

ФИО соискателя Юсовский Алексей Вячеславович

Название диссертации *Гидродеароматизация вторичных среднестиллятных фракций на высокопроцентных NiMo/Al₂O₃ катализаторах*

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/>

02 сентября 2024 года

Дата приема к защите

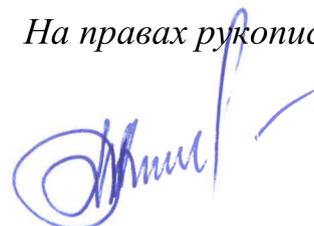
17 сентября 2024 года

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

18 сентября 2024 года

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ПО ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТИ»

На правах рукописи



ЮСОВСКИЙ АЛЕКСЕЙ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ

**ГИДРОДЕАРОМАТИЗАЦИЯ ВТОРИЧНЫХ СРЕДНЕДИСТИЛЛЯТНЫХ
ФРАКЦИЙ НА ВЫСОКОПРОЦЕНТНЫХ NiMo/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРАХ**

1.4.12 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

МОСКВА – 2024

Работа выполнена в отделе развития процессов нефтепереработки акционерного общества «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти»

Научный руководитель:

НИКУЛЬШИН Павел Анатольевич
доктор химических наук,
заместитель генерального директора по науке
АО «ВНИИ НП»

Официальные оппоненты:

МАКСИМОВ Николай Михайлович
доктор химических наук, доцент,
профессор кафедры химической технологии
переработки нефти и газа федерального
государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Самарский
государственный технический университет»

НАРАНОВ Евгений Русланович

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник лаборатории № 4 «Химии
углеводородов» федерального государственного
бюджетного учреждения науки Ордена Трудового
Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Уфимский государственный нефтяной технический
университет»

Защита состоится «19» ноября 2024 г. в 11⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 24.1.092.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47, конференц-зал

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте <https://zioc.ru/>.

Автореферат разослан «__» _____ 2024 года. Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991 г. Москва, Ленинский проспект, 47, ученому секретарю Диссертационного совета 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

Действующие и перспективные экологические требования к продуктам нефтепереработки, в условиях необходимости вовлечения в производство большей доли дизельных фракций вторичного происхождения, определяют необходимость исследований, направленных на разработку и реализацию на нефтеперерабатывающих предприятиях РФ процесса гидродеароматизации среднестиллятных фракций.

Гидродеароматизация проводится с целью превращения ароматических углеводородов (АУВ) в нафтеновые, удаления гетероатомных соединений, а также насыщения водородом непредельных углеводородов, с получением высокомаржинальной продукции. Глубоко гидрированные вторичные дистилляты обладают рядом преимуществ: низкие температуры помутнения и застывания, высокая плотность и теплота сгорания, – определяющих области их применения в качестве компонентов межсезонных, зимних и арктических дизельных топлив, высокоплотных топлив для различных типов реактивных двигателей, а также нетопливных продуктов, например, маловязкой углеводородной основы для буровых растворов (МУОБР) – непрерывной жидкой фазы (дисперсионной среды) буровых растворов, обладающих лучшими смазывающими свойствами, более высокими температурами кипения, низкими температурами застывания, низким содержанием АУВ (< 5 % масс.), а также не растворяют соли в сравнении с буровыми растворами на водной основе.

Современные блоки гидродеароматизации, эксплуатируемые российскими НПЗ, работают по технологиям зарубежных лицензиаров на импортных катализаторах, перерабатывая предварительно гидроочищенное (обессеренное) сырье, при этом активная фаза катализаторов гидродеароматизации представлена, в большинстве случаев, драгоценными металлами, нанесенными на бифункциональный носитель. Альтернативой дорогостоящим каталитическим системам на основе металлов платиновой группы в процессе гидродеароматизации являются катализаторы на основе сульфидов переходных металлов, таких как WS_2 и/или MoS_2 , промотированных Ni. Такие катализаторы обычно требуют большего давления водорода для проведения процесса, чем аналоги на основе драгоценных металлов, однако они несравнимо более устойчивы к серо- и азотсодержащим примесям и благодаря этому позволяют вести и процессы глубокой гидроочистки, и гидродеароматизации.

Единственным отечественным катализатором гидродеароматизации является массивный никель-вольфрамовый сульфидный катализатор НВС-А, применяемый в уникальной технологии гидрирования вторичных средних дистиллятов в АО «АНХК» для получения высокоплотных топлив. Технология производства НВС-А, разработанная в 70-х годах прошлого столетия, реализована на одной производственной площадке (АО «АЗКиОС») и сопряжена с необходимостью сульфидирования катализаторной шихты сероводородом.

Катализаторы на основе сульфидов переходных металлов постоянно совершенствуются и развиваются. Современные высокопроцентные (поверхностное содержание молибдена выше 4-5 ат/нм²) нанесенные сульфидные катализаторы имеют значительно более высокую активность, чем катализаторы прошлых поколений. Высокая активность достигается использованием альтернативных прекурсоров активной фазы (биметаллических комплексов, в т.ч. гетерополианионов), применением носителя с оптимальной поровой структурой, использованием прекурсоров активной фазы требуемой растворимости, а также вовлечением органических добавок, регулирующих дисперсность и селективное формирование Ni-промотированных биметаллических центров NiMoS активной фазы.

Цель и основные задачи работы

Целью диссертационной работы стало исследование процесса глубокой гидродеароматизации вторичных среднестиллятных нефтяных фракций на высокопроцентных NiMo/Al₂O₃ катализаторах для получения улучшенных компонентов дизельного топлива и маловязкой углеводородной основы буровых растворов, а также разработка научных основ промышленного способа приготовления разработанного катализатора.

Работа предусматривала решение следующих задач:

- исследование влияния поверхностной концентрации Mo на морфологию и состав нанесенных частиц активной фазы, а также каталитическую активность NiMo/Al₂O₃ катализаторов, полученных путем однократной пропитки носителя совместным раствором цитрата никеля, диэтиленгликоля и РМо-гетерополианионов, в процессе гидродеароматизации вторичных среднестиллятных фракций (содержание ароматических углеводородов – 75.1 % масс., йодное число – 21.2 г I₂/100 г);
- исследование влияния текстурных характеристик алюмооксидного носителя высокопроцентных NiMo/Al₂O₃ катализаторов на их физико-химические свойства и каталитическую активность в процессе гидродеароматизации вторичных среднестиллятных фракций;
- проведение сравнительных испытаний в процессах гидроочистки и гидродеароматизации наиболее эффективного лабораторного NiMo/Al₂O₃ образца с промышленными референсами: катализатором НВС-А и высокопроцентным импортным катализатором гидроочистки;
- определение условий получения компонентов дизельного топлива и маловязкой углеводородной основы для буровых растворов с применением разработанного катализатора;
- разработку научных основ промышленного способа приготовления NiMo/Al₂O₃ катализатора гидродеароматизации вторичных среднестиллятных фракций.

