

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

На правах рукописи

Голубев Иван Сергеевич

Синтез и исследование NiW катализаторов для второй стадии гидрокрекинга

1.4.14 «Кинетика и катализ»

Диссертация на соискание учёной степени кандидата
химических наук

Научный руководитель
кандидат химических наук
Дик Павел Петрович

Новосибирск - 2024

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Обзор литературы.....	10
1.1. История развития катализаторов гидрокрекинга	10
1.2. Описание процесса гидрокрекинга.....	12
1.3. Катализаторы гидрокрекинга	17
1.3.1 Механизм гидрокрекинга углеводородов	17
1.3.2 Строение и состав гидрирующих компонентов катализаторов гидрокрекинга	19
1.3.3 Строение и состав крекирующих компонентов катализаторов гидрокрекинга	22
1.4. Особенности функционирования катализаторов гидрокрекинга и основные факторы, влияющие на каталитические свойства.....	28
1.5. Подходы к повышению эффективности катализаторов гидрокрекинга	30
1.5.1 Увеличение доступности кислотных центров цеолитов.....	30
1.5.2 Уменьшение кислотности цеолитов	36
1.6. Приготовление катализаторов гидрокрекинга.....	39
1.7. Выводы из литературного обзора	43
Глава 2. Экспериментальная часть	45
2.1 Приготовление катализаторов.....	45
2.1.1 Используемые реактивы.....	45
2.1.2 Приготовление носителей.....	47
2.1.3 Приготовление катализаторов	47
2.2 Тестирование катализаторов	47
2.2.1 Характеристики используемого сырья	47
2.2.2 Проведение испытаний по гидрокрекингу.....	48
2.3 Характеризация катализаторов, носителей и цеолитов	50
2.3.1 Термопрограммируемая десорбция аммиака.....	50
2.3.2 Инфракрасная спектроскопия адсорбированного пиридина.....	51
2.3.3 Низкотемпературная адсорбция азота	51
2.3.4 Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения	52
2.3.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	52
2.3.6 Рентгенофазовый анализ.....	52
2.3.6 ЯМР–спектроскопия.....	53
Глава 3. Разработка методики тестирования катализаторов второй стадии гидрокрекинга	54
3.1 Влияние температуры стадии «приработки» на каталитические свойства КГК	56

3.2 Влияние времени стадии «приработки» на каталитические свойства КГК	57
3.3 Влияние условий сульфидирования	58
3.4 Влияние условий тестирования на селективность КГК к дизельной фракции	62
Заключение к главе 3.....	62
Глава 4. Исследование влияния содержания цеолита Y на активность и селективность катализаторов второй стадии гидрокрекинга.....	64
4.1 Текстуальные свойства носителей и катализаторов.....	64
4.2 Исследование катализаторов методом ИКС адсорбированного пиридина	67
4.3 Исследование активного сульфидного компонента катализаторов гидрокрекинга	68
4.4 Каталитические свойства образцов	72
Заклучение к главе 4.....	77
Глава 5. Исследование влияния соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ цеолита Y на активность и селективность катализаторов второй стадии гидрокрекинга	78
5.1 Физико-химические характеристики цеолитов Y	78
5.2 Физико-химические характеристики катализаторов	84
5.3 Каталитические свойства образцов на основе цеолитов Y с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 36-152$	90
5.4 Каталитические свойства образцов на основе цеолитов Y с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 81-197$	93
Заклучение к главе 5.....	97
Глава 6. Бицеолитные катализаторы второй стадии гидрокрекинга.....	99
6.1 Физико-химические характеристики бицеолитных катализаторов.....	100
6.2 Каталитические свойства бицеолитных катализаторов.....	103
Заклучение к главе 6.....	105
Выводы	107
Список сокращений и условных обозначений	108
Список опубликованных по теме диссертации работ	109
Список литературы	110
Приложение А Спектры ^{27}Al ЯМР цеолитов Y.....	127
Приложение Б Спектры ^{29}Si ЯМР цеолитов Y	128
Приложение В РФЭС спектры катализаторов с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите с содержанием 5 масс.%	129
Приложение Г РФЭС спектры катализаторов с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите с содержанием 2,5 масс.%	130
Приложение Е РФЭС спектры бицеолитных катализаторов.....	131

Введение

Актуальность темы исследования

В последние десятилетия проблема устойчивого развития и безопасности становится все более актуальной в отечественной энергетической отрасли. В свете этой проблематики возрастает интерес к разработке новых и улучшению существующих технологий переработки нефти, которые могут обеспечить эффективное использование углеводородных ресурсов и снизить экологическую нагрузку на окружающую среду. Гидрокрекинг является одной из важнейших технологий в переработке нефти, позволяющей получать высококачественные моторные топлива, соответствующие современным экологическим стандартам, из различных видов тяжелого нефтяного сырья. Особый интерес представляют процессы гидрокрекинга, направленные на получение керосиновой и дизельной фракций, так как на них наблюдается высокий спрос. На данный момент в России практически все установки гидрокрекинга эксплуатируются с использованием зарубежных катализаторов, что препятствует достижению технологического суверенитета России в такой стратегически важной отрасли. В связи с этим необходимо создание собственных технологий производства катализаторов гидрокрекинга.

Как правило, гидрокрекинг нефтяных фракций проводят в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Наиболее эффективными с точки зрения переработки сырья являются двухстадийные установки гидрокрекинга. Они состоят из двух последовательных стадий, каждая из которых эксплуатируется в своих условиях и выполняет определенные функции. Вторая стадия гидрокрекинга особенно важна для достижения высоких конверсий и увеличения выхода целевых продуктов во всем процессе. Несмотря на значительные мировые достижения в области разработки катализаторов гидрокрекинга, большинство исследований посвящены катализаторам первой стадии. Однако катализаторы первой и второй стадии гидрокрекинга имеют ряд отличий. В литературе имеются немногочисленные публикации, посвященные разработке катализаторов второй стадии, однако систематические исследования в этой области отсутствуют.

Таким образом, разработка и исследование отечественных высокоселективных к дизельным фракциям NiW катализаторов гидрокрекинга тяжелых нефтяных дистиллятов в условиях высокого спроса на качественные нефтепродукты, увеличения глубины переработки тяжелого сырья и зависимости от импортных технологий, является актуальной задачей, имеющей стратегическое значение.

Степень разработанности темы исследования

Общий интерес к проблемам устойчивого развития, энергетической безопасности и новым технологиям в нефтепереработке высок в научном сообществе и промышленности. Хотя современный процесс гидрокрекинга с неподвижным слоем на цеолитных катализаторах

известен с 60-х годов прошлого столетия, до сих пор активно ведутся разработки как в области модификации процесса, так и в области синтеза новых катализаторов. За это время различными компаниями и исследователями было выпущено более 100 000 патентов и более 50 000 публикаций по теме «гидрокрекинг». Цеолиты имеют ключевое значение в катализаторах гидрокрекинга благодаря их уникальным кислотным свойствам и структуре. Наиболее часто в составе промышленных катализаторов гидрокрекинга в составе носителей содержится деалюминированный цеолит Y. Поэтому интерес исследователей к синтезу и модификации данных материалов очень высок. Тем не менее, даже ввиду хорошей изученности процесса двухстадийного гидрокрекинга, исследование катализаторов второй стадии гидрокрекинга в научной литературе освещено слабо. Вследствие отсутствия ингибирования кислотных центров азотсодержащими органическими молекулами и аммиаком и наличия тяжелых полициклических углеводородов в сырье второй стадии гидрокрекинга, эксплуатация катализаторов первой и второй стадии имеет ряд существенных отличий. Поэтому установление взаимосвязи между составом, физико-химическими и каталитическими свойствами катализаторов второй стадии гидрокрекинга позволит синтезировать высокоэффективные катализаторы, что приведет к более рациональному использованию энергетических ресурсов и снижению экологической нагрузки от нефтеперерабатывающей отрасли.

Цели и задачи работы

Целью работы является синтез и исследование новых высокоселективных по отношению к дизельной фракции NiW сульфидных катализаторов, предназначенных для использования на второй стадии процесса гидрокрекинга вакуумного газойля.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:

1. Разработка эффективной методики тестирования сульфидных NiW катализаторов в реакторе с неподвижным слоем катализатора в лабораторных условиях путем поиска оптимальных условий проведения испытаний.
2. Исследование влияния содержания цеолита Y на активность и селективность по отношению к дизельной фракции сульфидных NiW катализаторов на основе цеолита, аморфного алюмосиликата и оксида алюминия. Выбор оптимального содержания цеолита Y в катализаторе для второй стадии гидрокрекинга.
3. Исследование влияния соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите Y на активность и селективность по отношению к дизельной фракции NiW катализаторов на основе цеолита, аморфного алюмосиликата и оксида алюминия в условиях второй стадии гидрокрекинга.
4. Синтез и исследование физико-химических и каталитических свойств сульфидных NiW биецеолитных катализаторов высокоселективных по отношению к дизельной фракции в условиях второй стадии гидрокрекинга.

Научная новизна

Научная новизна диссертационной работы определяется совокупностью полученных результатов:

1. Разработана методика испытаний NiW катализаторов второй стадии гидрокрекинга. Впервые предложено два способа проведения лабораторного тестирования в условиях второй стадии гидрокрекинга: введение дополнительной стадии при увеличенной скорости подачи сырья и температуре либо использование сульфидирующей смеси без азотсодержащих соединений.

2. Установлено влияние содержания цеолита Y в носителе на активность и селективность по отношению к дизельной фракции NiW катализаторов в условиях второй стадии гидрокрекинга. Впервые показано, что оптимальное содержание цеолита Y в катализаторе снижается по мере уменьшения содержания азота в сырье: при содержании азота 65 ppm оно составляет около 20 масс. %, а при 11 ppm — около 5 масс. %.

3. Впервые продемонстрированы зависимости активности и селективности к дизельной фракции NiW катализаторов в условиях второй стадии гидрокрекинга от соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите Y в диапазоне 36÷197. Показано, что изменение соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите Y с 36 до 152 приводит к снижению активности и увеличению селективности к дизельной фракции NiW катализаторов за счет уменьшения концентрации Бренстедовских кислотных центров цеолита Y. Установлено, что активность и селективность по отношению к дизельным фракциям NiW катализаторов на основе цеолитов с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 81 до 197 зависит не только от концентрации кислотных центров цеолита Y, но и его текстурных характеристик, кристалличности и присутствия внекаркасных форм кремния и алюминия.

4. Впервые синтезированы бицеолитные NiW катализаторы на основе высокомодульных цеолитов Y с различной концентрацией кислотных центров и изучены их каталитические свойства в условиях второй стадии гидрокрекинга. Показано увеличение выхода дизельных фракций на бицеолитных катализаторах более чем на 1 масс. % по сравнению с моноцеолитными катализаторами без потери их активности.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в получении систематизированных данных о влиянии содержания и соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ цеолита Y на активность и селективность по отношению к дизельной фракции NiW катализаторов в условиях второй стадии гидрокрекинга сырья с различным содержанием азота. Полученные зависимости могут использоваться при выборе состава катализаторов второй стадии гидрокрекинга в зависимости от условий процесса и целевых продуктов.

Практическая значимость работы заключается в разработке методики испытаний катализаторов второй стадии гидрокрекинга в условиях высокой чувствительности цеолитного компонента катализаторов к азотсодержащим молекулам. Предложена оптимальная методика тестирования катализаторов второй стадии гидрокрекинга при проведении как ресурсных, так и скрининговых испытаний. Кроме того, были предложены и запатентованы на территории РФ составы и способы получения высокоэффективных NiW катализаторов второй стадии гидрокрекинга. Синтез носителей и катализаторов производился методами доступными для масштабирования на существующем технологическом оборудовании российских катализаторных фабрик.

Методология и методы исследования

Синтез гранулированных носителей производился путём экструзии пластичной пасты смеси псевдобемита, аморфного алюмосиликата и цеолита через фильеру в форме трилистника с последующей термообработкой полученных экструдатов. Для приготовления NiW катализаторов использовали метод пропитки по влагоемкости носителя водным раствором, содержащим соединения активных металлов и хелатирующий агент.

Химический состав катализаторов и цеолитов определяли методом ИСП–АЭС. Текстульные характеристики образцов катализаторов и цеолитов были изучены методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К. Параметры структуры цеолитов определялись методом порошковой рентгеновской дифракции. Кислотные характеристики цеолитов и катализаторов были изучены методами ТПД-NH₃ и ИК–спектроскопии с использованием пиридина в качестве молекулы-зонда. Морфологию и состояние активного сульфидного компонента изучали методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Тестирование катализаторов проводили в проточном трёхфазном реакторе высокого давления с неподвижным слоем катализатора в условиях, типичных для второй стадии промышленного процесса гидрокрекинга. Качественный и количественный анализ жидких и газообразных продуктов проводился методом газовой хроматографии.

Положения, выносимые на защиту

1. Способ тестирования катализаторов второй стадии гидрокрекинга в реакторе с неподвижным слоем катализатора при условиях сульфидирования смесью прямогонной дизельной фракции и диметилдисульфида или раствором диметилдисульфида в н-декане.
2. Влияние содержания цеолита Y в носителе на активность и селективность по отношению к дизельной фракции NiW катализаторов в условиях второй стадии гидрокрекинга сырья.

3. Влияние модуля цеолита Y в диапазоне соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 36\div 197$ на активность и селективность к дизельной фракции NiW катализаторов в условиях второй стадии гидрокрекинга.

4. Совместное влияние двух высокомодульных цеолитов Y на активность и селективность по отношению к дизельной фракции NiW катализаторов в условиях второй стадии гидрокрекинга.

Личный вклад автора

Автор диссертационной работы участвовал в постановке цели и задач, решаемых в рамках исследования, принимал непосредственное участие в синтезе образцов NiW катализаторов и измерении их каталитической активности, самостоятельно анализировал продукты каталитических испытаний с использованием метода газожидкостной хроматографии, принимал участие в обработке и интерпретации данных физико-химических методов исследования, представлял полученные результаты на научных конференциях и готовил к публикации научные статьи.

Степень достоверности результатов

Достоверность полученных экспериментальных результатов подтверждается проведением измерений в соответствии со стандартами ASTM и ГОСТ с использованием современных стандартных приборов, аналитического и технологического оборудования и методик. Экспериментальные результаты являются воспроизводимыми и согласуются с данными, представленными в литературе. Результаты работы были опубликованы в научных журналах, рецензируемых ведущими специалистами в области катализа, что свидетельствует о признании их научным сообществом.

Апробация работы

Основные результаты работы представлены на 6 российских и международных конференциях:

1. Студент и научно-технический прогресс: 56-я Международная научная студенческая конференция (Новосибирск, Россия, 2018).
2. Химия нефти и газа: X Международная конференция (Томск, Россия, 2018).
3. Catalyst Design: 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists (Москва, Россия, 2018);
4. 8th Symposium Congress on Molecular Aspects of Sulfide Catalysis (Нормандия, Франция, 2019).
5. IV Scientific-Technological Symposium «Catalytic Hydroprocessing in Oil Refining» (Новосибирск, Россия, 2021).

6. VI Школа молодых ученых "Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы" (Красноярск, Россия, 2022).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 3 работы в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, индексируемых в международных базах данных WOS и Scopus и рекомендованных ВАК, 3 патента РФ, а также 6 тезисов.

Структура и объем работы

Настоящая работа состоит из введения, шести глав, выводов, заключения, списка сокращений и условных обозначений и библиографического списка. Работа изложена на 131 странице, содержит 50 рисунков, 23 таблицы, 5 приложений и 207 библиографических ссылок.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. История развития катализаторов гидрокрекинга

Можно сказать, что гидрокрекинг как процесс возник благодаря исследованиям П. Сабатье и Ж. Сендеренса, которые в 1897 году доказали возможность гидрирования ненасыщенных углеводородов в газовой фазе на никелевом катализаторе. Затем, в 1904 г. В.Н. Ипатьев расширил возможности реакций гидрирования, путем проведения процесса при повышенном давлении водорода [1]. Развитие автомобильной промышленности в начале 20 века резко увеличило мировое потребление бензина. Это стимулировало ученых к поиску новых способов получения топлив. Так, Ф. Бергиус в 1910 году предпринял попытку получения бензина путем крекинга тяжелой нефти и нефтяных остатков, а также преобразования угля в жидкое топливо [2]. Однако производимый таким способом бензин имел низкое качество из-за высокого содержания линейных углеводородов в получаемом топливе. Поэтому для улучшения качеств производимого бензина была выдвинута идея проводить процесс при высоком давлении водорода. Таким образом, помимо повышения октанового числа, удавалось избежать образования кокса. Бергиус также отмечал, что сера, содержащаяся в исходном сырье по большей части удаляется в виде сероводорода. В качестве катализатора в таком процессе использовался оксид железа, который в ходе испытаний переходил в сульфидную форму. Первая коммерческая установка по гидрогенизации бурого угля была запущена в 1927 году в г. Лойна, Германия [3]. Также установка по гидрогенизационному превращению угля была запущена в 1930 году в компании Standard Oil of Indiana (с 2001 года – это компания BP) в штате Индиана, США. Установка была создана с помощью процесса, разработанного компанией Universal Oil Products (UOP), и на ней использовались катализаторы на основе никеля и кобальта [4]. Такой процесс протекал при очень высоком давлении водорода (200 – 700 атм) и высоких температурах (375–525°C). Среди первых катализаторов гидрокрекинга наиболее удачным оказался гранулированный сульфид вольфрама [5]. Другими катализаторами гидрокрекинга, которые использовали до и во время Второй мировой войны, были железо или никель, нанесенные на фторированный монтмориллонит, и никель, нанесенный на аморфный алюмосиликат [4]. В качестве основных катализаторов, использовавшихся после Второй Мировой войны, выступали сульфиды вольфрама (WS_2) или молибдена (MoS_2). Такие катализаторы обеспечивали крекинг углеводородных молекул при приемлемых температурах. Дальнейшее развитие катализаторов гидрокрекинга было связано с повышением их кислотности. Наиболее распространенными носителями были обработанный HF монтмориллонит, аморфный алюмосиликат и оксид алюминия. Повышение их кислотности проводилось путем добавления небольших количеств галогенидов, таких как HF, NH_4F , BF_3 , SiF_4 . Стоит отметить, что гидрирующий-дегидрирующий

компонент данных катализаторов был уже очень близок к современным катализаторам гидрокрекинга.

Настоящий прорыв в создании катализаторов гидрокрекинга случился в 1960-х годах, когда Р. Хансфорд из Union Oil Co., провел новаторскую исследовательскую работу, которая привела к разработке катализаторов на основе цеолита. По сравнению с катализаторами на основе аморфных алюмосиликатов эти катализаторы имели более высокую активность и более высокую селективность по отношению к бензину [6]. Повышенная активность катализаторов гидрокрекинга на основе цеолитов была обусловлена более высокой концентрацией кислотных центров в сравнении с аморфными алюмосиликатами, а более высокая селективность к бензиновой фракции – наличием кристаллической структуры. В 1960-х годах были также разработаны различные конфигурации процесса гидрокрекинга: одностадийные и двухстадийные. Это позволило получать широкий спектр различных продуктов. Помимо бензина, авиационного керосина и дизельного топлива, в процессе гидрокрекинга получали такие продукты, как смазочное масло, малосернистый мазут, сжиженный нефтяной газ, сырье для химической промышленности. В начале 1970-х годов отмечается бурный рост гидрокрекинга в США. На этом этапе для создания катализаторов гидрокрекинга были предприняты попытки использовать ряд цеолитов как синтетических (X, Y, морденит, ZSM-5, BEA [7]), так и природных. Наибольшее значение приобрел деалюминированный цеолит структурного типа Y, аналог природного фожазита, который используется в настоящее время практически во всех промышленных катализаторах гидрокрекинга. Впервые термин ультрастабильный цеолит Y (USY) употребили C.V. McDaniel и P.K. Maher в 1968 году применительно к цеолиту Y, полученному путем обмена в исходном фожазите катиона натрия на катион аммония и его последующим термическим разложением [8]. Через год Джорджем Керром была проделана первая комплексная работа по изучению стабильности прокаленной аммонийной формы цеолита Y [9]. Эти работы были ключевыми для развития процесса гидрокрекинга в последующие десятилетия, когда продолжился бурный рост процесса гидрокрекинга в мире. Увеличение спроса на средние дистилляты и необходимость в переработке тяжелого сырья приводила к разработке новых катализаторов, предназначенных для повышения каталитической активности и селективности. Были разработаны некоторые «гибкие» катализаторы, которые позволили максимизировать выход различных продуктов за счет использования одного и того же катализатора, но с изменением рабочих условий. Для этого прибегали к модификации цеолитов, носителей и катализаторов. Методы модификации современных цеолитных катализаторов гидрокрекинга будут рассмотрены в следующей главе. На сегодняшний день ассортимент современных промышленных катализаторов гидрокрекинга весьма широк. Несмотря на примерно одинаковый химический состав, в настоящее время разработано свыше 200

наименований катализаторов для гидропереработки нефтяных фракций. На сегодняшний день гидрокрекинг является ключевым процессом в нефтеперерабатывающей промышленности. Его используют для производства бензина, дизельного топлива, авиационного топлива, смазочных материалов и других полезных нефтепродуктов.

1.2. Описание процесса гидрокрекинга

Можно дать следующее определение современному процессу гидрокрекинга. Гидрокрекинг (ГК) – это каталитический процесс превращения тяжелых нефтяных фракций в более легкие дистилляты, протекающий преимущественно за счет реакций гидрирования, крекинга и изомеризации в среде водорода. Главным преимуществом гидрокрекинга является эксплуатационная гибкость, благодаря которой можно получать широкий спектр высококачественных нефтепродуктов из различных вакуумных дистиллятов. В таблице 1.1 приведены основные продукты промышленного процесса гидрокрекинга.

Таблица 1.1 – Характеристики продуктов гидрокрекинга и их назначение

Продукт	Характеристики	Использование
Углеводородный газ	Высокое соотношение (C_3+C_4) к (C_1+C_2)	Побочный продукт, на газофракционирующую установку
Легкая нефтя (н.к.-85°C)	Высокое содержание изоалканов	Сырье для процесса гидроизомеризации, компонент товарного бензина
Тяжелая нефтя (85-140°C)	Высокое содержание нафенов	Сырье для процесса каталитического риформинга
Керосин (130-290°C)	Высокое значение высоты неоплящего пламени, низкое содержание ароматики, S и N, низкая температура застывания	Товарный продукт
Дизельное топливо (180-360°C)	Высокое цетановое число, низкое содержание ароматики, S и N, хорошие низкотемпературные свойства	Товарный продукт
Остаток ГК (360°C-к.к.)	Низкое содержание ароматических углеводов, низкое содержание S и N	Сырье для процесса каталитического крекинга, сырье для производства базовых масел

Все продукты, получаемые в результате гидрокрекинга, характеризуются низким содержанием гетероатомов, таких как сера и азот. Легкая нефтя, содержащая много изоалканов, имеет относительно высокое октановое число, которое можно повысить путем проведения дополнительной изомеризации выходящего потока. Тяжелая нефтя, содержащая много нафенов,

является отличным сырьем для каталитического риформинга. Керосиновые фракции характеризуются низким содержанием ароматических углеводородов, высоким значением высоты некоптящего пламени и низкой температурой застывания, что делает их пригодными для использования в качестве авиационного топлива. Дизельные фракции имеют высокое цетановое число, низкое содержание ароматических углеводородов, отличные низкотемпературные свойства и поэтому являются основным товарным продуктом, получаемым в процессе гидрокрекинга. Непревращенный остаток гидрокрекинга может быть использован в качестве сырья для каталитического крекинга или для производства смазочных масел [10].

В настоящее время, известно о нескольких наиболее распространённых, но принципиально различающихся типах процесса гидрокрекинга тяжелых нефтяных фракций: гидрокрекинг с неподвижным слоем катализатора, гидрокрекинг с движущимся слоем катализатора и гидрокрекинг в суспензионной фазе [11–13]. Предпочтительное использование того или иного процесса определяется типом перерабатываемого сырья. Все они обладают рядом преимуществ и недостатков, но наиболее распространенным в промышленности типом процесса гидрокрекинга является использование проточных реакторов с неподвижным слоем катализатора. Данный тип установок среди вышеперечисленных является наиболее простым и дешевым в обслуживании, и при этом способным обеспечивать высокую глубину переработки сырья [4,14,15].

В зависимости от конверсии исходного сырья выделяют мягкий гидрокрекинг (конверсия 10-35%) и гидрокрекинг при высоком давлении или просто гидрокрекинг (конверсия от 40 до 100%). Типичные условия проведения процесса гидрокрекинга в реакторах со стационарным слоем катализатора представлены в таблице 1.2. В зависимости от целевого продукта процесса выделяют различные варианты гидрокрекинга: бензиновый, среднестиллятный, дизельный и масляный (топливно-масляный).

Таблица 1.2 – Типичные условия процесса ГК [4]

Конфигурация ГК	Гидрокрекинг	Мягкий гидрокрекинг
Давление, МПа	10-20	5-8
Температура, °C	350-430	380-440
H ₂ /сырье, нм ³ /м ³	800-2000	400-800
ОСПС, ч ⁻¹	0,2-2	0,2-2

Современные установки гидрокрекинга, где используется реактор со стационарным слоем катализатора, можно разделить на три основные конфигурации: одностадийный однократный гидрокрекинг, одностадийный гидрокрекинг с рециклом и двухстадийный гидрокрекинг с

рециклом [4,15,16]. Выбор той или иной конфигурации определяется качеством исходного сырья, требуемыми характеристиками желаемых продуктов, а также инвестиционной и эксплуатационной стоимостью установки.

Самыми дешевыми и простыми в эксплуатации являются одностадийные однопроходные установки гидрокрекинга (Рисунок 1.1). Такие установки наиболее часто используются при проведении процесса при невысоком давлении (до 80 атм) или при требуемой конверсии сырья не выше 70% [17]. Схема процесса одностадийного однопроходного гидрокрекинга может включать один или несколько реакторов. Однако в реакционной зоне сырье одновременно подвергается гидроочистке и гидрокрекингу. Предварительная гидроочистка сырья осуществляется на катализаторах гидроочистки, которые загружаются либо в отдельный реактор (при наличии нескольких реакторов), либо верхним слоем в один реактор с катализатором гидрокрекинга (при использовании только одного реактора). При такой конфигурации процесса непревращенный остаток с нижней части фракционной колонны используется в дальнейшем как сырье для каталитического крекинга, производства смазочных масел, либо других процессов вторичной переработки нефти.

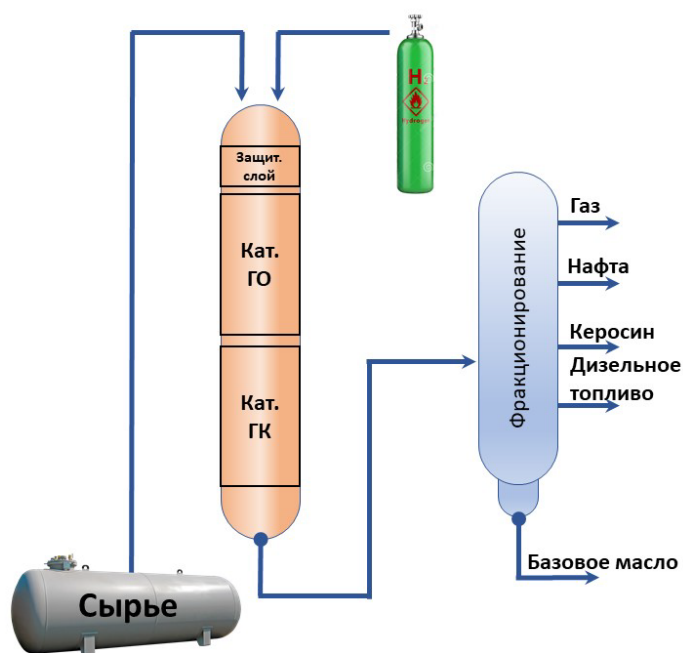


Рисунок 1.1 – Схема одностадийного однопроходного типа установок гидрокрекинга

В случае, когда непревращенный остаток из фракционной колонны возвращается обратно в реактор для повторного гидрокрекинга речь идет об одностадийных установках с рециклом (Рисунок 1.2). При этом одностадийный гидрокрекинг может быть проведен с частичным или полным рециклом непревращенного сырья, что позволяет достичь конверсии исходного сырья близкой к 100% [18]. Также возможны варианты проведения процесса с полной или частичной

подачей рециркулирующего остатка гидрокрекинга в реактор гидроочистки, а не в реактор гидрокрекинга [19].

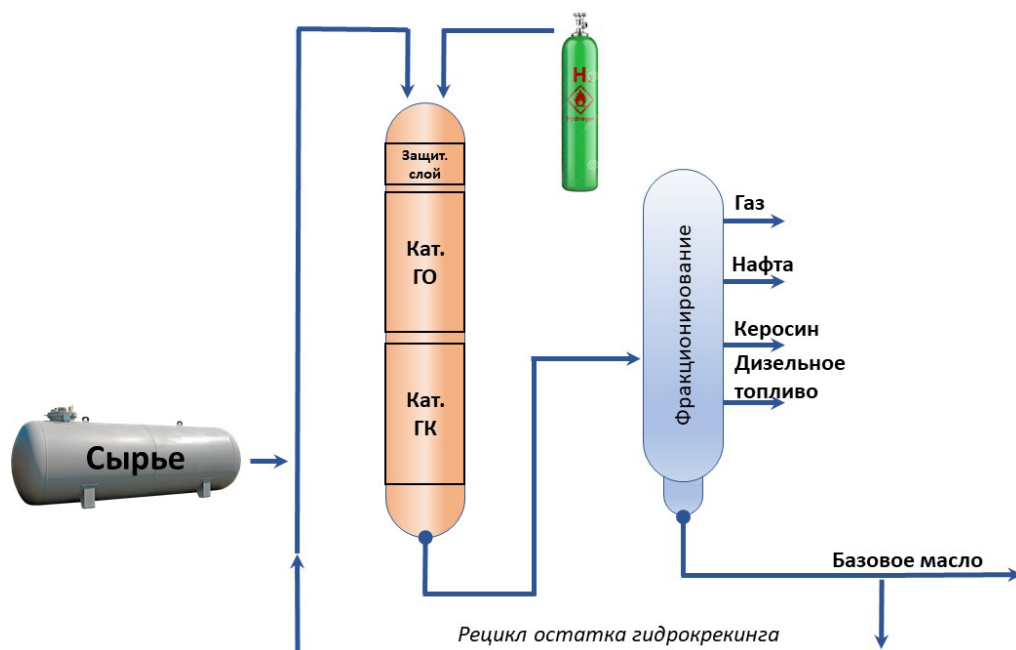


Рисунок 1.2 – Схема одностадийного типа установок гидрокрекинга с рециклом

Во всех одностадийных конфигурациях процесса катализаторы гидрокрекинга подвергаются негативному воздействию сероводорода и аммиака, образующихся в процессе гидроочистки. Поэтому для данного типа установок используют катализаторы, устойчивые к этим соединениям.

Наиболее современными, но в тоже время дорогостоящими, являются двухстадийные установки гидрокрекинга с рециклом (Рисунок 1.3). В таких установках непревращенный остаток после первой и второй стадии подается во второй реактор. При этом продукты первой стадии содержат минимальное количество азота и серы за счет предварительной гидроочистки сырья и межстадийного разделения продуктов, при котором сероводород и аммиак удаляют из водородсодержащего газа. Поэтому катализатор гидрокрекинга второй стадии практически не подвергается отравляющему воздействию азот- и серосодержащих молекул, то есть работает в «чистой» среде. Отсутствие ингибирующего воздействия этих соединений позволяет снизить температуру процесса второй стадии на 30-60°C, что способствует уменьшению крекинга легких фракций и увеличению выхода средних дистиллятов всего процесса.

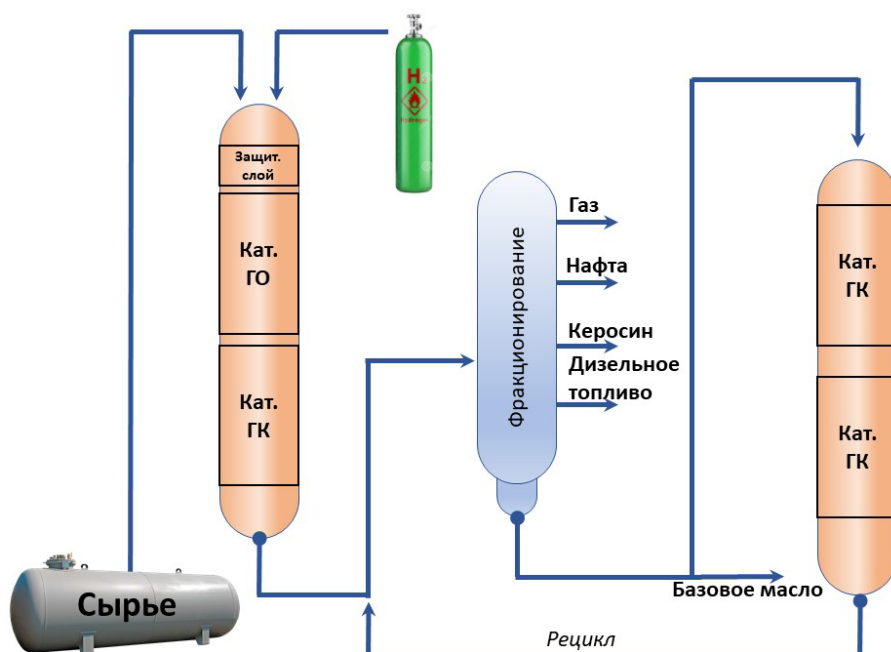


Рисунок 1.3 – Схема двухстадийного типа установок гидрокрекинга с рециклом

Таким образом, введение второй стадии позволяет наиболее эффективно перерабатывать низкокачественное сырье с получением высокого по качеству продукта.

Следует отметить, что в процессах гидрокрекинга с рециркуляцией возможно образование и накопление в продуктах тяжелых полициклических ароматических углеводородов (ТПАУ), таких как пирен, коронен и т.д. по реакции нафталинового зигзага [20,21] из-за низкой скорости реакции таких соединений. Стоит отметить, что содержание данных соединений в исходном сырье достаточно низкое, поскольку температуры их кипения находятся вне диапазона кипения вакуумного газойля (ВГО). Однако образование этих соединений может вызывать проблемы с оборудованием, а также приводить к повышенной дезактивации катализаторов, поскольку они выступают в качестве предшественников кокса. К причинам накопления ТПАУ можно отнести неправильный подбор катализатора и недостаточный отвод непревращенного остатка гидрокрекинга с установки. В частности, в работе [22] было показано, что накопление ТПАУ происходит на катализаторе без аморфного алюмосиликата на основе цеолита Y и не происходит на катализаторе, носитель которого содержит одновременно цеолит Y и аморфный алюмосиликат. Таким образом, использование на второй стадии тех же катализаторов, что и на первой, неэффективно.

На сегодняшний день существует несколько компаний-лицензиаров, которые являются лидерами в области процессов гидрокрекинга в стационарном слое, такие как Honeywell UOP, Chevron Lummus Global и Axens. В мире также есть несколько ведущих производителей катализаторов для гидрокрекинга, таких как Chevron Lummus Global (включая Advanced Refining Technologies), Honeywell UOP, Axens, Criterion Catalysts & Technologies, Haldor Topsøe A/S,

Sinopec Corporation. Эти компании предлагают широкий ассортимент катализаторов для гидропереработки тяжелых фракций, включая катализаторы защитного слоя, катализаторы гидроочистки сырья гидрокрекинга и катализаторы гидрокрекинга.

1.3. Катализаторы гидрокрекинга

1.3.1 Механизм гидрокрекинга углеводородов

Исходя из определения процесса гидрокрекинга, можно предположить, что гидрирование и расщепление углеводородов будут основными реакциями. Чтобы детально понять какие катализаторы гидрокрекинга используются, кратко остановимся на механизме гидрокрекинга. Классический механизм превращения *n*-парафинов на бифункциональном катализаторе (кислотный катализатор, содержащий Pt) на примере гидрокрекинга гексадекана изображен на рисунке 1.4.

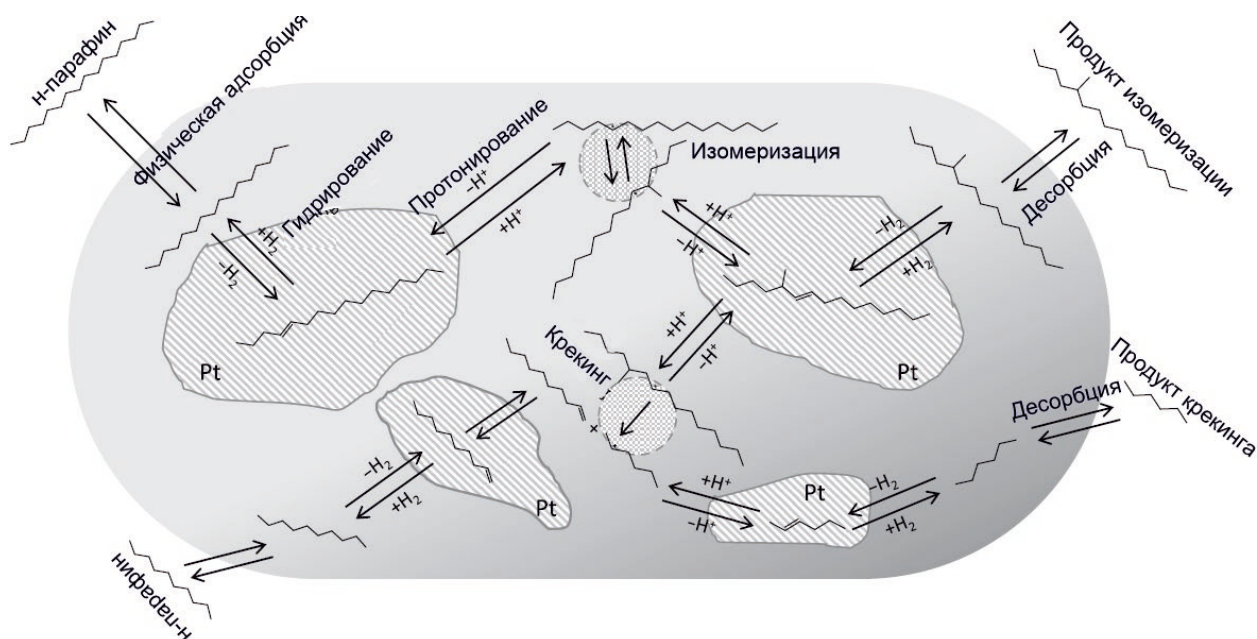


Рисунок 1.4 – Классический бифункциональный механизм гидрокрекинга *n*-гексадекана на кислотном катализаторе, содержащем Pt, адаптировано из [23]

После адсорбции молекулы парафина на катализаторе происходит его дегидрирование до смеси *n*-алкенов на металлических центрах. Затем эти алкены перемещаются к кислотным центрам Бренстеда, где происходит их протонирование и образование вторичных карбокатионов. Эти ионы являются реакционноспособными промежуточными продуктами, которые могут претерпевать различные превращения, такие как перегруппировка скелета и разрыв связи углерод-углерод. Обычно процесс разрыва связи углерод-углерод происходит в β -положении по отношению к атому углерода, несущего положительный заряд. В результате β -расщепления

образуется карбокатион с меньшим количеством атомов углерода и алкен. В зависимости от структуры карбокатиона, вовлекаемого в β -расщепление, была введена классификация данной реакции (Рисунок 1.5). Тип А протекает с наибольшей скоростью. Реагентами и продуктами являются третичные карбокатионы. При β -расщеплении типа В превращения вторичного карбокатиона протекает либо с образованием третичного (тип В₁), либо вторичного карбокатиона (тип В₂). Реакция β -расщепления типа С начинается с вторичного карбокатиона с образованием также вторичного карбокатиона. В результате протекания β -расщепления типа D образуется первичный карбокатион, и такие реакции невозможны ввиду высокой энергии образования первичных ионов карбения и их низкой стабильности.

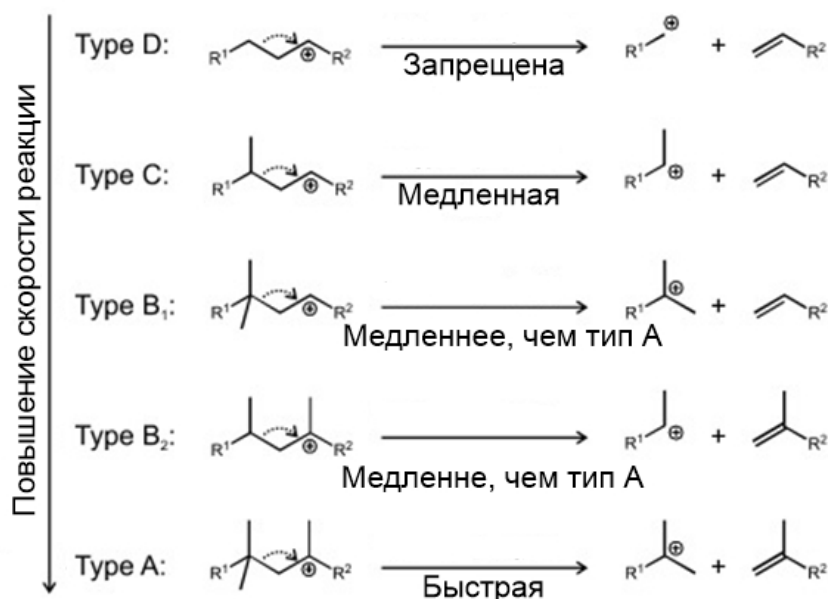


Рисунок 1.5 – Классификация реакций β -расщепления ионов алкилкарбения, адаптировано из [24]

На следующем этапе, при низкой конверсии сырья, разветвленные алкены через стадию гидрирования удаляются с поверхности катализатора [23–27]. При условиях процесса, когда достигается высокая конверсия сырья, происходят последовательные реакции, в числе которых вторичная изомеризация, приводящая к еще более разветвленным продуктам, которые десорбируются и снова гидрируются на металлических центрах, образуя разветвленные изоалканы. Стоит отметить, что данный механизм реализуется только в случае сбалансированности (де)гидрирующей функции активных металлов и кислотности. Когда кислотность катализатора сильно превосходит (де)гидрирующую функцию, при переносе олефиновых промежуточных соединений между двумя металлическими центрами из-за высокой концентрации кислотных центров протекают так называемые реакции вторичного крекинга, т.е. происходит более одной реакции изомеризации или крекинга между последовательными

стадиями (де)гидрирования [28,29]. С другой стороны, слишком большое содержание металла может катализировать гидрогенолиз С-С связи на металлических центрах под воздействием водорода или вызывать закупорку пор катализатора [30]. Стоит отметить, что процесс гидрогенолиза является нежелательным т.к. он приводит к образованию преимущественно продуктов с 1-3 атомами углерода.

Таким образом, исходя из механизма бифункционального механизма гидрокрекинга, можно сделать вывод, что для получения эффективных и селективных катализаторов гидрокрекинга необходима сбалансированность между количеством и силой кислотных и металлических центров. Ввиду того, что тема данной работы посвящена нанесенным NiW сульфидным катализаторам гидрокрекинга, в следующих разделах будет рассмотрено строение кислотных и металлических центров, характерных для данных катализаторов.

1.3.2 Строение и состав гидрирующих компонентов катализаторов гидрокрекинга

В настоящее время наибольшее распространение в промышленности в качестве гидрирующего компонента нанесенных катализаторов гидрокрекинга получили следующие металлы Ni, Co, W и Mo. Pt и Pd, имеющие самую высокую гидрирующую активность в сравнении с упомянутыми выше металлами, также могут использоваться в катализаторах гидрокрекинга [4,18,31,32]. Однако использование благородных металлов ограничено качеством сырья (сера является каталитическим ядом для Pt и Pd) и их высокой стоимостью [33,34]. При этом гидрирующая активность пар металлов VI и VIII групп, используемых в катализаторах гидропроцессов, возрастает в следующем ряду: Co-W < Co-Mo < Ni-Mo < Ni-W. Последнее объясняет использование NiMo и NiW в составе промышленных катализаторов гидрокрекинга.

Для установления природы и строения активного сульфидного компонента катализаторов гидроочистки и гидрокрекинга применялся широкий спектр методов исследования: XANES, ПЭМВР, СЭМ, РФЭС, EXAFS. Наиболее широкое распространение получила модель «Co(Ni)-Mo(W)S фазы», впервые предложенная Topsøe для нанесенных Co-Mo катализаторов гидроочистки [35]. В последствии полученные результаты были использованы для изучения других сульфидных катализаторов нефтепереработки. Согласно полученным результатам, гидрирующим компонентом в нанесенных NiW катализаторах гидрокрекинга являются наноразмерные слоистые частицы WS₂, на боковых гранях которых локализованы атомы никеля [36,37]. Частицы активного компонента представляют собой гексагональные пакеты WS₂, в боковых гранях которых локализованы атомы никеля, которые формируют так называемую NiWS фазу [37–40] (Рисунок 1.6).

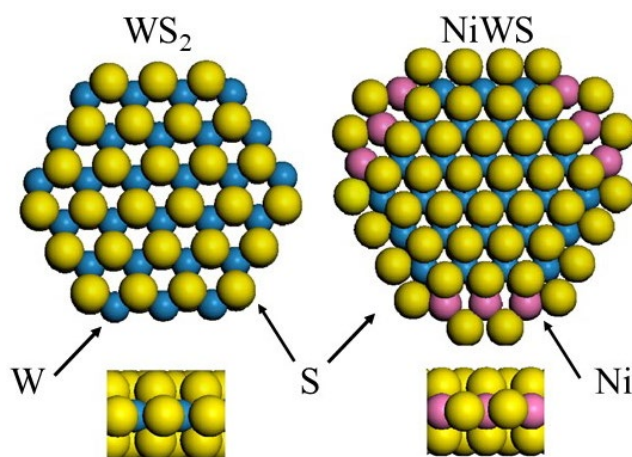


Рисунок 1.6 – Структура NiWS фазы (справа – модель одиночной частицы NiWS фазы, слева – модель одиночной частицы WS₂) [40]

В работе [41] авторами для исследования активной фазы NiW катализаторов был применен метод высокоугловой кольцевой сканирующей просвечивающей электронной микроскопии в темном поле. Для этого были синтезированы образцы, содержащие WS₂ и NiWS на носителе из аморфного алюмосиликата. Было установлено, что непромотированные нанокластеры WS₂ (Рисунок 1.7а) в большинстве своем имеют треугольную форму. Однако, как показано на рисунках 1.7b и 1.7с, для NiWS/ASA частицы активного компонента имели гексагональную форму (для частиц меньше 3 нм) или форму усеченного треугольника (для частиц более 3 нм). Таким образом, было выявлено влияние добавления промотора Ni на двумерную морфологию слоев WS₂.

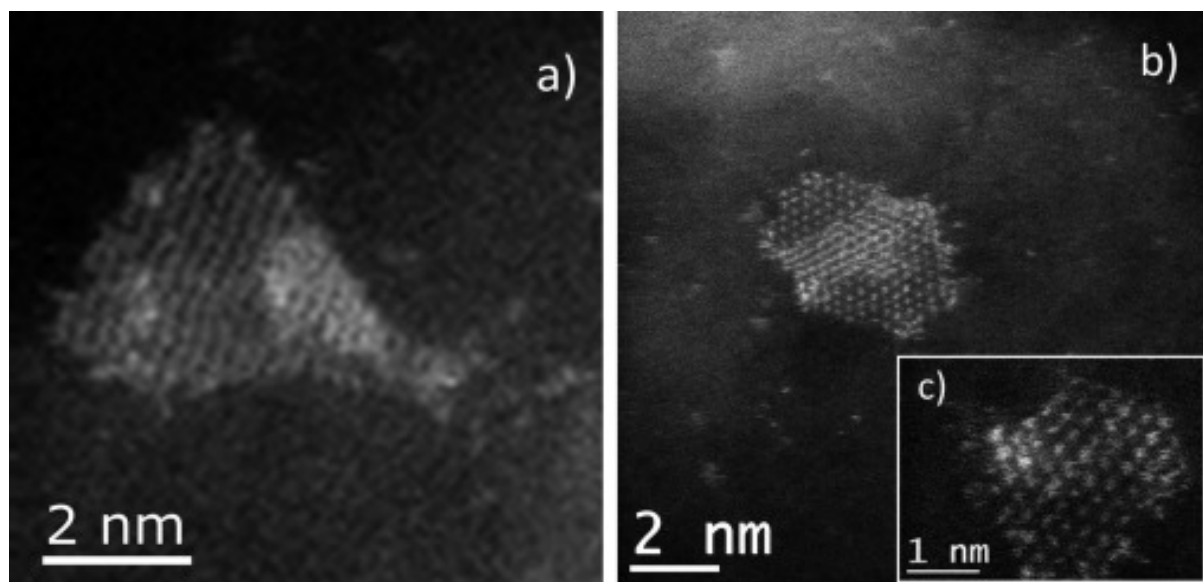


Рисунок 1.7 – Изображения HAADF-STEM слоев WS₂ и NiWS: а) треугольные кристаллиты WS₂, б) усеченные треугольные кристаллы NiWS с) гексагональные кристаллы NiWS

Стоит отметить, что модель «NiWS фазы» хорошо описывает однослойные частицы активного компонента. В тоже время в катализаторах, как видно из снимков ПЭМ, могут наблюдаться также и многослойные частицы. Для описания активности многослойных нанокластеров значительный интерес представляет реберно-обручевая модель, впервые предложенная M. Daage и R.R. Chianelli (Рисунок 1.8) [42].



