

УДК 544.478.6:544.478

ПАССИВАЦИЯ НИКЕЛЯ В ПРИСУТСТВИИ ВАНАДИЯ НА КАТАЛИЗАТОРАХ КРЕКИНГА

© 2024 г. И. И. Шакиров^{1,*}, С. В. Лысенко¹, С. В. Кардашев¹, Н. А. Синикова¹,
С. В. Егазьянц¹, А. Л. Максимов^{1,2}, Э. А. Караханов¹

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

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

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

Поступила в редакцию 19 сентября 2024 г.

После доработки 25 сентября 2024 г.

Принята к публикации 26 сентября 2024 г.

Проведены эксперименты по совместной пассивации никеля и ванадия борсодержащей добавкой на катализаторе крекинга. Исследовано влияние пассивации металлов маслорастворимой добавкой на основе бора на характеристики катализатора и его активность в крекинге углеводородного нефтяного сырья. Оценена активность борсодержащего пассиватора в дезактивации ванадия. Установлено, что применение пассиватора не увеличивает устойчивость катализатора к основному отравляющему действию ванадия, разрушению цеолитной структуры, однако снижает дегидрирующую активность ванадия, значительно улучшая характеристики процесса крекинга углеводородного сырья.

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

DOI: 10.31857/S0028242124030027, **EDN:** LHJZWN

В современных условиях возрастающего спроса на моторные топлива и нефтехимические продукты эффективная переработка остаточного нефтяного сырья, такого как мазуты, углубленные вакуумные газойли и гудроны, приобретает особую значимость. Ключевой процесс превращения такого низкосортного нефтяного сырья в ценные продукты, прежде всего в компоненты моторных топлив и сырье нефтехимической промышленности, – каталитический крекинг (КК). При вовлечении остаточного сырья в процесс КК происходит снижение выходов продуктов крекинга и ухудшение их качества, вызванное постепенным накоплением металлов на катализаторе. Тяжелые нефтяные фракции, такие как мазуты, углубленные вакуумные газойли и гудроны, содержат значительное количество металлов, в частности никеля и ванадия. Никель, будучи катализатором дегидрирования, существенно усиливает коксообразование, увеличивает выходы

водорода, сухого газа, снижает выходы светлых фракций. Дезактивация ванадием происходит за счет разрушения цеолитной структуры катализатора крекинга ванадиевой кислотой и пертаксидом ванадия. Для снижения отравляющей активности этих металлов используют ловушки/пассиваторы ванадия [1, 2] и никеля [3, 4].

Среди множества пассиваторов никеля можно выделить соединения на основе бора, которые демонстрируют высокую эффективность в снижении дегидрирующей активности никеля и уже широко применяются в нефтеперерабатывающей промышленности последние 10–15 лет [5]. В данной работе исследуется пассивация никеля в присутствии ванадия борсодержащими соединениями. В немногочисленных работах [6–9] по пассивации никеля борсодержащими соединениями не рассматривается влияние взаимодействия никеля и ванадия на пассивацию

никеля, дезактивация катализаторов крекинга или его компонентов никелем проводится без присутствия ванадия. При исследовании пассивации никеля, несомненно, такой подход наиболее нагляден и позволяет лучше изучить пассивацию никеля борсодержащими соединениями, однако гораздо хуже описывает реальные промышленные условия дезактивации катализаторов, поскольку в большинстве случаев никель присутствует в тяжелом углеводородном сырье совместно с ванадием, и при этом содержание ванадия в остаточном сырье, как правило, превышает содержание никеля [10]. Кроме того, в работах продемонстрированы значительные изменения отравляющей активности никеля и ванадия при совместном присутствии на катализаторе в сравнении с отдельным [11, 12]. В связи с этим изучение влияния ванадия на катализаторе крекинга на пассивацию никеля является актуальной задачей.

Цель работы – исследование пассивации никеля в присутствии ванадия борсодержащими соединениями на промышленных цеолитсодержащих катализаторах крекинга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы: нафтенат никеля (5–12%, кат. номер 61788-71-4, Alfa Aesar); изопропанол (х. ч., ООО „Реахим“); ацетон (х. ч., ООО „Реахим“), синтетические жирные кислоты (СЖК) С7–С9 (ГОСТ 23239-89). В качестве катализатора использовали коммерческий промышленный цеолитсодержащий катализатор крекинга с характеристиками, указанными в табл. 1. В качестве сырья использовали гидроочищенный вакуумный газойль со следующими характеристиками: $T_{н.к.} = 300^\circ\text{C}$, $T_{к.к.} = 530^\circ\text{C}$, $\omega_s = 0.18\%$, $\omega_N = 0.54\%$, $\rho = 0.887 \text{ г/см}^3$. Для дезактивации катализаторов крекинга ванадием использовали соли ванадия синтетических жирных кислот С7–С9, полученные в условиях кипячения СЖК и пентаоксида ванадия при 150°C в течение 6 ч. В качестве пассиватора использовали масло-растворимые борсодержащие соединения, синтезированные по разработанной нами методике, описанной в патенте [13].

Изотермы адсорбции/десорбции азота были получены при $T = 77 \text{ К}$ с помощью анализатора поверхности Gemini VII 2390 (Micromeritics). Перед анализом образцы были дегазированы в вакууме с помощью дегазатора The VacPrep™ 061

(Micromeritics) при температуре 300°C в течение 12 ч. Для расчета площади поверхности был использован метод Брунауэра–Эммета–Теллера с использованием адсорбционных данных в диапазоне относительных давлений (P/P_0) 0.04–0.2. Объем пор и распределение пор по размерам были определены исходя из данных, относящихся к адсорбционной ветви изотерм, с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенда. Площадь, характеризующую микропорами, и объем микропор определяли t-методом де Бура и Липпенса. Фазовый состав катализаторов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на приборе Rigaku Rotaflex D/max-RC (Rigaku, Япония). Дифрактограмму регистрировали в угловом диапазоне $2\theta = 3^\circ\text{--}50^\circ$ с использованием K_α -излучения ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) медного анода. Расчет относительной кристалличности проводили по интенсивности рефлекса с индексами (533) по методике ASTM 3906-03. В качестве образца со 100%-ной кристалличностью был принят свежий катализатор крекинга. Содержание азота на закоксованных катализаторах определяли методом CHNS-анализа на приборе CHNS-анализатор Thermo Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific). Исследование морфологии поверхности катализаторов после дезактивации металлами и пассивации, изучение распределения никеля и ванадия на микросфере катализатора проводили методом СЭМ-ЭДС на сканирующем электронном микроскопе JSM JEOL 6490-LV (JEOL Ltd., Япония) с приставкой INCA x-Sight для энергодисперсионного микроанализа. ИК-спектры катализаторов регистрировали в диапазоне $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ на ИК-спектрометре с преобразованием Фурье Nicolet „IR-200“ (Thermo Scientific) с использованием прессованных таблеток образцов в КВг в соотношении 1 : 100. Спектры ЯМР на ядрах $^{11}\text{В}$ регистрировали

Таблица 1. Свойства свежего цеолитсодержащего промышленного катализатора крекинга

Характеристика	Показатель
Площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	235
Средний размер частиц, мкм	85
Уплотненная насыпная плотность, г/см^3	0.80
Массовая доля оксидов P3Э, %	1.6
Массовая доля Na_2O , %	0.3
Массовая доля Fe_2O_3 , %	0.6
Массовая доля Al_2O_3 , %	36.0

на спектрометре Bruker AVANCE II 400WB в магнитном поле 9.4 Тл с использованием двухканального датчика Н/Х ВМУ фирмы Bruker с системой вращения под „магическим“ углом (ВМУ) в роторах с внешним диаметром 4 мм и скоростью вращения 12 кГц. Спектр на ядрах ^{11}B в простой одноимпульсной последовательности с прямой поляризацией был зарегистрирован с помощью импульсов $\pi/8$ длиной 0.8 мс и задержкой между сканами 10 с. Температурно-программируемое восстановление водородом (ТПВ) катализаторов проводили на анализаторе хемосорбции УСГА-101 с детектором по теплопроводности производства компании ООО „УНИСИТ“. Перед анализом катализатор прокаливали при 400°C в течение 1 ч в атмосфере аргона. Термопрограммированное восстановление водородом проводили в атмосфере газа 5% H_2 + 95% Ar со скоростью подачи 30 мл/мин при нагревании со скоростью 10°C/мин. Морфология поверхности микросфер катализатора после дезактивации металлами и после их пассивации была изучена методом сканирующей электронной спектроскопии.

