

УДК 542.97

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СЕРОПОНИЖАЮЩИЕ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРИРОВАННОГО АЛЮМОСИЛИКАТА Al–MCM-41 К КАТАЛИЗАТОРАМ КРЕКИНГА

© 2018 г. А. П. Глотов^{1,*}, Н. С. Левшаков¹, А. В. Вутолкина², С. В. Лысенко²

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

*E-mail: glotov.a@gubkin.ru

²Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

Поступила в редакцию 12.10.2017 г.

Проведено исследование упорядоченного мезопористого алюмосиликата типа Al–MCM-41 в качестве компонента добавок к катализаторам крекинга нефтяного сырья. Изучено влияние природы модифицирующего металла и его содержания на активность добавки. Показано, что использование биметаллических добавок на основе упорядоченных мезопористых алюмосиликатов позволяет снизить содержание серы в жидких продуктах крекинга вакуумного газойля на 37% эффективнее по сравнению с аналогичным параметром для промышленного катализатора без добавки.

Ключевые слова: серопонижающие добавки, каталитический крекинг, мезопористые материалы, вакуумный газойль.

DOI: 10.7868/S0028242118020089

Постоянный рост потребления топлива, сопровождающийся ужесточением экологических требований к качеству товарных нефтепродуктов, в частности, по содержанию в них сернистых соединений, обуславливает необходимость модернизации установок существующих вторичных процессов нефтепереработки. Каталитический крекинг – один из основных процессов переработки нефти, предназначенный для производства компонентов товарных топлив. С целью получения товарных нефтепродуктов, отвечающих жестким экологическим требованиям, бензиновую фракцию, полученную в ходе каталитического крекинга нефтяного сырья, подвергают гидрооблагораживанию, которое в случае высокосернистого сырья требует высоких давлений водорода. Таким образом, разработка способа снижения серы в продуктах каталитического крекинга становится актуальной задачей. Одним из перспективных способов снижения серы является применение обессеривающих добавок. Существенно, что по своему компонентному составу они схожи с традиционными катализаторами крекинга и смешиваются с ними непосредственно в реакторе. Их широкое распространение связано с простотой использования и низкими капитальными затратами.

В составе большинства обессеривающих добавок в качестве носителя используется оксид алюминия [1–3]. Добавки на его основе обладают высокой термостойкостью

и механической прочностью. Их использование позволяет снизить содержание сернистых соединений в бензине каталитического крекинга на 40%. Однако при этом уменьшается выход бензиновой фракции и повышается выход кокса.

Перспективными носителями обессеривающих добавок, позволяющих снижать содержание серы с сохранением выходов среднестиллятных фракций, являются упорядоченные мезопористые оксиды кремния. Такие материалы обладают высокой удельной площадью поверхности (до 1200 м²/г), большим диаметром пор (до 50 нм). В процессе их синтеза возможно контролировать кислотность, в частности путем изоморфного замещения катионов Si⁴⁺ катионами Al³⁺, и ряд других параметров. Кроме того, добавки на основе модифицированных мезопористых оксидов кремния характеризуются высокой сорбционной емкостью по отношению к сернистым соединениям, таким как бензотиофен, дибензотиофен и их производные, за счет чего достигаются высокие скорости реакции десульфуризации [4].

В данной работе проведено исследование биметаллических добавок на основе упорядоченного мезопористого алюмосиликата типа Al–MCM-41 к катализаторам крекинга вакуумного газойля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сырье. В качестве сырья использовали вакуумный газойль (ВГ), характеристики которого представлены в табл. 1.

Катализатор. Катализатором служил промышленный равновесный микросферический цеолит-содержащий катализатор крекинга (табл. 2).

Приготовление добавок. Упорядоченный мезопористый оксид кремния типа МСМ-41 был получен методом темплатного синтеза по методике, описанной в [4]. В качестве темплата использовали цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), в качестве источника кремния – тетраэтоксисилан. Полученный гель, мольного состава $\text{SiO}_2:0.25\text{ЦТАБ}:40\text{H}_2\text{O}$, выдерживали при 100°C в течение 24 ч в сушильном шкафу. Осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до отсутствия ионов брома в маточном растворе. Полученный материал сушили при комнатной температуре 24 ч, а затем выдерживали в сушильном шкафу при 80, 90, 100, 110°C в течение 4-х ч при каждой указанной температуре, после чего образец перенесли в муфельную печь, нагревали до 550°C со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{минуту}$ и прокаливали в токе воздуха в течение 5 ч. Полученный материал был охарактеризован методами низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, ИК-спектроскопии и ТПД- NH_3 .

