

ФИО соискателя Ботин Андрей Арсеньевич

Название диссертации *Реакционно-адсорбционное обессеривание бензина каталитического крекинга на биметаллических Ni-Zn нанесенных системах*

Шифр специальности –1.4.12. – Нефтехимия

Химические науки

Шифр диссертационного совета 24.1.092.02

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института

<http://zioc.ru/>

2 сентября 2024 года

Дата приема к защите

17 сентября 2024 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru>

17 сентября 2024 года

На правах рукописи



БОТИН АНДРЕЙ АРСЕНЬЕВИЧ

**РЕАКЦИОННО-АДСОРБЦИОННОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ БЕНЗИНА
КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Ni-Zn
НАНЕСЕННЫХ СИСТЕМАХ**

1.4.12. Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

МОСКВА – 2024

Работа выполнена на кафедре технологии переработки нефти федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»

Научный руководитель:

Никульшин Павел Анатольевич

доктор химических наук,
заместитель генерального директора по науке
АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти»
профессор кафедры технологии переработки нефти
ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»

Официальные оппоненты:

Максимов Николай Михайлович

доктор химических наук,
профессор кафедры Химической технологии
переработки нефти и газа
ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

Князева Мария Игоревна

кандидат химических наук
старший научный сотрудник лаборатории №4 «Химии углеводов»
ФГБУН Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

Защита диссертации состоится «26» ноября 2024 г. в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.1.092.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте <http://zioc.ru>.
Автореферат разослан «__» 2024 г.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991 г. Москва, Ленинский проспект, 47, ученому секретарю Диссертационного совета 24.1.092.02 ИОХ РАН.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 24.1.092.02

Кандидат химических наук

Е. А. Редина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

С ужесточением экологических требований во всем мире и развитием новых энергетических технологий, таких, например, как топливные элементы, возрастает спрос на ультранизкосернистые топлива, производство которых требует применения технологий глубокого обессеривания. Кроме того, рост глубины переработки нефти и увеличение доли нетрадиционного сырья приводит к усложнению процессов глубокого удаления серы. Процесс гидроочистки, наиболее распространенный для удаления сернистых соединений, и применяемые в нем катализаторы, постоянно совершенствуются. Несмотря на это при обессеривании продуктов вторичных процессов переработки нефти срок межрегенерационного цикла катализатора многократно сокращается.

Сложной задачей для современных процессов обессеривания является очистка бензина каталитического крекинга (БКК). Он является одним из основных компонентов современного товарного бензина, при этом выступает основным источником сернистых соединений в его составе. Высокое октановое число БКК достигается, в том числе, за счет высокого содержания олефинов, что усложняет процесс его гидрооблагораживания, поскольку параллельно с реакциями обессеривания протекает гидрирование олефинов, приводящее к снижению октанового числа гидрогенизата. Для решения этой проблемы применяются сложные и затратные технологии гидроочистки, включающие фракционирование и последующее отдельное облагораживание фракций бензина каталитического крекинга. Кроме того, на рынке представлены в первую очередь технологии обессеривания БКК зарубежной разработки. Поэтому разработка новых технологий селективного обессеривания БКК является актуальной.

Помимо процесса гидроочистки, существует еще ряд процессов, которые предназначены для удаления сернистых соединений из углеводородных систем. Среди них выделяется процесс реактивной адсорбции, который показал свою промышленную эффективность в глубоком удалении сернистых соединений из газообразных потоков различного происхождения и легких углеводородных фракций (процессы компаний General Electric, ConocoPhillips и др.). Этот процесс позволяет получать ультрачистые углеводородные системы ($<0,1$ ppm серы) при относительно низком давлении и расходе водорода и отсутствии сероводорода в получаемом продукте.

В связи с этим, применение процесса реактивной адсорбции является перспективным направлением для удаления сернистых соединений из БКК. Подбор методов увеличения селективности сорбентов в реакциях обессеривания по отношению к реакциям гидрирования позволит создать более эффективные сорбенты, предназначенные для работы в мягких условиях. В литературе достаточно подробно изучены вопросы влияния состава сорбентов, текстурных и физико-химических характеристик носителя, свойств активной фазы на активность адсорбентов в реакциях обессеривания тиофеновых соединений, однако влияние вышеперечисленных факторов на селективность сорбентов в реакциях обессеривания по отношению к реакциям гидрирования (ДС/ГИД селективный фактор) изучено недостаточно, и систематические работы по этой теме отсутствуют.

Цель и основные задачи работы

Целью настоящей работы является исследование закономерностей химических реакций, протекающих при обессеривании бензина каталитического крекинга на Ni-Zn адсорбционно-каталитических системах, нанесенных на Al_2O_3 и SiO_2 носители, а также определение основных характеристик адсорбентов, влияющих на селективный фактор в реакциях обессеривания по отношению к реакциям гидрирования.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные задачи:

- выбор металла с наибольшей обессеривающей активностью и ДС/ГИД селективным фактором среди Me/ZnO- SiO_2 (где Me – Ni, Cu, Co, Fe) адсорбционно-каталитических систем в реакциях обессеривания тиофена в присутствии гексена-1;
- исследование влияния природы носителя и присутствия оксида цинка на физико-химические свойства и эффективность Ni/(ZnO)-*Sup* (где носитель *Sup* – γ - Al_2O_3 , δ - Al_2O_3 , SiO_2 , SBA-15) адсорбционно-каталитических систем в обессеривании модельного сырья, содержащего тиофен и гексен-1;
- исследование влияния дисперсности частиц активной фазы на обессеривающую активность и ДС/ГИД селективный фактор Ni-Zn адсорбционно-каталитических систем, нанесенных на SiO_2 или Al_2O_3 ;
- сравнение реакционно-адсорбционной и каталитической активности и ДС/ГИД селективного фактора адсорбционно-каталитических систем для изучения закономерностей процесса осернения Ni-Zn сорбентов и оценки возможности применения осерненных систем в качестве катализаторов селективного обессеривания БКК;
- испытание лучших синтезированных адсорбционно-каталитических систем в процессе реакционно-адсорбционного обессеривания реального сырья – высокосернистого БКК, подтверждение их эффективности и стабильности.

Научная новизна

1. Впервые показано, что Ni-(Zn) адсорбционно-каталитические системы, нанесенные на SiO_2 , имеют более высокий селективный фактор в реакциях обессеривания по отношению к реакциям гидрирования как модельного, так и реального высокосернистого бензина каталитического крекинга, чем образцы, нанесенные на Al_2O_3 , с той же поверхностной концентрацией атомов никеля.

2. Впервые установлен «размерный эффект» в селективном реакционно-адсорбционном обессеривании модельного сырья, содержащего тиофен и гексен-1: увеличение размера частиц никеля на поверхности нанесенных на Al_2O_3 и SiO_2 сорбентов приводит к возрастанию селективного фактора в обессеривании тиофена по отношению к гидрированию гексена-1.

3. Впервые показано, что присутствие в составе Ni/ZnO- SiO_2 адсорбционно-каталитических систем химически не связанного с носителем оксида цинка за счет его взаимодействия с частицами никеля приводит к значительному снижению гидрирующей активности и увеличению селективного фактора процесса реакционно-адсорбционного обессеривания модельного бензина каталитического крекинга, содержащего тиофен и гексен-1.

4. Впервые показано, что селективный фактор в реакциях обессеривания по отношению к реакциям гидрирования для Ni/ZnO- $SiO_2(Al_2O_3)$ композитов, при переходе между реакционно-адсорбционным и каталитическим режимом снижается,

в отличие от безцинковых систем. Установлено, что никель-цинковое взаимодействие препятствует сульфидированию никеля, вследствие чего гидрирующая функция сорбента снижается в меньшей степени и селективный фактор не увеличивается.

5. Впервые установлен высокий селективный фактор в реакциях обессеривания по отношению к реакциям гидрирования для Ni-(Zn) систем, нанесенных на мезоструктурированный оксид кремния SBA-15 в реакциях реакционно-адсорбционного и каталитического обессеривания тиофена в присутствии гексена-1.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость работы заключается в том, что полученные в ходе работы результаты улучшили понимание механизма селективного реакционно-адсорбционного обессеривания бензина каталитического крекинга и могут быть использованы для направленного синтеза адсорбционно-каталитических систем с заданными характеристиками. Установленные закономерности определили основные способы управления селективностью процесса реакционно-адсорбционного обессеривания.

Полученные в ходе работы зависимости между составом Ni-Zn систем и реакционно-адсорбционными и каталитическими характеристиками могут быть использованы при разработке составов, способов синтеза и первичной активации металлических и сульфидных катализаторов гидропереработки олефинсодержащего высокосернистого углеводородного сырья.

Практической значимостью работы является предложенный способ и порядок синтеза высокоактивной и селективной Ni/ZnO-SiO₂ адсорбционно-каталитической системы для селективного обессеривания высокосернистого бензина каталитического крекинга. Способ получения разработанного адсорбента является относительно простым и включает в себя только стадии пропитки по влагоемкости, что значительно упрощает схему производства разработанной системы относительно существующих аналогов, которые синтезируются более дорогим и трудоемким методом соосаждения из многокомпонентных растворов прекурсоров, требующим применения более сложного оборудования. Подобраны режимы процесса двухстадийного реакционно-адсорбционного обессеривания бензина каталитического крекинга, которые позволяют получить низкосернистый бензин каталитического крекинга с массовой долей серы менее 20 ppm, при этом октановое число по исследовательскому методу сохраняется на высоком уровне (на 1,5-2,0 пункта выше, чем в классических технологиях).

Методология и методы исследования

Методология исследования была основана на изучении влияния состава, способа получения, характеристик носителя и активной фазы на обессеривающую активность и ДС/ГИД селективный фактор в обессеривании олефинсодержащего сырья. Синтезированные адсорбционно-каталитические системы в оксидном, восстановленном и отработанном виде исследовались современными инструментальными методами анализа, такими как низкотемпературная адсорбция азота, рентгеновская дифрактометрия, температурно-программируемое восстановление, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и просвечивающая электронная микроскопия. Модельный и реальный БКК, а также продукты реакций обессеривания

исследовались с помощью современных методов газовой хроматографии и рентгеновской флуоресценции.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности влияния среднего размера частиц никеля на поверхности Ni/(ZnO)-Al₂O₃(SiO₂) адсорбционно-каталитических систем на селективный фактор в обессеривании тиофена по отношению к гидрированию гексена-1.