Рисунок 1.8 – Схема реберно-обручевой модели для частиц активного компонента, адаптировано из [42]

В их работе было установлено, что для нанесенных MoS_2 катализаторов, гидрирование и гидрообессеривание дибензотиофена (ДБТ) может протекать на центрах, расположенных на обручах, а на центрах, расположенных на ребрах, – только реакции десульфуризации. Данный эффект они связывают с большим размером молекулы ДБТ, для которой возможны стерические затруднения при адсорбции на ребрах. Таким образом, исходя из данной модели, можно сделать вывод, что для получения катализаторов с максимальной гидрирующей функцией благоприятным будет повышенное содержание однослойных частиц активного компонента по сравнению с многослойными.

В литературе известно несколько способов, позволяющих увеличить активность металлов сульфидных катализаторов гидропереработки нефтяных фракций путем изменения строения сульфидного компонента. Одним из приемов, позволяющим сформировать активную сульфидную фазу, является приготовление катализаторов путем нанесения активных компонентов из растворов, содержащих хелатирующие органические соединения [43–47]. Наибольшее распространение для катализаторов гидрокрекинга в качестве хелатного агента получила лимонная кислота [43,47]. Положительное влияние лимонной кислоты на активность сульфидных катализаторов объясняется образованием различных цитратных комплексов с никелем и вольфрамом. Образование таких комплексов способствует формированию активной

фазы, повышению дисперсности частиц активного компонента, уменьшению количества непромотированных сульфидов металлов путем экранирования атомов металлов от взаимодействия с носителем, что позволяет избежать формирования W-Al-O связей.

Другим способом увеличения активности является использование оптимального соотношения металлов. Изучение влияния массового соотношения Ni/W на активность NiW катализаторов на основе ультрастабильного цеолита Y в гидрокрекинге вакуумного газойля было проведено в работе [48]. Установлено, что активность катализаторов росла с увеличением содержания вольфрама и никеля. Оптимальные содержания вольфрама и никеля в катализаторе составляют приблизительно 23 и 5 масс. % соответственно (в расчете на оксидные формы металлов). При такой концентрации вольфрама и никеля общая конверсия и выход полезных продуктов, таких как дизельное топливо (ДТ) и керосин, достигают максимума. В работе [49] после изучения активного компонента катализаторов с различным соотношением Ni и W физико-химическими методами исследования, такими как РФЭС, РФА, ПЭМ, было обнаружено, что при атомном соотношении $Ni/(W + Ni) = 0,5$ наблюдается лучшая степень сульфидирования вольфрама, оптимальное количество слоев в частицах WS_2 и их длина. При этом при массовом содержании Ni и W более 30% отмечалось снижение активности катализаторов в гидрокрекинге н-декана, что, вероятно, было связано с изменением морфологии частиц активного компонента, а именно с увеличением длины частиц WS_2 и их многослойности. Это в конечном итоге приводит к уменьшению доступных частиц W на краевых и угловых участках.

Таким образом, можно сделать вывод, что активный сульфидный компонент NiW катализаторов гидрокрекинга представлен многослойными частицами WS_2 гексагональной или треугольной формы, промотированными атомами Ni. При этом на активность таких катализаторов с точки зрения гидрирующей функции оказывают влияние следующие факторы: связь активного компонента с носителем, степень сульфидирования металлов, морфология частиц сульфидного компонента, общее содержание металлов и их мольное соотношение.

1.3.3 Структура и состав крекирующих компонентов катализаторов гидрокрекинга

Исходя из механизма гидрокрекинга, который был рассмотрен выше (Рисунок 1.4), можно заметить, что для протекания бифункционального механизма необходимо наличие протона в системе. Отсюда можно сделать вывод, что крекирующий компонент должен обладать Бренстедовской кислотностью. Фактически, многие твердые материалы имеют достаточно высокую кислотность (Бренстеда или Льюиса). Например, аморфные алюмосиликаты и алюмофосфаты, кристаллические алюмосиликаты или цеолиты, хлориды различных металлов, гетерополикислоты, активированные глинистые минералы, сульфатированные оксиды циркония. Каждый из них применяется в одном или нескольких коммерческих катализаторах в

нефтеперерабатывающей промышленности. Однако не все из них получили распространение в качестве кислотного компонента нанесенных катализаторов гидрокрекинга. В зависимости от используемого кислотного компонента можно выделить три основных типа носителей, используемых в промышленных катализаторах гидропроцессов: носители на основе оксида алюминия; носители на основе аморфных алюмосиликатов (могут содержать дополнительно оксид алюминия); носители на основе цеолитов (содержат также оксид алюминия и/или аморфный алюмосиликат).

Кислотность, а именно сила и концентрация кислотных центров компонентов носителей для катализаторов гидрокрекинга, увеличивается в следующем ряду: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, аморфные алюмосиликаты, цеолиты [3,32]. Носители, содержащие в своем составе только оксид алюминия, представляют незначительный интерес в гидрокрекинге нефтяных фракций со стационарным слоем катализатора ввиду слабых кислотных свойств и поэтому наиболее широко используются в других процессах гидропереработки сырья, в частности в процессах гидроочистки [31,50]. Кислотность аморфных и кристаллических алюмосиликатов уже является достаточной, чтобы использовать их в качестве основного кислотного компонента катализаторов гидрокрекинга [51,52].

Основные аспекты строения и функционирования кислотного компонента удобнее всего рассмотреть на примере кислотного компонента, обладающего наибольшей кислотностью – цеолитов. Цеолиты – класс кристаллических алюмосиликатов, содержащих систему упорядоченных микропор и полостей молекулярного размера (0,25 – 1 нм). Вследствие этого цеолиты имеют достаточно большую площадь поверхности, что является немаловажным для катализаторов гидрокрекинга [53]. Основной структуры цеолитов является тетраэдр TO_4 , где Т – атом Si или Al. Соединение тетраэдров через атомы кислорода образует вторичные структуры: различные кольца, призмы и более сложные многогранники, которые, объединяясь, формируют систему полостей и каналов цеолитов. Размеры и форма каналов и полостей определяют одно из важных свойств цеолитов – их селективность к размеру и форме молекул. Многие из известных цеолитов представляют собой природные минералы, но достаточно малая доля природных цеолитов нашла промышленное применение. В тоже время большая часть известных в настоящее время цеолитов относится к синтетическим цеолитам, которые широко используются в качестве сорбентов, компонентов катализаторов и различных ионно-обменных материалов [53,54].

Установлено, что существенное влияние на активность и селективность катализаторов гидрокрекинга оказывает природа кислотного компонента катализатора (кислотность Бренстеда или кислотность Льюиса), сила и концентрация кислотных центров, а также расположение и доступность этих центров [23,24]. Кислотность кристаллических алюмосиликатов объясняется тем, что при замещении атома кремния тетраэдрически координированным атомом алюминия на

катионе Al^{3+} возникает отрицательный заряд, который необходимо компенсировать противоположно заряженным катионом, таким как Na^+ , K^+ , Mg^{2+} или NH_4^+ . В случаях, когда компенсирующим катионом является протон, говорят об образовании Бренстедовских кислотных центров (БКЦ) (Рисунок 1.9) [55].

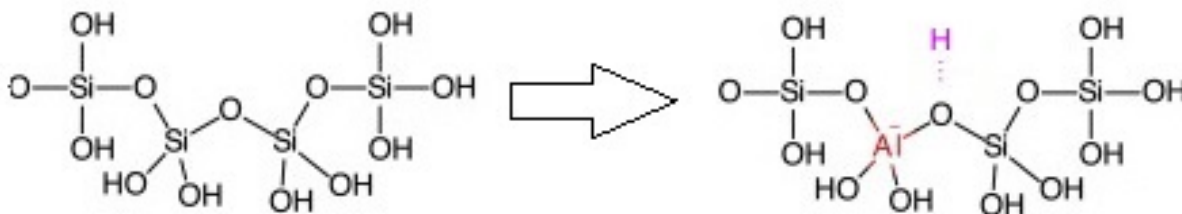


Рисунок 1.9 – Схема образования БКЦ из кремниевой тетраэдрической решетки заменой атома кремния на атом алюминия

В цеолитах могут присутствовать как Бренстедовские, так и Льюисовские кислотные центры (ЛКЦ). Кислотные центры Бренстеда в цеолитах существуют в виде двух основных типов: мостиковые и силанольные (Рисунок 1.10). Мостиковыми центрами Бренстеда в цеолитах являются протоны, находящиеся вблизи алюминий-кислородных тетраэдров каркаса цеолита и компенсирующие их отрицательный заряд. Атом каркасного кислорода, связанный с кислотным протоном и с атомом кремния каркаса, одновременно координирует атом алюминия каркаса, обеспечивая его тетраэдрическое окружение [55,56].

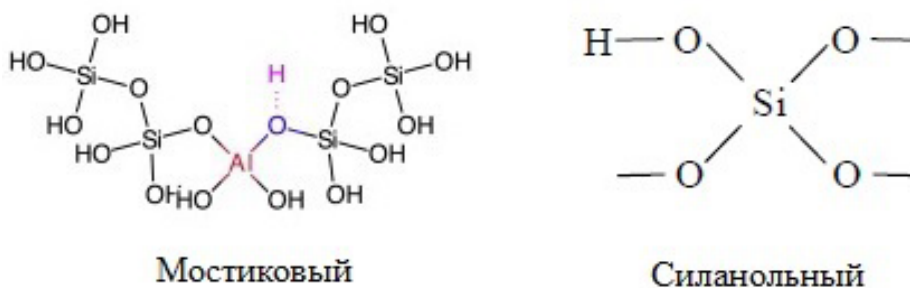


Рисунок 1.10 – Типы БКЦ в цеолитах

Силанольные Бренстедовские кислотные центры присутствуют в цеолитах как силанольные ОН-группы, образующиеся на дефектах структуры цеолитов [56].

Кислотные свойства цеолитов изучаются широким спектром различных физико-химических методов исследования: инфракрасная спектроскопия с использованием различных молекул-зондов (CO , пиридин) [57–59], ядерный магнитный резонанс (ЯМР) на ядрах 1H , ^{27}Al и ^{29}Si [60–62], термопрограммируемая десорбция (ТПД) различных молекул-оснований [63,64], расчётные методы исследования (DFT) [65,66]. Так было установлено, что в цеолите Y присутствует несколько типов гидроксильных групп. На рисунке 1.11 приведено положение основных типов атомов кислорода структурных мостиковых ОН-групп в каналах цеолита Y.

Выделяют четыре различных атома кислорода: (1 и 4) – в суперполостях, (2) – в содалитовых (малых) полостях, (3) – в гексагональных призмах. В ряде работ [65–67] с помощью DFT расчетов было продемонстрировано, что на силу Бренстедовских кислотных центров оказывают влияние близлежащие к кислотному центру атомы Al в каркасе цеолита. Причем ключевую роль в изменении силы БКЦ оказывает их расположение и количество. В работе [67] путем расчета энергии адсорбции аммиака, пиридина, индола и хинолина было показано, что атом Al в содалитовой ячейке незначительно повышает кислотность кислотного центра, находящегося в суперполости, а атомы Al в гексагональной призме или суперполости существенно снижают кислотность такого кислотного центра. С увеличением числа близлежащих атомов Al сила БКЦ в суперполости существенно снижается.

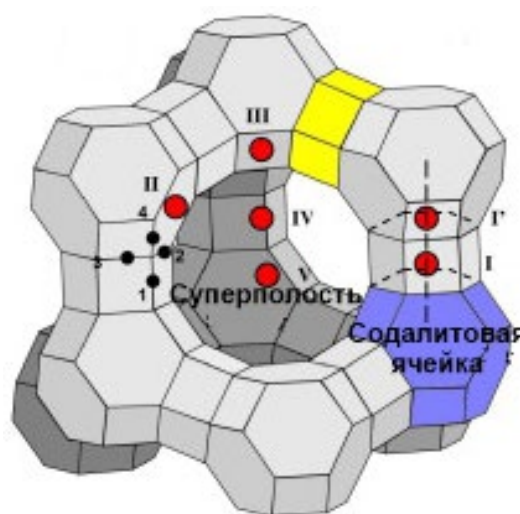


Рисунок 1.11 – Схематическое изображение ячейки цеолита Y с расположением гидроксильных групп [68]

Кроме кислотных центров Бренстеда, в цеолитах также наблюдается Льюисовская кислотность. К центрам данного типа в цеолитах могут относиться различные координационно-ненасыщенные атомы или ионы решетки, у которых имеется вакантная p-орбиталь. Как правило, в цеолитах в качестве таких атомов выступают внеклеточные атомы алюминия [59,69,70]. Выделяют несколько возможных позиций внеклеточных атомов алюминия: I и I' – в центре гексагональных призм; II – в центре гексагонального окна между содалитовыми полостями, III – вблизи центра квадратных окон между содалитовыми и суперполостями, IV – в центре суперполостей, V – в центре 12-членных кольцевых окон между суперполостями (Рисунок 1.11) [68,70]. Внеклеточные формы алюминия в цеолите Y существуют в различных катионных формах и в виде нейтральных комплексов, например Al^{3+} , $[\text{AlO}]^+$, $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$, AlOOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ [71]. Присутствие Льюисовских кислотных центров для цеолитов хорошо детектируется, например, методом ИК-спектроскопии [68,69]. В работах [72,73] показано увеличение силы БКЦ вблизи ЛКЦ, что также может оказывать косвенное влияние на

каталитическую активность. Так же отмечается, что при определенных условиях может происходить дегидроксилирование цеолитов с переходом БКЦ в ЛКЦ [59,74].

Кислотность аморфных алюмосиликатов также объясняется тем, что при замещении атома кремния тетраэдрически координированным атомом алюминия на катионе Al^{3+} возникает отрицательный заряд, который необходимо компенсировать противоположно заряженным протоном (Рисунок 1.12 (d)) [75]. Координация Al к атому кислорода относится к Льюисовским кислотно-основным взаимодействиям, и чем сильнее взаимодействие, тем больше кислотность протона [76]. Кроме того, на поверхности аморфных алюмосиликатов присутствуют мостиковые группы Si-OH-Al, а также возможно образование псевдомостиковых OH-групп, координированных к атому кремния или алюминия (Рисунок 1.12) [75,77,78].

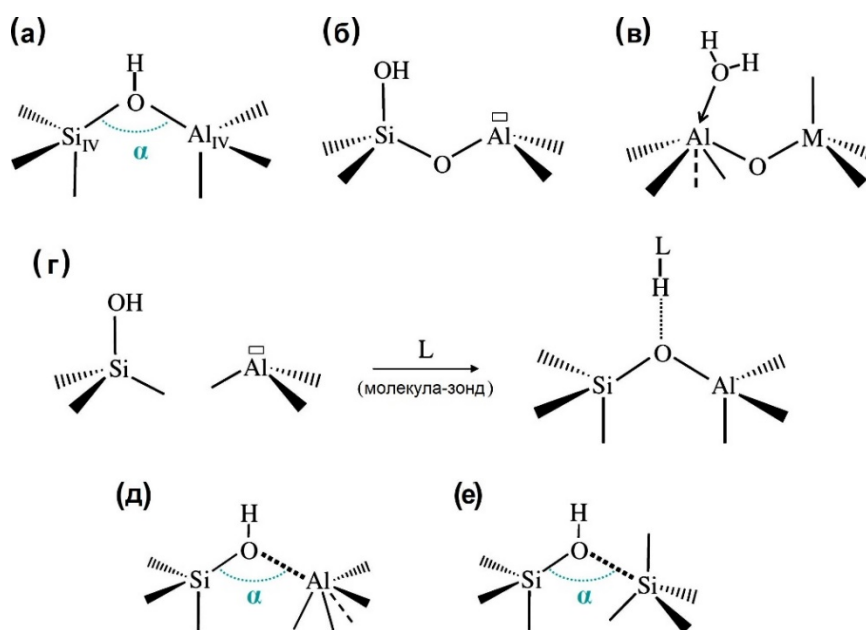


Рисунок 1.12 – Возможные Бренstedовские кислотные центры аморфных алюмосиликатов, адаптировано из [75]

На сегодняшний день цеолиты являются наиболее часто исследуемыми материалами для кислотных носителей в бифункциональном катализе. Цеолиты строго классифицируют по количеству атомов Si или Al, формирующих элементарную ячейку цеолита. Ввиду того, что атомы Si или Al соединены между собой атомами кислорода, то размер полостей и каналов будет определяться количеством атомов кислорода, формирующих вход (окно) в данную полость или канал. Чем больше атомов кислорода формируют окно, тем шире будет пора, что увеличивает возможность проникновения внутрь полости более объемных молекул. Для наиболее распространенного в гидрокрекинге цеолита Y количество атомов кислорода, входящих в состав окна, составляет 12. В таблице 1.3 собраны различные структурные типы цеолитов, для которых исследованы каталитические способности в реакциях гидрокрекинга.

Таблица 1.3 – Типы цеолитов, исследованных в реакциях гидрокрекинга

Тип решетки	Тип цеолита	Размер окон (нм)	Размер окна
FAU	Y, USY	$0,74 \times 0,74$	12
BEA	Бета	$0,66 \times 0,67$ и $0,54 \times 0,54$	12 и 12
MTW	ZSM-12	$0,56 \times 0,60$	12
MFI	ZSM-5	$0,51 \times 0,55$ и $0,53 \times 0,56$	10 и 10
TON	ZSM-22	$0,46 \times 0,57$	10
MTT	ZSM-23	$0,45 \times 0,52$	10
MRE	ZSM-48	$0,53 \times 0,56$	10

Каждый из представленных в таблице цеолитов имеет свои преимущества и недостатки при использовании в качестве крекирующего компонента катализаторов гидрокрекинга. Цеолиты Y наиболее часто применяются в качестве крекирующего компонента катализаторов гидрокрекинга и поэтому являются предметом многих исследовательских проектов. Крупнопористые цеолиты Beta и ZSM-12, как правило, демонстрируют распределение продуктов гидрокрекинга схожее с фожазитами, но в целом более активны и менее селективны к дизельным и среднестиллятным фракциям ввиду более сильной кислотности [79]. Цеолиты типа ZSM-5 обладают высокой крекирующей активностью, обусловленной их уникальной структурой – поры с пересекающимися прямолинейными и синусоидальными каналами. Однако такое строение приводит к сильным диффузионным ограничениям, которые препятствуют выходу объемных разветвленных молекул углеводородов с поверхности кристаллитов цеолита, что приводит к вторичному крекингу этих молекул [80]. Эти структурные особенности позволили ZSM-5 найти широкое применение в качестве кислотного компонента катализаторов каталитического крекинга и депарафинизации дизельного топлива. В среднепористых цеолитах типа ZSM-22, ZSM-23 и ZSM-48 с прямыми однонаправленными порами очень хорошо проявляется молекулярно-ситовый эффект, что приводит к высокой изомеризации конечных продуктов, что, следовательно, делает такие цеолиты превосходными компонентами для катализаторов, предназначенных для повышения октанового числа бензинов и для улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива. Структура цеолита ZSM-22, позволяет проникать в микропоры и каналы преимущественно линейным и метилзамещенным углеводородам. В свою очередь, разветвлённые молекулы в основном реагируют на кислотных участках, расположенных вблизи устьев пор. В результате достигается высокий выход изомеризованных продуктов, что также приводит к увеличению октанового числа [81].

1.4. Особенности функционирования катализаторов гидрокрекинга и основные факторы, влияющие на каталитические свойства

В научной литературе представлено большое количество работ, посвященных исследованию катализаторов гидрокрекинга, где в качестве крекирующих компонентов используются цеолиты и аморфные алюмосиликаты. Как отмечалось ранее, первое использование цеолитов в качестве кислотного компонента произвело настоящий прорыв в увеличении активности катализаторов гидрокрекинга. Однако из-за того, что размер молекул сырья, типичного для современного промышленного гидрокрекинга, зачастую сравним или превышает размер полостей и каналов цеолитов (для цеолита Y это поры размером 0,74 нм), катализаторы на основе цеолита наиболее активны в гидрокрекинге углеводородов C₁₀-C₂₀, что делает цеолитсодержащие катализаторы наиболее селективными к бензиновой фракции [82]. Как уже отмечалось ранее, гидрокрекинг является очень гибким процессом, способным давать различные продукты. Широкие возможности процесса гидрокрекинга достигаются за счет разнообразия вариантов проведения процесса (см. раздел 1.2). Однако разнообразие в условиях процесса, целевом продукте и конфигураций установок приводит к необходимости варьирования состава катализаторов гидрокрекинга. В таблице 1.4 приведены наиболее предпочтительные сочетания двух функций катализатора гидрокрекинга для различных вариантов процесса [83].

Таблица 1.4 – Типы катализаторов гидрокрекинга [83]

Целевой продукт	Конфигурация процесса	Гидрирующая функция			Кислотная функция		
		Pt, Pd	NiW	NiMo	Цеолит	AAC	Al ₂ O ₃
Бензин	Одностадийный		+	+	++		
	Двухстадийный	++			++		
Керосин	Одностадийный		+	++	++		
	Двухстадийный	+	+	+	+	+	
ДТ	Одностадийный		+	++	++	+	
	Двухстадийный	+	+		+	+	
Масла	Одностадийный		+	+	+	+	+

Катализаторы, предназначенные для производства бензиновой и керосиновой фракции и использующиеся в установках одностадийного ГК и на первой стадии двухстадийного ГК, обычно имеют высокое содержание цеолита, т.к. катализатор должен обладать кислотностью, достаточной для глубокого превращения сырья. Носители таких катализаторов могут содержать до 80 масс. % цеолита и 20 масс. % связующего [3,32]. Кроме того, данные катализаторы работают в присутствии H₂S и NH₃, образовавшихся при гидроочистке, а также в присутствии небольшого количества непревращенных S- и N-содержащих органических соединений. Стоит

отметить, что присутствующий в сырье азот значительно снижает активность катализаторов гидрокрекинга [83,84]. В исходном сырье гидрокрекинга присутствуют органические соединения азота, которые можно разделить на две основные категории: соединения с низкой основностью или нейтральные соединения, такие как производные пиррола, индола или карбазола, а также основные соединения, такие как алкиламины, производные анилина, хинолина или акридина [85]. При этом более легкие соединения азота легко превращаются в аммиак, тогда как более тяжелые соединения являются труднопревращаемыми и могут ингибировать или отравлять кислотные центры бифункциональных катализаторов и гидрирующие центры сульфидов металлов. Однако ингибирование молекулами аммиака обратимо. Повышение температуры процесса вызывает частичную десорбцию молекул аммиака и увеличивает число неингибированных активных центров. Деактивация труднопревращаемыми соединениями азота, содержащими несколько ароматических колец (например, основными соединениями – производными акридина и бензохинолина), особенно вредна, поскольку нейтрализует большую часть кислотных центров, и повышение температуры процесса уже не имеет сильного положительного эффекта. Различные носители катализаторов гидрокрекинга имеют разную устойчивость к органическим соединениям азота. Катализаторы на основе оксида алюминия наиболее устойчивы к высокой концентрации аммиака и их используют для предварительной гидроочистки сырья гидрокрекинга. Цеолитные катализаторы эффективно работают при содержании азота в сырье на уровне 10-20 ppm, в то время как катализаторы на основе аморфных алюмосиликатов могут работать при концентрациях азота до 250-500 ppm [83]. Поэтому на первой стадии гидрокрекинга, где сохраняется высокая концентрация аммиака в реакционной среде, чтобы компенсировать процесс ингибирования кислотных центров, используются катализаторы с высоким содержанием цеолита.

Как отмечалось ранее, катализаторы ГК для второй стадии двухстадийного процесса работают в «чистой» среде, без серо- и азотсодержащих молекул в сырье. Отсутствие ингибирования аммиаком позволяет данным катализаторам работать при более низкой температуре, за счет чего обеспечивается улучшение качества продуктов. Однако для достижения высокой селективности к таким продуктам как дизельное топливо, средние дистилляты и смазочные масла, используемые катализаторы должны иметь низкую кислотность и высокую гидрирующую активность. Одним из возможных путей повышения селективности к средним дистиллятам таких катализаторов является добавление аморфного алюмосиликата в состав катализатора. Tsoung-yuan Yan установил [22], что использование катализатора, содержащего только микропористый цеолит, приводит к накоплению в продуктах высокомолекулярных углеводородов. Это объясняется тем, что в микропористом катализаторе на основе цеолита диффузия регулирует скорость реакции высокомолекулярных органических

соединений, и скорость крекинга уменьшается с увеличением молекулярной массы. Так же в работе [86] было показано, что использование аморфного алюмосиликата (ААС) в качестве носителя для катализаторов гидрокрекинга приводит к устранению накопления высокомолекулярных соединений в продуктах. Но активность ААС ниже, чем цеолитов. Недостаточную активность аморфных алюмосиликатов можно компенсировать повышением температуры, но это зачастую приводит к побочным процессам и, как следствие, к нежелательным продуктам, а также к более быстрому коксованию и дезактивации катализаторов [87]. В работе [88] были испытаны катализаторы, содержащие в своем составе как цеолиты, так и ААС. Показано, что ААС и цеолит работают совместно, и такие катализаторы оказались наиболее эффективными в гидрокрекинге непревращенного остатка. В работе [89] в гидрокрекинге ВГО были испытаны различные катализаторы, содержащие цеолиты Y и BEA, а также их композиты. По данным [89] наибольшей селективностью по отношению к средним дистиллятам обладал катализатор, содержащий как цеолит Y, так и ААС. Таким образом, добавление аморфных алюмосиликатов к цеолиту в составе носителей необходимо при синтезе катализаторов второй стадии гидрокрекинга.

Для мягкого гидрокрекинга используются катализаторы на основе аморфных алюмосиликатов, а также катализаторы с низким содержанием цеолита (на основании открытой информации производителей для этой цели подходит в том числе и цеолитный катализатор ГК для второй стадии).

Стоит отметить, что все цеолитные катализаторы гидрокрекинга имеют в своем составе ультрастабильный цеолит Y. Ультрастабильный цеолит Y получают термопаровым и/или кислотным деалюминированием. За счет варьирования условий обработки можно контролировать степень деалюминирования и соответственно параметр ячейки цеолита Y. Далее будут рассмотрены основные способы повышения эффективности катализаторов гидрокрекинга.

1.5. Подходы к повышению эффективности катализаторов гидрокрекинга

Основные подходы к повышению селективности по отношению к целевым продуктам (средние дистилляты) цеолитсодержащих катализаторов заключаются в модифицировании цеолита Y, приводящему к уменьшению концентрации и силы кислотных центров, а также к увеличению объема мезопор цеолита.

1.5.1 Увеличение доступности кислотных центров цеолитов

Как отмечалось ранее, размер полостей и каналов цеолитов зачастую меньше размера молекул типичного сырья для гидрокрекинга, например, ВГО. По этой причине, кислотные центры, находящиеся на внутренней поверхности кристалла цеолита, не участвуют в крекинге

объемных молекул углеводородов. Поэтому весь процесс гидрокрекинга таких молекул проходит на внешней поверхности и в мезопорах цеолита. Для увеличения доступности кислотных центров существует два различных подхода:

- 1) увеличение внешней поверхности кристаллов цеолитов за счет уменьшения размеров кристаллов до величин нанопорядка (10-400 нм) [90,91];
- 2) создание системы мезопор диаметром 2-20 нм в объеме кристаллов цеолита, обеспечивающих доступность исходных больших молекул сырья к кислотным центрам, а также диффузию продуктов реакции [92].

Так, в работе [91] было изучено влияние размера кристаллитов цеолита Y на активность и селективность по отношению к средним дистиллятам нанесенных NiW катализаторов в гидрокрекинге вакуумного газойля. Результаты показали, что цеолит Y с меньшим размером кристаллитов имеет более высокую площадь поверхности и больший объем мезопор, чем цеолиты Y с большим размером кристаллитов. Катализатор с наименьшим размером кристаллов цеолита (100 нм) обладал более высокой активностью и селективностью к средним дистиллятам. Авторы связывают такое поведение катализатора с наличием более доступных кислотных центров, возникающих из-за большей площади поверхности, и большего объема мезопор цеолита, имеющего кристаллы меньшего размера (Рисунок 1.13).

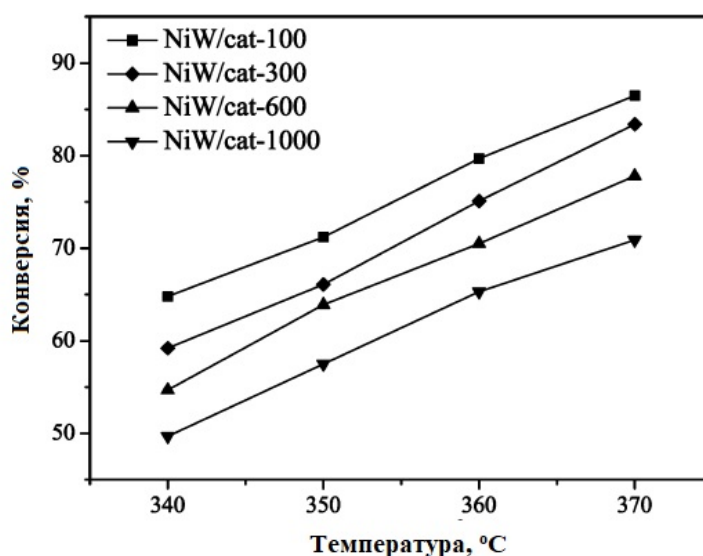


Рисунок 1.13 – Зависимость конверсии от температуры в гидрокрекинге ВГО для NiW катализаторов на основе цеолита Y с различным размером кристаллов (NiW/cat-X, где X – размер кристаллитов цеолита в нм) [91]

В другой работе [93] уже для NiMo катализаторов был получен такой же результат для селективности по отношению к дизельной фракции в гидрокрекинге ВГО. В исследовании [94] показано, что механическая активация цеолита Y (CBV-720, Zeolyst) в шаровой мельнице приводит к снижению размеров частиц, увеличению удельной поверхности и сохранению

кристалличности. NiW катализатор гидрокрекинга на основе измельченного цеолита Y показал большую активность и стабильность в гидрокрекинге н-гептана, чем катализатор сравнения.

Влияние размера первичных кристаллов цеолита ZSM-5 на гидропревращение н-декана и н-нонадекана было изучено в работе [95]. Для сравнения использовали два образца цеолита ZSM-5 с соотношением Si/Al равным 20 и 40, и образцы цеолитных материалов, полученных путем различной обработки данных цеолитов. В результате модификации были получены материалы с толщиной ~2 нм и ~6–8 нм. Показано, что уменьшение толщины первичных кристаллов приводит к снижению общей активности и увеличению выхода разветвлённых изомеров (Рисунок 1.14). Данный результат был связан с более низкой заполненностью пор цеолита олефиновыми интермедиатами ввиду большей внешней поверхности нанопластинок и их большей скоростью десорбции.

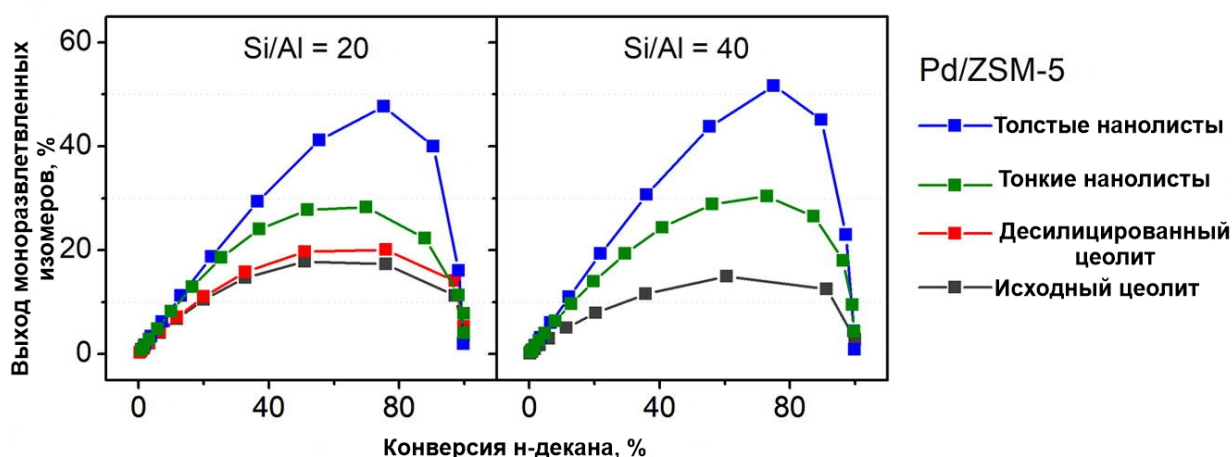


Рисунок 1.14 – Зависимость выхода изомеров от конверсии н-декана для цеолитов типа ZSM-5 с различным соотношением Si/Al и различной морфологией частиц, адаптировано из [95]

Полученные результаты указывают на то, что размер кристаллитов цеолитов оказывает значительное влияние на активность и селективность к средним дистилятам катализаторов в процессе гидрокрекинга тяжелых нефтяных фракций.

Еще одним подходом повышения доступности активных кислотных центров является создание дополнительной мезопористости. На рисунке 1.15 показаны изображения просвечивающей электронной микроскопии, иллюстрирующие наличие дополнительных каналов на кристаллах цеолита Y (светлые полосы) [96].

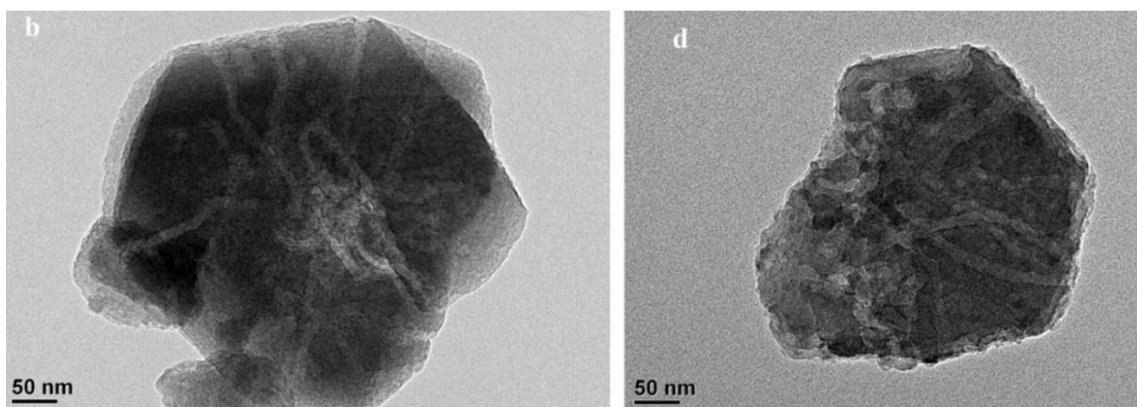


Рисунок 1.15 – Снимки ПЭМ микро-мезопористого цеолита Y [96]

Роль мезопор в гидрокрекинге тяжелых нефтяных фракций была изучена в работах К. Sato [97,98]. NiMo/HY катализаторы были приготовлены с использованием двух различных носителей, имеющих одинаковую поверхность и объем микропор, отношение Si/Al, но разную мезопористую структуру. Установлено, что поведение этих катализаторов в реакции гидрокрекинга тетралина не отличается, что объясняется возможностью диффузии молекулы тетралина в микропоры. С другой стороны, при переработке атмосферного остатка катализатор с мезопорами был более активным в реакциях гидроочистки и обеспечивал более высокий выход средних дистиллятов. Также известно, что катализаторы на основе микропористых цеолитов дезактивируются быстрее, чем на основе микро-мезопористых, а выход нежелательных газообразных продуктов с использованием микропористых катализаторов выше [99].

В настоящее время применяется несколько подходов для создания дополнительной мезопористости в цеолитах: деалюминирование, десилицирование, создание мезопор на этапе синтеза и рекристаллизация [100]. Деалюминирование может быть проведено путем кислотной или гидротермальной обработки паром при высокой температуре [101–106], а также путем обработки кислотами [107–110], комплексонами [111], SiCl_4 [112–114] и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ [115]. Наиболее распространенным методом в промышленности является деалюминирование парами воды. При контакте с паром происходит гидролиз связей Al–O–Si, что приводит к удалению атомов алюминия из каркаса, вызывая образование вакансий (гидроксильное гнездо) или частичную аморфизацию каркаса. Кремний из полученного аморфного алюмосиликата может мигрировать в вакансии, образовавшиеся в результате удаления алюминия. Таким образом, одни вакансии заполняются, а другие растут, образуя мезопоры, как показано на рисунке 1.16 [116]. В областях с высокой концентрацией дефектов сферические мезопоры могут объединяться, образуя каналы [117]. Многие из мезопор, образованных во время обработки паром, заполнены аморфным алюмосиликатом и внеклеточным алюминием из каркаса. Этот материал в микро- и мезопорах может быть извлечен путем мягкой кислотной обработки.

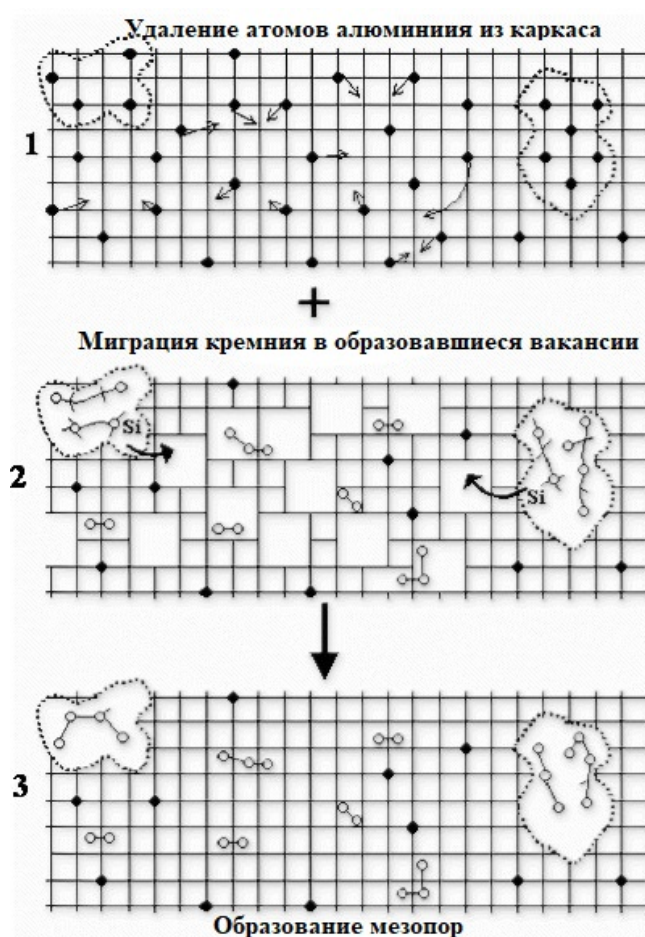


Рисунок 1.16 – Схема образования мезопор при деалюминировании

Помимо деалюминирования, которое применяется в промышленности для создания микро-мезопористых цеолитов типа Y, эффективным способом увеличения объема мезопор в цеолите является десилицирование или удаление кремния из его структуры. Этот метод хорошо подходит для высококремнистых цеолитов с соотношением $\text{Si}/\text{Al} > 25$, поскольку при более низком модуле цеолита высокое содержание алюминия затрудняет удаление кремния из каркаса, что приводит к низкому уровню мезопористости. Напротив, при соотношении $\text{Si}/\text{Al} = 25 - 50$ кремний может быть контролируемо удален, что способствует развитию повышенной мезопористости. Однако при высоких значениях $\text{Si}/\text{Al} (> 50)$ кремний начинает неконтролируемо растворяться в избытке десилицирующего агента, что приводит к образованию пор большего размера, но одновременно с этим уменьшается удельная поверхность полученного цеолита. Десилицирование обычно осуществляется путем обработки растворами щелочей (например, NaOH), четвертичными аммониевыми основаниями или HF [92,118–120]. Авторами в работе [92] путем обработки исходного образца цеолита USY (промышленный деалюминированный цеолит Y CBV-760 производства компании Zeolyst) был получен образец цеолита, обладающего тримодальной пористостью (Рисунок 1.17), обусловленной наличием цеолитных микропор размером 0,74 нм; мезопор 15-30 нм, образующихся в ходе деалюминирования цеолита

(присутствуют в исходном цеолите); мезопор и полостей размером 2-10 нм, образующихся в ходе десилицирования. Как можно заметить из рисунка, характер полостей и каналов в образующемся материале схож с таковым при проведении деалюминирования кислотами.

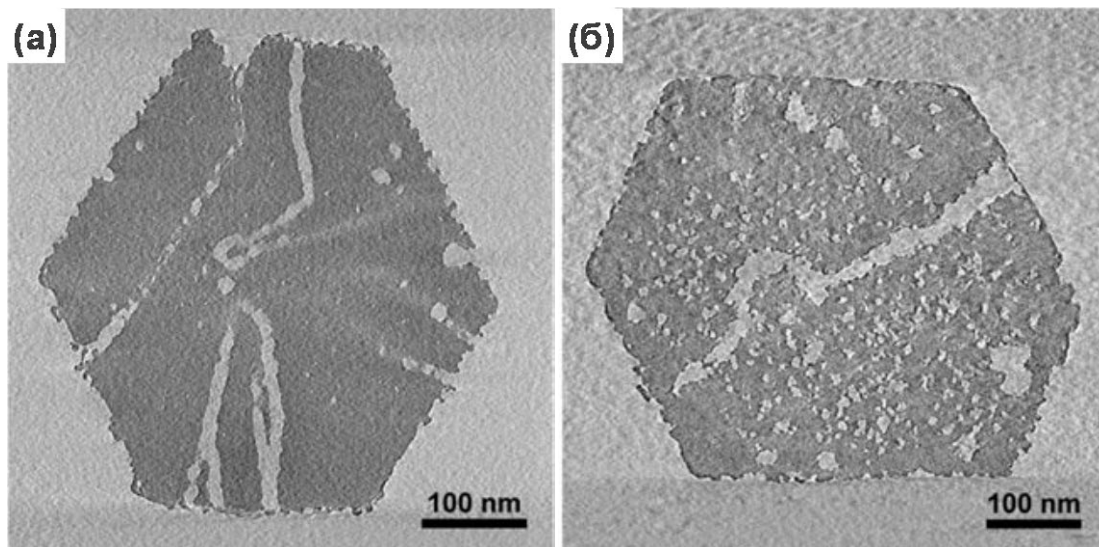


Рисунок 1.17 – Изображения исходного цеолита USY (а) и цеолита USY после десилицирования (б), полученные методом электронной томографии [92]

На основе микро-мезопористого цеолита USY, полученного десилицированием, был приготовлен катализатор гидрокрекинга $\text{NiMo/USY-Al}_2\text{O}_3$ [92]. Сравнительное тестирование в гидрокрекинге ВГО в условиях, аналогичных промышленным (температура 360-380°C, давление 155 атм), показало, что катализатор на основе десилицированного USY достигает конверсии 80% при температуре на 13°C выше, чем промышленный. Однако при этом увеличивается селективность образования керосиновой и дизельной фракции на 5,2 и 4,7 масс. % соответственно, снижается селективность образования газа и нефти на 4,3 и 5,6 масс. % соответственно и уменьшается коксообразование на 22 масс. % по сравнению с промышленным образцом катализатора гидрокрекинга.

Еще одним из эффективных методов получения микро-мезопористых цеолитов является метод рекристаллизации в присутствии поверхностно-активных веществ [121,122]. Метод включает в себя первоначальное растворение цеолита, приводящее к частичному разрушению и последующей повторной сборке дисперсных частиц в мезопористую фазу. В зависимости от условий проведения рекристаллизации цеолита микро-мезопористые материалы могут быть получены в виде мезопористых кристаллов цеолита, покрытых тонкими пленками мезопористых материалов; композитных материалов, состоящих из двух совместно кристаллизованных фаз (цеолитной и мезопористой); или мезопористых материалов с цеолитными фрагментами на стенках (Рисунок 1.18) [122]. Перекристаллизация значительно увеличивает объем мезопор и доступность кислотных центров.

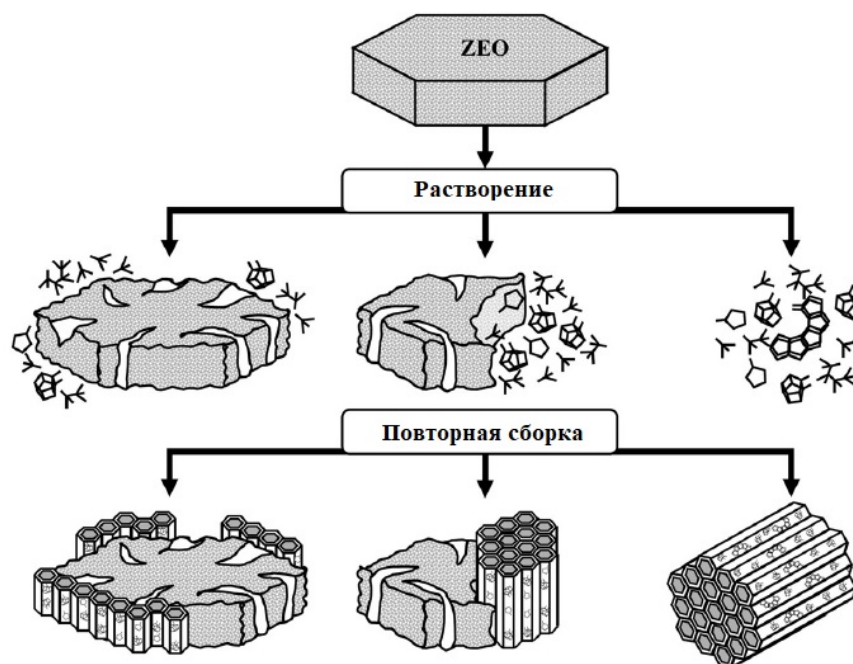


Рисунок 1.18 – Схематическое изображение продуктов рекристаллизации цеолита [122]

Так, в работах [123,124] была синтезирована серия рекристаллизованных мезопористых цеолитов Y путем гидротермальной обработки цеолита Y в водном растворе аммиака и гексадецилтриметиламмония бромида. Было показано, что увеличение степени рекристаллизации приводит к увеличению соотношения объема мезопор к объему микропор за счет образования дополнительных внутрикристаллитных мезопор. На основе полученных цеолитов была приготовлена серия NiMo-катализаторов, которые затем были протестированы в гидрокрекинге гексадекана и ВГО. Установлено, что повышение доли мезопор в кристаллитах цеолита приводит к увеличению селективности полученных катализаторов по отношению к дизельной фракции.