Научная новизна

1. Впервые исследованы закономерности влияния поверхностного состава (Ni)MoS₂ частиц и их дисперсности на активность NiMo/Al₂O₃ катализаторов, полученных путем однократной пропитки носителя совместным раствором цитрата никеля, диэтиленгликоля и РМо-гетерополианионов в

реакциях гидрирования ароматических углеводородов и гидрообессеривания процесса гидродеароматизации вторичных среднестиллятных фракций.

2. Впервые изучены закономерности влияния концентрации пропиточного раствора (0.37 – 0.59 г $\text{MoO}_3/\text{мл}$), содержащего РМо-гетерополианионы, цитрат никеля и диэтиленгликоль на состав и морфологию частиц активной фазы, получаемых $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов и их каталитические свойства в процессе гидродеароматизации вторичных среднестиллятных фракций.

3. Впервые предложен способ приготовления высокопроцентного нанесенного $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора гидродеароматизации с применением пропиточного раствора, содержащего РМо-гетерополианионы, цитрат никеля и диэтиленгликоль, который позволяет в одностадийном процессе при давлении 20 МПа и ОСПС 0.5 ч^{-1} получать из 100% вторичных среднестиллятных фракций с содержанием ароматических углеводородов 75.1 % масс. и йодным числом 21.2 г $\text{I}_2/100 \text{ г}$ гидрогенизат с общим содержанием ароматических углеводородов менее 3.0 % масс.

4. Впервые показаны способы одно- и двухстадийной глубокой гидропереработки смеси вторичных среднестиллятных фракций на разработанном высокопроцентном $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе с целью получения улучшенных компонентов дизельного топлива и маловязкой углеводородной основы для буровых растворов, содержащих менее 0.5 % масс. ароматических углеводородов.

Теоретическая и практическая значимость

В работе предложен состав катализатора гидродеароматизации и показаны возможности его применения в процессе переработки вторичного высокоароматизированного сырья с получением компонентов дизельного топлива и маловязкой углеводородной основы буровых растворов. Результаты работы могут быть использованы при разработке и оптимизации промышленных катализаторов гидродеароматизации на основе сульфидов переходных металлов и технологий их применения для глубокой гидроочистки и гидродеароматизации вторичных среднестиллятных фракций, гидрогенизационная переработка которых осложнена крайне высоким содержанием ароматических и непредельных соединений.

Методология и методы исследования

В качестве методологического базиса диссертационного исследования были использованы научные труды по разработке и исследованиям гидрогенизационных процессов получения высококачественных экологических среднестиллятных топлив, а также катализаторов, используемых в данных процессах. В ходе выполнения диссертационной работы использовались как общенаучные, включая теоретические и эмпирические, так и специализированные методики исследований.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности влияния содержания Мо и Ni в составе частиц NiMoS фазы и их дисперсности на поверхности $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов на

активность в гидрообессеривании и гидродеароматизации вторичных среднестиллятных фракций.

2. Закономерности влияния текстурных характеристик носителя в NiMo/Al₂O₃ катализаторах гидродеароматизации на их физико-химические свойства и каталитическую активность в гидрообессеривании и гидродеароматизации вторичных среднестиллятных фракций.

3. Результаты сравнительного анализа каталитических свойств разработанного NiMo/Al₂O₃ катализатора и промышленного массивного никель-вольфрамового сульфидного катализатора НВС-А в гидроочистке и гидродеароматизации вторичных среднестиллятных фракций при 10 МПа, а также высокопроцентного импортного NiMo/Al₂O₃ катализатора в процессе гидроочистки смесового среднестиллятного сырья при 6 МПа.

4. Способ приготовления высокопроцентного нанесенного NiMo/Al₂O₃ катализатора гидродеароматизации с применением пропиточного раствора, содержащего РМо-гетерополианионы, цитрат никеля и диэтиленгликоль.

5. Одно- и двухстадийный способы глубокой гидродеароматизации смеси вторичных среднестиллятных фракций на NiMo/Al₂O₃ катализаторе предложенного состава в высокомаржинальные нефтепродукты: компоненты дизельного топлива ДТ-Е-К5, арктического дизельного топлива класса 4, экологического класса К5, марки ДТ-А-К5 по ГОСТ 32511-2013, а также маловязкую углеводородную основу буровых растворов группы II и III по классификации OGP.

Степень достоверности результатов исследования

Достоверность полученных результатов в ходе выполнения кандидатской работы подтверждена объемом и повторяемостью экспериментальных исследований, выполненных на современном и высокотехнологичном аналитическом и лабораторном оборудовании, а также пилотных установках, дополняющих друг друга. Экспериментальные исследования проводились в соответствии с общепринятыми стандартами и требованиями нормативно-технической документации (при их наличии).

Отраженные в тексте диссертации научные выводы и положения, а также практические рекомендации основаны на фактически полученных результатах, не противоречащих известным научным представлениям.

Апробация результатов исследований

Результаты диссертационной работы были представлены на: IX Международном промышленно-экономическом Форуме: «Стратегия объединения: Решение актуальных задач нефтегазового и нефтехимического комплексов на современном этапе» (г. Москва, 2016 г.), 72-й Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ – 2018» (г. Москва, 2018 г.), конференции «Актуальные задачи нефтеперерабатывающего и нефтехимического комплекса» (г. Москва, 2018 г.), VII Научной молодежной школе-конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции» (г. Москва, 2019 г.), Molecular Aspect of Catalysis by Sulfide MACS VIII (Франция, г. Кабур, 2019 г.), конференции «Актуальные задачи нефтеперерабатывающего и

нефтехимического комплекса» (г. Москва, 2020 г.), V Межрегиональной научно-технической конференции молодых специалистов ПАО «НК «Роснефть» (г. Москва, 2020 г.), IV Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (г. Казань, 2021 г.), Всероссийской научной конференции с международным участием «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (Левинтерские чтения) (г. Самара, 2023 г.).

На разработанный состав и способ приготовления катализатора гидродеароматизации высокоароматизированного среднестиллятного нефтяного сырья получен патент на изобретение RU 2 757 368 C1. На способ производства топлив с использованием такого катализатора получен патент на изобретение RU 2 750 728 C1. Опытно-промышленная партия катализатора гидродеароматизации предложенного состава была выпущена на производстве ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов». Получен Акт об использовании научных результатов в производстве промышленных катализаторов.

Личный вклад диссертанта

Соискатель самостоятельно проводил синтез катализаторов, оценивал их каталитическую активность, проводил выделение целевых продуктов, а также исследовал их физико-химические свойства. Участвовал в обработке данных физико-химических исследований катализаторов с целью их дальнейшей интерпретации. Совместно с научным руководителем анализировал и обобщал полученные данные, а также готовил материалы публикаций.

Публикации

Основные результаты работы изложены в 13 публикациях, включая 3 научно-технические статьи в журналах, рецензируемых Web of Science и Scopus, и 2-х патентах на изобретения.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, литературного обзора (Глава 1), экспериментальной части (Главы 2-4), заключения, списка использованной литературы и приложения.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении представлена краткая информация об использовании процесса гидродеароматизации среднестиллятных фракций в Российской Федерации, обоснована актуальность, сформулированы цели и задачи работы, показаны ее научная новизна и практическая значимость.

