

УДК 544.478.6:544.478

ПАССИВАЦИЯ НИКЕЛЯ БОРСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ В ПРОЦЕССЕ КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

© 2025 г. И. И. Шакиров^{1, *}, В. Р. Агласов², С. В. Кардашев¹, С. В. Лысенко¹,
К. И. Дементьев², Р. С. Борисов², Н. А. Синикова¹, С. В. Егазарьянц¹,
А. Л. Максимов^{1, 2}, Э. А. Караханов¹

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, 119991 Россия

²Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

*E-mail: sammy-power96@yandex.ru

Поступила в редакцию 04 апреля 2025 г.

После доработки 21 апреля 2025 г.

Принята к публикации 02 июля 2025 г.

Проведены эксперименты по пассивации никеля борсодержащей добавкой в процессе каталитического крекинга гидроочищенного вакуумного газойля на пилотной установке. Установлено, что при введении маслорастворимой добавки в установку совместно с углеводородным сырьем и достижении содержания бора 1970 ppm (соотношение В/Ni \approx 2,0 : 3,5 г/г) на отравленном никелем катализаторе выход бензина увеличивается на 2,6 мас.%, выходы кокса и водорода снижаются на 6 и 10 отн.% соответственно. По мере накопления пассиватора на катализаторе в бензиновой фракции наблюдается увеличение содержания нафтенных на 23 отн.%, снижение ароматических углеводородов и олефинов на 6 и 13 отн.% соответственно. Установлено, что маслорастворимый борсодержащий пассиватор активен в процессе дезактивации никеля при совместной подаче добавки с углеводородным сырьем.

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

DOI: 10.31857/S0028242125030039, **EDN:** LCZXHG

В условиях глобального роста потребления нефтепродуктов и постепенного истощения запасов дорогостоящей легкой нефти актуальной задачей для нефтеперерабатывающей отрасли становится вовлечение в каталитический крекинг (КК) тяжелого остаточного сырья, такого как мазуты, углубленные вакуумные газойли, гудроны. Переработка такого низкосортного сырья сопряжена с рядом технологических трудностей, в частности связанных с высоким содержанием металлов, таких как никель и ванадий. Никель, будучи катализатором дегидрирования, значительно усиливает коксообразование, увеличивает выходы водорода, сухого газа, снижает выходы светлых фракций. Дезактивация ванадием происходит за счет разрушения цеолитной структуры катализатора крекинга ванадиевой кислотой и пентаоксидом ванадия. Данные от-

равливающие эффекты металлов приводят к значительным экономическим потерям и ограничивают возможность вовлечения тяжелого сырья в процесс КК.

Основные способы решения проблемы отравления катализаторов крекинга металлами при переработке тяжелого нефтяного сырья включают в себя, прежде всего, методы дезактивации металлов пассиваторами/ловушками [1–3] и предварительной деметаллизации углеводородного сырья КК. Несмотря на широкое разнообразие способов предварительной деметаллизации на основе экстракционных [4], осадительных [5], окислительных [6], адсорбционных [7], электролитических [8], гидрогенизационных [9] процессов, дезактивация металлов за счет процессов пассивации обладает принципиальным преимуществен-

ществом над описанными методами: пассивация, в сравнении с методами деме­таллизации, не требует значительных капитальных и операционных затрат, связанных с отдельной установкой, такой способ дезактивации металлов, как правило, интегрируется непосредственно в существующие технологические процессы КК. Среди множества пассиваторов никеля особое внимание заслуживают добавки на основе соединений бора, которые доказали свою высокую эффективность в подавлении отравляющей активности никеля. Борсодержащие пассиваторы активно применяются в нефтеперерабатывающей промышленности на протяжении последних 10–15 лет [10]. В литературе описывается пассивация никеля твердыми добавками на основе соединений бора, которые могут быть нанесены на отдельный неорганический носитель или присутствовать в составе катализатора [11–14]. Добавки на основе соединений бора связывают никель в форме, препятствующей его восстановлению до металлического состояния в условиях КК, тем самым подавляя его дегидрирующую активность. Применение пассиваторов в виде твердых добавок в условиях КК предполагает соблюдение ряда требований к характеристикам данных добавок, включая механическую стойкость к истиранию, определенный гранулометрический состав и др. В случае включения пассиватора в состав катализатора необходим этап его введения или синтеза в процессе/по итогу приготовления катализатора. Для исключения дополнительных стадий обработки катализатора пассивирующими добавками в данном исследовании проводится оценка эффективности пассивации никеля в условиях крекинга нефтяного сырья.

Таким образом, целью работы является исследование пассивации никеля путем нанесения маслорастворимого борсодержащего пассиватора на отравленный катализатор в процессе крекинга углеводородного сырья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы: нафтенат никеля (5–12%, кат. номер 61788-71-4, Alfa Aesar, Германия); изопропанол (х.ч., ООО «Реахим», Россия); ацетон (х.ч., ООО «Реахим»). В качестве катализатора использовали коммерческий равновесный цеолитсодержащий катализатор крекинга с характеристиками, указанными в табл. 1. В качестве сырья использовали гидроочищенные вакуумные газойли с характеристиками, пред-

Таблица 1. Свойства равновесного промышленного катализатора крекинга

Характеристика	Показатель
Площадь поверхности, м ² /г	142
Средний размер частиц, мкм	75
Насыпная плотность, г/см ³	0,76
Массовая доля оксидов РЗЭ, %	0,7
Массовая доля Na ₂ O, %	0,3
Массовая доля Fe ₂ O ₃ , %	0,8
Массовое отношение SiO ₂ /Al ₂ O ₃	1,7
Содержание Ni, ppm	70
Содержание V, ppm	110
Остаточное содержание кокса, %	0,16

Таблица 2. Характеристики гидроочищенных вакуумных газойлей

Сырье	ГВГ-1	ГВГ-2
Плотность, г/см ³	0,887	0,885
Коксуемость, мас. %	0,18	0,05
Фракционный состав		
доля отгона, мас. %	температура выкипания, °С	температура выкипания, °С
НК	298	328
10	371	353
30	412	398
50	440	430
90	502	495
КК	544	538
Групповой состав		
Парафино-нафтеновые углеводороды	68,9	67,6
Ароматические углеводороды	27,3	30,5
Смоли	3,8	2,0

ставленными в табл. 2. В качестве пассиватора использовали маслорастворимые борсодержащие соединения, синтезированные по разработанной нами методике, описанной в патенте [15].