Термопаровую стабилизацию катализаторов проводили в 100%-ном водяном паре при 760°C в течение 5 ч в соответствии со стандартом ASTM D4463. Дезактивацию катализаторов крекинга металлами осуществляли поэтапно: 1) нанесение солей ванадия синтетических жирных кислот C_7 – C_9 и нафтената никеля, предварительно растворенных в толуоле, на катализатор методом пропитки по влагоемкости в количестве от 4000 до 10000 ppm в пересчете на металл с последующей сушкой при 120°C до постоянной массы образцов; 2) прокаливание при 620°C в токе воздуха и термопаровая обработка в 100%-ном водяном паре при 760°C в течение 5 ч. Нанесение борсодержащего пассиватора, предварительно растворенного в изопропанол, проводили пропиткой по влагоемкости в количествах 2000, 3000, 4000 и 5000 ppm (в пересчете на бор) на пропитанный прекурсорами никеля и ванадия и высушенный катализатор с последующим прокаливанием в токе воздуха при 620°C и термопаровой обработкой в 100%-ном водяном паре при 760°C в течение 5 ч.

Каталитические эксперименты осуществляли на установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора в соответствии со стандартом ASTM D5154-10. Условия экспериментов: температура крекинга 525°C, соотношение ка-

тализатор/сырье 4 г/г. Выходы бензина и легкого каталитического газойля в жидких продуктах крекинга определяли методом „имитированной дистилляции“ по ASTM D2887-16 на хроматографе Хромос GX1000 с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой Petrocol-2887 (5 м × 0.53 мм, толщина пленки неподвижной фазы 2.65 мкм), газ-носитель – гелий, объемная скорость 30 мл/мин. Условия анализа: температура испарителя и детектора 370°C. Анализ проводили в режиме программирования температуры колонки от 30 до 370°C со скоростью 20°C/мин. Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяли с использованием программного обеспечения Хромос СТО Газпром 5.5 2007 версия 0.9.18.0 для Windows. Газообразные продукты крекинга анализировали на хроматографе Хромос GX1000, оборудованном пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности. Содержание водорода в газах крекинга определяли на насадочной колонке (4 м × 2 мм) с твердой фазой CaA 5A (3.5 м) + NaX 13X (0.5 м) (газ-носитель: аргон, объемная скорость 10 мл/мин, температура колонки 40°C, температура детектора по теплопроводности 160°C). Анализ углеводородных компонентов газа определяли на капиллярной колонке GSGASPRO (60 м × 0.32 мм) (газ-носитель гелий, объемная скорость 5 мл/мин, температура детектора (ПВД) 160°C). Анализ проводили в режиме программирования температуры колонки от 30 до 210°C со скоростью 25°C/мин. Для определения выхода кокса закоксованный катализатор прокаливали при 620°C в токе аргона в течение 30 мин с целью удаления адсорбированных низкомолекулярных соединений с поверхности катализатора. Далее катализатор прокаливали в кварцевом реакторе при 620°C в токе воздуха, подаваемого со скоростью 20 см³/мин, в течение 2 ч для отжига кокса. Выход кокса определяли по формуле: $\phi = 100\% (m_1 - m_2) / M_{\text{сырья}}$, где m_1 – масса закоксованного катализатора после прокаливания в атмосфере аргона, m_2 – масса катализатора, $M_{\text{сырья}}$ – масса поданного сырья.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катализаторы после дезактивации металлами и их пассивации были исследованы низкотемпературной адсорбцией–десорбцией азота и методом рентгенофазового анализа. Образцы вне зависимости от степени дезактивации и содержания пассиватора характеризовались изотермой адсорбции промежуточной формы между типом IV,

характерным для мезопористых материалов, и типом I, свойственным микропористым материалам. Между изотермами адсорбции и десорбции образцов наблюдается воспроизводимая петля гистерезиса при $P/P^0 \approx 0.45$, присущая материалам комбинированной мезо- и микропористости (рис. 1, а). Для оценки влияния дезактивации металлами и их пассивации на катализаторе крекинга были рассчитаны относительные кристалличности цеолитных компонентов образцов.

Как было показано в работах [14, 15], дезактивация катализаторов крекинга никелем не приводит к потере кристалличности – разрушения цеолитного компонента катализатора нет. При дезактивации ванадием относительная кристалличность и объем микропор катализаторов значительно уменьшаются с увели-

чением содержания металла на образце. Так, при общем содержании металлов 1 мас.% потеря кристалличности составила 49%. Кроме того, образец, содержащий 6000 ppm V, имел меньшие объем микропор и относительную кристалличность в сравнении с катализатором, дезактивированным 6000 ppm V и 4000 ppm Ni (табл. 2). Такая разница в характеристиках образцов 4Ni6V-FCC-cat и 6V-FCC-cat может объясняться взаимодействием никеля с ванадием, в том числе связыванием мобильной ванадиевой кислоты, обладающей высокой активностью в процессах деструкции цеолитной структуры Y, никелем с образованием ванадатов [15]. С потерей кристалличности наблюдается увеличение общего объема пор, что связано с образованием мезопористых структур и дефектов в катализаторе в процессе dealюминирования (рис. 1, б) [16, 17].

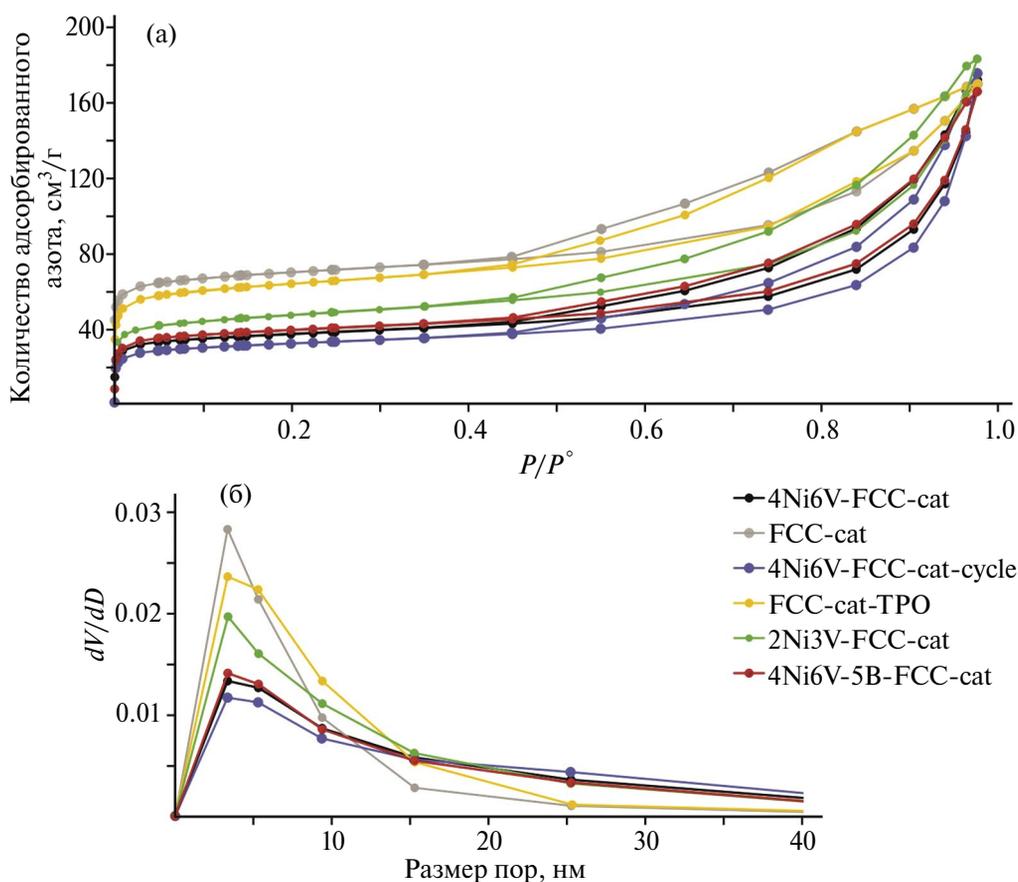


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции азота (а) и распределения пор по размерам (б) катализаторов: FCC-cat – свежий, FCC-cat-ТРО – после термopаровой обработки, 2Ni3V-FCC-cat – после дезактивации 2000 ppm Ni и 3000 ppm V; 4Ni6V-FCC-cat – после дезактивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V; 4Ni6V-5B-FCC-cat – после пассивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V; 4Ni6V-FCC-cat-cycle – после дезактивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V и 5 циклов крекинг-регенерации.

