530^\circ\text{C}$, $\omega_s = 0.18\%$, $\rho = 0.887 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. В качестве пассиватора использовали маслораство-

Таблица 1

Свойства свежего промышленного катализатора крекинга

| Характеристика | Показатель |
|---|------------|
| Площадь поверхности, $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ | 255 |
| Средний размер частиц, мкм | 90 |
| Уплотненная насыпная плотность, $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ | 0.83 |
| Массовая доля оксидов P3Э, % | 1.5 |
| Массовая доля Na_2O , % | 0.4 |
| Массовая доля Fe_2O_3 , % | 1.0 |
| Массовая доля Al_2O_3 , % | 35.0 |

римые борсодержащие соединения, синтезированные по разработанной нами методике, описанной в патенте [16].

Изотермы адсорбции–десорбции азота были получены при $T = 77 \text{ К}$ с помощью анализатора поверхности Gemini VII 2390 (Micromeritics). Перед анализом образцы были дегазированы в вакууме с помощью дегазатора The VacPrep™ 061 (Micromeritics) при температуре 300°C в течение 12 ч. Для расчета площади поверхности использовали метод Брунауэра–Эммета–Теллера с адсорбционными данными в диапазоне относительных давлений (P/P_0) 0.04–0.2. Объем пор и распределение пор по размерам были определены исходя из данных, относящихся к адсорбционной ветви изотерм, с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенды. Площадь и объем микропор определяли t-методом де Бура и Липпенса. Фазовый состав катализаторов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на приборе Rigaku Rotaflex D/max-RC (Rigaku). Дифрактограмму регистрировали в угловом диапазоне $2\theta = 3^\circ\text{--}50^\circ$ с использованием K_α -излучения ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) медного анода. Расчет относительной кристалличности проводили по интенсивности рефлекса с индексами (533) по методике ASTM 3906-03. В качестве образца со 100%-ной кристалличностью был принят свежий катализатор крекинга. Для оценки изменения кислотных свойств катализатора крекинга после дезактивации никелем, пассивации никеля был использован метод термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД- NH_3). Общее количество кислотных центров определяли на прецизионном хемосорбционном анализаторе Autosorb IQ (Quantachrome). Температурно-программируемое восстановление водородом (ТПВ) катализаторов проводили на анализаторе хемосорбции УСГА-101 с детектором по теплопроводности производства компании ООО «УНИСИТ». Перед ана-

лизом катализатор прокаливали при 400°C в течение 1 ч в атмосфере аргона. Термопрограммированное восстановление водородом проводили в атмосфере газа 5% H₂ + 95% Ar со скоростью подачи 30 мл·мин⁻¹ при нагревании со скоростью 10 град·мин⁻¹.

Термопаровую стабилизацию катализаторов проводили в 100%-ном водяном паре при 760°C в течение 5 ч в соответствии со стандартом ASTM D4463. Дезактивацию катализаторов крекинга никелем проводили поэтапно: 1) нанесение предварительно растворенного в толуоле нафтена никеля на катализатор пропиткой по влагоемкости в количествах 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 ppm в пересчете на никель с последующим прокаливанием в токе воздуха при 620°C; 2) термопаровая обработка 100%-ным водяным паром при 760°C в течение 5 ч. Нанесение борсодержащего пассиватора, предварительно растворенного в изопропанол, на дезактивированный никелем катализатор проводили пропиткой по влагоемкости в количествах 1000, 2000, 3000, 4000 ppm в пересчете на бор с последующим прокаливанием в токе воздуха при 620°C. Далее данные в таблицах и рисунках о количествах бора и никеля на катализаторах приведены в пересчете на никель и бор.

Каталитические эксперименты проводили на установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора в соответствии со стандартом ASTM D5154-10. Условия экспериментов: температура крекинга 525°C, соотношение катализатор/сырье 4 г/г. Выходы бензина и легкого каталитического газойля в жидких продуктах крекинга определяли методом «имитированной дистилляции» по ASTM D2887-16 на хроматографе Хромос GX1000 с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой Petrocol-2887 (5 м × 0.53 мм, толщина пленки неподвижной фазы 2.65 мкм), газ-носитель — гелий, объемная скорость 30 мл·мин⁻¹ при температуре испарителя и детектора 370°C. Анализ проводили в режиме программирования температуры колонки от 30 до 370°C со скоростью 20 град·мин⁻¹. Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяли с использованием программного обеспечения Хромос СТО Газпром 5.5 2007 версия 0.9.18.0 для Windows. Газообразные продукты крекинга анализировали на хроматографе Хромос GX1000, оборудованном пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности. Содержание водорода в газах крекинга определяли на насадочной колонке (4 м × 2 мм) с твердой фазой CaA 5A (3.5 м) + NaX 13X (0.5 м) (газ-носитель — аргон, объемная скорость 10 мл·мин⁻¹, температура колонки 40°C, температура детектора по теплопроводности 160°C). Анализ