Синтез мезопористого алюмосиликата типа Al–МСМ-41 с соотношением $\text{Si}/\text{Al}=1/400$ проводили согласно методике, описанной в [4]. В качестве источника алюминия использовали изопророксид алюминия. Реакционную смесь,

Таблица 1. Свойства негидроочищенного ВГ

Параметр	Значение
Содержание серы, мас.%	0.18
Плотность при 20°C , г/см ³	0.889
Начальная температура кипения, $^\circ\text{C}$	299
Выкипание 10%, $^\circ\text{C}$	353
Выкипание 50%, $^\circ\text{C}$	427
Конечная температура кипения, $^\circ\text{C}$	531
Содержание фракции $<200^\circ\text{C}$, мас.%	0
Содержание фракции $<350^\circ\text{C}$, мас.%	10

Таблица 2. Свойства промышленного равновесного микросферического цеолитсодержащего катализатора крекинга

Показатель	Единицы измерения	Значение
Содержание кокса	мас.%	0.079
Насыпной вес с уплотнением	г/см ³	0.898
Насыпной вес без уплотнения	г/см ³	0.819
Площадь поверхности	м ² /г	158
Массовая доля оксидов РЗЭ	мас.%	1.30
Массовая доля Na_2O	мас.%	0.46
Массовая доля Fe_2O_3	мас.%	0.80
Массовая доля Al_2O_3	мас.%	32.0

состава $\text{SiO}_2:0.005\text{Al}:0.25\text{ЦТАБ}:40\text{H}_2\text{O}$, перемешивали при комнатной температуре 24 ч, после чего отфильтровывали, промывали гексаном, сушили сначала при комнатной температуре, а затем в сушильном шкафу при 80, 90, 100 и 110°C в течение 4-х ч при каждой указанной температуре. После сушки образец переносили в муфельную печь, нагревали до 550°C со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{минуту}$ и прокаливали в токе воздуха в течение 5 ч. Структура полученного алюмосиликата была подтверждена методами низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, ПЭМ, РФА, ИК-спектроскопии, ТПД- NH_3 и твердотельной ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{27}Al .

Синтез носителя Al–МСМ-41/ Al_2O_3 . При формировании носителей для катализаторов в качестве связующего использовали псевдобемит, а в качестве пептизатора – раствор разбавленной азотной кислоты. Полученную пластичную смесь оставляли сушиться на ночь, после чего сушили при циркуляции воздуха 2 ч при 60°C , затем 2 ч – при 80°C , 2 ч – при 110°C , 2 ч – при 350°C . После сушки образец прокаливали в муфельной печи в токе воздуха при 550°C в течение 3 ч. Затем материал измельчали и отбирали фракцию 140–250 мкм. В результате был получен носитель состава $\text{Al–МСМ-41}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (с соотношением компонентов 60/40 мас.%). Материал был охарактеризован методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, ПЭМ, РФА, ИК-спектроскопии, ТПД- NH_3 и твердотельной ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{27}Al .

Нанесение металлов осуществляли методом одновременного соосаждения путем пропитки носителя растворами нитратов металлов с последующим разложением солей с целью получения оксидов на поверхности мезопористого алюмосиликата. Носитель перед нанесением солей металлов прокачивали в муфельной печи при 380–400 °С в течение 2 ч, охлаждали в атмосфере сухого аргона до 200 °С, быстро переносили в бюкс с притертой крышкой, охлаждали до 40–50 °С и взвешивали. Далее прокаленный носитель пропитывали растворами нитратов металлов по влагеомкости. Количество солей рассчитывали, исходя из массового соотношения металлы/носитель=5/95. Полученный материал сушили 1 ч при 60–70 °С, 2 ч при 80–85 °С, 2 ч – при 110 °С, 3 ч – при 350 °С, а затем прокачивали в токе воздуха при 550 °С в течение 4 ч.

Методы исследования мезопористых материалов. Низкотемпературная адсорбция/десорбция азота. Изотермы адсорбции/десорбции азота снимали при температуре 77К с помощью прибора Micromeritics Gemini VII 2390t. Перед измерениями образцы дегазировали при температуре 350 °С в течение 6 ч. Для расчета удельной поверхности использовали метод Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) в диапазоне относительных давлений (P/P_0) 0.04–0.20. Объем пор и их распределение 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-спектроскопия. ИК-спектры регистрировали с использованием ИК-Фурье спектрометра марки Nicolet IR200 в диапазоне 500–4000 см⁻¹. Образцы таблетировали в бромиде калия (2 мас.%).