Изотермы адсорбции/десорбции азота были получены при $T = 77$ К с помощью анализатора поверхности Gemini VII 2390 (Micromeritics, США). Перед анализом образцы были дегазированы в вакууме с помощью дегазатора The VacPrep™ 061 (Micromeritics) при температуре 300°C в течение

ние 12 ч. Для расчета площади поверхности был использован метод Брунауэра – Эммета – Теллера с использованием адсорбционных данных 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–Халенда. Площадь, характеризующую микропорами, и объем микропор определяли t -методом де Бура и Липпенса. Температурно-программируемое восстановление водородом (ТПВ) катализаторов проводили на прецизионном хемосорбционном анализаторе (Quantachrome, США) с детектором по теплопроводности. Перед анализом катализатор прокаливали при 400°C в течение 1 ч в атмосфере аргона. Термопрограммированное восстановление водородом проводили в токе газа (5% об. водорода + 95% об. азота) со скоростью подачи 30 мл/мин. Нагрев образца осуществляли со скоростью 10°C/мин от 50 до 950°C. Для оценки изменения кислотных свойств катализатора крекинга после дезактивации никелем, пассивации никеля был использован метод термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД-NH₃). Термопрограммируемую десорбцию аммиака выполняли на прецизионном хемосорбционном анализаторе Autosorb IQ (Quantachrome, США). Сушку образца проводили в токе гелия при температуре 300°C, выдерживали при этой температуре в течение 60 мин и затем охлаждали образец в токе гелия до 60°C. Стадию адсорбции проводили в потоке аммиака в течение 30 мин при температуре 60°C. Для удаления физически адсорбированного аммиака образец выдерживали в потоке гелия при 100°C в течение 30 мин. После охлаждения до комнатной температуры в потоке гелия проводили термопрограммированную десорбцию аммиака от комнатной температуры до 750°C со скоростью нагрева измерительной ячейки с образцом 10°C/мин. Скорость потока гелия через реактор с образцом составляла 30 см³/мин.

Дезактивацию равновесного катализатора крекинга никелем проводили поэтапно: 1) нанесение нафтената никеля, предварительно растворенного в толуоле, на катализатор пропиткой по влагоемкости в количестве 3500 ppm в пересчете на никель с последующей сушкой при 100°C; 2) прокаливание в токе воздуха при 800°C в течение 10 ч. Нанесение борсодержащего пассиватора проводили двумя способами: 1) пропиткой по влагоемкости отравленного

никелем катализатора предварительно растворенным в изопропанол-е пассиватора в количестве 2300 ppm в пересчете на бор с последующим прокаливанием в токе воздуха при 620°C в течение 5 ч; 2) нанесение маслорастворимого борсодержащего пассиватора на отравленный катализатор в процессе крекинга углеводородного сырья, содержащего предварительно растворенной добавки 11 мг/мл в пересчете на бор. Для определения содержания бора на образцах осуществляли периодический отбор катализатора из пилотной установки с проведением количественного анализа на бор методом масс-спектрометрии с ионизацией образца в индуктивно-связанной плазме Agilent 7500 (Agilent Technologies, США). Степень осаждения пассиватора на катализаторе определяли как массовое отношение общего содержания бора на катализаторе к количеству бора, поданного в установку совместно с сырьем.

Каталитические эксперименты проводили на установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора (МАТ-установка) в соответствии со стандартом ASTM D5154-10. Условия экспериментов: температура крекинга 525°C, соотношение катализатор/сырье 4 г/г. Укрупненные исследования с добавкой пассиватора в сырье проводили на пилотной установке каталитического крекинга вакуумного дистиллята с лифт-реактором [16] при следующих условиях: температура 525°C, время контакта катализатора и сырья в реакторе – 2–3 с, кратность циркуляции катализатор : сырье – 8–10 кг/кг, расход сырья – 500 г/ч. 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. Условия анализа: температура испарителя и детектора 370°C. Анализ проводили в режиме программирования температуры колонки от 30 до 370°C со скоростью 20°C/мин. Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяли с использованием программного обеспечения «Хромос СТО Газпром» 5.52007 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 СаА 5А (3,5 м) + NaX 13X (0,5 м) (газ-носитель — аргон, объемная скорость 10 мл/мин, 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, температура детектора (ПВД) 160°C). Анализ проводили в режиме программирования температуры колонки от 30 до 210°C со скоростью 25°C/мин. Анализ бензиновых фракций проводили с помощью двумерного газового хроматографа/времетраjectoryного масс-спектрометра (GC × GC-TOFMS) Leco Pegasus® BT FLUX (США). Прибор включает: газовый хроматограф Agilent 7890A со встроенной второй печью и пневмомодулятором; времетраjectoryный масс-анализатор Leco Pegasus® BT. Используемые колонки: 1 — фаза Rxi-17Sil (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм), 2 — фаза Rxi-5Sil (1,7 м × 0,10 мм × 0,10 мкм). Условия разделения: газ-носитель — гелий, скорость потока через колонку 1 мл/мин, деление потока 1 : 500, обдув инжектора (септы) 3 мл/мин, температура инжектора 300°C, температурный режим 1-й печи — начальная температура 50°C (2 мин), далее нагрев со скоростью 3°C/мин до 320°C, далее выдержка 5 мин, температура 2-й печи и модулятора поддерживается на 6 и 21°C выше, чем температура 1-й печи — соответственно, время модуляции на модуляторе — 6 с. Режим работы масс-спектрометра: ионизация электронами (70 эВ), температура ионного источника 230°C, диапазон детектируемых масс — 35–520, скорость регистрации 100 спектров в секунду. Обработку результатов анализа проводили с использованием программного обеспечения ChromaTOF (Leco). Отнесение компонентов к классам проводили по наличию в масс-спектрах характеристических пиков ионов и соответствию зон элюирования. Расчет относительного содержания проводили, исходя из доли компонентов в общем ионном токе. Групповой состав бензиновых фракций катализата определяли в соответствии со стандартом ASTM D6730 на хроматографе «Хромос GX1000» с пламенно-ионизационным детектором и двумя соединенными последовательно капиллярными колонками Agilent J&W HP-5ms (5 м × 0,25 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0,5 мкм) и Supelco Petrocol DH (100 м × 0,25 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0,5 мкм); газ-носитель гелий, объемная скорость 2 мл/мин. Условия анализа: температура испа-

