UDK 544.478:665.63/.64

«МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ КРЕКИНГА ТЯЖЕЛОГО ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ»

Руфат Боймонов

Аспирант Научно-исследовательского института химико-фармацевтической промышленности Узбекистана

Шахноза Джалолова

Основой обзора Ш.Арсланов является профессор НУУз Профессор Ангренского университета

E-mail: rufatjonboymonov1992@gmail.com

Abstract. Multicomponent aluminosilicate catalysts for heavy vacuum gas oil cracking were developed. The effect of composition on catalyst activity and stability was studied. Optimization of oxide ratios increased light fraction yield. The materials are promising for deep oil refining.

Keywords: Cracking, aluminosilicate, catalyst, gas oil, oil refining.

Аннотация. Представлены результаты разработки многокомпонентных алюмосиликатных катализаторов для крекинга тяжелого вакуумного газойля. Изучено влияние состава на активность и стабильность катализаторов. Оптимизация соотношения оксидов повышает выход лёгких фракций. Материалы перспективны для глубокой переработки нефти.

Ключевые слова: Крекинг, алюмосиликат, катализатор, газойль, переработка нефти.

Annotatsiya. Og‘ir vakuum gazoylini kreking qilish uchun ko‘p komponentli alyumosilikat katalizatorlar yaratildi. Tarkibning faollik va barqarorlikka ta’siri o‘rganildi. Oksid nisbatlarini optimallashtirish yengil fraksiyalar chiqishini oshirdi. Materiallar neftni chuqur qayta ishlashda istiqbollidir.

Kalit so‘zlar: Kreking, alyumosilikat, katalizator, gazoyl, neftni qayta ishlash.

Введение.

В условиях стремительного роста мирового спроса на моторные топлива особую актуальность приобретает совершенствование каталитических процессов переработки тяжелого сырья, в частности - вакуумного газойля (ВГ). Традиционные методы термического и каталитического крекинга требуют существенного усовершенствования в связи с возрастающими требованиями к выходу целевых фракций (дизель, бензин) и снижению количества остаточных продуктов. Одним из наиболее перспективных направлений является разработка новых многокомпонентных алюмосиликатных катализаторов, обладающих высокой активностью,

ISSN 3030-3907

термической устойчивостью и селективностью в условиях жесткого крекинга.

Настоящая работа посвящена созданию и исследованию новых многокомпонентных алюмосиликатных катализаторов для процесса крекинга тяжелого вакуумного газойля. Основное внимание уделено анализу последних научных публикаций по данной тематике, выбору состава и метода синтеза катализаторов, а также изучению их текстурно-структурных и каталитических характеристик.

Обзор литературы. Каталитический крекинг вакуумного газойля является одним из ключевых процессов в нефтеперерабатывающей промышленности, обеспечивая переработку тяжелых фракций в легкие моторные топлива. На протяжении последних десятилетий активное развитие получили алюмосиликатные катализаторы, в частности на основе цеолитов типа Y (FAU), ZSM-5 (MFI), β (BEA) и других микропористых материалов [1–5]. Тем не менее, высокая чувствительность таких катализаторов к коксообразованию и ограниченная термическая стабильность требуют их модификации.

Современные исследования фокусируются на использовании многокомпонентных систем, включающих оксиды редкоземельных элементов (La_2O_3, CeO_2), переходных металлов (NiO, MoO_3, Co_3O_4), щелочноземельных элементов (MgO, CaO) и фосфатных добавок, которые улучшают кислотно-основные свойства и устойчивость катализатора [6–7]. В частности, модификация алюмосиликатной матрицы с использованием лантана способствует стабилизации цеолитной фазы при высоких температурах, а введение церия улучшает распределение активных центров и снижает коксообразование [8-11].

Методы синтеза многокомпонентных катализаторов играют решающую роль в формировании их микроструктуры. Широко применяются методы импегнации, соосаждения, золь-гель синтеза и гидротермального выращивания цеолитных фаз. Каждый из этих методов оказывает влияние на морфологию, дисперсность и кислотные свойства готового материала [12–15].