Просвечивающая электронная микроскопия. Просвечивающие электронные микрофотографии образцов мезопористых алюмосиликатов и катализаторов были выполнены на приборе LEO 912 ABOMEGA с кратностью увеличения от 80 до 500 000 раз и разрешением изображения 0,2–0,34 нм.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на приборе Bruker D2 PHASER с использованием CuK α -излучения ($\lambda(\text{CuK}\alpha)=1.5418 \text{ \AA}$) и никелевого фильтра в интервале углов 2θ от 1.5 до 70 с шагом 0.05 при комнатной температуре.

Термопрограммированную десорбцию аммиака (ТПД NH₃) проводили при скорости нагрева 8 °С/мин и финальной температуре 800 °С.

Каталитические эксперименты. Оценку свойств синтезированных добавок проводили на лабораторной установке МАТ, соответствующей стандарту ASTM D3907-13 [5].

Анализ продуктов. Фракционный состав жидких продуктов реакции определяли методом имитированной дистилляции [6] на хроматографе “Хромос ГХ-1000”. Концентрацию серы в жидких продуктах крекинга определяли с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализатора Спектроскан S. Содержание кокса на катализаторе определяли гравиметрическим методом.

После проведения крекинга закоксованный катализатор помещали в кварцевый реактор на “подушку” из мелкого кварца, отдували в токе аргона при 560 °С в течение 0,5 ч в трубчатой печи, охлаждали, взвешивали, отжигали в токе воздуха при 800 °С в течение 2 ч, охлаждали и вновь взвешивали. По разнице масс рассчитывали количество кокса на катализаторе и его выход на поданное сырье.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В составе большинства обессеривающих добавок в качестве носителя используется оксид алюминия. Несмотря на высокую обессеривающую активность материалов на его основе, при использовании таких добавок наблюдается снижение выхода бензиновой фракции и увеличение выхода углеводородных газов. Перспективными компонентами обессеривающих добавок являются мезопористые оксиды кремния [7, 8]. Благодаря высокой удельной площади поверхности, узкому распределению пор по размерам, обеспечивается высокая адсорбционная емкость добавок на их основе по отношению к сернистым соединениям, содержащимся в сырье (тиофен, бензотиофен и его алкильные производные) и, как следствие, достигается высокая скорость реакции гидродесульфуризации. Ранее нами было показано, что при использовании обессеривающих добавок на основе МСМ-41, модифицированных оксидами лантана, снижение содержания серы в жидких продуктах крекинга происходит на 40% эффективнее, чем в случае катализатора без добавки [9]. Однако такие материалы не обладают достаточной термостабильностью, что ограничивает их применение в каталитическом крекинге. Одним из способов повышения термостабильности материалов на основе мезопористых оксидов кремния является введение в их структуру атомов алюминия [4]. Кроме того, изоморфное замещение катионов Si⁴⁺ катионами Al³⁺, связанных с гидроксильными группами и являющихся Бренстедовскими кислотными центрами, повышает общую кислотность добавок, необходимую для протекания реакций крекинга и изомеризации углеводородов.

В связи с этим, в структуру синтезированного мезопористого оксида кремния типа МСМ-41,

характеризующегося высокой удельной площадью поверхности и узким распределением пор по размерам (табл. 3), был введен алюминий.

При изоморфном замещении атомов Si на атомы Al, имеющие больший радиус, удельная площадь поверхности образца снижается, что связано с формированием структуры алюмосиликатной матрицы. Вместе с тем общая кислотность материалов возрастает (табл. 4), что объясняется образованием Бренстедовских кислотных центров. При этом не происходит разрушения мезопористой структуры, что подтверждается данными ПЭМ.

На микрофотографиях ПЭМ материала Al-MCM-41 (рис. 1) наблюдается упорядоченная структура каналов и пор, характерная для мезопористого оксида кремния MCM-41.

На рентгенограмме образца Al-MCM-41, полученного после модификации мезопористого оксида кремния типа MCM-41 алюминием (рис. 2), присутствуют 3 пика, подтверждающие наличие упорядоченной структуры и гексагональную симметрию материала.