2. Закономерности влияния состава частиц активной фазы, носителя и присутствия оксида цинка на гидрирующую активность и селективный фактор процесса реакционно-адсорбционного обессеривания смеси тиофена и гексена-1 на Ni/(ZnO)-Al₂O₃(SiO₂) сорбентах.

3. Закономерности влияния состава Ni/(ZnO)-Al₂O₃(SiO₂) адсорбционно-каталитических систем на изменение обессеривающей активности и селективного фактора при переходе между реакционно-адсорбционным и каталитическим режимами обессеривания смеси тиофена и гексена-1, а также высокосернистого бензина каталитического крекинга.

4. Состав и способ применения нанесенного высокоселективного Ni/ZnO-SiO₂ адсорбента для обессеривания высокосернистого бензина каталитического крекинга.

Степень достоверности результатов исследования

Представленные в работе результаты являются достоверными, что подтверждено большим объемом последовательных экспериментальных исследований, воспроизводимостью полученных результатов, применением современных, взаимодополняемых и надежных инструментальных методов анализа, отсутствием противоречий между результатами физико-химических исследований разными методами и испытаниями как на модельном сырье, так и реальном бензине каталитического крекинга.

Апробация результатов исследований

Основные результаты диссертационной работы представлены на IV Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Казань, 2021 г.), XIV научно-практической конференции "Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса" (Москва, 2021 г.), 76-й Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ – 2022» (Москва, 2022 г.), XV научно-практической конференции "Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса" (Москва, 2022 г.), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2023» (Москва, 2023 г.), XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2023 г.), 8-ом Азиатском симпозиуме по передовым материалам «ASAM-8» (Новосибирск, 2023 г.)

Личный вклад соискателя

Диссертант лично выполнял описанные в работе синтезы носителей и адсорбционно-каталитических систем, определял некоторые физико-химические и адсорбционно-каталитические свойства синтезированных систем, обрабатывал данные физико-химических методов анализа. Совместно с научным руководителем проводил обобщение и анализ полученных данных и готовил публикации по теме работы.

Публикации

По теме диссертации опубликованы 3 статьи в рецензируемых научных журналах, отвечающих требованиям Высшей аттестационной комиссии и 7 тезисов и материалов докладов конференций.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованных источников. Работа изложена на 119 страницах, включает 20 таблиц и 53 рисунка. Список литературы содержит 137 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** рассмотрены современное состояние и значение процесса реакционно-адсорбционного обессеривания сернистых соединений БКК, сформулированы цель и задачи работы, определена актуальность и значимость исследования.

В **первой главе** диссертации приведен обзор литературных данных по особенностям состава и способам обессеривания БКК. Рассмотрены современные технологии селективного обессеривания БКК, особенности и недостатки их использования. Определен современный уровень научных исследований в области реакционно-адсорбционного обессеривания углеводородных систем. Рассмотрены составы и способы синтеза современных адсорбентов. Проанализированы основные физико-химические характеристики адсорбентов, определяющие их обессеривающую активность и емкость по сере. Показаны основные известные закономерности «структура-свойство» для адсорбентов изучаемого процесса. Рассмотрены особенности состава адсорбентов и условий процесса при обессеривании олефинсодержащего сырья.

Во **второй главе** приведены сведения об объектах и методах исследования.

Для приготовления адсорбционно-каталитических систем в качестве носителей использовали коммерческий образец γ - Al_2O_3 производства Bayer (далее - γ - Al_2O_3), силикагель производства Merck (далее - SiO_2) и мезоструктурированный оксид кремния SBA-15 (далее - SBA-15). Носитель δ - Al_2O_3 был получен прокаливанием исходного γ - Al_2O_3 при температуре 900 °С в течение 3 ч и скоростью подъема температуры 5 °С/мин. Носители, содержащие оксид цинка в своем составе, были получены пропиткой по влагоемкости исходных подложек γ - Al_2O_3 , SiO_2 и SBA-15 водным раствором $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ленреактив) с последующей сушкой при 120 °С и прокаливанием при 550 °С в течение 4 ч и скоростью подъема температуры 1 °С/мин. Были синтезированы образцы носителей с расчетной массовой долей оксида цинка 25 % мас. (ZnO - γ - Al_2O_3 , ZnO - SiO_2 и ZnO -SBA-15 соответственно).

Адсорбенты (n -Me/(ZnO)- Al_2O_3 (SiO_2)-(SBA-15), где Me-Ni, Cu, Co, Fe, n -поверхностная концентрация атомов металла, ат/нм²) были синтезированы пропиткой по влагоемкости описанных выше носителей растворами прекурсоров ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) с последующей сушкой при 120 °С и прокаливанием при 500 °С в течение 4 ч и скоростью подъема температуры 1 °С/мин. Концентрация растворов

прекурсоров рассчитывалась для получения адсорбционно-каталитических систем с поверхностной концентрацией металла 2, 6 и 8 ат/нм². Содержание металлов контролировали на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6500.

Для дальнейшего определения физико-химических свойств образцы адсорбционно-каталитических систем были восстановлены в токе водорода при температуре 400 °С в течение 4 часов. После восстановления и перед исследованиями все манипуляции с образцами проводились в перчаточном боксе в атмосфере аргона.

Синтезированные носители и катализаторы в оксидном и восстановленном состояниях исследовали различными физико-химическими методами: 1) азотной порометрии на порометре Quantachrome Nova 1200e для определения текстурных характеристик; 2) температурно-программируемого восстановления (ТПВ) на анализаторе УСГА-101М для определения степени взаимодействия между металлами и носителем; 3) рентгеновской дифрактометрии (РФА) на дифрактометре ДРОН-3 для определения фазового состава образцов; 4) просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Теснаі G2 30 для определения размеров частиц активной фазы; 5) рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре Axis Ultra DLD для определения электронного состояния атомов на поверхности образцов.

Обессеривающая активность и ДС/ГИД селективный фактор образцов определяли на лабораторной проточной установке с микрореактором. Испытания проводили в диапазоне температур 340–400 °С, диапазоне давлений 0,5–2,0 МПа, массовой скорости подачи сырья 5,2 ч⁻¹, и соотношении Н₂/сырье 100 нм³/м³ сырья. Все образцы перед испытанием были активированы путем восстановления в токе водорода при температуре 400 °С и давлении 2 МПа в течение 4 ч. Все образцы адсорбционно-каталитических систем были испытаны на модельном сырье в процессе обессеривания тиофена (1000 ppm серы) в присутствии гексена-1 (20 % мас.). Эффективность избранных образцов была подтверждена в процессе обессеривания тяжелой фракции БКК с интервалами выкипания 66–202 °С, массовой долей серы 944 ppm, массовой долей олефинов 16,44 %, низким содержанием сопряженных диеновых углеводородов (менее 0,5 % мас.) и октановым числом по исследовательскому методу (ИОЧ) 92,1 п., определенным на основании хроматографических данных.

При испытании на модельном сырье определение содержания тиофена и олефинов в продуктах обессеривания модельного сырья проводилось на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М» с пламенно-ионизационным детектором, оснащенный колонкой ZB-1 длиной 30 м и диаметром 0,25 мм.

Массовую долю серы в продуктах обессеривания реального БКК определяли рентгенофлуоресцентным волнодисперсионным методом на спектрометре Спектроскан CLSW. Определение группового углеводородного состава продуктов обессеривания проводили на газовом хроматографе Хроматэк Кристалл 5000.2 с колонкой DB-1 длиной 100 м и диаметром 0,25 мм в соответствии с ASTM D 6729.

Значения конверсии тиофена и олефинов рассчитывали по следующим формулам:

$$ДС = \frac{C_T^0 - C_T}{C_T^0} \quad (1)$$

$$ГИД = \frac{C_O^0 - C_O}{C_O^0} \quad , \quad (2)$$

где C_T^0 и C_O^0 – содержание тиофена и олефинов в сырье, % мас.; C_T и C_O – содержание тиофена и олефинов в продуктах, % мас.

При обработке результатов испытаний оценивались два основных этапа эксплуатации адсорбционно-каталитической системы: реакционно-адсорбционная стадия (далее – стадия РАДС) и стадия катализа. Стадия РАДС, соответствующая началу эксперимента, характеризовалась высоким уровнем конверсий и отсутствием сероводорода в продуктовой смеси, который определялся с помощью индикаторных трубок. Для каждого образца продолжительность стадии РАДС определялась индивидуально исходя из стабильного уровня конверсии сернистых соединений вначале эксперимента. Этап катализа характеризовался постоянными значениями конверсий сернистых соединений и олефинов в конце испытания, в расчете учитывались последние 4 часа эксперимента. Для проведения сравнительного анализа адсорбционно-каталитических систем оценивались средние значения ДС и ГИД на реакционно-адсорбционном и каталитическом режиме для каждого образца.

Определение ДС/ГИД селективного фактора исследуемых адсорбционно-каталитических систем выполняли по уравнению:

$$ДС/ГИД СФ = \frac{\ln(1-ДС)}{\ln(1-ГИД)} \quad (3)$$

где ДС и ГИД – конверсии тиофена и олефинов, соответственно, %.

Емкость адсорбентов по сере в области РАДС (мг S/г адсорбента) определяли исходя из снижения содержания серы в продуктах по следующей формуле:

$$Cap_s = \sum_{i=0}^n \frac{m_{Fi} \cdot C_s \cdot ДС_i}{m_{ads}} \quad (4)$$

где n – количество проб на стадии РАДС; m_{Fi} – масса каждой пробы, мг; C_s – массовая доля серы в сырье; $ДС_i$ – конверсия тиофена в каждой пробе; m_{ads} – масса адсорбента в г.