рителя и детектора 250°C. Анализ проводили в режиме программирования температур колонок при 0°C в течение 8 мин, от 0 до 50°C со скоростью 5°C/мин, от 50 до 200°C со скоростью 2°C/мин. Для определения выхода кокса закоксованный катализатор прокачивали при 620°C в токе аргона в течение 30 мин с целью удаления адсорбированных низкомолекулярных соединений с поверхности катализатора. Далее катализатор прокачивали в кварцевом реакторе при 620°C в токе воздуха, подаваемого со скоростью 20 см³/мин, в течение 2 ч для отжига кокса. Выход кокса определяли по формуле:

$$\phi = 100\% (m_1 - m_2) / M_{\text{сырья}},$$

где m_1 — масса закоксованного катализатора после прокачивания в атмосфере аргона, m_2 — масса катализатора, $M_{\text{сырья}}$ — масса поданного сырья.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катализаторы после отравления никелем и пассивации никеля в условиях КК были исследованы низкотемпературной адсорбцией — десорбцией азота и методом термопрограммируемой десорбции аммиака. Характеристики, представленные в табл. 3, равновесного катализатора после отравления никелем и нанесения пассиватора из сырья в процессе КК в количествах 1640, 1970 и 3780 ppm В изменяются незначительно. Профили термопрограммируемой десорбции аммиака катализаторов вне зависимости от наличия пассиватора приблизительно совпадают (рис. 1). Таким образом, осаждение борсодержащего пассиватора из углеводородного сырья в процессе КК до уровня 3780 ppm не оказывает существенного влияния на физико-химические свойства катализатора, такие как удельная поверхность, объем пор, микропористая структура и количество кислотных центров.

Катализатор, отравленный 3470 ppm Ni, до и после пассивации никеля в условиях подачи добавки совместно с сырьем был исследован методом температурно-программируемого восстановления водородом. По мере накопления пассиватора на катализаторе происходит снижение интенсивности сигналов (плечо при 350–450°C и пик при 568°C) легковосстановимых фаз никеля (рис. 2). Кроме того, нанесение в процессе крекинга маслорастворимой борсодержащей добавки способствует образованию фаз никеля, восстанавливаемых при температу-

Таблица 3. Результаты низкотемпературной адсорбции–десорбции азота и термопрограммируемой десорбции аммиака промышленных катализаторов крекинга после дезактивации никелем и после пассивации никеля

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$S_{\text{микро}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Количество кислотных центров, $\text{мкмоль NH}_3/\text{г}$
eq	142	0,20	0,037	79	155
3Ni-eq	146	0,20	0,036	77	161
3Ni-1,6B-eq	152	0,21	0,036	78	149
3Ni-2B-eq	148	0,20	0,035	77	164
3Ni-4B-eq	156	0,24	0,035	75	153

Примечание: eq — равновесный катализатор, 3Ni-eq — катализатор после дезактивации 3470 ppm Ni; далее катализаторы после осаждения пассиватора в процессе крекинга в количестве: 3Ni-1,6B-eq — 1640 ppm B, 3Ni-2B-eq — 1970 ppm B, 3Ni-4B-eq — 3780 ppm B.

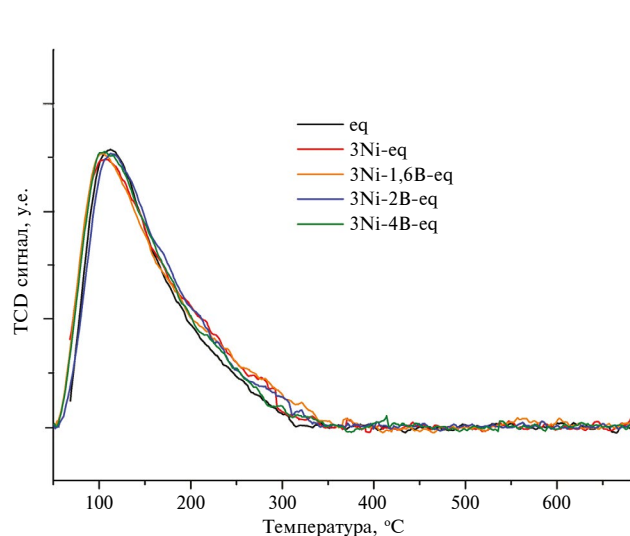


Рис. 1. Профили термопрограммируемой десорбции аммиака катализаторов крекинга: eq — равновесный катализатор, 3Ni-eq — катализатор после дезактивации 3470 ppm Ni; далее катализаторы после осаждения пассиватора в процессе крекинга в количестве: 3Ni-1,6B-eq — 1640 ppm B, 3Ni-2B-eq — 1970 ppm B, 3Ni-4B-eq — 3780 ppm B.

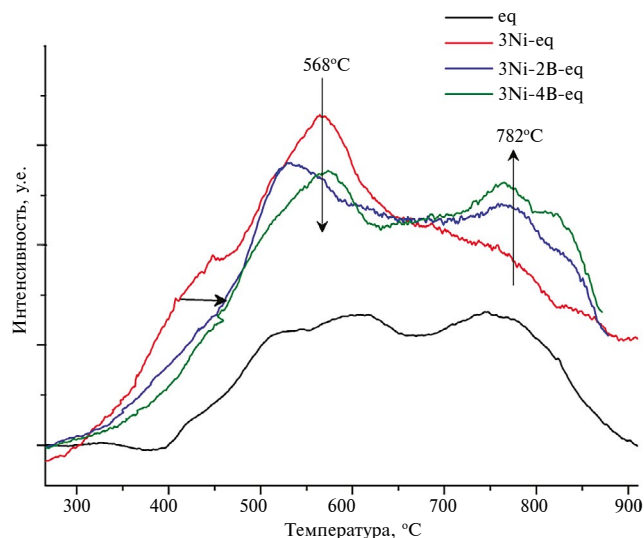


Рис. 2. Кривые температурно-программируемого восстановления водородом катализаторов крекинга: eq — равновесный катализатор, 3Ni-eq — катализатор после дезактивации 3470 ppm Ni; далее катализаторы после осаждения пассиватора в процессе крекинга в количестве: 3Ni-2B-eq — 1970 ppm B, 3Ni-4B-eq — 3780 ppm B.