углеводородных компонентов газа определяли на капиллярной колонке GSGASPRO (60 м × 0.32 мм) [газ носитель — гелий, объемная скорость 5 мл·мин⁻¹, температура детектора (ПИД) 160°C]. Анализ проводили в режиме программирования температуры колонки от 30 до 210°C со скоростью 25 град·мин⁻¹. Для определения выхода кокса закоксованный катализатор прокаливали при 620°C в токе аргона в течение 30 мин с целью удаления адсорбированных низкомолекулярных соединений с поверхности катализатора. Далее катализатор прокаливали в кварцевом реакторе при 620°C в токе воздуха, подаваемого со скоростью 20 см³·мин⁻¹, в течение 2 ч для отжига кокса. Выход кокса определяли по формуле $\varphi = 100\% \cdot (m_1 - m_2) / M_{\text{сырья}}$, где m_1 — масса закоксованного катализатора после прокаливания в атмосфере аргона, m_2 — масса катализатора, $M_{\text{сырья}}$ — масса поданного сырья.

Обсуждение результатов

Согласно данным метода низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, удельная площадь поверхности катализатора после термопаровой обработки cat-TPO уменьшается с 255 до 210 м²·г⁻¹, при этом основное снижение площади поверхности катализатора приходится на площадь, характеризующуюся микропорами, что свидетельствует о частичном разрушении структуры цеолита (табл. 2). После термопаровой обработки катализатора дезактивированным никелем cat-3Ni-TPO площадь поверхности в сравнении с образцом cat-TPO изменяется незначительно, что согласуется с литературными данными [17] о том, что разрушение структуры цеолита в катализаторах никелем в условиях крекинга происходит незначительно. Пассивация никеля на катализаторе бором не приводит к существенному снижению общей площади поверхности и объема микропор, что может быть связано с высокодисперсным распределением борсодержащего пассиватора на катализаторе.

На дифрактограммах катализаторов наблюдаются рефлексы, относящиеся к Y-цеолиту типа FAU с размером элементарной ячейки 24.60 Å. После нанесения никеля и пассиватора на катализатор крекинга дополнительных сигналов на спектре РФА не было обнаружено, что может свидетельствовать о высокой дисперсии никеля и борного пассиватора на катализаторе (рис. 1). Для оценки влияния дезактивации никелем и пассивации бором на катализатор крекинга были рассчитаны относительные кристалличности цеолитных компонентов образцов. Согласно данным РФА, снижение кристалличности цеолита в образцах

Таблица 2

Результаты низкотемпературной адсорбции–десорбции азота и относительные кристалличности промышленных катализаторов крекинга после термопаровой обработки, дезактивации никелем и после пассивации никеля

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

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

после дезактивации и пассивации незначительны, основная потеря кристалличности цеолита в катализаторе происходит после термопаровой обработки, что согласуется с результатами низкотемпературной адсорбции–десорбции азота.

На кривых ТПД- NH_3 можно выделить три температурные области десорбции аммиака: 80–170, 170–300, 300–600 °C, относящиеся к слабым, средним и сильным кислотным центрам соответственно (рис. 2). После термопаровой обработки катализатора общее количество кислотных центров снижается примерно в 2 раза, количество сильных кислотных центров, отно-

сящихся к цеолитному компоненту катализатора [18], снижается примерно в 3 раза. Нанесение борсодержащего пассиватора увеличивает общую кислотность катализатора, причем количество сильных кислотных центров растет с увеличением количества бора на катализаторе. Так, образец, содержащий 4000 ppm B (cat-3Ni-TPO-4B), имеет примерно в 2 раза больше сильных кислотных центров, чем термостабилизированные образцы, не содержащие пассиватор (табл. 3).