Таблица 2. Результаты низкотемпературной адсорбции–десорбции азота и относительные кристалличности промышленных катализаторов крекинга после термопаровой обработки, после дезактивации металлами и после пассивации металлов

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$S_{\text{микро}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Относительная кристалличность, %	Размер элементарной ячейки, Å
FCC-cat	234	0.22	0.075	161	100	24.65
FCC-cat-TPO	214	0.27	0.062	132	90	24.59
2Ni3V-FCC-cat	158	0.25	0.041	88	78	24.53
4Ni6V-FCC-cat	129	0.26	0.034	72	52	24.42
6V-FCC-cat	131	0.29	0.031	66	46	24.40
4Ni6V-5B-FCC-cat	124	0.25	0.034	71	51	24.43
6V-3B-FCC-cat	135	0.26	0.032	67	45	24.40
4Ni6V-FCC-cat-cycle	108	0.25	0.028	59	37	24.35
4Ni6V-5B-FCC-cat-cycle	115	0.26	0.030	63	39	24.36

Примечание: FCC-cat – свежий катализатор, далее катализаторы: FCC-cat-TPO – после термопаровой обработки, 2Ni3V-FCC-cat – после дезактивации 2000 ppm Ni и 3000 ppm V; 4Ni6V-FCC-cat – после дезактивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V; 6V-FCC-cat – после дезактивации 6000 ppm V; 4Ni6V-5B-FCC-cat – после пассивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V; 6V-3B-FCC-cat – после пассивации 6000 ppm V; 4Ni6V-FCC-cat-cycle – после дезактивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V и 5 циклов крекинг–регенерации; 4Ni6V-5B-FCC-cat-cycle – после пассивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V и 5 циклов крекинг–регенерации.

Пассивация металлов борсодержащими соединениями существенно не влияла на степень разрушения цеолитного компонента катализатора ванадием. Образцы, содержащие приблизительно равное количество ванадия, обладали сопоставимыми относительными кристалличностями и объемами микропор до и после пассивации. Для изучения влияния пассивации никеля и ванадия на текстурные характеристики катализатора после крекинга углеводородного сырья, были дополнительно исследованы образцы 4Ni6V-5B-FCC-cat-cycle и 4Ni6V-FCC-cat-cycle после пяти циклов крекинг–регенерации. Вне зависимости от наличия пассиватора на катализаторе после пяти циклов крекинг–регенерации отмечается потеря относительной кристалличности на 10–15% и объема микропор на 13–17 отн.%. Таким образом, борсодержащий пассиватор не снижает основного отравляющего действия ванадия – необратимую дезактивацию в катализаторе Y-цеолита типа FAU.

Согласно данным РФА (табл. 2 и рис. 2), при дезактивации катализаторов металлами, прежде всего ванадием, происходит уменьшение размера элементарной ячейки Y-цеолита. Это объясняется следующим образом: в процессе dealюминирования в цеолитном каркасе возникают структурные дефекты, которые заполняются

кремнием с образованием связи Si–O с меньшим размером 1.62 Å в сравнении со связью Al–O размера 1.69 Å, что приводит к уменьшению размера элементарной ячейки цеолита [18]. Размеры элементарной ячейки Y-цеолита в образцах согласуются с данными, полученными низкотемпературной адсорбции–десорбции азота.

На СЭМ-микрофотографиях после дезактивации катализатора 6000 ppm ванадия и 4000 ppm никеля на поверхности отравленного образца не были обнаружены выраженные металлические отложения (рис. 3 д, е). Морфология частиц и распределение Al, Si отравленного образца 4Ni6V-FCC-cat (рис. 3 д, е, ж, з) и термостабилизированного катализатора FCC-cat-TPO (рис. 3 а, б, в, г) совпадают. Согласно результатам элементного картирования образца 4Ni6V-FCC-cat никель и ванадий равномерно распределены по микросфере катализатора (рис. 3 и, к). После пассивации металлов борсодержащими соединениями равномерные распределения Al, Si, Ni и V на микросфере и морфология поверхности катализатора сохраняются (рис. 3 о, п, р, с). На ЭДС-спектрах образцов 4Ni6V-FCC-cat и 4Ni6V-5B-FCC-cat присутствовали сигналы никеля и ванадия (рис. 3 л, т), отсутствие сигнала бора после пассивации объясняется низкими молекулярной массой и содержанием элемента.

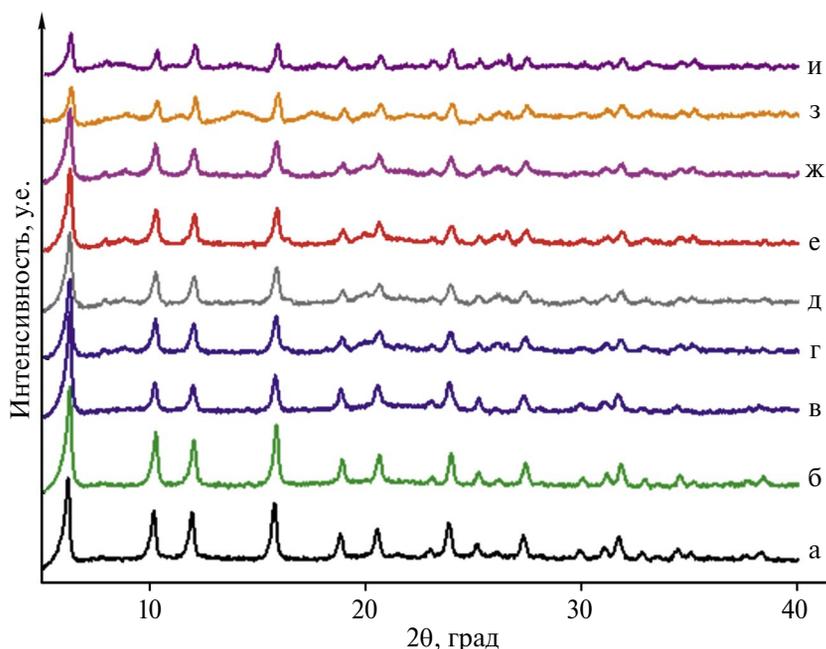


Рис. 2. Дифрактограммы промышленных катализаторов крекинга: а) свежий; б) после термопаровой обработки; в) после дезактивации 2000 ppm Ni и 3000 ppm V; г) после дезактивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V; д) после дезактивации 6000 ppm V; е) после пассивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V; ж) после пассивации 6000 ppm V; з) после дезактивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V и 5 циклов крекинг-регенерации; и) после пассивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V и пяти циклов крекинг-регенерации.

Катализаторы после дезактивации никелем и ванадием и после их пассивации были исследованы методом температурно-программируемым восстановлением водородом (рис. 4). Также для исследуемых образцов было рассчитано количество поглощенного водорода (табл. 3). На ТВП-кривой образца, содержащего 6000 ppm ванадия, можно выделить характерные сигналы при 589°C и плечо при 790°C (рис 4 а). Сигнал при 589°C относится к восстановлению $V_2O_5 \rightarrow V_6O_{13}$, плечо при 790°C к восстановлению $V_6O_{13} \rightarrow V_2O_4 \rightarrow V_2O_3$. После нанесения борсодержащего пассиватора на образец 6V-FCC-cat наблюдается снижение количества поглощенного водорода на 42 мкмоль. Схожие результаты получали авторы [19, 20] при допировании бором катализатора VO_x/Al_2O_3 , уменьшение поглощения водорода происходило за счет образования более стабильной и трудновосстанавливаемой связи В–О–В в сравнении со связью В–О–V. Исходя из количества поглощенного водорода образца после пассивации 6000 ppm ванадия можно заключить о связывании 30–40 мас.% V от исходного количества в неактивной форме в реакциях гидрирования–дегидрирования. При пассивации 4000 ppm никеля снижения (рис. 4 б

и табл. 3) количества поглощенного водорода не происходило, наблюдалось уменьшение доли легковосстановимого никеля и сдвиг высокотемпературного сигнала шпинелеподобных структур $Ni_xAl_2O_{3+x}$ и силиката никеля. На ТПВ-кривой дезактивированного 4000 ppm никеля и 6000 ppm ванадия образца детектировался уширенный пик в температурной области 400–900°C, который, вероятно, представляет собой суперпозицию сигналов образцов 6V-FCC-cat и 4Ni-FCC-cat (рис. 4 в). После нанесения борсодержащего пассиватора в количестве 5000 ppm на катализатор 4Ni6V-FCC-cat количество поглощенного водорода уменьшалось на 44 мкмоль. Аналогичное снижение в поглощении водорода было зафиксировано после пассивации образца 6V-FCC-cat.