рах 700–850°C, что значительно превышает температурные условия каталитического крекинга. Поглощение водорода для катализаторов после отравления никелем и последующей пассивации остается практически неизменным. Так, для равновесного катализатора оно составило 55 мкмоль, для катализатора после отравления никеля — 121 мкмоль, для катализатора после пассивации 2000 ppm бора — 118 мкмоль и для катализатора после пассивации 4000 ppm бора — 116 мкмоль. Полученные данные свидетельству-

ют об отсутствии значительного влияния борсодержащей добавки на поглощение водорода катализаторами.

Равновесный катализатор после дезактивации никелем и пассивации никеля был испытан в крекинге вакуумных газойлей. На первом этапе исследований маслорастворимый борсодержащий пассиватор был предварительно нанесен на катализатор, дезактивированный 3470 ppm никеля, в количестве 2300 ppm в пересчете на бор

методом пропитки по влагоемкости с последующим прокаливанием при 620°C. Как было показано нами ранее [17], при таком соотношении никеля/бора и методе нанесения пассиватора промышленный катализатор крекинга сохраняет свои физико-химические характеристики при максимальном эффекте реактивации, выраженном в увеличении выходов бензина, газов C_3-C_4 и снижении выходов водорода и кокса. Отравленный образец, содержащий 3470 ppm Ni, до (3Ni-eq) и после нанесения пассиватора в количестве 2300 ppm в пересчете на бор (3Ni-2,3B-eq) были испытаны в крекинге гидроочищенного вакуумного газойля ГВГ-1 на пилотной установке (рис. 3а) и МАТ-установке (рис. 3б). Распределение продуктов крекинга в зависимости от способа проведения эксперимента существенно отличалось до и после пассивации никеля. После нанесения борсодер-

жащего пассиватора происходила реактивация отравленного никелем катализатора: увеличение выхода бензина с 41,1 до 54,8 мас.%, уменьшение выхода легкого каталитического газойля 26,1 до 13,4 мас.%, снижение выходов кокса и водорода на 2,0 и 0,21 мас.% на пилотной установке, увеличение выхода бензина с 40,8 до 43,8 мас.%, уменьшение выхода легкого каталитического газойля с 22,9 до 20,6 мас.%, снижение выходов кокса и водорода на 1,1 и 0,11 мас.% на МАТ-установке соответственно. Выход пропилена, ценнейшего сырья нефтехимической промышленности, после пассивации никеля увеличивается на 0,5 мас.% в условиях эксперимента на пилотной установке, в то время как в результате МАТ-испытаний после пассивации никеля наблюдалось снижение выхода пропилена в крекинг-газе на 0,4 мас.%. Выход легкого каталитического газойля после пассивации никеля

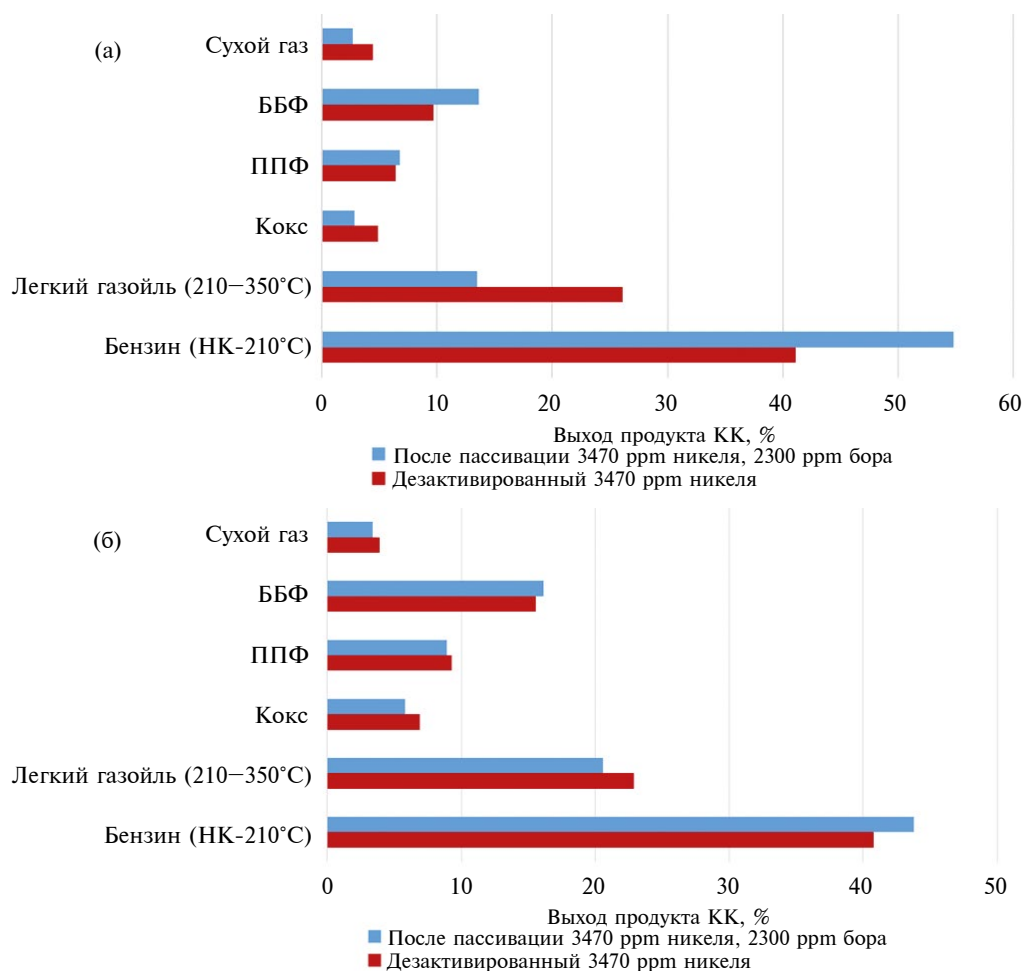


Рис. 3. Характеристики процесса каталитического крекинга гидроочищенного вакуумного газойля на пилотной установке (а) и МАТ-установке (б) в присутствии катализатора после дезактивации 3470 ppm никеля и после пассивации 3470 ppm Ni борсодержащими соединениями в количествах 2300 ppm в пересчете на бор.