В ряде работ [16] показано, что оптимальное сочетание кислотных и основных центров на поверхности катализатора позволяет достичь высокой конверсии тяжелого газойля и улучшить селективность по целевым фракциям. Однако, несмотря на значительные успехи, остается ряд нерешенных задач, связанных с устойчивостью катализаторов при многократном цикле регенерации, контролем текстуры и оптимизацией синтеза.

ISSN 3030-3907

Таким образом, дальнейшее развитие данной области требует комплексных исследований, направленных на проектирование стабильных и высокоэффективных многокомпонентных алюмосиликатных катализаторов, адаптированных под конкретные параметры вакуумного газойля и условия промышленного крекинга.

В качестве основы катализаторов использовалась алюмосиликатная матрица, полученная методом золь-гель синтеза с последующей модификацией активными компонентами. В качестве источников алюминия и кремния использовались нитрат алюминия ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) и этилсиликат (TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$), соответственно. Соотношение Si:Al в исходной матрице составляло 5:1. Для получения многокомпонентных катализаторов в систему вводились оксиды переходных и редкоземельных металлов. Были синтезированы три серии катализаторов с различными модификаторами:

К1 — немодифицированный алюмосиликат (контрольный образец)

К2 — Al-Si матрица + 5 мас.% La_2O_3

К3 — Al-Si матрица + 3 мас.% La_2O_3 + 2 мас.% CeO_2

К4 — Al-Si матрица + 3 мас.% NiO + 2 мас.% MoO_3

Процесс синтеза включал последовательное гидролизование прекурсоров, гомогенизацию раствора при 60 °C в течение 4 ч, гельобразование при комнатной температуре и сушку при 110 °C в течение 12 ч. Полученные гели прокаливали в муфельной печи при 550 °C в течение 4 ч. Физико-химическая характеристика проводилась методами XRD, SEM, адсорбции азота (БЭТ) и TPD-NH_3. Каталитические свойства оценивались в реакции крекинга ТВГ в микрореакторе при 500 °C, давлении 1 атм, с объемной скоростью подачи 1 $ч^{-1}$ и массой катализатора 2 г. Продукты анализировались методом газовой хроматографии.

Экспериментальная часть. *1. Синтез катализаторов*

В качестве основы катализаторов использовалась алюмосиликатная матрица, полученная методом золь-гель синтеза с последующей модификацией активными компонентами. В качестве источников алюминия и кремния использовались нитрат алюминия ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) и этилсиликат (TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$), соответственно. Соотн. Si:Al в исходной матрице составляло 5:1.

Для получения многокомпонентных катализаторов в систему вводились оксиды переходных и редкоземельных металлов. Были синтезированы три серии катализаторов с различными модификаторами:

- **К1** — немодифицированный алюмосиликат (контрольный образец)
- **К2** — Al-Si матрица + 5 мас.% La_2O_3
- **К3** — Al-Si матрица + 3 мас.% La_2O_3 + 2 мас.% CeO_2

ISSN 3030-3907

- **К4** — Al-Si матрица + 3 мас.% NiO + 2 мас.% MoO_3

Процесс синтеза включал последовательное гидролизование прекурсоров, гомогенизацию раствора при 60 °C в течение 4 ч, гельобразование при комнатной температуре и сушку при 110 °C в течение 12 ч. Полученные гели прокаливали в муфельной печи при 550 °C в течение 4 ч с целью формирования активной фазы и стабилизации структуры.

2. Физико-химическая характеристика

Результаты показали, что все модифицированные образцы сохраняют аморфно-кристаллическую структуру с развитой мезопористой текстурой. Введение La_2O_3 и CeO_2 способствует росту удельной поверхности (до 320 м²/г для К3), а также увеличению доли сильных кислотных центров, что подтверждено результатами TPD-NH_3.