Удельную активность для реакций обессеривания тиофена и гидрирования олефинов определяли по уравнениям:

$$ДС_{уд} = \frac{F_T \cdot ДС}{\frac{m_{Ni} \cdot D \cdot \%Ni_{РФЭС}^0}{Ar \cdot 100\%}} \quad (5)$$

$$ГИД_{уд} = \frac{F_{Г} \cdot ГИД}{\frac{m_{Ni} \cdot D \cdot \%Ni_{РФЭС}^0}{Ar \cdot 100\%}} \quad (6)$$

где m_{Ni} – общая масса никеля в образце, г; Ar – атомная масса никеля, г/моль; D – дисперсность никелевых частиц; $\%Ni_{РФЭС}^0$ – поверхностная концентрация металлического никеля из результатов РФЭС (% отн); ДС и ГИД – конверсии тиофена и олефинов, соответственно, %, F_T и $F_{Г}$ – мольные расходы тиофена и гексена-1, моль/ч.

Регенерация отработанных образцов проводилась двумя способами. Выносная регенерация проводилась в муфельной печи в температурном диапазоне 450-600 °С с временем выдержки не менее 4 ч и скоростью нагрева не более 1 °С/мин. *In situ* регенерация проводилась непосредственно в микрореакторе лабораторной установки без выгрузки катализатора при температуре 500 °С, расходе воздуха 50-60 л/час в течение не менее 4 ч со скоростью нагрева не более 100 °С в час. После регенерации испытания образцов проводились в тех же условиях, что и для свежих адсорбентов.

Третья глава посвящена изучению влияния состава, текстурных характеристик носителя и свойств активной фазы на обессеривающую активность и ДС/ГИД селективный фактор адсорбционно-каталитических систем на стадиях РАДС и катализа, и состоит из трех разделов.

Выбор оптимальных условий испытаний и металла активной фазы

Были проведены испытания по обессериванию модельного сырья, содержащего тиофен (1000 ppm S), с использованием образца 6-Ni/Al₂O₃ при различных температурах (300, 340, 400 °С) и давлениях водорода (0,5, 2,0 МПа). По итогам исследований было установлено, что при 400 °С и 0,5 МПа достигается высокая обессеривающая активность на стадии РАДС, которая снижается при переходе к стадии катализа, что позволяет разделить и идентифицировать оба этапа работы исследуемых систем. Поэтому эти условия были выбраны для проведения испытаний приготовленных далее образцов.

Был синтезирован ряд сорбентов с различным активным металлом (Ni, Cu, Co, Fe) с поверхностной концентрацией 6 ат/нм², нанесенных на ZnO-SiO₂. Результаты определения обессеривающей активности и ДС/ГИД селективного фактора (таблица 1) показали, что наилучшим металлом для реакционно-адсорбционного обессеривания БКК является никель, поскольку только при испытании Ni/ZnO-SiO₂ системы удалось достигнуть высокой обессеривающей активности, при этом ДС/ГИД селективный фактор (СФ) и емкость по сере были выше, чем для других металлов. Полученные результаты согласуются с данными квантовохимических расчетов, которые приведены в литературном обзоре.

Таблица 1 – Результаты испытаний адсорбционно-каталитических систем с различным активным металлом

Система	Стадия РАДС			Стадия катализа			
	Емкость, мг S/г	ДС, %	ГИД, %	СФ	ДС, %	ГИД, %	СФ
6-Ni/ZnO-SiO ₂	13,3	93,5	54,6	3,46	40,1	21,0	2,17
6-Cu/ZnO-SiO ₂	1,2	57,0	33,0	2,11	9,9	7,9	1,27
6-Co/ZnO-SiO ₂	1,5	22,7	17,2	1,36	31,0	10,0	3,52
6-Fe/ZnO-SiO ₂	1,9	26,1	15,5	1,80	10,5	5,5	1,96

Физико-химические характеристики адсорбентов

При анализе литературы было установлено, что чаще всего в качестве адсорбентов применяются композиты, нанесенные на γ -Al₂O₃, SiO₂ и алюмосиликаты. Кроме того, интересным является исследование активности образцов, нанесенных на другие формы оксида алюминия, а также на материалы с развитой наноструктурой, например мезоструктурированные оксиды кремния. Такие материалы имеют

значительную удельную площадь поверхности, что позволяет увеличить массовую загрузку активной фазы, а также упорядоченную геометрию каналов, которая позволяет регулировать дисперсность частиц активной фазы. Поэтому в качестве носителей для приготовления адсорбционно-каталитических систем были выбраны γ - и δ - Al_2O_3 , SiO_2 и мезоструктурированный оксид кремния SBA-15. На основе всех носителей были синтезированы адсорбционно-каталитические системы с поверхностной концентрацией никеля 2, 6 и 8 ат/нм² (таблица 2).

Таблица 2 – Состав и текстурные характеристики синтезированных адсорбентов

Система	Содержание никеля, % мас.	Площадь поверхности, м ² /г	Средний диаметр пор, нм	Объем пор, см ³ /г	Температура максимума ТПВ, °С
2-Ni/ γ - Al_2O_3	5,1	275	6,5	0,76	634/776
6-Ni/ γ - Al_2O_3	13,4	212	6,1	0,66	523/614
8-Ni/ γ - Al_2O_3	16,9	173	6,1	0,56	539
2-Ni/ SiO_2	6,4	318	9,5	0,92	400
6-Ni/ SiO_2	16,5	258	9,3	0,65	407
8-Ni/ SiO_2	20,5	237	8,7	0,63	403
6-Ni/ δ - Al_2O_3	8,1	153	11,8	0,66	610
2-Ni/ ZnO - γ - Al_2O_3	2,8	129	8,6	0,51	645
6-Ni/ ZnO - γ - Al_2O_3	7,9	125	10,3	0,46	595
8-Ni/ ZnO - γ - Al_2O_3	10,2	113	11,3	0,42	592
2-Ni/ ZnO - SiO_2	4,2	200	9,5	0,61	480/638
6-Ni/ ZnO - SiO_2	11,3	182	9,4	0,52	509/651
8-Ni/ ZnO - SiO_2	14,1	177	8,6	0,49	510/635
6-Ni/SBA-15	29,3	305	3,8	0,42	390/619
6-Ni/ ZnO -SBA-15	15,2	213	3,6	0,40	503/647

Стоит отметить влияние оксида цинка, присутствующего в носителе, на результаты ТПВ (рисунок 1, таблица 2). Сравнение температур восстановления активной фазы образцов на основе Al_2O_3 , содержащих и не содержащих оксид цинка, показывает, что температуры максимальной скорости восстановления близки между собой, что свидетельствует о слабом влиянии оксида цинка. В то же время для систем на основе SiO_2 при добавлении оксида цинка на кривых ТПВ наблюдаются два пика: небольшой низкотемпературный (480-510°С) и более интенсивный высокотемпературный (635-651°С). Первый пик соответствует восстановлению поверхностных атомов никеля. Высокотемпературный пик соответствует восстановлению подповерхностного никеля, которое происходит в высокотемпературной области за счет сильного взаимодействия Ni-Zn. По-видимому, для систем на основе Al_2O_3 этот эффект не обнаружен из-за преимущественного взаимодействия ZnO со шпинельными вакансиями оксида алюминия.

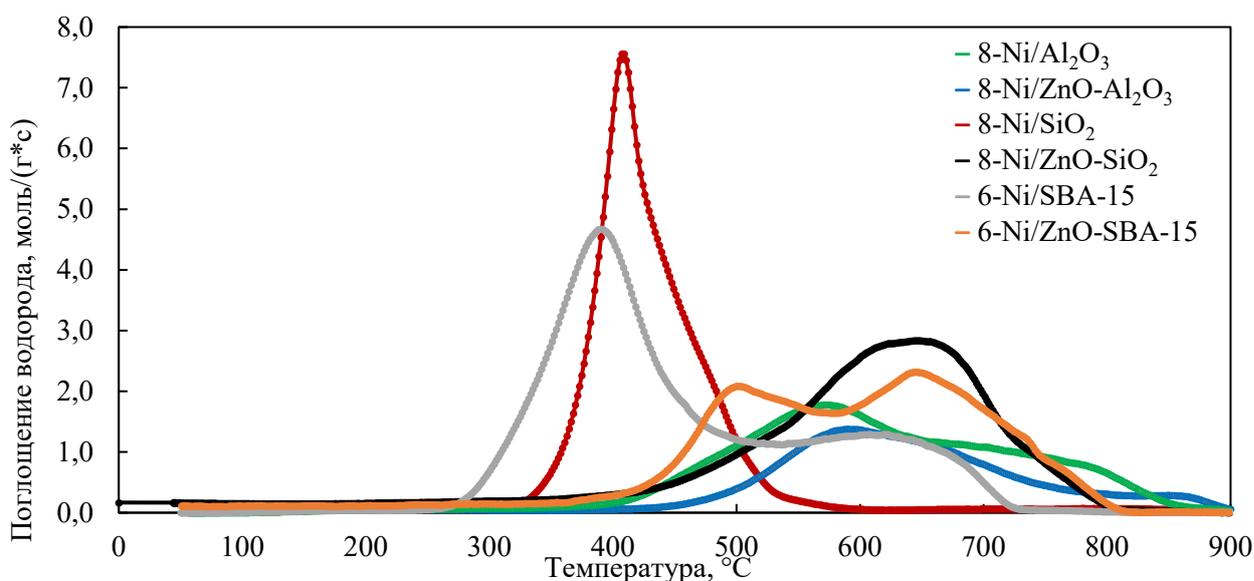
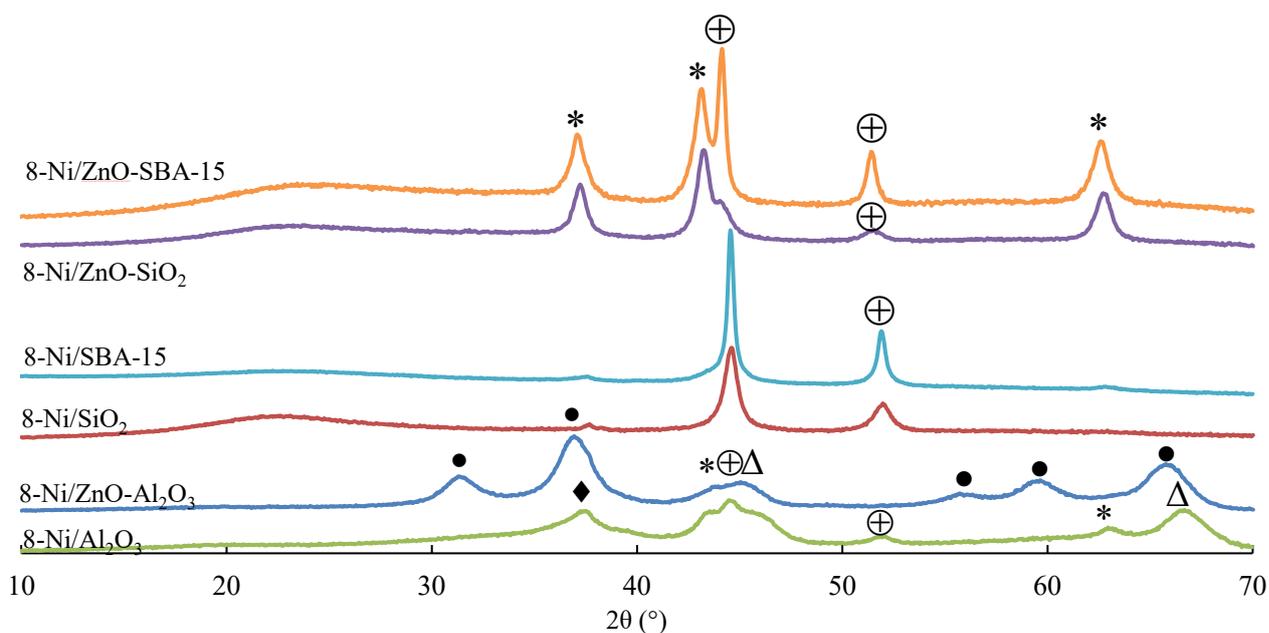