Схожее увеличение кислотности неорганических материалов при допировании бором было показано в работах [19, 20]. Увеличение кислотности происходило за счет образования средних и сильных кислотных

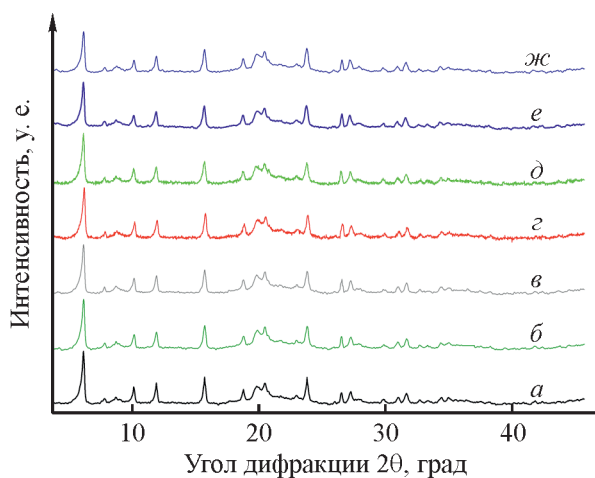


Рис. 1. Дифрактограммы промышленных катализаторов крекинга: а — свежий; б — после дезактивации 3000 ppm никеля; в — после термопаровой обработки; после пассивации 3000 ppm никеля борсодержащими соединениями в количестве: г — 1000 ppm B, д — 2000 ppm B, е — 3000 ppm B, жс — 4000 ppm B.

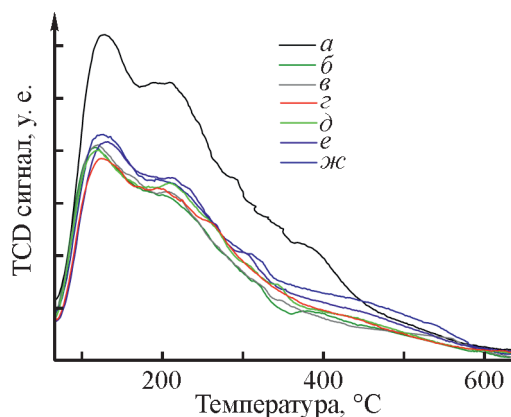


Рис. 2. Профили термопрограммируемой десорбции аммиака промышленных катализаторов крекинга: а — свежий; б — после дезактивации 3000 ppm никеля; в — после термопаровой обработки; после пассивации 3000 ppm никеля борсодержащими соединениями в количестве: г — 1000 ppm B, д — 2000 ppm B, е — 3000 ppm B, жс — 4000 ppm B.

Таблица 3

Результаты термопрограммируемой десорбции аммиака промышленных катализаторов крекинга

| Образец | Количество кислотных центров, мкмоль NH ₃ /г | | | |
|----------------|---|---------------------|---------------------|-------|
| | слабые (80–170°C) | средние (170–300°C) | сильные (300–600°C) | всего |
| cat | 254 | 337 | 147 | 738 |
| cat-ТРО | 157 | 175 | 56 | 388 |
| cat-3Ni-ТРО | 152 | 171 | 49 | 372 |
| cat-3Ni-ТРО-1В | 158 | 164 | 57 | 379 |
| cat-3Ni-ТРО-2В | 162 | 185 | 64 | 411 |
| cat-3Ni-ТРО-3В | 159 | 200 | 80 | 439 |
| cat-3Ni-ТРО-4В | 160 | 187 | 110 | 457 |

Примечание. cat — свежий катализатор; cat-ТРО — катализатор после термопаровой обработки; cat-3Ni-ТРО — катализатор после дезактивации 3000 ppm никеля; катализаторы после пассивации 3000 ppm никеля борсодержащими соединениями в количестве: 1000 ppm В — cat-3Ni-ТРО-1В, 2000 ppm В — cat-3Ni-ТРО-2В, 3000 ppm В — cat-3Ni-ТРО-3В и 4000 ppm В — cat-3Ni-ТРО-4В.

центров Бренстеда, количество которых возросло с образованием VO_4 -групп.