3. Каталитические испытания

Каталитические свойства образцов оценивались в реакции крекинга тяжелого вакуумного газойля (ТВГ) в микрореакторе фиксированного слоя при следующих условиях:

- Температура: 500 °C
- Давление: 1 атм
- Объемная скорость подачи ТВГ: 1 $ч^{-1}$
- Масса катализатора: 2 г
- Время реакции: 3 ч

Продукты реакции анализировались с использованием газовой хроматографии. Рассчитывались следующие параметры:

- Степень конверсии ТВГ (%)
- Выход бензиновой фракции (C5–C12)
- Образование кокса (% от исходной массы)

Селективность по бензину (%)

4. Повторяемость и регенерация

Для оценки стабильности катализаторов проводились три последовательных цикла крекинга с промежуточной регенерацией при 600 °C в атмосфере воздуха в течение 1 ч. Падение активности фиксировалось по изменению конверсии и выходу бензиновой фракции.

Таб 1.

Каталитическая активность и текстурные свойства алюмосиликатных катализаторов

Катализатор	Конверсия ТВГ (%)	Выход бензиновой фракции (%)	Образование кокса (%)	Удельная поверхность (м²/г)

ISSN 3030-3907

К1	52.3	31.5	5.2	210
К2	65.1	39.8	4.1	285
К3	72.4	44.2	3.5	320
К4	68.9	41.0	3.8	305

Результаты и обсуждение

Полученные данные (табл. 1) свидетельствуют о существенном влиянии добавок редкоземельных и переходных металлов на каталитическую активность алюмосиликатной матрицы в процессе крекинга тяжелого вакуумного газойля. Наименьшую активность проявил немодифицированный катализатор **К1**, где степень конверсии составила 52.3%, а выход бензиновой фракции - лишь 31.5%. Это подтверждает необходимость структурной и кислотной модификации таких материалов.

Добавление La_2O_3 (**К2**) существенно увеличило удельную поверхность (до 285 м²/г) и повысило конверсию до 65.1%. Модификация комбинацией La_2O_3 и CeO_2 (**К3**) привела к максимальному каталитическому эффекту: удельная поверхность достигла 320 м²/г, конверсия составила 72.4%, а выход бензина - 44.2%. Снижение коксообразования до 3.5% указывает на формирование сбалансированной кислотной структуры и повышенную устойчивость к дезактивации.

Катализатор **К4**, модифицированный NiO и MoO_3, также показал высокую активность (конверсия - 68.9%, бензин - 41.0%), однако характеризовался немного более высоким уровнем коксообразования по сравнению с К3. Это связано с потенциальным образованием сильных кислотных центров, способствующих вторичным реакциям ароматизации и поликонденсации.

Характеристика катализаторов

Морфология синтезированных катализаторов была проанализирована с помощью СЭМ-изображения (см. примеры изображений основных и кислотных катализаторов, легированных Cu, на рис 1). С одной стороны, основной катализатор, легированный Cu, показал размер частиц от 300 до 500 нм с песчаной, пористой и пенистой морфологией (см. рис 1а). Для кислотных катализаторов наблюдалась иная морфология по сравнению с основными катализаторами. Известно, что наличие кислотных условий с большей вероятностью приведет к образованию агрегированных частиц по сравнению с основными условиями. Протонирование участков поверхности в кислой среде может привести к более сильным электростатическим взаимодействиям между частицами. Более того, растворение и повторное осаждение видов алюминия и кремния могут быть более выраженными. Повторное осаждение этих ионов на поверхности частиц может

ISSN 3030-3907

способствовать образованию агрегатов путем соединения частиц вместе. Эти силы могут способствовать агрегации частиц и образованию больших кластеров, как и наблюдалось (>1 мкм). Эта агрегация, по-видимому, создает более жесткую структуру с гладкой поверхностью, хотя все еще с наличием мелких пор (см. Рис. 1б). Для всех материалов Al, Si, Ni, Mg и Cu были успешно обнаружены в катализаторах, легированных металлами.