Рисунок 1 – Кривые ТПВ

Фазовый состав восстановленных образцов, нанесенных на разные типы носителей, отличался в значительной степени (рисунок 2).

В случае адсорбентов, нанесенных на Al_2O_3 , фазы никеля обнаружены только для образцов с высокими поверхностными концентрациями и представлены в основном оксидными формами никеля. Также следует отметить интенсивные рефлексы фазы ZnAl_2O_4 , в составе $\text{Ni}/\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ систем, свидетельствующие о высокой степени ее кристалличности. Образование этой фазы, по-видимому, препятствует влиянию ZnO на поведение никелевых частиц, также наблюдаемое по изменению температуры восстановления никеля. В свою очередь для образцов на основе SiO_2 и SBA-15 наиболее кристаллической является фаза металлического никеля, тогда как в образцах $\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ и $\text{ZnO}-\text{SBA-15}$ идентифицированы две фазы с преобладанием оксидной фазы никеля.



⊕ – Ni, Δ – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ● – ZnAl_2O_4 , * – NiO, ◆ – NiAl_2O_4
Рисунок 2 – Диффрактограммы восстановленных образцов

Результаты РФЭС и ПЭМ для образцов адсорбционно-каталитических систем также указывают на влияние природы носителя на состояние атомов поверхности. В исследованных образцах поверхностные атомы Ni находились в нескольких электронных состояниях. Для систем на основе Al_2O_3 видно (таблица 3), что лишь небольшая часть поверхностных атомов никеля (1,3–10,4 %) перешла в металлические частицы при восстановлении при температуре 400 °С, что согласуется с результатами ТПВ и дифрактометрии. Это подтверждает наличие значительного взаимодействия между активной фазой и шпинельными вакансиями Al_2O_3 , препятствующего восстановлению никеля до металлических частиц. Присутствие оксида цинка несколько увеличивало долю металлического никеля на поверхности образца. Однако преобладающим видом оставался оксид никеля.

Для систем на основе SiO_2 и SBA-15 в отличие от оксидов алюминия значительная часть поверхностных атомов никеля находилась в восстановленном состоянии (29,8–49,5 %). Оксид цинка, присутствующий в образцах, снижает долю металлического никеля и увеличивает долю оксидного никеля. Для образцов на основе оксида алюминия этот эффект не обнаружен, так как цинк прочно связан с Al_2O_3 , что подтверждается результатами дифрактометрии. Для систем Ni/ZnO- SiO_2 преобладающей поверхностной формой никеля была оксидная, что согласуется с результатами дифрактометрии.

Таблица 3 – Содержание металлического никеля на поверхности образцов, определенное методом РФЭС и дисперсность никелевых частиц по данным ПЭМ и дифрактометрии

Система	Доля металлического никеля на поверхности, % ат.	Средний размер частиц, нм		Дисперсность, %
		ПЭМ	РФА	
2-Ni/ Al_2O_3	1,3	4,8	-	29,7
6-Ni/ Al_2O_3	5,8	6,2	-	23,1
8-Ni/ Al_2O_3	9,9	6,4	-	22,3
2-Ni/ZnO- Al_2O_3	2,2	4,4	-	25,3
6-Ni/ZnO- Al_2O_3	5,3	5,1	-	32,4
8-Ni/ZnO- Al_2O_3	10,4	5,2	-	28,0
6-Ni/ δ - Al_2O_3	10,3	5,6	-	27,4
2-Ni/ SiO_2	34,9	10,2	-	13,9
6-Ni/ SiO_2	49,5	11,0	11,6	13,0
8-Ni/ SiO_2	41,1	11,6	12,2	12,3
2-Ni/ZnO- SiO_2	29,8	5,4	-	26,2
6-Ni/ZnO- SiO_2	35,2	6,8	6,4	20,8
8-Ni/ZnO- SiO_2	34,6	8,4	7,9	17,0
6-Ni/SBA-15	41,1	6,1/33,0*	21,1	6,6
6-Ni/ZnO-SBA-15	29,3	6,4/30,7*	19,8	7,2

* наблюдалось бимодальное распределение пор по размерам, связанное с ограничением роста некоторых частиц каналами SBA-15. Дисперсность рассчитана на основании данных РФА.

Измерения среднего размера частиц активной фазы на микроснимках (рисунок 3, таблица 3) показали, что практически во всех случаях увеличение поверхностной концентрации никеля приводило к увеличению размера частиц. Кроме того, средний размер частиц Ni для систем, нанесенных на SiO₂ (5,4-11,0 нм) значительно превышает средний размер частиц для систем, нанесенных на Al₂O₃. Причины этих различий кроются очевидно в различных взаимодействиях металл-носитель и их изменении после модификации носителя оксидом цинка.

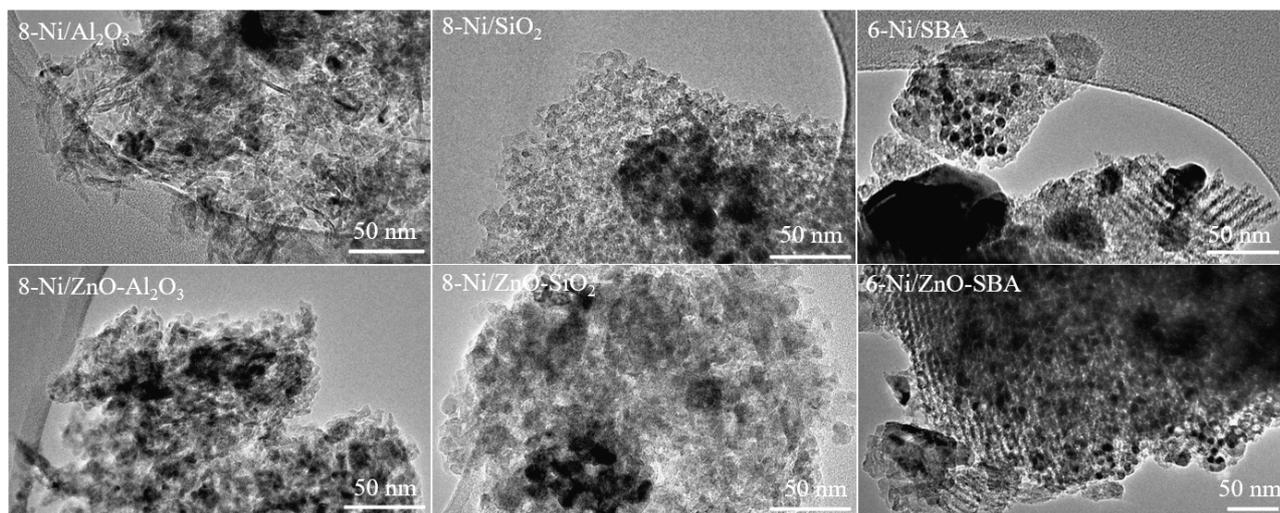


Рисунок 3 – ПЭМ-микротографии восстановленных образцов

Влияние оксида цинка на дисперсность Ni частиц для носителя ZnO-SiO₂ проявляется в большей степени, чем для ZnO-Al₂O₃. Исследования методом ТПВ продемонстрировали наличие сильного взаимодействия металлов в Ni/ZnO-SiO₂-системах, которое могло предотвратить агломерацию никеля на поверхности адсорбентов и увеличить дисперсность частиц после восстановления.

На рисунке 3 для образцов, нанесенных на SBA-15, заметны частицы никеля, размеры которых были ограничены диаметром нанотрубок материала. Однако также хорошо заметны и крупные частицы активной фазы, образовавшиеся между частицами носителя. В связи с бимодальным распределением кристаллитов по размерам точное значение среднего размера частиц было принято на основании данных РФА.

Результаты испытаний адсорбционно-каталитических систем и закономерности «структура-свойство»

Исследование обессеривающей активности и ДС/ГИД селективного фактора было проведено на модельном сырье для всех синтезированных адсорбционно-каталитических систем. Все образцы проявляли обессеривающую активность (рисунок 4), снижающуюся от начальной стадии эксперимента (области РАДС) до конца эксперимента после насыщения адсорбента серой (область катализа). Был исследован состав продуктов, который позволил определить схему и закономерности протекающих реакций (рисунок 5).