В первой главе диссертации – обзоре научно-технической литературы – приведены современные требования к дизельным топливам и МУОБР, описаны основные свойства вторичных средних дистиллятов и сложности, возникающие при их переработке. Обобщены данные отечественной и зарубежной литературы по развитию и современному состоянию технологий гидродеароматизации среднестиллятных фракций. Рассмотрен химизм процесса и применяемые катализаторы. Обсуждена целесообразность исследования Ni-Mo-(W) композиций, нанесенных на пористый носитель,

приготовленных из гетерополисоединений и хелатных комплексов активных металлов.

Подробно рассмотрены структура и свойства NiMoS активной фазы катализаторов, а также способы повышения активности данных катализаторов за счет применения при синтезе альтернативных прекурсоров, модифицирующих органических добавок и хелатирующих агентов.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования.

Носителями лабораторных образцов катализаторов выступали промышленные экструдаты оксида алюминия ООО «ГК Химические системы» и компании АО «Промышленные катализаторы» (АО «Промкатализ»). Активные металлы вносились методом однократной пропитки фракции носителя по влагоемкости совместным пропиточным раствором активных компонентов. Раствор, содержащий РМо-гетерополианионы, цитрат никеля и диэтиленгликоль, готовили последовательным растворением лимонной кислоты, основного карбоната никеля, фосфорной кислоты, молибденовой кислоты, а также диэтиленгликоля в дистиллированной воде. После полного растворения добавленных компонентов, пропиточный раствор охлаждали до комнатной температуры и добавляли необходимое количество дистиллированной воды, рассчитанное с учетом объема пор применяемого носителя. Мольное соотношение фосфор/молибден (P/Mo) составляло 0.18-0.20, лимонная кислота/никель (ЛК/Ni) – 0.4-0.5, диэтиленгликоль/никель (DEG/Ni) – 1.4-1.6. После пропитки по влагоемкости катализатор сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 12 ч, затем при 120°C – 5 ч (ступенчатый подъем температуры).

Для проведения исследований физико-химических свойств синтезированных образцы катализаторов сульфидировали газовой смесью (10 % об. H₂S в H₂) при T = 400 °C в течение 2-х часов с последующей выгрузкой в атмосфере инертного газа. Сульфидирование катализаторов перед определением каталитических свойств проводили в проточном реакторе прямогонной дизельной фракцией с добавлением диметилдисульфида в количестве 1 % масс. в пересчете на серу. Низкотемпературную стадию сульфидирования проводили при 230 °C, высокотемпературную стадию – при 330 °C.

Текстурные характеристики носителей и катализаторов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Autosorb-1 (Quantachrome). Структуру РМо-гетерополианионов исследовали на КР-модуле к Фурье-спектрометру Nicolet. Содержание элементов в синтезированных образцах катализаторов контролировали с помощью ЭДРФ-спектрометра EDX 7000P Shimadzu. Усредненные морфологические характеристики сульфидной фазы определяли на просвечивающем электронном микроскопе Теснаи G2 20. Химическое состояние элементов на поверхности сульфидированных лабораторных образцов исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (далее – РФЭС) на спектрометре Axis Ultra DLD фирмы Kratos с использованием излучения AlKα

($h\nu=1486.6$ эВ). CHNS-анализ катализаторов после испытаний выполняли на анализаторе 2400 Series II (Perkin Elmer, Ltd.).

Оценку каталитических свойств синтезированных образцов, а также наработку гидрогенизаторов для выделения целевых продуктов проводили на проточной лабораторной и пилотной гидрогенизационных установках.

Все катализаторы загружались в виде фракции 0.5-1.0 мм, разбавленной с целью минимизации ограничений тепло- и массообмена в соотношении 1:1 по объему фракцией 0.3-0.5 мм инертного разбавителя – карбида кремния. В зависимости от типа используемой установки масса загружаемого катализатора составляла от 20 до 150 см³.

В качестве сырья использовали смесь вторичных газойлей: 85 % об. легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК) и 15 % об. легкого газойля замедленного коксования (ЛГЗК). Характеристики сырьевых компонентов представлены в **таблице 1**.

Таблица 1 – Характеристики сырьевых компонентов и смесового сырья

Свойства	ЛГКК	ЛГЗК	Смесь 85 %об. ЛГКК и 15 % об. ЛГЗК
Плотность при 20°C, кг/м ³	950.6	914.2	945.1
Содержание серы, % масс.	1.108	1.008	1.093
Фракционный состав, % об., выкипает при температуре, °C:			
н.к.	189	218	194
10	210	263	215
50	254	308	262
90	323	352	326
96	338	364	342
Содержание АУВ, % масс.:	77.7	44.3	75.1
Моно-	26.0	14.7	25.1
Би-	44.0	17.7	41.5
Три+	7.7	11.9	8.5
Йодное число, г I ₂ /100 г	17.0	36.5	21.2

Отбор проб на каждом режиме производился не менее чем 48 ч: при изменении параметров в течение 24 ч осуществлялась промывка и стабилизация системы, в последующие 24 ч (или более) работы на режиме пробы отбирались каждые 4 ч. Выбранные условия сульфидирования и испытаний катализаторов были одинаковы для всех образцов, что позволило достоверно оценить и сравнивать их стационарную каталитическую активность.

Глубину гидрирования АУВ и глубину гидрообессеривания оценивали по формулам:

$$\text{ГИД}_{\text{АУВ}} = \frac{C_{\text{АУВ}}^0 - C_{\text{АУВ}}}{C_{\text{АУВ}}^0} \cdot 100 \% \text{ и } \text{ГДС} = \frac{C_S^0 - C_S}{C_S^0} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где ГИД_{АУВ}, (ГДС) – глубина гидрирования АУВ и глубина гидрообессеривания, %, $C_{\text{АУВ}}^0$ – содержание АУВ (суммарное содержание моно-, би- и трициклических ароматических углеводородов) и серы в сырье

соответственно, % масс., $C_{\text{АУВ}(S)}$ – содержание АУВ и серы в гидрогенизате соответственно, % масс.

Удельную глубину гидрирования АУВ рассчитывали по формуле:

$$\text{ГИД}_{\text{уд}} = \frac{\text{ГИД}_{\text{АУВ}}}{\nu_{\text{Мо}}}, \quad (2)$$

где $\text{ГИД}_{\text{уд}}$ – удельная глубина гидрирования АУВ, %/ммоль Мо, $\text{ГИД}_{\text{АУВ}}$ – глубина гидрирования АУВ, %, $\nu_{\text{Мо}}$ – количество молибдена в загруженном в реактор катализаторе, ммоль.