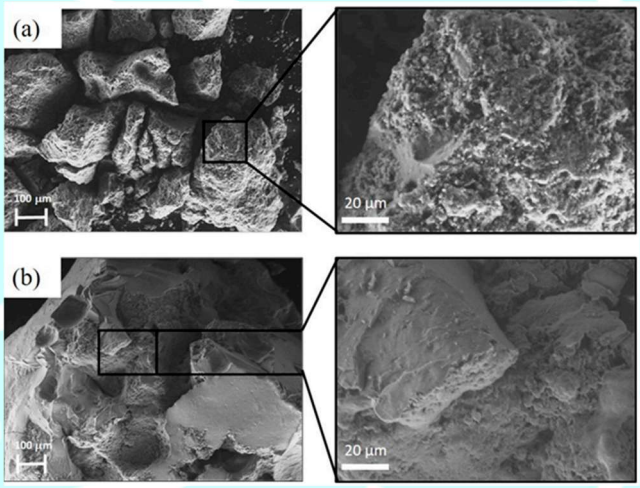


Рис 1. Снимки СЭМ (а) основного алюмосиликата, легированного Cu и (б) кислотного катализатора на основе алюмосиликата, легированного Cu

Как показано выше, материалы B-Al/Si-Ni показали наиболее перспективные характеристики для повышения каталитической активности (т. е. более высокие площади поверхности и меньшие размеры пор). Таким образом, основность катализаторов Al/Si и B-Al/Si-Ni была исследована с использованием CO_2-TPD для сравнения. На рисунке 2 показаны профили десорбции CO_2 обоих катализаторов, позволяющие идентифицировать более высокую основность на основе интенсивности пиков. В случае Al/Si наблюдался узкий пик при 75 ℃, тогда как катализатор B-Al/Si-Ni продемонстрировал два острых пика при 89 и 221 ℃, причем последний был наиболее выраженным. Это говорит о том, что основность катализатора B-Al/Si-Ni сильнее, чем у Al/Si. Более того, активные центры можно классифицировать как слабые, средние, сильные и очень сильные на основе температур десорбции: 150–350 ℃, 350–500 ℃ и >500 ℃ соответственно. Количество слабых основных центров для Al/Si было определено равным 0.15 ммоль/г, что сопоставимо с B-Al/Si-Ni (0.21 ммоль/г). Однако катализатор B-Al/Si-Ni продемонстрировал дополнительные 0.35 ммоль/г средних основных центров, что свидетельствует о его более высокой основности.

ISSN 3030-3907

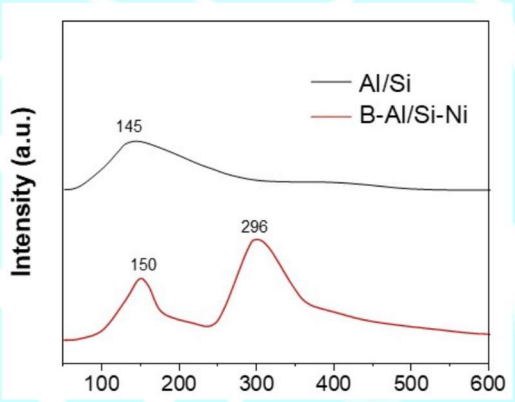


Рис 2. Кривые CO_2-TPD катализаторов Al/Si и B-Al/Si-Ni

В предварительном эксперименте нефтяной HR был проанализирован методом ТГ для наблюдения за термическим поведением в отношении изменения массы и образования кокса. Полученные кривые ТГ и ДТГ (рис. 3) показали одну большую потерю массы между 320 и 550 °C, что указывает на его термическую деградацию. Небольшое плечо (320–400 °C) наблюдается на кривой ДТГ, показывая, что происходят два процесса термического разложения. Температура максимальной скорости реакции во время термической деградации составляет 475 °C. Углеродистый материал, образованный во время термической деградации, сжигался в воздушной атмосфере, введенной при 700 °C.

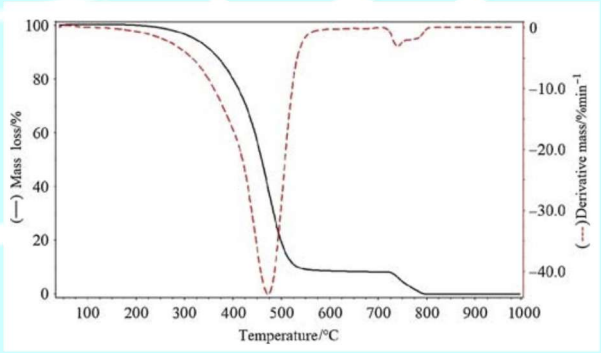


Рис 3. TG and DTG curves of HR at 50 K min^{-1} in N_2 flow (35– 700 °C) and air (700–1000 °C)

Результаты СЭМ-анализа (см. рис. 1) показали, что у модифицированных образцов формируется пористая структура с равномерно распределёнными округлыми частицами размером 50–200 нм. Наиболее гомогенную морфологию имел катализатор К3, что коррелирует с его высокой каталитической эффективностью.