Катализаторы крекинга после термопаровой обработки, дезактивации металлами, пассивации никеля и ванадия были исследованы ИК-спектроскопией (рис. 5). На общих ИК-спектрах (400–4000 cm^{-1}) катализаторов наблюдаются характерные для алюмосиликатов сигналы: широкие полосы 1300–950 и 700–800 cm^{-1} , относящиеся к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям Si(Al)–O соответствен-

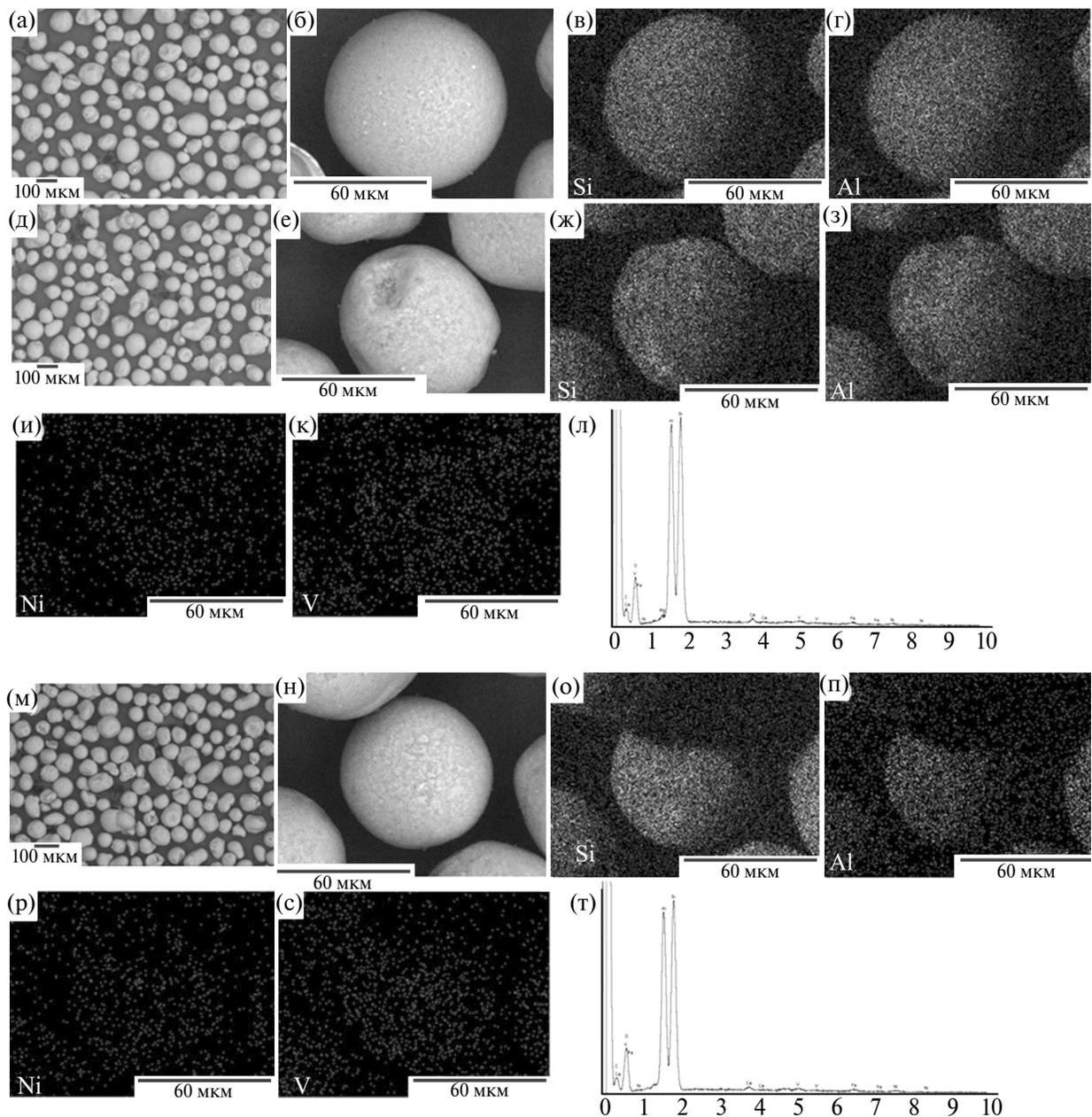


Рис. 3. СЭМ-изображения, элементное картирование и ЭДС-спектры катализаторов после термопаровой обработки (а, б) и (в, г), после дезактивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V (д, е), (ж, з, и, к) и (л), после пассивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V (м, н), (о, п, р, с) и (т) соответственно.

но, сигнал $460\text{--}490\text{ см}^{-1}$ — деформационные колебания (Т—О в TO_4). Кроме того, на спектре присутствует полоса $550\text{--}570\text{ см}^{-1}$ колебаний двойных шестичленных колец цеолитной структуры типа FAU (D6R) [21]. На ИК-спектре свежего катализатора, по-видимому, присутствуют сигналы $3750\text{--}3650\text{ см}^{-1}$ валентных колебаний (SiO)—Н глины (бентонитовой, каолино-

вой и др.), в процессе прокаливания такие группы дегидроксилируют, что приводило к снижению интенсивности данных сигналов катализаторов. Подобную особенность при исследовании свежих катализаторов крекинга после прокаливания ИК-спектроскопии наблюдали в работах [22, 23]. После дезактивации катализаторов крекинга металлами наблюдалось уширение сиг-

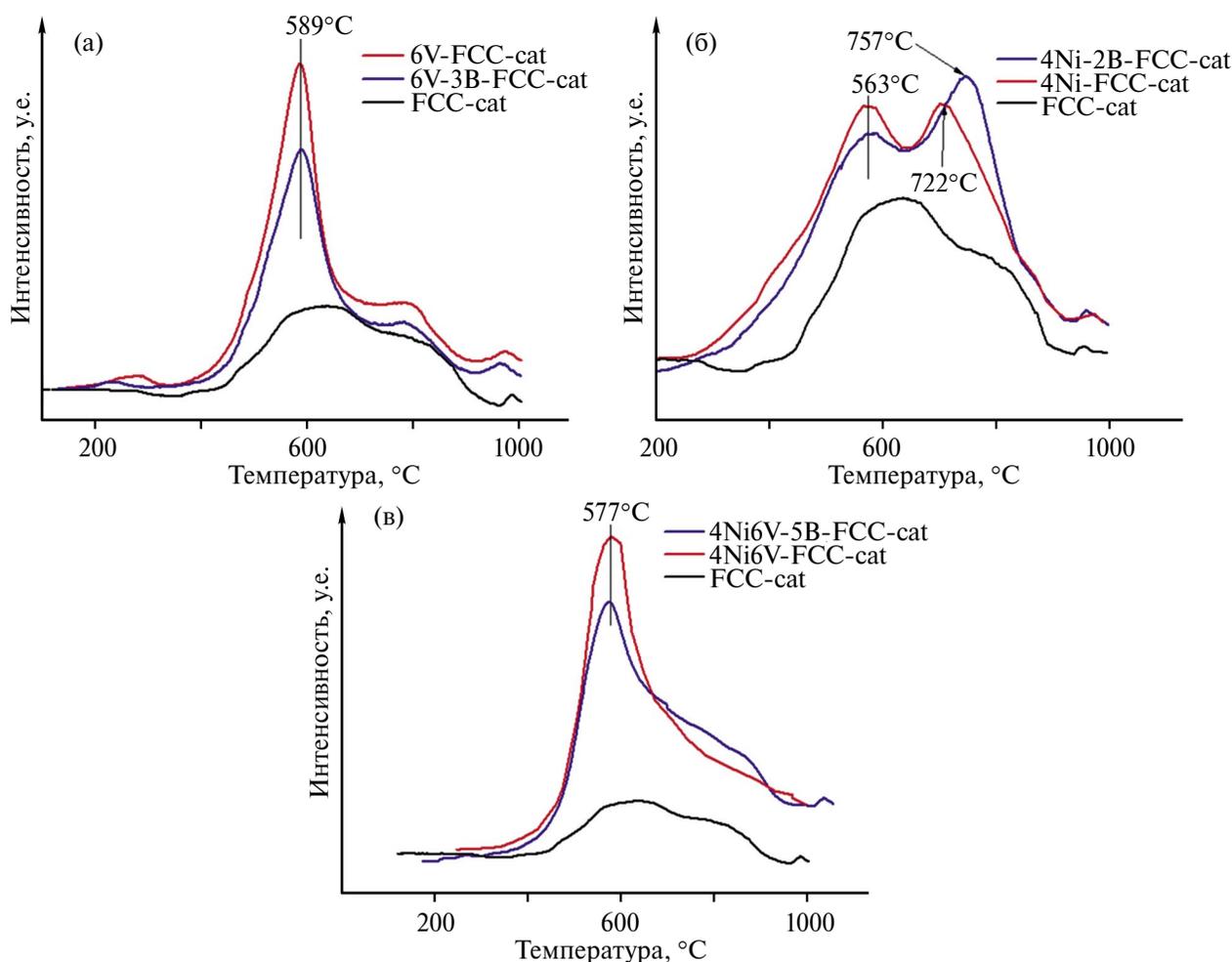


Рис. 4. Кривые температурно-программируемого восстановления водородом промышленных катализаторов крекинга: (а) после дезактивации и пассивации 6000 ppm V; (б) после дезактивации и пассивации 4000 ppm Ni; (в) после дезактивации и пассивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V.