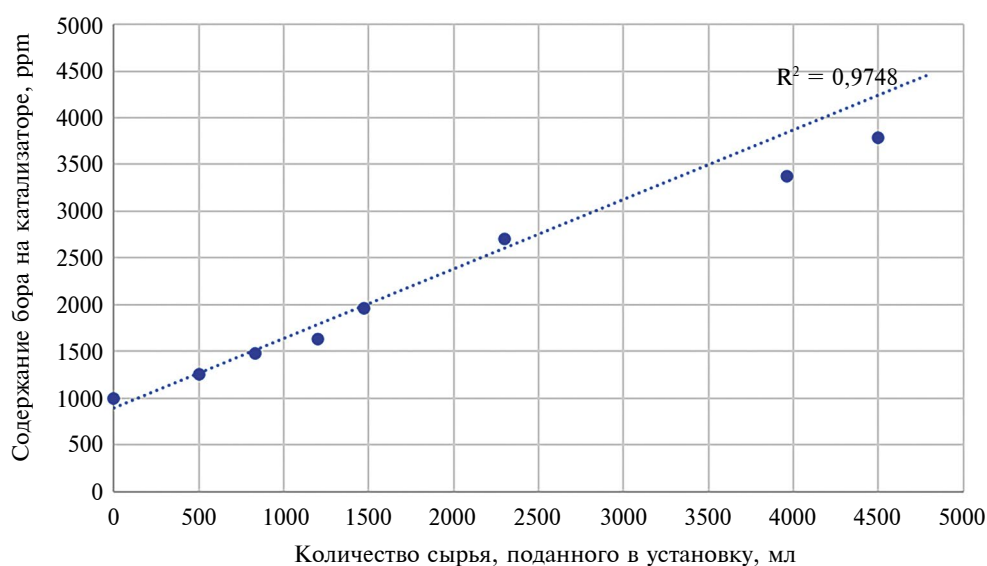
Таблица 4. Степень осаждения пассиватора в процессе крекинга углеводородного сырья

Количество пассиватора, введенного в установку с сырьем, в пересчете на бор, г	Количество осажденного на катализаторе пассиватора в пересчете на бор, г	Степень осаждения пассиватора, %
0,60	0,38	64
0,99	0,71	72
1,44	0,95	66
1,76	1,45	82
2,76	2,56	93
4,75	3,57	75
5,41	4,18	77

значительно снижается в условиях пилотных испытаний, что менее выражено прослеживалось в результатах МАТ-испытаний катализаторов. Несмотря на принципиальные различия в конструкциях пилотной и лабораторной установок и условиях проведения экспериментов, ключевые закономерности в выходах продуктов крекинга после нанесения пассиватора на отравленный никелем катализатор коррелируют.

На втором этапе исследования необходимо было оценить эффективность пассивации никеля при нанесении маслорастворимого борсодержащего пассиватора на дезактивированный катализатор в процессе крекинга углеводородного сырья. Пассиватор предварительно растворялся в гидроочищенном вакуумном газойле ГВГ-2 в концентрации 1,1 г в пересчете на бор на 1 л сырья. Важным показателем, требующим тща-

тельного контроля при проведении пилотных испытаний при совместной подаче пассиватора и сырья и непосредственно влияющим на эффективность пассивации никеля на катализаторе крекинга, являлась степень осаждения пассиватора на катализаторе. Как было показано нами ранее [18], избыток борсодержащего пассиватора на катализаторе может снижать активность катализатора. Для определения данного показателя осуществлялся периодический отбор катализатора из установки КК с измерением количества поданного сырья. Пренебрегая потерями катализатора в процессе работы установки, были рассчитаны степени осаждения пассиватора на катализаторе в процессе крекинга углеводородного сырья (табл. 4); исходя из полученных данных, средняя степень осаждения борсодержащего пассиватора при его концентрации в сырье 1,1 мг/мл в пересчете на бор составляла 76%. Также отме-

**Рис. 4.** Зависимость содержания бора на катализаторе от количества поданного сырья в установку.

чается линейная зависимость содержания бора на катализаторе от количества поданного сырья в установку (рис. 4), незначительное отклонение от линейной зависимости после подачи в установку 4 л вакуумного газойля может быть объяснено тем, что часть пассиватора в условиях крекинга—регенерации не связывается с катализатором и в процессе работы выносятся из пилотной установки и теряется в ее узлах.

Результаты крекинга гидроочищенного вакуумного газойля ГВГ-2 в присутствии катализатора, содержащего 3470 ppm Ni, после нанесения борсодержащего пассиватора из сырья в количествах 1020, 1640, 1970 и 3780 ppm в пересчете на бор показаны в табл. 5. По мере накопления пассиватора на катализаторе с 1020 до 3780 ppm происходит увеличение выходов катализата с 64,5 до 67,1 мас.%; при этом выход бензина увеличивается при накоплении пассиватора до уровня 1970 ppm на 2,5 мас.%. Дальнейшее нанесение пассиватора на катализатор до 3780 ppm приводило к снижению выхода бензина на 1,9 мас.%. Схожая зависимость наблюдалась для выходов C_3 — C_4 газов: при осаждении борсодержащего пассиватора в количестве до 1970 ppm на катализаторе суммарный выход пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракции увеличивается на 0,5 мас.%, при накоплении бора до 3780 ppm выход газов C_3 — C_4 снижался на 2,2 мас.%. Выходы нежелательных продуктов в процессе крекинга водорода и кокса при пассивации никеля борсодержащими соединениями в количестве до 1970 ppm уменьшаются на 10 и 6 отн.% соответственно.