С целью сравнения активности катализаторов в реакциях ГИД и ГДС рассчитывали константы скорости процессов по уравнению 1-го порядка:

$$k_{\text{ГИД}}^{\text{АУВ(ПАУ)}} = -\text{ОСПС} \cdot \ln(1 - \text{ГИД}_{\text{АУВ(ПАУ)}}) \text{ и} \\ k_{\text{ГДС}} = -\text{ОСПС} \cdot \ln(1 - \text{ГДС}), \quad (3)$$

где $k_{\text{ГИД}}^{\text{АУВ(ПАУ)}}$ – константы скорости в ГИД АУВ и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) соответственно, ч^{-1} , $k_{\text{ГДС}}$ – константа скорости в ГДС, ч^{-1} , ОСПС – объемная скорость подачи сырья, ч^{-1} .

Частоту превращений (Turnover frequency, TOF) в реакциях ГИД и ГДС рассчитывали по следующим формулам:

$$\text{TOF}_{\text{ГИД}} = \frac{F_{\text{АУВ}} \cdot \text{ГИД}_{\text{АУВ}}}{\nu_{\text{МоS}_2}} \text{ и } \text{TOF}_{\text{ГДС}} = \frac{F_S \cdot \text{ГДС}}{\nu_{\text{МоS}_2}}, \quad (4)$$

где $F_{\text{АУВ}}$ и F_S – расход АУВ и сернистых соединений, ммоль ч^{-1} , $\nu_{\text{МоS}_2}$ – количество Мо на краях кристаллитов MoS_2 частиц, установленное с помощью РФЭС и ПЭМ анализов, в загруженном катализаторе, ммоль. В качестве усредненных молекул для расчета мольного расхода АУВ использовали: в случае моноциклических – нонилбензол, бициклических – 2,6-диметилнафтил, три+ – фенантрен.

В третьей главе, включающей два раздела, изложены исследования влияния состава $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов гидродеароматизации на их физико-химические и каталитические свойства.

С целью определения влияния содержания Мо на каталитические и физико-химические свойства была синтезирована серия катализаторов с обозначением $d\text{-NiMo}/\text{Al-0.75}$, отличающихся загрузкой Мо (d – поверхностное содержание атомов Мо, приходящееся на 1 нм^2 поверхности носителя с объемом пор 0.75 г/см^3). В качестве носителя был использован один и тот же образец экструдированного промышленного оксида алюминия АО «Промкатализ» (таблица 2). В образцах катализаторов варьировали содержание Мо от 12.7 до 28.0 % масс. ($d = 2 - 7 \text{ ат Мо/нм}^2$) при сохранении атомного соотношения металлов $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})$, равного 0.29.

Исследование состава и структуры РМо-гетерополианионов, образующихся в ходе синтеза пропиточного раствора, проводили с помощью КР-спектроскопии. Основные полосы поглощения NiMoP пропиточного раствора наблюдались в диапазонах $100 - 400$ и $800 - 1000 \text{ см}^{-1}$ (рисунок 1). Полосы при $800 - 1000 \text{ см}^{-1}$ характерны валентным колебаниям связи $\text{Mo}=\text{O}$ в полиоксометаллатных частицах. Полосы поглощения при 215, 370, 886 и 943 см^{-1} могут быть отнесены к характерным пикам молибденовых частиц

структуры Страндберга $[P_2Mo_5O_{23}]^{6-}$ или $[H_2P_2Mo_5O_{23}]^{5-}$. Полоса поглощения при 970 см^{-1} свидетельствует о наличии в пропиточном растворе гетерополианионов структуры Кеггина $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ или лакунарного аниона структуры Кеггина $[PMo_{11}O_{39}]^{7-}$ или структуры Доусона $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$, которая может образовываться при длительном хранении. Полоса поглощения при 603 см^{-1} характерна для колебаний мостиковых связей Mo–O–Mo, полосы при 814 , 1050 и 1074 см^{-1} соответствуют слабым колебаниям диэтиленгликоля.

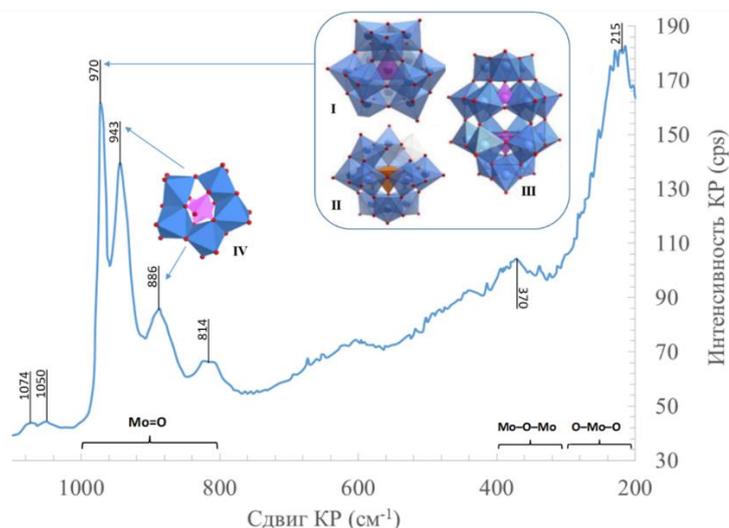


Рисунок 1 – КР-спектр NiMoP пропиточного раствора
(I – структура Кеггина, II – лакунарная структура Кеггина, III – структура Доусона, IV – структуры Страндберга)

Состав катализаторов, текстурные характеристики носителя и катализаторов после сульфидирования представлены в **таблице 2**.

Таблица 2 – Текстурные характеристики носителя и синтезированных образцов катализаторов

Образец	Содержание, % масс.		d_{Mo} , ат Mo/нм ²	Текстурные характеристики носителя и сульфидированных образцов		
	MoO ₃	NiO		$S_{БЭГ}$, м ² /г	V_p , см ³ /г	$D_{эф}$, нм
Носитель – Al ₂ O ₃	-	-	-	264	0.75	13.0
2-NiMo/Al-0.75	12.7	2.7	2.4	219	0.59	11.1
5-NiMo/Al-0.75	23.5	4.9	5.3	175	0.51	9.4
7-NiMo/Al-0.75	28.0	5.8	7.0	139	0.41	8.9

Внесение пропиточного раствора привело к уменьшению удельной площади поверхности и объема пор, пропорционально количеству осажденных компонентов, и, таким образом, указывает на то, что во время приготовления катализатора и его последующего сульфидирования не происходило чрезмерных химических превращений.

Опираясь на результаты сканирующей электронной микроскопии, комбинированные рентгенофлуоресцентным анализом, можно сделать вывод о

том, что при пропитке компоненты раствора равномерно распределились по сечению гранулы.

ПЭМ-снимки сульфидированных катализаторов представлены на **рисунке 2**. Увеличение содержания Мо приводит к росту средней длины частиц с 3.5 до 5.4 нм и увеличению среднего числа слоев MoS₂ в упаковке от 2.0 до 3.5 (**таблица 3**).