1.5.2 Уменьшение кислотности цеолитов

Вторым основным подходом повышения селективности цеолитов к средним дистиллятам является уменьшение их кислотных свойств, таких как сила и концентрация кислотных центров. Для гидрокрекинга многие авторы отмечают важность баланса гидрирующей-дегидрирующей функции и функции крекинга. Когда активность в реакциях гидрирования значительно выше, чем в реакциях крекинга, то реакции вторичного крекинга практически отсутствуют, что положительно сказывается на селективности катализаторов в отношении более тяжелых углеводородов. Так, в работе [125] был проведен гидрокрекинг н-гексадекана на катализаторах с различной силой кислотных и гидрирующе-дегидрирующих функций. Найдено, что для катализатора Pt/CaY распределение продуктов по числу атомов углерода симметричное относительно октана и его производных. Для других катализаторов (CoMo-S/SiO₂ и SiO₂-Al₂O₃-

ZrO₂) пик распределения продуктов приходится на более легкие углеводороды [125]. В ряду катализаторов Pt/CaY, CoMo-S/SiO₂, SiO₂-Al₂O₃-ZrO₂ увеличивается сила кислотной функции, а сила гидрирующе-дегидрирующей функции уменьшается, поэтому возрастает доля вторичного крекинга, приводящего к преобладанию более легких продуктов. Следовательно, для получения высокоселективных к дизельной фракции катализаторов важно, чтобы они обладали не только умеренной силой кислотной функции, но и имели как можно более сильную гидрирующую функцию. Сила гидрирующей функции катализаторов гидрокрекинга обусловлена используемым металлом или композицией металлов (Pt, Pd, NiW, NiMo) а также концентрацией этих металлов в катализаторе. В случае нанесенных сульфидных катализаторов концентрация металлов в пропиточном растворе определяется стабильностью и вязкостью получаемого раствора. Поэтому увеличение силы гидрирующей силы не всегда возможно, и для достижения «идеального» гидрокрекинга необходимо использовать крекирующий компонент с умеренной кислотной функцией.

Как правило, применение методов, описанных ранее, для создания дополнительной мезопористости цеолитов приводит к уменьшению концентрации кислотных центров в получаемых цеолитах. Так, классическим способом уменьшения кислотности цеолитов, широко применяющимся в промышленности, является деалюминирование. Деалюминирование приводит к уменьшению соотношения Si/Al в цеолите, что в свою очередь изменяет кислотные характеристики последнего [126–128]. Уменьшение числа атомов алюминия в решетке цеолита приводит к уменьшению размера его элементарной ячейки, а также к уменьшению концентрации БКЦ [128–130] (Рисунок 1.19).

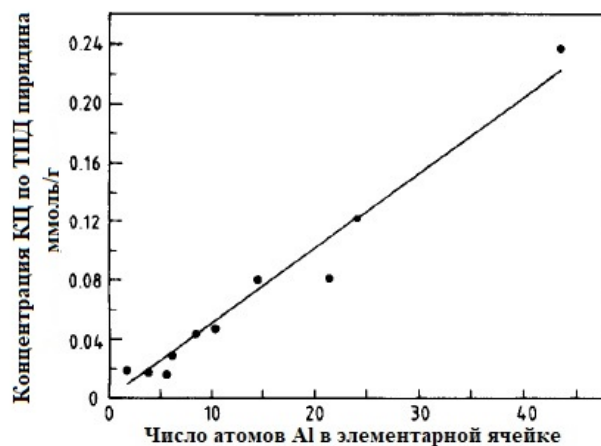


Рисунок 1.19 – Влияние числа атомов алюминия в решетке на концентрацию кислотных центров цеолита, адаптировано из [129]

В ряде работ было обнаружено, что активность катализаторов в гидрокрекинге и крекинге различных соединений снижается с ростом соотношения Si/Al в цеолите [101,128,131–133].

Такой эффект напрямую связан с уменьшением концентрации кислотных центров, получаемых в процессе обработки цеолитов. Вышеуказанные авторы также отмечают, что с увеличением соотношения Si/Al в цеолите в случае использования в качестве сырья тяжелых углеводородов, таких как ВГО, растет селективность к средним дистиллятам. Однако, с другой стороны, современные DFT расчеты показали, что с ростом соотношения Si/Al в цеолите увеличивается сила кислотных центров. Например, С. Liu и др. изучили связь между Бренстедовской кислотностью и каталитической реакционной способностью в процессе крекинга пропана с использованием периодических расчетов DFT [66,67]. Было показано, что сила БКЦ цеолитов Y, рассчитанная путем измерения энергии адсорбции молекулы аммиака, увеличивается с увеличением соотношения Si/Al при низком модуле цеолита (до 47), а затем не изменяется при дальнейшем росте соотношения Si/Al (Рисунок 1.20).

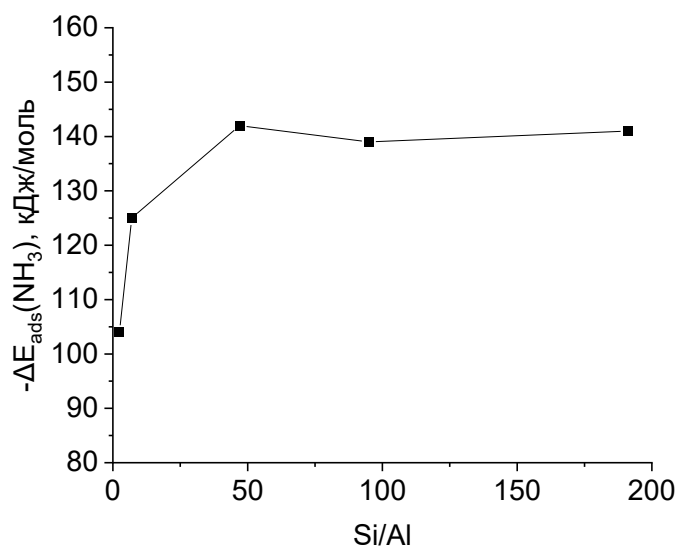


Рисунок 1.20 – Зависимость расчетной энергии адсорбции NH_3 от соотношения Si/Al в цеолите Y [66]

Помимо изменения соотношения Si/Al в каркасе цеолита Y в процессе деалюминирования образуются внеклеточные формы алюминия, которые являются Льюисовскими кислотными центрами (см. раздел 1.3.3). В литературе встречается несколько гипотез о том, как влияют частицы внекаркасного алюминия на каталитическую активность цеолитов. Так, сообщается, что некоторые виды внеклеточного алюминия сами могут выступать в качестве каталитических центров (кислотные центры Льюиса), в частности, в реакциях изомеризации короткоцепочечных олефинов [134,135]. Также в ряде работ [66,136,137] сообщалось о синергетическом эффекте между внеклеточным алюминием и близлежащими БКЦ. В работе [136] с использованием твердотельного ЯМР и DFT расчетов авторами обнаружены более сильные БКЦ, которые находились в непосредственной близости от внекаркасных частиц алюминия. Хотя каких-либо химических связей между внекаркасными частицами алюминия и непосредственно БКЦ не было

обнаружено, частицы $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, координированные атомом алюминия к атому кислорода, ближайшему к каркасу цеолита, усиливали данный БКЦ. В другой работе [67] путем расчетов DFT авторы продемонстрировали, что на силу БКЦ в решетке цеолита Y значительное влияние оказывает близлежащие к БКЦ атомы Al. Однако было установлено, что атом алюминия в β -полости незначительно повышает силу БКЦ, а атомы Al в гексагональной призме и суперкаркасах существенно снижают кислотность БКЦ в суперполости. При этом с увеличением числа атомов Al в решетке цеолита и, следовательно, уменьшением соотношения Si/Al сила БКЦ уменьшается.

Таким образом, преимущественно на активность катализаторов гидрокрекинга оказывают влияние три основных фактора: сила, концентрация и доступность Бренстедовских кислотных центров. При этом, концентрация кислотных центров будет зависеть главным образом от наличия связей Si-O(H)-Al, т.е. от соотношения Si/Al в решетке цеолита. Сила конкретного БКЦ сильно зависит от его ближайшего окружения. Доступность БКЦ будет определяться системой транспортных пор и их размером. Поэтому, в зависимости от размера молекул сырья эффективность одних и тех же катализаторов гидрокрекинга может быть разной.

1.6. Приготовление катализаторов гидрокрекинга

Для приготовления нанесенных катализаторов гидрокрекинга, используемых в реакторах с неподвижным слоем катализатора, используют метод экструзии пластичной формовочной массы, полученной смешением в определённых пропорциях порошков псевдобемита (AlOOH), цеолита и/или аморфного алюмосиликата, модифицирующих и/или пластифицирующих добавок с последующей термообработкой и нанесением активных металлов на полученный гранулированный носитель [4,138].

Типичная схема приготовления катализатора гидрокрекинга представлена на рисунке 1.21. На первом этапе осуществляют сухое перемешивание порошков исходных компонентов (псевдобемит, цеолит и/или ААС). Псевдобемит используется в качестве связующего. Считается, что он главным образом оказывает влияние на физические свойства получаемого носителя, такие как механическая прочность и влагоемкость. Псевдобемит обладает хорошей формуемостью, что позволяет получать гранулы катализаторов различных размеров и форм сечения. Затем для получения формовочной пасты добавляется вода и пептизирующий агент. На свойства формовочной массы и, как следствие, готового носителя влияют следующие основные параметры [139]:

- а) влажность формовочной массы;
- б) введение материалов с другими структурно-механическими свойствами;
- в) использование пластифицирующих добавок;

г) использование добавок различных поверхностно-активных веществ, изменяющих физико-химических свойства поверхности исходных компонентов.

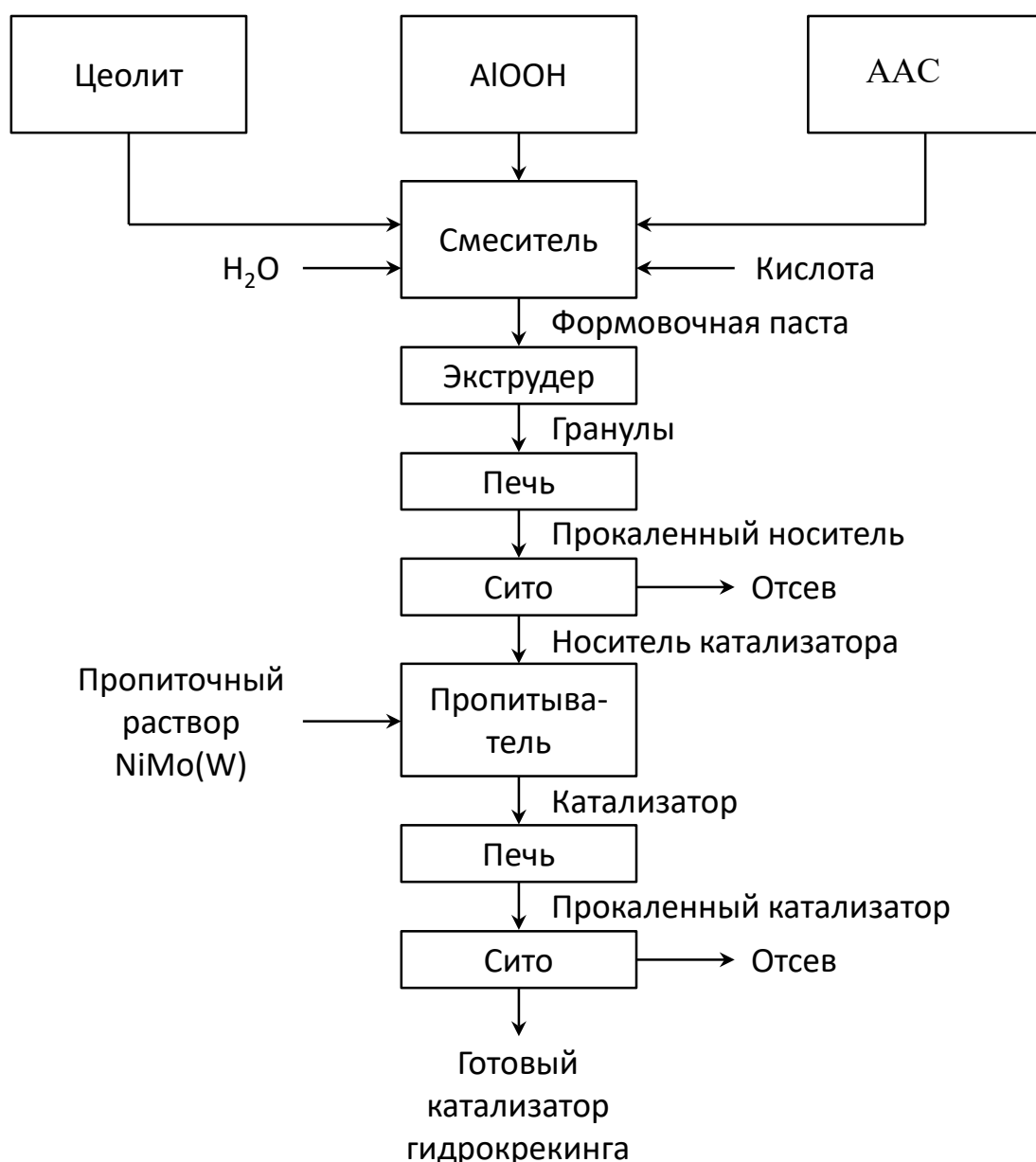


Рисунок 1.21 – Схема приготовления катализатора гидрокрекинга

Количество воды, которое добавляется в пасту для формирования носителя, оказывает влияние на ее реологические свойства. Увеличение количества воды приводит к снижению давления при экструзии и увеличению размеров пор в прокаленном носителе, что, в свою очередь, может привести к снижению механической прочности носителя. Другим способом изменения реологических свойств пасты является добавление различных пептизирующих и пластифицирующих добавок на стадии ее приготовления. Это поможет формировать стабильную коагуляционную структуру, которая определяет качество пластичности, вязкости и эластичности носителя, зависящее от характера коагуляционных связей, формирующих пространственный каркас [140,141]. Для приготовления носителей катализаторов гидрокрекинга чаще всего

используют водный раствор азотной кислоты, которая далее полностью удаляется из носителя на стадии термообработки [142]. При добавлении азотной кислоты в пасту псевдобемита происходит образование основных солей алюминия между исходными частицами гидроксида алюминия [143]. При недостаточном количестве азотной кислоты коллоидная система не будет стабилизирована, в то время как избыточное количество азотной кислоты приведет к растворению частиц псевдобемита. В литературе наиболее часто встречается мольное отношение $\text{HNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ в диапазоне от 0,01 до 0,07 которое считается предпочтительным для приготовления пластичной пасты псевдобемита [144–146].

Следующий шаг – формовка полученной пасты, при которой создается желаемая форма носителя. Это выполняется путем экструзии пасты через фильеру заданной формы и размера.

Затем полученные экструдаты подвергаются двухстадийной термообработке. Первую стадию – сушку – проводят при температуре от 100 до 150°C для удаления физически-связанной воды и придания гранулам необходимой прочности. На второй стадии – прокаливании при температуре 450–700°C – удаляются кристаллически-связанная вода, термически разлагаемые модифицирующие добавки, происходят фазовые превращения исходных компонентов, формируется пористая структура носителя. Свойства полученных гранул носителя, такие как текстура и прочность, зависят от условий термической обработки, которые включают температуру и продолжительность сушки и прокаливания, скорость нагрева и охлаждения, толщину слоя носителя, интенсивность его перемешивания и состав атмосферы прокали. В работе [147] было проведено исследование воздействия совместной формовки псевдобемитов (Catapal B, Sasol) с цеолитами Y с различным отношением Si/Al (2,3-28,0). Для этого были изготовлены экструдаты и физические смеси цеолитов Y с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, которые были исследованы с помощью комплекса физико-химических методов (РФА, ЯМР ^{27}Al и ИК-спектроскопия, низкотемпературная адсорбция N_2) и протестированы в различных модельных реакциях (гидроизомеризация н-октана и деалкилирование 1,3,5-триизопропилбензола). Результаты показали, что формовка цеолитов Y с псевдобемитом сохраняет их кристалличность, объем микропор и соотношение Si/Al, но может существенно изменить активные центры катализатора, создавая новые центры, которые подобны центрам аморфного алюмосиликата и не присутствуют в исходных порошках цеолита Y. Исследование также показало, что каталитические свойства формованных образцов лучше, чем у механических смесей. Авторы [147] предположили, что такие изменения в структуре могут положительно сказаться на каталитических свойствах цеолитов Y при использовании их в составе катализаторов гидрокрекинга.

Для приготовления катализатора необходимо нанести на гранулированный носитель активные металлы. С точки зрения промышленного применения наиболее предпочтительным является нанесение путем однократной пропитки носителя раствором, приготовленным из

предшественников активных металлов, например гидроксидов, солей (карбонат кобальта или никеля, парамолибдат аммония, метавольфрамат аммония), оксидов молибдена и т.д. [83,148]. Помимо предшественников активных металлов, пропиточный раствор может содержать хелатирующие агенты – молекулы, содержащие два или более донорных атомов, которые могут взаимодействовать с ионом металла с образованием различных комплексов. При этом стабильность образуемых комплексов высока вследствие замещения молекул сольвата молекулами хелата [149,150]. К наиболее часто используемым при приготовлении нанесенных катализаторов гидропереработки хелатирующим агентам относятся такие многоосновные карбоновые кислоты, как лимонная, нитрилотриуксусная и этилендиаминтетрауксусная.

Добавление в NiMo(W) пропиточный раствор хелатирующего агента приводит к образованию биметаллических комплексных соединений, которые стабильны на стадиях пропитки и сушки [151–154]. Образование комплексных соединений позволяет получать воспроизводимые пропиточные растворы. Кроме того, растворы с хелатирующими агентами обладают повышенной вязкостью, что позволяет улучшить распределение металлов на стадии сушки. Помимо изменения вязкости раствора хелатирующие агенты оказывают положительное влияние на дисперсность активного компонента за счет изменения взаимодействия носитель-активный компонент на стадии пропитки. Однако при приготовлении пропиточных растворов важно правильно подобрать pH раствора. В зависимости от pH металлические комплексы могут изменять свое строение и состав. В работе [155] было показано, что в зависимости от pH в растворе может существовать 8 различных комплексов вольфрама, которые могут различными путями осаждаться на оксид алюминия в процессе нанесения пропиточного раствора. В работе [156] установлено, что катализатор, полученный из раствора метавольфрамата аммония, нитрата никеля и CyDTA (1,2-диаминоциклогексан-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота) при pH = 4,0 обладает наибольшей активностью в реакциях гидроочистки за счет увеличения содержания фазы NiWS.

Параметры пропитки и термообработки также могут оказывать влияние на активность получаемых катализаторов. Исследование по масштабированию процессов пропитки и термообработки для катализаторов NiMoP/ γ -Al₂O₃ гидроочистки и мягкого гидрокрекинга проведено в работе [157]. Было установлено, что при быстрой сушке (менее 3 часов) пропитанного катализатора наблюдалась потеря части металла с поверхности катализатора. В ИК СО РАН [158] было изучено влияние термообработки катализатора NiMo/AAC-Al₂O₃, приготовленного с использованием хелата – лимонной кислоты, на его активность в гидрокрекинге и гидрообессеривании. Было показано, что максимальную активность в удалении серы и азота проявляет катализатор, термообработанный при 120°C.

1.7. Выводы из литературного обзора

В настоящее время процесс гидрокрекинга занимает значимое место во вторичной переработке нефтяных фракций благодаря эксплуатационной гибкости, которая достигается за счет наличия нескольких типов промышленных установок, различного сырья и условий проведения процесса (температура, давление). Наиболее современными, но в тоже время дорогостоящими, являются двухстадийные установки гидрокрекинга с рециклом. Такие установки позволяют перерабатывать более 99% поданного сырья при высоких выходах целевых продуктов. При этом условия процесса на первой и второй стадии имеют ряд ключевых отличий, в частности, низкое содержание азота в сырье второй стадии гидрокрекинга позволяет снизить температуру в реакторе на 40°C. Поэтому стандартные методики для тестирования катализаторов первой стадии гидрокрекинга не могут использоваться для исследований катализаторов второй стадии и следует начать с разработки новой методики тестирования таких катализаторов.

На основании приведенного литературного обзора можно сделать вывод, что современные промышленные катализаторы гидрокрекинга представляют собой цеолитные системы, где в качестве гидрирующего компонента используются сульфиды переходных металлов. При этом NiW композиция активных металлов проявляет наивысшую гидрирующую активность среди всех сульфидов переходных металлов, а также обладает стабильностью и устойчивостью в условиях повышенной температуры и давления, что делает ее наиболее предпочтительной катализаторов второй стадии гидрокрекинга. В качестве крекирующего компонента наибольшее распространение получили ультрастабильные цеолиты Y с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ выше 30 и/или аморфные алюмосиликаты, так как они имеют регулируемую в широких пределах крекирующую активность и устойчивы к соединениям серы и азота, содержащимся в сырье.

На основании этого можно выделить два перспективных направления к созданию новых высокоселективных к дизельной фракции катализаторов гидрокрекинга: улучшение текстурных и кислотных свойств носителей и совершенствование сульфидного гидрирующе-дегидрирующего компонента катализаторов. В случае использования ВГО в качестве сырья для гидрокрекинга значительная часть соединений имеет размеры молекул больше, чем размер полостей каналов цеолита Y, что приводит к неэффективному превращению таких соединений на цеолитсодержащих катализаторах. Кроме того, за счет молекулярно-ситового эффекта цеолитные катализаторы обладают повышенной активностью в крекинге наиболее ценного продукта – дизельной фракции, что приводит к низкой селективности её получения. Добавление аморфного алюмосиликата в носитель позволяет решить проблему низкой селективности цеолитсодержащих катализаторов гидрокрекинга. Обладая более низкой кислотностью и

наибольшей мезопористостью по сравнению с цеолитами, аморфные алюмосиликаты хорошо дополняют цеолиты в селективных к средним дистиллятам катализаторах гидрокрекинга.

С другой стороны, модификация цеолита с целью улучшения текстурных и кислотных характеристик также способствует увеличению селективности к средним дистиллятам цеолитсодержащих катализаторов. Наиболее оправданным с технологической точки зрения является подход, основанный на изменении соотношения Si/Al (модуля цеолита) за счет деалюминирования цеолита Y термopаровой и/или кислотной обработкой, а также десилицирование растворами щелочей. Эти методы позволяют увеличить объем мезопор и изменить кислотность цеолита путем увеличения соотношения Si/Al, что в конечном итоге может положительно сказаться на активности и селективности катализаторов для процесса гидрокрекинга.

В промышленности, где в процессе гидрокрекинга используются реакторы с неподвижным слоем катализатора, наибольшее распространение получили нанесенные катализаторы. Для таких катализаторов наиболее предпочтительным методом приготовления является экструзия пластичной формовочной массы, полученной смешением в определённых пропорциях порошков алюминия гидроксида, цеолита и/или аморфного алюмосиликата, модифицирующих и пластифицирующих добавок с последующей термообработкой и нанесением активных металлов на полученный гранулированный носитель. На основании проведенного анализа было решено в данной работе синтезировать и использовать в процессе гидрокрекинга NiW катализаторы на основе гранулированного носителя, содержащего псевдобемит, цеолит и аморфный алюмосиликат.

Таким образом, изучение катализаторов второй стадии гидрокрекинга стоит начать с исследования кислотных характеристик катализаторов гидрокрекинга, а именно содержания и состава цеолитов Y, силы и концентрации кислотных центров в цеолитах Y и их влияния на активность и селективность катализаторов гидрокрекинга. Данное исследование позволит прогнозировать активность и селективность полученных катализаторов, что является важной задачей на пути создания высокоселективных к средним дистиллятам катализаторов гидрокрекинга.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Приготовление катализаторов

2.1.1 Используемые реактивы

В ходе выполнения данной квалификационной работы было приготовлено несколько катализаторов различных серий. Композиционный состав всех синтезированных катализаторов гидрокрекинга приведен в таблице 2.1. Название катализаторов имеет единую формулу NiW/YX(Z), где X – модуль используемого цеолита, Z – массовое содержание цеолита в носителе.

Таблица 2.1 – Перечень образцов катализаторов

Катализатор	Реагенты		Содержание в носителе, масс. %		
	Цеолит	Псевдобемит	Цеолит	AAC	Al ₂ O ₃
Серия с варьированием содержания цеолита					
NiW/Y36(5)	CBV-720	ИСХЗК	5	45	50
NiW/Y36(10)	CBV-720	ИСХЗК	10	40	50
NiW/Y36(15)	CBV-720	ИСХЗК	15	35	50
NiW/Y36(20)	CBV-720	ИСХЗК	20	30	50
NiW/Y36(30)	CBV-720	ИСХЗК	30	20	50
Серия с варьированием SiO ₂ /Al ₂ O ₃ в цеолите и содержанием цеолита 5 масс. %					
NiW/Y36(5)	CBV-720	HQ102B	5	45	50
NiW/Y65(5)	CBV-760	HQ102B	5	45	50
NiW/Y81(5)	CBV-780	HQ102B	5	45	50
NiW/Y152(5)	CBV-790	HQ102B	5	45	50
NiW/Y66(5)	CBV-901	HQ102B	5	45	50
NiW/AAC	-	HQ102B	0	50	50
Серия с варьированием SiO ₂ /Al ₂ O ₃ в цеолите и содержанием цеолита 2.5 масс. %					
NiW/Y81(2,5)	CBV-780	HQ102B	2,5	47,5	50
NiW/Y152(2,5)	CBV-790	HQ102B	2,5	47,5	50
NiW/Y131(2,5)	Y131	HQ102B	2,5	47,5	50
NiW/Y162(2,5)	Y162	HQ102B	2,5	47,5	50
NiW/Y197(2,5)	Y197	HQ102B	2,5	47,5	50

Продолжение таблицы 2.1

Катализатор	Реагенты		Содержание в носителе, масс. %		
	Цеолит	Псевдобемит	Цеолит	ААС	Al ₂ O ₃
Бицеолитные катализаторы					
NiW/Y131(1,5)Y66(3,5)	Y162/CBV-901	HQ102B	1,5/3,5	45	50
NiW/Y131(1,0)Y66(5,0)	Y162/CBV-901	HQ102B	1,0/5,0	44	50
NiW/Y66(8,0)	CBV-901	HQ102B	8,0	42	50

Для приготовления гранулированных носителей с различным содержанием цеолита Y использовали псевдобемит марки ИСХЗК (Ишимбай, Россия), цеолит CBV-720 фирмы Zeolyst (США) и аморфный алюмосиликат (ААС) с соотношением Si/Al=0,9. ААС готовили методом последовательного осаждения по методике, описанной в [159]. Первоначально гидроксид алюминия осаждали путем смешивания раствора сульфата алюминия (как источника алюминия) и водного раствора аммиака при 60°C и pH 8,0 при интенсивном перемешивании. К полученной суспензии добавляли водный раствор силиката натрия при той же температуре и pH. Полученную смесь выдерживали при интенсивном перемешивании при pH 8,5 и 55°C в течение 40 мин. Продукт фильтровали и промывали водой до отсутствия ионов SO₄²⁻ в промывочной воде. Затем отфильтрованный осадок сушили при 120°C в течение 16 часов, измельчали в ступке и просеивали.

В сериях с варьированием SiO₂/Al₂O₃ в цеолите и при синтезе бицеолитных катализаторов для приготовления гранулированных носителей использовали ряд коммерческих цеолитов Y фирмы Zeolyst (США): CBV-720, CBV-760, CBV-780, CBV-790, CBV-901. Также использовали ряд экспериментальных цеолитов Y фирмы Zeolyst (США), обозначенных в данной работе как Y131, Y162, Y197. Помимо цеолита использовали аморфный алюмосиликат, приготовление которого описано выше, и псевдобемит марки HQ102B фирмы Hebei Easttree Industrial Co (Китай). Также в данной серии был приготовлен носитель, содержащий 50 масс. % ААС и 50 масс. % псевдобемита.

Для синтеза катализаторов в серии с варьированием содержания цеолита в носителе использовали следующие реактивы: паравольфрамат аммония [(NH₄)₁₀H₂(W₁₂O₄₂)·4H₂O] «ЧДА» («Вектон»), гидроксид никеля Ni(OH)₂ «хч», лимонная кислота C₆H₈O₇·H₂O «хч».

В сериях с варьированием SiO₂/Al₂O₃ в цеолите и при синтезе бицеолитных катализаторов для приготовления катализаторов использовали метавольфрамат аммония [(NH₄)₆(H₂W₁₂O₄₀)], 99%, фирмы Sigma-Aldrich, гидроксид никеля Ni(OH)₂ «хч» и лимонную кислоту C₆H₈O₇·H₂O «хч».

2.1.2 Приготовление носителей

Носители готовили следующим образом: в смесителе с Z-образными лопастями готовили смесь цеолита, аморфного алюмосиликата и псевдобемита в необходимых массовых пропорциях с учетом потерь при последующем прокаливании приготовленного носителя. Для пептизации использовали водный раствор HNO_3 с концентрацией, обеспечивающей соотношение $\text{HNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,15$. Полученные пасты формовали через фильеру из фторопласта на поршневом экструдере VINCI при давлении 3,5-4,0 МПа и скорости движения плунжера 1,2 мм/с. Экструдаты сушили при 120°C (2 ч) в токе воздуха, затем прокаливали при 550°C (4 ч). Готовые гранулы носителей имели форму четырехлистника с диаметром описанной окружности $1,5 \pm 0,1$ мм с длиной 3-9 мм. Такая форма является наиболее предпочтительной для катализаторов гидрокрекинга, предназначенных для использования в реакторах с неподвижным слоем, так как позволяет увеличить степень использования зерна катализатора и уменьшить перепад давления по реактору [50].

2.1.3 Приготовление катализаторов

Пропиточный раствор был приготовлен последовательным растворением в дистиллированной воде лимонной кислоты, гидроксида никеля и паравольфрамата или метавольфрамата аммония при непрерывном перемешивании и нагревании при 80°C. Катализаторы гидрокрекинга были приготовлены методом пропитки носителя по влагоемкости. Нанесение осуществлялось добавлением рассчитанного объема пропиточного раствора к носителю в круглодонной колбе с последующим перемешиванием для равномерного нанесения. Приготовленные катализаторы были затем высушены и прокалены. Сушка катализаторов производилась при 120°C в течение 4 часов, прокаливание – при 550°C в течение 4 часов в токе воздуха.

2.2 Тестирование катализаторов

2.2.1 Характеристики используемого сырья

Полученные катализаторы серии с варьированием содержания цеолита в носителе были протестированы в гидрокрекинге различных непревращенных остатков гидрокрекинга, обозначенных в данной работе как сырье-1, сырье-2 и сырье-3. При выполнении данных исследований катализаторы были сульфидированы смесью, основным компонентом которой была прямогонная дизельная фракция (ПДФ). Физико-химические характеристики сырья и ПДФ и их происхождение приведены в таблице 2.2.

Фракционный состав сырья анализировали методом имитированной дистилляции по ASTM D7213, прямогонной дизельной фракции – по ASTM D2887 на приборе Agilent 7890B.

Содержание серы (по ГОСТ Р ЕН ИСО 20846-2006) и азота (по ASTM D5762) определяли методом УФ-флуоресценции и методом хемилюминесценции соответственно на приборе Xplorer-NS (TE Instruments).

Таблица 2.2 – Характеристики используемого сырья

Сырье	Сырье-1	Сырье-2	Сырье-3	ПДФ
Происхождение	НПО с промышленной установки двухстадийного ГК	НПО после первой стадии ГК ВГО		ПДФ с промышленной установки гидроочистки ДТ
Фракционный состав, °C				
Начало кипения	285	309	319	137
5%	344	361	353	214
10%	365	380	365	237
20%	387	406	385	264
40%	411	448	426	297
60%	436	480	471	320
80%	469	506	503	349
90%	496	526	524	368
95%	517	541	541	383
Фракционный состав, °C				
Конец кипения	562	590	597	420
Содержание S, ppm	< 1	63	25	3358
Содержание N, ppm	< 1	65	11	99

2.2.2 Проведение испытаний по гидрокрекингу

Тестирование катализаторов в гидрокрекинге остатка, полученного после первой стадии гидрокрекинга (сырье-1, 2, 3), проводили в проточном реакторе (внутренний диаметр 16 мм) с неподвижным слоем катализатора. Загрузка реактора состояла из катализатора объемом 10 см³, смешанного с мелкодисперсным карбидом кремния с размером зерен 0,15-0,3 мм. Объемное соотношение катализатор/SiC составляло ¼. В качестве верхнего и нижнего слоя выступал слой крупнодисперсного карбида кремния с размером зерен 1,0-2,3 мм. Такая загрузка обеспечивает наиболее равномерную подачу сырья на гранулы катализатора и предотвращает образование областей локального перегрева в процессе гидрокрекинга.

Перед началом сульфидирования проводили сушку катализатора. Сушка осуществлялась путём нагрева катализатора в реакторе от комнатной температуры до 140°C со скоростью 25°C/час в непрерывном потоке водорода, с последующей выдержкой катализатора при температуре 140°C в течение 2 часов. После сушки производился подъем давления водорода до 3,8 МПа, после которого начиналось непосредственно сульфидирование.

Сульфидирование катализаторов, если не указано иное, производилось раствором диметилдисульфида и третбутиламина в прямогонной дизельной фракции в две температурные стадии: 220 и 340°C. Условия проведения процесса гидрокрекинга для различных экспериментов приведены в таблице 2.3. Эксперименты с 1 по 10 были проведены при разработке методики испытаний (Глава 3). Эксперимент 11 относится к серии катализаторов с варьированием содержания цеолита (Глава 4). Эксперимент 12 относится к серии катализаторов с варьированием $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите и содержанием цеолита 5 масс. %. Эксперимент 13 относится к серии катализаторов с варьированием $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите и содержанием цеолита 2,5 масс. % (Глава 5). Эксперимент 14 относится к биеолитным катализаторам гидрокрекинга (Глава 6).

Таблица 2.3 – Параметры проведения процесса гидрокрекинга

Эксперимент	Температура, °C	ОСПС, ч ⁻¹	H ₂ /сырье	Давление, МПа
1	375	1,4	750	16,0
2	360	1,4	750	16,0
3	390	1,4	750	16,0
4	400	1,4	750	16,0
5	410	1,4	750	16,0
6	400	1,4	750	16,0
7	400	1,4	750	16,0
8	360	1,4	750	16,0
9	360	1,4	750	16,0
10	360	1,4	750	16,0
11	350÷410 с шагом в 10°C, для катализатора NiW/Y(30) – 380÷400	1,4	750	16,0
12	345÷380 (выбиралась индивидуально для каждого катализатора в зависимости от активности)	1,4	750	6,0
13	355÷370 с шагом 5°C	1,4	750	16,0
14	355÷370 с шагом 5°C	1,4	750	16,0

Во время испытаний отбирались газовые и жидкие пробы, которые затем анализировались методом газовой хроматографии. Газовые – на газовом хроматографе Кристалл 5000.2, оснащенном пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой с диметилполисилоксаном в качестве неподвижной фазы, жидкие – на хроматографе Agilent 7890B методом имитированной дистилляции по ASTM D 7213.

Конверсию сырья (X_c) рассчитывали по формуле (1):

$$X_c(\%) = \left(100\% - \frac{X_{\text{жидк.}} \times X_{\text{В продуктах}}^{360+}}{100\%} \right) \quad (2.1)$$

где $X_{\text{В продуктах}}^{360+}$ – содержание (масс. %) продуктов с температурой кипения выше 360°C, $X_{\text{жидк.}}$ – выход жидких продуктов (масс. %).

Выход углеводородных газов рассчитывают по формуле (2):

$$\frac{X_{C_1-C_4}}{100\%} \times (100 - X_{\text{жидк.}}) \quad (2.2)$$

где $\frac{X_{C_1-C_4}}{100\%}$ – содержание (масс. %) газовых продуктов.

Выход бензиновой фракции $X_{\text{Бенз.}}$ рассчитывали по формуле (3):

$$X_{\text{Бенз.}} = \frac{X_{\text{жидк.}} \times X_{\text{н.к.-180°C}}}{100\%} + \frac{X_{C_5-C_{10}}}{100\%} \times (100 - X_{\text{жидк.}}) \quad (2.3)$$

где $X_{\text{н.к.-180°C}}$ – содержание (масс. %) продуктов с температурой кипения до 180°C, $X_{C_5-C_{10}}$ – содержание (масс. %) продуктов в газе с температурой кипения от 50 до 180°C.

Выход дизельной фракции ($X_{\text{Дф}}$) рассчитывали по формуле (4):

$$X_{\text{Дф}} = \frac{X_{\text{жидк.}} \times X_{\text{В продуктах}}^{180-360°C}}{100\%} + \frac{X_{C_{10+}}}{100\%} \times (100 - X_{\text{жидк.}}) \quad (2.4)$$

где $X_{\text{В продуктах}}^{180-360°C}$ – содержание (масс. %) продуктов с температурой кипения от 180 до 360 °C, $X_{C_{10+}}$ – содержание (масс. %) продуктов в газе с температурой кипения выше 180°C.

Селективность к дизельной фракции ($S_{\text{Дф}}$) рассчитывали по формуле (5):

$$S_{\text{Дф}}(\%) = \frac{X_c(\%)}{X_{\text{Дф}}(\%)} \times 100\% \quad (2.5)$$

2.3 Характеризация катализаторов, носителей и цеолитов

2.3.1 Термопрограммируемая десорбция аммиака

Анализ кислотных центров цеолитов методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД-NH₃) проводили на автоматизированном проточном хемосорбционном анализаторе ChemBET Pulsar TPR/TPD фирмы Quantachrome Instruments (США), оснащенном детектором по теплопроводности. Около 0,1 г образца тренировали перед измерением при 650°C в течение 1 ч

в потоке He (20 мл/мин). После тренировки образец охлаждали до 100°C в потоке He. Адсорбцию NH₃ проводили в течение 30 мин при 100°C в потоке (20 мл/мин) NH₃. Далее образцы продували потоком He при 100°C в течение 30 мин и нагревали от 100 до 600°C со скоростью 10°C·мин⁻¹ в потоке He для десорбции NH₃ и записи десорбционных кривых. Количество десорбированного аммиака рассчитывали по формуле (6):

$$N_{NH_3} \left[\frac{\text{моль}}{K \cdot \text{г}} \right] = \frac{N_{NH_3} [\text{мВ}]}{m_{\text{образца}} [\text{г}] \times V_{\text{нагрева}} \left[\frac{K}{C} \right] \times f_{NH_3}} \quad (2.6)$$

где N_{NH_3} – рассчитываемый сигнал прибора для построения кривых, N_{NH_3} – первичный сигнал прибора, $V_{\text{нагрева}}$ – заданная скорость нагрева, f_{NH_3} – калибровочный коэффициент.

2.3.2 Инфракрасная спектроскопия адсорбированного пиридина

Кислотные свойства образцов катализаторов и цеолитов были изучены методом инфракрасной спектроскопии с использованием адсорбции молекулы-зонда пиридина. Эксперименты проводили на Varian Scimitar 1000 ИК-Фурье спектрометре при температуре 150-450°C, снабженном вакуумной установкой, включающей форвакуумный и диффузионный насосы. Образцы прессовали в таблетки с поверхностной плотностью 0,012-0,015 г/см², нагревали в вакууме (<1,0 Па) до 400°C, затем охлаждали до 150°C и регистрировали спектр образца, до напуска зонда ячейку продували током гелия марки А при температуре 90°C. Адсорбцию пиридина осуществляли при той же температуре вводом порций пиридина с помощью микролитрового шприца в газовую линию через специальный порт. Запись ИК спектров адсорбированного пиридина происходила после откачки образца в вакууме при температурах 150 и 350°C. Концентрации Бренстедовских (БКЦ) и Льюисовских (ЛКЦ) кислотных центров в исследуемых образцах оценивали на основании площадей соответствующих сигналов на ИК спектре в диапазоне частот 1400-1600 см⁻¹, (1550 см⁻¹ для БКЦ и 1450 см⁻¹ для ЛКЦ) используя ϵ - интегральные молярные коэффициенты экстинкции для полос пиридина, адсорбированного на БКЦ и ЛКЦ (ϵ БКЦ = 1,67 см/мкмоль и ϵ ЛКЦ = 2,22 см/мкмоль [160]).

2.3.3 Низкотемпературная адсорбция азота

Текстурные характеристики носителей и катализаторов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP 2400 (США). Перед анализом образцы продували в токе N₂ при температуре 300°C в течение 2 ч. Площадь поверхности рассчитывали из количества адсорбированного азота при значениях относительного давления 0,05÷0,30. Объем пор определяли из количества адсорбированного азота при относительном давлении близком к единице (фактически при P/P₀ = 0,995) в приближении, что все доступные поры заполнены

конденсированным азотом в жидком состоянии. Объем микропор определяли методом t-plot графика.

2.3.4 Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

Микрофотографии образцов были получены на электронном микроскопе HRTEM JEM-2010 (JEOL, Япония) с разрешением по решетке 0,14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы для исследования готовили на перфорированной углеродной пленке, помещенной на медную сетку.

2.3.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Все эксперименты были выполнены на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS с полусферическим анализатором энергии PHOIBOS-150 с использованием излучения AlK_{α} ($h\nu = 1486,6$ эВ, 200 Вт). Шкала энергий связи ($E_{св}$) была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней золота и меди $Au4f_{7/2}$ (84,0 эВ) и $Cu2p_{3/2}$ (932,67 эВ). Образцы наносились в виде порошка на двухсторонний проводящий медный скотч. Для калибровки использовался внутренний эталон. Экспериментальная кривая раскладывалась на ряд линий, соответствующих фотоэмиссии электронов с внутренних уровней атомов в различном химическом окружении. Для нейтрализации заряда образцов использовали электронную пушку (FG 15/40, SPECS). Кроме обзорных фотоэлектронных спектров, дополнительно были записаны спектры для $Ni2p$, $W4f$.

Определение относительного содержания активных компонентов на поверхности катализаторов осуществлялось по интегральным интенсивностям фотоэлектронных линий, откорректированных на соответствующие коэффициенты атомной чувствительности. Поверхностные атомные соотношения вычисляли с использованием программного обеспечения VG Eclipse.

2.3.6 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре D8 (Bruker, Германия) с медным анодом $Cu-K\alpha$ с длиной волны 1,54 Å согласно ASTM D3942. Для каждого образца проводили две съемки: обзорную в области $2\theta = 3 - 60$ град с накоплением 0,1 с и количественную в области $2\theta = 14 - 30$ град с накоплением 5,0 с. В качестве стандарта использовали порошок кремния (640f, NIST) в количестве около 5 масс. %. Стандарт (пик $2\theta = 28,5$ град) использовали для уточнения положения пиков при определении параметра решетки.

2.3.6 ЯМР–спектроскопия

Для регистрации спектров ^{27}Al , ^{29}Si ЯМР высокого разрешения в твердом теле (ЯМР ВМУ, вращение образца под магическим углом) использовали спектрометр Bruker Avance-400 (9,4 Т), оснащенный широкополосным двухканальным датчиком ЯМР ВМУ (4 мм). Перед записью спектров образцы цеолитов насыщали водой в течение нескольких часов. Параметры записи спектров ЯМР ВМУ на ядрах ^{29}Si были следующие: резонансная частота 79,49 МГц, длина $\pi/2$ -импульса 5,0 мкс, 1000 сканов, задержка между сканами 60 с. Параметры записи спектров ЯМР ВМУ на ядрах ^{27}Al были следующие: резонансная частота 104,26 МГц, длина $\pi/12$ -импульса 0,8 мкс, 10000 сканов, задержка между сканами 0,5 с. Химический сдвиг для ^{29}Si настраивали по тетраметилсилану, а химический сдвиг ^{27}Al настраивали по водному 0,1 М раствору $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ [161]. Полученные спектры ЯМР ВМУ обрабатывали с помощью программных пакетов XWINNMR и Dmfit [162]. Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^{29}Si интегрировали с использованием набора лоренцевых и гауссовых линий. Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^{27}Al интегрировали с использованием набора квадрупольных лоренцевых и гауссовых линий.

Глава 3. Разработка методики тестирования катализаторов второй стадии гидрокрекинга

Поскольку условия промышленного процесса второй стадии гидрокрекинга существенно отличаются от первой стадии, на начальном этапе исследования катализаторов была поставлена задача разработки методики их испытаний. Для этого было необходимо подобрать оптимальные условия проведения процесса второй стадии гидрокрекинга в лабораторных условиях. В качестве объекта испытаний использовался цеолитсодержащий NiW образец промышленного катализатора, предназначенный для использования на второй стадии двухстадийных установок гидрокрекинга. В качестве сырья был использован остаток, полученный с промышленной установки двухстадийного гидрокрекинга ВГО (сырье-1). Содержание серо- и азотсодержащих соединений в сырье было минимальным, т.к. оно уже было подвержено гидроочистке на первой стадии (Таблица 2.2).

Типичная конверсия сырья, характерная для второй стадии гидрокрекинга, составляет 40–60%. Кроме того, в предыдущих работах, выполненных в ИК СО РАН [124,163], по исследованию катализаторов гидрокрекинга ВГО было установлено, что температуры процесса, при которых достигается конверсия ВГО в диапазоне 50 – 80%, составляют 390-410°C. Поэтому первый эксперимент по определению каталитической активности катализатора второй стадии гидрокрекинга (ГК-1) был проведен при начальной температуре процесса 375°C, что на 25°C ниже, чем в среднем необходимо для проведения первой стадии. В данном эксперименте катализатор сульфидировали в прямогонной дизельной фракции с добавлением ТБА и ДМДС. Зависимость конверсии сырья от времени эксперимента, приведена на рисунке 3.1.

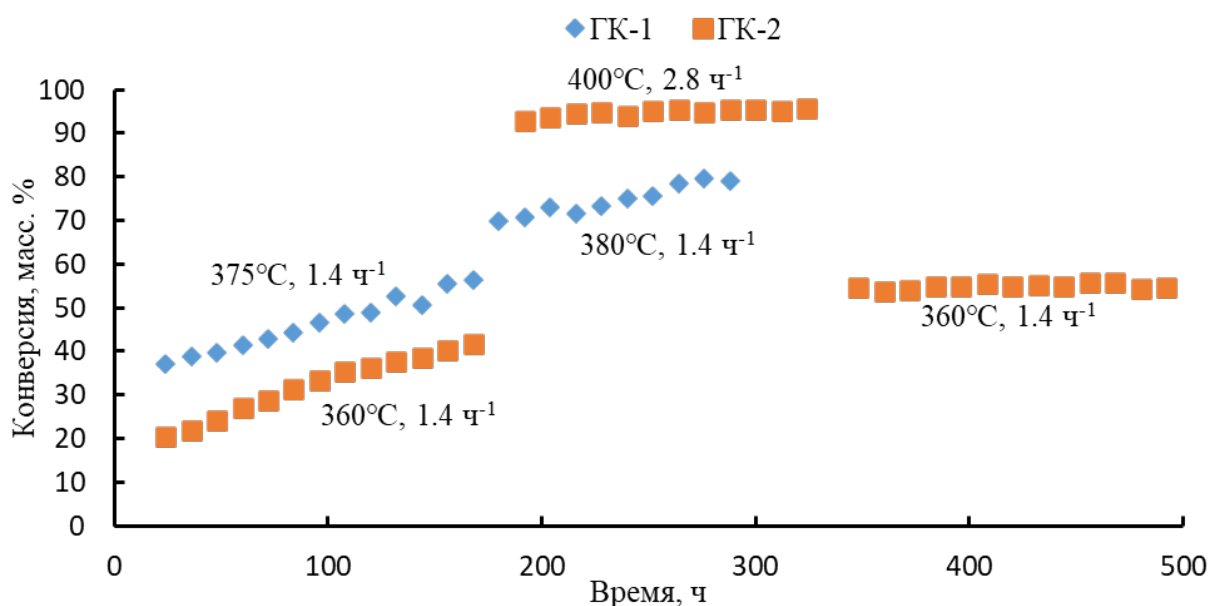


Рисунок 3.1 – Зависимость конверсии от времени для экспериментов ГК-1 и ГК-2

Было обнаружено, что по истечении 168 часов эксперимента, активность катализатора не достигала постоянного уровня конверсии (стационарного режима), а продолжала расти. Повышение температуры до 380°C также не способствовало какому-либо изменению в характере зависимости активности катализатора от времени (Рисунок 3.1). Наблюдаемое увеличение активности катализатора со временем вероятнее всего связано с постепенной десорбцией азотсодержащих органических молекул с кислотных центров катализатора. Как было показано в [85], наличие в сырье даже 100 ppm азота может привести к необходимости подъема температуры более чем на 20°C. При этом было установлено, что десорбция азотсодержащих органических молекул при одной и той же температуре происходит значительно медленнее, чем их адсорбция, что также затрудняет быстрый выход катализатора на стационарный режим. В первом эксперименте сульфидирование катализатора происходит с использованием ПДФ, содержащей в своем составе около 100 ppm азота (Таблица 2.2). С учетом длительности стадии сульфидирования и смачивания через слой катализатора было прокачено более 340 мкмоль/(г катализатора) азотсодержащих органических соединений, что в несколько раз больше, чем количество кислотных центров в цеолитсодержащих катализаторах гидрокрекинга ВГО (~50÷200 мкмоль/г катализатора) [123,124,164]. Кроме того, в сульфидирующую смесь был дополнительно введен ТБА в количестве 1500 ppm (в расчете на азот). В процессе сульфидирования ТБА разлагается на аммиак, который адсорбируется на кислотных центрах цеолита, предотвращая адсорбцию тяжелых азотсодержащих молекул сырья, что позволяет избежать быстрой дезактивации катализатора в начальный период гидрокрекинга. Таким образом, низкая начальная активность катализатора в эксперименте ГК-1 главным образом объясняется ингибированием кислотных центров катализатора азотсодержащими органическими соединениями.