налов образцов, затухание колебаний D6R и увеличение интенсивности полосы 460–490 см⁻¹.

Таблица 3. Количество поглощенного водорода катализаторами в ТПВ

Образец	Количество поглощенного водорода, мкмоль
FCC-cat-TPO	71
6V-FCC-cat	195
6V-3B-FCC-cat	153
4Ni-FCC-cat	151
4Ni-2B-FCC-cat	146
4Ni6V-FCC-cat	275
4Ni6V-5B-FCC-cat	231

Снижение интенсивности колебаний двойных шестичленных колец цеолитной структуры FAU при увеличении интенсивности и уширении сигналов колебаний строительной единицы цеолита свидетельствует о возникновении структурных дефектов в упорядоченном материале и разрушении Y-цеолита. После пассивации металлов борсодержащими соединениями на ИК-спектре катализатора дополнительные сигналы колебаний связей пассиватора не детектировались по причине низкого содержания бора и перекрывания полос компонентами катализатора.

Для исследования состояния бора на катализаторе образец 4Ni6V-5B-FCC-cat, содержащий борный пассиватор, был исследован ЯМР-спектроскопией твердого тела на ядрах ¹¹B (рис. 6). На спектре наблюдаются сигналы 15 м.д.

и 0 м.д., соответствующие тетраэдрическому VO_4 и тригональному VO_3 соответственно. Исходя из значений химических сдвигов характерных для боратных структур [24, 25] и интегральных интенсивностей сигналов отношение VO_4/VO_3 было оценено $\approx 70\%/30\%$.

Катализаторы после термопаровой обработки, после дезактивации никелем и ванадием, после пассивации никеля и ванадия были испытаны в крекинге гидроочищенного вакуумного газойля. Для оценки влияния пассивации ванадия на характеристики каталитического крекинга

гидроочищенного вакуумного газойля борсодержащий пассиватор в количестве 2000–5000 ppm был нанесен на цеолитсодержащий катализатор, дезактивированный 6000 ppm ванадия (табл. 4). Нанесение пассиватора на дезактивированный катализатор ванадием в количестве до 3000 ppm приводило к увеличению выходов бензина на 2.8 мас.%. Выход газов $\text{C}_3\text{--C}_4$ при крекинге гидроочищенного вакуумного газойля в присутствии катализаторов, содержащих пассиватор в количестве до 4000 ppm бора сохранялся на уровне 14.2–14.4 мас.%, однако доля олефинов $\text{C}_3\text{--C}_4$ /насыщенные $\text{C}_3\text{--C}_4$ в крекинг-газе

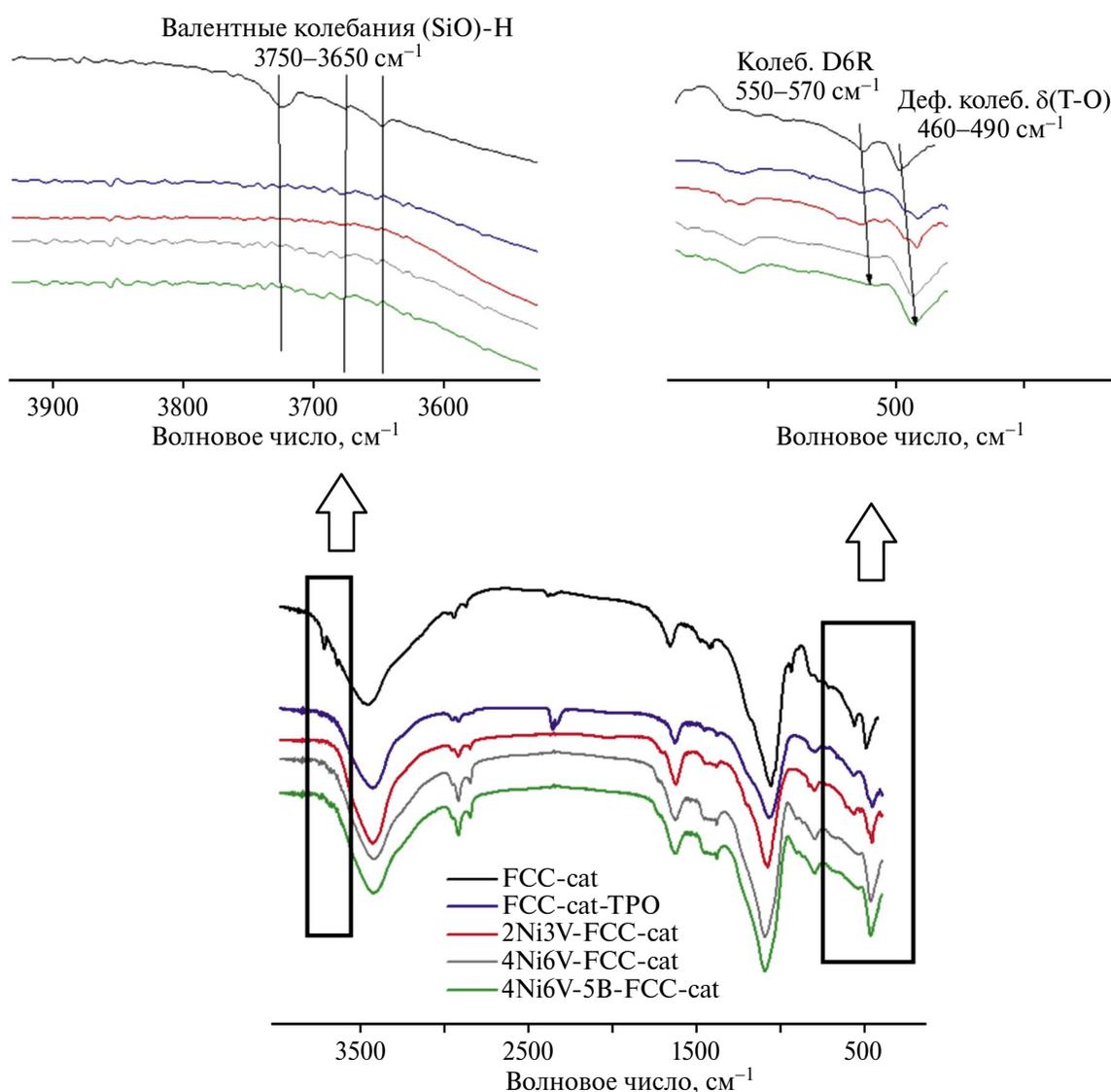


Рис. 5. ИК-спектры катализаторов крекинга: FCC-cat – свежий; FCC-cat-TPO – после термопаровой обработки; 2Ni3V-FCC-cat – после дезактивации 2000 ppm Ni и 3000 ppm V; 4Ni6V-FCC-cat – после дезактивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V; 4Ni6V-5B-FCC-cat – после пассивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V.

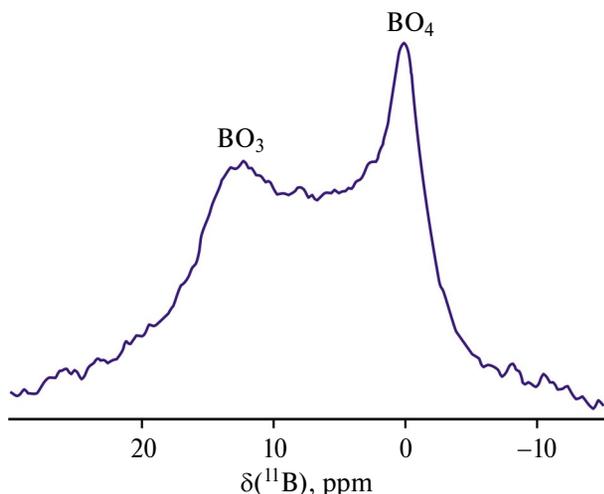


Рис. 6. Спектр ⁵¹V ЯМР катализатора после пассивации 4000 ppm Ni и 6000 ppm V.