В работах [21, 22] было показано, что методом ТПВ никель на катализаторах крекинга может быть обнаружен в двух состояниях: в низкотемпературной области 400–600°C наблюдается сигнал, относящийся к NiO, и в высокотемпературной области 700–860°C — сигнал, принадлежащий шпинелеподобным структурам $\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_{3+x}$ и силикату никеля. На кривой ТПВ дезактивированного никелем образца наблюдаются подобные сигналы. После пассивации никеля бором наблюдается уменьшение доли легковосстановимой формы никеля и сдвиг сигнала, относящегося к шпинелеподобным структурам $\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_{3+x}$ и силикату никеля, в область более высоких температур (рис. 3). Таким образом, согласно данным ТПВ, борсодержащий пассиватор связывает никель в более трудновосстанавливаемую форму.

Катализаторы после дезактивации никелем, пассивации никеля и термопаровой обработки были испытаны в крекинге гидроочищенного вакуумного газойля. С увеличением содержания никеля на катализаторе снижаются выходы бензина, пропан-пропиленовой фракции, бутан-бутиленовой фракции, увеличиваются выходы легкого каталитического газойля, кокса, водорода, доля олефинов в крекинг-газе. Причем снижение активности катализатора в процессе крекинга гидроочищенного вакуумного газойля при дезактивации никелем до 2000 ppm происходит не так резко, как при дезактивации катализатора никелем в количестве от 2000 до 5000 ppm (рис. 4). Это может быть объяснено присутствием внутренних пассивирующих добавок в катализаторе крекинга,

снижающих активность никеля. Влияние дезактивации катализаторов никелем на крекинг углеводородного сырья изучено и подробно описано в ранних работах [23–25].

Для определения оптимального соотношения пассиватор/никель на катализатор, содержащий 3000 ppm никеля, был нанесен борсодержащий пассиватор в количествах 1000, 2000, 3000 и 4000 ppm в пересчете на бор (табл. 4). При нанесении борсодержащего пассиватора в количестве до 2000 ppm происходит частичная реактивация катализатора: увеличение выхода бензина и C_3 – C_4 газов до 3.1 и 1.6 мас%, уменьшение выхода водорода и кокса до 0.9 и 0.07 мас% соответственно, уменьшение доли олефинов в кре-

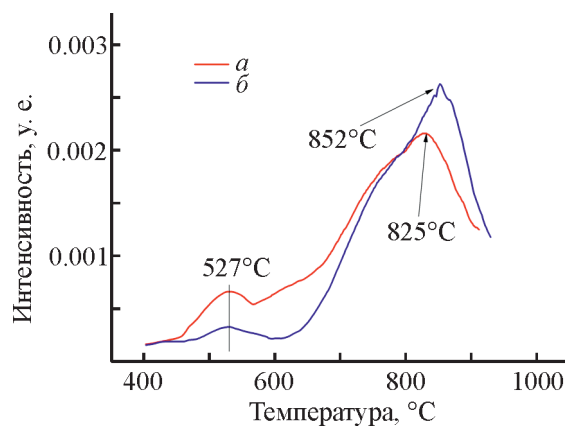


Рис. 3. Кривые температурно-программируемого восстановления водородом промышленных катализаторов крекинга: а — после дезактивации 5000 ppm никеля, б — после пассивации 5000 ppm никеля борсодержащими соединениями в количестве 3000 ppm в пересчете на бор.

Таблица 4

Характеристики процесса каталитического крекинга гидроочищенного газойля в присутствии дезактивированного 3000 ppm Ni катализатора и катализатора после пассивации 3000 ppm Ni борсодержащими соединениями в количестве 1000-4000 ppm в пересчете на бор

| Характеристика | Содержание бора на катализаторе, ppm | | | | |
|---|--------------------------------------|------|------|------|------|
| | 0 | 1000 | 2000 | 3000 | 4000 |
| Выход продуктов крекинга, мас%: | | | | | |
| бензин (нк-216°С) | 46.3 | 48.1 | 49.4 | 47.1 | 44.5 |
| легкий каталитический газойль (216–350°С) | 17.3 | 17.1 | 16.6 | 17.3 | 18.3 |
| кокс | 6.7 | 6.1 | 5.8 | 6.4 | 7.2 |
| водород | 0.33 | 0.29 | 0.26 | 0.31 | 0.35 |
| сухой газ | 2.8 | 2.6 | 2.6 | 2.9 | 3.1 |
| пропан-пропиленовая фракция | 5.7 | 5.8 | 6.2 | 5.9 | 5.8 |
| бутан-бутиленовая фракция | 10.2 | 10.5 | 11.3 | 10.6 | 9.9 |
| Конверсия, % | 89.0 | 90.2 | 91.9 | 90.2 | 88.8 |
| Олефины C ₃ -C ₄ /насыщенные C ₃ -C ₄ | 1.95 | 1.73 | 1.76 | 1.81 | 1.97 |