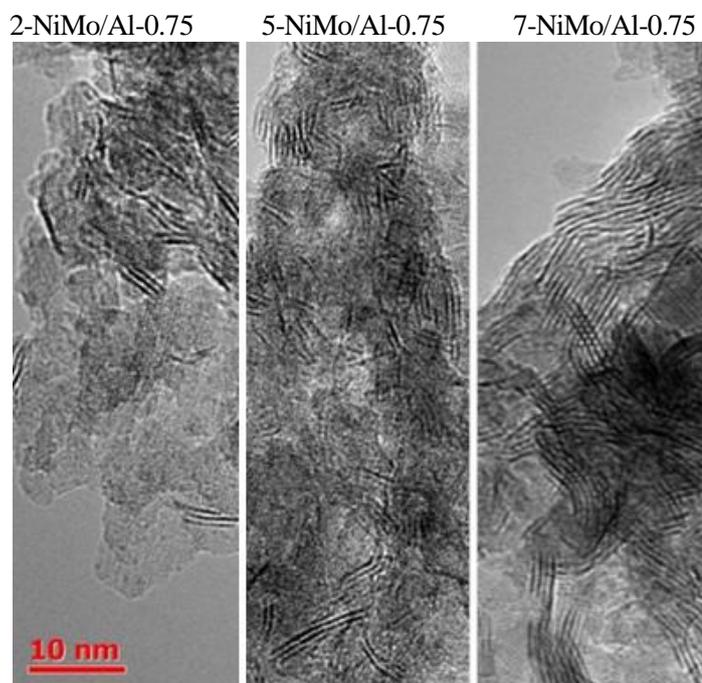


Рисунок 2 – ПЭМ-снимки сульфидированных *d*-NiMo/Al-0.75 катализаторов

Таблица 3 – Морфология частиц активной фазы синтезированных катализаторов

Образец	\bar{L} , нм	\bar{N}	D	Распределение частиц по длине, отн. %						Распределение частиц по числу слоев в упаковке, отн. %			
				<2	2-4	4-6	6-8	8-10	>10	1	2	3	>4
				нм	нм	нм	нм	нм	нм				
2-NiMo/Al-0.75	3.5	2.0	0.33	9	67	17	6	1	-	31	47	16	6
5-NiMo/Al-0.75	4.0	2.6	0.29	8	59	22	8	2	1	8	36	30	26
7-NiMo/Al-0.75	5.4	3.5	0.22	4	28	38	19	7	4	13	26	22	38

Дисперсность частиц изменялась в пределах от 0.22 до 0.33, минимальной дисперсностью из синтезированных образцов предсказуемо обладал катализатор с наибольшей загрузкой молибдена 7-NiMo/Al-0.75, на ПЭМ-снимках которого наблюдались мультислойные частицы NiMoS активной фазы с числом слоев MoS₂ в упаковке до 14. Изменения морфологии частиц активной фазы с ростом содержания Мо обусловлены большим количеством нанесенных прекурсоров (при той же удельной площади поверхности носителя), а также уменьшением силы взаимодействия между частицами полиоксометаллатов и оксидом алюминия благодаря органическим соединениям и хелатирующим агентам, внесенным из совместного пропиточного раствора.

С помощью РФЭС для всех образцов проведен анализ состава частиц на поверхности приготовленных катализаторов. Спектры Mo 3d и Ni 2p для образца 2-NiMo/Al-0.75 и результаты их деконволюции представлены на **рисунке 3**.

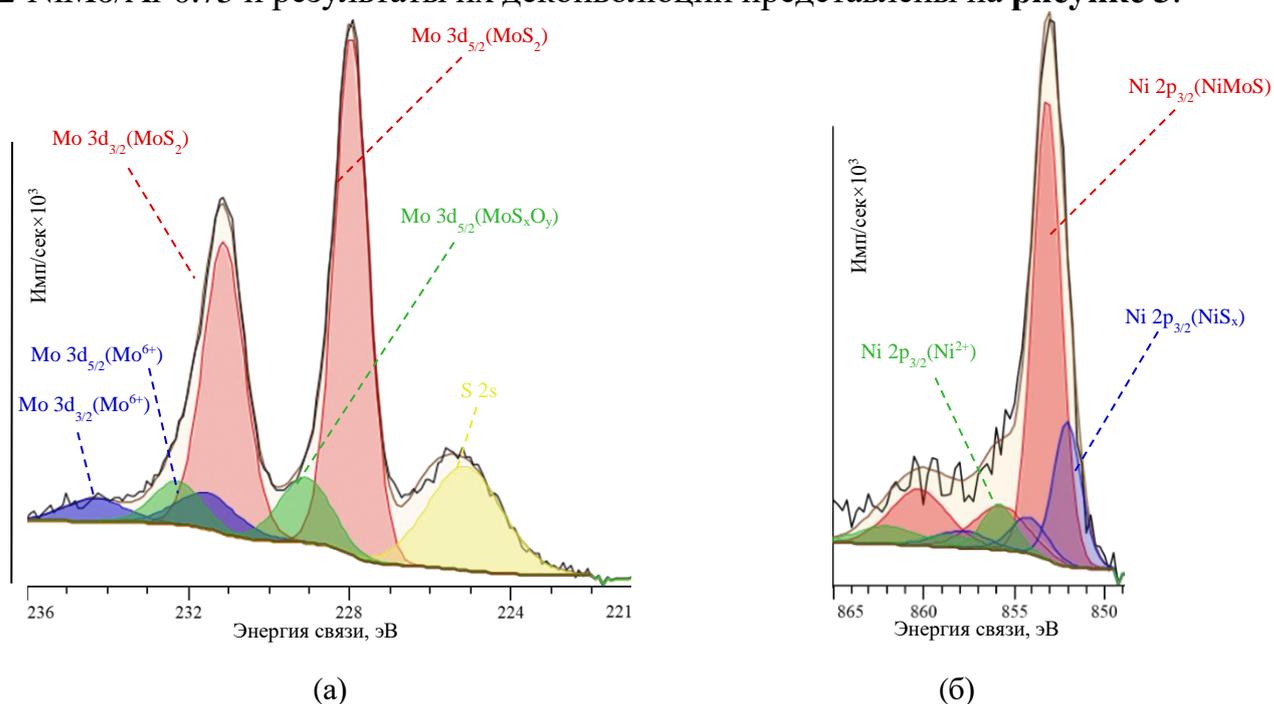


Рисунок 3 – Разложенные спектры Mo 3d (а) и Ni 2p (б) сульфидированного образца катализатора 2-NiMo/Al-0.75

Основные энергии связей пиков молибдена в MoS₂ соответствуют литературным данным. Также наблюдались характерные пики для окисульфидных частиц MoS_xO_y и частиц Mo в оксидном окружении Mo⁶⁺. Для области спектров Ni 2p_{3/2} характерны три основных состояния: при 852.3-853.1 эВ – Ni в активной фазе NiMoS, при 851.2-852.0 эВ – Ni в отдельных сульфидах NiS_x, сигналы при 855.2-855.8 эВ указывают на наличие Ni²⁺ в оксидном состоянии.

Относительное содержание молибденовых и никелевых частиц на поверхности сульфидированных d-NiMo/Al-0.75 образцов катализаторов по данным РФЭС представлены в **таблице 4**.