Из литературных данных [83,85] хорошо известно о негативном влиянии аммиака на активность катализаторов гидрокрекинга ВГО. Поэтому, чтобы проверить возможное влияние на активность КГК аммиака, образующегося при разложении ТБА, был проведен эксперимент (ГК-2), в котором в сульфидирующую смесь ТБА не добавляли. При этом, учитывая снижение концентрации органического азота в сульфидирующей смеси, начальная температура процесса также была снижена с 375 до 360°C. Полученная зависимость конверсии сырья от времени эксперимента приведены на рисунке 3.1. Результаты показывают, что отсутствие ТБА в сульфидирующей смеси не изменило характер зависимости конверсии от времени, и отличие в активности обусловлено разницей в начальных температурах процесса. Таким образом, показано, что отравление катализатора было обусловлено именно азотсодержащими органическими соединениями, содержащимися в ПДФ, а не добавляемым на стадии сульфидирования ТБА. На основании этих данных с целью уменьшения времени выхода

катализатора на стационарный режим путем ускорения десорбции азотсодержащих молекул при продолжении эксперимента ГК-2 было произведено увеличение ОСПС до $2,8 \text{ ч}^{-1}$ и повышение температуры до 400°C с дальнейшим выдерживанием при этой температуре в течении 168 часов. Последующее снижение температуры до 360°C показало, что конверсия сырья установилась на уровне 55 масс. % и не менялась в течение последующих 168 часов (Рисунок 3.1). Таким образом, было установлено, что для исследуемого катализатора при 360°C конверсия составляет 55 масс. %. В дальнейшем данная температура и конверсия будут опорными точками измерения активности катализатора второй стадии гидрокрекинга. В последующих экспериментах с целью снижения времени выхода катализатора на стационарный режим была введена предварительная стадия, обозначенная как «приработка». Во время данной стадии катализатор выдерживали при повышенной температуре и $\text{ОСПС} = 2,8 \text{ ч}^{-1}$. Затем температуру и ОСПС возвращали на 360°C $1,4 \text{ ч}^{-1}$ соответственно. Если при переходе к этим условиям конверсия сырья достигала уровня 55 масс. % и при этом не менялась со временем, значит процедура «приработки» проведена корректно, и стационарный режим достигнут. Дальнейшие работы по оптимизации программы испытаний катализаторов второй стадии гидрокрекинга включали в себя изучение влияния времени и температуры стадии «приработки», а также условий сульфидирования.

3.1 Влияние температуры стадии «приработки» на каталитические свойства КГК

Исследование влияния температуры «приработки» заключалось в проведении трех экспериментов: при температуре 390°C в течение 216 часов (ГК-3), при температуре 400°C (ГК-4) и 410°C (ГК-5) в течение 132 часов. После завершения стадии «приработки» при исследуемых температурах процесс проводили при 360°C . Результаты представлены на рисунке 3.2.

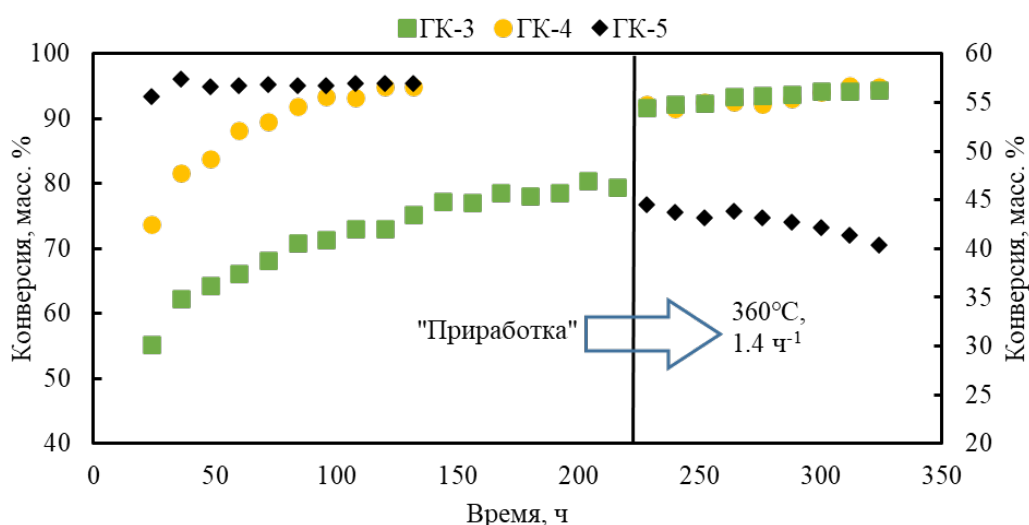


Рисунок 3.2 – Влияние температуры стадии «приработки» на активность катализатора (слева – стадия «приработки» при: ГК-3 – 390°C , ГК-4 – 400°C , ГК-5 – 410°C ; справа – стадия гидрокрекинга при $T=360^\circ\text{C}$)

В эксперименте ГК-3 на стадии «приработки» при температуре 390°C наблюдается рост активности катализатора со временем. По истечении 216 часов эксперимента конверсия сырья составляла около 75%. При переходе к условиям второй стадии гидрокрекинга ($T = 360^{\circ}\text{C}$ и $\text{ОСПС} = 1,4 \text{ ч}^{-1}$), конверсия сырья устанавливается на уровне 55 масс. % и не меняется в течение 168 часов. Это свидетельствует о том, что катализатор достиг стационарного уровня активности. В эксперименте ГК-4 на стадии «приработки» при температуре 400°C также наблюдается рост конверсии со временем, который за 132 часа останавливается на отметке 95%. При последующем переходе к условиям второй стадии гидрокрекинга конверсия сырья достигает уровня 55 масс. %. При температуре «приработки» 410°C (эксперимент ГК-5) стационарная конверсия сырья устанавливается на уровне 95 масс. % и не меняется со временем. При переходе ко второй стадии гидрокрекинга начальная конверсия сырья составляет 43 масс. %, однако продолжает снижаться со временем. Как известно, с ростом температуры процесса происходит увеличение скорости роста коксовых отложений на поверхности катализатора [87]. Поэтому вероятной причиной снижения активности катализатора после «приработки» в эксперименте ГК-5 по сравнению с ГК-4 может быть дезактивация кислотного компонента за счет процессов коксообразования. Таким образом, было установлено, что температура 400°C является оптимальной для стадии «приработки» катализатора второй стадии гидрокрекинга.

3.2 Влияние времени стадии «приработки» на каталитические свойства КГК

Исследование влияния времени стадии «приработки» заключалось в проведении трех экспериментов различной длительности при температуре 400°C. Результаты представлены на рисунке 3.3.

Как видно из полученных результатов, характер роста активности катализатора со временем на стадии «приработки» имеет схожую зависимость для всех экспериментов. Переход к промышленным условиям ($T = 360^{\circ}\text{C}$ и $\text{ОСПС} = 1,4 \text{ ч}^{-1}$) обеспечивает стационарную конверсию сырья в эксперименте ГК-6 на уровне 42 масс. %. Таким образом, можно сделать вывод, что 72 часа при температуре 400°C являются недостаточным временем, чтобы обеспечить последующую стационарную активность катализатора в гидрокрекинге при 360°C. В эксперименте ГК-7 начальная конверсия установилась на уровне 54 масс. %, но после 72 часов испытаний началось заметное падение активности катализатора (Рисунок 3.3). Такое изменение активности можно объяснить дезактивацией катализатора за счет образования кокса на его поверхности. Для проверки данной гипотезы в катализаторах после испытаний было определено содержание углерода методом CHNS-анализа. Было обнаружено более высокое содержание углерода в КГК-7 (7,4 масс. %) по сравнению с КГК-4 (6,5 масс. %), что подтверждает избыточное образование кокса на катализаторе при проведении стадии «приработки» в течение 216 часов.

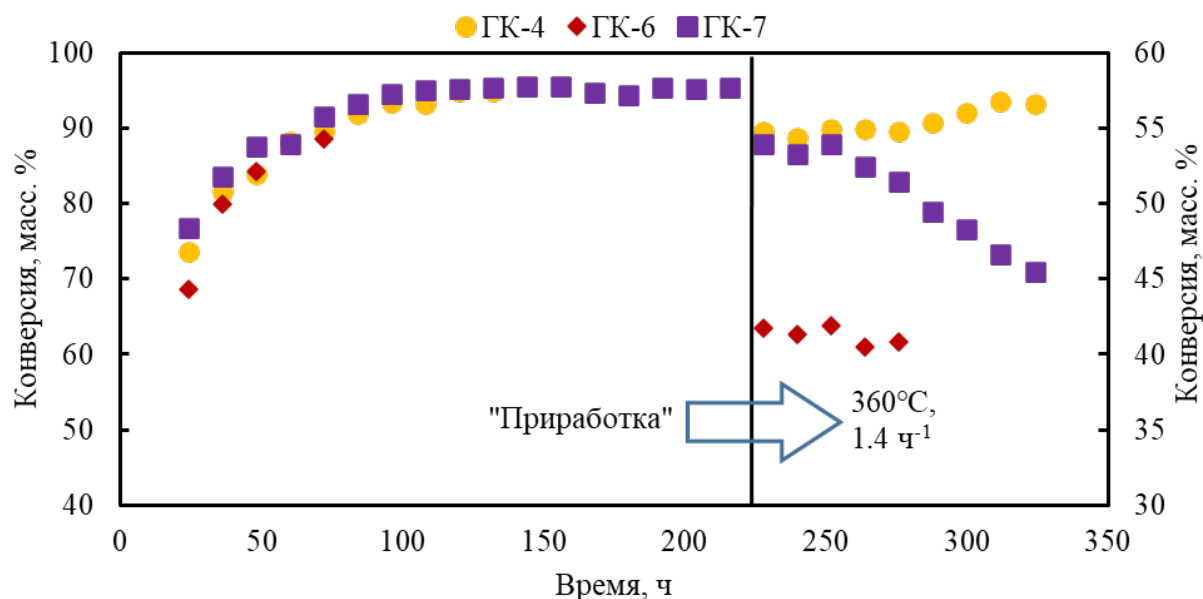


Рисунок 3.3 – Влияние времени стадии «приработки» на активность КГК (Слева – стадия «приработки» при 400°C, справа – стадия гидрокрекинга при $T = 360^{\circ}\text{C}$): ГК-6 – 72 ч, ГК-4 – 132 ч, ГК-7 – 216 ч

Таким образом, было установлено, что оптимальными являются следующие параметры стадии «приработки»: температура 400°C, длительность 132 часа.

3.3 Влияние условий сульфидирования

Следующим этапом разработки методики испытаний катализаторов второй стадии гидрокрекинга было исследовано влияние условий сульфидирования на показатели активности КГК. Было проведено 4 различных эксперимента, в ходе которых сульфидирование проводилось при различном давлении и с использованием различных сульфидирующих агентов (Таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Параметры сульфидирования катализаторов

Эксперимент (ГК)		1, 3-7	2	8	9	10
Смачивание						
Температура, °С		140	140	140	140	-
Длительность, ч		2	2	2	2	
Растворитель		ПДФ	ПДФ	ПДФ	Декан	
ОСПС, ч ⁻¹		1,4	1,4	1,4	1,4	
Сульфидирование						
Темп., °С	Этап 1	240	240	240	240	220
	Этап 2	340	340	340	340	400

Продолжение таблицы 3.1

Эксперимент (ГК)		1, 3-7	2	8	9	10
Сульфидирование						
Длит., ч	Этап 1	8	8	8	8	2
	Этап 2	8	8	8	8	2
Сульфидирующая смесь*		ПДФ, ДМДС, ТБА	ПДФ, ДМДС	ПДФ, ДМДС, ТБА	Декан, ДМДС	H ₂ S+H ₂ (1:9)
ОСПС, ч ⁻¹		1,4	1,4	1,4	1,4	1200
Давление, МПа		3,8	3,8	16,0	3,8	0,1

*ДМДС – диметилдисульфид 20 г/л, ТБА – третбутиламин 5 г/л.

Подача сульфидирующей смеси производилась сразу после стадии смачивания одновременно с подъемом температуры до значений первой стадии сульфидирования. В качестве сульфидирующего агента использовался диметилдисульфид (ДМДС), в качестве азотсодержащей органической добавки – трибутиламин (ТБА). В эксперименте ГК-10 катализатор был предварительно сульфидирован смесью H₂S/H₂ и в реактор для гидрокрекинга загружался уже в сульфидной форме. При таком способе сульфидирования катализатор не смачивался никакими органическими растворителями, а сразу после сушки нагревался в токе водорода до температуры гидрокрекинга. Сульфидирование во всех экспериментах состояло из двух стадий: низкотемпературной и высокотемпературной. Такой подход широко распространен для катализаторов гидрокрекинга и гидроочистки [165,166]. После окончания высокотемпературной стадии сульфидирования температуру в реакторе поднимали до начальной температуры гидрокрекинга, заменяли сульфидирующую смесь на сырье и начинали процесс.

Стоит отметить, что в данных экспериментах стадия «приработки» не использовалась. Эксперимент ГК-8 заключался в проведении сульфидирования при повышенном давлении (16,0 МПа вместо 3,8 МПа) и отсутствии стадии «приработки». Результаты испытаний в сравнении с экспериментом ГК-4 приведены на рисунке 3.4.

Как видно из полученных данных, увеличение давления на стадии сульфидирования с 3,8 до 16,0 МПа не приводит к достижению стационарного режима по истечении 132 часов. Кроме того, характер роста активности со временем не изменяется при увеличении давления.

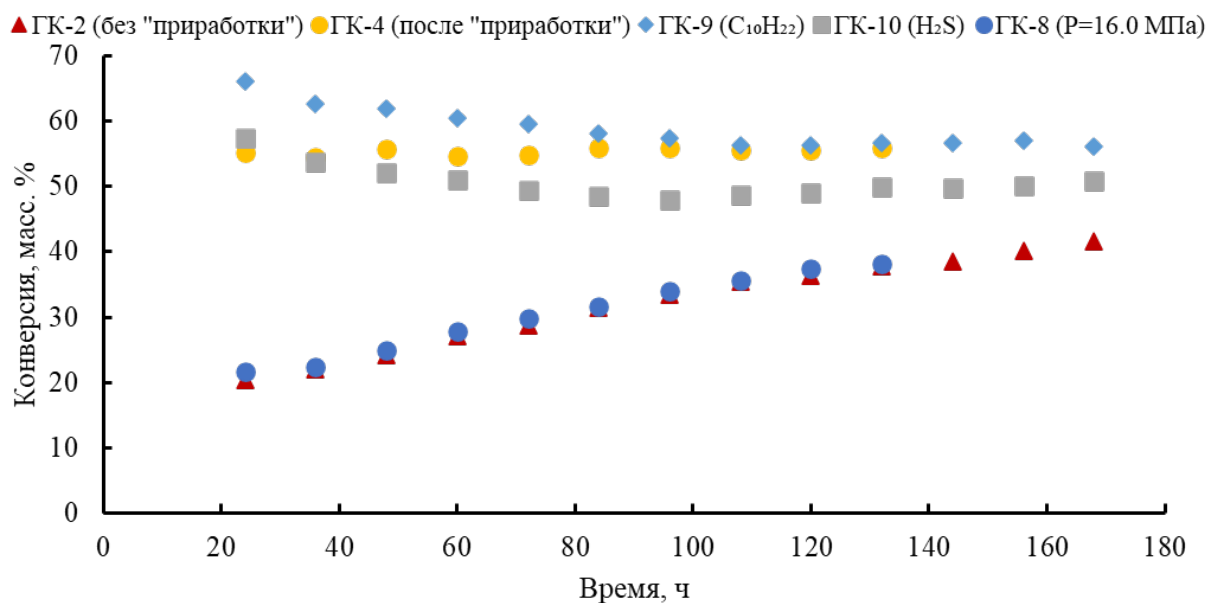


Рисунок 3.4 – Влияние способа сульфидирования на активность катализаторов

При использовании н-декана (ГК-9) в качестве растворителя для сульфидирующей смеси в первые 72 часа конверсия сырья имеет тенденцию к снижению. Однако затем конверсия сырья устанавливается на уровне 55 масс. %. Данный результат объясняется тем, что н-декан не содержит азотсодержащих органических молекул в отличие от ПДФ. Поэтому при таком способе сульфидирования не происходит ингибирования кислотных центров катализатора и, следовательно, нет необходимости вводить стадию «приработки» для восстановления его активности. При использовании газофазного сульфидирования сероводородом (ГК-10) конверсия сырья после выхода катализатора на стационар достигла отметки 50 масс. %, что несколько ниже, чем при сульфидировании в н-декане и после проведения стадии «приработки». Одним из факторов который мог оказать влияние на полученный результат – отсутствие стадии смачивания. При подаче на катализатор только сырья при температурах гидрокрекинга может происходить его ускоренная дезактивация. Ввиду того, что стадия сульфидирования во многом определяет строение активного сульфидного компонента катализаторов гидрокрекинга, последний был изучен методом ПЭМ. На микрофотографиях частицы активного сульфидного компонента, ориентированные параллельно направлению электронного пучка, представлены в виде темных полос. Для КГК после экспериментов 4, 8-10 были рассчитаны средняя длина частиц и среднее количество слоев в частице сульфидного активного компонента (Рисунок 3.5).

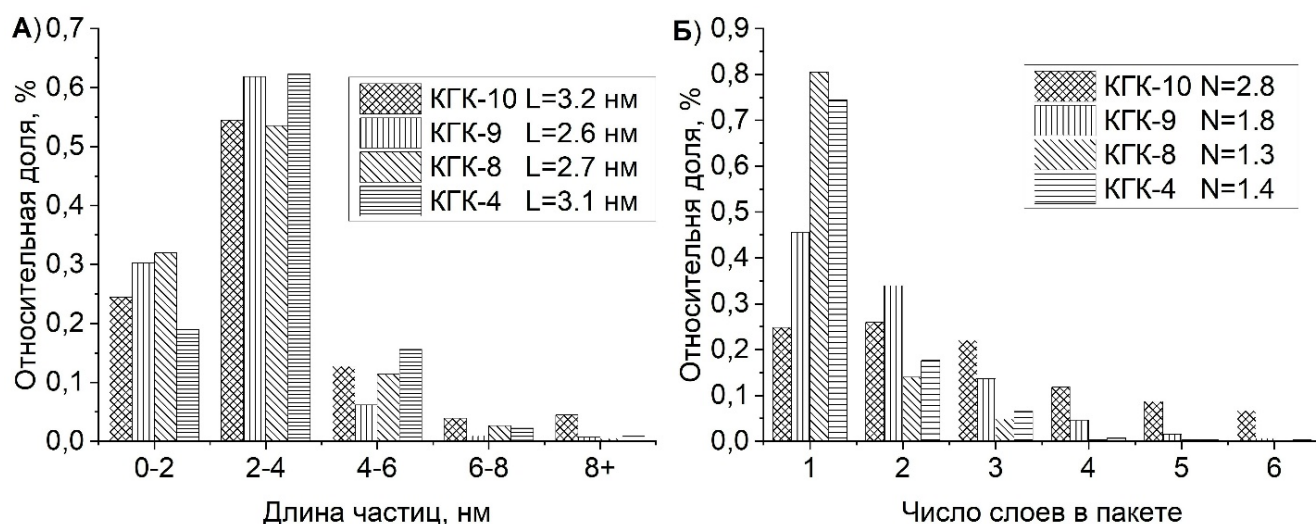


Рисунок 3.5 – Морфология частиц сульфидного активного компонента: а) Распределение слоев по длине б) Распределение количества слоев в сульфидных частицах. L – средняя длина слоя активного компонента, N – среднее количество слоев в сульфидной частице

Как видно из полученных данных, средняя длина частиц сульфидного активного компонента при всех методиках сульфидирования практически одинаковая. При этом, стоит отметить, что для КГК-10 доля частиц с длиной более 8 нм заметно выше, чем для других образцов. Среднее количество слоев в пакете частиц активного сульфидного компонента увеличивается в ряду: КГК-4, КГК-8, КГК-9, КГК-10. При этом для КГК-4, КГК-8, КГК-9 характерны однослойные частицы, а для КГК-10 доля одно-, двух- и трехслойных частиц примерно одинакова. Также в образце после сульфидирования смесью H_2S/H_2 наблюдается высокая доля многослойных частиц по сравнению с другими образцами, сульфидированными жидкофазно (Рисунок 3.5а). Такая морфология частиц активного сульфидного компонента при сульфидировании сероводородом уже была отмечена ранее [166]. В остальных случаях размер сульфидных слоев и количество слоев в частицах сульфидного компонента согласуются с данными, приведенными в литературе для катализаторов гидропроцессов [49,167]. Таким образом, еще одной причиной более низкой стационарной активности катализатора в эксперименте ГК-10 (сульфидирование H_2S) может быть отличие в морфологии частиц сульфидного активного компонента (Рисунок 3.5). Так как эффективная доля активных центров гидрирующего компонента снижается при увеличении доли многослойных частиц [165], то наличие большего количества многослойных частиц в КГК-10 по сравнению с КГК-4 и КГК-9 объясняет его более низкую активность в гидрокрекинге.

3.4 Влияние условий тестирования на селективность КГК к дизельной фракции

Во время проведения испытаний также было исследовано влияние различных условий тестирования КГК на его селективность к дизельной фракции (180-360°C). В таблице 3.2 представлены выходы различных продуктов в процессе гидрокрекинга для экспериментов, в которых была достигнута стационарная конверсия катализатора на уровне 55 масс. %. Все данные представлены для степени превращения сырья 55,1-56,7 масс. %.

Таблица 3.2 – Выход продуктов ГК и селективность к дизельной фракции

№ эксперимента	Газ, масс. %	Бензиновая фракция, масс. %	Дизельная фракция, масс. %	Непревращенный остаток, масс. %	Селективность к дизельной фракции, масс. %
ГК-2	2,1	15,8	37,3	44,9	67,8
ГК-3	2,6	16,0	37,7	43,8	67,0
ГК-4	2,3	15,5	38,1	44,3	68,4
ГК-9	1,6	17,2	38,1	43,3	67,2

Из полученных результатов видно, что выход продуктов и селективность катализатора по отношению к дизельной фракции приблизительно одинаковы для всех экспериментов, различия не превышают погрешность каталитических испытаний. Таким образом, показано, что введение стадии «приработки» и использование н-декана в качестве растворителя сульфидирующего агента не влияют на селективность по отношению к дизельной фракции при тестировании катализаторов для второй стадии гидрокрекинга при условии достижения стационарного режима.

Заключение к главе 3

При проведении второй стадии гидрокрекинга в лабораторных условиях с использованием промышленного образца катализатора была выявлена проблема долгого выхода катализатора на стационарный уровень активности. С целью сокращения продолжительности экспериментов была введена стадия «приработки» (повышенная температура и ОСПС). Установлено, что в диапазоне исследуемых температур стадии «приработки» (390-410°C) наиболее оптимальной является температура 400°C, т.к. в этих условиях сохраняется необходимая активность катализатора при минимально возможном времени испытаний. Исследование влияния длительности стадии «приработки» при 400°C показало, что 72 часа недостаточно для установления стационарной конверсии в гидрокрекинге при 360°C предположительно из-за того, что с поверхности катализатора не успевает десорбироваться

достаточное количество азотсодержащих молекул. Стадия «приработки» в течение 216 часов сказывается негативно на последующей активности катализатора вследствие дезактивации отложениями кокса. Установлено, что оптимальное время проведения стадии «приработки» 132 часа.

Использование различных способов сульфидирования показало, что сульфидирование при повышенном давлении (16,0 МПа) не приводит к более быстрому выходу катализатора на стационарный режим. При сульфидировании с использованием н-декана в качестве растворителя для ДМДС и потоком $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ катализатор достигает стационарной активности менее чем через 72 часа после перехода к гидрокрекингу ввиду отсутствия азотсодержащих молекул в сульфидирующей смеси. Но при этом конверсия сырья в случае газофазного сульфидирования оказалась ниже, чем при жидкофазном, что может объясняться как различной морфологией сульфидного активного компонента, так и ускоренной дезактивацией катализатора, вызванной отсутствием стадии смачивания ПДФ. Также было установлено, что селективность катализаторов оставалась постоянной при всех способах сульфидирования в которых достигалась конверсия 55 масс. % в условиях второй стадии гидрокрекинга. Таким образом, для лабораторных условий целесообразно использовать смесь н-декан + ДМДС или ПДФ + ДМДС на этапе сульфидирования [84]. При этом при использовании ПДФ для сульфидирования обязательно введение стадии «приработки». Такие подходы позволят проводить скрининговые испытания с целью поиска новых композиций гидрирующих и кислотных компонентов катализаторов гидрокрекинга и будут использоваться в дальнейшем в данной работе.

Глава 4. Исследование влияния содержания цеолита Y на активность и селективность катализаторов второй стадии гидрокрекинга

На основании литературного обзора был сделан вывод, что один из возможных путей для создания высокоселективных катализаторов гидрокрекинга является подбор крекирующей функции. Поскольку кислотные свойства цеолитов преимущественно определяют активность и селективность по отношению к продуктам катализаторов гидрокрекинга, а чрезмерное содержание цеолита может привести к появлению диффузионных ограничений, что отрицательно скажется эффективности процесса, исследования катализаторов для второй стадии гидрокрекинга необходимо начать с определения оптимального содержания цеолита в катализаторе. Согласно литературным источникам, содержание цеолита в катализаторах первой стадии гидрокрекинга может достигать 80 масс. % [3,32]. Однако, ввиду низкого содержания азотсодержащих молекул в сырье, ожидается, что содержание цеолита в катализаторах второй стадии гидрокрекинга будет существенно ниже, чем в катализаторах первой стадии. Наиболее распространенным цеолитом для катализаторов гидрокрекинга является деалюминированный цеолит структурного типа Y. Поэтому для определения оптимального содержания цеолита в катализаторах второй стадии гидрокрекинга были синтезированы образцы с содержанием цеолита от 5 до 30 масс. %. При этом в качестве основного крекирующего компонента был выбран цеолит Y с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 36$. Данный образец цеолита часто используется исследователями для изучения катализаторов гидрокрекинга различного сырья и потенциально может быть пригоден для катализаторов второй стадии гидрокрекинга [83,167,168].

4.1 Текстульные свойства носителей и катализаторов

Исходный цеолит Y, носители, катализаторы в оксидной форме и катализаторы, выгруженные после процесса гидрокрекинга, были исследованы методом низкотемпературной азотной порометрии. Изотермы адсорбции-десорбции для исходного цеолита Y, носителей и катализаторов (Рисунок 4.1) представляют собой изотермы адсорбции/десорбции типа IV с четко выраженной петлей гистерезиса типа H4. Такие изотермы характерны для микро-мезопористых материалов с широким распределением пор по размерам [169]. Изотерма ААС относится к типу IV с петлей гистерезиса типа H3, что указывает на наличие щелевых пор. Эта изотерма характерна для мезопористых материалов с широким распределением пор по размерам [169].

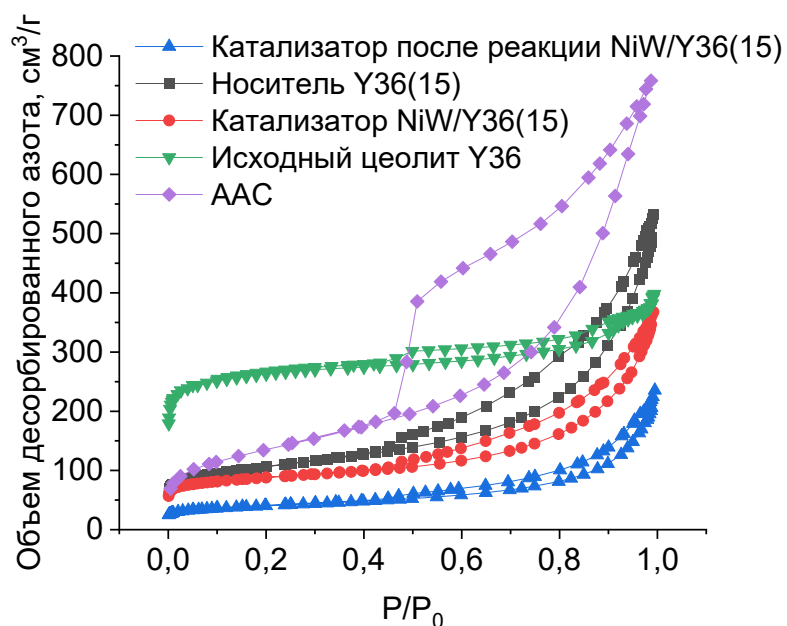


Рисунок 4.1 – Изотермы адсорбции-десорбции носителя, свежего и отработанного катализатора NiW/Y36(15), исходных порошков цеолита и аморфного алюмосиликата

Удельная площадь поверхности, общий объем пор и объем микропор, определенный t-plot методом для исследуемых образцов катализаторов, приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Текстуальные свойства носителей и катализаторов

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Объем микропор, см ³ /г
Цеолит Y	1008	0,61	0,27
AAC	487	1,20	-
Носители			
Y36(5)	345	0,74	0,029
Y36(10)	365	0,83	0,047
Y36(15)	376	0,81	0,057
Y36(20)	398	0,73	0,072
Y36(30)	394	0,67	0,083
Катализаторы			
NiW/Y36(5)	259	0,59	0,034
NiW/Y36(10)	296	0,63	0,052
NiW/Y36(15)	317	0,55	0,059
NiW/Y36(20)	372	0,53	0,079
NiW/Y36(30)	359	0,56	0,089

Продолжение таблицы 4.1

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Объём пор, см ³ /г	Объём микропор, см ³ /г
Катализаторы, выгруженные после процесса гидрокрекинга			
NiW/Y36(5)B	133	0,37	0,015
NiW/Y(10)B	135	0,40	0,012
NiW/Y(15)B	142	0,34	0,019
NiW/Y(20)B	166	0,41	0,017
NiW/Y(30)B	162	0,28	0,030

Как видно из таблицы, увеличение содержания цеолита с 5 до 30 масс. % приводит к увеличению удельной поверхности носителя (с 345 до 398 м²/г) и объема микропор (с 0,029 до 0,083 см³/г). Данная тенденция прослеживается затем как для приготовленных катализаторов, так и для катализаторов, выгруженных после испытаний. Нанесение металлов на носитель приводит к уменьшению как удельной поверхности, так и общего объема пор для всех исследуемых образцов катализаторов. При этом форма петли гистерезиса катализаторов совпадает с носителями, что указывает на сохранение структуры пор при нанесении активного компонента (Рисунок 4.1). Также стоит отметить, что после нанесения металлов уменьшения объема микропор не происходит. Это свидетельствует о том, что металлы осаждаются в основном в мезопорах носителя. Такой эффект достигается за счет использования лимонной кислоты в качестве хелатного агента на стадии приготовления раствора, т.к биметаллические комплексы, образованные с лимонной кислотой, имеют относительно большой размер, благодаря которому комплекс не проникает в узкие поры носителя [47]. Кроме того, известно, что нанесение молибдена [170] или NiMo [171] в микропоры цеолита Y является непростой задачей и требует специальных методов, таких как использование металлоорганических комплексов и неводных растворителей. Общий объем пор не коррелирует с содержанием цеолита Y в носителе или катализаторе. Это объясняется тем, что пористая структура образцов получена путем формования, помимо цеолита Y, порошков псевдобемита и аморфного алюмосиликата, которые также вносят вклад в общий объем пор. Для катализаторов после реакции гидрокрекинга наблюдается значительное падение удельной поверхности и объема пор по сравнению с исходными носителями и катализаторами, вероятно, за счет процессов коксообразования [172].

4.2 Исследование катализаторов методом ИКС адсорбированного пиридина

Различные типы кислотных центров (Льюисовские и Бренstedовские) катализаторов в оксидной форме с содержанием цеолита в носителе 5, 15 и 30 масс. % были изучены с помощью ИК-спектроскопии с использованием молекулы-зонда – пиридина. Известно, что на ИК-спектрах хемосорбированного пиридина в областях $1400\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ можно обнаружить и различить между собой различные кислотные центры [173]. На ИК спектрах катализаторов в области $1400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, полученных после адсорбции пиридина, наблюдаются три полосы поглощения. Полоса поглощения в области 1449 см^{-1} соответствует Льюисовским кислотным центрам, полоса поглощения в области около 1480 см^{-1} соответствует как Льюисовским, так и Бренstedовским кислотным центрам, а полоса поглощения в области 1540 см^{-1} соответствует только Бренstedовским кислотным центрам (Рисунок 4.2). В таблице 4.2 представлены данные по концентрации кислотных центров, полученных после интегрирования ИК характеристических полос центров Бренстеда (1548 см^{-1}) и центров Льюиса (1455 см^{-1}) после десорбции пиридина при различной температуре. Для информации в таблице также приведены данные о количестве различных кислотных центров для исходного цеолита Y (CBV-720), аморфного алюмосиликата и псевдобемита, использовавшихся для приготовления носителей и катализаторов.

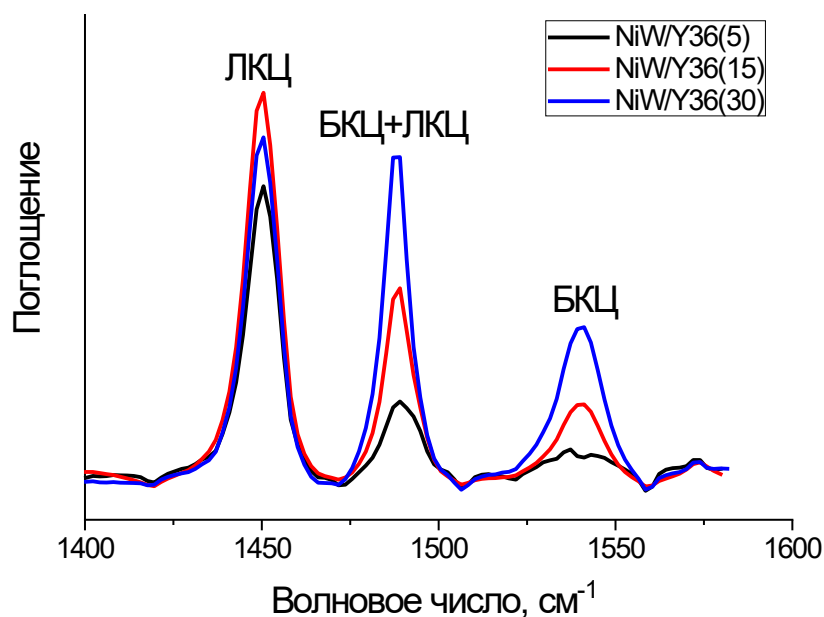


Рисунок 4.2 – ИК спектры хемосорбированного пиридина катализаторов при температуре десорбции пиридина 150°C

Таблица 4.2 – Концентрации БКЦ и ЛКЦ исследуемых образцов по данным ИКС адсорбированного пиридина

Образец	Концентрация кислотных центров при температуре десорбции пиридина 150°C, мкмоль/г		Концентрация кислотных центров при температуре десорбции пиридина 350°C, мкмоль/г	
	БКЦ ₁₅₀	ЛКЦ ₁₅₀	БКЦ ₃₅₀	ЛКЦ ₃₅₀
NiW/Y36(5)	51	182	22	93
NiW/Y36(15)	78	231	45	132
NiW/Y36(30)	96	200	71	89
Цеолит Y	290	82	163	44
ААС	38	134	6	63

Как видно из полученных результатов, концентрация ЛКЦ не коррелирует с содержанием цеолита в катализаторах. Это объясняется тем, что основной вклад в Льюисовскую кислотность в катализаторах помимо цеолита могут также вносить аморфный алюмосиликат и оксид алюминия, в которых концентрация ЛКЦ выше, чем в цеолите. В исследуемых катализаторах Бренстедовские кислотные центры относятся к цеолиту и аморфному алюмосиликату. Увеличение содержания цеолита в катализаторах приводит к росту концентрации БКЦ при всех температурах десорбции пиридина. Это объясняется тем, что концентрация БКЦ в исходном цеолите намного превышает концентрацию БКЦ в аморфном алюмосиликате и псевдобемите, поэтому при увеличении содержания цеолита происходит увеличение концентрации БКЦ и в катализаторах. Более высокая температура десорбции пиридина приводит к снижению концентрации БКЦ в 2,3, 1,7 и 1,4 раза для NiW/Y36(5), NiW/Y36(15) и NiW/Y36(30). Это можно объяснить тем, что с увеличением содержания цеолита в катализаторах растёт доля сильных БКЦ, относящихся к цеолиту Y, и уменьшается доля слабых БКЦ, относящихся к аморфному алюмосиликату. Доля сильных БКЦ составляет 43, 58 и 74% для NiW/Y36(5), NiW/Y36(15) и NiW/Y36(30) соответственно.

4.3 Исследование активного сульфидного компонента катализаторов гидрокрекинга

Активный сульфидный компонент катализаторов гидрокрекинга с различным содержанием цеолита был исследован методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

С помощью метода ПЭМВР исследовалась морфология активного компонента. На микрофотографиях частицы WS₂, ориентированные параллельно направлению электронного

пучка, представлены в виде темных полос. Было обнаружено, что частицы WS_2 расположены преимущественно на поверхности $\gamma-Al_2O_3$, а не на цеолите или аморфном алюмосиликате. По представительным микрофотографиям (Рисунок 4.3) для каждого из катализаторов были рассчитаны средняя длина частиц сульфида вольфрама и среднее количество слоев сульфида вольфрама в пакете на основе статистического анализа более чем 500 частиц WS_2 для каждого катализатора. Следует отметить, что в единичных случаях на микрофотографиях наблюдались крупные, имеющие размер около 10 нм частицы сульфида вольфрама, которые не учитывали при расчете средней длины и количества слоев WS_2 (Таблица 4.3). Также были построены распределения длины и количеств слоев в частицах активного компонента (Рисунок 4.4).

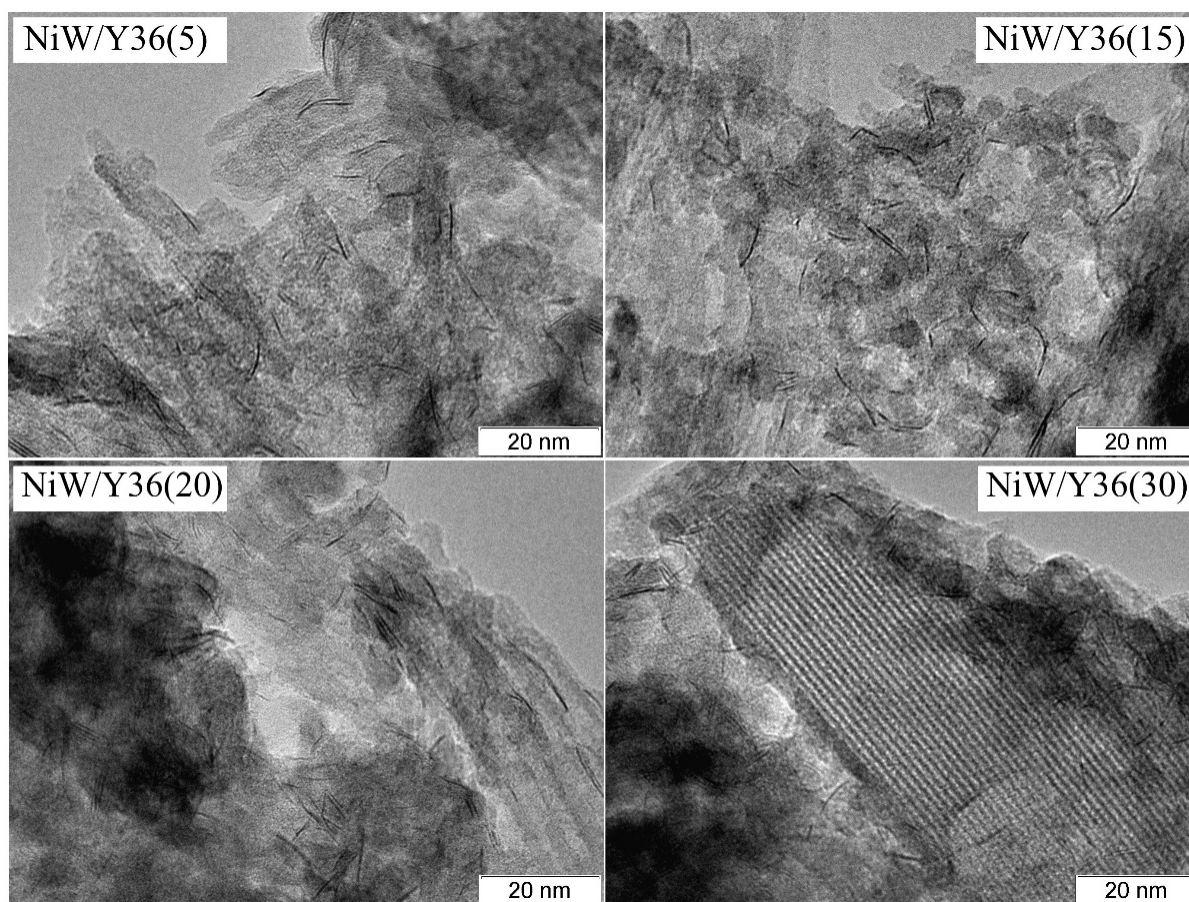


Рисунок 4.3 – Представительные снимки ПЭМ катализаторов гидрокрекинга серии с варьированием содержания цеолита

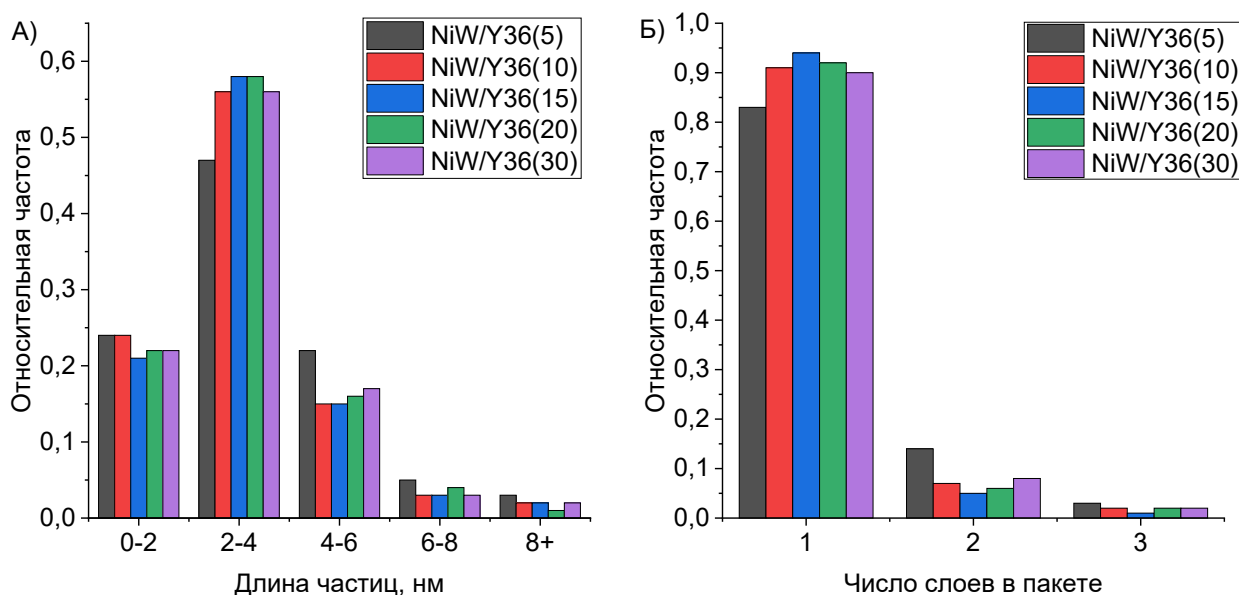


Рисунок 4.4 – (А) Распределение слоев по длине, (Б) распределение количества слоев в сульфидных частицах

Таблица 4.3 – Средние значения параметров морфологии частиц сульфидного компонента

Образец	Средняя длина частиц активного компонента, нм	Количество слоёв в пакете
NiW/Y36(5)	3,4	1,2
NiW/Y36(10)	3,1	1,1
NiW/Y36(15)	3,1	1,1
NiW/Y36(20)	3,1	1,1
NiW/Y36(30)	3,2	1,2

Исходя из полученных данных видно, что для всех катализаторов частицы активного сульфидного компонента представлены преимущественно однослойными частицами длиной 3,2 нм. Размер сульфидных слоев и количество слоев в частицах сульфидного компонента согласуются с данными, приведенными в литературе для NiW катализаторов гидропроцессов [49,167]. Таким образом, можно сделать вывод, что гидрирующе-дегидрирующая часть исследуемых катализаторов гидрокрекинга предоставлена активными сульфидными частицами схожей морфологии.

Для исследования состояния активного сульфидного компонента на поверхности катализатора применялся метод РФЭС. Стоит отметить, что образцы, исследованные методом РФЭС, были газофазно сульфидированы смесью H_2S/H_2 в отличие от образцов, исследованных методом ПЭМБР. Поэтому степень сульфидирования катализаторов в каталитических тестах

может несколько отличаться от образцов, исследованных методом РФЭС. Однако возможная разница в степени сульфидирования между катализатором, сульфидированным смесью $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ и ДМДС, скорее всего одинакова для всех катализаторов, использованных в данной работе, поскольку катализаторы были приготовлены одинаковым способом. Полученные спектры W4f и Ni2p для катализатора NiW/Y(5) приведены на рисунке 4.5. Для других катализаторов спектры имеют идентичную форму.

Спектры W4f демонстрируют два основных пика, которые можно отнести к вольфраму в сульфидной форме (частицы WS_2), характеризующемуся энергией связи (W^{4+}) = 31,5 эВ, и оксосульфиду вольфрама (W^{5+}) с энергией связи (ЭС) = $36,1 \pm 0,1$ эВ [174–176]. Результаты разложения спектров Ni2p для сульфидированных катализаторов приведены на рисунке 4.5 (справа). Согласно литературным данным [177,178], три компонента можно отнести к Ni в NiS (ЭС = $852,6 \pm 0,1$ эВ), Ni в фазе NiWS (ЭС = $853,8 \pm 0,1$ эВ) и Ni^{2+} (ЭС = $856,5 \pm 0,1$ эВ). Результаты интегрирования пиков РФЭС приведены в таблице 4.4.