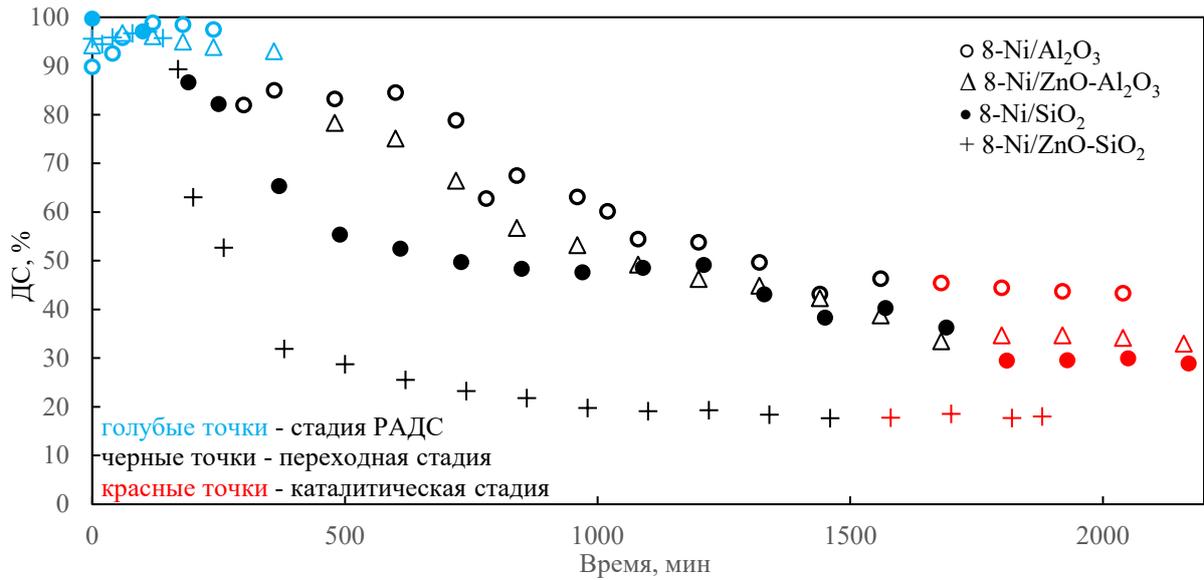


Рисунок 4 –Изменения обессеривающей активности восстановленных образцов в ходе испытания на модельном сырье

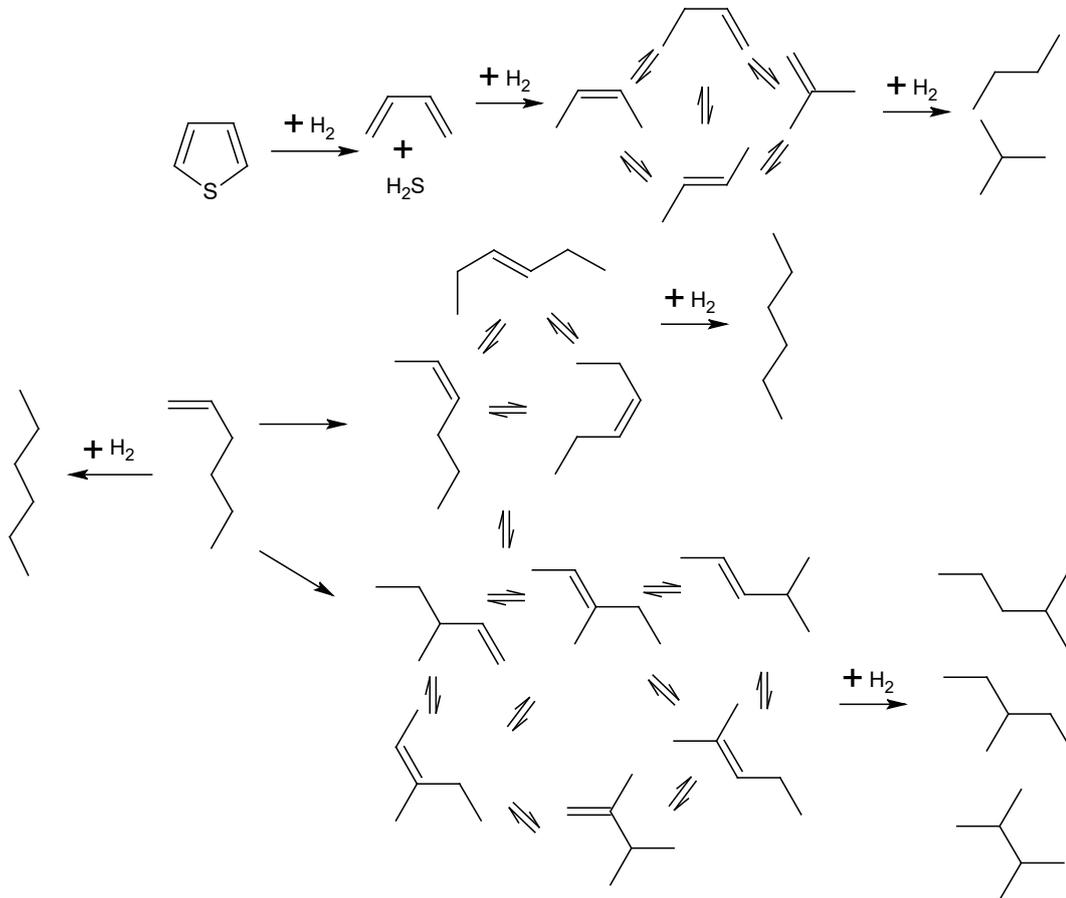


Рисунок 5 – Схема протекающих реакций

Увеличение поверхностной концентрации никеля (таблица 4) значительно повышало ДС и ГИД-активности на стадии РАДС для всех исследованных систем.

Таблица 4 – Результаты испытаний образцов на модельном сырье

Система	Стадия РАДС				Стадия катализа		
	Емкость, мг S/г	ДС, %	ГИД, %	СФ	ДС, %	ГИД, %	СФ
2-Ni/Al ₂ O ₃	1,1	83,1	77,7	1,18	33,7	20,8	1,76
6-Ni/Al ₂ O ₃	13,6	96,7	89,8	1,49	40,1	18,8	2,46
8-Ni/Al ₂ O ₃	22,1	96,6	91,5	1,37	44,2	20,0	2,61
2-Ni/ZnO-Al ₂ O ₃	1,9	84,4	86,9	0,91	27,9	36,5	0,72
6-Ni/ZnO-Al ₂ O ₃	28,9	94,2	93,4	1,05	48,9	54,8	0,85
8-Ni/ZnO-Al ₂ O ₃	30,3	95,5	95,8	0,98	33,6	36,4	0,90
6-Ni/δ-Al ₂ O ₃	24,2	91,6	86,5	1,24	55,2	29,3	2,32
2-Ni/SiO ₂	1,6	69,5	59,5	1,31	12,0	7,1	1,74
6-Ni/SiO ₂	7,8	90,4	75,7	1,66	28,3	11,2	2,80
8-Ni/SiO ₂	11,7	98,4	82,5	2,37	29,5	10,8	3,06
2-Ni/ZnO-SiO ₂	1,8	89,6	58,0	2,61	17,0	8,6	2,07
6-Ni/ZnO-SiO ₂	13,3	93,5	54,6	3,46	40,1	21,0	2,17
8-Ni/ZnO-SiO ₂	15,5	95,8	42,9	5,66	17,9	6,4	2,98
6-Ni/SBA-15	4,8	95,8	46,6	5,07	22,9	10,0	2,48
6-Ni/ZnO-SBA-15	1,8	50,9	15,0	4,37	33,1	9,5	4,03

Ожидаемым результатом является увеличение емкости по сере при увеличении поверхностной концентрации никеля и наличии в образцах оксида цинка. Однако следует отметить, что системы на основе Al₂O₃ и ZnO-Al₂O₃ с поверхностной нагрузкой Ni 6 и 8 ат/нм² имели более высокую емкость по сере, чем системы на основе SiO₂.

ДС/ГИД селективный фактор систем на основе Al₂O₃ на стадии РАДС был ниже, чем у систем на основе SiO₂, из которых наиболее селективными оказались образцы 8-Ni/SiO₂, Ni/ZnO-SiO₂ и адсорбенты, нанесенные на SBA-15 с ДС/ГИД СФ выше 2. Поскольку обессеривающая активность этих систем сопоставима, повышенная селективность Ni/ZnO-SiO₂-систем обусловлена значительным снижением гидрирующей активности.

Представляет интерес влияние оксида цинка на ДС/ГИД селективный фактор систем на стадии РАДС. Для сорбентов на основе Al₂O₃ присутствие оксида цинка немного снижало ДС/ГИД СФ, что может быть связано с увеличением дисперсности Ni частиц. Обратная ситуация наблюдалась для систем на основе SiO₂. Образец 8-Ni/ZnO-SiO₂ показал наилучший ДС/ГИД селективный фактор на стадии РАДС (СФ-5,66) за счет значительного снижения гидрирующей активности относительно 8-Ni/SiO₂. На стадии РАДС селективные факторы ДС/ГИД сорбентов, нанесенных на ZnO-SiO₂, значительно увеличились при увеличении загрузки Ni по сравнению с сорбентами на чистом SiO₂. Добавление ZnO к SiO₂ повлекло за собой увеличение дисперсности частиц Ni (табл. 3), но также повысились значения ДС/ГИД селективного фактора процесса обессеривания. По данным ТПВ, дифрактометрии и РФЭС установлено существенное влияние оксида цинка на химическое и электронное состояние никеля, выражающееся в повышении температуры восстановления никеля и преобладании оксидных кристаллитов над металлическими в объеме частицы активной фазы. По-видимому, этот эффект вносит более существенный вклад в

ГИД-активность образцов и ДС/ГИД-селективный фактор процесса, чем дисперсность никелевых частиц.