Таблица 4 – Относительное содержание молибденовых и никелевых частиц на поверхности сульфидированных d-NiMo/Al-0.75 образцов катализаторов

Образец	Содержание Mo, % отн.			Содержание Ni, % отн.			(Ni/Mo) _{slab}	(Ni/Mo) _{edge}
	MoS ₂	MoS _x O _y	Mo ⁶⁺	NiMoS	NiS	Ni ²⁺		
2-NiMo/Al-0.75	77	14	9	66	22	12	0.29	0.86
5-NiMo/Al-0.75	83	11	6	45	51	4	0.23	0.78
7-NiMo/Al-0.75	82	12	6	28	61	11	0.12	0.55

(Ni/Mo)_{slab}, (Ni/Mo)_{edge} – степень промотирования кристаллитов активной фазы и степень промотирования ребер кристаллитов активной фазы соответственно

Увеличение поверхностного содержания Mo в катализаторах приводит к росту глубины сульфидирования молибдена, что, вероятно, связано с уменьшением количества прекурсоров активной фазы, участвующих в оксид-

оксидных взаимодействиях с носителем, сопровождающихся снижением дисперсности прекурсоров. При увеличении поверхностной концентрации Mo с 2 до 7 ат/нм² относительное содержание никеля в NiMoS фазе уменьшается с 66 до 28 % отн. при возрастании относительного содержания никеля в NiS_x фазе.

Исследование каталитических свойств синтезированных образцов проводили в диапазоне температур 340-380 °С, давлении водорода – 10.0 МПа, кратности H₂/сырье = 1500 нл/л, ОСПС 1.0 ч⁻¹ (таблица 5).

Таблице 5 – Каталитические свойства *d*-NiMo/Al-0.75 катализаторов

Образец	Т, °С	Плотность при 15°С, кг/м ³	Состав гидрогенизата				Активность			Константы скорости, ч ⁻¹			
			S, ppm	Содержание ароматических углеводородов, % масс.				ГДС, %	ГИД, %	ГИДуд., %/ммоль Мо	k _{ГДС}	k _{ГИД} ^{АУВ}	k _{ГИД} ^{ПАУ}
				Σ	Моно	Би	Три+						
Сырье		948.2	10930	75.1	25.1	41.5	8.5	–	–	–	–	–	–
2-NiMo/Al-0.75	340	893.2	108	65.8	62.9	2.8	0.1	99.01	12.4	0.80	4.62	0.13	2.85
	360	887.2	57	63.4	60.7	2.5	0.2	99.48	15.6	1.01	5.26	0.17	2.92
	370	882.2	23	54.6	52.3	2.2	0.1	99.79	27.3	1.77	6.16	0.32	3.08
	380	884.2	20	57.4	54.3	2.8	0.3	99.82	23.6	1.53	6.30	0.27	2.78
5-NiMo/Al-0.75	340	877.2	63	46.8	42.9	3.5	0.4	99.42	37.7	1.35	5.16	0.47	2.55
	360	869.3	36	33.9	32.6	1.2	0.1	99.67	54.9	1.96	5.72	0.80	3.65
	370	858.3	9	21.6	21.1	0.5	0.0	99.93	71.2	2.55	7.22	1.25	4.59
	380	861.3	7	26.6	25.7	0.8	0.1	99.94	64.6	2.31	7.35	1.04	4.02
7-NiMo/Al-0.75	340	874.3	32	41.2	38.4	2.5	0.3	99.71	45.1	1.18	5.83	0.60	2.88
	360	863.3	15	29.2	28.4	0.8	0.0	99.86	61.1	1.60	6.59	0.94	4.12
	370	856.3	7	19.3	18.6	0.6	0.1	99.94	74.3	1.95	7.35	1.36	4.27
	380	864.3	5	28.3	27.4	0.8	0.1	99.95	62.3	1.63	7.69	0.98	4.02

Ароматические углеводороды исходного сырья представлены в основном бициклическими структурами (41.5 % масс.), в гидрогенизатах же за счет частичного гидрирования трициклических и бициклических структур, а также раскрытия нафтеновых колец преобладают моноядерные ароматические углеводороды (рисунок 4). Зависимость глубины гидрирования от температуры проходит через максимум при 370 °С, обусловленный термодинамическим равновесием.

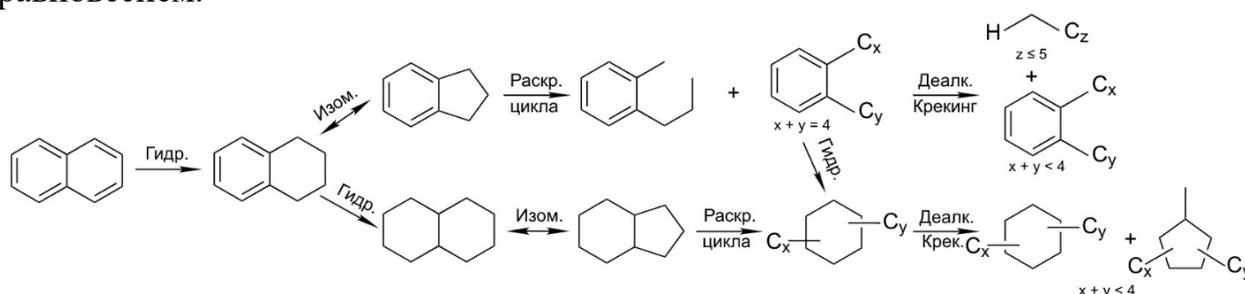


Рисунок 4 – Схема гидрирования нафталина

При дальнейшем увеличении температуры глубина гидрирования уменьшается в результате смещения равновесия в сторону процесса дегидрирования. Температура, соответствующая точке экстремума, характеризует максимально возможную глубину гидрирования при данном давлении. Глубина гидрообессеривания увеличивалась пропорционально увеличению загрузки активных металлов. Константа скорости ГДС в 1.5-2.5 раза больше, чем константа скорости реакций ГИД ПАУ.

Глубина гидрирования синтезированных образцов уменьшается в ряду $7\text{-NiMo/Al-0.75} > 5\text{-NiMo/Al-0.75} > 2\text{-NiMo/Al-0.75}$ и в целом коррелирует со снижением содержания активной фазы в синтезированных образцах (**рисунок 5**), при этом активность катализаторов в целевых реакциях гидрирования АУВ существенно возрастает при увеличении загрузки по Мо с 2 до 5 ат./нм² (с 27.3 до 71.2 %) и лишь незначительно – при увеличении загрузки по Мо с 5 до 7 ат./нм², а именно с 71.2 до 74.3 %. При повышении температуры реакции эта разница нивелируется. Удельная глубина гидрирования снижается с 2.55 до 1.77 %/ммоль Мо при снижении содержания Ni в составе NiMoS-фазы в реакторе с 5.3 ммоль до 3.4 ммоль (**рисунок 6**). Плотность получаемого гидрогенизата коррелирует с изменением содержания АУВ и уменьшается с 882 до 856 кг/м³, что выше предельно допустимых значений для дизельных топлив в соответствии с ГОСТ 32511-2013.