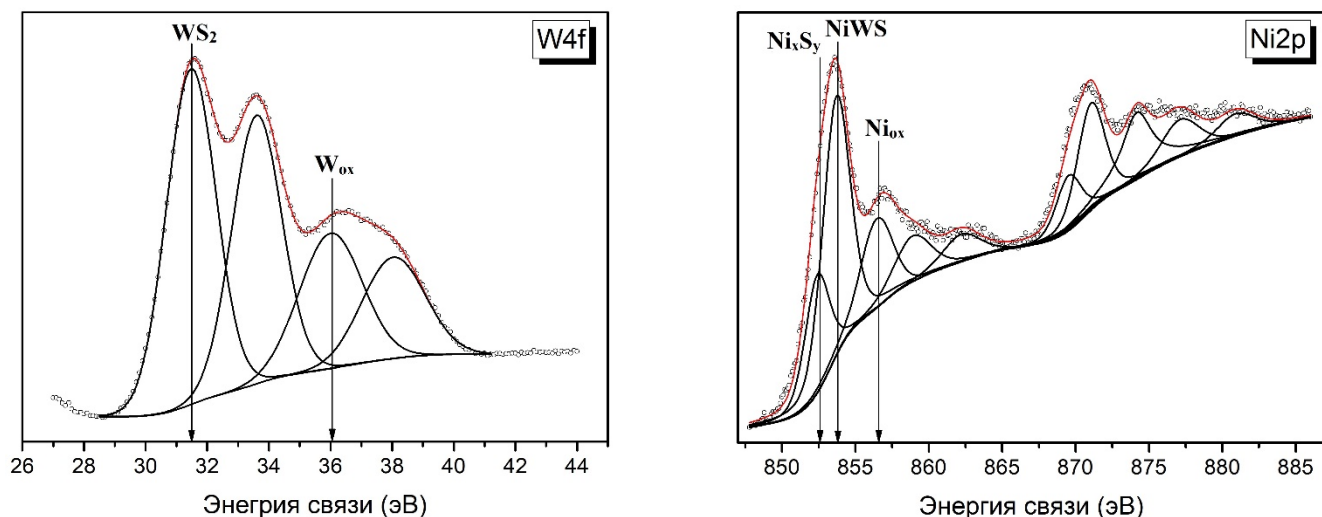


Рисунок 4.5 – Разложения РФЭС-спектров для сульфидированного катализатора NiW/Y36(5)

Таблица 4.4 – Результаты интегрирования пиков РФЭС

Катализатор	Ni _x S _y (852,6), %	NiWS (853,8), %	Ni _{ox} (856,5), %	WS ₂ (31,5), %	W _{ox} (36,1), %
NiW/Y36(5)	20	58	22	67	33
NiW/Y36(10)	19	59	21	68	32
NiW/Y36(15)	14	59	27	65	35
NiW/Y36(20)	18	62	20	72	28
NiW/Y36(30)	19	60	21	73	27

Как видно из полученных данных, содержание NiWS фазы для всех катализаторов примерно одинаковое и составляет $60 \pm 2\%$. Помимо NiWS фазы никель в исследуемых

катализаторах представлен в виде NiS (14-20%) и в виде Ni^{2+} в кислородном окружении (20-22%). Степень сульфидирования вольфрама в катализаторах колеблется от 65 до 73%.

Таким образом, было установлено, что активный сульфидный компонент, отвечающий за гидрирующе-дегидрирующую функцию, представлен однослойными частицами WS_2 с содержанием NiWS фазы на уровне $60 \pm 2\%$. Причем для всех катализаторов содержание и морфология активного компонента приблизительно одинаковы. Данные результаты позволяют предположить, что изменение содержания цеолита в катализаторах не приводит к изменениям активного компонента и, следовательно, исследуемые катализаторы имеют близкую гидрирующе-дегидрирующую функцию.

4.4 Каталитические свойства образцов

Катализаторы с различным содержанием цеолита были испытаны в гидрокрекинге остатка, полученного после первой стадии гидрокрекинга ВГО (сырье-2) с содержанием азота 65 ppm.

В процессе гидрокрекинга активность катализатора представляет собой способность катализатора превращать сырье в более легкие продукты при определенных рабочих условиях. В промышленности активность катализаторов гидрокрекинга измеряют в виде температуры, необходимой для достижения определенной конверсии при заданных давлении, удельных расходах жидкого и газообразного сырья. Более низкая температура свидетельствует о более высокой активности [4]. На рисунке 4.6а приведена зависимость конверсии от температуры процесса. Было установлено, что активность катализаторов увеличивается с увеличением содержания цеолита. Ввиду того, что при разработке методики испытаний катализаторов второй стадии гидрокрекинга (Раздел 3.1) опорной точкой сравнения каталитических свойств была степень превращения сырья на уровне 55%, данная конверсия в дальнейшем будет использована для сравнения свойств катализаторов гидрокрекинга. Исходя из данных, приведенных на рисунке 4.6, методами интерполяции и экстраполяции были рассчитаны температура достижения конверсии 55% и селективность по отношению к дизельной фракции (Таблица 4.5).

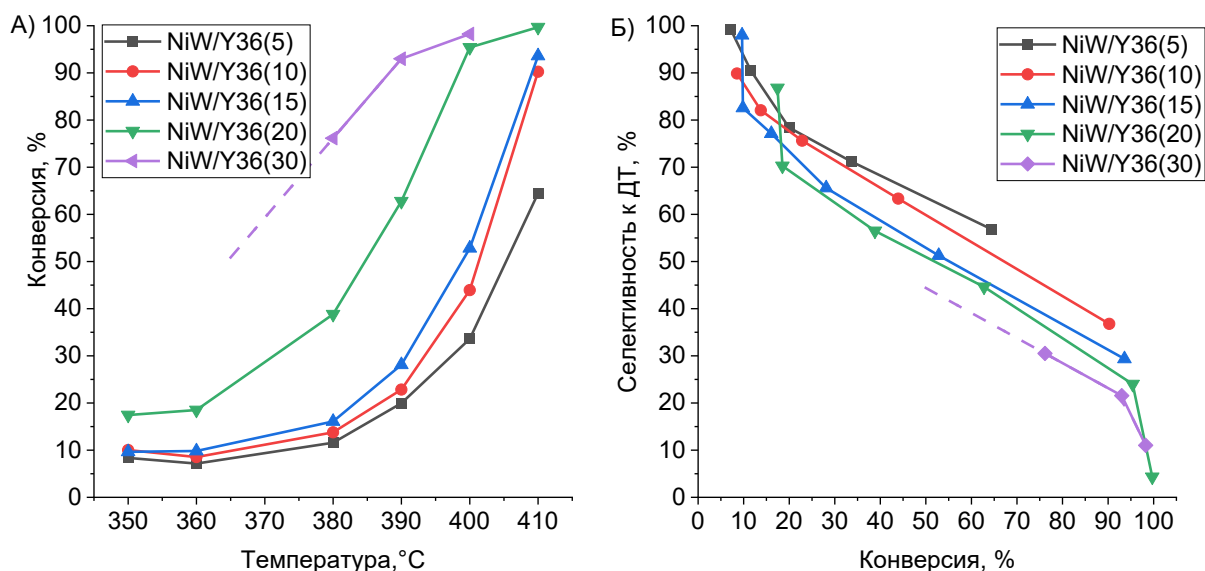


Рисунок 4.6 – Зависимость конверсии от температуры (А) и селективности по отношению к дизельной фракции (Б) для катализаторов с различным содержанием цеолита

Было установлено, что активность катализаторов увеличивается с увеличением содержания цеолита. Ввиду того, что при разработке методики испытаний катализаторов второй стадии гидрокрекинга (Раздел 3.1) опорной точкой сравнения каталитических свойств была степень превращения сырья на уровне 55%, данная конверсия в дальнейшем будет использована для сравнения свойств катализаторов гидрокрекинга. Исходя из данных, приведенных на рисунке 4.6, методами интерполяции и экстраполяции были рассчитаны температура достижения конверсии 55% и селективность по отношению к дизельной фракции (Таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Каталитические свойства катализаторов при конверсии 55%

Катализатор	Селективность к ДТ, %	Температура достижения конверсии 55 %, °C
NiW/Y36(5)	58	408
NiW/Y36(10)	51	403
NiW/Y36(15)	46	401
NiW/Y36(20)	46	387
NiW/Y36(30)	40	375

Результаты показывают значительные отличия в температуре достижения конверсии 55% для всех исследуемых катализаторов, которые значительно превышают экспериментальную погрешность. Полученные данные согласуются с литературными, где ранее было установлено, что увеличение содержания цеолита приводит к увеличению активности катализатора в гидрокрекинге ВГО [179–182], атмосферного остатка [183] и парафинов [184].

Катализаторы гидрокрекинга являются бифункциональными, поэтому их активность зависит как от кислотного компонента, так и от гидрирующего. По данным ПЭМВР и РФЭС исследуемые катализаторы содержат практически одинаковый активный сульфидный компонент. Также было показано, что частицы активного компонента преимущественно локализованы на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Поэтому можно предположить, что гидрирующие-дегидрирующие функции катализаторов близки [48,185]. Следовательно, различия каталитических свойств исследованных катализаторов обусловлены различиями в кислотной функции катализаторов. Эффективность катализаторов гидрокрекинга сильно зависит от кислотности и доступности кислотных центров. Согласно механизму гидрокрекинга именно БКЦ играют ключевую роль в кислотно-катализируемых реакциях процесса гидрокрекинга. По данным ИКС адсорбированного пиридина (Таблица 3.4) с увеличением содержания цеолита в катализаторах увеличивалась концентрация БКЦ, что напрямую коррелирует с увеличением активности катализаторов в гидрокрекинге.

В процессе гидрокрекинга селективность катализатора представляет собой количество (масс. % или об. %) исходного сырья, превращенного в желаемый продукт или продукты. Селективность продуктов, полученных с использованием разных катализаторов, часто сравнивают при той же конверсии [4]. Поэтому для сравнения селективности катализаторов целесообразно использовать зависимость селективности от конверсии. На рисунке 4.6б представлена зависимость селективности по отношению к дизельной фракции от конверсии для исследуемых катализаторов. Было обнаружено, что с увеличением активности катализаторов падает их селективность по отношению к дизельным фракциям.

Как было установлено ранее, с увеличением содержания цеолита увеличивается концентрация кислотных центров, но гидрирующая функция катализатора остается практически неизменной. Согласно концепции идеального гидрокрекинга [24], если гидрирующая и крекинговая функции катализатора сбалансированы, то каждая молекула подвергается крекингу один раз. Таким образом, увеличение содержания цеолита в исследуемых катализаторах приводит к отклонению от идеального крекинга и увеличению вторичного крекинга, что приводит к образованию газа и нефти. Данный эффект хорошо продемонстрирован на рисунке 4.7, где приведены выходы различных продуктов гидрокрекинга при конверсии 55% в зависимости от концентрации цеолита в носителе. Как видно из полученных данных, увеличение активности катализаторов наблюдается преимущественно за счет увеличения выходов более легких фракций (газовая и бензиновая), выход дизельных фракций при этом уменьшается. Кроме того, катализаторы готовили таким образом, что увеличение содержания цеолита происходило за счет уменьшения содержания аморфного алюмосиликата. Так, увеличение содержания цеолита привело к уменьшению доли слабых БКЦ, что было показано ИК-Фурье-спектроскопией

адсорбированного пиридина. Более сильные кислотные центры с большей вероятностью приведут к чрезмерному крекингу и низкой селективности по отношению к дизельному топливу. Кислотные центры аморфного алюмосиликата более доступны для объемных молекул сырья, чем кислотные центры в микропорах цеолита, что также может влиять на селективность по отношению к дизельной фракции [163].

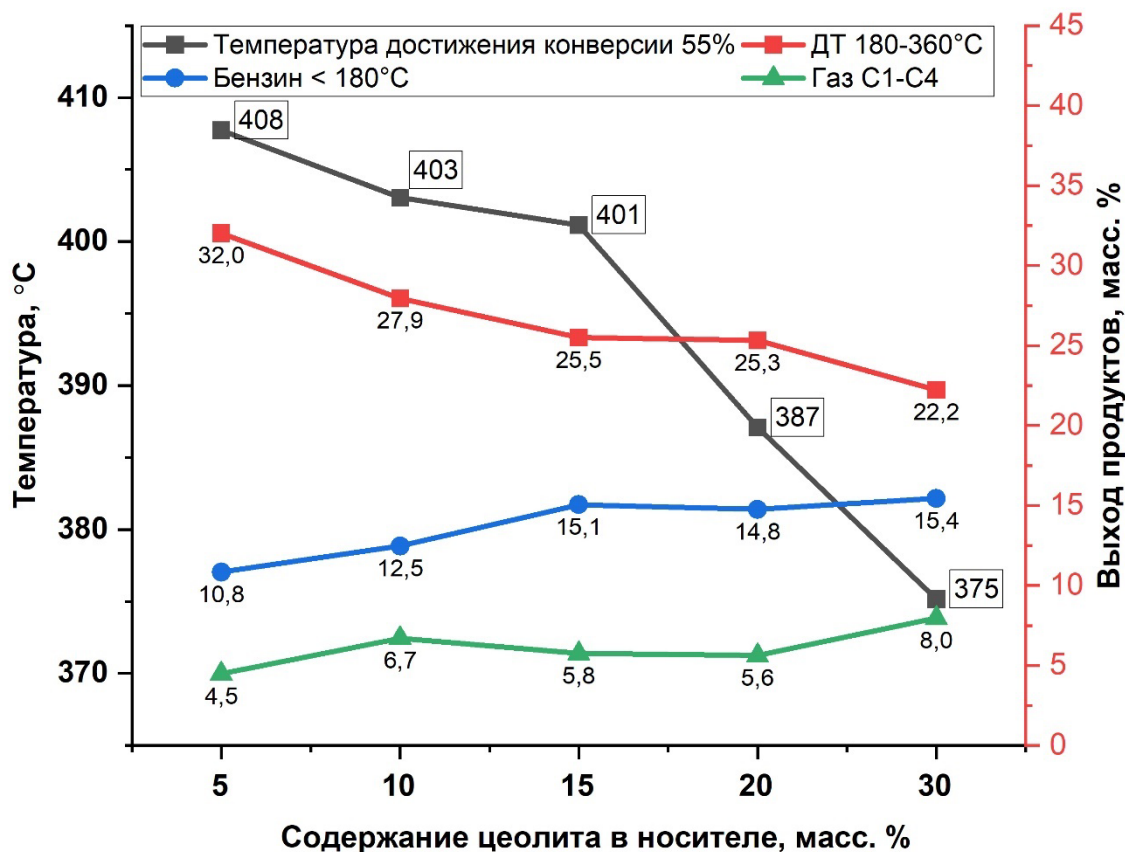


Рисунок 4.7 – Зависимость выхода различных фракций от содержания цеолита Y в носителе при конверсии 55%

На второй стадии гидрокрекинга температура процесса, как правило, ниже, чем для первой стадии и должна находиться на уровне не выше 390°C. Поэтому катализаторы с содержанием цеолита в носителе менее 20% не подходят в качестве промышленных катализаторов гидрокрекинга для данного сырья. Среди NiW/Y36(20) и NiW/Y36(30) наиболее оптимальным является катализатор NiW/Y36(20), так как обладает наибольшей селективностью по отношению к дизельной фракции, что является необходимым условием на второй стадии гидрокрекинга.

Содержание азотсодержащих органических молекул (в перерасчете на азот) в остатке, полученном после первой стадии гидрокрекинга ВГО (сырье-2 составляло 65 ppm. Как известно из литературных источников [85], цеолиты, входящие в состав катализаторов гидрокрекинга, очень чувствительны к отравлению азотсодержащими молекулами, которые прочно адсорбируются на их кислотных центрах. Поэтому выбранный как наиболее оптимальный

катализатор NiW/Y36(20) был протестирован на сырье (сырье-3), содержащем меньшее количество азота (11 ppm). На рисунке 4.8 приведена зависимость конверсии и селективности по отношению к дизельной фракции от температуры гидрокрекинга для катализатора NiW/Y36(20).

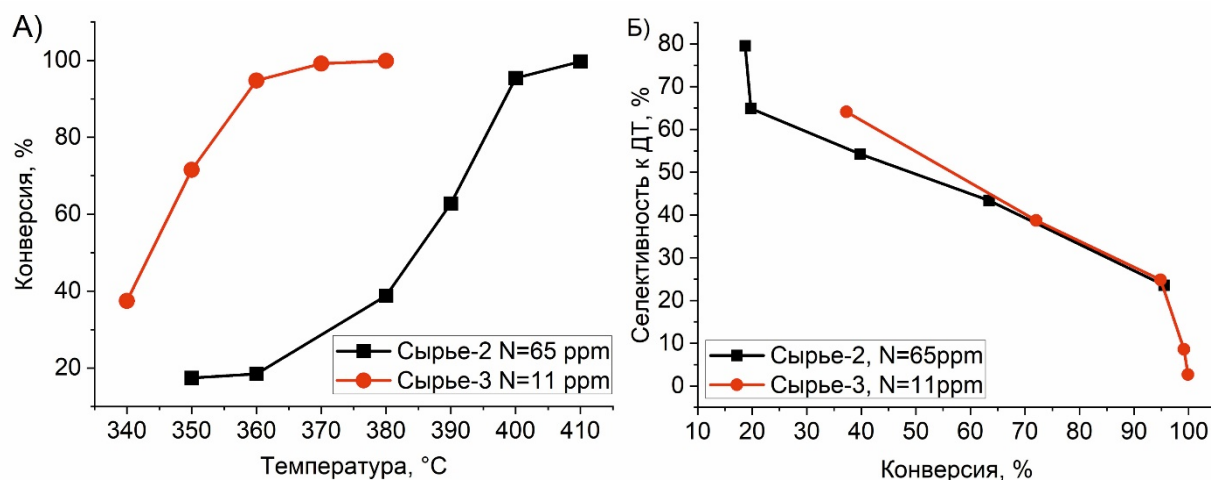


Рисунок 4.8 – Зависимость конверсии от температуры для NiW/Y36(20) в гидрокрекинге сырья с различным содержанием азота

Как видно из полученных результатов, уменьшение азота в сырье с 65 до 11 ppm позволяет уменьшить температуру достижения той же конверсии на 40°C. Однако снижение содержания азота с 65 ppm до 11 ppm в сырье незначительно влияет на селективность катализатора NiW/Y36(20) по отношению к дизельному топливу. Таким образом, было установлено, что содержание азота в сырье выше 11 ppm приводит к отравлению кислотного компонента катализатора и значительному снижению его активности. Расчетная температура конверсии 55% для катализатора NiW/Y36(5) на сырье-2 составляет 407°C, что близко к конечной температуре для установок гидрокрекинга. Если принять, что разница температур достижения 55%-ой конверсии в гидрокрекинге сырья-2 и сырья-3 для катализатора NiW/Y36(5) такая же, как и для NiW/Y36(20), т.е. 40°C, то температура 55% конверсии составит всего $407 - 40 = 367^\circ\text{C}$. Такая температура близка к стартовой для второй стадии гидрокрекинга. Поскольку уменьшение содержания азота в сырье мало повлияло на селективность катализатора NiW/Y36(20) по отношению к дизельному топливу, следовательно, маловероятно, что оно повлияет на селективность катализатора NiW/Y36(5) по отношению к дизельному топливу. Поэтому селективность катализатора NiW/Y36(5) по отношению к дизельному топливу в гидрокрекинге сырья-3, скорее всего, будет значительно выше, чем у NiW/Y36(20). Отсюда можно предположить, что для второй стадии гидрокрекинга при высоком содержании азота в сырье следует использовать катализаторы с высоким содержанием цеолита и, наоборот, при низком содержании азота в сырье следует использовать катализаторы с низким содержанием цеолита.

Заключение к главе 4

Данная часть исследовательской работы была посвящена изучению влияния содержания цеолита Y на активность и селективность по отношению к дизельной фракции катализаторов второй стадии гидрокрекинга [186]. Для этого были приготовлены нанесенные NiW катализаторы с различным содержанием цеолита Y в носителе. По данным ИКС адсорбированного пиридина увеличение содержания цеолита Y приводит к увеличению общей концентрации и доли Бренстедовских кислотных центров. По данным ПЭМВР и РФЭС исследуемые катализаторы имеют схожую морфологию активного сульфидного компонента, а также содержание фазы NiWS и степень сульфидирования вольфрама. Тестирование катализаторов в гидрокрекинге остатка, полученного после гидрокрекинга ВГО в режиме первой стадии, показало, что повышение содержания цеолита в катализаторах приводит к увеличению активности и снижению селективности по отношению к дизельной фракции. Повышение активности катализаторов с увеличением содержания цеолита связано с увеличением концентрации БКЦ. Изменение селективности по дизельному топливу можно объяснить смещением баланса между кислотной и гидрирующей функциями катализатора и изменением доли сильных БКЦ. Оптимальным катализатором для гидрокрекинга сырья, содержащего 65 ppm азота, является NiW/Y36(20). Уменьшение содержания азота в сырье с 65 ppm до 11 ppm приводит к снижению температуры достижения одной и той же конверсии примерно на 40°C на катализаторе NiW/Y36(20). Однако при этом практически не изменяется селективность катализатора по отношению к дизельной фракции. Ввиду того, что реальное промышленное сырье второй стадии гидрокрекинга, как правило, содержит минимальное количество азота, для последующих экспериментов было выбрано сырье-1 (содержание азота менее 1 ppm). С учетом полученного результата, был сделан вывод, что для последующих экспериментов с использованием цеолитов с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ содержание цеолита в носителе будет составлять не более 5 масс. %.

Глава 5. Исследование влияния соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ цеолита Y на активность и селективность катализаторов второй стадии гидрокрекинга

Дальнейшее изучение цеолитных катализаторов второй стадии гидрокрекинга включало в себя исследование влияния соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ультрастабильных цеолитов структурного типа Y на активность и селективность синтезируемых катализаторов. В качестве объектов исследования использовались цеолиты с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Первая серия цеолитов является коммерчески доступной и предоставлена фирмой Zeolyst. Вторая серия цеолитов также предоставлена фирмой Zeolyst, однако образцы представлены как экспериментальные.

5.1 Физико-химические характеристики цеолитов Y

Текстурные свойства цеолитов Y исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота. По классификации IUPAC [187] изотермы адсорбции-десорбции для всех исследованных цеолитов (Рисунок 5.1) можно отнести к типу IVa, где капиллярная конденсация сопровождается гистерезисом. При этом петлю гистерезиса можно отнести к типу H4. Известно, что гистерезис при адсорбции-десорбции азота начинается для пор диаметром более ~ 4 нм. На основании этих данных можно предположить, что исследованные цеолиты представляют собой микромезопористые материалы со вторичной мезопористостью, характеризующейся широким распределением пор по размерам [169].

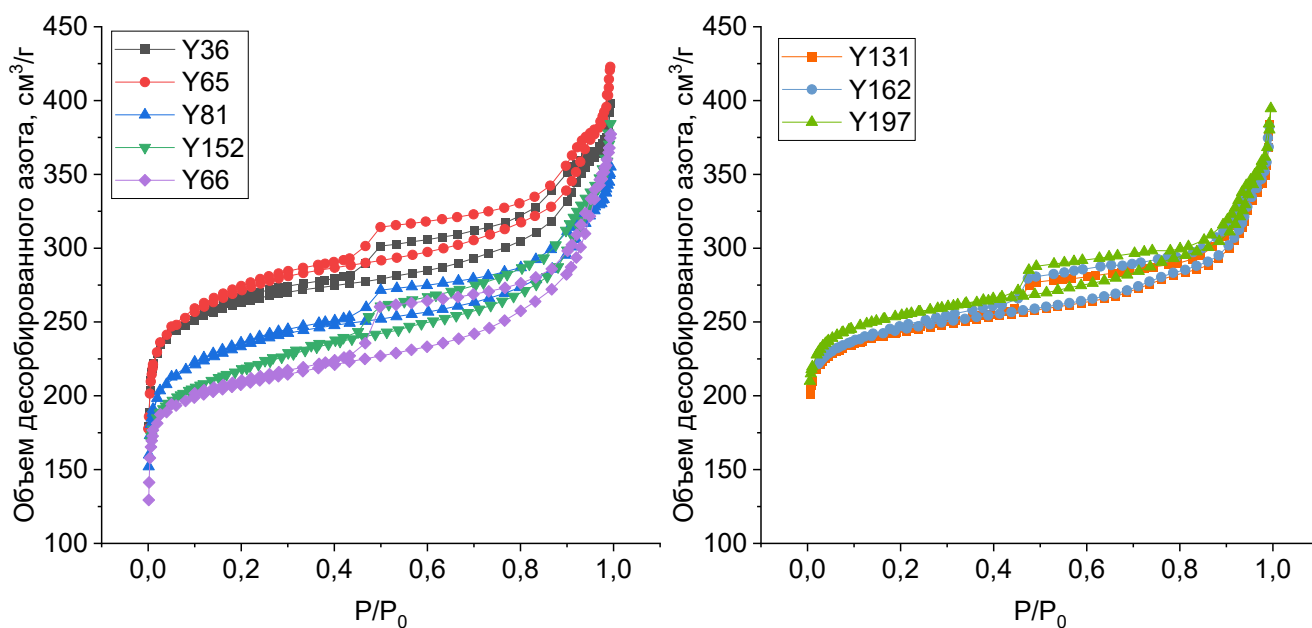


Рисунок 5.1 – Изотермы адсорбции-десорбции исследуемых цеолитов Y первой (слева) и второй серии (справа)

Результаты исследования цеолитов методами низкотемпературной адсорбции азота и рентгенофазового анализа (РФА) приведены в таблице 5.1. Для коммерческой серии цеолитов характерно заметное уменьшение кристалличности, оцененной относительно Y131 как самого высококристаллического образца, и параметра элементарной ячейки с ростом соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, за исключением цеолита Y66, для которого отмечается самая низкая кристалличность. Для данной серии цеолитов также отмечается уменьшение общего объема пор (с 0,63 до 0,53 $\text{см}^3/\text{г}$), объема микропор (с 0,27 до 0,22 $\text{см}^3/\text{г}$) и удельной поверхности (с 1026 до 801 $\text{м}^2/\text{г}$) с ростом соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Наиболее вероятно, что такое изменение текстурных характеристик связано с извлечением алюминия из каркаса цеолита в процессе деалюминирования [188,189], что в дальнейшем будет проверено методом ЯМР ^{27}Al .

Физико-химические свойства экспериментальной серии цеолитов Y приведены в таблице 5.1. Удельная поверхность цеолитов находится в диапазоне 947-990 $\text{м}^2/\text{г}$, что характерно для деалюминированных цеолитов. Деалюминирование цеолита Y приводит к частичному разрушению каркаса, поэтому стоило ожидать, что увеличение соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ приведет к уменьшению объема микропор и относительной кристалличности. Однако для исследуемых цеолитов объем микропор находится в пределах $0,32 \div 0,34 \text{ см}^3/\text{г}$, а элементарная ячейка – $24,26 \div 24,28 \text{ Å}$. Более того, кристалличность экспериментальной серии цеолитов выше, чем у любого цеолита из коммерческой серии. Вероятно, наблюдаемые различия в текстурных свойствах и результатах рентгеновской дифракции между коммерческой и экспериментальной сериями цеолитов обусловлены различными условиями синтеза.

Таблица 5.1 – Физико-химические свойства цеолитов

Цеолит	Относительная кристалличность, %	a_0 , Å	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$V_{\text{общ}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$
Коммерческая серия							
Y36	82	24,31	36	0,61	0,22	0,27	1008
Y65	74	24,26	65	0,63	0,25	0,26	1026
Y81	69	24,24	81	0,59	0,21	0,23	884
Y152	63	24,25	152	0,59	0,31	0,24	823
Y66	66	24,23	65	0,53	0,25	0,22	801
Экспериментальная серия							
Y131	100	24,28	131	0,59	0,27	0,32	947
Y162	98	24,27	162	0,59	0,25	0,33	960
Y197	88	24,26	197	0,61	0,26	0,34	990

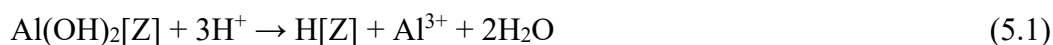
Для определения решеточных и вне решеточных форм алюминия и кремния все образцы цеолитов исследовались методом ЯМР ^{27}Al и ЯМР ^{29}Si . Спектры ЯМР ^{27}Al и ^{29}Si приведены в приложении А и Б соответственно. Относительное содержание всех вне решеточных форм алюминия и кремния приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Относительное содержание вне решеточных форм Si и Al в цеолитах

Цеолит	^{27}Al MAS ЯМР		^{29}Si MAS ЯМР	
	ВНАl, %		ВНСi, %	
	ат. %	ммоль/г	ат. %	ммоль/г
Коммерческая серия				
Y36	45	40	7	111
Y65	36	18	8	136
Y81	43	17	7	121
Y152	38	8	11	181
Y66	80	40	11	170
Экспериментальная серия				
Y131	35	9	2	35
Y162	35	7	3	41
Y197	47	8	5	78

Исследуемые образцы коммерческой серии цеолитов содержат 36÷45% вне решеточного алюминия за исключением образца Y66, для которого содержание ВНАl составляет более 80%. Такое высокое содержание вне решеточного алюминия обуславливает низкую удельную поверхность и объем микропор для Y66 и говорит о значительном разрушении каркаса цеолита. Содержание вне решеточного кремния для коммерческих цеолитов варьируется в пределах 7÷11%, что характерно для деалюминированных цеолитов Y [190,191]. Для экспериментальной серии цеолитов содержание ВНСi несколько ниже, чем для коммерческих образцов, и составляет 2÷5%. Известно, что внекаркасные формы алюминия образуются после различных постсинтетических модификаций цеолита, таких как ионный обмен с последующим прокаливанием, паровая обработка, обработка минеральными и органическими кислотами [192,193]. При этом для получения ультрастабильных цеолитов Y, к которым относятся исследуемые образцы, используется серия последовательных паровых и кислотных обработок низкомолекулярного цеолита Y. При паровой обработке происходит удаление атомов Al из решетки цеолита и его последующее осаждение в микропорах/мезопорах цеолита в виде оксида

алюминия, гидроксида алюминия и аморфного алюмосиликата, т.е. происходит также некоторое удаление атомов Si из каркаса цеолита. При последующей кислотной обработке преимущественно происходит удаление внеклеточных форм алюминия с поверхности цеолита согласно уравнениям (5.1) и (5.2) [194]:



где [Z] – поверхность цеолита.

Однако при кислотной обработке происходит образование внеклеточных форм кремния, которые не удаляются с поверхности цеолита Y. Такие внеклеточные формы кремния могут затем блокировать микропоры кристаллов цеолита. Среди исследуемых цеолитов образцы коммерческой серии имеют больше внеклеточного кремния, чем образцы экспериментальных цеолитов. Кроме того, относительная кристалличность и объем микропор экспериментальных цеолитов приблизительно в 1,5 раза выше, чем у коммерческих. Совокупность этих данных позволяет предположить, что экспериментальные образцы цеолитов были подвержены меньшему количеству обработок и/или в качестве исходного цеолита использовался более высокомолекулярный цеолит Y.

Кислотные свойства образцов цеолитов исследовали методами ТПД аммиака и ИК-Фурье-спектроскопии адсорбированного пиридина. Профили ТПД-NH₃ дают информацию о распределении кислотных центров по силе, а ИК-Фурье-спектроскопия адсорбированного пиридина дает информацию о типе кислотных центров (БКЦ и ЛКЦ). На рисунке 5.2 приведены кривые десорбции аммиака для всех исследуемых цеолитов. В таблице 5.3 приведены концентрации кислотных центров и температуры максимумов полученных кривых.

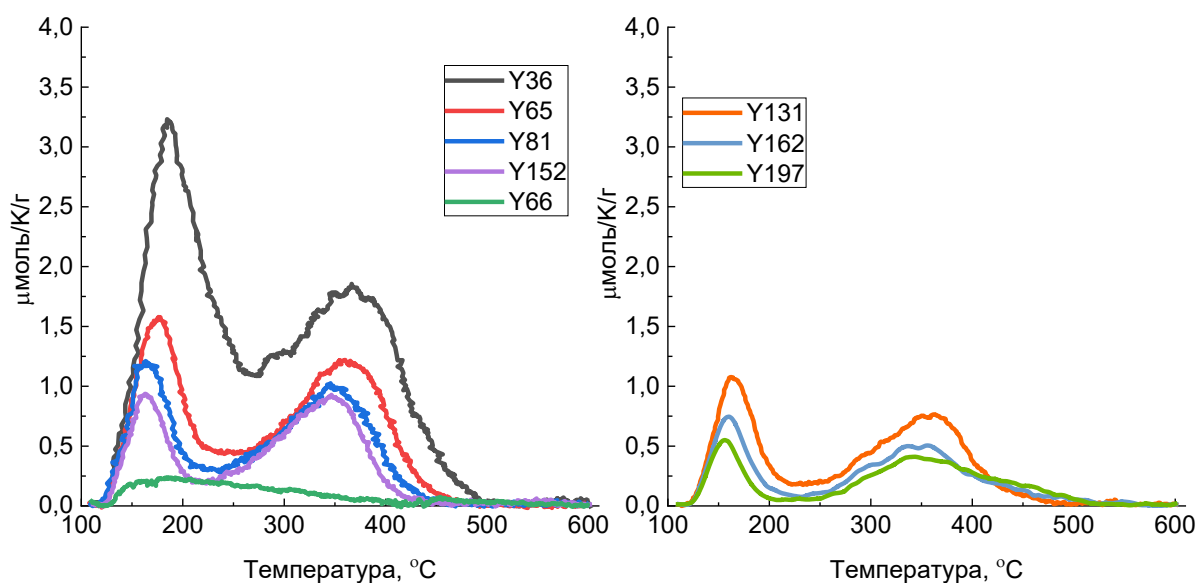


Рисунок 5.2 – Кривые ТПД-NH₃ исследуемых цеолитов первой (слева) и второй серии (справа)

Таблица 5.3 – Кислотные свойства исследуемых цеолитов по ТПД-NH₃

Цеолит	T _{макс} , °C		Концентрация кислотных центров, мкмоль/г		
	I	II	I	II	Общее
Коммерческая серия					
Y36	179	374	181	319	500
Y65	169	369	87	168	255
Y81	164	362	49	131	180
Y152	161	350	41	104	145
Y66	159	-	41	23	64
Экспериментальная серия					
Y131	162	362	54	95	148
Y162	156	340	33	70	103
Y197	153	345	22	65	87

- невозможно выделить отдельный пик

Из полученных результатов видно, что все исследуемые цеолиты за исключением Y66 имеют на кривой десорбции аммиака два пика: низкотемпературный пик (I) в области 120-350°C относится преимущественно к десорбции аммиака со слабых кислотных центров, которыми в цеолитах могут выступать координационно-ненасыщенные ионы алюминия, и высокотемпературный пик (II) в области 350-550°C, относящийся к десорбции аммиака с сильных кислотных центров, которыми могут выступать ионы водорода мостиковых гидроксильных групп [195]. Для образца Y66 почти не наблюдается высокотемпературного пика, что указывает на низкую концентрацию сильных кислотных центров. С учетом того, что большая доля всего алюминия в цеолите Y66 является внеклеточной, т.е. находится в виде оксидов, гидроксидов алюминия и аморфного алюмосиликата, низкое содержание сильных кислотных центров, к которым относятся Si-O(H)-Al группы, является закономерным. Для каждой отдельной серии цеолитов отмечается снижение температуры максимума первого пика с увеличением отношения SiO₂/Al₂O₃. Такая тенденция может быть связана с присутствием в образцах внекаркасных частиц алюминия и реадсорбцией молекул аммиака с соседних более сильных кислотных центров. При этом, чем выше концентрация кислотных центров, тем более явно может проявляться реадсорбция NH₃ [196,197].

ИК-спектроскопия адсорбированного пиридина позволяет определить концентрацию БКЦ и ЛКЦ в цеолитах. Спектры пиридина, адсорбированного на цеолитах (Рисунок 5.3), имеют три полосы поглощения: полоса поглощения при 1450 см⁻¹ соответствует ЛКЦ, полоса

поглощения при 1490 см^{-1} , соответствует как ЛКЦ, так и БКЦ, полоса поглощения при 1545 см^{-1} соответствует БКЦ. В таблице 5.4 представлены данные по концентрации кислотных центров, полученных после интегрирования ИК характеристических полос центров Бренстеда (1545 см^{-1}) и центров Льюиса (1450 см^{-1}), после десорбции пиридина при различной температуре [160].

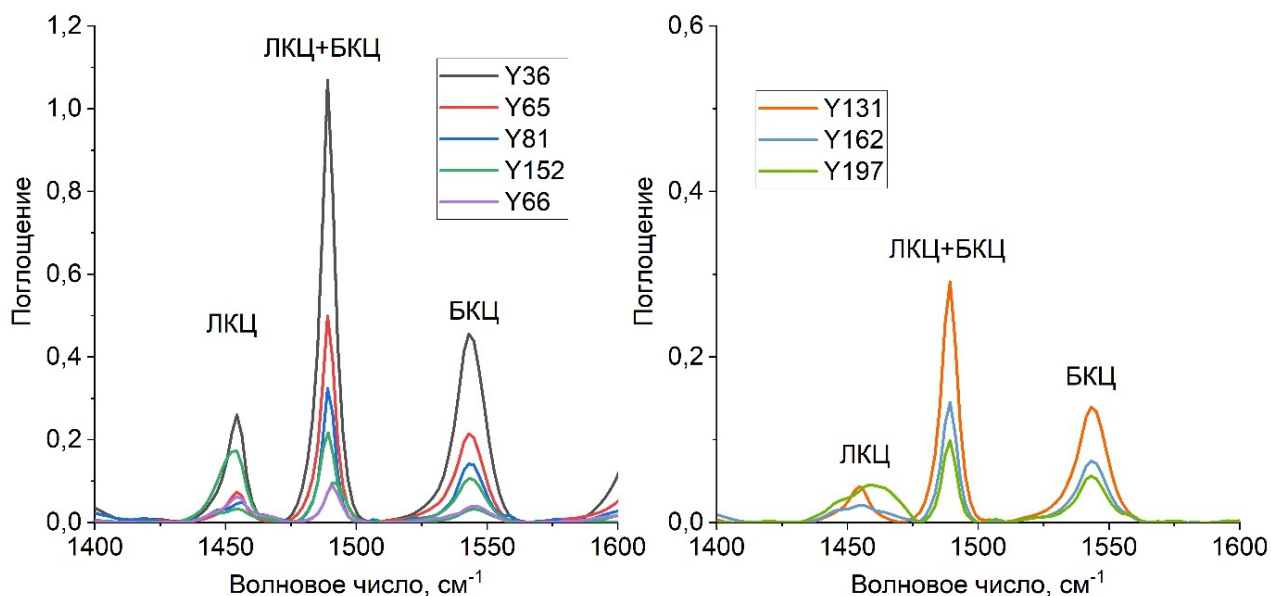


Рисунок 5.3 – ИК спектры хемосорбированного пиридина цеолитов первой (слева) и второй серии (справа) при температуре десорбции пиридина 150°C

Таблица 5.4 – Концентрации БКЦ и ЛКЦ исследуемых образцов цеолитов по данным ИКС адсорбированного пиридина

Цеолит	Концентрация кислотных центров при температуре десорбции пиридина 150°C , мкмоль/г		Концентрация кислотных центров при температуре десорбции пиридина 350°C , мкмоль/г	
	БКЦ ₁₅₀	ЛКЦ ₁₅₀	БКЦ ₃₅₀	ЛКЦ ₃₅₀
Коммерческая серия				
Y36	290	82	163	44
Y65	153	27	98	19
Y81	121	37	75	5
Y152	62	16	37	5
Y66	29	30	13	12
Экспериментальная серия				
Y131	83	16	47	9
Y162	45	13	27	2
Y197	35	32	23	2

Для коммерческих цеолитов, в общем случае, наблюдается уменьшение ЛКЦ с увеличением соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Исключением является образец Y66, для которого концентрация ЛКЦ составляет 30 мкмоль/г. Среди экспериментальных цеолитов выделяется образец Y197 для которого концентрация ЛКЦ в 2 раза выше, чем для других экспериментальных цеолитов. Известно, что ЛКЦ в цеолитах относят к внекаркасным формам алюминия, которые могут быть получены после различных постсинтетических модификаций цеолита, в т.ч. ионным обменом, паровой обработкой, прокаливанием [192]. Логично, что содержание ЛКЦ будет зависеть от количества алюминия, находящегося в виде оксидов и гидроксидов алюминия. В таблице 5.2 на основании данных ЯМР была рассчитана концентрация внеклеточного алюминия, приходящаяся на один грамм цеолита. С учетом того, что молекула пиридина ввиду своего размера имеет доступ не ко всем кислотным центрам в цеолите и не каждый внеклеточный атом алюминия является Льюисовским кислотным центром, полученные данные по содержанию ЛКЦ хорошо коррелируют с содержанием внеклеточного алюминия.

К БКЦ в цеолитах относятся мостиковые ОН-группы между атомами Si и Al [55]. Для цеолитов как коммерческих, так и экспериментальных характерно снижение концентрации БКЦ с увеличением соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ при всех температурах десорбции пиридина. Уменьшение концентрации БКЦ является следствием увеличения степени деалюминирования. Эти результаты согласуются с уменьшением общего количества кислотных центров, определенных методом ТПД- NH_3 .

5.2 Физико-химические характеристики катализаторов

На основе исследуемых цеолитов Y были синтезированы две серии катализаторов гидрокрекинга с содержанием цеолита в носителе 5,0 и 2,5 масс. % (Таблица 2.1). Кроме того, был синтезирован и исследован катализатор, не содержащий цеолит, а только аморфный алюмосиликат и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Массовое содержание Ni и W в катализаторах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), текстурные свойства – методом низкотемпературной адсорбции азота. Физико-химические характеристики катализаторов приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.5 – Физико-химические свойства катализаторов

Катализатор	Содержание, масс. %		Текстурные характеристики		
	Ni	W	S _{ВЕТ} , м ² /г	V _{общее} , см ³ /г	V _{микро} , см ³ /г
Серия с содержанием цеолита 5 масс. %					
NiW/Y36(5)	3,5	15,1	291	0,52	0,021
NiW/Y65(5)	3,5	15,6	295	0,57	0,020
NiW/Y81(5)	3,3	16,0	290	0,62	0,018
NiW/Y152(5)	3,6	15,8	292	0,54	0,020
NiW/Y66(5)	3,3	15,0	287	0,52	0,021
NiW/AAC	3,6	16,0	270	0,52	0,001
Серия с содержанием цеолита 2.5 масс. %					
NiW/Y81(2,5)	3,8	19,0	216	0,53	0,013
NiW/Y152(2,5)	3,7	18,2	194	0,55	0,013
NiW/Y131(2,5)	3,6	19,1	205	0,55	0,011
NiW/Y162(2,5)	3,8	19,5	199	0,53	0,015
NiW/Y197(2,5)	3,8	19,1	194	0,53	0,013

Для первой серии цеолитных катализаторов удельная площадь поверхности и объем пор полученных катализаторов находятся в пределах 287-295 м²/г и 0,52-0,62 см³/г соответственно и не коррелируют с удельной поверхностью и объемом пор цеолитов, используемых для приготовления катализаторов (Таблица 5.1). Это можно объяснить низким содержанием цеолита в носителе (5 масс. %). Поэтому разница удельной поверхности цеолитов не вносит существенного вклада в разницу удельной поверхности полученных катализаторов. Все цеолитные катализаторы первой серии имеют достаточный объем микропор, чтобы предположить, что закупорки пор цеолитов оксидами алюминия, аморфным алюмосиликатом и оксидами металлов не происходит. Удельная поверхность NiW/AAC (270 м²/г) ниже, чем у катализаторов на основе цеолитов. Площадь поверхности цеолитов, используемых для приготовления, в 1,5-2,5 раза выше площади поверхности AAC, что и приводит к меньшей удельной поверхности NiW/AAC по сравнению с катализаторами на основе цеолитов.

Для второй серии цеолитных катализаторов (с содержанием 2,5 масс. % цеолита) удельная поверхность и общий объем пор катализаторов близки для всех катализаторов: 194-226 м²/г и 0,53-0,55 см³/г соответственно. Содержание цеолита в носителях составляет всего 2,5 масс. %,

поэтому наблюдаемые текстурные свойства катализаторов зависят в основном от ААС и оксида алюминия, а не от цеолита.

Состояние активного сульфидного компонента в катализаторах после каталитических испытаний изучали методами ПЭМ ВР и РФЭС.

Частицы WS_2 на изображениях ПЭМ представлены в виде черных полос. На микрофотографиях заметно неравномерное распределение частиц WS_2 по поверхности катализатора. Частицы WS_2 в основном расположены на поверхности Al_2O_3 , а не на поверхности аморфного алюмосиликата или цеолита (Рисунок 5.4). Это хорошо согласуется с литературными данными [198,199], где также было показано, что частицы сульфида вольфрама преимущественно располагаются на оксиде алюминия. Кроме того, для серии с варьированием содержания цеолита в катализаторах гидрокрекинга были получены аналогичные результаты. По представительным микрофотографиям для каждого из катализаторов были рассчитаны средняя длина частиц WS_2 и среднее количество слоев WS_2 . Полученные данные приведены в таблице 5.6 и на рисунках 5.5 и 5.6.