С целью повышения прочностных характеристик и кислотности образцов в состав носителей вводили оксид алюминия, содержание которого составляло 40 мас.%. Наличие фазы оксида алюминия в структуре материалов доказано методом ИК-спектроскопии (рис. 3). Так, сигналы: в области 786 см^{-1} отвечают колебаниям связи Si-O-Al, а интенсивность пика, соответствующего колебанию связей Si-O-Si, при этом уменьшается. Отсутствие сигналов при 2921 , 2851 и 1484 см^{-1} подтверждает полноту удаления органического темплата.

При введении в структуру мезопористого алюмосиликата фазы оксида алюминия удельная площадь поверхности и объем пор закономерно уменьшается. Существенно, что разрушения мезопористой структуры при этом не происходит.

С целью увеличения количества и силы кислотных центров, необходимых для избирательной

сорбции сероорганических соединений, была проведена модификации поверхности материалов оксидами металлов цинка, лантана и магния. Выбор указанных элементов обусловлен тем, что редкоземельные металлы, в частности лантан, способны повышать кислотность и увеличивать долю реакций переноса водорода при крекинге [9]. Цинк катализирует реакции гидрирования, которая предшествует реакциям крекинга сероорганических ароматических соединений. Также, авторы ряда работ [10, 11] сообщают, что нанесение Mg и Zn повышает кислотность материала за счет образования Zn-Mg-Al-шпинелей.

Носитель состава Al-MCM-41/Al₂O₃ был пропитан водными растворами нитратов цинка, лантана и магния с целью получения биметаллических добавок La-Zn, La-Mg и Zn-Mg, с массовым соотношением металлов 1/4 и 4/1, общее содержание которых в образцах составляло 5% от массы носителя, т.к. в этом случае достигается наибольшая обессеривающая активность добавок на основе MCM-41 [9].

Согласно данным ТПД-NH₃ (табл. 4), при увеличении содержания алюминия в материале и нанесении металлов возрастает количество кислотных центров и общая кислотность добавок. Так, для материала состава 4%Mg-1%La-Al-MCM-41/Al₂O₃ общее число десорбированного аммиака составляет 553 мкмоль/г, что на 70 мкмоль/г больше по сравнению с образцом без металлов.

Для всех полученных добавок характерны изотермы адсорбции/десорбции азота 4 типа с петлей гистерезиса, что свидетельствует о сохранении мезопористой структуры в ходе модификации образцов. При этом удельная площадь поверхности алюмосиликата уменьшается (табл. 3), что связано с закреплением металлов на поверхности и в порах носителя. Увеличение объема и диаметра пор добавки по сравнению с носителем, вероятно, обусловлено тем, что при прокаливании материалов в процессе их синтеза скорость нагрева была слишком высока, в результате чего под действием

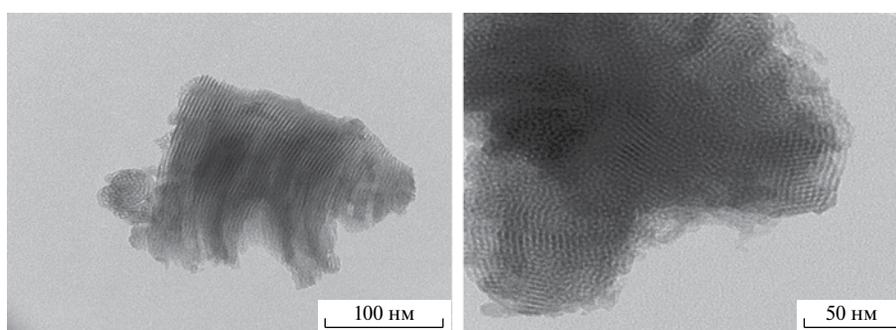


Рис. 1. Микрофотографии материала Al-MCM-41.

Таблица 3. Текстурные характеристики материалов

	Al ₂ O ₃	MCM-41	Al-MCM-41	Al-MCM-41/Al ₂ O ₃	4%Mg-1%La-Al-MCM-41/Al ₂ O ₃
S _{уд} , м ² /г	200	504	460	296	270
V _{пор} , см ³ /г	0.46	0.47	0.45	0.45	0.43
D _{пор} , нм	6	3.7	3.6	4.3	4.2

Таблица 4. Количество десорбированного аммиака, мкмоль/г

Название образца	Кислотные центры средней силы	Сильные кислотные центры	Общее количество десорбированного аммиака
γ-Al ₂ O ₃	146	68	214
MCM-41	25	53	78
Al-MCM-41	82	33	115
Al-MCM-41/Al ₂ O ₃	306	177	483
4%Mg-1%La-Al-MCM-41/Al ₂ O ₃	391	162	553

водяного пара мезопористая структура частично разрушилась.