Для всех исследованных систем осернение при реакционно-адсорбционном обессеривании приводило к снижению активности в ГИД и ДС на стадии катализа, однако наблюдалось существенное влияние оксида цинка на изменение ДС/ГИД селективного фактора. Для всех образцов, не содержащих оксид цинка, обнаружено увеличение ДС/ГИД селективного фактора после осернения сорбента, что может быть связано с меньшей ГИД-активностью сульфида никеля по отношению к металлу. Однако в присутствии оксида цинка ДС/ГИД селективный фактор процесса снижался после насыщения образцов серой. Поскольку исследование стадии РАДС показало существенное влияние цинка на параметры процесса реактивной адсорбции, можно предположить, что за счет взаимодействия с цинком часть атомов никеля оставалась в более активном состоянии, вследствие чего гидрирующая функция сорбента снижалась в меньшей степени и ДС/ГИД селективный фактор при переходе не увеличивался. В целом, все образцы проявили низкую обессеривающую активность на стадии катализа, однако следует отметить высокое значение ДС/ГИД селективного фактора, полученное при испытании 6-Ni/ZnO-SBA (4,03). Данный композит может быть перспективным для применения в каталитическом обессеривании БКК.

Увеличение размера частиц активной фазы приводило к увеличению ДС/ГИД селективного фактора адсорбционно-каталитических систем как на реакционно-адсорбционной, так и на каталитической стадии (рисунок 5). На стадии РАДС единая линейная корреляция для систем, нанесенных на Al_2O_3 , $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , SBA-15 и ZnO-SBA-15 . Это указывает на наличие размерного эффекта, влияние которого превосходит влияние состава носителя и поверхностной концентрации активной фазы. Такой эффект для данных систем в процессе реактивной адсорбции сернистых соединений обнаружен впервые.

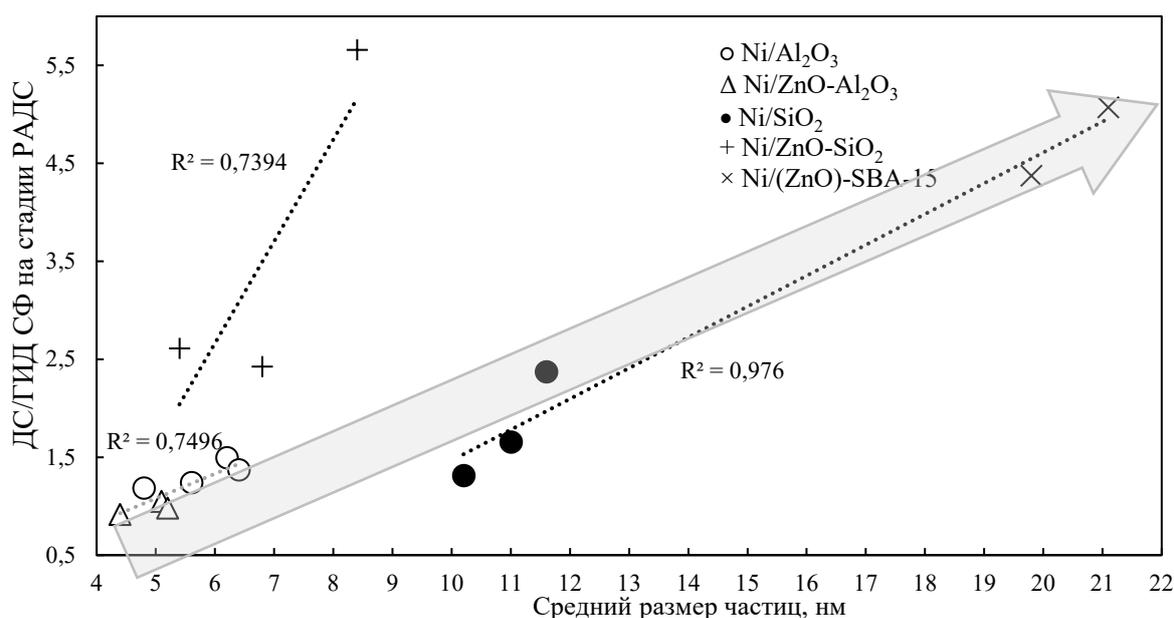


Рисунок 5 – Зависимость ДС/ГИД селективного фактора от среднего размера частиц активной фазы на стадии РАДС

По полученным данным видно, что системы, нанесенные на ZnO-SiO_2 , демонстрируют более высокую селективность, которая не объясняется только средним размером частиц активной фазы. Очевидно, имеет место и другой эффект, обеспечивающий значительное снижение гидрирующей активности сорбентов на стадии РАДС. Такое влияние может оказывать сильное взаимодействие между активной Ni фазой и свободным ZnO, присутствующим на поверхности образцов Ni/ZnO-SiO₂. Присутствие свободного оксида цинка было обнаружено только для этих систем, кроме того, все результаты исследований физико-химических свойств указывали на интенсивное Ni-Zn взаимодействие в данных системах. Из литературы известно, что такое взаимодействие может снижать гидрирующую активность катализаторов, например, в процессах метанирования [1]. Поэтому именно это взаимодействие, по-видимому, является причиной высокого ДС/ГИД селективного фактора Ni/ZnO-SiO₂ адсорбционно-каталитических систем.

Влияние дисперсности частиц Ni на удельную активность в реакциях обессеривания и гидрирования показано на рисунке 6. Хорошо видно, что с увеличением дисперсности удельная активность увеличивается как для превращений тиофена, так для гексена-1, и эти данные лучше всего описываются экспоненциальной зависимостью. Большой разброс значений относительно кривых может быть связан с большим различием в химических свойствах образцов (SiO_2 и Al_2O_3). Кроме того, зависимости удельной активности от дисперсности никеля для реакционно-адсорбционной и каталитической стадий схожи по форме, что свидетельствует о преобладающем влиянии параметра дисперсности на удельную активность адсорбционно-каталитических систем над влиянием осернения активной фазы.

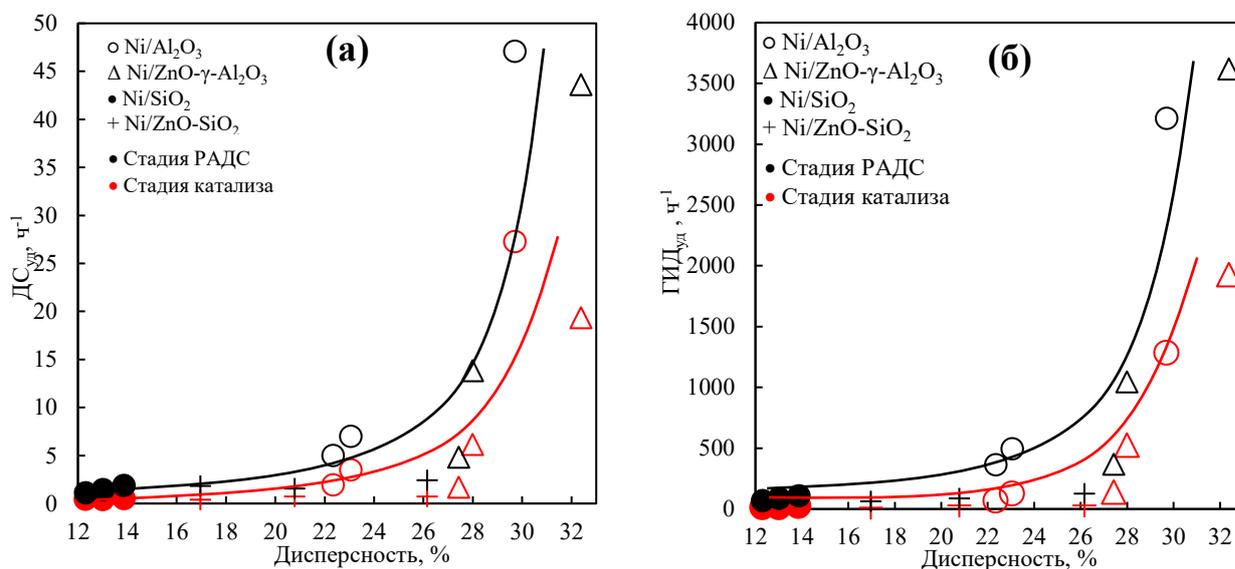


Рисунок 6 – Зависимости удельной активности в реакциях обессеривания (а) и гидрирования (б) от дисперсности частиц активной фазы

Глава 4 посвящена исследованию эффективности адсорбционно-каталитических систем в процессе обессеривания реального сырья, оценке возможности регенерации адсорбентов и рассмотрению аспектов практического

применения процесса реакционно-адсорбционного обессеривания БКК и состоит из 2 разделов.

Для всех исследованных систем переход с модельного на реальное сырье привел к снижению обессеривающей активности, но к значительному увеличению СФ как на стадии РАДС, так и на стадии катализа (таблица 5). Данный эффект обусловлен преобладанием в составе БКК олефинов с внутренней двойной связью и разветвленным углеродным скелетом. При этом ранее установленные зависимости в целом сохранились.