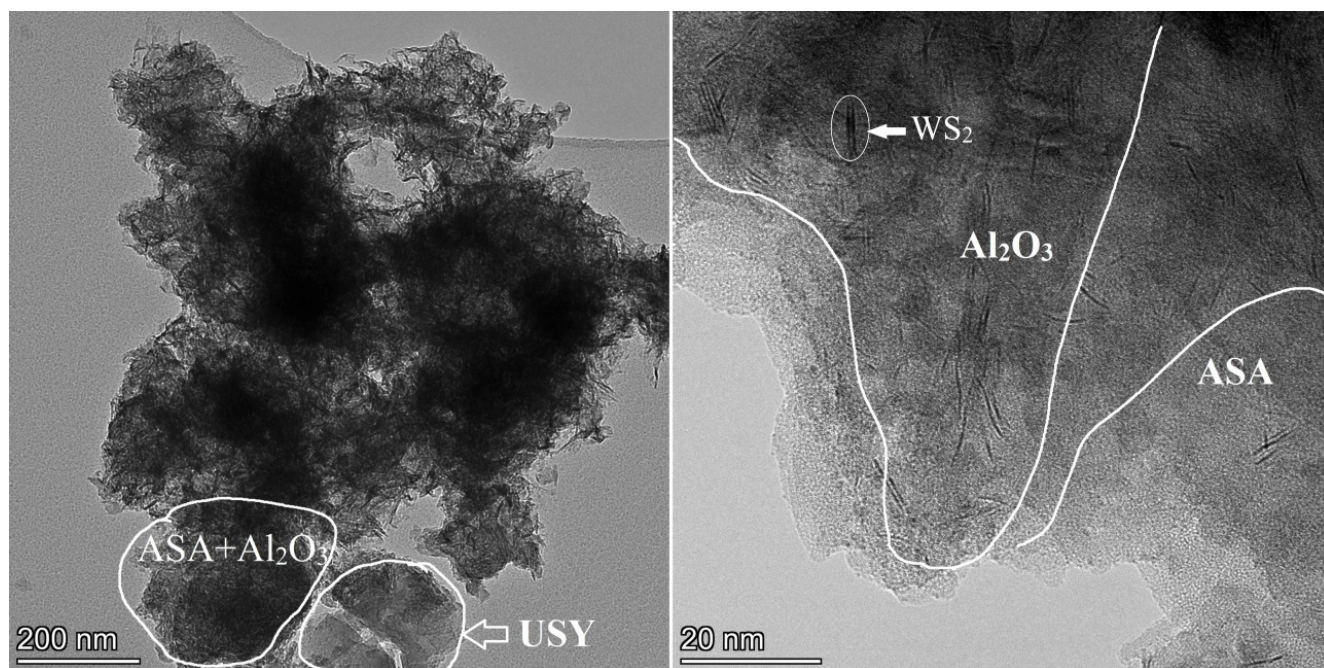


Рисунок 5.4 – Представительные снимки ПЭМ катализаторов гидрокрекинга серии с варьированием соотношения SiO_2/Al_2O_3

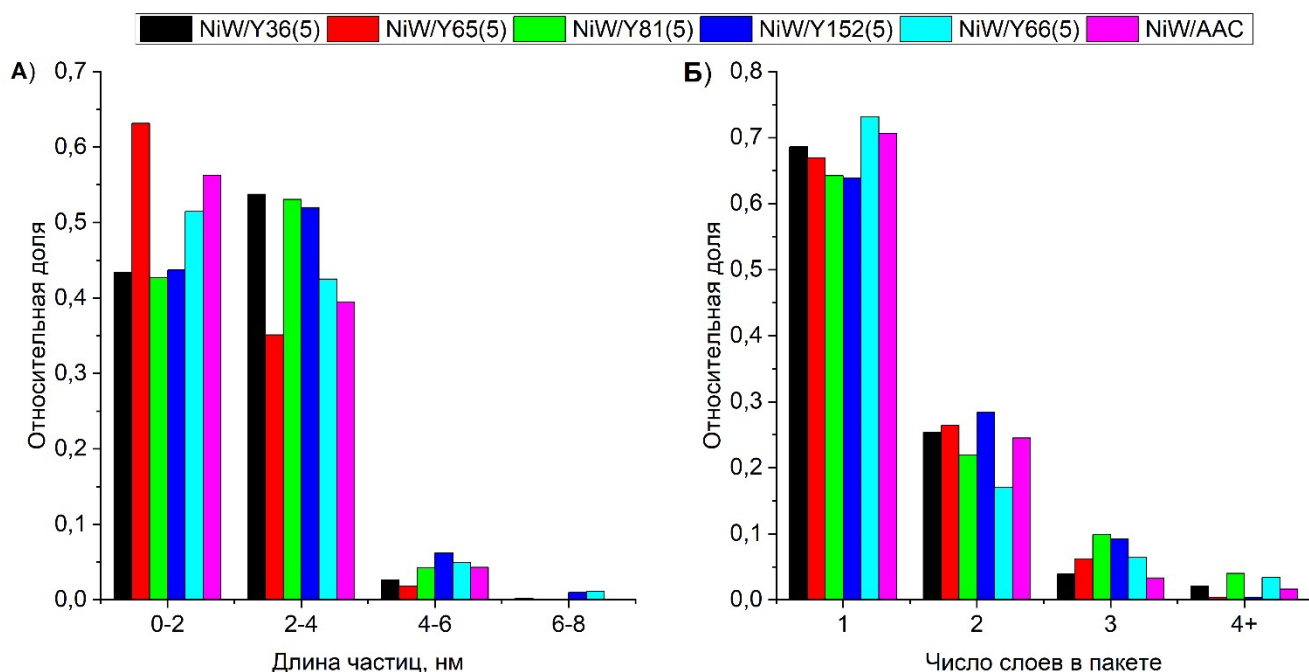


Рисунок 5.5 – А) Распределение слоев по длине, (Б) распределение количества слоев в сульфидных частицах катализаторов с различным соотношением SiO₂/Al₂O₃ в цеолите с содержанием 5 масс. %

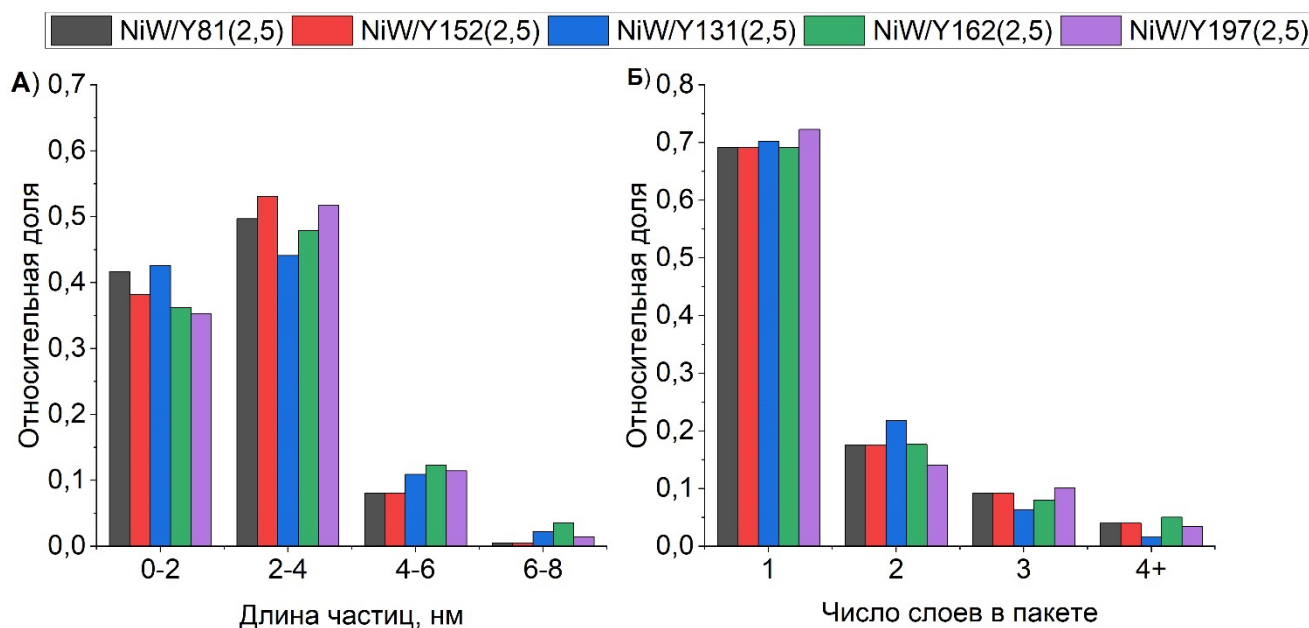


Рисунок 5.6 – (А) Распределение слоев по длине, (Б) распределение количества слоев в сульфидных частицах катализаторов с различным соотношением SiO₂/Al₂O₃ в цеолите с содержанием 2.5 масс. %

Таблица 5.6 – Средние значения параметров морфологии частиц WS_2

Образец	Средняя длина частиц WS_2 , нм	Количество слоёв в пакете
Серия с содержанием цеолита 5 масс. %		
NiW/Y36(5)	2,2	1,6
NiW/Y65(5)	2,0	1,4
NiW/Y81(5)	2,3	1,5
NiW/Y152(5)	2,2	1,5
NiW/Y66(5)	2,2	1,4
NiW/AAC	2,0	1,4
Серия с содержанием цеолита 2.5 масс. %		
NiW/Y81(2,5)	2,4	1,5
NiW/Y152(2,5)	2,5	1,4
NiW/Y131(2,5)	2,6	1,5
NiW/Y162(2,5)	2,7	1,5
NiW/Y197(2,5)	2,6	1,5

Исходя из полученных данных видно, что частицы сульфида вольфрама представлены преимущественно однослойными частицами для всех катализаторов. Средняя длина частиц активного компонента близка для всех катализаторов и составляет в среднем 2,1 нм для катализаторов с содержанием цеолита 5 масс. % и 2,6 нм для серии катализаторов с содержанием цеолита 2,5 масс. %. Размер сульфидных слоев и количество слоев в частицах сульфидного компонента согласуются с данными, приведенными в литературе для NiW катализаторов гидропроцессов [49,167]. Таким образом, можно сделать вывод, что гидрирующе-дегидрирующая часть исследуемых катализаторов гидрокрекинга предоставлена активными сульфидными частицами схожей морфологии.

Катализаторы, выгруженные после реакции, исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Как и в случае катализаторов с различным содержанием цеолита (см. раздел 3.2), спектры W4f были разложены на три пика W^{4+} ($ЭС = 32,2 \pm 0,2$ эВ), W^{5+} ($ЭС = 34,7 \pm 0,2$ эВ) и W^{6+} ($ЭС = 36,1 \pm 0,2$ эВ). Спектры Ni2p были разложены на NiS ($ЭС = 852,6 \pm 0,1$ эВ), NiWS фазы ($ЭС = 853,8 \pm 0,1$ эВ) и Ni^{2+} ($ЭС = 856,3 \pm 0,2$ эВ). Спектры РФЭС для катализаторов приведены в приложениях В и Г. Результаты разложения спектров W4f и Ni2p для катализаторов с различным соотношением SiO_2/Al_2O_3 цеолита приведены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Результаты интегрирования пиков РФЭС для сульфидных катализаторов на основе цеолитов с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Катализатор	Относительное содержание, %					
	NiS 852,6 эВ	NiWS 853,8 эВ	Ni ²⁺ 856,3 эВ	WS ₂ 32,5 эВ	W ⁵⁺ 34,7 эВ	W ⁶⁺ 36,1 эВ
Серия с содержанием цеолита 5 масс. %						
NiW/Y36(5)	18	53	29	78	6	16
NiW/Y65(5)	20	43	37	60	9	31
NiW/Y81(5)	17	43	39	77	10	13
NiW/Y152(5)	19	52	29	81	11	8
NiW/Y66(5)	20	47	33	72	10	18
NiW/AAC	16	45	39	60	10	30
Серия с содержанием цеолита 2,5 масс. %						
NiW/Y81(2,5)	18	55	27	71	5	24
NiW/Y152(2,5)	24	57	19	76	5	19
NiW/Y131(2,5)	18	63	19	71	6	22
NiW/Y162(2,5)	20	59	21	71	6	23
NiW/Y197(2,5)	20	62	18	72	6	22

Согласно полученным данным, сульфидные катализаторы с содержанием цеолита 5 масс. % содержат 45-53% от общего содержания никеля в форме фазы NiWS, 16-20% в форме сульфида никеля и 29-39% в виде оксидов никеля. Степень сульфидирования катализаторов (содержание WS₂) изменяется от 60 до 81% и ниже для NiW/Y65(5) и NiW/AAC по сравнению с другими катализаторами. Катализаторы с содержанием цеолита 2,5 масс. % содержат 55-62% от общего содержания Ni в виде фазы NiWS, 18-24% в виде NiS и 18-28% в виде оксидов никеля. Катализаторы содержат 71-76% вольфрама в форме W⁴⁺, 5-6% в форме W⁵⁺, 19-24% в виде оксидов вольфрама. Для всех катализаторов отмечается, что относительное содержание фазы NiWS и степень сульфидирования не связаны с наличием цеолита в катализаторах и его соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, что можно объяснить низким содержанием цеолита в катализаторах и присутствием активного сульфидного компонента преимущественно на оксиде алюминия, а не на цеолитах.

5.3 Каталитические свойства образцов на основе цеолитов Y с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 36-152$

Сульфидные катализаторы на основе цеолитов Y с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (коммерческая серия) были испытаны в процессе второй стадии гидрокрекинга на сырье с низким содержанием азота (сырье-1). Как было установлено ранее (Раздел 4.2), для такого сырья наиболее оптимальным является содержание цеолита 5 масс. %. Температуру процесса для каждого катализатора подбирали индивидуально, чтобы достичь конверсии в пределах 40-60%. На рисунке 5.7 приведены зависимость конверсии от температуры процесса и зависимость селективности по отношению к дизельной фракции от конверсии сырья для исследуемых катализаторов.

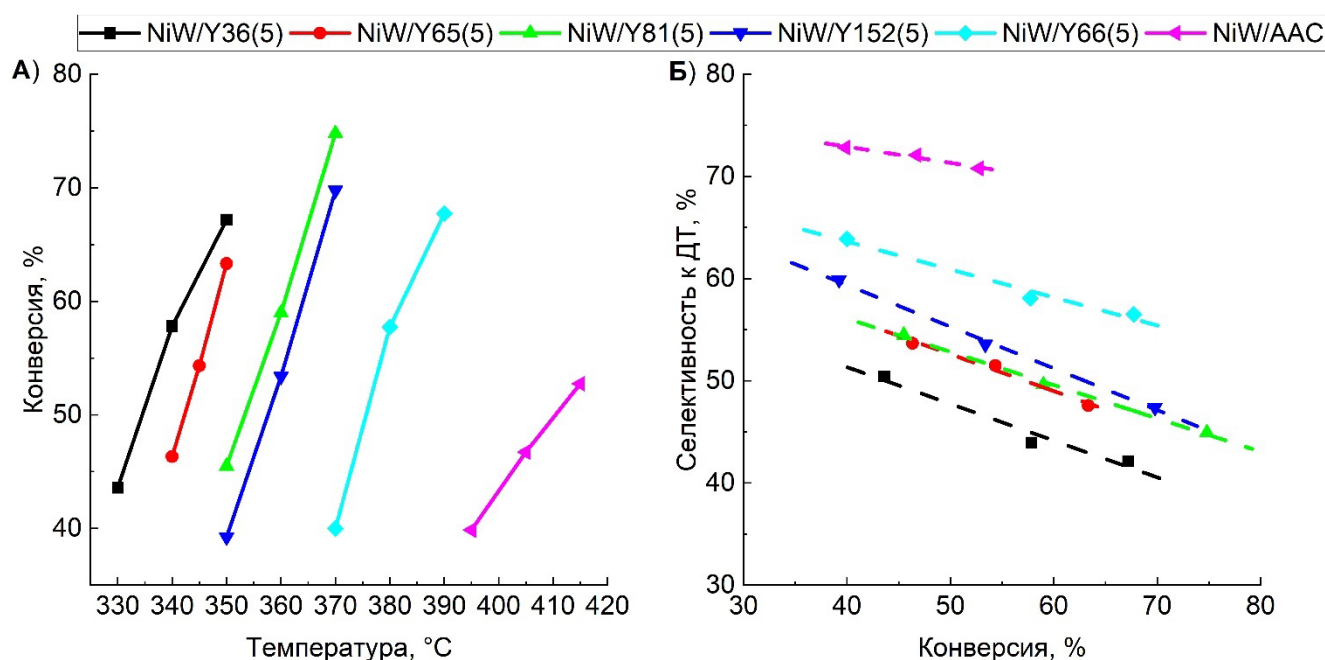


Рисунок 5.7 – Зависимость конверсии от температуры (А) и селективности по отношению к дизельной фракции (Б) для катализаторов на основе коммерческих цеолитов с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Установлено, что активность катализаторов на основе коммерческих цеолитов с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ снижается в следующем порядке: $\text{NiW/Y36(5)} > \text{NiW/Y65(5)} > \text{NiW/Y81(5)} > \text{NiW/Y152(5)} > \text{NiW/Y66(5)} > \text{NiW/AAC}$. Среди цеолитных катализаторов NiW/Y66(5) демонстрирует наименьшую активность и наибольшую селективность к дизельным фракциям. С одной стороны, данный цеолит имеет соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 66$ по результатам химического анализа. С другой стороны, результаты РФА, ТПД- NH_3 и ИКС абсорбированного пиридина указывают на самое низкое решеточное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и слабые кислотные свойства среди представленных цеолитов. NiW/AAC обладает

более низкой активностью, но более высокой селективностью по отношению к дизельным фракциям по сравнению с другими катализаторами. На рисунке 5.8 приведены выходы различных продуктов гидрокрекинга при конверсии 55%.

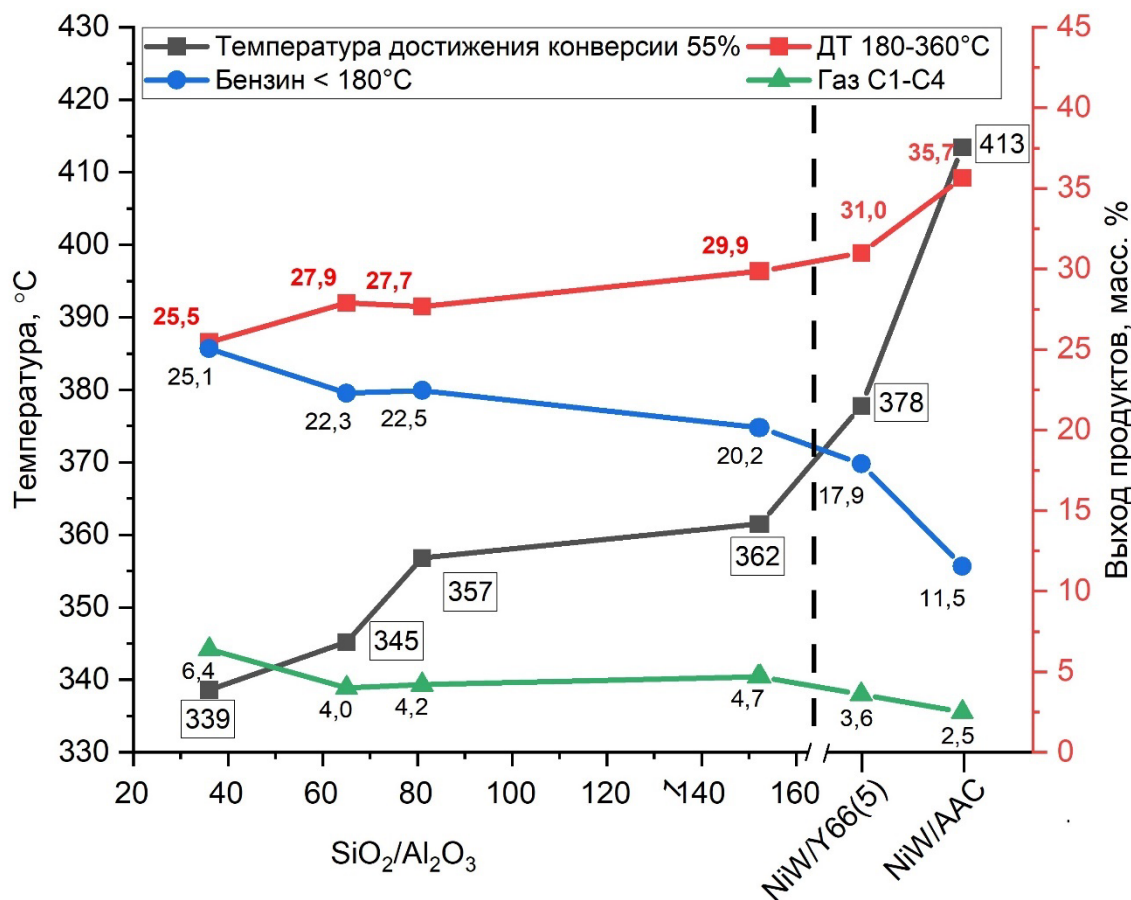


Рисунок 5.8 – Зависимость выхода различных фракций для катализаторов с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите при конверсии 55%

Сравнивая результаты катализатора NiW/AAC и цеолитсодержащих катализаторов, можно заметить, что наличие даже 5% цеолита в носителе катализатора приводило к значительному увеличению выходов газа (в 1,4-2,6 раза) и бензиновой фракции (в 1,5-2,2 раза) при одинаковой конверсии сырья. Полученные результаты можно объяснить диффузионными ограничениями в микропорах цеолитных катализаторов и высокой концентрацией сильных БКЦ, что приводит к вторичному крекингу первичных продуктов в более легкие соединения, а именно газовые и бензиновые фракции. Кроме того, отсутствие диффузионных ограничений позволяет NiW/AAC проявлять высокую селективность по отношению к дизельным фракциям. Однако расчетная температура достижения 55%-ной конверсии для катализатора NiW/AAC составляет 413°C, что значительно выше типичной температуры окончания цикла для гидрокрекинга второй ступени. Поэтому, несмотря на высокую селективность к дизельным фракциям катализаторов на основе AAC, их использование на второй стадии гидрокрекинга не рекомендуется из-за малого

времени работы до достижения температуры окончания цикла и остановки установки гидрокрекинга.

Суммируя полученные данные, можно отметить, что селективность к дизельным фракциям снижается в следующем порядке: NiW/Y36(5) < NiW/Y65(5) < NiW/Y81(5) < NiW/Y152(5) < NiW/Y66(5) < NiW/AAC. Наблюдаемое изменение селективности по отношению к дизельным фракциям коррелирует с изменением соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолитах за исключением катализатора на основе цеолита Y66. Полученная тенденция может быть обусловлена изменением соотношения функций гидрирования и крекинга катализаторов. Согласно идеальной концепции гидрокрекинга, рассмотренной в разделе 1, если функции гидрирования и крекинга катализатора сбалансированы, то каждая молекула крекируется один раз. По данным ПЭМ ВР и РФЭС исследуемые катализаторы имеют некоторые различия в степени сульфидирования, однако содержание Ni, W и морфология гидрирующего компонента близки. На основании этих данных предполагается, что различия в функции гидрирования катализаторов не влияют на основную тенденцию зависимости селективности катализатора от соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолитах. Следовательно, различия в селективности обусловлены, главным образом, различиями в кислотной функции. На рисунке 5.9 показаны выходы различных продуктов и температура достижения конверсии 55% в зависимости от концентрации БКЦ в используемых цеолитах Y.

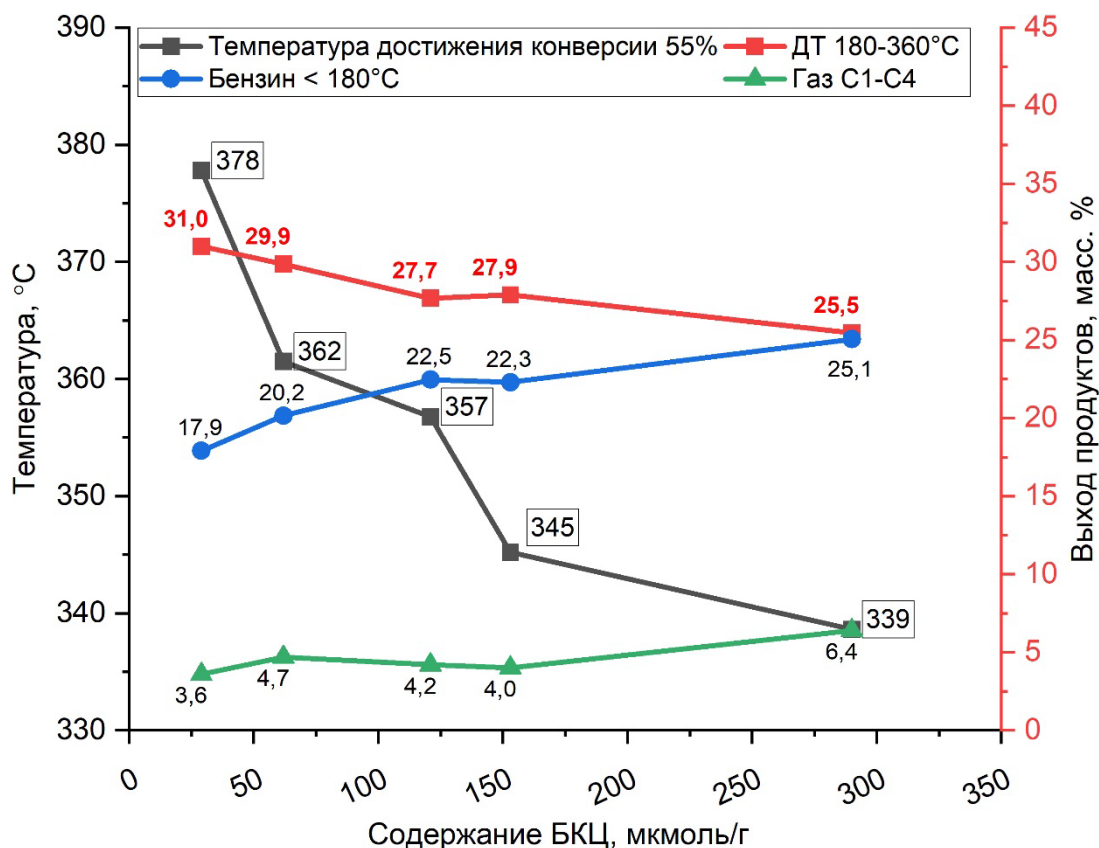


Рисунок 5.9 – Зависимость выхода различных фракций от концентрации БКЦ в цеолите при конверсии 55%

Как видно из полученных данных, высокая концентрация БКЦ приводит к интенсивному образованию легких продуктов, что снижает селективность к ДТ исследуемых катализаторов. Среди исследуемых катализаторов, NiW/Y65(5) и NiW/Y66(5) имеют близкое соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, однако их активность и селективность по отношению к дизельным фракциям отличаются значительно. Как было установлено ранее (Раздел 3.3.1), Y65 и Y66 имеют значительные отличия в кислотных характеристиках, обусловленные разницей в содержании решеточного алюминия. Поэтому слабые кислотные свойства цеолита Y66 сдвигают соотношение между гидрирующей и крекирующими функциями катализатора в сторону образования тяжелых продуктов, что и приводит к его высокой селективности к ДТ. С другой стороны, более сильная, относительно образца Y66, кислотность цеолита Y65 позволяет катализатору NiW/Y65(5) демонстрировать высокую активность и умеренную селективность по отношению к дизельной фракции.

Стоит отметить, что NiW/Y65(5) и NiW/Y81(5) имеют близкую селективность по отношению к ДТ, хотя кислотные свойства, а именно концентрация БКЦ в Y65 и Y81, отличаются значительно. Данный результат может быть связан с различиями в текстурных характеристиках Y65 и Y81, а именно в объеме мезопор. Y65 имеет больший объем мезопор по сравнению с Y81 (Таблица 5.1). Ранее обсуждалось (Глава 1), что доступность кислотных центров для цеолитных катализаторов оказывает существенное влияние на гидрокрекинг, поскольку диффузионные ограничения в порах цеолита могут ограничивать доступ к кислотным центрам и задерживать продукты в порах, приводя к вторичному крекингу. Наличие мезопор облегчает транспортировку больших молекул углеводородов к активным центрам, что оказывает положительное влияние на активность катализаторов в гидрокрекинге [92,97,100].

5.4 Каталитические свойства образцов на основе цеолитов Y с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 81-197$

Исследование каталитических свойств катализаторов гидрокрекинга на основе экспериментальных цеолитов (образцы Y131, Y162 и Y197) проводили при следующих условиях: $T = 355-370^\circ\text{C}$, $P = 16 \text{ МПа}$, $\text{ОСПС} = 1,4 \text{ ч}^{-1}$, соотношение $\text{H}_2/\text{сырье} = 750$. Непревращенный остаток гидрокрекинга (сырье-1) использовали в качестве сырья. Ввиду того, что на предыдущем этапе цеолитные катализаторы NiW/Y81(5) и NiW/Y152(5) показали наиболее оптимальную активность и селективность к ДТ, образцы цеолитов Y(81) и Y(152) также были включены в данный этап работы. С целью повышения селективности катализаторов к ДТ, содержание цеолитов в катализаторах было снижено до 2,5 масс. % (в расчете на носитель).

Активность и селективность катализаторов по отношению к дизельной фракции показана на рисунке 5.10. Для более точного сравнения каталитических свойств, на рисунке 5.11

приведены выходы различных продуктов при конверсии 55%, а также температура, необходимая для достижения этой конверсии.

Стоит отметить, что NiW/Y81(2,5) и NiW/Y131(2,5) демонстрируют близкую конверсию при одинаковых температурах процесса и она выше, что у других катализаторов. Из рисунка 5.11 видно, что температура, необходимая для достижения 55% конверсии, составляет 365°C и 363°C для NiW/Y81(2,5) и NiW/Y131(2,5) соответственно. При дальнейшем увеличении соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ цеолитов, температура достижения конверсии 55% повышается до 370°C и практически не изменяется. Стоит отметить, что выход дизельной фракции несколько ниже для NiW/Y81(2,5) и при увеличении соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ цеолитов увеличивается. При этом выход бензиновой фракции падает на 1-3 масс. %. Выход газа для всех катализаторов имеет близкие значения на уровне 1,8-2,2 масс. %.

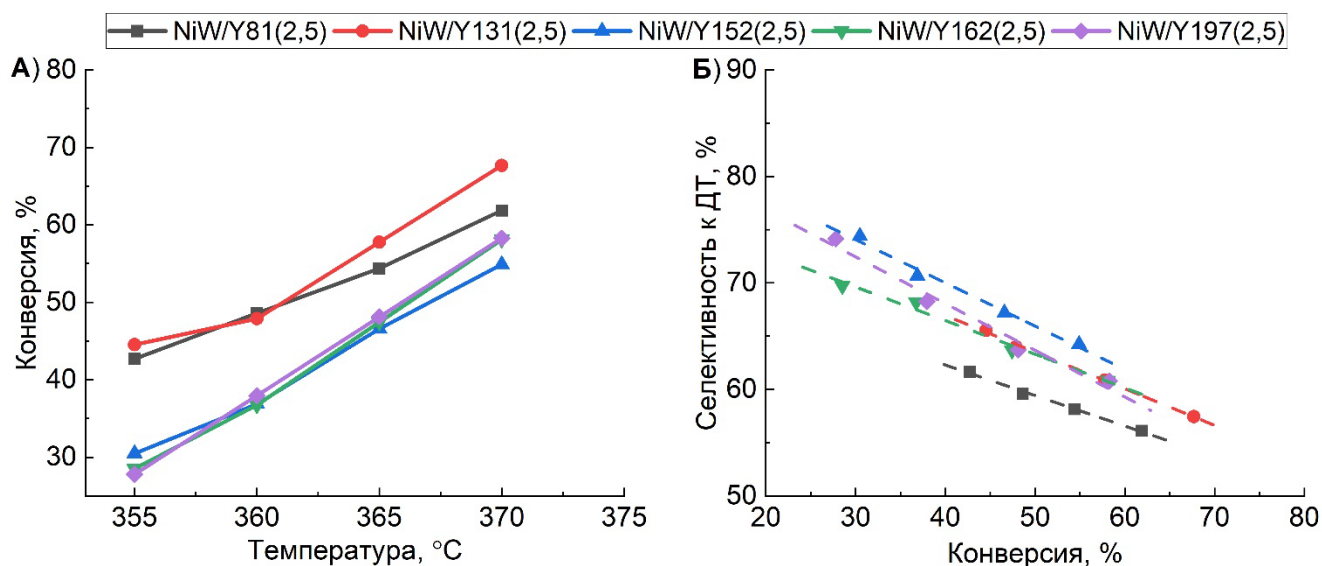


Рисунок 5.10 – Зависимость конверсии от температуры (А) и селективности по отношению к дизельной фракции (Б) для катализаторов на основе цеолитов с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 81-197$

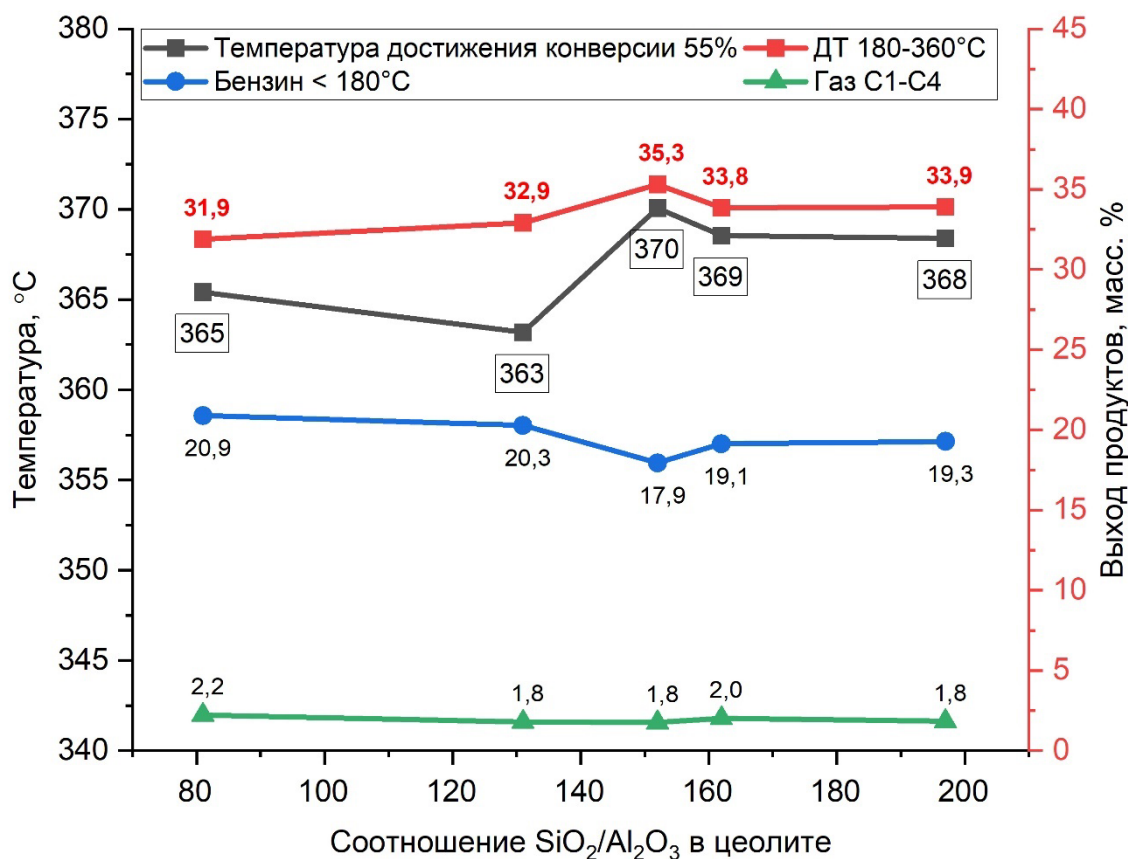


Рисунок 5.11 – Зависимость выхода различных фракций для катализаторов на основе цеолитов с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 81-197$ при конверсии 55%

Полученные результаты весьма неожиданные, поскольку было показано, что концентрация кислотных центров уменьшается с увеличением отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в образцах цеолитов двумя независимыми методами – ТПД аммиака и ИК-спектроскопией адсорбированного пиридина (раздел 3.3.1, Таблицы 5.2 и 5.3). Кроме того, для образцов с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в диапазоне 36-152 характерно снижение активности с увеличением отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ цеолита Y из-за уменьшения концентрации кислотных центров. Поэтому для исследуемых образцов ожидалось схожие тенденции. Однако было установлено, что активность катализаторов вышла на плато при $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 152$. По результатам ПЭМ ВР и РФЭС было показано, что морфология и состояние сульфидов металлов во всех катализаторах близки, поэтому наблюдаемые зависимости активности и селективности от соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите нельзя объяснить с точки зрения изменения гидрирующей функции катализаторов. Следовательно, необходимо более детально рассмотреть крекирующую функцию исследуемых катализаторов гидрокрекинга, а именно цеолиты Y, т.к. было показано (Раздел 3.3.3), что именно они вносят ключевой вклад в активность и селективность.

Как известно, БКЦ в цеолитах соответствуют мостиковым ОН-группам между атомами Si и Al. В предположении, что все атомы алюминия, имеющиеся в цеолите, связаны с атомами кремния мостиковым атомом кислорода, была рассчитана теоретическая концентрация

кислотных центров для образцов Y81, Y131, Y152, Y162 и Y197 (Рисунок 5.12). В общем случае зависимость БКЦ от соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ имеет следующий аналитический вид: $Y = 2\,000\,000/(60 \cdot X + 102)$, где Y – концентрация БКЦ (μмоль/г), X – соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Однако в диапазоне соотношений $81 \div 197$ данная зависимость близка к линейной. Поэтому на рисунке приведена линейная аппроксимация рассчитанных концентраций БКЦ, а также концентрация кислотных центров по данным ТПД- NH_3 и общая концентрация БКЦ по данным ИКС-Рy.

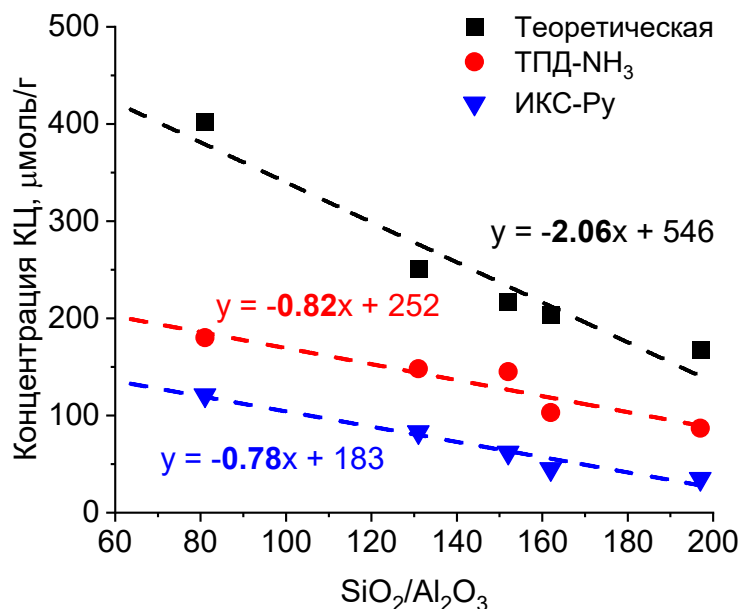


Рисунок 5.12 – Зависимость концентрации кислотных центров от соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Из рисунка видно, что теоретическая концентрация кислотных центров уменьшается с увеличением соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, а также концентраций, определенных методами ТПД- NH_3 и ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. Для каждого отдельного цеолита суммарная концентрация кислотных центров, определенная методом ТПД- NH_3 и ИКС-Рy, приблизительно в 2 и 5 раз соответственно ниже теоретической. Данные наблюдения можно объяснить наличием части алюминия в виде внекаркасных частиц и низкой доступностью молекул-зондов к кислотным центрам. Кроме того, тангенс угла наклона полученных прямых показывает «скорость» уменьшения концентрации кислотных центров с увеличением соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолитах. При этом с увеличением кинетического диаметра молекулы-зонда, используемой для определения кислотных центров, эта «скорость» уменьшается. Ввиду того, что кинетический диаметр молекул сырья второй стадии гидрокрекинга варьируется приблизительно от 7 до 17 Å [200,201], можно предположить, что количество кислотных центров, которые будут доступны молекулам сырья, постепенно будет выравниваться для исследуемых цеолитов с увеличением размера молекул. Кроме того, образцы Y131, Y162 и Y197 имеют более высокую кристалличность по сравнению с цеолитами из коммерческой серии. С точки зрения кристаллографии, материал является кристаллическим, если он имеет резкую дифракционную

картину. На практике это означает, что если материал имеет достаточное количество повторений в своей атомной структуре, падающий луч фотонов или электронов с длиной волны той же величины, что и расстояние между атомами, будет интенсивно рассеиваться, давая дифракционную картину [202]. Ввиду того, что цеолиты представляют собой кристаллические структуры низкой плотности с каркасом, состоящим из общих углов тетраэдров Si/Al–O с Si/Al в середине и O в углах, они обладают трансляционной симметрией, которая и дает дифракционную картину. При этом внутренние полости также являются повторяющимися и могут также давать дифракционную картину. Если во внутренних полостях и каналах цеолита будет находиться какой-то аморфный и/или кристаллический материал, он будет изменять интенсивность дифракционных сигналов. Поэтому кристалличность цеолитов, измеренная как отношение площадей сигналов цеолитов на рентгенограмме, является хорошим показателем однородности пор и целостности кристаллитов. Образцы цеолитов Y81 и Y152 из коммерческой серии имеют большее количество вне решеточных форм кремния и алюминия, а также более низкий объем микропор по сравнению с образцами из экспериментальной серии (Таблица 5.2). Поэтому их более низкая кристалличность может быть обусловлена содержанием вне решеточных форм в полостях и каналах кристаллов цеолита, что будет оказывать негативный эффект на доступ молекул сырья к кислотным центрам. Следовательно, несмотря на высокое соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, высокая кристалличность, меньшее количество вне решеточных неактивных форм алюминия и кремния компенсируют более низкую измеренную кислотность цеолитов Y131, Y162 и Y197. Это приводит к тому, что катализаторы на основе экспериментальных цеолитов обладают высокой активностью и селективностью во второй стадии гидрокрекинга по сравнению катализаторами, содержащими коммерческие цеолиты с более низким соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Заключение к главе 5

Данная часть исследовательской работы была посвящена изучению влияния соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ цеолитов Y на активность и селективность по отношению к дизельной фракции катализаторов второй стадии гидрокрекинга [203]. Для этого было приготовлено две серии катализаторов с содержанием цеолита Y в носителе 5,0 и 2,5 масс. %. Для приготовления первой серии катализаторов использовали коммерчески доступные цеолиты Y с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 36-152$. Для приготовления второй серии катализаторов были использованы экспериментальные цеолиты Y совместно с наиболее селективными коммерческими образцами. Для сравнения был приготовлен катализатор, не содержащий в своем составе цеолит, а только аморфный алюмосиликат и оксид алюминия.

Исследование физико-химических характеристик цеолитов показало, что увеличение соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ влияет на их кислотные свойства, в частности, приводит к снижению концентрации Бренстедовских кислотных центров. Это подтверждается результатами ИК-Фурье-спектроскопии адсорбированного пиридина и ТПД- NH_3 . Кроме того, отмечаются некоторые различия в текстурных свойствах цеолитов. В случае коммерческой серии цеолитов наблюдается явное уменьшение удельной поверхности и объема микропор при увеличении соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Подобные тенденции наблюдаются и в экспериментальной серии цеолитов. Однако стоит отметить, что хотя соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ увеличивается при переходе от коммерческой серии к экспериментальной, текстурные характеристики не коррелируют одновременно для обеих серий.

Исследование приготовленных NiW катализаторов второй стадии гидрокрекинга показало для двух серий катализаторов, что морфология частиц активного сульфидного компонента, а также содержание фазы NiWS и степень сульфидирования не имеют существенных отличий. Кроме того, по текстурным свойствам и химическому составу катализаторы также близки.

Исследование каталитических свойств проводилось в условиях, имитирующих вторую стадию процесса гидрокрекинга. Для коммерческой серии цеолитов было обнаружено, что увеличение соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолитах приводит к снижению каталитической активности цеолитных катализаторов гидрокрекинга. Катализатор, не содержащий цеолит, демонстрирует значительно меньшую активность. Данные результаты обусловлены более низкой концентрацией сильных Бренстедовских кислотных центров в аморфных алюмосиликатах и соответственно их слабой реакционной способностью по сравнению с цеолитами. Однако данный катализатор обладает наивысшей селективностью к дизельным фракциям, что можно объяснить отсутствием диффузионных ограничений. Для серии катализаторов на основе коммерческих цеолитов наблюдается, что увеличение отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолитах приводит к увеличению селективности к ДТ. Однако было обнаружено, что NiW/Y65(5) и NiW/Y81(5) обладают схожей селективностью по отношению к дизельной фракции. Столь близкая селективность может быть обусловлена различием текстурных характеристик цеолитов, главным образом, объемом мезопор. Образцы NiW/Y65(5) и NiW/Y66(5) показали значительные отличия в каталитических характеристиках, что напрямую коррелирует с отличиями в концентрации БКЦ цеолитов Y(65) и Y(66) равными 153 и 29 мкмоль/г соответственно. Для экспериментальной серии цеолитов несмотря на снижение кислотности исходных цеолитов, увеличение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ после 131 не приводит к изменению активности и селективности к дизельным фракциям NiW катализаторов. Это может быть связано с более высокой кристалличностью, объемом микропор и меньшим количеством внеклеточных форм алюминия и кремния экспериментальных цеолитов по сравнению с коммерческими.

Глава 6. Бицеолитные катализаторы второй стадии гидрокрекинга

При выборе оптимального катализатора для второй стадии гидрокрекинга существует компромисс между активностью и селективностью. Более высокая каталитическая активность обеспечивает более длительное время работы, а более высокая селективность увеличивает выход желаемых продуктов. Ранее проведенные исследования показали, что катализатор на основе только аморфного алюмосиликата демонстрирует наибольшую селективность по отношению к дизельной фракции. Однако температура достижения 55% конверсии для такого катализатора близка температуре конца цикла промышленных установок гидрокрекинга. Как было установлено в разделе 3.1 промышленный катализатор второй стадии гидрокрекинга работает при температуре 360°C. Исследования влияния соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ на активность и селективность катализаторов гидрокрекинга на основе NiW позволили установить, что образец на основе цеолита Y131 демонстрирует наибольшую селективность к дизельным фракциям при температуре процесса, близкой к 360°C, а наибольшую селективность среди всех цеолитных катализаторов – на основе цеолита Y66. В данной части работы было проведено исследование катализаторов гидрокрекинга, содержащих все три наиболее селективных к дизельным фракциям кислотных компонента: цеолиты Y131 и Y66, а также аморфный алюмосиликат. Для этого дополнительно были синтезированы катализаторы для второй стадии гидрокрекинга, содержащие следующие композиции цеолитов в носителе:

- цеолит Y66 (содержание в носителе 8,0 масс. %);
- цеолит Y131 (содержание в носителе 1,5 масс. %) и цеолит Y66 (содержание в носителе 3,5 масс. %);
- цеолит Y131 (содержание в носителе 1,0 масс. %) и цеолит Y66 (содержание в носителе 5,0 масс. %).

Массовое содержание цеолита Y131 в носителе катализатора NiW/Y131(2,5) составляет 2,5 масс. %. Концентрация БКЦ, определенная методом ИКС адсорбированного пиридина, в цеолите Y131 составляет 83 мкмоль/г. Таким образом, путем умножения концентрации БКЦ в цеолите на его долю в носителе можно рассчитать примерную концентрацию БКЦ для носителя катализатора NiW/Y131(2,5), которая составила 2,1 мкмоль/г. На основании полученных данных было рассчитано массовое содержание цеолитов в бицеолитных катализаторах с учетом того, что содержание цеолита Y131 должно быть меньше, чем в катализаторе NiW/Y131(2,5) в предположении увеличения селективности полученных катализаторов.

6.1 Физико-химические характеристики бицеолитных катализаторов

Синтезированные NiW катализаторы исследовали методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) и методом низкотемпературной адсорбции N₂. Полученные результаты в сравнении с образцом NiW/Y131(2,5) приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Физико-химические свойства бицеолитных катализаторов

Катализатор	Содержание, масс. %		Текстурные характеристики		
	Ni	W	S _{ВЕТ} , м ² /г	V _{общ} , см ³ /г	V _{микро} , см ³ /г
NiW/Y131(2,5)	3,6	19,1	205	0,55	0,011
NiW/Y131(1,5)Y66(3,5)	3,8	19,1	210	0,54	0,014
NiW/Y131(1,0)Y66(5,0)	3,7	19,1	215	0,49	0,015
NiW/Y66(8,0)	3,8	19,1	230	0,45	0,020

Полученные результаты демонстрируют практически одинаковое содержание активных металлов (Ni и W). При увеличении общего содержания цеолитов отмечается незначительное увеличение удельной площади поверхности и объема микропор. Ввиду того, что при увеличении содержания цеолита, содержание аморфного алюмосиликата снижается (их сумма составляет 50 масс. % в носителе), общий объем пор имеет тенденцию к уменьшению.

Для исследования морфологии и состояния активного сульфидного компонента на поверхности катализатора, выгруженные после процесса катализаторы были исследованы методами РФЭС и ПЭМ ВР. Спектры W 4f и Ni 2p для всех катализаторов практически идентичны. Согласно литературным данным, спектры W 4f были разложены на три пика W⁴⁺ (ЭС = 32,2 ± 0,2 эВ), W⁵⁺ (ЭС = 34,7 ± 0,2 эВ) и W⁶⁺ (ЭС = 36,1 ± 0,2 эВ). Спектры Ni 2p были разложены на NiS (ЭС = 852,6 ± 0,1 эВ), NiWS фазы (ЭС = 853,8 ± 0,1 эВ) и Ni²⁺ (ЭС = 856,3 ± 0,2 эВ). Спектры РФЭС для катализаторов приведены в приложении Е. Результаты, полученные с помощью РФЭС представлены в таблице 6.2. Используя метод ПЭМ ВР, были рассчитаны средняя длина частиц WS₂ и среднее число частиц в пакете активного компонента (Таблица 6.2). Распределения частиц WS₂ по размерам и многослойности приведены на рисунке 6.1. Репрезентативные микрофотографии катализаторов в сульфидной форме приведены на рисунке 6.2.