кинг-газе, снижение выхода сухого газа до 0.2 мас%. При дальнейшем увеличении количества борсодержащего пассиватора на катализаторе, содержащем

3000 ppm никеля, происходила потеря его активности в крекинге гидроочищенного вакуумного газойля. Снижение активности при избытке пассиватора на

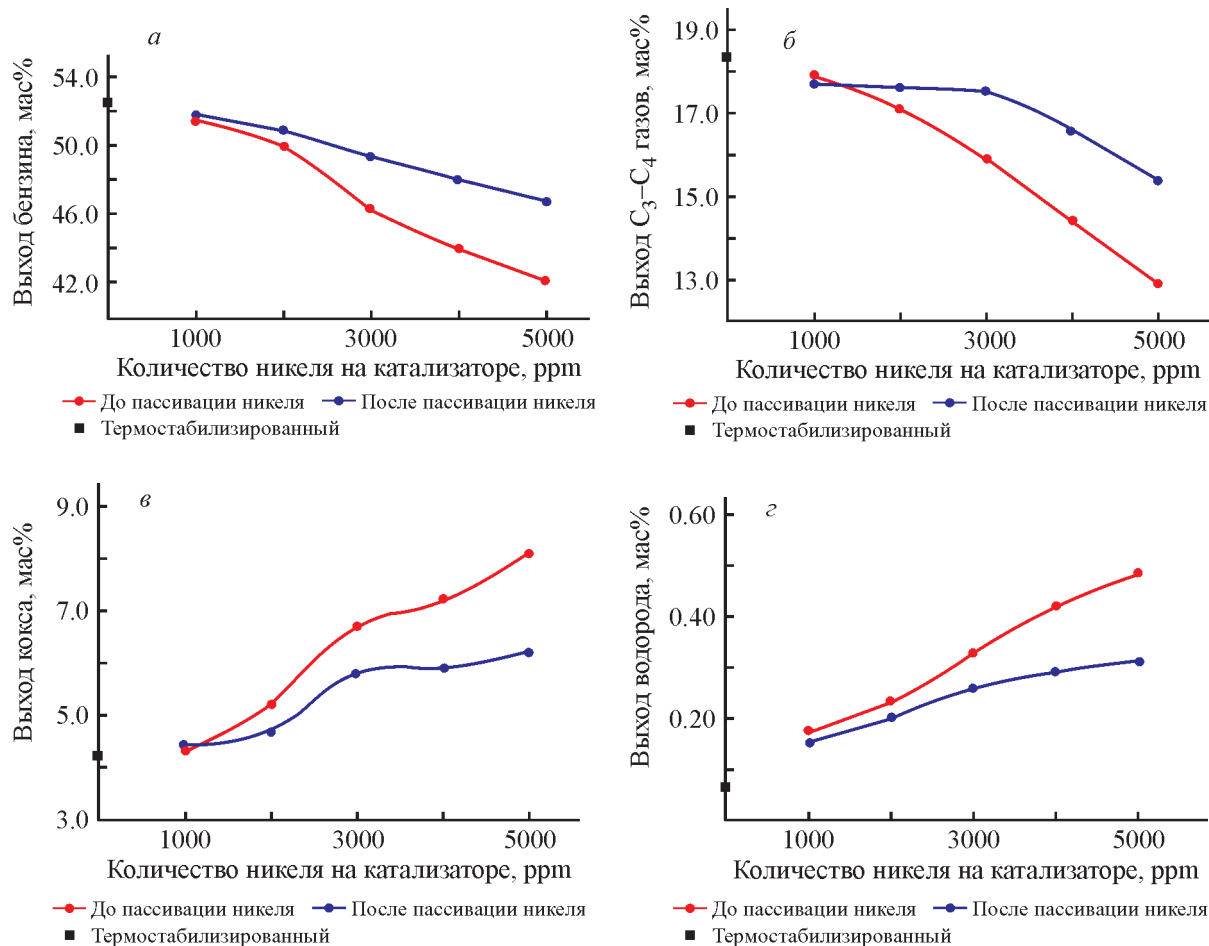


Рис. 4. Зависимости выхода продуктов крекинга: а — бензина, б — C₃-C₄ газов, в — кокса, г — водорода — от количества никеля на промышленном катализаторе крекинга до и после пассивации.