снижалась с 1.74 до 1.62 при пассивации ванадия 3000 ppm бора. Выходы кокса и водорода снижались на 9 и 35 отн.% при пассивации 6000 ppm ванадия 3000 ppm бора. Нанесение пассиватора в количестве от 4000 ppm и выше в пересчете на бор на катализатор преимущественно ухудшало характеристики крекинга гидроочищенного вакуумного газойля, в сравнении с пассивацией ванадия 3000 ppm бора наблюдалось уменьшение выходов бензина и газов C₃–C₄ на 3.2 мас.% и 0.4 мас.%, увеличение выходов кокса и сухого газа на 2.1 и 0.8 мас.% соответственно.

Учитывая изменения выходов бензина, кокса, водорода и олефинов C₃–C₄ при нанесении борсодержащего пассиватора в количестве 2000–

4000 ppm и относительные кристалличности образцов 6V-3B-FCC-cat и 6V-FCC-cat, можно заключить, что частичная реактивация катализатора при пассивации 6000 ppm V происходит за счет снижения дегидрирующей активности ванадия, что также подтверждается результатами исследования образцов 6V-3B-FCC-cat и 6V-FCC-cat методом ТПВ H₂.

Как показано выше, увеличение количества борсодержащего пассиватора на катализаторе, содержащем 6000 ppm ванадия, от 4000 ppm и выше приводит к потере его активности в крекинге гидроочищенного вакуумного газойля. Снижение активности при избытке пассиватора на катализаторе может быть объяснено увеличением концентрации средних и сильных кислотных центров, усиливающих коксообразование в процессе крекинга, что было показано нами в работе [26]. В связи с этим при пассивации 6000 ppm ванадия оптимальное соотношение бор/ванадий составило ≈ 1 : 2 г/г.

Исходя из оптимальных для наибольшей степени реактивации катализаторов соотношений никель/бор, определенных в работе [26], и ванадий/бор-пассиватор был нанесен на катализаторы, дезактивированные никелем и ванадием, 4Ni6V-FCC-cat и 2Ni3V-FCC-cat. При увеличении содержания никеля с 2000 до 4000 ppm и ванадия с 3000 до 6000 ppm происходит снижение выходов бензина и газов C₃–C₄ с 47.0 до 40.2 мас.% и с 14.1 до 13.4 мас.%, соответственно. Также при таком увеличении количества дезактивирующих металлов наблюдается увеличение выхо-

Таблица 4. Характеристики процесса каталитического крекинга гидроочищенного газойля на МАТ-установке в присутствии термостабилизированного образца*, дезактивированного 6000 ppm V катализатора** и катализатора после пассивации 6000 ppm V борсодержащими соединениями в количестве 2000–5000 ppm в пересчете на бор

Содержание бора на катализаторе, ppm	0*	0**	2000	3000	4000	5000
Выходы продуктов крекинга, мас. %:						
Бензин (н.к. – 216°C)	51.8	44.9	46.1	47.7	46.8	44.5
Легкий каталитический газойль (216–350°C)	17.1	18.6	18.3	18.3	18.6	19.1
Кокс	4.2	8.1	7.7	7.4	8.2	9.5
Водород	0.06	0.34	0.3	0.22	0.26	0.3
Сухой газ	2.2	3.9	3.8	3.6	3.9	4.4
Газы C ₃ –C ₄	15.8	14.2	14.2	14.4	14.2	14.0
Конверсия, %	91.5	89.7	90.1	91.4	91.7	91.5
Олефины C ₃ –C ₄ / насыщенные C ₃ –C ₄	1.55	1.74	1.71	1.62	1.66	1.75

дов кокса и водорода на 34 и 51 отн.%. Пассивация никеля и ванадия на катализаторах крекинга способствовала частичному восстановлению каталитических свойств: для образцов 4Ni6V-FCC-cat и 2Ni3V-FCC-cat отмечались прирост выходов бензина на 5.1 и 1.9 мас.%, газов C_3-C_4 на 1.1 и 0.5 мас.%, снижение выходов кокса на 1.9 и 0.8 мас.%, водорода на 0.36 и 0.13 мас.%, соответственно (рис. 7). Эффект пассивации, выраженный в увеличении выходов бензина, газов C_3-C_4 и уменьшении выходов водорода и кокса, для образца 4Ni6V-FCC-cat значительно выше, чем у образца 6V-FCC-cat, содержащего приблизительно равное количество ванадия 6000 ppm без никеля, что косвенно подтверждает совместную пассивацию никеля и ванадия борсодержащей добавкой на катализаторе.

Для исследования стабильности эффекта пассивации металлов, выраженного в увеличении выходов бензина, газов C_3-C_4 и уменьшении выходов водорода и кокса, дезактивированный образец 4Ni6V-FCC-cat и катализатор после пассиваций 4Ni6V-5B-FCC-cat были испытаны в пяти циклах крекинга гидроочищенного вакуумного газойля с последующей регенерацией (рис. 8). Вне зависимости от наличия борсодержащего пассиватора на катализаторе с увеличением количества циклов крекинг-регенерации наблюдается уменьшение выходов бензина и газов C_3-C_4 , увеличение выходов кокса и водорода, что свидетельствует о постепенной дезактивации катализатора, кроме того, скорости снижения активности катализаторов 4Ni6V-FCC-cat и 4Ni6V-5B-FCC-cat, выраженные в изменении

выходов продуктов крекинга к количеству циклов крекинг-регенерации, приблизительно равны. Такое ухудшение каталитических свойств образцов объясняется разрушением цеолитного компонента катализатора ванадием в процессе циклов крекинг-регенерации, что согласуется с данными низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и РФА. Несмотря на постепенную дезактивацию обоих катализаторов ванадием образец 4Ni6V-5B-FCC-cat после нанесения борсодержащего пассиватора обладал большей активностью на протяжении пяти циклов крекинг-регенерации, что может свидетельствовать о стабильном связывании никеля в пассивированном состоянии.

Сообщается, что примерно половина оксидов азота, вырабатываемых на нефтеперерабатывающем предприятии, приходится на установку каталитического крекинга [27]. Образование оксидов азота на установке КК преимущественно происходит при отжиге кокса в процессе регенерации катализатора [28]. Традиционное сырье КК, гидроочищенный вакуумный газойль, содержит, как правило, до 5000 ppm азота, при крекинге газойля азот накапливается на катализаторе вместе с коксом. При отжиге кокса в регенераторе образование оксидов азота происходит двумя путями: непосредственно сгоранием азотсодержащих соединений до NO_x и через образование синильной кислоты и аммиака с последующим окислением [29]. Кроме того, необходимо отметить, что тяжелое остаточное сырье характеризуется высоким со-

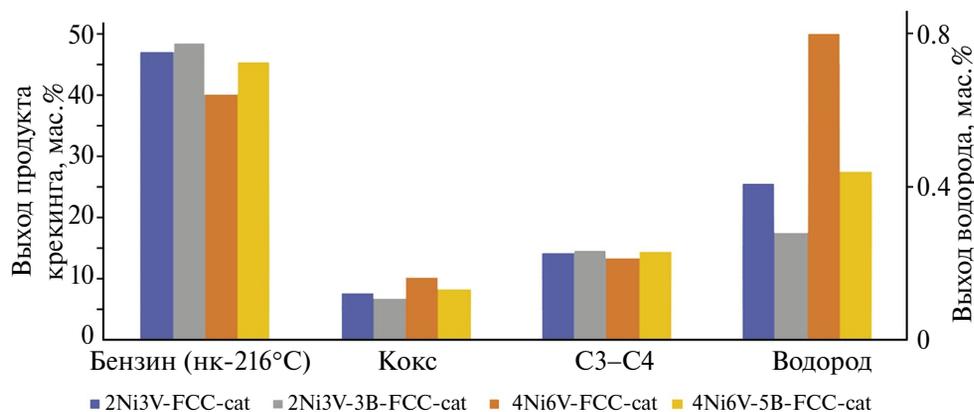


Рис. 7. Характеристики процесса каталитического крекинга гидроочищенного газойля на МАТ-установке в присутствии дезактивированных 2000 ppm ванадия и 3000 ppm никеля (2Ni3V-FCC-cat) и 4000 ppm ванадия и 6000 ppm никеля (4Ni6V-FCC-cat) катализаторов и катализаторов после пассивации борсодержащими добавками в количестве 3000 (2Ni3V-3B-FCC-cat) и 5000 (4Ni6V-5B-FCC-cat) ppm в пересчете на бор.