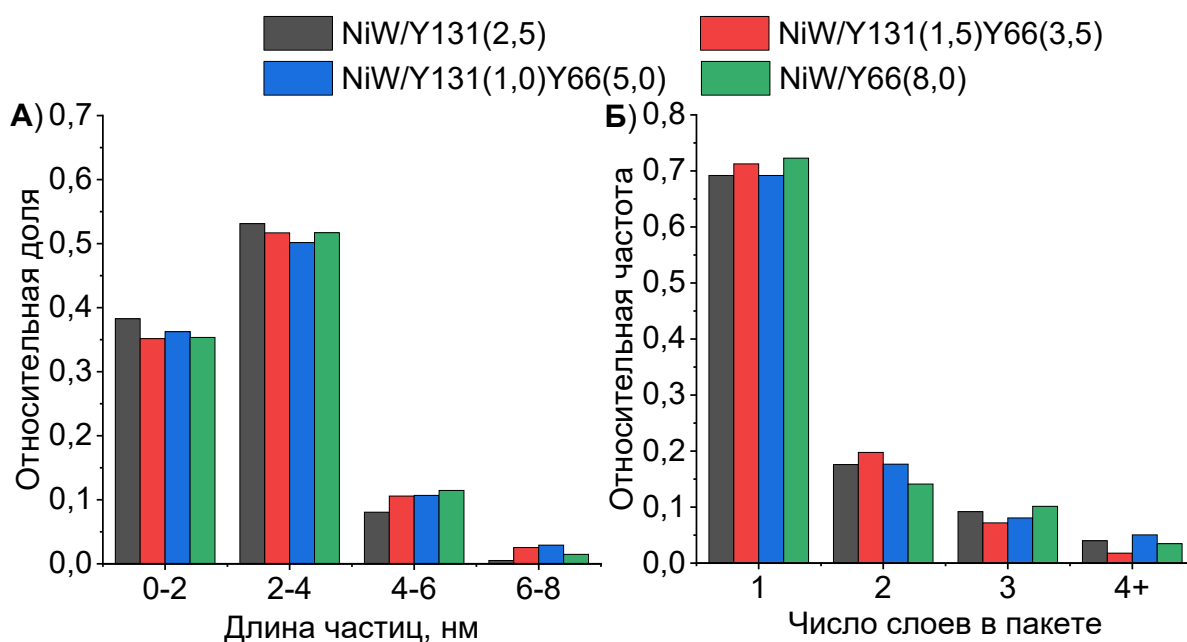


Рисунок 6.1 – (А) Распределение слоев по длине катализаторов, (Б) распределение количества слоев в сульфидных частицах бицеолитных катализаторов

Таблица 6.2 – Свойства сульфидного компонента бицеолитных катализаторов

Катализатор	Относительное содержание, %						Морфология частиц активного компонента	
	NiS	NiWS	Ni ²⁺	WS ₂	W ⁵⁺	W ⁶⁺	Средняя длина, нм	Среднее число слоев
NiW/Y131(2,5)	18	63	19	71	6	22	2,5	1,5
NiW/Y131(1,5)Y66(3,5)	16	67	17	75	5	20	2,6	1,4
NiW/Y131(1,0)Y66(5,0)	15	63	22	78	6	16	2,6	1,5
NiW/Y66(8,0)	15	61	24	70	6	23	2,6	1,5

Согласно значениям, приведенным в таблице 6.2, степень сульфидирования вольфрама колеблется от 70% до 78%, что в целом согласуется как с литературными данными [59], где сообщается, что количество W⁴⁺ в катализаторах гидрокрекинга, приготовленных с использованием метавольфрамата аммония, составляет около 50-80%, так и с ранее полученными результатами (для серии с варьированием концентрации цеолита степень сульфидирования вольфрама колеблется от 65 до 73%, для катализаторов с различным соотношением SiO₂/Al₂O₃ в цеолите – от 71 до 76%). Содержание оксисульфида вольфрама составляет 5-6%, а содержание вольфрама в оксидной форме 16-23%. Количество активной фазы NiWS варьируется от 61 до 67%, что довольно близко к полученным ранее в данной работе результатам. Помимо NiWS фазы, никель в исследуемых катализаторах представлен в виде NiS (15-18%) и в виде Ni²⁺ в кислородном окружении (17-24%).

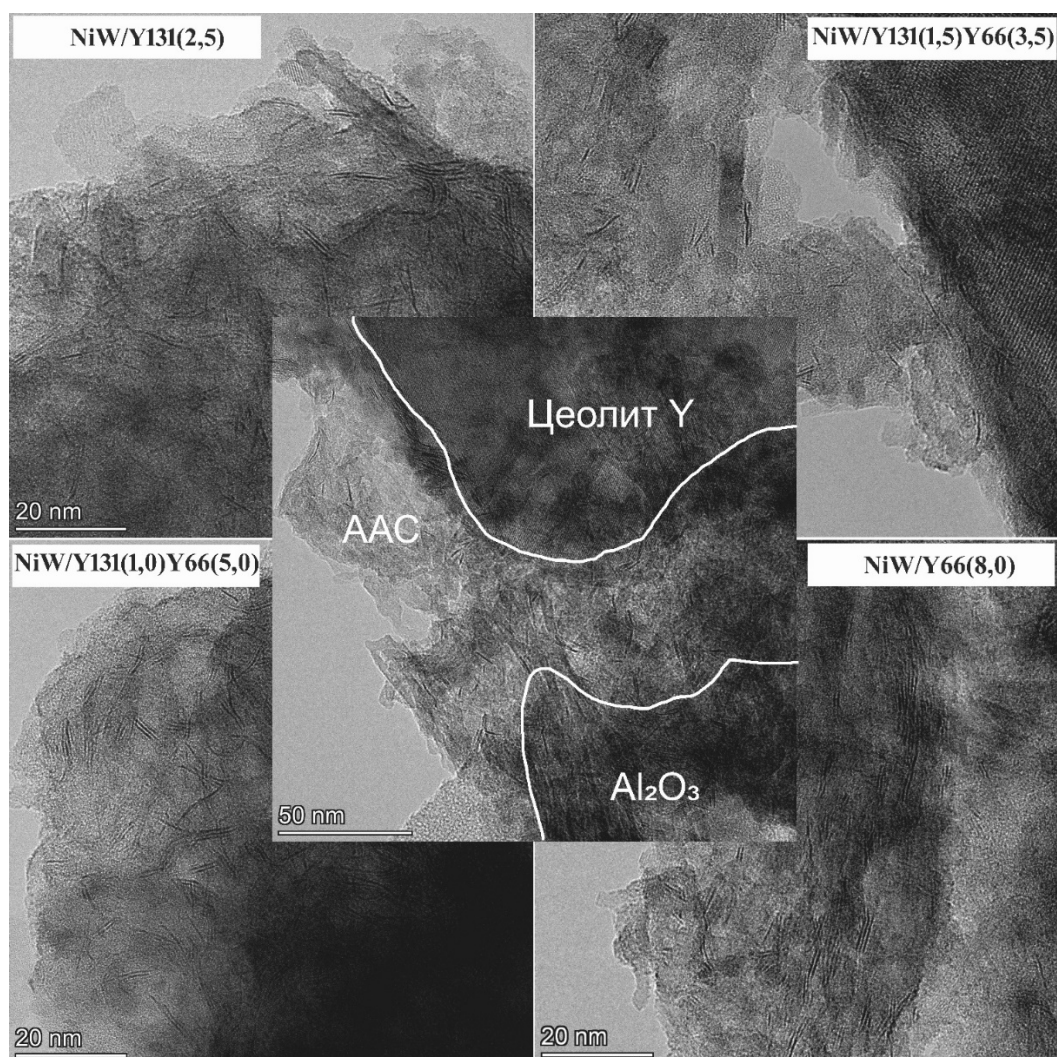


Рисунок 6.2 – Представительные снимки ПЭМ бифункциональных катализаторов гидрокрекинга

На микрофотографиях катализаторов в сульфидной форме (Рисунок 6.2) можно заметить, что частицы WS_2 расположены в основном на поверхности оксида алюминия, а не на поверхности цеолита Y или аморфного алюмосиликата. На основании статистической обработки частиц активного компонента было установлено, что WS_2 представлен в основном однослойными частицами диаметром 2,5-2,6 нм. Причем для всех катализаторов отмечается одинаковая морфология частиц гидрирующего компонента. Полученные результаты хорошо согласуются со значениями, приведенными для катализатора на основе аморфного алюмосиликата в работе [58].

Обобщая полученные данные, можно сделать вывод о том, что гидрирующий активный компонент катализаторов имеет схожую морфологию и содержание активной фазы NiWS, что позволяет предположить близкую активность в реакциях гидрирования исследуемых катализаторов.

6.2 Каталитические свойства биеолитных катализаторов

Изучение каталитических свойств биеолитных катализаторов гидрокрекинга проводили при условиях, идентичных серии образцов с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 81-197$: $T = 355-370^\circ\text{C}$, $P = 16,0$ МПа, $\text{ОСПС} = 1,4 \text{ ч}^{-1}$, соотношение $\text{H}_2/\text{сырье} = 750$, сырье – непревращенный остаток гидрокрекинга (сырье-1). На рисунке 6.3 представлены зависимости конверсии сырья от температуры процесса и зависимости селективности к дизельной фракции от конверсии. На рисунке 6.4 показаны выходы различных продуктов при конверсии 55%, а также температура, необходимая для достижения этой конверсии.

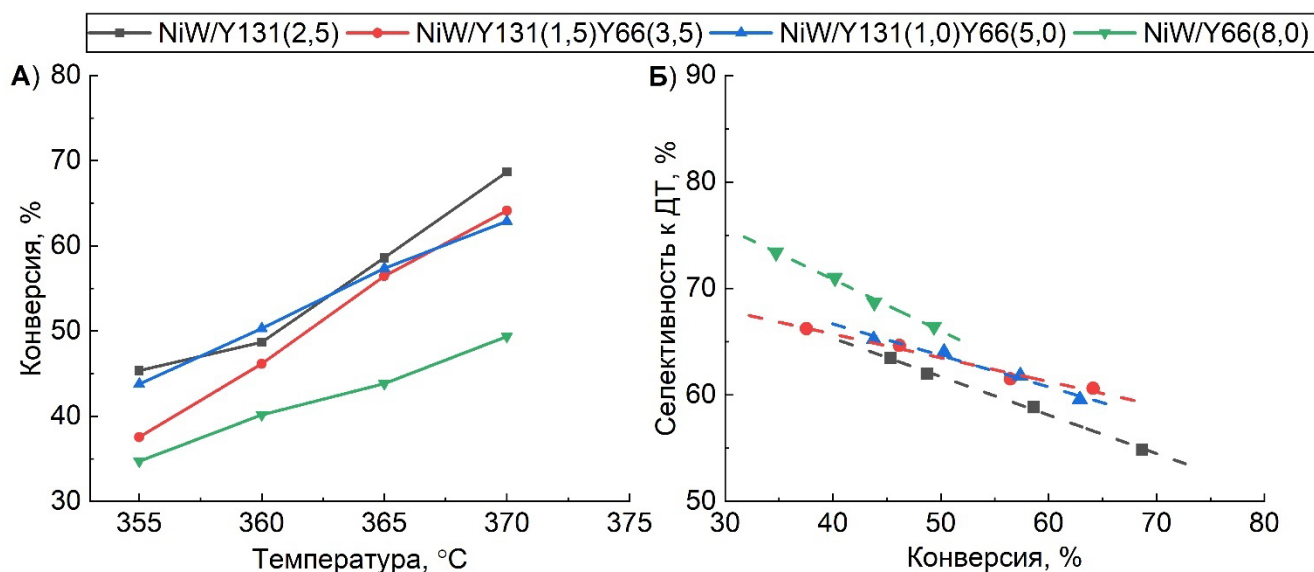


Рисунок 6.3 – Зависимость конверсии от температуры (А) и селективности по отношению к дизельной фракции (Б) для биеолитных катализаторов гидрокрекинга

Катализатор NiW/Y66(8,0) продемонстрировал значительно более низкую конверсию сырья по сравнению с другими катализаторами (от 3 до 15% в зависимости от температуры процесса). С другой стороны, моноцеолитный катализатор NiW/Y131(2,5) показывает максимальную активность среди катализаторов при высоких температурах процесса (365 и 370°C). Активность биеолитных катализаторов сопоставима с катализатором NiW/Y131(2,5), однако селективность к дизельной фракции несколько выше. Также можно отметить, что катализатор NiW/Y131(1,5)Y66(3,5) проявляет меньшую активность при начальных температурах гидрокрекинга (355 и 360°C). Однако при высоких температурах гидрокрекинга (365 и 370°C) этот катализатор достигает конверсии сырья, аналогичной NiW/Y131(1,0)Y66(5,0).

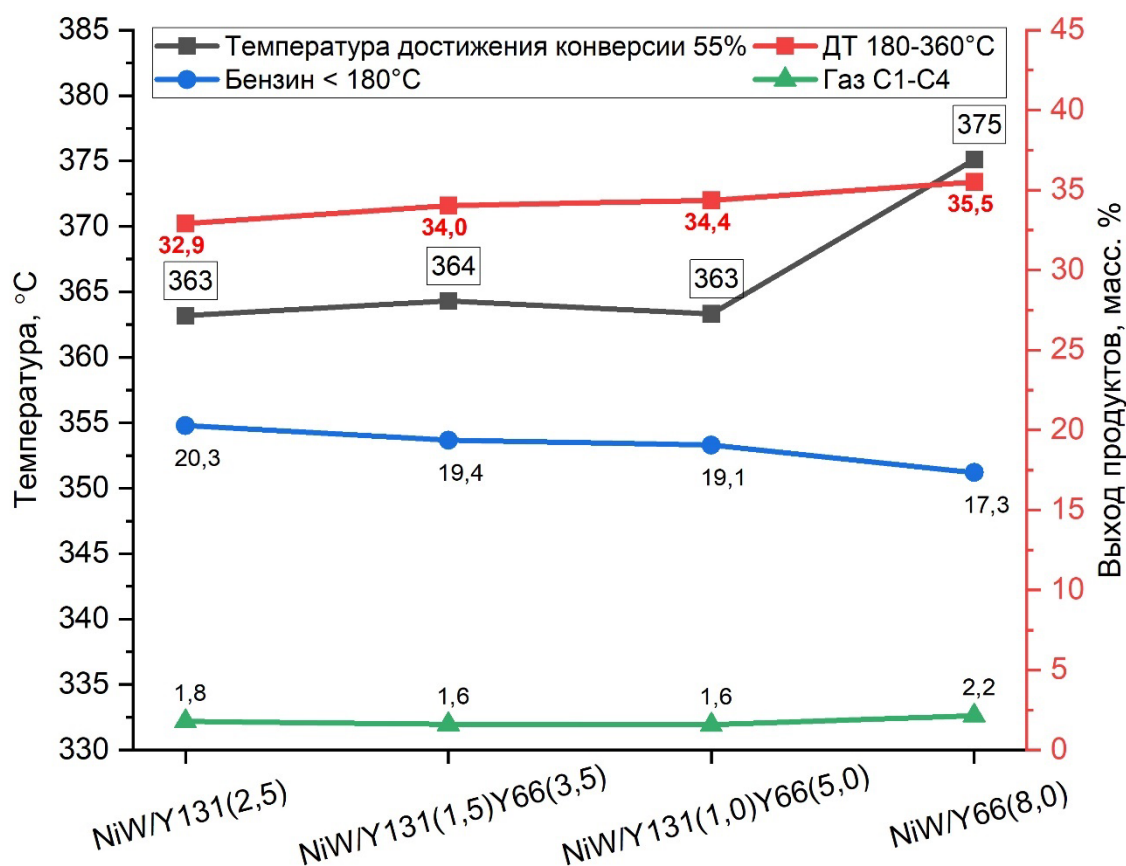


Рисунок 6.4 – Зависимость выхода различных фракций для биеоцитных катализаторов гидрокрекинга при конверсии 55%

Точное сравнение катализаторов при одинаковой конверсии сырья (Рисунок 6.4) демонстрирует разницу в температуре достижения конверсии 55% между моноцеолитными катализаторами, которая составляет 10°C. Известно, что активность и селективность катализаторов гидрокрекинга на основе цеолитов определяется помимо силы и концентрации кислотных центров, их доступностью. Так ограничения диффузии в порах цеолита могут приводить к вторичному крекингу молекул сырья, которые снижают выход дизельных фракций, в то время как сильные кислотные центры, расположенные на внешней поверхности кристаллитов цеолита, способствуют повышению активности гидрокрекинга и выходу средних дистиллятов [124]. Концентрация БКЦ, а также размер элементарной ячейки в цеолите Y(66) были ниже по сравнению с цеолитом Y(131). В результате, несмотря на одинаковую расчетную концентрацию кислотных центров в исследуемых катализаторах, непосредственное количество кислотных центров, приходящихся на один кристалл цеолита, отличается значительно. Следовательно, можно предположить, что реакций вторичного крекинга, приводящих к получению легких продуктов, для катализатора NiW/Y66(8,0) будет значительно меньше, чем для катализатора NiW/Y131(2,5). Поэтому, несмотря на высокое содержание цеолита

NiW/Y66(8,0) демонстрирует выход дизельной фракции более чем на 3,5% превышающий выход дизельной фракции на катализаторе NiW/Y131(2,5).

Оба бицеолитных катализатора имеют близкую температуру, необходимую для достижения 55% конверсии, и дают одинаковое распределение продуктов гидрокрекинга. Выход газа, нефти и дизельного топлива составляет $1,6 \pm 0,1$, $19,2 \pm 0,2$ и $34,2 \pm 0,2$ масс. % соответственно. Тем не менее существуют различия в каталитических характеристиках моноцеолитных катализаторов и бицеолитных катализаторов. Катализатор NiW/Y131(2,5) дает более чем на 1 масс. % меньше дизельного топлива при аналогичной температуре процесса. Такой результат можно объяснить сочетанием относительно высокой активности цеолита Y131 и повышенной селективности к дизельному топливу цеолита Y66. С одной стороны, высокая концентрация БКЦ цеолита Y131 позволяет крекировать высокомолекулярные и труднопревращаемые углеводороды с образованием лёгких продуктов крекинга, таких как газ и бензин. С другой стороны, катализаторы на основе цеолита Y66 проявляют селективность по отношению к дизельным фракциям из-за высокой мезопористости и слабых кислотных свойств цеолита Y66, которые предотвращают вторичный крекинг промежуточных продуктов. Аналогичные синергические эффекты были обнаружены между цеолитами ZSM-22 и Y при гидрокрекинге н-декана, где дополнительная изомеризация продуктов происходит на цеолите Y [204]. К еще одному преимуществу полученных бицеолитных катализаторов относится возможность снижения содержания цеолита Y131 более чем в 2 раза без потери каталитических характеристик. Можно заметить, что катализаторы содержат аморфный алюмосиликат, содержание которого варьируется от 42 до 47,5 масс. %, что теоретически может повлиять на активность и селективность катализаторов. Однако ранее (см. Раздел 3.3.3) в данной работе было показано, что активность катализатора на основе ААС была на 15°C ниже, чем на основе цеолита Y66. Поэтому предполагается, что ААС не влияет на различия в каталитической активности и селективности по отношению к дизельному топливу исследуемых катализаторов.

Заключение к главе 6

Данная часть исследовательской работы была посвящена исследованию взаимного влияния двух цеолитов Y с различными кислотными и текстурными характеристиками на активность и селективность по отношению к дизельным фракциям катализаторов второй стадии гидрокрекинга. Для приготовления NiW катализаторов использовались образцы цеолитов Y131 и Y66. Согласно ИК спектроскопии адсорбированного пиридина, концентрация БКЦ цеолита Y131 составляет 83 мкмоль/г, а цеолита Y66 – 29 мкмоль/г. Кроме того используемые цеолиты имеют достаточный объем пор ($0,59 \text{ см}^3/\text{г}$ для Y131 и $0,57 \text{ см}^3/\text{г}$ для Y66), чтобы обеспечить высокую доступность кислотно-активных центров.

На основе данных цеолитов были приготовлены четыре NiW-катализатора: два моноцеолитных и два бицеолитных [205]. Содержание цеолитов было выбрано таким образом, чтобы концентрация БКЦ в носителе составляла около 2,1 мкмоль/г. Полученные катализаторы в оксидной и сульфидной форме исследовали методами ИСП-АЭС, низкотемпературной адсорбции N₂, ПЭМВР и РФЭС. Согласно полученным результатам, катализаторы не имеют существенных различий в текстурных свойствах, химическом составе, а также морфологии и содержании активного сульфидного компонента.

Полученные катализаторы были испытаны в процессе, имитирующим вторую стадию гидрокрекинга [206]. Установлено, что бицеолитные катализаторы обладают сходной активностью с моноцеолитным катализатором на основе Y131. Однако активность катализатора NiW/Y66(8.0) с точки зрения температур, необходимых для достижения той же конверсии, была выше примерно на 10°C. Выход дизельной фракции при одинаковой конверсии сырья увеличивается в следующем порядке: NiW/Y131(2,5) < NiW/Y131(1,5)Y66(3,5) ≈ NiW/Y131(1,0)Y66(5,0) < NiW/Y66(8,0). Таким образом, был найден положительный эффект использования двух цеолитов Y с различной кислотностью в катализаторах второй стадии гидрокрекинга [207].

Выводы

1. Разработана методика испытаний NiW катализаторов второй стадии гидрокрекинга, позволяющая сократить время достижения стационарной активности катализатора. Установлено, что использование для сульфидирования раствора диметилдисульфида (ДМДС) в прямогонной дизельной фракции приводит к длительному выходу на стационарную активность. Для ускорения тестирования предложено два способа проведения лабораторных испытаний: введение дополнительной стадии продолжительностью 132 часа при увеличенной скорости подачи сырья и температуре 400°C и использование в качестве сульфидирующей смеси раствора ДМДС в н-декане.

2. Показано, что увеличение содержания цеолита Y в носителе от 5 до 30 масс. % приводит к увеличению активности и уменьшению селективности по отношению к дизельным фракциям NiW катализаторов второй стадии гидрокрекинга за счет увеличения концентрации Бренстедовских кислотных центров. Установлено, что по мере уменьшения содержания азота в сырье снижается оптимальное содержание цеолита Y в катализаторе: при содержании азота 65 ppm оно составляет около 20 масс. %, а при 11 ppm — около 5 масс. %.

3. Установлено, что повышение соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите Y с 36 до 152 приводит к снижению активности NiW катализаторов и увеличению селективности по отношению к дизельной фракции в условиях второй стадии гидрокрекинга преимущественно за счет уменьшения концентрации Бренстедовских кислотных центров цеолита Y. В диапазоне соотношений $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ цеолита Y от 81 до 197 активность и селективность по отношению к дизельным фракциям NiW катализаторов предположительно зависят не только от концентрации Бренстедовских кислотных центров цеолита Y, но и от доступности данных центров, определяемой текстурными характеристиками, кристалличностью и наличием внекаркасных форм кремния и алюминия в цеолите.

4. Установлено, что совместное использование для синтеза бицеолитных NiW катализаторов двух высокомодульных цеолитов Y, имеющих различную концентрацию Бренстедовских кислотных центров (83 и 29 мкмоль/г), позволяет увеличить выход дизельных фракций более чем на 1 масс. % по сравнению с моноцеолитными катализаторами без потери активности в процессе второй стадии гидрокрекинга.

Список сокращений и условных обозначений

ААС – аморфный алюмосиликат;
БКЦ – бренстедовский кислотный центр;
ВГО – вакуумный газойль;
ВНАI – вне решеточный алюминий;
ВНСi – вне решеточный кремний;
ГК – гидрокрекинг;
ДБТ – дибензотиофен;
ДМДС – диметилдисульфид;
ДТ – дизельное топливо;
ИКС – инфракрасная спектроскопия;
ИСП–АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой;
НПО – непревращенный остаток гидрокрекинга;
КГК – катализатор гидрокрекинга;
ЛКЦ – льюисовский кислотный центр;
ПДФ – прямогонная дизельная фракция;
ПЭМВР - просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения;
РФА – рентгенофазовый анализ;
РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;
ТПД – температурно-программируемая десорбция;
ТБА – третбутиламин;
ТПАУ – тяжелые полициклические ароматические углеводороды;
 $S_{\text{БЭТ}}$ – удельная площадь поверхности, рассчитанная методом БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$;
 $V_{\text{мезо}}$ – удельный объем мезопор, $\text{см}^3/\text{г}$;
 $V_{\text{мик}}$ – удельный объем микропор, рассчитанный методом t-plot, $\text{см}^3/\text{г}$;
 $V_{\text{общ}}$ – суммарный удельный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$;
ЯМР – ядерный магнитный резонанс

Список опубликованных по теме диссертации работ

1. Golubev I.S., Dik P.P., Kazakov M.O., Pereyma V.Yu., Klimov O.V., Smirnova M.Yu., Prosvirin I.P., Gerasimov E.Yu., Kondrashev D.O., Golovachev V.A., Vedernikov O.S., Kleimenov A.V., Noskov A.S. The effect of Si/Al ratio of zeolite Y in NiW catalyst for second stage hydrocracking // **Catalysis Today**. – 2021. – V. 378. – P. – 65-74.
2. Dik P.P., Golubev I.S., Kazakov M.O., Pereyma V.Y., Smirnova M.Yu., Prosvirin I.P., Gerasimov E.Yu., Kondrashev D.O., Golovachev V.A., Kleimenov A.V., Vedernikov O.S., Klimov O.V., Noskov A.S. Influence of zeolite content in NiW/Y-ASA-Al₂O₃ catalyst for second stage hydrocracking // **Catalysis Today**. – 2021. – V. 377. – P. – 50-58.
3. Golubev I.S., Dik P.P., Kazakov M.O., Klimov O.V., Noskov A.S. The Influence of Test Conditions for the Second Hydrocracking Stage Catalysts on the Time to Reach Steady-State Activity. // **Catalysis in Industry**. - 2023. - V.15. - P. – 434-442.
4. Пат. 2786516 Российская Федерация, МПК⁷ C10G 47/20, B01J 21/04, B01J 29/06, B01J 23/30, B01J 23/755. Способ гидрокрекинга углеводородного сырья / Дик П.П., Голубев И.С., Казаков М.О., Парфенов М.В., Климов О.В., Носков А.С. Заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Газпромнефть - Омский НПЗ". - № 2022109389; заявл. 08.04.2022; опубл. 21.12.2022. –12 с.
5. Пат. 2788742 Российская Федерация, МПК⁷ B01J 21/04, B01J 21/12, B01J 23/652, B01J 23/755, B01J 29/08, B01J 29/89, B01J 35/10, C10G 47/16. Катализатор гидрокрекинга углеводородного сырья / Дик П.П., Голубев И.С., Казаков М.О., Парфенов М.В., Климов О.В., Носков А.С. Заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Газпромнефть - Омский НПЗ". - № 2022109381; заявл. 08.04.2022; опубл. 24.01.2023. –13 с.
6. Пат. 2794727 Российская Федерация, МПК⁷ B01J 29/08, B01J 23/888, B01J 35/10, B01J 37/02, B01J 32/00. Способ приготовления катализатора гидрокрекинга углеводородного сырья / Дик П.П., Голубев И.С., Казаков М.О., Парфенов М.В., Климов О.В., Носков А.С. Заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Газпромнефть - Омский НПЗ". - № 022109386; заявл. 08.04.2022; опубл. 24.04.2023. –14 с.

Список литературы

1. Ипатьев В.Н. Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях. – Рипол Классик: Москва. – 2013. – 784 с.
2. Gruia A. Recent Advances in Hydrocracking // Practical Advances in Petroleum Processing. – 2006. – P. 219–255.
3. Ward J.W. Design And Preparation Of Hydrocracking Catalysts // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1983. – Vol. 16. – P. 587–618.
4. Scherzer J., Gruia A.J. Hydrocracking Science and Technology. – CRC Press. – 1996. – 271 p.
5. Gary J.H., Handwerk J.H., Kaiser M.J., Geddes D. Petroleum Refining. – CRC Press. – 2007. – 448 p.
6. Bolton, A.P. Hydrocracking, Isomerization, and Other Industrial Processes // Zeolite Chemistry and Catalysis. – 1976. – P. 714–779.
7. Vogt E.T.C., Whiting G.T., Dutta Chowdhury A., Weckhuysen B.M. Zeolites and Zeotypes for Oil and Gas Conversion // Advances in Catalysis. – 2015. – Vol. 58. – P. 143–314.
8. McDaniel C. V, Maher P.K. Molecular sieves // Society of Chemical Industry. – 1968. – Vol. 186.
9. Kerr G.T. Chemistry of crystalline aluminosilicates: VII. Thermal decomposition products of ammonium zeolite Y // Journal of Catalysis. – 1969. – Vol. 15.- № 2. – P. 200–204.
10. Tonkonogov B.P., Bagdasarov L.N., Serafin T.S. Quality of Base Oils Produced From Hydrocracking Residue // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2019. – Vol. 55.- № 5. – P. 530–535.
11. Prajapati R., Kohli K., Maity S.K. Slurry phase hydrocracking of heavy oil and residue to produce lighter fuels: An experimental review // Fuel. – 2021. – Vol. 288. – P. 119686.
12. Sahu R., Song B.J., Im J.S., Jeon Y.-P.P., Lee C.W., Im J.S., Lee C.W., Sahu R., Song B.J. A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2015. – Vol. 27. – P. 12–24.
13. Ma Y., Liang R., Wu W., Zhang J., Cao Y., Huang K., Jiang L. Enhancing the activity of MoS₂/SiO₂-Al₂O₃ bifunctional catalysts for suspended-bed hydrocracking of heavy oils by doping with Zr atoms // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2021. – Vol. 39. – P. 126–134.
14. Speight J.G. The Refinery of the Future. – 2011. – 395 p.
15. Singh S.R., Dori L., K L.S., Neeraj G., Chaturvedi A. Hydrocracking for Maximizing Middle Distillates // International Journal of Scientific Research and Reviews. – 2013. – Vol. 2.- № 22. – P. 27–35.

16. Parkash S. Hydrocracking Processes // Refining Processes Handbook. – 2003. – P. 62–108.
17. Dahlberg A.J., Mukherjee U.K. Hydrocracking // Encyclopaedia of Hydrocarbons. – 2005. – Vol. II. – P. 273–297.
18. Gruia A. Distillate hydrocracking // Handbook of Petroleum Processing. – 2006. – P. 287–320.
19. Peng C., Cao Z., Du Y., Zeng R., Guo R., Duan X., Fang X. Optimization of a Pilot Hydrocracking Unit To Improve the Yield and Quality of Jet Fuel Together with Heavy Naphtha and Tail Oil // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2018. – Vol. 57.- № 6. – P. 2068–2074.
20. Alawani N.A., Muller H., Panda S.K., Al-Hajji A.A., Koseoglu O.R. Evaluation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Removal from Hydrocracking Recycle Streams // Energy & Fuels. – 2020. – Vol. 34.- № 1. – P. 179–187.
21. Hsu C.S., Robinson P.R. Handbook of Petroleum Technology. – Springer International Publishing: Cham. – 2017. – 1238 p.
22. Yan T.Y. Zeolite-based catalysts for hydrocracking // Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development. – 1983. – Vol. 22.- № 1. – P. 154–160.
23. Thybaut J.W., Marin G.B. Multiscale Aspects in Hydrocracking: From Reaction Mechanism Over Catalysts to Kinetics and Industrial Application // Advances in Catalysis. – Elsevier Inc. – 2016. – Vol. 59. – 109–238 p.
24. Weitkamp J. Catalytic Hydrocracking-Mechanisms and Versatility of the Process // ChemCatChem. – 2012. – Vol. 4.- № 3. – P. 292–306.
25. Chu H.Y., Rosynek M.P., Lunsford J.H. Skeletal Isomerization of Hexane over Pt/H-Beta Zeolites: Is the Classical Mechanism Correct? // Journal of Catalysis. – 1998. – Vol. 178.- № 1. – P. 352–362.
26. Martens J.A., Jacobs P.A. Evidence for branching of long-chain n-alkanes via protonated cycloalkanes larger than cyclopropane // Journal of Catalysis. – 1990. – Vol. 124.- № 2. – P. 357–366.
27. Schulz H.F., Weitkamp J.H. Zeolite Catalysts. Hydrocracking and Hydroisomerization of n-Dodecane // Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. – 1972. – Vol. 11.- № 1. – P. 46–53.
28. Kinger G., Vinek H. n-Nonane hydroconversion on Ni and Pt containing HMFI, HMOR and HBEA // Applied Catalysis A: General. – 2001. – Vol. 218.- № 1–2. – P. 139–149.
29. Francis J., Guillon E., Bats N., Pichon C., Corma A., Simon L.J. Design of improved hydrocracking catalysts by increasing the proximity between acid and metallic sites // Applied Catalysis A: General. – 2011. – Vol. 409–410. – P. 140–147.
30. Campelo J.M., Lee A.F., Luque R., Luna D., Marinas J.M., Romero A.A. Preparation of Highly Active and Dispersed Platinum Nanoparticles on Mesoporous Al-MCM-48 and Their Activity in

- the Hydroisomerisation of n- Octane // Chemistry - A European Journal. – 2008. – Vol. 14.- № 19. – P. 5988–5995.
31. Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production // Catalysis Today. – 2010. – Vol. 153.- № 1–2. – P. 1–68.
 32. Ward J.W. Hydrocracking processes and catalysts // Fuel Processing Technology. – 1993. – Vol. 35.- № 1–2. – P. 55–85.
 33. Deldari H. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins // Applied Catalysis A: General. – 2005. – Vol. 293.- № 1–2. – P. 1–10.
 34. Yan T.Y. Effect of Metal on Zeolite Catalysts for Extinction Hydrocracking // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 1990. – Vol. 29.- № 10. – P. 1995–1998.
 35. Topsøe H., Clausen B.S., Candia R., Wivel C., Mørup S. In situ Mössbauer emission spectroscopy studies of unsupported and supported sulfided Co-Mo hydrodesulfurization catalysts: Evidence for and nature of a Co-Mo-S phase // Journal of Catalysis. – 1981. – Vol. 68.- № 2. – P. 433–452.
 36. Topsøe H. The role of Co–Mo–S type structures in hydrotreating catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2007. – Vol. 322. – P. 3–8.
 37. Besenbacher F., Brorson M., Clausen B.S., Helveg S., Hinnemann B., Kibsgaard J., Lauritsen J.V., Moses P.G., Nørskov J.K., Topsøe H. Recent STM, DFT and HAADF-STEM studies of sulfide-based hydrotreating catalysts: Insight into mechanistic, structural and particle size effects // Catalysis Today. – 2008. – Vol. 130.- № 1. – P. 86–96.
 38. Lauritsen J. V., Vang R.T., Besenbacher F. From atom-resolved scanning tunneling microscopy (STM) studies to the design of new catalysts // Catalysis Today. – 2006. – Vol. 111.- № 1–2. – P. 34–43.
 39. Lauritsen J. V., Kibsgaard J., Olesen G.H., Moses P.G., Hinnemann B., Helveg S., Nørskov J.K., Clausen B.S., Topsøe H., Lægsgaard E., Besenbacher F. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS₂-based hydrotreating catalysts // Journal of Catalysis. – 2007. – Vol. 249.- № 2. – P. 220–233.
 40. Kelly S.D., Yang N., Mickelson G.E., Greenlay N., Karapetrova E., Sinkler W., Bare S.R. Structural characterization of Ni–W hydrocracking catalysts using in situ EXAFS and HRTEM // Journal of Catalysis. – 2009. – Vol. 263.- № 1. – P. 16–33.
 41. Girleanu M., Alphazan T., Boudene Z., Bonduelle-Skrzypczak A., Legens C., Gay A.S., Copéret C., Ersen O., Raybaud P. Magnifying the morphology change induced by a nickel promoter in tungsten(IV) sulfide industrial hydrocracking catalyst: A HAADF-STEM and DFT study // ChemCatChem. – 2014. – Vol. 6.- № 6. – P. 1594–1598.
 42. Daage M., Chianelli R.R. Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The “Rim-Edge” Model // Journal of Catalysis. – 1994. – Vol. 149. – P. 414–427.

43. Castillo-Villalon P., Ramirez J., Vargas-Luciano J.A. Analysis of the role of citric acid in the preparation of highly active HDS catalysts // *Journal of Catalysis*. – 2014. – Vol. 320.- № 1. – P. 127–136.
44. Fujikawa T. Highly active CoMo HDS catalyst for the production of clean diesel fuels // *Catalysis Surveys from Asia*. – 2006. – Vol. 10.- № 2. – P. 89–97.
45. Lélías M.A., Le Guludec E., Mariey L., van Gestel J., Travert A., Oliviero L., Maugé F. Effect of EDTA addition on the structure and activity of the active phase of cobalt-molybdenum sulfide hydrotreatment catalysts // *Catalysis Today*. – 2010. – Vol. 150.- № 3–4. – P. 179–185.
46. van Haandel L., Bremmer G.M., Hensen E.J.M., Weber T. The effect of organic additives and phosphoric acid on sulfidation and activity of (Co)Mo/Al₂O₃hydrodesulfurization catalysts // *Journal of Catalysis*. – 2017. – Vol. 351. – P. 95–106.
47. Pashigreva A. V., Klimov O. V., Bukhtiyarova G.A., Fedotov M.A., Kochubey D.I., Chesalov Y.A., Zaikovskii V.I., Prosvirin I.P., Noskov A.S. The superior activity of the CoMo hydrotreating catalysts, prepared using citric acid: What's the reason? // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2010. – Vol. 175. – P. 109–116.
48. Alsobaai A.M., Zakaria R., Hameed B.H. Gas oil hydrocracking on NiW/USY catalyst: Effect of tungsten and nickel loading // *Chemical Engineering Journal*. – 2007. – Vol. 132.- № 1–3. – P. 77–83.
49. Cui G., Wang J., Fan H., Sun X., Jiang Y., Wang S., Liu D., Gui J. Towards understanding the microstructures and hydrocracking performance of sulfided Ni–W catalysts: Effect of metal loading // *Fuel Processing Technology*. – 2011. – Vol. 92.- № 12. – P. 2320–2327.
50. Ancheyta J., Rana M.S., Furimsky E. Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: Tutorial // *Catalysis Today*. – 2005. – Vol. 109.- № 1–4. – P. 3–15.
51. Dik P.P., Kazakov M.O., Pereyma V.Y., Klimov O.V., Uvarkina D.D., Danilova I.G., Noskov A.S., Budukva S.V., Leonova K.A. Hydroprocessing of hydrocracker bottom on Pd containing bifunctional catalysts // *Catalysis Today*. – 2015. – Vol. 271. – P. 154–162.
52. Schwarz J.A., Russell B.G., Harnsberger H.F. A study of pyridine adsorbed on silica-alumina catalysts by combined infrared spectroscopy and temperature-programmed desorption // *Journal of Catalysis*. – 1978. – Vol. 54.- № 3. – P. 303–317.
53. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – МИР: Москва. – 1976. – 768 с.
54. Рабо Д. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. – МИР: Москва. – 1980. – 506 с.
55. Sandoval-Díaz L.E., González-Amaya J.A., Trujillo C.A. General aspects of zeolite acidity characterization // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2015. – Vol. 215. – P. 229–243.
56. Мустафаева Р.М. Цеолитсодержащие катализаторы в процессах получения ароматических углеводородов. – Баку. – 2012. – 175 с.

57. Grijndling C. Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules.pdf // *Catalysis Today*. – 1996. – Vol. 27. – P. 353–376.
58. Paukshtis E.A., Yurchenko E.N. Study of the Acid–Base Properties of Heterogeneous Catalysts by Infrared Spectroscopy // *Russian Chemical Reviews*. – 1983. – Vol. 52.- № 3. – P. 242–258.
59. Phung T.K., Busca G. On the Lewis acidity of protonic zeolites // *Applied Catalysis A: General*. – 2015. – Vol. 504. – P. 151–157.
60. Jentys A., Lercher J.A. Techniques of zeolite characterization // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2001. – Vol. 58. – P. 345–386.
61. Gola A., Rebours B., Milazzo E., Lynch J., Benazzi E., Lacombe S., Delevoye L., Fernandez C. Effect of leaching agent in the dealumination of stabilized Y zeolites // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2000. – Vol. 40.- № 1–3. – P. 73–83.
62. Lakiss L., Kouvatas C., Gilson J.P., Aleksandrov H.A., Vayssilov G.N., Nesterenko N., Mintova S., Valtchev V. Unlocking the Potential of Hidden Sites in Faujasite: New Insights in a Proton Transfer Mechanism // *Angewandte Chemie*. – 2021. – Vol. 60.- № 51. – P. 26702–26709.
63. Schwarz J.A. Temperature-Programmed Desorption and Reaction: Applications to Supported Catalysts // *Catalysis Reviews*. – 1983. – Vol. 25.- № 2. – P. 141–227.
64. Niwa M., Suzuki K., Katada N., Kanougi T., Atoguchi T. Ammonia IRMS-TPD study on the distribution of acid sites in mordenite // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – Vol. 109.- № 40. – P. 18749–18757.
65. Chen L., Zheng A., Deng F., Su Y., Zhang H., Li S., Yang J., Ye C. Brønsted/Lewis Acid Synergy in Dealuminated HY Zeolite: A Combined Solid-State NMR and Theoretical Calculation Study // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – Vol. 129.- № 36. – P. 11161–11171.
66. Liu C., Li G., Hensen E.J.M., Pidko E.A. Relationship between acidity and catalytic reactivity of faujasite zeolite: A periodic DFT study // *Journal of Catalysis*. – 2016. – Vol. 344. – P. 570–577.
67. Zhao W., Zhang W., Peng S., Liu W., Mei D. Effects of Next-Nearest-Neighbor Aluminum Location on the Brønsted Acidity of HY Zeolites // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2022. – Vol. 126.- № 49. – P. 20864–20877.
68. Silaghi M.C., Chizallet C., Raybaud P. Challenges on molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2014. – Vol. 191. – P. 82–96.
69. Weitkamp J., Hunger M. Acid and base catalysis on zeolites // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – Elsevier Inc. – 2007. – Vol. 168. – 787–835 p.
70. Busca G. Acidity and basicity of zeolites: A fundamental approach // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2017. – Vol. 254. – P. 3–16.
71. Shannon R.D., Gardner K.H., Staley R.H., Bergeret G., Gallezot P., Auroux A. The nature of the

- nonframework aluminum species formed during the dehydroxylation of H-Y // *Journal of Physical Chemistry*. – 1985. – Vol. 89.- № 22. – P. 4778–4788.
72. Wang Z., Wang L., Jiang Y., Hunger M., Huang J. Cooperativity of Brønsted and Lewis acid sites on zeolite for glycerol dehydration // *ACS Catalysis*. – 2014. – Vol. 4.- № 4. – P. 1144–1147.
 73. Katada N., Kageyama Y., Takahara K., Kanai T., Begum H.A., Niwa M. Acidic property of modified ultra stable Y zeolite: increase in catalytic activity for alkane cracking by treatment with ethylenediaminetetraacetic acid salt // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2004. – Vol. 211.- № 1–2. – P. 119–130.
 74. Gonzales N.O., Bell A.T., Chakraborty A.K. Density Functional Theory Calculations of the Effects of Local Composition and Defect Structure on the Proton Affinity of H-ZSM-5 // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2002. – Vol. 101.- № 48. – P. 10058–10064.
 75. Leydier F., Chizallet C., Chaumonnot A., Digne M., Soyer E., Quoineaud A.-A., Costa D., Raybaud P. Brønsted acidity of amorphous silica–alumina: The molecular rules of proton transfer // *Journal of Catalysis*. – 2011. – Vol. 284.- № 2. – P. 215–229.
 76. Bokhoven J.A. van, Williams B.A., W. Ji D.C.K., Kung H.H., J.T. Miller. Observation of a compensation relation for monomolecular alkane cracking by zeolites: the dominant role of reactant sorption // *J. Catal.* – 2004. – Vol. 224. – P. 50–59.
 77. Chizallet C., Raybaud P. Density functional theory simulations of complex catalytic materials in reactive environments: beyond the ideal surface at low coverage // *Catal. Sci. Technol.* – 2014. – Vol. 4. – P. 2797–2813.
 78. Leydier F., Chizallet C., Costa D., Raybaud P. Revisiting carbenium chemistry on amorphous silica-alumina: Unraveling their milder acidity as compared to zeolites // *Journal of Catalysis*. – 2015. – Vol. 325. – P. 35–47.
 79. Hassan A., Ahmed S., Ali M.A., Hamid H., Inui T. A comparison between β - and USY-zeolite-based hydrocracking catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – Vol. 220.- № 1–2. – P. 59–68.
 80. Soualah A., Lemberon J.L., Pinard L., Chater M., Magnoux P., Moljord K. Hydroisomerization of long-chain n -alkanes on bifunctional Pt / zeolite catalysts : Effect of the zeolite structure on the product selectivity and on the reaction mechanism. – 2008. – Vol. 336. – P. 23–28.
 81. Muñoz Arroyo J.A., Martens G.G., Froment G.F., Marin G.B., Jacobs P.A., Martens J.A. Hydrocracking and isomerization of n-paraffin mixtures and a hydrotreated gasoil on Pt/ZSM-22: confirmation of pore mouth and key–lock catalysis in liquid phase // *Applied Catalysis A: General*. – 2000. – Vol. 192.- № 1. – P. 9–22.
 82. Wade R., Vislosky J., Maesen T., Torchia D. Improvements to hydrocracking catalyst activity and selectivity at various operational and feedstocks conditions are discussed // *Petroleum*

- Technology Quarterly. – 2009. – Vol. 3. – P. 1.
83. Toulhoat H., Raybaud P. Catalysis by Transition Metal Sulfides: from molecular theory to industrial application // Editions Technip. – 2013. – 737 p.
 84. Golubev I.S., Dik P.P., Kazakov M.O., Klimov O. V., Noskov A.S. The Influence of Test Conditions for the Second Hydrocracking Stage Catalysts on the Time to Reach Steady-State Activity // Catalysis in Industry. – 2023. – Vol. 15.- № 4. – P. 434–442.
 85. Sau M., Basak K., Manna U., Santra M., Verma R.P. Effects of organic nitrogen compounds on hydrotreating and hydrocracking reactions // Catalysis Today. – 2005. – Vol. 109.- № 1–4. – P. 112–119.
 86. Van Dijk A., de Vries A.F., van Veen J.A.R., Stork W.H.J., Blauwhoff P.M.M. Evaluation of hydrocracking catalysts in recycle tests // Catalysis Today. – 1991. – Vol. 11.- № 1. – P. 129–139.
 87. Marafi M., Stanislaus A., Furimsky E. Catalyst Deactivation // Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysts. – 2017. – P. 67–140.
 88. Yan T.Y. Modified Zeolite-Based Catalyst for Effective Extinction Hydrocracking // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 1989. – Vol. 28.- № 10. – P. 1463–1466.
 89. Ali M.A., Tatsumi T., Masuda T. Development of heavy oil hydrocracking catalysts using amorphous silica-alumina and zeolites as catalyst supports // Applied Catalysis A: General. – 2002. – Vol. 233.- № 1–2. – P. 77–90.
 90. Landau M. V, Vradman L., Valtchev V., Lezervant J., Liubich E., Talianker M. Hydrocracking of Heavy Vacuum Gas Oil with a Pt/H-beta-Al₂O₃ Catalyst: Effect of Zeolite Crystal Size in the Nanoscale Range // Ind. Eng. Chem. Res. – 2003. – Vol. 42. – P. 2773–2782.
 91. Cui Q., Zhou Y., Wei Q., Tao X., Yu G., Wang Y., Yang J. Role of the Zeolite Crystallite Size on Hydrocracking of Vacuum Gas Oil over NiW/Y-ASA Catalysts // Energy & Fuels. – 2012. – Vol. 26.- № 8. – P. 4664–4670.
 92. De Jong K.K.P., Zečević J., Friedrich H., de Jongh P.E., Bulut M., van Donk S., Kenmogne R., Finiels A., Hulea V., Fajula F. Zeolite Y Crystals with Trimodal Porosity as Ideal Hydrocracking Catalysts // Angewandte Chemie. – 2010. – Vol. 49.- № 52. – P. 10074–10078.
 93. Cambor M.A., Corma A., Martínez A., Martínez-Soria V., Valencia S. Mild hydrocracking of vacuum gasoil over NiMo-beta zeolite catalysts: The role of the location of the NiMo phases and the crystallite size of the zeolite // Journal of Catalysis. – 1998. – Vol. 179.- № 2. – P. 537–547.
 94. Anis S.F., Singaravel G., Hashaikeh R. Ni–W/nano zeolite Y catalysts for n-heptane hydrocracking // Materials Chemistry and Physics. – 2018. – Vol. 212. – P. 87–94.
 95. Meng L., Vanbutsele G., Pestman R., Godin A., Romero D.E., van Hoof A.J.F., Gao L., Kimpel T.F., Chai J., Martens J.A., Hensen E.J.M. Mechanistic aspects of n-paraffins hydrocracking:

- Influence of zeolite morphology and acidity of Pd(Pt)/ZSM-5 catalysts // *Journal of Catalysis*. – 2020. – Vol. 389. – P. 544–555.
96. Mi S., Wei T., Sun J., Liu P., Li X., Zheng Q., Gong K., Liu X., Gao X., Wang B., Zhao H., Liu H., Shen B. Catalytic function of boron to creating interconnected mesoporosity in microporous Y zeolites and its high performance in hydrocarbon cracking // *Journal of Catalysis*. – 2017. – Vol. 347. – P. 116–126.
 97. Honna K., Shimada H., Sato K., Matsubayashi N., Nishimura Y. Role of HY Zeolite Mesopores in Hydrocracking of Heavy Oils // *Journal of Catalysis*. – 2002. – Vol. 200.- № 2. – P. 288–297.
 98. Sato K., Nishimura Y., Shimada H. Preparation and activity evaluation of Y zeolites with or without mesoporosity // *Catal. Lett.* – 1999. – Vol. 60. – P. 83.
 99. Sonthisawate T., Nakanishi T., Nasu H., Hashimoto T., Ishihara A. Catalytic cracking reaction of vacuum gas oil and atmospheric residue by zeolite-containing microporous and mesoporous composites using Curie point pyrolyzer // *Fuel Processing Technology*. – 2016. – Vol. 142. – P. 337–344.
 100. Van Donk S., Janssen A.H., Bitter J.H., De Jong K.P. Generation, characterization, and impact of mesopores in zeolite catalysts // *Catalysis Reviews - Science and Engineering*. – 2003. – Vol. 45.- № 2. – P. 297–319.
 101. Agudelo J.L., Hensen E.J.M., Giraldo S.A., Hoyos L.J. Influence of steam-calcination and acid leaching treatment on the VGO hydrocracking performance of faujasite zeolite // *Fuel Processing Technology*. – 2015. – Vol. 133. – P. 89–96.
 102. Morin S., Ayrault P., Gnep N.S., Guisnet M. Influence of the framework composition of commercial HFAU zeolites on their activity and selectivity in m-xylene transformation // *Applied Catalysis A: General*. – 1998. – Vol. 166.- № 2. – P. 281–292.
 103. Sasaki Y., Suzuki T., Takamura Y., Saji A., Saka H. Structure analysis of the mesopore in dealuminated zeolite Y by high resolution TEM observation with slow scan CCD camera // *Journal of Catalysis*. – 1998. – Vol. 178.- № 1. – P. 94–100.
 104. Janssen A.H., Koster A.J., de Jong K.P. Three-Dimensional Transmission Electron Microscopic Observations of Mesopores in Dealuminated Zeolite Y // *Angewandte Chemie*. – 2001. – Vol. 113.- № 6. – P. 1136–1138.
 105. Janssen A.H., Koster A.J., de Jong K.P. On the Shape of the Mesopores in Zeolite Y: A Three-Dimensional Transmission Electron Microscopy Study Combined with Texture Analysis // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2002. – Vol. 106.- № 46. – P. 11905–11909.
 106. Dutartre R., De Ménorval L.C., Di Renzo F., McQueen D., Fajula F., Schulz P. Mesopore formation during steam dealumination of zeolites: Influence of initial aluminum content and crystal size // *Microporous Materials*. – 1996. – Vol. 6.- № 5–6. – P. 311–320.