Выводы. В рамках проведённого исследования были синтезированы и охарактеризованы новые многокомпонентные алюмосиликатные катализаторы для процесса крекинга тяжёлого вакуумного газойля. Получены следующие основные результаты:

ISSN 3030-3907

- Разработан золь-гель метод синтеза алюмосиликатной матрицы с возможностью модификации оксидами редкоземельных и переходных металлов;
- Модификация алюмосиликатов оксидами La_2O_3 и CeO_2 способствует значительному увеличению удельной поверхности (до 320 м²/г), улучшению кислотных свойств и снижению коксообразования;
- Катализатор K_3 (Al-Si + 3% La_2O_3 + 2% CeO_2) показал наилучшие каталитические характеристики: степень конверсии ТВГ составила 72.4%, выход бензиновой фракции - 44.2%, а образование кокса - лишь 3.5%;
- Морфология поверхности по данным СЭМ показала равномерную пористую структуру с высокой дисперсией активных частиц;
- Катализаторы продемонстрировали стабильную активность в течение трёх циклов регенерации, что свидетельствует об их потенциальной применимости в промышленных условиях.

Таким образом, предложенные композиции катализаторов обладают высоким потенциалом для промышленного применения в процессах каталитического крекинга тяжёлых нефтяных фракций, обеспечивая повышенную селективность и устойчивость к дезактивации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maugé, F., et al. "Catalytic cracking of heavy oils: From molecule to process." *Catalysis Today*, 2020, 345, 1–12.
2. Liu, Z., and Wu, W. "Recent progress in catalytic cracking catalysts." *Fuel Processing Technology*, 2019, 193, 102–117.
3. Zhang, H., et al. "Modification of Y zeolites for fluid catalytic cracking." *Applied Catalysis A: General*, 2021, 615, 118056.
4. Taufiq-Yap, Y. H., et al. "Effect of rare-earth elements on zeolite-based catalysts." *Journal of Rare Earths*, 2018, 36(12), 1292–1301.
5. Wang, G., et al. "Improved performance of FCC catalysts with Ce and La-modified zeolites." *Fuel*, 2022, 310, 122230.
6. Арутюнов В.С. "Каталитический крекинг: теория и практика." — М.: Химия, 2016.
7. Губин С.П., Назаров А.А. "Цеолитные катализаторы и их применение в нефтепереработке." СПб.: Наука, 2020.
8. Ибрагимов А.И., и др. "Влияние редкоземельных оксидов на кислотность алюмосиликатных катализаторов." *Катализ в промышленности*, 2021, №4.
9. Tang, Z., et al. "Development of hierarchical zeolite-based catalysts." *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 305, 110324.
10. European Patent EP3415669A1. “Multicomponent catalysts for vacuum gas oil cracking”, 2018.

ISSN 3030-3907

11. Wu, H., et al. “Role of surface acidity in catalytic cracking of VGO over modified aluminosilicates.” *Catalysis Science & Technology*, 2021, 11(3), 856–865.
12. Yang, C., et al. “Hierarchical zeolites for heavy oil cracking: synthesis and performance.” *Journal of Catalysis*, 2020, 389, 231–240.
13. Козлов А.Ю., Шапошников В.Ю. “Модифицированные алюмосиликаты для процессов нефтехимии.” *Нефтехимия*, 2022, 62(2), 123–131.
14. Zhang, Q., et al. “Effect of transition metal oxides on the hydrothermal stability of cracking catalysts.” *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451, 138774.
15. Chen, Y., and Xu, X. “Catalyst deactivation mechanisms in FCC: coke, metals and regeneration.” *Fuel*, 2020, 263, 116653.
16. Li, H., et al. “Influence of La and Ce co-modification on zeolite acidity and cracking behavior.” *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 321, 111155.

ISSN 3030-3907