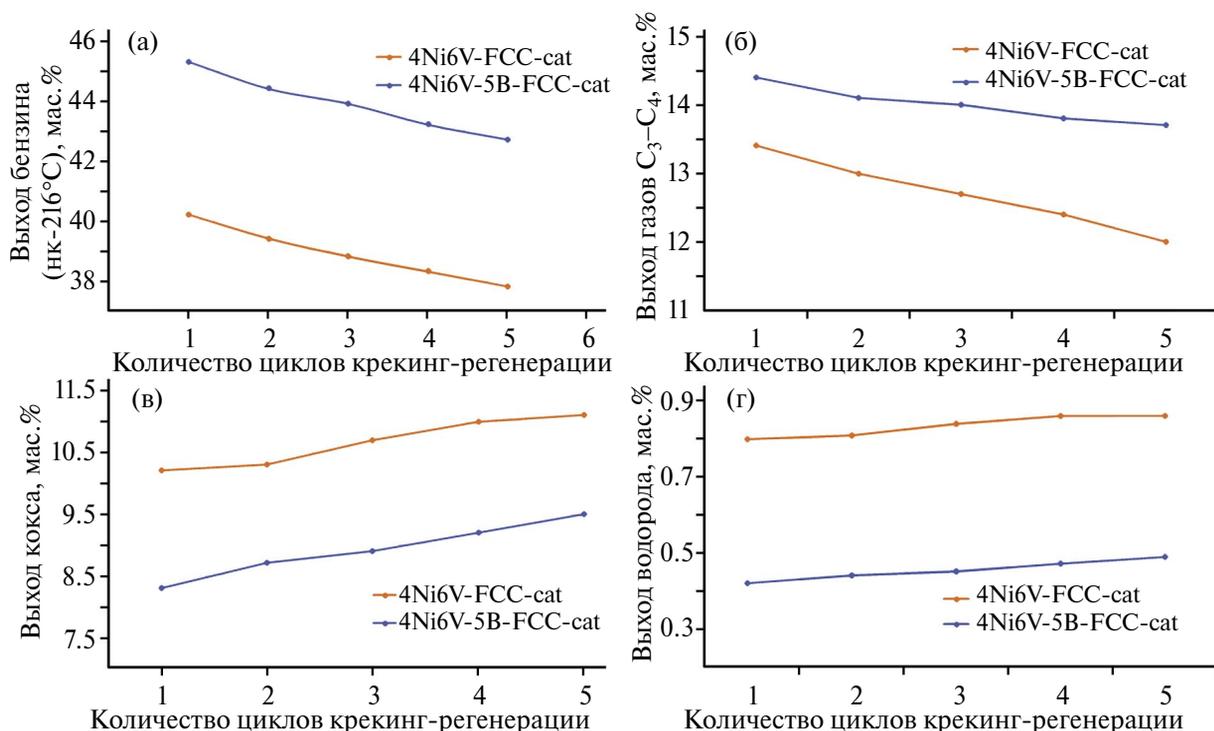


Рис. 8. Выходы продуктов крекинга гидроочищенного вакуумного газойля в присутствии катализаторов после дезактивации 4000 ppm никеля и 6000 ppm ванадия (4Ni6V-FCC-cat), после пассивации 4000 ppm никеля и 6000 ppm ванадия (4Ni6V-5B-FCC-cat) в зависимости от количества циклов крекинг-регенерации.

держанием азота (может достигать 8000 ppm и выше [30, 31]), поэтому при вовлечении такого сырья в КК еще более важно, чтобы применение ловушек/пассиваторов металлов не усиливало образование оксидов азота при отжиге кокса в процессе регенерации катализатора, что наблюдалось для сурьмяных пассиваторов [32,

33]. Для оценки влияния пассивации металлов борсодержащими соединениями на образование NO_x в процессе регенерации катализаторов FCC-cat, 2Ni3V-FCC-cat, 2Ni3V-3B-FCC-cat, 2Ni3V-1,5Sb-FCC-cat и 2Ni3V-3Sb-FCC-cat были определены концентрации оксидов азота в регенераторных газах (табл. 5).

Таблица 5. Результаты исследования образования оксидов азота в регенераторных газах при отжиге закоксованных катализаторов

Катализаторы	Содержание кокса на катализаторе, мас. %	Содержание азота в коксе, мас. %	Концентрация оксидов азота в регенераторном газе, ppm	Доля превращенного азота, $m(N_{NO_x}) / m(N_{кокс})$, %
FCC-cat-TPO	1.0	4.6	25	15
2Ni3V-FCC-cat	1.9	3.2	49	24
2Ni3V-3B-FCC-cat	1.6	3.5	43	23
2Ni3V-1,5Sb-FCC-cat	1.7	3.5	70	36
2Ni3V-3Sb-FCC-cat	1.7	3.4	113	57

Примечание: катализаторы: FCC-cat-TPO – после термопаровой обработки; 2Ni3V-FCC-cat – после дезактивации 2000 ppm Ni и 3000 ppm V; 2Ni3V-3B-FCC-cat – после пассивации 2000 ppm Ni и 3000 ppm V борсодержащими соединениями в количестве 3000 ppm в пересчете на бор; 2Ni3V-1,5Sb-FCC-cat – после пассивации 2000 ppm Ni и 3000 ppm V изопророксидом сурьмы в количестве 1500 ppm в пересчете на сурьму; 2Ni3V-3Sb-FCC-cat – после пассивации 2000 ppm Ni и 3000 ppm V изопророксидом сурьмы в количестве 3000 ppm в пересчете на сурьму.

Как показано в работе [34], содержание азота в коксе зависит от количества основного азота в исходном сырье, азотсодержащие соединения с основными свойствами преимущественно сорбируются на кислотных центрах катализатора и превращаются в кокс в процессе крекинга. Поскольку концентрация основного азота в сырье постоянна, то для образца FCC-cat с меньшим содержанием кокса наблюдается повышенное содержание азота. При дезактивации катализатора металлами доля превращенного азота в оксиды увеличивается на 9%. После пассивации 4000 ppm никеля в присутствии 6000 ppm ванадия борсодержащими соединениями концентрация оксидов азотов при отжиге меньшего количества кокса на катализаторе не изменяется, в то время как при регенерации катализаторов, содержащих сурьмяный пассиватор, доля превращенного азота в оксиды увеличивается в 1.5–2 раза. Таким образом, применение борсодержащего пассиватора в количестве до 5000 ppm не увеличивало концентрацию оксидов азота в регенераторных газах при отжиге кокса в присутствии воздуха.

ВЫВОДЫ

Таким образом, присутствие борсодержащего пассиватора на отравленных металлами катализаторах снижает дегидрирующую активность ванадия в условиях крекинга, значительно улучшая характеристики процесса КК. Никель при нанесении борсодержащей добавки на катализатор, дезактивированный никелем и ванадием, стабилизируется в пассивированном состоянии, по меньшей мере, на протяжении пяти циклов крекинга гидроочищенного вакуумного газойля с последующей регенерацией. Кроме того, применение добавки на основе бора в сравнении с сурьмяным пассиватором не усиливало образование оксидов азота при отжиге кокса в процессе регенерации катализатора.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания „Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья“ № 121031300092-6.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Соавтор А.Л. Максимов является главным редактором журнала „Нефтехимия“. Остальные соавторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Кардашев Сергей Викторович, к.х.н. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1818-7697>

Лысенко Сергей Васильевич, д.х.н. ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-7826-2811>

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

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

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

Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4727-954X>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Salahshour P., Yavari M., Güleç F., Karaca H., Tarighi S., Habibzadeh S.* Development of heavy metal passivators in residue fluid catalytic cracking process // *Journal of Composites and Compounds*. 2022. V. 4. № 13. P. 186–194. <https://doi.org/10.52547/jcc.4.4.3>
2. *Jeon H.J., Park S.K., Woo S.I.* Evaluation of vanadium traps occluded in resid fluidized catalytic cracking (RFCC) catalyst for high gasoline yield // *Applied Catalysis A: General*. 2006. V. 306. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.02.048>
3. *Караханов Э.А., Ковалева Н.Ф., Лысенко С.В.* Влияние пассивации никеля цитратами сурьмы, олова и висмута на состав продуктов крекинга углеводородов различных классов // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 1999. Т. 40. № 1. С. 60–63.
4. *Караханов Э.А., Братков А.А., Лысенко С.В.* Реактивация отравленного никелем катализатора крекинга маслорастворимыми пассиваторами // *Нефтехимия*. 1995. Т. 35. № 5. С. 421–424. [Karakhanov E.A., Bratkov A.A., Lysenko S.V. Reactivation of a nickel-poisoned cracking catalyst with oil-soluble passivators // *Petroleum Chemistry*. 1995. V. 35. № 5. P. 402–405.]
5. *Keeley C.V., Shackelford A., Clough M., Srikantharajah S., O'Berry B., Yilmaz B.* Catalytic technologies for improved FCC yields // *Petroleum technology quarterly*. 2017. V. 22. № 5. P. 31–35.