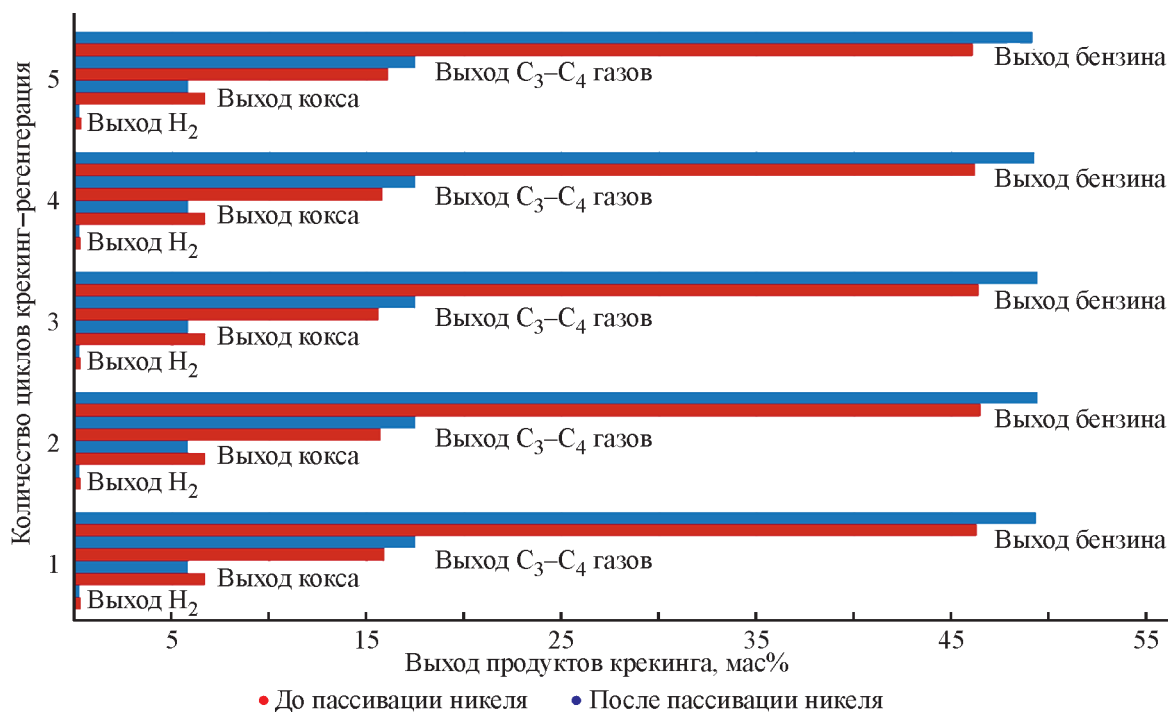


Рис. 5. Выход продуктов крекинга после 5 циклов крекинг–регенерация в присутствии катализаторов после дезактивации 3000 ppm никеля, после пассивации 3000 ppm никеля борсодержащими соединениями в количестве 2000 ppm в пересчете на бор.

катализаторе может быть объяснено увеличением концентрации средних и сильных кислотных центров, усиливающих коксообразование в процессе крекинга. Таким образом, при пассивации 3000 ppm никеля оптимальное соотношение бор/никель составило 2:3 г/г. Найденное оптимальное соотношение бор/никель было использовано для пассивации 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 ppm никеля (рис. 4). При пассивации 1000 ppm никеля улучшение каталитических свойств не наблюдалось, поскольку никель до 1000 ppm на катализаторе предположительно уже находится в пассивированном/связанном состоянии. При пассивации 3000–5000 ppm никеля выход бензина и C₃–C₄ газов увеличивается на 3–4 и 1.5–2.5 мас% соответственно, при этом снижается выход нежелательных продуктов в процессе крекинга — кокса на 1–1.8 мас% и водорода на 0.07–0.17 мас%.