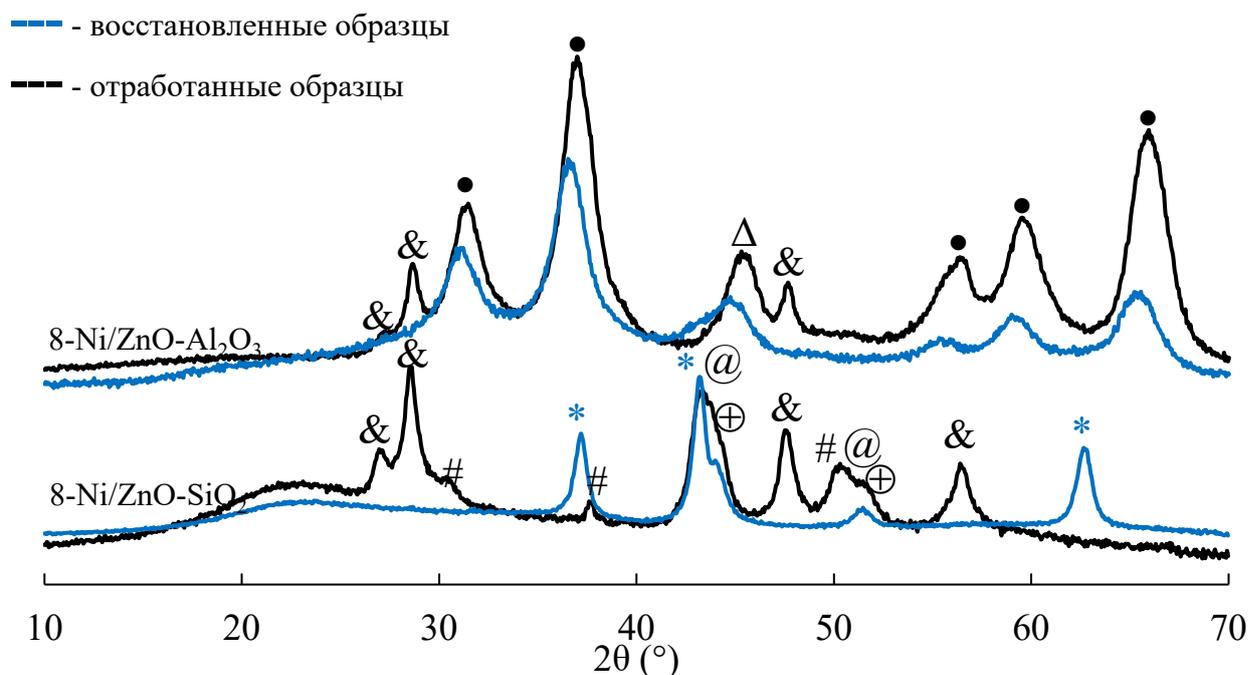
Таблица 5 – Результаты испытаний на модельном и реальном сырье

Система	Сырье	Стадия РАДС				Стадия катализа		
		Емкость, мг S/г	ДС, %	ГИД, %	СФ	ДС, %	ГИД, %	СФ
6-Ni/ZnO-Al ₂ O ₃	Мод.	28,9	94,2	93,4	1,05	48,9	54,8	0,85
	Реал.	15,6	89,2	43,9	3,85	32,2	5,1	7,35
2-Ni/SiO ₂	Мод.	1,6	69,5	59,5	1,31	12,0	7,1	1,74
	Реал.	4,3	63,7	14,4	6,51	21,1	2,9	8,07
8-Ni/SiO ₂	Мод.	11,7	98,4	82,5	2,37	29,5	10,8	3,06
	Реал.	8,0	77,5	23,9	5,46	40,8	4,6	11,11
6-Ni/ZnO-SiO ₂	Мод.	13,3	93,5	54,6	3,46	40,1	21,0	2,17
	Реал.	11,7	77,6	14,1	9,84	29,0	4,2	8,02
8-Ni/ZnO-SiO ₂	Мод.	15,5	95,8	42,9	5,66	17,9	6,4	2,98
	Реал.	15,0	86,9	18,0	10,20	36,5	4,5	9,85

При обессеривании реального БКК с использованием адсорбционно-каталитической системы 8-Ni/ZnO-SiO₂ ИОЧ продукта, определенное на основании детального углеводородного состава, составило 90,6 пункта, что соответствует снижению ИОЧ БКК в 1,5 пункта.

Сравнение дифрактограмм отработанных образцов и образцов до испытаний (рисунок 7) позволило установить, что основными продуктами сульфидирования сорбентов являются сульфид никеля (Ni₃S₂) и цинка (ZnS). Кроме того, дифрактограмма образца 8-Ni/ZnO-SiO₂ содержит интенсивный рефлекс в области 42,5°-44,0°. Этот рефлекс не соответствует фазе NiO, так как другого интенсивного рефлекса этой фазы в области 61,8°-63,5° нет. Судя по всему, пик при 42,5°-44,0° соответствует фазе никель-цинкового сплава. Отсутствие оксида никеля в отработанных образцах свидетельствует об активности этой формы никеля в реакционно-адсорбционном обессеривании. Наличие сплава Ni-Zn подтверждает предположение о сильном взаимодействии Ni-Zn и его влиянии на ДС/ГИД селективный фактор процесса. По-видимому, появление этой фазы препятствует регенерации никеля оксидом цинка, что подтверждается наличием фазы сульфида никеля на дифрактограмме образца 8-Ni/ZnO-SiO₂. Кроме того, именно этим эффектом объясняется низкая сероемкость системы Ni/ZnO-SiO₂ по сравнению с системой Ni/ZnO-Al₂O₃.

В ходе исследований по регенерации адсорбентов было установлено, что оптимальная температура регенерации в среде воздуха для избранного образца 8-Ni/ZnO-SiO₂ составляет 500 °С. Была проведена серия последовательных испытаний-регенераций одного образца 8-Ni/ZnO-SiO₂ системы.



⊕ – Ni, Δ – γ -Al₂O₃, • – ZnAl₂O₄, & – ZnS, # – Ni₃S₂, @ – NiZn₃, * – NiO
Рисунок 7 – Дифрактограммы отработанных образцов

Можно отметить, что *in situ* регенерация позволяет восстановить обессеривающую активность адсорбента намного лучше, чем *ex situ* регенерация (таблица 6). Судя по всему, это связано с необходимостью интенсивного подвода воздуха для окисления и удаления оксидов углерода и серы с поверхности адсорбента.

Таблица 6 – Результаты испытаний регенерированного адсорбента 8-Ni/ZnO-SiO₂

	Стадия РАДС			
	ДС, %	ГИД, %	СФ	Емкость, мг S/г
Свежий модельное	95,8	42,9	5,66	15,5
Свежий реальное	86,9	18,0	10,2	15,0
1-я регенерация, <i>ex situ</i>	72,1	21,1	5,4	7,9
2-я регенерация, <i>in situ</i>	83,2	15,0	10,8	9,8
3-я регенерация, <i>in situ</i>	80,4	14,8	10,2	9,8
4-я регенерация, <i>in situ</i>	74,3	16,3	7,6	8,9
5-я регенерация, <i>in situ</i>	76,5	15,2	8,8	8,7
6-я регенерация, <i>in situ</i>	76,7	15,7	8,5	8,7
7-я регенерация, <i>in situ</i>	78,8	17,1	8,3	9,4
8-я регенерация, <i>in situ</i>	78,7	16,8	8,4	10,0

Первая и вторая *in situ* регенерации позволяют восстановить активность адсорбента практически до первоначального уровня, а ДС/ГИД селективный фактор после первой регенерации превышает исходный. При последующих регенерациях ДС/ГИД селективный фактор и обессеривающая активность снижаются, но стабилизируются на достаточно высоком уровне (74-79 % конверсии серы при ДС/ГИД СФ 7,6-8,8). Емкость регенерированного сорбента также снижается относительно свежего и стабилизируется на уровне 8,7-10,0 мг S/г (58-66 % от емкости свежего адсорбента). Полученные результаты позволяют

заключить, что адсорбент 8-Ni/ZnO-SiO_2 является оптимальным из всех исследованных образцов с точки зрения активности и ДС/ГИД СФ, а подтвержденная регенерационная стабильность свидетельствует о возможности эффективного применения для реакционно-адсорбционного обессеривания БКК.

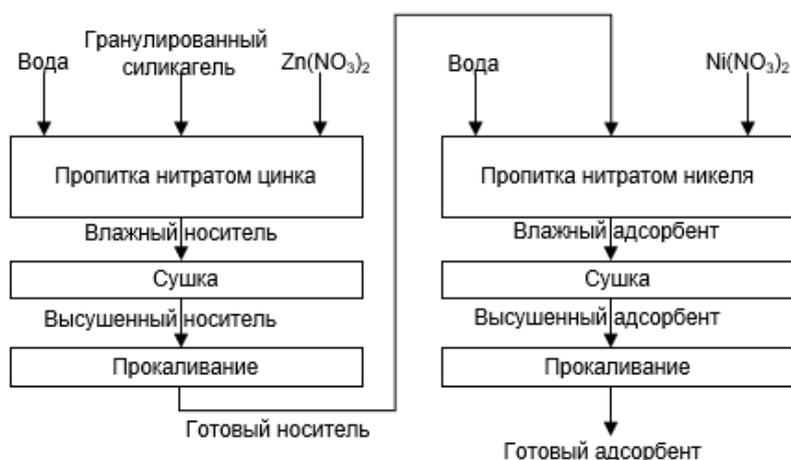
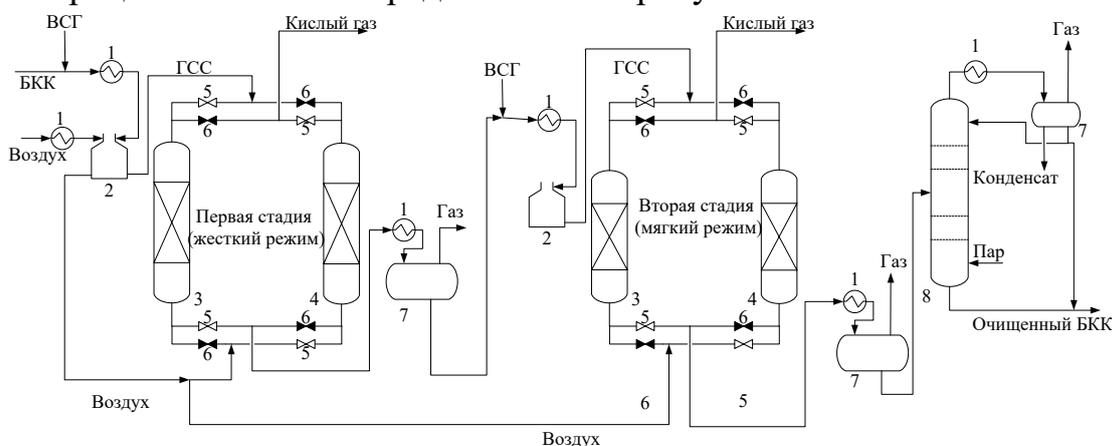


Рисунок 8 – Схема производства адсорбента

Простая схема производства данного образца, включающая только последовательные стадии пропитки, сушки и прокаливания (рисунок 8), может быть реализована на типовом оборудовании современных катализаторных производств.