6. Yuan C., Ju G., Chen Q., Yan T., Li Z. Preparation of B₂O₃/SBA-15 and application as matrix component in nickel-tolerant fluid catalytic cracking catalyst // China Petroleum Processing and Petrochemical Technology. 2023. V. 25. № 1. P. 144–150.
7. Zhang C.C., Shi J., Hartlaub S., Palamara J.P., Petrovic I., Yilmaz B. In-situ diffuse reflective infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) study on Ni passivation in FCC catalysts from boron-based technology // Catalysis Communications. 2021. V. 150. 106273. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106273>
8. Yuan C., Zhou L., Chen Q., Su C., Li Z., Ju G. The research on anti-nickel contamination mechanism and performance for boron-modified FCC catalyst // Materials. 2022. V. 15. № 20. ID 7220. <https://doi.org/10.3390/ma15207220>
9. Charisteidis I.D., Trikalitis P.N., Triantafyllidis K.S., Komvokis V., Yilmaz B. Characterization of Ni-phases and their transformations in fluid catalytic cracking (FCC) catalysts: comparison of conventional versus boron-based Ni-passivation // Catalysts. 2023. V. 13. N 1. ID 3. <https://doi.org/10.3390/catal13010003>
10. Reynolds J.G. Nickel in petroleum refining // Petroleum Science and Technology. 2001. V. 19. № 7–8. P. 979–1007. <https://doi.org/10.1081/LFT-100106915>
11. Escobar A.S., Pereira M.M., Pimenta R.D.M., Lau L.Y., Cerqueira H.S. Interaction between Ni and V with USHY and rare earth HY zeolite during hydrothermal deactivation // Applied Catalysis A: General. 2005. V. 286. № 2. P. 196–201. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.03.002>
12. Yang S.-J., Chen Y.-W., Chiuping L. The interaction of vanadium and nickel in USY zeolite // Zeolites. 1995. V. 15. № 1. P. 77–82. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(94\)00010-P](https://doi.org/10.1016/0144-2449(94)00010-P)
13. Шакиров И.И., Кардашев С.В., Лысенко С.В., Карahanов Э.А. Способ пассивации тяжелых металлов на катализаторах крекинга борсодержащими соединениями // Патент РФ № 2794336 С1. Заявка 17.04.2023.
14. Etim U.J., Bai P., Liu X., Subhan F., Ullah R., Yan Z. Vanadium and nickel deposition on FCC catalyst: Influence of residual catalyst acidity on catalytic products // Microporous and Mesoporous Materials. 2019. V. 273. P. 276–285. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.07.011>
15. Etim U.J., Xu B., Bai P., Ullah R., Subhan F., Yan Z. Role of nickel on vanadium poisoned FCC catalyst: A study of physicochemical properties // J. of Energy Chemistry. 2016. V. 25. № 4. P. 667–676. <https://doi.org/10.1016/j.jchem.2016.04.001>
16. Qin Z., Shen B., Yu Z., Deng F., Zhao L., Zhou S., Yuan D., Gao X., Wang B., Zhao H., Liu H. A defect-based strategy for the preparation of mesoporous zeolite Y for high-performance catalytic cracking // J. of Catalysis. 2013. V. 298. P. 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.11.023>
17. Corma A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis // Chemical Reviews. 1997. V. 97. № 6. P. 2373–2420. <https://doi.org/10.1021/cr960406n>
18. Moreno S., Poncelet G. Dealumination of small- and large-pore mordenites: A comparative study // Microporous Materials. 1997. V. 12. № 4. P. 197–222. [https://doi.org/10.1016/S0927-6513\(97\)00067-9](https://doi.org/10.1016/S0927-6513(97)00067-9)
19. Bai P., Yang M., Chen X., Liu Y., Yang W., Zhao L., Wu P., Wang C., Mintova S., Yan Z. Modulation of surface chemistry by boron modification to achieve a superior VO_x/Al₂O₃ catalyst in propane dehydrogenation // Catalysis Today. 2022. V. 402. P. 248–258. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.04.015>
20. Gambo Y., Adamu S., Lucky R.A., Ba-Shammakh M.S., Hossain M.M. Decoupling reaction network and designing robust VO_x/Al₂O₃ catalyst with suitable site diversity for promoting CO₂-mediated oxidative dehydrogenation of propane // Chemical Engineering Journal. 2024. V. 479. ID 147458. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147458>
21. Król M., Mozgawa W., Jastrzębski W., Barczyk K. Application of IR spectra in the studies of zeolites from D4R and D6R structural groups // Microporous and Mesoporous Materials. 2012. V. 156. P. 181–188. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.02.040>
22. Buurmans I.L.C., Soulimani F., Ruiz-Martínez J., van der Bij H.E., Weckhuysen B.M. Structure and acidity of individual Fluid Catalytic Cracking catalyst particles studied by synchrotron-based infrared micro-spectroscopy // Microporous and Mesoporous Materials. 2013. V. 166. P. 86–92. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.08.007>
23. Busca G. Infrared (IR) Spectroscopy. Springer Handbook of Advanced Catalyst. Cham: Springer International Publishing, 2023. P. 3–32. https://doi.org/10.1007/978-3-031-07125-6_1
24. Dumeignil F., Guelton M., Rigole M., Amoureux J.P., Fernandez C., Grimblot J. Synthesis of high surface area boria–alumina mixed oxides characterization by ¹¹B- and ²⁷Al-NMR // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1999. V. 158. № 1–2. P. 75–81. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00133-8](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00133-8)
25. Sen S., Xu Z., Stebbins J.F. Temperature dependent structural changes in borate, borosilicate and boroaluminate liquids: high-resolution ¹¹B, ²⁹Si and ²⁷Al NMR

- studies // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1998. V. 226. № 1. P. 29–40.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(97\)00491-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00491-2)
26. Шакиров И.И., Лысенко С.В., Бороноев М.П., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Пассивация никеля на катализаторах крекинга // *Журнал прикладной химии*. 2023. Т. 96. № 6. С. 632–640.
<https://doi.org/10.31857/S0044461823060105>
[Shakirov I.I., Kardashev S.V., Lysenko S.V., Boronoev M.P., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Nickel passivation on cracking catalysts // *Russ. J. Appl Chem*. 2023. V. 96. P. 702–709.
<https://doi.org/10.1134/S1070427223060101>].
27. Jun Li, Guohua Luo, Fei Wei. A multistage NO_x reduction process for a FCC regenerator // *Chemical Engineering Journal*. 2011. V. 173. № 2. P. 296–302.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.06.070>
28. Shi J., Guan J., Guo D., Zhang J., France L.J., Wang L., Li X. Nitrogen chemistry and coke transformation of FCC Coked Catalyst during the Regeneration Process // *Scientific Reports*. 2016. V. 6. № 1. ID 27309.
<https://doi.org/10.1038/srep27309>
29. Babich I.V., Seshan K., Lefferts L. Nature of nitrogen specie in coke and their role in NO_x formation during FCC catalyst regeneration // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2005. V. 59. № 3–4. P. 205–211.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.02.008>
30. Prado G.H.C., Rao Y., de Klerk A. Nitrogen removal from oil: a review // *Energy & Fuels*. 2017. V. 31. № 1. P. 14–36.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02779>
31. Adanenche D.E., Aliyu A., Atta A.Y., El-Yakubu B. J. Residue fluid catalytic cracking: A review on the mitigation strategies of metal poisoning of RFCC catalyst using metal passivators/traps // *Fuel*. 2023. V. 343. ID 127894.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127894>
32. Mehlberg R., Rosser F., Fei Z., Stevens C. Low NO_x FCC catalyst regeneration process / Patent US № 7914666 B1. Appl. atd. 29.09.2006.
33. Pan S., Shackelford A., McGuire Jr R., Smith G., Yilmaz B. Creative catalysis // *Hydrocarb. Eng.* 2015. V. 20. P. 46–52.
34. Dishman K.L., Doolin P.K., Tullock L.D. NO_x emissions in fluid catalytic cracking catalyst regeneration // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 1998. V. 37. № 12. P. 4631–4636.
<https://doi.org/10.1021/ie980208h>