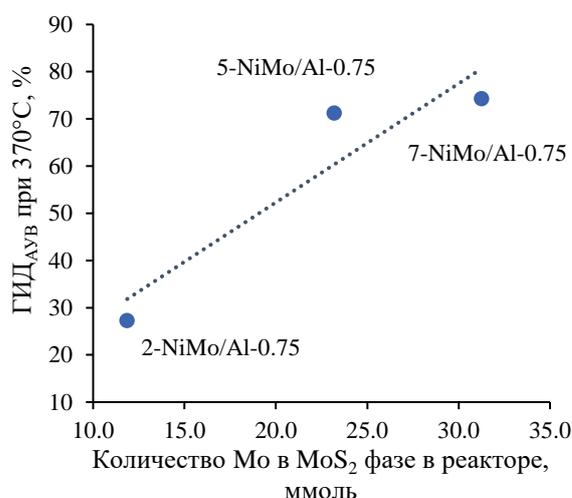


Рисунок 5 – Зависимость глубины гидрирования АУВ при 370 °С от количества Мо в составе MoS₂ в реакторе

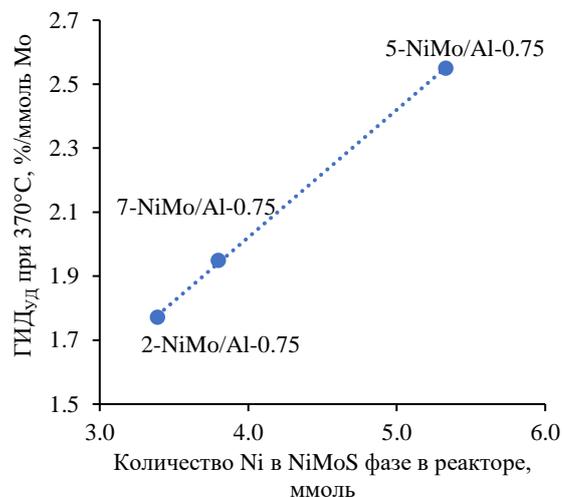


Рисунок 6 – Зависимость удельной глубины гидрирования АУВ при 370 °С от количества Ni в составе NiMoS фазы в реакторе

Для оценки влияния текстурных характеристик носителя NiMo/Al₂O₃ катализаторов на их физико-химические свойства и каталитическую активность в процессе гидродеароматизации высокоароматизированного вторичного сырья была синтезирована серия катализаторов 5-NiMo/Al-*n*, отличающихся объемом пор, где *n* – объем пор Al₂O₃. В работе использовали три образца носителя с объемами пор 0.58, 0.75 (в предыдущей серии экспериментов – образец 5-NiMo/Al-0.75) и 0.90 см³/г. Изотермы адсорбции-

десорбции азота и распределение пор по диаметрам применяемых носителей представлены на **рисунке 7**.

Пропиточный раствор готовили таким образом, чтобы обеспечить одинаковую массовую долю оксидов активных металлов во всех образцах готового катализатора:

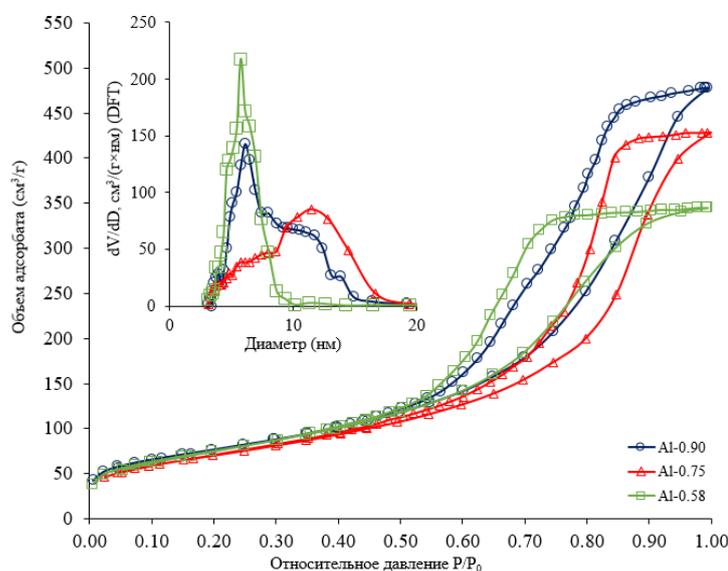


Рисунок 7 – Изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам для использованных носителей

площади поверхности и объема пор на 31-33%, что согласуется с количеством нанесенных компонентов.

MoO₃ – 23.5% масс., NiO – 4.9% масс. Концентрация MoO₃ в пропиточных растворах, а также текстурные характеристики применяемых образцов носителей и синтезированных на их основе 5-NiMo/Al-*n* катализаторов, представлены в **таблице 6**. Однократное внесение пропиточного раствора и последующие термические стадии обработки привели к уменьшению удельной

Таблица 6 – Текстуальные характеристики образцов носителей и 5-NiMo/Al-*n* катализаторов

Свойства/ Образец	Al-0.90	5-NiMo/Al-0.90	Al-0.75	5-NiMo/Al-0.75*	Al-0.58	5-NiMo/Al-0.58
Концентрация MoO ₃ в растворе, г MoO ₃ /мл	-	0.37	-	0.45	-	0.59
d_{Mo} , ат Mo/нм ²	-	4.6	-	5.3	-	5.2
Текстуальные характеристики						
S _{БЭТ} , м ² /г	309	208	264	175	271	187
V _р , см ³ /г	0.90	0.61	0.75	0.50	0.58	0.39
D _{эф} , нм	7.0	5.0	13.0	9.4	6.0	5.0

* представлен для удобства сравнения

Морфологические характеристики частиц активной фазы изменяются в зависимости от объема пор носителя, применяемого в синтезе катализатора, и, таким образом, от концентрации использованного пропиточного раствора. Средняя длина частиц активной фазы находилась в интервале от 3.8 до 4.3, среднее число слоев MoS₂ в кристаллите снижалось с 2.9 до 1.9. С увеличением концентрации прекурсоров сульфидной фазы в порах носителя, вероятность сегрегации частиц возрастает, что приводит к образованию частиц большего размера.

Активность синтезированных катализаторов оценивали при давлении 10 МПа, ОСПС = 1.0 ч⁻¹, кратность Н₂/сырье = 1500 нл/л, при температуре процесса – 340-380 °С (таблица 7). Все синтезированные образцы показали высокую глубину гидрирования полициклических ароматических структур – от 92.2 до 99.0 %.

