

**Серопонижающие добавки на основе модифицированных
мезопористых оксидов кремния в каталитическом крекинге
вакуумного газойля**

Глотов А.П.^{1,2}, Левшаков Н.С.², Никифорова А.Г.², Пахомов А.Л.³, Лысенко С.В.²,
Караханов Э.А.²

*1 - Российский государственный университет нефти и газа (НИУ)
имени И.М. Губкина, Москва*

*2 - Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва*

*3 - ООО «Хромос», Нижегородская область, Дзержинск
glotov@petrol.chem.msu.ru*

Среди деструктивных процессов переработки нефти, каталитический крекинг по мощностям занимает ведущее место в РФ. Целевое назначение процесса – получение высокооктановых компонентов бензина и жирного газа. На долю бензина каталитического крекинга, в ряде случаев, приходится до 90% серы в товарном продукте. Существуют различные способы снижения серы в бензине каталитического крекинга: понижение конца кипения отбираемой бензиновой фракции, изменение режима работы установки, увеличение кратности циркуляции катализатора, гидроочистка сырья и продуктов, а также использование обессеривающих добавок [1]. Их использование позволяет без существенных капитальных затрат понижать концентрацию серы в жидких продуктах каталитического крекинга и проводить дальнейшее гидрооблагораживание в более мягких условиях [2]. Упорядоченные мезопористые оксиды кремния представляют интерес в качестве компонентов носителей обессеривающих добавок к катализаторам крекинга. Они обладают высокой удельной поверхностью, в процессе синтеза возможно контролировать размер пор, кислотность и ряд других параметров [3]. Целью данной работы является апробирование биметаллических La-Zn/MCM-41/Al₂O₃, La-Mg/MCM-41/Al₂O₃, Zn-Mg/MCM-41/Al₂O₃ и монометаллических La/MCM-41/Al₂O₃, La/HMS/Al₂O₃ в качестве обессеривающих добавок к промышленному микросферическому цеолитсодержащему катализатору крекинга. В работе синтезированы носители, содержащие в своем составе упорядоченные мезопористые оксиды кремния и оксид алюминия, полученный из бемита. Соотношение упорядоченный мезопористый оксид/Al₂O₃ = 60/40 % мас. для всех материалов. Образцы охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбцией/десорбцией азота, ТПД аммиака и ИК. Установлено, что полученные материалы обладают упорядоченной структурой, для них характерна изотерма адсорбции IV типа с гистерезисом. Кислотность образцов выше по сравнению кислотностью MCM-41, HMS и γ -Al₂O₃. На носитель MCM-41/Al₂O₃ были нанесены оксиды лантана, цинка и магния в количестве 5 % мас. в пересчете на металл методом пропитки с последующим прокаливанием при 600 °С. Сохранение структуры MCM-41 и HMS после нанесения металлов было доказано методами рентгенофазового анализа, адсорбцией/десорбцией азота, твердотельной ЯМР и ИК спектроскопией. Указанные материалы состава La-Zn/MCM-41/Al₂O₃, La-Mg/MCM-41/Al₂O₃, Zn-Mg/MCM-41/Al₂O₃, La/MCM-41/Al₂O₃ и La/HMS/Al₂O₃ были использованы в качестве обессеривающих добавок к промышленному катализатору крекинга. В качестве сырья был взят негидроочищенный вакуумный газойль.

СДш-04

Каталитические эксперименты проводили на установке с закрепленным слоем катализатора, соответствующей стандарту ASTM D3907, при 500 °С, массовой скорости подачи 14,2 ч⁻¹, соотношении катализатор/сырье = 3,4.

Показано, что все добавки активны в обессеривании жидких продуктов крекинга вакуумного газойля. Так, например, добавка La/HMS/Al₂O₃ (состав носителя: 60/40 % масс.) к промышленному катализатору в количестве 10 % мас, позволяет снизить содержание серы до 32 %, добавка La/MCM-41/Al₂O₃ – до 40 % в жидких продуктах крекинга негидроочищенного вакуумного газойля.

Таблица. Распределение серы в бензиновой и дизельной фракциях при крекинге вакуумного газойля на промышленном катализаторе с добавкой La/MCM-41/γ-Al₂O₃ в количестве 10 % мас..

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

Элементный состав обессеривающей добавки La/MCM-41/Al₂O₃ схож с традиционными катализаторами крекинга. Благодаря высокой удельной площади поверхности, широким порам, высокой кислотности, наличию лантана эта добавка позволяет существенно снижать концентрацию серы в жидких продуктах крекинга без потери их выходов. При ее использовании концентрация серы в бензиновой фракции понижается на 53 %, в дизельной – на 36 % по сравнению с аналогичным показателем, полученным на промышленном катализаторе без добавки (Таблица).

Исследования проводились в рамках реализации гранта УМНИК при финансовой поддержке фонда содействия развитию малых предприятий в научно-технической сфере (договор 6553ГУ/2015 от 08.07.2015).

Авторы благодарят группу компаний «Хромос» за предоставленный хроматограф Хромос GX-1000 для определения фракционного состава продуктов каталитического крекинга.

Литература:

- [1] Babich I.V., Moulijn J.A. // Fuel, 2003. 82(6): p. 607-631;
- [2] Siddiqui M.A.B., Aitani A.M. // Petroleum Science and Technology. 2007. V.25. №3. p. 305;
- [3] Llewellyn P., Rouquerol J., Rouquerol K. S. W., Sing P., Llewellyn G, Maurin F. // Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition). – 2014. – Academic Press – p. 529-564;