На микрофотографиях добавки состава 4%Mg-1%La-Al-MCM-41/Al₂O₃ (рис. 4) присутствует упорядоченная структура Al-MCM-41 и аморфная фаза оксида алюминия.

Все полученные образцы были использованы в качестве добавок в количестве 10% от массы промышленного равновесного цеолитсодержащего катализатора крекинга. Все добавки проявили каталитическую активность в обессеривании жидких продуктов крекинга вакуумного газойля (табл. 5).

Введение добавок к катализатору крекинга приводит к снижению выхода бензиновой фракции и увеличению содержания кокса. Вероятно, это связано с тем, что рост количества и силы кислотных центров способствует не только крекингу органических соединений, но и конденсации ароматических соединений, приводящих к повышенному коксообразованию. При этом выход фракции 200–350 °С возрастает, что свидетельствует о более “мягком”, по сравнению с промышленным катализатором, крекинге крупных молекул, содержащихся в тяжелом углеводородном сырье.

Добавки, в состав которых входит лантан, проявили наибольшую крекирующую и обессеривающую активность. Увеличение количества лантана в образцах, содержащих Zn и Mg, до 4% приводит к росту выхода бензиновой фракции, по сравнению с образцами без лантана, обусловленного повышением кислотности образцов, отвечающей за протекание реакций крекинга углеводородов. При

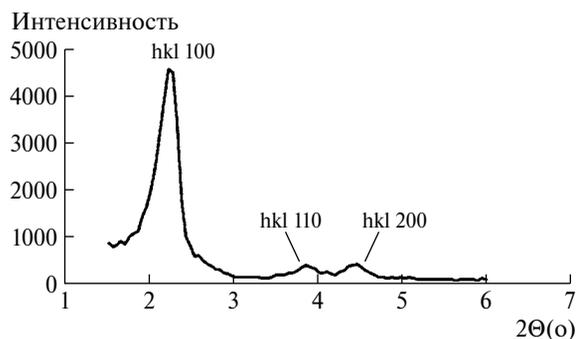


Рис. 2. Данные РФА для материала Al-MCM-41.

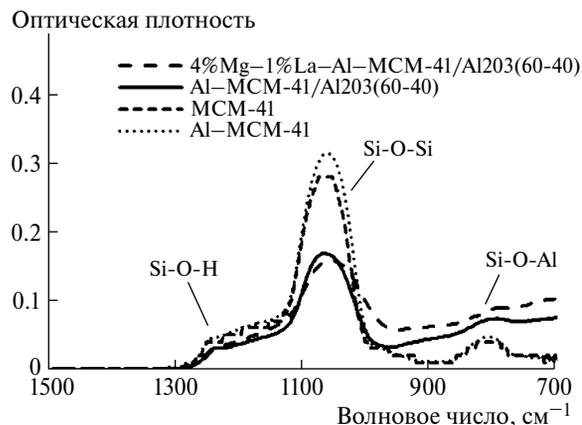


Рис. 3. Данные ИК-Фурье спектроскопии для MCM-41, Al-MCM-41, Al-MCM-41/Al₂O₃ (60–40), 4%Mg-1%La-Al-MCM-41/Al₂O₃ (60–40).

Табл. 5. Активность биметаллических добавок на основе Al–MCM-41/Al₂O₃ с различным содержанием La, Zn, Mg (1 или 4 мас.%) при обессеривании жидких продуктов крекинга вакуумного газойля

	Концентрация серы в жидких продуктах, ppm	Выход фракции, мас.%			Выход, мас.%
		C ₅ –200 °C	200–350 °C	350+ °C	
1%La–4%Zn–Al–MCM-41/Al ₂ O ₃	8436	44	24	9	7
4%La–1%Zn–Al–MCM-41/Al ₂ O ₃	8152	46	25	10	5
1%La–4%Mg–Al–MCM-41/Al ₂ O ₃	7821	43	24	9	7
4%La–1%Mg–Al–MCM-41/Al ₂ O ₃	7692	45	25	10	6
1%Zn–4%Mg–Al–MCM-41/Al ₂ O ₃	9140	41	23	10	7
4%Zn–1%Mg–Al–MCM-41/Al ₂ O ₃	9312	42	24	8	7
Промышленный катализатор	12120	45	21	11	5

этом концентрация серы в жидких продуктах крекинга снижается. Высокая степень десульфуризации в случае использования La-содержащих добавок достигается не только за счет наличия кислотных центров, обеспечивающих избирательную сорбцию серосодержащих соединений, но и благодаря протеканию реакций переноса водорода [9]. При использовании La–Mg-содержащих добавок степень обессеривания выше, чем для пары La–Zn. Вероятно, это связано с тем, что магний, в силу своей большей, по сравнению с цинком, основностью связывает образующиеся сернистые соединения [3, 10]. Выходы бензиновой и дизельной фракций при использовании как лантан-магневых, так и лантан-цинковых добавок сравнимы.