Для исследования стабильности эффекта пассивации никеля, выраженного в увеличении выхода бензина, газов C₃–C₄ и уменьшении выхода водорода и кокса, дезактивированный образец cat-3Ni-TPO и катализатор после пассиваций никеля cat-3Ni-TPO-2B были испытаны в 5 циклах крекинга гидроочищенного вакуумного газойля с последующей регенерацией (рис. 5). Увеличение на 3.1 и 1.6 мас% выхода бензина и газов C₃–C₄ соответственно и уменьшение выхода водорода и кокса на 0.9 и 0.07 мас% после пассивации

3000 ppm никеля сохраняются на протяжении 5 циклов крекинг–регенерация. Таким образом, снижение дезактивирующей активности никеля за счет пассивации борсодержащими соединениями сохраняется по меньшей мере на протяжении 5 циклов крекинг–регенерация.

Выводы

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

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Соавтор А. Л. Максимов является главным редактором Журнала прикладной химии. Остальные соавторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Э. А. Караханов предложил концепцию исследования; И. И. Шакиров изучил полученные образцы физико-химическими методами анализа и является основным автором текста рукописи; С. В. Кардашев провел качественный и количественный анализ продуктов каталитических реакций; М. П. Бороноев провел каталитические эксперименты; С. В. Лысенко адаптировал методику пассивации никеля; А. Л. Максимов внес вклад в интерпретацию результатов катализа.

Информация об авторах

Шакиров Искандер Ильгизович

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2029-693X>

Кардашев Сергей Викторович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1818-7697>

Лысенко Сергей Васильевич, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-7826-2811>

Бороноев Максим Павлович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6129-598X>

Максимов Антон Львович, д.х.н., чл.-корр. РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4727-954X>

Список литературы

- [1] *Adananche D. E., Aliyu A., Atta A. Y., El-Yakubu B. J.* Residue fluid catalytic cracking: A review on the mitigation strategies of metal poisoning of RFCC catalyst using metal passivators/traps // *Fuel*. 2023. V. 343. ID 127894. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127894>
- [2] *Караханов Э. А., Ковалева Н. Ф., Лысенко С. В.* Влияние пассивации никеля цитратами сурьмы, олова и висмута на состав продуктов крекинга углеводородов различных классов // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 1999. Т. 40. № 1. С. 60–63.
- [3] *Караханов Э. А., Братков А. А., Лысенко С. В.* Реактивация отравленного никелем катализатора крекинга маслорастворимыми пассиваторами // *Нефтехимия*. 1995. Т. 35. № 5. С. 421–424
- [4] *Karakhanov E. A., Bratkov A. A., Lysenko S. V.* Reactivation of a nickel-poisoned cracking catalyst with oil-soluble passivators // *Petrol. Chem.* 1995. V. 35. N 5. P. 402–405].
- [5] *Qiang C., Guan-Nan J., Zhong-Fu L., Tao Y., Cheng-Yuan Y.* The Preparation of B₂O₃/SBA-15 and its application in nickel-tolerated FCC catalyst as matrix component // *China Pet. Process. Petrochem.* 2023. V. 25. N 1. P. 144–150.
- [5] *Zhang C. C., Shi J., Hartlaub S., Palamara J. P., Petrovic I., Yilmaz B.* In-situ diffuse reflective infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) study on Ni passivation in FCC catalysts from boron-based technology // *Catal. Commun.* 2021. V. 150. ID 106273. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106273>
- [6] *Qi Y., Liu Q., Chen Z., Zhu Y., Chen Y., Song H., Dai B., Zhang L.* Nickel-passivating element selection in FCC process and mechanistic study on the passivation of nickel by lanthanum and phosphorus // *Chem. Eng. J.* 2023. V. 467. ID 143452. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143452>
- [7] *Escobar A. S., Pereira M. M., Pimenta R. D. M., Lau L. Y., Cerqueira H. S.* Interaction between Ni and V with USHY and rare earth HY zeolite during hydrothermal deactivation // *Appl. Catal. A*. 2005. V. 286. N 2. P. 196–201. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.03.002>
- [8] *Vargas A., Maldonado C., Montoya J. A., Noreña L., Morales J.* Properties of sol-gel derived mesoporous aluminas as metal traps // *Appl. Catal. A*. 2004. V. 273. N 1. P. 269–276. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.06.042>
- [9] *Yue M. B., Xue T., Jiao W. Q., Wang Y. M.* Performance of mesoporous silica-doped aluminas on nickel passivation // *Mater. Lett.* 2013. V. 91. P. 115–117. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.09.104>
- [10] *Yuan C., Zhou L., Chen Q., Su C., Li Z., Ju G.* The Research on anti-nickel contamination mechanism and performance for boron-modified FCC catalyst // *Materials*. 2022. V. 15. N 20. ID 7220. <https://doi.org/10.3390/ma15207220>
- [11] Pat. US 3711422 A (publ. 1970). Cracking catalyst restoration with antimony compounds.
- [12] Pat. US 7914666 B1 (publ. 2006). Low NO_x FCC catalyst regeneration process.
- [13] *Shi J., Guan J., Guo D., Zhang J., France L. J., Wang L., Li X.* Nitrogen chemistry and coke transformation of FCC coked catalyst during the regeneration process // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. N 1. ID 27309. <https://doi.org/10.1038/srep27309>
- [14] *Charisteidis I. D., Trikalitis P. N., Triantafyllidis K. S., Komvokis V., Yilmaz B.* Characterization of Ni-phases and their transformations in fluid catalytic cracking (FCC) catalysts: Comparison of conventional versus