Снижение активности катализатора при избытке пассиватора также отмечалось в МАТ-испытаниях [17], причиной являлось увеличение концентрации средних и сильных кислотных центров, усиливающих коксообразование в процессе крекинга. Также стоит подчеркнуть, что максимальная реактивация катализатора в процессе пилотных испытаний происходила при накоплении бора до уровня 1970 ppm, т.е. в соотношении бор/никель $\approx 2,0 : 3,5$ г/г, что сопоставимо с оптимальным соотношением бор/никель $\approx 2,0 : 3,0$ г/г, определенным в МАТ-испытаниях, при пассивации 3000 ppm никеля.

При нанесении борсодержащих соединений из сырья эффект пассивации, выраженный в увеличении выходов бензина, газов C_3 — C_4 и снижении выходов водорода и кокса, суще-

ственно меньше в сравнении с нанесением пассиватора непосредственно на катализатор пропиткой по влагоемкости. Менее выраженный эффект пассивации никеля может объясняться неравномерностью распределению пассиватора при нанесении добавки из сырья в процессе крекинга. Кроме того, до достижения содержания пассиватора, обеспечивающего видимый прирост в выходах продуктов крекинга, катализатор подвергается многократным циклам крекинга—регенерации, в результате которых может происходить постепенное снижение его активности.

Бензиновые фракции катализаторов, полученные в результате крекинга сырья ГВГ-2 в присутствии катализатора после накопления пассиватора до уровня 1020, 1640, 1970 и 3780 ppm бора, были исследованы методами газовой хроматографии. Влияние дезактивации катализаторов никелем на групповой состав продуктов крекинга изучено и подробно описано в ранних работах [19—22]. По мере накопления пассиватора на катализаторе в бензиновой фракции наблюдается увеличение концентрации нафтенов при одновременном снижении содержания ароматических углеводородов (рис. 5). Данное изменение в групповом составе бензина крекинга может быть обусловлено подавлением реакций дегидрирования циклических углеводородов до ароматических соединений. Кроме того, при достижении концентрации пассиватора на уровне 1970 ppm бора в бензине крекинга отмечается снижение содержания пропилбензолов и бутилбензолов при увеличении выходов бутенов и пропилена в составе крекинг-газа. Эти изменения в продуктах крекинга могут свидетельствовать о снижении интенсивности процессов гидрогенолиза нафтенных колец в условиях пассивации никеля борсодержащей добавкой. При повышении содержания бора в интервале от 1970 до 3780 ppm наблюдается более выраженное снижение концентрации алкилбензолов, сопровождаемое уменьшением содержания пропилена и бутенов в крекинг-газе, что может указывать на снижение активности процессов алкилирования, связанных с существенным уменьшением образования алкенов — предшественников алкилбензолов. Пассивация никеля маслорастворимой добавкой приводила к снижению образования конденсированных ароматических соединений в бензиновой фракции, что свидетельствует об уменьшении интенсивности процессов коксообразования в ходе каталити-

Таблица 5. Характеристики процесса каталитического крекинга гидроочищенного вакуумного газойля на пилотной установке в присутствии катализатора после пассивации 3470 ppm Ni борсодержащими соединениями в количествах 1020, 1640, 1970 и 3780 ppm в пересчете на бор

Содержание бора на катализаторе, ppm	1020	1640	1970	3780
Газ, мас.%	23,8	23,8	24,2	22,0
Сухой газ, мас.%, в т.ч.	4,5	4,4	4,4	4,4
– водород	0,70	0,64	0,63	0,66
– метан	1,6	1,6	1,6	1,6
– этилен	1,3	1,3	1,3	1,2
– этан	0,9	0,9	0,9	0,9
Пропан-пропиленовая фракция, мас.%, в т.ч.	8,1	8,1	8,2	7,4
– пропилен	6,8	6,9	7,0	6,3
– пропан	1,3	1,2	1,2	1,1
Бутан-бутиленовая фракция, мас.%, в т.ч.	11,2	11,3	11,6	10,2
– изобутан	3,8	3,8	3,7	3,5
– изобутен	2,4	2,4	2,6	2,2
– бутен-1	1,4	1,5	1,5	1,4
– бутадиены	0,9	0,9	1,0	0,8
– <i>n</i> -бутан	0,8	0,7	0,7	0,7
– <i>транс</i> -бутен-2	1,6	1,6	1,7	1,5
– <i>цис</i> -бутен-2	1,2	1,2	1,3	1,1
Жидкий продукт, мас.%, в т.ч.	64,5	67,0	67,0	67,1
Бензин (НК-216°C), мас.%	47,4	48,6	50,0	48,1
Легкий газойль (216–350°C), мас.%	13,0	13,9	12,3	14,1
Остаток, мас.%	4,2	4,5	4,8	4,8
Кокс, мас.%	7,1	7,0	6,7	7,4
Потери, мас.%	3,7	1,4	0,4	3,4
Конверсия (газ + бензин), мас.%	71,1	72,4	74,2	70,1

Условия испытаний: температура реактора 525°C, температура регенератора 650°C, кратность циркуляции катализатора 9,5 кг/кг, сырье ГВГ-2, нанесение пассиватора из сырья в процессе крекинга.

ческого крекинга. Также необходимо отметить, что нанесение борсодержащего пассиватора на катализатор, содержащий никель, в условиях крекинга приводило к снижению образования диенов на 23 отн.% в бензиновой фракции, что способствует повышению стабильности получаемого бензина крекинга (рис. 6). Накопление борсодержащего пассиватора на отравленном никелем катализаторе до уровня 1970 ppm бора в условиях процесса крекинга способствовало снижению концентрации бензола в бензиновой фракции на 8 отн.%, что положительно

влияет на экологические характеристики топлива. Содержание бензола в бензинах подлежит строгому нормированию согласно международным стандартам и нормативным документам. В соответствии с ГОСТ 32513-2013 (Россия), предельно допустимое содержание бензола в автомобильных бензинах классов 3, 4 и 5 не должно превышать 1% по объему.