107. Ohshio N., Enomoto T., Honna K., Ueki H., Hashimoto Y., Aizono H., Yoshimoto M., Shimada H. Development of zeolite-based catalyst for resid hydrocracking // *Fuel*. – 2004. – Vol. 83.- № 14-15 SPEC. ISS. – P. 1895–1898.
108. Nesterenko N.S., Thibault-Starzyk F., Montouillout V., Yuschenko V. V., Fernandez C., Gilson J.P., Fajula F., Ivanova I.I. Accessibility of the acid sites in dealuminated small-pore mordenites studied by FTIR of co-adsorbed alkylpyridines and CO // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2004. – Vol. 71.- № 1–3. – P. 157–166.
109. Lee K.H., Ha B.H. Characterization of mordenites treated by HCl/steam or HF // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 1998. – Vol. 23.- № 3–4. – P. 211–219.
110. Tromp M., Van Bokhoven J.A., Garriga Oostenbrink M.T., Bitter J.H., De Jong K.P., Koningsberger D.C. Influence of the generation of mesopores on the hydroisomerization activity and selectivity of n-hexane over Pt/mordenite // *Journal of Catalysis*. – 2000. – Vol. 190.- № 2. – P. 209–214.
111. Agudelo J.L., Mezari B., Hensen E.J.M., Giraldo S.A., Hoyos L.J. On the effect of EDTA treatment on the acidic properties of USY zeolite and its performance in vacuum gas oil hydrocracking // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – Vol. 488. – P. 219–230.
112. Beyer H.K., Belenykaja I.M., Hange F., Tielen M., Grobet P.J., Jacobs P.A. Preparation of high-silica faujasites by treatment with silicon tetrachloride // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1985. – Vol. 81.- № 11. – P. 2889–2901.
113. Triantafillidis C.S., Vlessidis A.G., Evmiridis N.P. Dealuminated H–Y Zeolites: Influence of the Degree and the Type of Dealumination Method on the Structural and Acidic Characteristics of H–Y Zeolites // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2000. – Vol. 39.- № 2. – P. 307–319.
114. Goyvaerts D., Martens J.A., Grobet P.J., Jacobs P.A. Factors affecting the formation of extra-framework species and mesopores during dealumination of zeolite Y // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1991. – Vol. 63.- № C. – P. 381–395.
115. Cruz J.M., Corma A., Fornés V. Framework and extra-framework aluminium distribution in (NH₄)₂F₆Si-dealuminated Y zeolites. Relevance to cracking catalysts // *Applied Catalysis*. – 1989. – Vol. 50.- № 1. – P. 287–293.
116. Li W., Zheng J., Luo Y., Tu C., Zhang Y., Da Z. Hierarchical Zeolite Y with Full Crystallinity: Formation Mechanism and Catalytic Cracking Performance // *Energy and Fuels*. – 2017. – Vol. 31.- № 4. – P. 3804–3811.
117. Beyerlein R.A., Choi-feng C., Hall J.B., Huggins B.J., Ray G.J. Effect of steaming on defect structure and acid catalysis of protonated zeolites // *Topics in Catalysis*. – 1997. – Vol. 4.- № 1–

2. – P. 27–42.
118. Serrano D.P., Escola J.M., Pizarro P. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – Vol. 42.- № 9. – P. 4004–4035.
119. Verboekend D., Vilé G., Pérez-Ramírez J. Hierarchical γ and USY zeolites designed by post-synthetic strategies // *Advanced Functional Materials*. – 2012. – Vol. 22.- № 5. – P. 916–928.
120. Groen J.C., Moulijn J.A., Pérez-Ramírez J. Desilication: On the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites // *Journal of Materials Chemistry*. – 2006. – Vol. 16.- № 22. – P. 2121–2131.
121. García-Martínez J., Johnson M., Valla J., Li K., Ying J.Y. Mesoporous zeolite γ - High hydrothermal stability and superior FCC catalytic performance // *Catalysis Science and Technology*. – 2012. – Vol. 2.- № 5. – P. 987–994.
122. Ivanova I.I., Knyazeva E.E. Micro-mesoporous materials obtained by zeolite recrystallization: Synthesis, characterization and catalytic applications // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – Vol. 42.- № 9. – P. 3671–3688.
123. Kazakov M.O., Nadeina K.A., Danilova I.G., Dik P.P., Klimov O.V., Pereyma V.Y., Paukshtis E.A., Golubev I.S., Prosvirin I.P., Gerasimov E.Y., Dobryakova I.V., Knyazeva E.E., Ivanova I.I., Noskov A.S. Influence of USY zeolite recrystallization on physicochemical properties and catalytic performance of NiMo/USY-Al₂O₃ hydrocracking catalysts // *Catalysis Today*. – 2019. – Vol. 329.- № January. – P. 108–115.
124. Kazakov M.O., Nadeina K.A., Danilova I.G., Dik P.P., Klimov O.V., Pereyma V.Y., Gerasimov E.Y., Dobryakova I. V., Knyazeva E.E., Ivanova I.I., Noskov A.S. Hydrocracking of vacuum gas oil over NiMo/Y-Al₂O₃: Effect of mesoporosity introduced by zeolite Y recrystallization // *Catalysis Today*. – 2018. – Vol. 305.- № May 2017. – P. 117–125.
125. Weitkamp J., Ernst S. Factors Influencing the Selectivity of Hydrocracking in Zeolites. – 1990. – № 221. – P. 343–354.
126. Shirazi L., Jamshidi E., Ghasemi M.R. The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size // *Crystal Research and Technology*. – 2008. – Vol. 43.- № 12. – P. 1300–1306.
127. Aguayo A.T., Benito P.L., Olazar M., Bilbao J., Gayubo A.G. Effect of Si/Al Ratio and of Acidity of H-ZSM5 Zeolites on the Primary Products of Methanol to Gasoline Conversion // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. – 2002. – Vol. 66.- № 2. – P. 183–191.
128. Xu B., Bordiga S., Prins R., van Bokhoven J.A. Effect of framework Si/Al ratio and extra-framework aluminum on the catalytic activity of Y zeolite // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – Vol. 333.- № 2. – P. 245–253.
129. Ino T., Al-Khattaf S. Effect of unit cell size on the activity and coke selectivity of FCC catalysts

- // Applied Catalysis A: General. – 1996. – Vol. 142. – P. 5–17.
130. Yan Z., Ma D., Zhuang J., Liu X., Liu X., Han X., Bao X., Chang F., Lei X., Liu Z. On the acid-dealumination of US Y zeolite: a solid state NMR investigation // Journal of molecular catalysis: Chemical. – 2003. – Vol. 194. – P. 153–167.
 131. Bazyari A., Khodadadi A.A., Hosseinpour N., Mortazavi Y. Effects of steaming-made changes in physicochemical properties of Y-zeolite on cracking of bulky 1,3,5-triisopropylbenzene and coke formation // Fuel Processing Technology. – 2009. – Vol. 90.- № 10. – P. 1226–1233.
 132. Al-Khattaf S. The influence of Y-zeolite unit cell size on the performance of FCC catalysts during gas oil catalytic cracking // Applied Catalysis A: General. – 2002. – Vol. 231.- № 1–2. – P. 293–306.
 133. Salam M.A., Cheah Y.W., Ho P.H., Olsson L., Creaser D. Hydrotreatment of lignin dimers over NiMoS-USY: effect of silica/alumina ratio // Sustainable Energy & Fuels. – 2021. – Vol. 5.- № 13. – P. 3445–3457.
 134. Corma A., García H. Lewis acids: From conventional homogeneous to green homogeneous and heterogeneous catalysis // Chemical Reviews. – 2003. – Vol. 103.- № 11. – P. 4307–4365.
 135. Schallmoser S., Ikuno T., Wagenhofer M.F., Kolvenbach R., Haller G.L., Sanchez-Sanchez M., Lercher J.A. Impact of the local environment of Brønsted acid sites in ZSM-5 on the catalytic activity in n-pentane cracking // Journal of Catalysis. – 2014. – Vol. 316. – P. 93–102.
 136. Li S., Zheng A., Su Y., Zhang H., Chen L., Yang J., Ye C., Deng F. Brønsted/Lewis Acid Synergy in Dealuminated HY Zeolite: A Combined Solid-State NMR and Theoretical Calculation Study // Journal of the American Chemical Society. – 2007. – Vol. 129.- № 36. – P. 11161–11171.
 137. Katada N., Nakata S., Kato S., Kanehashi K., Saito K., Niwa M. Detection of active sites for paraffin cracking on USY zeolite by ^{27}Al MQMAS NMR operated at high magnetic field 16 T // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2005. – Vol. 236.- № 1–2. – P. 239–245.
 138. Yang J., Zuo T., Lu J. Effect of preparation methods on the hydrocracking performance of NiMo/ Al_2O_3 catalysts // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2021. – Vol. 32. – P. 224–230.
 139. Mitchell S., Michels N.L., Pérez-Ramírez J. From powder to technical body: The undervalued science of catalyst scale up // Chemical Society Reviews. – 2013. – Vol. 42.- № 14. – P. 6094–6112.
 140. Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Корябкина Н.А. Алюмооксидные носители: производство, свойства и применение в каталитических процессах защиты окружающей среды: Аналитический обзор // Экология. – 1998. – Т 50. – С. 1–80.
 141. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. – Новосибирск. – 1983. – 263 с.

142. Mendes P.S.F., Silva J.M., Ribeiro M.F., Daudin A., Bouchy C. From powder to extrudate zeolite-based bifunctional hydroisomerization catalysts: on preserving zeolite integrity and optimizing Pt location // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2018. – Vol. 62. – P. 72–83.
143. Van Garderen N., Clemens F.J., Aneziris C.G., Graule T. Improved γ -alumina support based pseudo-boehmite shaped by micro-extrusion process for oxygen carrier support application // *Ceramics International*. – 2012. – Vol. 38.- № 7. – P. 5481–5492.
144. Drouin J.M., Chopin T., Nortier P., Van H.D. Rheology and Structure of Peptized Boehmite Pastes Differential scanning calorimetry. – 1988. – Vol. 125.- № 1.
145. Zakharchenya R.I. Influence of peptization on the properties of alumina produced from boehmite sols // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 1996. – Vol. 6.- № 2. – P. 179–186.
146. Zheng Y., Song J., Xu X., He M., Wang Q., Yan L. Peptization Mechanism of Boehmite and Its Effect on the Preparation of a Fluid Catalytic Cracking Catalyst // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2014. – Vol. 53.- № 24. – P. 10029–10034.
147. Lakiss L., Gilson J.P., Valtchev V., Mintova S., Vicente A., Vimont A., Bedard R., Abdo S., Bricker J. Zeolites in a good shape: Catalyst forming by extrusion modifies their performances // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2020. – Vol. 299.- № November 2019.
148. Старцев А.Н. Сульфидные катализаторы: синтез, структура, свойства. – Гео: Новосибирск. – 2007. – 206 с.
149. Jos Van Dillen A., Terörde R.J.A.M., Lensveld D.J., Geus J.W., De Jong K.P. Synthesis of supported catalysts by impregnation and drying using aqueous chelated metal complexes // *Journal of Catalysis*. – 2003. – Vol. 216.- № 1–2. – P. 257–264.
150. Kishan G., Coulier L., de Beer V.H.J., van Veen J.A.R., Niemantsverdriet J.W. Preparation of highly active NiW hydrotreating model catalysts with 1,2-cyclohexanediamine-N,N,N'N'-tetraacetic acid (CyDTA) as a chelating agent // *Chemical Communications*. – 2000. – Vol. 0.- № 13. – P. 1103–1104.
151. Veen J.A.R. van, Colijn H.A., Welsenens A.J. van. On the formation of type I and type II NiMoS phases in NiMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts and its catalytic implications // *Fuel Processing Technology*. – 1993. – Vol. 35. – P. 137–157.
152. Al-Dalama K., Stanislaus A. Temperature programmed reduction of SiO₂–Al₂O₃ supported Ni, Mo and NiMo catalysts prepared with EDTA // *Thermochimica Acta*. – 2011. – Vol. 520.- № 1. – P. 67–74.
153. Calderón-Magdaleno M.Á., Mendoza-Nieto J.A., Klimova T.E. Effect of the amount of citric acid used in the preparation of NiMo/SBA-15 catalysts on their performance in HDS of dibenzothiophene-type compounds // *Catalysis Today*. – 2014. – Vol. 220–222. – P. 78–88.
154. Wu H., Duan A., Zhao Z., Qi D., Li J., Liu B., Jiang G., Liu J., Wei Y., Zhang X. Preparation of

- NiMo/KIT-6 hydrodesulfurization catalysts with tunable sulfidation and dispersion degrees of active phase by addition of citric acid as chelating agent // *Fuel*. – 2014. – Vol. 130. – P. 203–210.
155. Karakostas L., Bourikas K., Lycourghiotis A. Tungsten – Oxo-Species Deposited on Alumina. – 1996. – Vol. 305.- № 0287. – P. 295–305.
 156. Santolalla-Vargas C.E., Suárez Toriello V.A., De los Reyes J.A., Cromwell D.K., Pawelec B., Fierro J.L.G. Effects of pH and chelating agent on the NiWS phase formation in NiW/ γ -Al₂O₃ HDS catalysts // *Materials Chemistry and Physics*. – 2015. – Vol. 166. – P. 105–115.
 157. Prada Silvy R. Parameters controlling the scale-up of CoMoP/ γ -Al₂O₃ and NiMoP/ γ -Al₂O₃ catalysts for the hydrotreating and mild-hydrocracking of heavy gasoil // *Catalysis Today*. – 2019. – Vol. 338.- № January. – P. 93–99.
 158. Dik P.P., Nadeina K.A., Kazakov M.O., Klimov O. V, Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Noskov A.S. Hydrocracking of Vacuum Gasoil on NiMo/AAS-Al₂O₃ Catalysts Prepared from Citric Acid: Effect of the Catalyst Heat Treatment Temperature // *Catalysis in Industry*. – 2018. – Vol. 10.- № 1.– P. 29–40.
 159. Chen S., Minghua G., Li T., Cao G. Amorphous Silica-Alumina, A Carrier Combination and A Hydrocracking Catalyst Containing the Same, And Processes for The Preparation Thereof: pat. US6723297B2 USA. – 2002. – P. 17.
 160. Emeis C.A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1993. – Vol. 141.- № 2. – P. 347–354.
 161. Harris R.K., Becker E.D., De Menezes S.M.C., Goodfellow R., Granger P. NMR Nomenclature: Nuclear Spin Properties and Conventions for Chemical Shifts. IUPAC Recommendations 2001 // *Solid state nuclear magnetic resonance*. – 2002. – Vol. 22.- № 4. – P. 458–483.
 162. Massiot D., Fayon F., Capron M., King I., Le Calvé S., Alonso B., Durand J.O., Bujoli B., Gan Z., Hoatson G. Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra // *Magnetic Resonance in Chemistry*. – 2002. – Vol. 40.- № 1. – P. 70–76.
 163. Dik P.P., Klimov O.V., Koryakina G.I., Leonova K.A., Pereyma V.Y., Budukva S.V., Gerasimov E.Y., Noskov A.S. Composition of stacked bed for VGO hydrocracking with maximum diesel yield // *Catalysis Today*. – 2014. – Vol. 220–222. – P. 124–132.
 164. Dik P.P., Danilova I.G., Golubev I.S., Kazakov M.O., Nadeina K.A., Budukva S.V., Pereyma V.Y., Ivanova I.I., Bok T.O., Klimov O.V., Dobryakova I.V., Prosvirin I.P., Gerasimov E.Y., Knyazeva E.E., Noskov A.S. Hydrocracking of vacuum gas oil over NiMo/zeolite-Al₂O₃: Influence of zeolite properties // *Fuel*. – 2018. – Vol. 237.- № March 2018. – P. 178–190.
 165. Perez De la Rosa M., Mehta A., Berhault G., Chianelli R.R., Yácaman M.J. The single-layered

- morphology of supported MoS₂-based catalysts-The role of the cobalt promoter and its effects in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – Vol. 345.- № 1. – P. 80–88.
166. Pereyma V.Y., Klimov O.V. V., Prosvirin I.P.P., Gerasimov E.Y., Yashnik S.A.A., Noskov A.S.S. Effect of thermal treatment on morphology and catalytic performance of NiW/Al₂O₃ catalysts prepared using citric acid as chelating agent // *Catalysis Today*. – 2018. – Vol. 305.- № April 2017. – P. 162–170.
 167. Mendes P.S.F., Silva J.M., Ribeiro M.F., Bouchy C., Daudin A. Quantification of the available acid sites in the hydrocracking of nitrogen-containing feedstocks over USY shaped NiMo-catalysts // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2019. – Vol. 71. – P. 167–176.
 168. Pirngruber G.D., Maury S., Daudin A., Alspektor P.Y., Bouchy C., Guillon E. Balance between (De)hydrogenation and Acid Sites: Comparison between Sulfide-Based and Pt-Based Bifunctional Hydrocracking Catalysts // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2020. – Vol. 59.- № 28. – P. 12686–12695.
 169. Cychosz K.A., Guillet-Nicolas R., García-Martínez J., Thommes M. Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials // *Chemical Society Reviews*. – 2017. – Vol. 46.- № 2. – P. 389–414.
 170. De Bont P.W., Vissenberg M.J., De Beer V.H.J., Van Veen J.A.R., Van Santen R.A., Van Der Kraan A.M. Molybdenum-sulfide particles inside NaY zeolite as a hydrotreating catalyst prepared by adsorption of Mo(CO)₆ // *Applied Catalysis A: General*. – 2000. – Vol. 202.- № 1. – P. 99–116.
 171. Hensen E.J.M., Van Veen J.A.R. Encapsulation of transition metal sulfides in faujasite zeolite for hydroprocessing applications // *Catalysis Today*. – 2003. – Vol. 86.- № 1–4. – P. 87–109.
 172. Furimsky E., Massoth E.F. Deactivation of Hydroprocessing Catalysts // *Catalysis Today*. – 1999. – Vol. 52. – P. 381–495.
 173. Busca G. Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts // *Catalysis Today*. – 1998. – Vol. 41.- № 1–3. – P. 191–206.
 174. Minaev P.P., Nikulshin P.A., Kulikova M.S., Pimerzin A.A., Kogan V.M. NiWS/Al₂O₃ hydrotreating catalysts prepared with 12-tungstophosphoric heteropolyacid and nickel citrate: Effect of Ni/W ratio // *Applied Catalysis A: General*. – 2015. – Vol. 505. – P. 456–466.
 175. Díaz de León J.N., Antunes-García J., Alonso-Núñez G., Zepeda T.A., Galvan D.H., de los Reyes J.A., Fuentes S. Support effects of NiW hydrodesulfurization catalysts from experiments and DFT calculations // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – Vol. 238.- № July. – P. 480–490.
 176. Díaz De León J.N., Picquart M., Massin L., Vrinat M., De Los Reyes J.A. Hydrodesulfurization of sulfur refractory compounds: Effect of gallium as an additive in NiWS/ γ -Al₂O₃ catalysts //

- Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2012. – Vol. 363–364. – P. 311–321.
177. Zhang L., Dong P., Fu W., Dai Q., Tang T. MOR nanosheet assemblies supported NiW catalysts in the hydrodesulfurization of the 4,6-DMDBT: Effect of Ni/W ratio on the catalytic performance // *Catalysis Today*. – 2018. – Vol. 316.- № November 2017. – P. 99–106.
 178. Tayeb K. Ben, Lamonier C., Lancelot C., Fournier M., Bonduelle-Skrzypczak A., Bertoncini F. Active phase genesis of NiW hydrocracking catalysts based on nickel salt heteropolytungstate: Comparison with reference catalyst // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2012. – Vol. 126. – P. 55–63.
 179. Dik P.P., Doronin V.P., Gerasimov E.Y., Kazakov M.O. NiMo / USY-Alumina Catalysts with Different Zeolite Content for Vacuum Gas Oil Hydrocracking Over Stacked Beds // *Proceedings of the Scientific-Practical Conference “Research and Development - 2016.”* – 2016. – P. 319–328.
 180. Shimada H., Yoshitomi S., Sato T., Matsubayashi N., Imamura M., Yoshimura Y., Nishijima A. Dual-functional Ni-Mo sulfide catalysts on zeolite-alumina supports for hydrotreating and hydrocracking of heavy oils // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1997. – Vol. 106. – P. 115–128.
 181. Browning B.E., Pitault I., Couenne F., Tayakout-Fayolle M. Effects of Bifunctional Catalyst Geometry on Vacuum Gas Oil Hydrocracking Conversion and Selectivity for Middle Distillate // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2018. – Vol. 57.- № 49. – P. 16579–16592.
 182. Henry R., Tayakout-Fayolle M., Afanasiev P., Lorentz C., Lapisardi G., Pirngruber G. Vacuum gas oil hydrocracking performance of bifunctional Mo/Y zeolite catalysts in a semi-batch reactor // *Catalysis Today*. – 2014. – Vol. 220–222. – P. 159–167.
 183. Inamura K., Iino A. Development of zeolite hydrocracking catalyst and system for resid hydrodesulfurization unit // *Catalysis Today*. – 2011. – Vol. 164.- № 1. – P. 204–208.
 184. Jiang J., Dong Z., Chen H., Sun J., Yang C., Cao F. The effect of additional zeolites in amorphous silica-alumina supports on hydrocracking of semirefined paraffinic wax // *Energy and Fuels*. – 2013. – Vol. 27.- № 2. – P. 1035–1039.
 185. Gutberlet L.C., Bertolacini R.J., Kukes S.G. Design of a Nickel–Tungsten Hydrocracking Catalyst // *Energy and Fuels*. – 1994. – Vol. 8.- № 1. – P. 227–233.
 186. Dik P.P., Golubev I.S., Kazakov M.O., Pereyma V.Y., Smirnova M.Y., Prosvirin I.P., Gerasimov E.Y., Kondrashev D.O., Golovachev V.A., Kleimenov A. V., Vedernikov O.S., Klimov O. V., Noskov A.S. Influence of zeolite content in NiW/Y-ASA-Al₂O₃ catalyst for second stage hydrocracking // *Catalysis Today*. – 2021. – Vol. 377. – P. 50–58.
 187. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore

- size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure and Applied Chemistry*. – 2015. – Vol. 87. – P. 1051–1069.
188. Sato K., Nishimura Y., Matsubayashi N., Imamura M., Shimada H. Structural changes of Y zeolites during ion exchange treatment: effects of Si/Al ratio of the starting NaY // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2003. – Vol. 59.- № 2–3. – P. 133–146.
 189. Lutz W., Shutilov R.A., Gavrilov V.Y. Pore structure of USY zeolites in dependence on steaming condition // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. – 2014. – Vol. 640.- № 3–4. – P. 577–581.
 190. Lutz W., Rüschler C.H., Heidemann D. Determination of the framework and non-framework [SiO₂] and [AlO₂] species of steamed and leached faujasite type zeolites: calibration of IR, NMR, and XRD data by chemical methods // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2002. – Vol. 55.- № 2. – P. 193–202.
 191. Lutz W., Toufar H., Heidemann D., Salman N., Rüschler C.H., Gesing T.M., Buhl J.C., Bertram R. Siliceous extra-framework species in dealuminated Y zeolites generated by steaming // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2007. – Vol. 104.- № 1–3. – P. 171–178.
 192. Costa A.A., Wilson W.B., Wang H., Campiglia A.D., Dias J.A., Dias S.C.L. Comparison of BEA, USY and ZSM-5 for the quantitative extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2012. – Vol. 149.- № 1. – P. 186–192.
 193. Lutz W. Zeolite Y: Synthesis, modification, and properties - A case revisited // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2014. – Vol. 2014.
 194. Wei L.J., Peng P., Qiao K., Cheng G.N., Jerome Etim U., Yan Z.F. Hierarchical Y zeolite with accessible intracrystalline mesopores and enhanced hydrocracking performances via sequential multi-carboxyl acid and fluoroborate post-treatments // *Fuel*. – 2023. – Vol. 354. – P. 129289.
 195. Ющенко В.В. Расчет спектров кислотности катализаторов по данным ТПД аммиака // *Журнал физической химии*. – 1997. – Т. 71.- № 4. – С. 628–632.
 196. Corma A., Fornés V., Melo F. V., Herrero J. Comparison of the information given by ammonia t.p.d. and pyridine adsorption-desorption on the acidity of dealuminated HY and LaHY zeolite cracking catalysts // *Zeolites*. – 1987. – Vol. 7.- № 6. – P. 559–563.
 197. Boréave A., Auroux A., Guimon C. Nature and strength of acid sites in HY zeolites: A multitechnical approach // *Microporous Materials*. – 1997. – Vol. 11.- № 5–6. – P. 275–291.
 198. Vissenberg M.J., Joosten L.J.M., Heffels M.M.E.H., Van Welsenens A.J., De Beer V.H.J., Van Santen R.A., Rob Van Veen J.A. Tungstate versus molybdate adsorption on oxidic surfaces: A chemical approach // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2000. – Vol. 104.- № 35. – P. 8456–8461.
 199. Van Der Meer Y., Hensen E.J.M., Van Veen J.A.R., Van Der Kraan A.M. Characterization and

- thiophene hydrodesulfurization activity of amorphous-silica–alumina-supported NiW catalysts // *Journal of Catalysis*. – 2004. – Vol. 228.- № 2. – P. 433–446.
200. Tolman N.L., Mukai J.M., Wang S., Zito A., Luo T., Liu H. The effect of physical adsorption on the capacitance of activated carbon electrodes // *Carbon*. – 2019. – Vol. 150. – P. 334–339.
 201. Li K., Chang Q., Yin J., Zhao C., Huang L., Tao Z., Yun Y., Zhang C., Xiang H., Yang Y., Li Y. Deactivation of Pt/KL catalyst during n-heptane aromatization reaction // *Journal of Catalysis*. – 2018. – Vol. 361. – P. 193–203.
 202. Ojuva A. Quantification of crystallinity in zeolites: PXRD with and without an internal standard and IR spectroscopy. – 2015. – № August 2009. – 29 p.
 203. Golubev I.S., Dik P.P., Kazakov M.O., Pereyma V.Y., Klimov O. V., Smirnova M.Y., Prosvirin I.P., Gerasimov E.Y., Kondrashev D.O., Golovachev V.A., Vedernikov O.S., Kleimenov A. V., Noskov A.S. The effect of Si/Al ratio of zeolite Y in NiW catalyst for second stage hydrocracking // *Catalysis Today*. – 2021. – Vol. 378. – P. 65–74.
 204. Roy Choudhury I., Thybaut J.W., Balasubramanian P., Denayer J.F.M., Martens J.A., Marin G.B. Synergy between shape selective and non-shape selective bifunctional zeolites modelled via the Single-Event MicroKinetic (SEMK) methodology // *Chemical Engineering Science*. – 2010. – Vol. 65.- № 1. – P. 174–178.
 205. Пат. 2794727 Российская Федерация, МПК⁷ B01J 29/08, B01J 23/888, B01J 35/10, B01J 37/02, B01J 32/00. Способ приготовления катализатора гидрокрекинга углеводородного сырья / Дик П.П., Голубев И.С., Казаков М.О., Парфенов М.В., Климов О.В., Носков А.С. Заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Газпромнефть - Омский НПЗ". - № 022109386; заявл. 08.04.2022; опубл. 24.04.2023. –14 с.
 206. Пат. 2786516 Российская Федерация, МПК⁷ C10G 47/20, B01J 21/04, B01J 29/06, B01J 23/30, B01J 23/755. Способ гидрокрекинга углеводородного сырья / Дик П.П., Голубев И.С., Казаков М.О., Парфенов М.В., Климов О.В., Носков А.С. Заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Газпромнефть - Омский НПЗ". - № 2022109389; заявл. 08.04.2022; опубл. 21.12.2022. –12 с.
 207. Пат. 2788742 Российская Федерация, МПК⁷ B01J 21/04, B01J 21/12, B01J 23/652, B01J 23/755, B01J 29/08, B01J 29/89, B01J 35/10, C10G 47/16. Катализатор гидрокрекинга углеводородного сырья / Дик П.П., Голубев И.С., Казаков М.О., Парфенов М.В., Климов О.В., Носков А.С. Заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Газпромнефть - Омский НПЗ". - № 2022109381; заявл. 08.04.2022; опубл. 24.01.2023. –13 с.

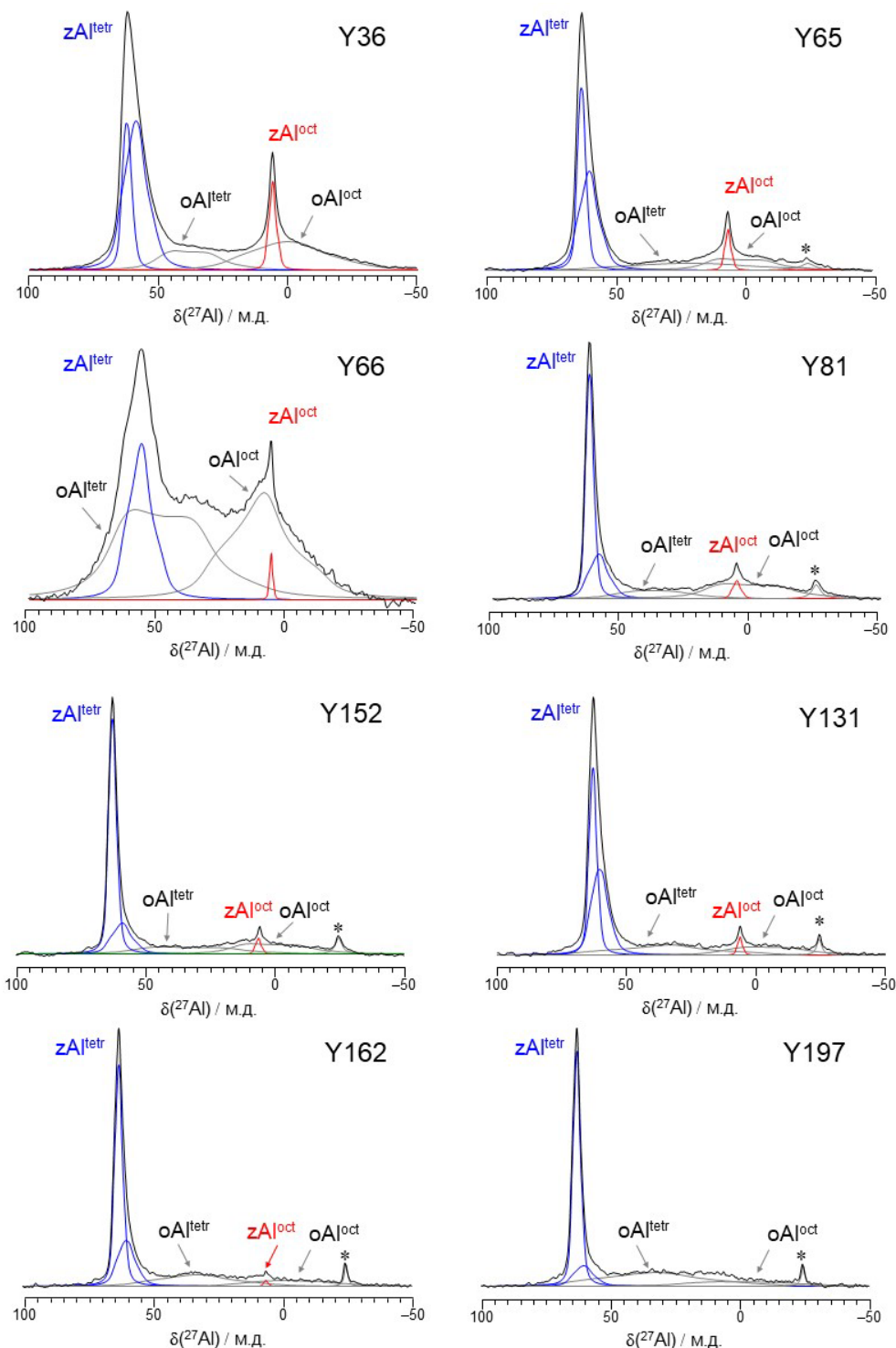
Спектры ^{27}Al ЯМР цеолитов Y

Рисунок А1 – Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^{27}Al образцов цеолитов. (zAl^{tetr} – сигнал от атомов алюминия (тетраэдрическое окружение) в каркасе цеолита, zAl^{oct} – сигнал от внекаркасных атомов алюминия (октаэдрическое окружение), oAl^{tetr} и oAl^{oct} – сигналы от атомов алюминия в составе примесной фазы обозначены для тетраэдрического и октаэдрического окружения, соответственно).

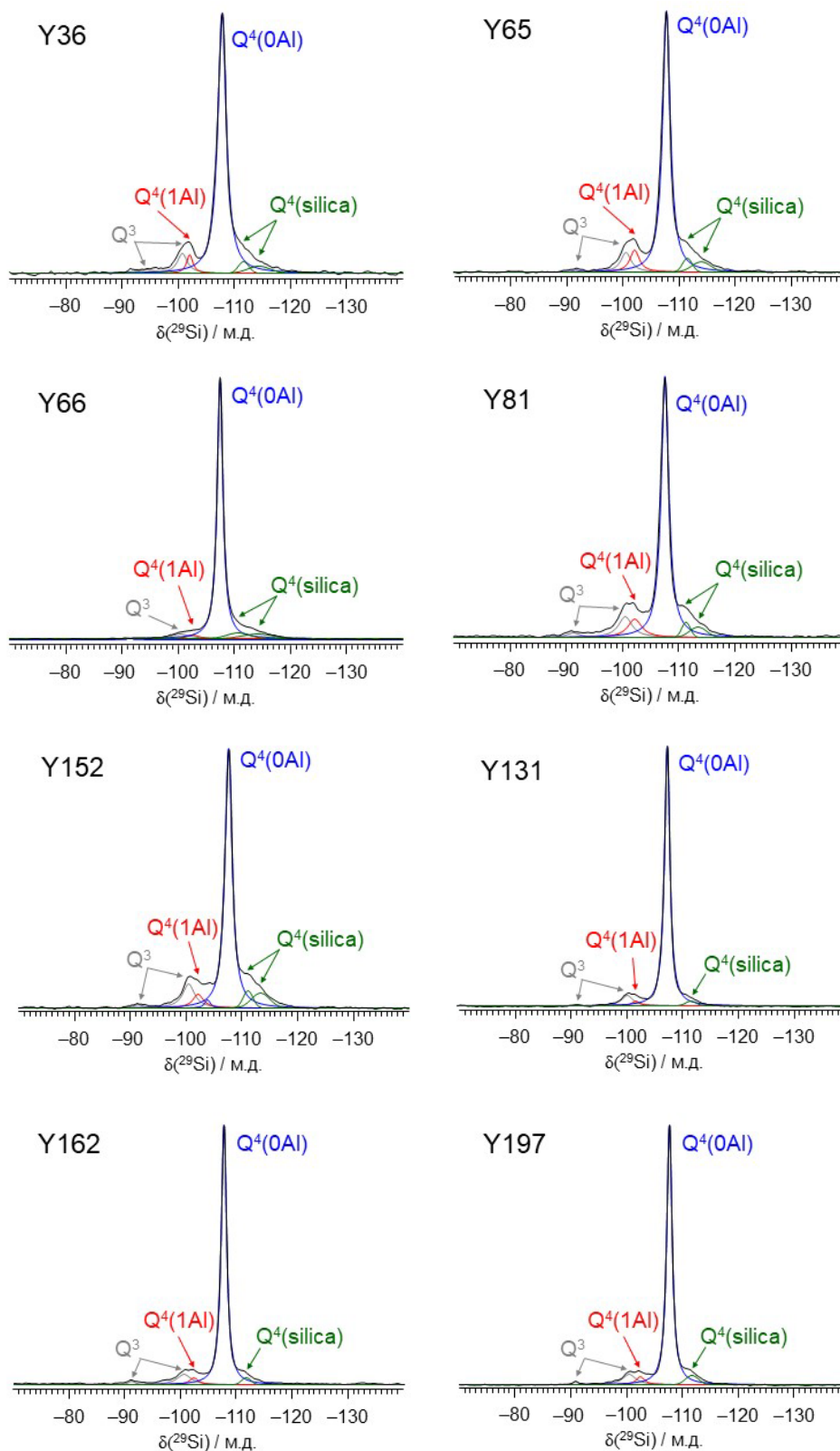
Спектры ^{29}Si ЯМР цеолитов Y

Рисунок Б1 – Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^{29}Si образцов цеолитов ($\text{Q}^4(0\text{Al})$, $\text{Q}^4(1\text{Al})$ и $\text{Q}^3(1\text{Al})$ – сигналы от атомов кремния, принадлежащих структурным фрагментам каркаса цеолита $\text{Si}(\text{OSi})_4$, $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OAl})$ и $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{O}^-)$, соответственно).

РФЭС спектры катализаторов с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите с содержанием 5 масс. %

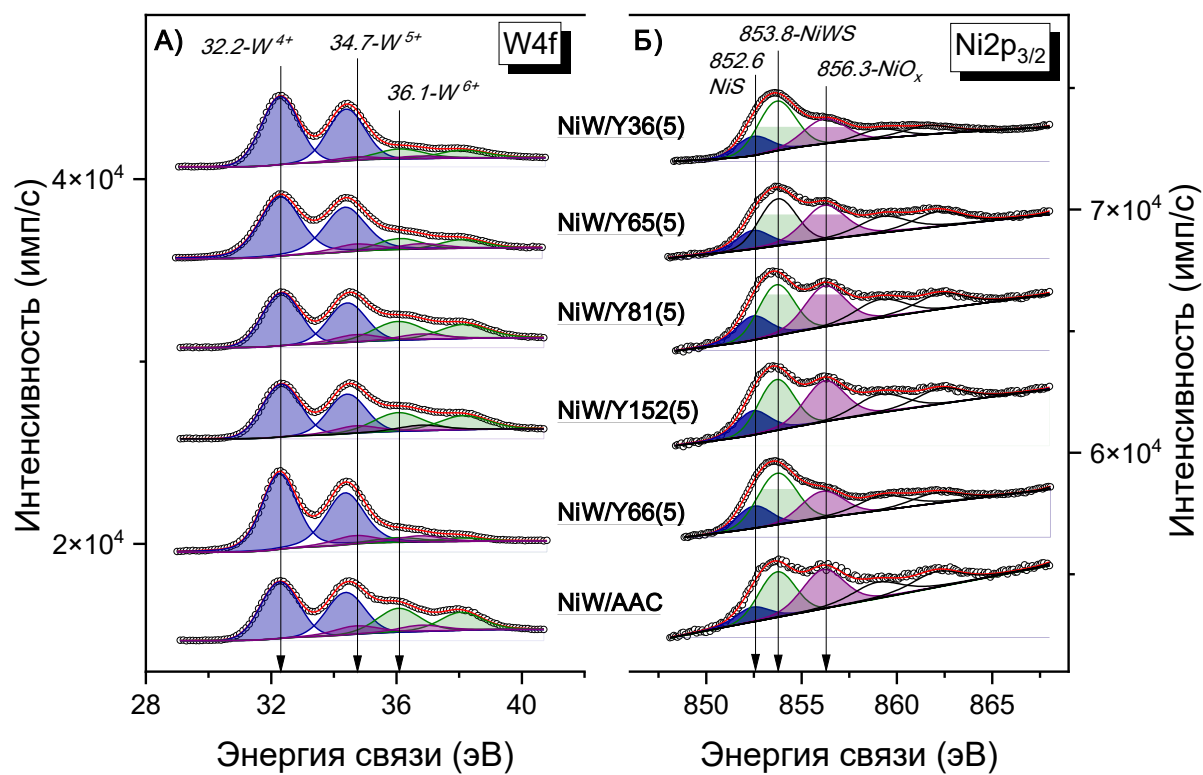


Рисунок В1 – Разложение РФЭС спектров W 4f и Ni 2p катализаторов с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите с содержанием 5 масс. %

РФЭС спектры катализаторов с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите с содержанием 2,5 масс. %

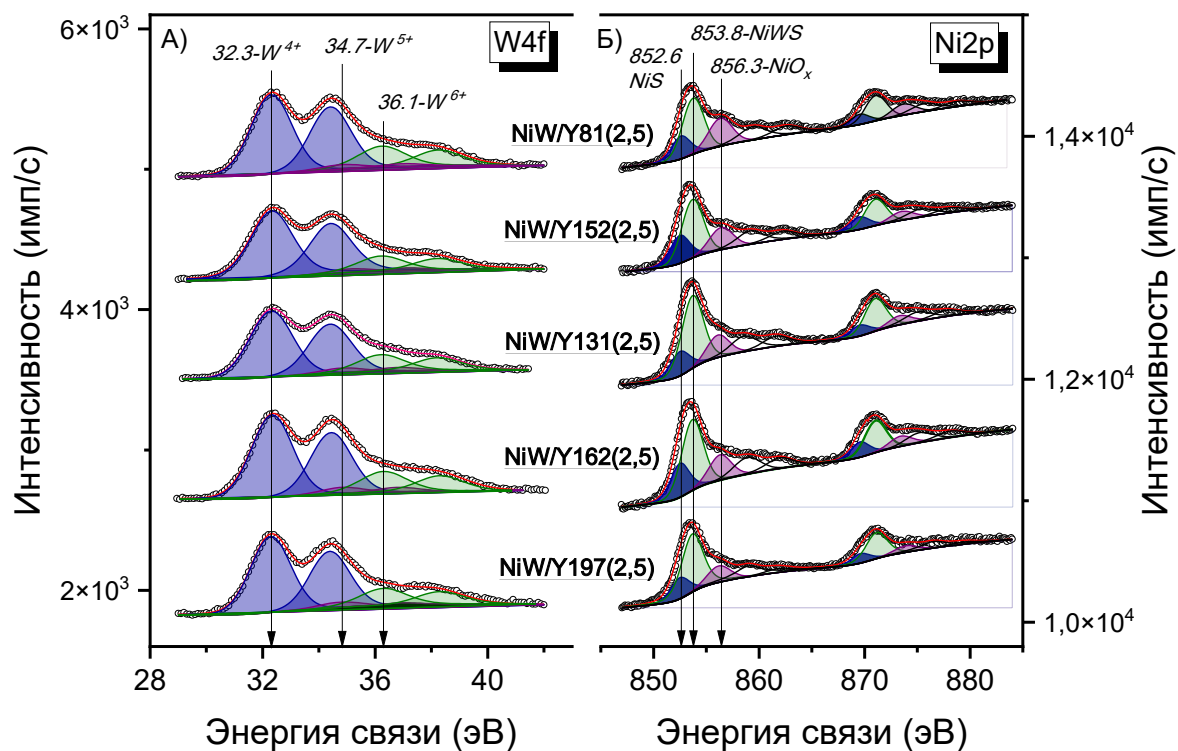


Рисунок Г1 –Разложение РФЭС спектров W 4f и Ni 2p катализаторов с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите с содержанием 2.5 масс. %

РФЭС спектры бицеолитных катализаторов

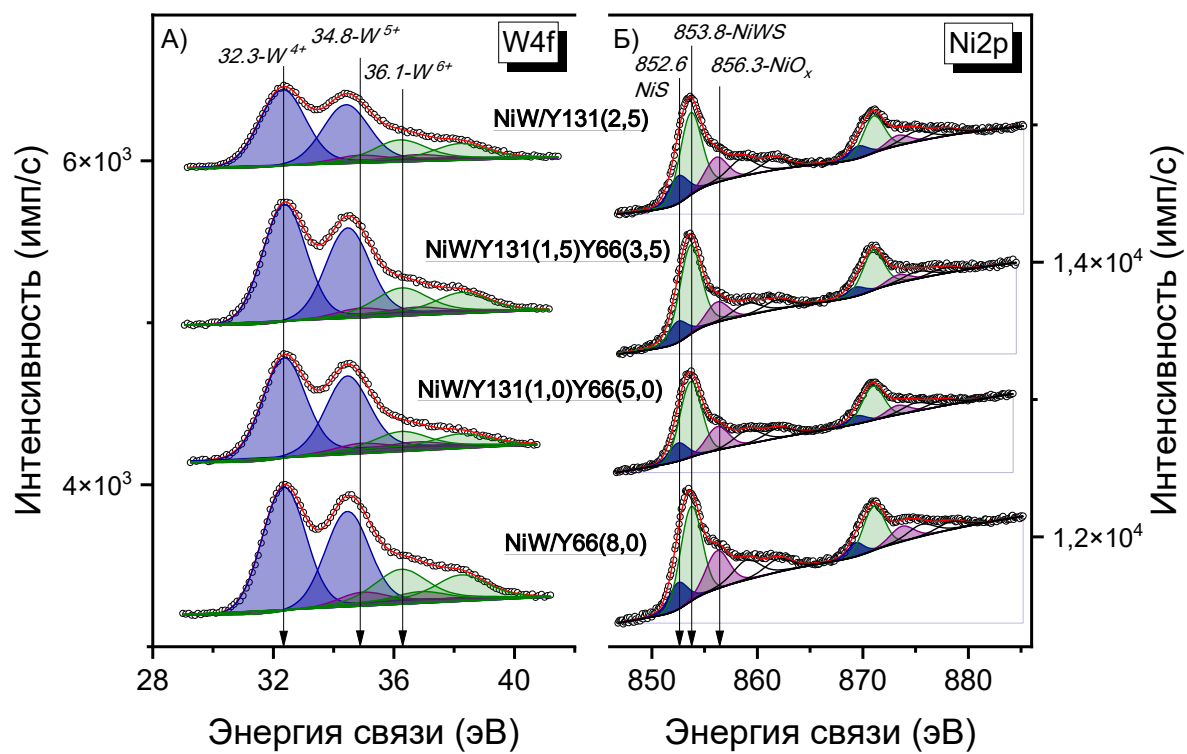


Рисунок Е1 – Разложение РФЭС спектров W 4f и Ni 2p бицеолитных катализаторов