В случае Zn–Mg-добавок выходы бензиновой фракции и степень обессеривания ниже, чем в случае добавок, содержащих лантан. Вероятно,

это связано не только с большей кислотностью последних, но и с их активностью в реакциях переноса водорода.

Наибольшую активность проявила добавка состава 4%La–1%Mg–Al–MCM-41/Al₂O₃. В случае ее использования концентрация серы в жидких продуктах крекинга составила 7692 ppm, что на 37% меньше, по сравнению с аналогичным параметром, полученным для катализатора без добавки. Существенно, что значения выходов светлых фракций сохраняются.

Таким образом, исследуемые биметаллические добавки на основе мезопористых структурированных алюмосиликатов Al–MCM-41, содержащих оксид алюминия, проявили высокую активность в реакциях крекинга и обессеривания. Установлено, что на фракционный состав продуктов крекинга и степень сероочистки оказывает

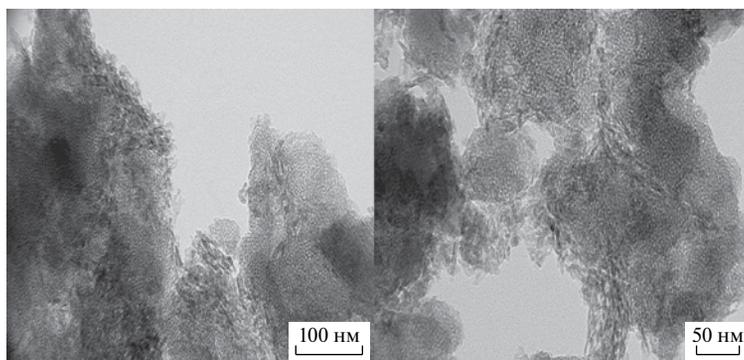


Рис. 4. Микрофотографии добавки 4%Mg–1%La–Al–MCM-41/Al₂O₃.

влияние не только кислотность материалов, но и их активность в реакциях переноса водорода. Показано, что добавки состава 4%La–1%Mg–Al–МСМ-41/Al₂O₃ в количестве 10% от массы катализатора снижают концентрацию серы в жидких продуктах крекинга на 37% эффективнее, чем в случае проведения крекинга с использованием промышленного цеолитсодержащего катализатора без добавки.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-79-10301).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Myrstad T., Engan H., Seljestokken B., Rytter E.* // *Applied Catalysis A: General*. 1999. V. 187. № 2. P. 207.
2. *Siddiqui M.A.B., Ahmed S., Aitani A.M., Dean C.F.* // *Applied Catalysis A: General*. 2006. V. 303. № 1. P. 116.
3. *Chun-Yi L., Feng D., Qi-Min Y., Hong-Hong S., Chao-He Y., Jian-Fang Z.* // *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem*. 2003. V. 48. № 2. P. 708.
4. *Tompkins J.T., Mokaya R.* // *ACS applied materials & interfaces*. 2014. V. 6. № 3. P. 1902.
5. 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.
6. 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.
7. *Glotov A.P., Kardashev S.V., Egazar'yants S.V., Lysenko S.V., Vinokurov V.A., and Karakhanov E.A.* // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2016. V. 52. № 2. P. 171.
8. *Анисимов А.В., Лысенко С.В., Теренина М.В., Глотов А.П., Левшаков, Н.С., Никуфорова А.Г.* // *Химическая технология*. 2016. Т. 9. С. 386.
9. *Karakhanov E.A., Glotov A.P., Nikiforova A.G., Vutolkina A.V., Ivanov A.O., Kardashev S.V., Maksimov A.L., Lysenko S.V.* // *Fuel Processing Technology*. 2016. V. 153. P. 50.
10. *Feng R., Al-Megren H., Li X., Al-Kinany M.C., Qiao K., Liu X., Yan Z.* // *Applied Petrochem. Research*. 2014. V. 4. № 4. С. 329.
11. *Vargas-Tah A.A., García R.C., Archila L.F.P., Solis J.R., López A.J.G.* // *Catalysis Today*. 2005. V. 107. P. 713.