- boron-based Ni-passivation // *Catalysts*. 2023. V. 13. N 1. ID 3. <https://doi.org/10.3390/catal13010003>
- [15] Pan S., Shackelford A., McGuire Jr R., Smith G., Yilmaz B. Creative catalysis // *Hydrocarb. Eng.* 2015. V. 20. P. 46–52.
- [16] Пат. РФ 2794336 С1 (опубл. 2023). Способ пассивации тяжелых металлов на катализаторах крекинга борсодержащими соединениями.
- [17] Etim U. J., Bai P., Liu X., Subhan F., Ullah R., Yan Z. Vanadium and nickel deposition on FCC catalyst: Influence of residual catalyst acidity on catalytic products // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2019. V. 273. P. 276–285. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.07.011>
- [18] Velthoen M. E. Z., Lucini Paioni A., Teune I. E., Baldus M., Weckhuysen B. M. Matrix effects in a fluid catalytic cracking catalyst particle: Influence on structure, acidity, and accessibility // *Chem. Eur. J.* 2020. V. 26. N 52. P. 11995–12009. <https://doi.org/10.1002/chem.201905867>
- [19] Giraldo S. A., Baldovino Medrano V. G., Centeno A. Evaluating the functionalities of NiMo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃ catalysts in naphthalene hydrodearomatization and dibenzothiophene hydrodesulfurization // *CT&F — Ciencia, Tecnología y Futuro*. 2010. V. 4. N 2. P. 91–99. <https://doi.org/10.29047/01225383.290>
- [20] Li D., Sato T., Imamura M., Shimada H., Nishijima A. The effect of boron on HYD, HC and HDS activities of model compounds over Ni–Mo/ γ -Al₂O₃–B₂O₃ catalysts // *Appl. Catal. B*. 1998. V. 16. N 3. P. 255–260. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(97\)00081-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(97)00081-7)
- [21] Bayraktar O., Kugler E. L. Temperature-programmed reduction of metal-contaminated fluid catalytic cracking (FCC) catalysts // *Appl. Catal. A*. 2004. V. 260. N 1. P. 125–132. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.10.013>
- [22] Pinto F. V., Escobar A. S., de Oliveira B. G., Lam Y. L., Cerqueira H. S., Louis B., Tessonnier J. P., Su D. S., Pereira M. M. The effect of alumina on FCC catalyst in the presence of nickel and vanadium // *Appl. Catal. A*. 2010. V. 388. N 1. P. 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.07.055>
- [23] Chester A. W. Studies on the metal poisoning and metal resistance of zeolitic cracking catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987. V. 26. N 5. P. 863–869. <https://doi.org/10.1021/ie00065a001>
- [24] Habib E. T., Jr., Owen H., Snyder P. W., Streed C. W., Venuto P. B. Artificially metals-poisoned fluid catalytic cracking catalysts. Performance in pilot plant cracking of hydrotreated resid // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1977. V. 16. N 4. P. 291–296. <https://doi.org/10.1021/i360064a006>
- [25] Lappas A. A., Nalbandian L., Iatridis D. K., Voutetakis S. S., Vasalos I. A. Effect of metals poisoning on FCC products yields: Studies in an FCC short contact time pilot plant unit // *Catal. Today*. 2001. V. 65. N 2. P. 233–240. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00588-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00588-5)