Однократное обессеривание БКК с применением разработанного адсорбента не позволяет получить продукт с достаточно низким содержанием серы. Поэтому был проведен эксперимент по повторному обессериванию БКК с использованием 8-Ni/ZnO-SiO_2 -системы. С применением более мягких условий обессеривания ($360\text{ }^\circ\text{C}$) удалось получить продукт с массовой долей серы 20 ppm, при этом суммарное снижение ИОЧ составило 2,5 пункта. Это свидетельствует о достаточно высокой эффективности разработанной системы, поскольку снижение ИОЧ данной фракции БКК при облагораживании с использованием современных промышленных технологий составляет до 3-4 пунктов.

Применение разработанного адсорбента в промышленности возможно с помощью нескольких аппаратов-адсорберов с системой переключения потоков, которая позволит проводить процессы адсорбции и регенерации в одном аппарате. Предлагаемая принципиальная схема адсорбционно-регенерационного блока представлена на рисунке 9.



1 – Теплообменники; 2 – печь; 3, 4 – адсорберы в процессе обессеривания и регенерации соответственно; 5, 6 – вентили в положении «открыто» и «закрыто» соответственно; 7 – сепаратор; 8 – отпарная колонна

Рисунок 9 – Принципиальная схема адсорбционно-регенерационного блока

Таблица 7 – Материальный баланс процесса реакционно-адсорбционного обессеривания БКК в расчете на 1 кг адсорбента 8-Ni/ZnO-SiO₂

№	Наименование потока	Масса, кг	% на сырье
Сырье			
1	Высокосернистый БКК	12,51	100,00
2	ВСГ	0,23	1,87
ИТОГО		12,74	101,87
Продукты			
1	Низкосернистый БКК	12,37	98,89
2	ВСГ	0,22	1,76
3	Газы реакции	0,06	0,48
4	Поглощенная сера	0,01	0,09
5	Потери	0,08	0,66
ИТОГО		12,74	101,87

Материальный баланс такого процесса, рассчитанный на 1 кг адсорбента на основании результатов лабораторных экспериментов, представлен в таблице 7. Следует отметить низкий уровень потерь и расхода ВСГ по сравнению с классическими процессами гидроочистки БКК.

Себестоимость 8-Ni/ZnO-SiO₂ адсорбента, оцененная на основании цен на сырье, а также 30 % надбавки на процессинг составит 1,6 млн руб./т, что не превышает стоимости отечественных и доступных импортных катализаторов гидропроцессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Применение Ni-Zn адсорбционно-каталитических систем позволяет проводить реакционно-адсорбционное обессеривание высокосернистого бензина каталитического крекинга со степенью удаления сернистых соединений более 95 % для модельного сырья и более 85 % для реального бензина каталитического крекинга при однократном обессеривании. Двухкратное последовательное обессеривание тяжелого бензина каталитического крекинга позволяет получить продукт с массовой долей серы менее 20 ppm, при сохранении октанового числа на 1,5-2 пункта выше, чем у существующих технологий обессеривания тяжелого бензина каталитического крекинга.

2. Показано, что средний размер частиц активной фазы оказывает существенное влияние на селективный фактор в реакциях обессеривания по отношению к реакциям гидрирования для адсорбентов, в составе которых отсутствует несвязанный с носителем оксид цинка. При увеличении среднего размера частиц селективный фактор возрастает линейно.

3. Для Ni/ZnO-SiO₂-систем сильное Ni-Zn взаимодействие приводит к подавлению гидрирующей функции никеля и росту селективного фактора в процессе реакционно-адсорбционного обессеривания модельного бензина каталитического крекинга с 2,37 для 8-Ni/SiO₂ до 5,66 для 8-Ni/ZnO-SiO₂.

4. Установлено, что никель-цинковое взаимодействие препятствует сульфидированию никеля. Вследствие этого при переходе между реакционно-адсорбционным и каталитическим режимами гидрирующая функция Ni/ZnO-γ-

Al_2O_3 и $\text{Ni}/\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ сорбентов снижается в меньшей степени, чем для безцинковых Ni/SiO_2 и $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, и селективный фактор в реакциях обессеривания по отношению к реакциям гидрирования при переходе не увеличивается. Для Ni/SiO_2 и $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ систем снижение обессеривающей и гидрирующей активности при переходе от реакционно-адсорбционного режима к каталитическому коррелирует со средним размером частиц активной фазы.

5. Показана возможность многократной регенерации синтезированного адсорбента $8-\text{Ni}/\text{ZnO}-\text{SiO}_2$, что делает возможным применение таких систем в промышленности для эффективного обессеривания тяжелого бензина каталитического крекинга с сохранением октанового числа.

Список цитируемой литературы:

[1] Wang W., Li X., Zhang Y., Zhang R., Ge H., Bi J., Tang M. Strong metal–support interactions between Ni and ZnO particles and their effect on the methanation performance of Ni/ZnO // Catal. Sci. Technol. –2017 – V. 7 – P. 4413-4421.

Список опубликованных работ

Статьи в журналах из перечня ВАК

1. Ботин, А. А. Исследование влияния состава носителя $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ при реакционном адсорбционном обессеривании олефинсодержащего сырья на сорбенте $\text{Ni}/\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ / А. А. Ботин, А. В. Можяев, Ю. А. Хамзин, Р. Э. Болдушевский, П. А. Никульшин // Нефтехимия. – 2022. – Т. 62. – №. 4. – С. 501-509.

2. Ботин, А. А. Влияние поверхностной концентрации никеля на активность и селективность сорбентов $\text{Ni}/\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционно-адсорбционном обессеривании олефинсодержащего сырья / А. А. Ботин, А. В. Можяев, Ю. А. Хамзин, Р. Э. Болдушевский, П. А. Никульшин // Химия и технология топлив и масел. – 2022. – №. 2. – С. 14-20.

3. Botin, A. A. Reactive Adsorption Desulfurization of Model FCC Gasoline on Ni-based Adsorbents: Effect of Active Phase Dispersion on Activity and HDS/HYD Selectivity / A. A. Botin, R. E. Boldushevskii, A. V. Mozhaev, M. Ghambarian, M. Balar, M. Ghashghaee, P. A. Nikulshin // Applied Catalysis B: Environmental. – 2023. – V. 337 – P. 122946.

Тезисы и материалы конференций

4. Ботин, А. А. Селективное реакционное адсорбционное обессеривание олефинсодержащего сырья на Ni-Zn нанесенных системах / А. А. Ботин, Р. Э. Болдушевский, А. В. Можяев, П. А. Никульшин // Роскатализ : Сборник тезисов, Казань, 20–25 сентября 2021 года / Институт катализа СО РАН. – Казань: Институт катализа СО РАН, 2021. – С. 422-423.

5. Ботин, А. А. Исследование селективности Ni-Zn адсорбционно-каталитических систем при обессеривании олефинсодержащего сырья / А. А. Ботин, Р. Э. Болдушевский, А. В. Можяев, П. А. Никульшин // Материалы XIV научно-практической конференции «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса» / Под редакцией А.В. Назарова и Б.П. Туманяна – Москва: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2021. – С. 90-91.

6. Ботин, А. А. Исследование активности и селективности Ni-Zn систем при реактивно-адсорбционном обессеривании олефинсодержащего сырья / А. А. Ботин, Р.

Э. Болдушевский, А. В. Можаяев // 76-я Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ -2022» : тезисы докладов 76-ой Международной молодежной научной конференции, Москва, 25–29 апреля 2022 года. Том 2. – С. 16-17.

7. Ботин, А. А. Разработка селективных Ni-Zn систем для реакционного обессеривания бензина каталитического крекинга / А. А. Ботин, А. В. Можаяев Р. Э. Болдушевский, П. А. Никульшин // Материалы XV научно-практической конференции «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса» – Москва: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2023. – С. 73-74.

8. Ботин, А. А. Изучение влияния природы носителя на ДС/ГИД селективность Ni-Zn систем в реакционно-адсорбционном обессеривании бензина каталитического крекинга / А. А. Ботин, А. В. Можаяев, Р. Э. Болдушевский, П. А. Никульшин // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2023», секция Химия. – Москва: Издательство «Перо», 2023. – С. 287.

9. Ботин, А. А. Применение биметаллических Ni-Zn сорбентов для реакционного обессеривания бензина каталитического крекинга / А. А. Ботин, А. В. Можаяев, Р. Э. Болдушевский // Химия и химическая технология в XXI веке : Материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова, Томск, 15–19 мая 2023 года. Том 2. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2023. – С. 44-45.

10. Botin, A. A. Influence of Support Composition on the HDS/HYD Selectivity of Ni-Zn Sorbents in Reactive Desulfurization of FCC Gasoline / A. A. Botin, R. E. Boldushevskii, A. V. Mozhaev [et al.] // ASAM-8. The 8th Asian Symposium on Advanced Materials : Book of Abstracts, Novosibirsk, 03–07 июля 2023 года. – Новосибирск: Boreskov Institute of Catalysis Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 2023. – P. 283-284.

Автор выражает искреннюю признательность за оказанную помощь в выполнении работы, ценные советы и рекомендации научному руководителю д.х.н. П.А. Никульшину, а также к.х.н. Р.Э. Болдушевскому, к.х.н. А.В. Можаяеву, к.х.н. С.В. Таразанову, за непосредственное участие в экспериментальных исследованиях к.х.н. А.С. Коклюхину, к.х.н. Ю.А. Хамзину, к.х.н. В.С. Дорохову, к.х.н. А.В. Смирнову, к.ф.-м.н. К.И. Маслакову, Э.С. Демиденко, а также благодарит ПАО «Нижнекамскнефтехим» за образцы продукции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и ННФИ в рамках научного проекта № 20-58-56019.