Осаждение пассиватора на катализаторе в количестве 1970 ppm бора в процессе крекинга привело к снижению содержания олефинов

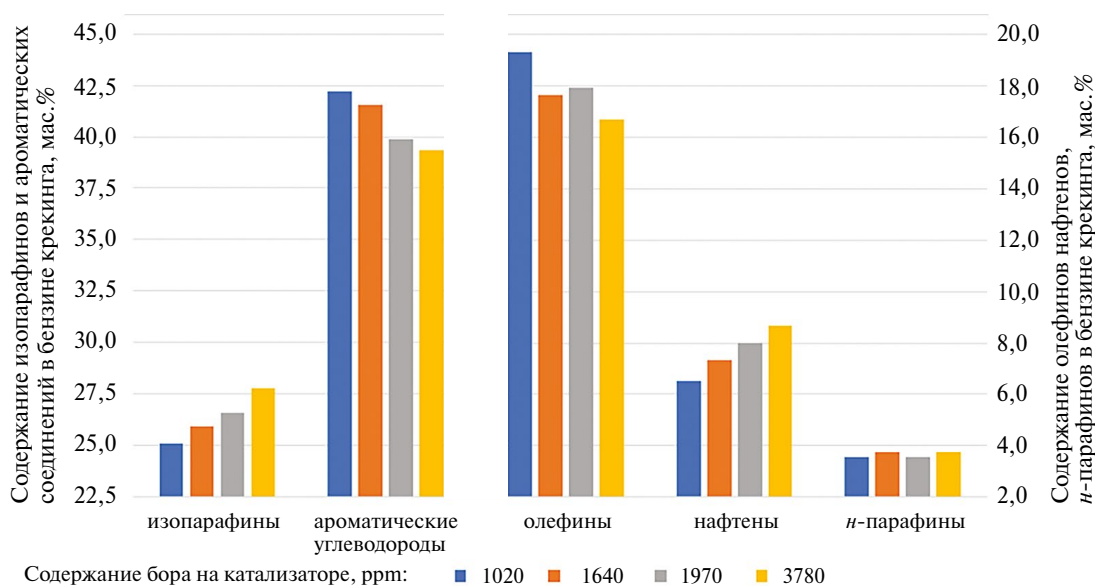


Рис. 5. Групповой состав бензиновых фракций, полученных в результате крекинга гидроочищенного вакуумного газойля ГВГ-2 в присутствии катализатора после накопления пассиватора до уровня 1020, 1640, 1970 и 3780 ppm бора.

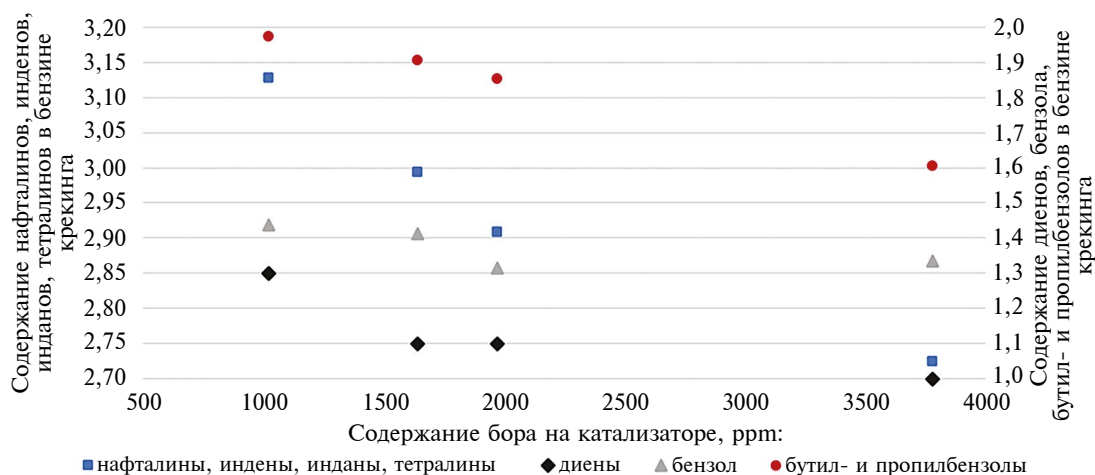


Рис. 6. Содержание нафталинов, инденов, инданов, тетралинов, диенов, бензола, бутил- и пропилбензолов в бензиновых фракциях, полученных в результате крекинга гидроочищенного вакуумного газойля ГВГ-2 в присутствии катализатора после накопления пассиватора до уровня 1020, 1640, 1970 и 3780 ppm бора.

на 13 отн.% в бензиновой фракции, что, вероятно, связано с подавлением дегидрирующей активности никеля при нанесении борсодержащей добавки. Также присутствие борсодержащего пассиватора на катализаторе способствовало увеличению содержания насыщенных углеводородов изостроения в бензине крекинга. Так, в бензиновой фракции наблюдался прирост изопарафинов на 11 отн.% при накоплении пассиватора на катализаторе до уровня 3780 ppm.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, маслорастворимый борсодержащий пассиватор активен в процессе дезактивации никеля на катализаторе в условиях каталитического крекинга при подаче добавки в установку совместно с углеводородным сырьем. Пассивация никеля борсодержащей добавкой в процессе крекинга углеводородного сырья значительно улучшает характеристики процесса крекинга, снижая выходы нежелательных продуктов — кокса и водорода — и увеличивая выходы бензина и газов C_3 – C_4 . Осаждение пассиватора на отравленном никелем катализаторе в процессе крекинга углеводородного сырья способствует снижению содержания олефинов и ароматических углеводородов при увеличении концентрации нафтен и углеводородов изостроения в бензиновой фракции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Соавторы А.Л. Максимов и К.И. Дементьев являются главным редактором и зам. главного редактора журнала «Нефтехимия» соответственно. Соавторы С.В. Лысенко, Р.С. Борисов и Э.А. Караханов являются членами редколлегии журнала «Нефтехимия». Остальные соавторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шакиров Искандер Ильгизович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2029-693X>

Атласов Валентин Русланович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1450-3947>

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>

Дементьев Константин Игоревич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8102-8624>

Борисов Роман Сергеевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8203-7055>

Синикова Наталья Александровна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7196-0082>

Егазарьянц Сергей Владимирович, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9160-4050>

Максимов Антон Львович, д.х.н., акад. РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., профессор, 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. *Salahshour P., Yavari M., Güleç F., Karaca H., Tarighi S., Habibzadeh S.* Development of heavy metal passivators in residue fluid catalytic cracking process // *J. Compos. Compd.* 2022. V. 4, № 13. P. 186–194. <https://doi.org/10.1016/10.52547/jcc.4.4.3>
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. [*Karakhanov E.A., Bratkov A.A., Lysenko S.V.* Re-activation of a nickel-poisoned cracking catalyst with oil-soluble passivators // *Petrol. Chemistry*. 1995. V. 35, № 5. P. 402–405.]
4. *Al-Sabawi M., Seth D., de Bruijn T.* Effect of modifiers in *n*-pentane on the supercritical extraction of Athabasca bitumen // *Fuel Process. Technol.* 2011. V. 92, № 10. P. 1929–1938. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.05.010>

5. *Fan S., Liu H., Biney B.W., Wang J., Al-shiaani N.H.A., Xu G., Guo A., Chen K., Wang Z.* Effect of colloidal stability and miscibility of polar/aromatic phases on heavy oil demetallization // *Energy Fuels*. 2022. V. 36, № 12. P. 6109–6118.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c00581>
6. *Abbas S., Maqsood Z.T., Ali M.F.* The demetallization of residual fuel oil and petroleum residue // *Pet. Sci. Technol.* 2010. V. 28, № 17. P. 1770–1777.
<https://doi.org/10.1080/10916460903226122>
7. *Ongarbayev Y., Oteuli S., Tileuberdi Y., Maldybaev G., Nurzhanova S.* Demetallization and desulfurization of heavy oil residues by adsorbents // *Pet. Sci. Technol.* 2019. V. 37, № 9. P. 1045–1052.
<https://doi.org/10.1080/10916466.2019.1570257>
8. *Wu B., Zhu J., Wang J., Jiang C.* Technique for high-viscosity crude oil demetallization in the liaohu oil field // *Energy Fuels*. 2006. V. 20, № 4. P. 1345–1349.
<https://doi.org/10.1021/ef0501896>
9. *Ferreira C., Tayakout-Fayolle M., Guibard I., Lemos F., Toulhoat H., Ramôa Ribeiro F.* Hydrodesulfurization and hydrodemetallization of different origin vacuum residues: Characterization and reactivity // *Fuel*. 2012. V. 98. P. 218–228.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.03.054>
10. *Keeley C.V., Shackelford A., Clough M., Srikantharajah S., O'Berry B., Yilmaz B.* Catalyst technologies for improved FCC yields // *Pet. Technol. Q.* 2017. V. 22, № 5. P. 31–35.
11. *McGuire R., Smith G.M., Yilmaz B.* FCC catalyst compositions containing boron oxide // *Patent US № 9895680 B2*. Appl. 19.12.2013.
12. *McGuire R., Smith G.M., Yilmaz B.* Boron oxide in FCC processes // *Patent US № 9441167 B2*. Appl. 19.12.2013.
13. *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, № 1. ID 3.
<https://doi.org/10.3390/catal13010003>
14. *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, № 20. ID 7220.
<https://doi.org/10.3390/ma15207220>
15. *Шакиров И.И., Кардашев С.В., Лысенко С.В., Караханов Э.А.* Способ пассивации тяжелых металлов на катализаторах крекинга борсодержащими соединениями // *Патент РФ № 2794336 С1*. Опубликовано 17.04.2023.
16. *Герзелиев И.М., Дементьев К.И., Попов А.Ю., Пахманова О.А., Басханова М.Н., Сахарова И.Е., Хаджиев С.Н.* Пилотная установка каталитического крекинга нефтяных остатков. Тезисы докладов IX школы-конференции молодых ученых по нефтехимии. Звенигород. 2008.
17. *Шакиров И.И., Кардашев С.В., Лысенко С.В., Боронов М.П., Максимов А.Л., Караханов Э.А.* Пассивация никеля на катализаторах крекинга // *Журн. прикл. химии*. 2023. Т. 96, № 6. С. 632–640.
<https://doi.org/10.31857/S0044461823060105> [*Shakirov I.I., Kardashev S.V., Lysenko S.V., Boronov M.P., Maximov A.L., Karakhanov E.A.* Nickel Passivation on Cracking Catalysts // *Russ. J. Appl. Chem.* 2023. V. 96. P. 702–709.
<https://doi.org/10.1134/S1070427223060101>]
18. *Шакиров И.И., Лысенко С.В., Кардашев С.В., Синикова Н.А., Егазьянц С.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А.* Пассивация никеля в присутствии ванадия на катализаторах крекинга // *Нефтехимия*. 2024. Т. 64, № 3. P. 204–218.
<https://doi.org/10.31857/S0028242124030027>
19. *Cheng W.C., Juskelis M.V., Suarez W.* Reducibility of metals on fluid cracking catalyst // *Appl. Catal. A: Gen.* 1993. V. 103, № 1. P. 87–103.
[https://doi.org/10.1016/0926-860X\(93\)85176-P](https://doi.org/10.1016/0926-860X(93)85176-P)
20. *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.
21. *Farag H., Ng S., de Lasa H.* Kinetic modeling of catalytic cracking of gas oils using in situ traps (FCCT) to prevent metal contaminant effects // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993. V. 32, № 6. P. 1071–1080.
<https://doi.org/10.1021/ie00018a013>
22. *Wallenstein D., Kanz B., Haas A.* Influence of coke deactivation and vanadium and nickel contamination on the performance of low ZSM-5 levels in FCC catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* 2000. V. 192, № 1. P. 105–123.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00334-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00334-8)