Таблица 7 – Каталитические свойства 5-NiMo/Al-*n* катализаторов

Образец	Т, °С	Плотность при 15°С, кг/м ³	Состав гидрогенизата				Активность			Константы скорости, ч ⁻¹			
			S, ppm	Содержание ароматических углеводов, % масс.			ГДС, %	ГИД, %	ГИД _{уд} , %/ммоль Мо	k _{ГДС}	k _{ГИД} ^{АУВ}	k _{ГИД} ^{ПАУ}	
				Σ	Моно	Би							Три+
Сырье		948.2	10930	75.1	25.1	41.5	8.5	–	–	–	–	–	–
5-NiMo/Al-0.90	340	875.2	72	48.7	47.4	1.2	0.1	99.45	35.2	1.25	5.20	0.43	3.65
	360	870.3	30	36.6	34.8	1.5	0.3	99.73	51.2	1.83	5.90	0.72	3.32
	370	860.3	7	26.1	25.9	0.2	0.0	99.94	65.3	2.33	7.35	1.18	5.47
	380	869.3	5	30.4	29.2	1.1	0.1	99.95	59.5	2.03	7.69	0.90	3.73
5-NiMo/Al-0.75*	340	877.2	63	46.8	42.9	3.5	0.4	99.42	37.7	1.35	5.16	0.47	2.55
	360	869.3	36	33.9	32.6	1.2	0.1	99.67	54.9	1.96	5.72	0.80	3.65
	370	858.3	9	21.6	21.1	0.5	0.0	99.93	71.2	2.55	7.22	1.25	4.59
	380	861.3	7	26.6	25.7	0.8	0.1	99.94	64.6	2.31	7.35	1.04	4.02
5-NiMo/Al-0.58	340	881.2	83	53.9	52.5	1.4	0.0	99.24	28.3	1.04	4.88	0.33	3.57
	360	876.2	42	44.7	43.7	1.0	0.0	99.62	40.5	1.50	5.56	0.52	3.90
	370	872.3	8	38.9	37.9	0.9	0.1	99.93	48.2	1.78	7.22	0.66	3.91
	380	876.2	5	45.3	43.8	1.4	0.1	99.95	39.7	1.47	7.69	0.51	3.51

* – в данной таблице представлен для удобства сравнения

Наибольшую удельную степень гидрирования 2.55%/ммоль Мо продемонстрировал образец 5-NiMo/Al-0.75 (таблицы 5, 7). Для образцов серии 5-NiMo/Al-*n* сохраняется аналогичное соотношения константы скорости реакций ГДС к константе скорости реакций ГИД полициклических ароматических углеводов, как и для катализаторов серии *d*-NiMo/Al-0.75.

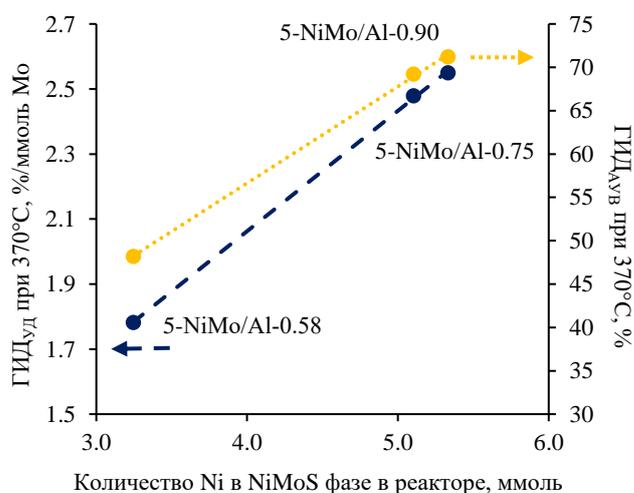


Рисунок 8 – Зависимость удельной глубины гидрирования АУВ и глубины гидрирования АУВ при 370 °С от количества Ni в NiMoS-фазе в зоне реакции

Изменение глубины гидрирования, а также удельной глубины гидрирования коррелирует с содержанием Ni в NiMoS фазе (рисунок 8). Глубина гидрирования и удельная глубина гидрирования катализаторов гидродеароматизации при одинаковом количестве внесенной активной фазы снижались с 71.2 до 48.2 % и с 2.6 до 1.8 %/ммоль Мо соответственно при снижении содержания Ni в смешанной фазе NiMoS с 5.3 до 3.2 ммоль, что может быть объяснено лучшей

доступностью активных центров для компонентов сырья за счет лучшего объемного распределения активной фазы, более высокой степени промотирования и большей доли смешанной сульфидной фазы.

По результатам проведенных экспериментов были построены трехмерные зависимости значений TOF для ГДС и ГИД на синтезированных образцах катализаторов от дисперсности и степени промотирования ребер NiMoS частиц (рисунк 9). Максимальная частота оборота в гидрировании ароматических углеводородов и гидрообессеривании наблюдается для катализатора с наименьшей загрузкой Mo (2 ат Mo/нм²), обладающего наибольшей дисперсностью частиц активной NiMoS фазы и степенью промотирования краев кристаллитов. Катализаторы 5-NiMo/Al-0.75 и 5-NiMo/Al-0.90 с загрузкой Mo, равной 4.6-5.3 ат. Mo/нм² соответственно, проявляют среднюю величину частоты оборота и имеют дисперсность частиц активной NiMoS фазы выше 0.28, а также степень промотирования краев кристаллитов выше 0.7. Такие характеристики обеспечивают максимальную удельную каталитическую активность (таблица 7).

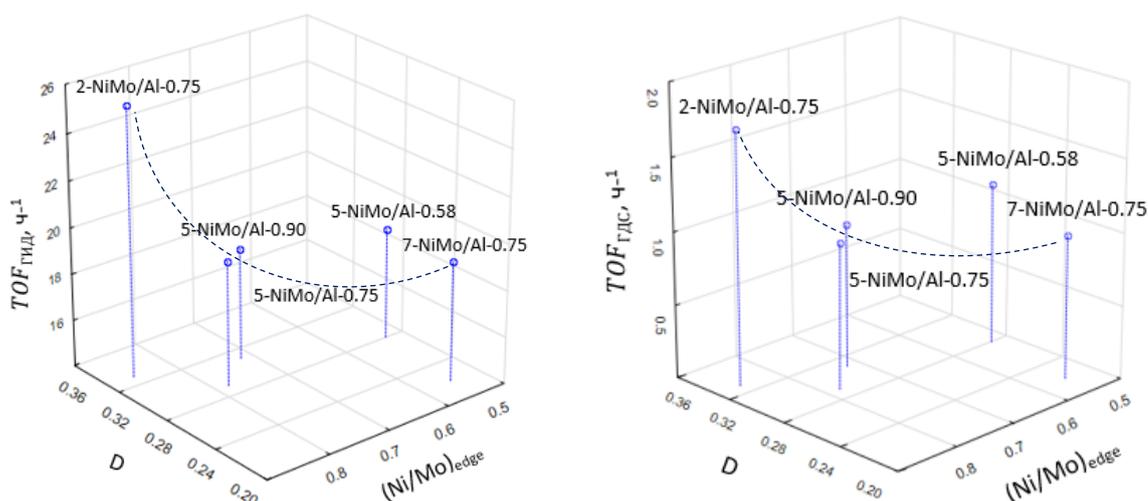


Рисунок 9 – Трехмерные зависимости значений частоты превращений в гидродеароматизации (слева) и гидрообессеривании (справа) при 370°С от дисперсности и степени промотирования ребер кристаллитов NiMoS фазы двух серий NiMo/Al₂O₃ катализаторов

Четвертая глава посвящена сравнительным испытаниям лучшего из синтезированных катализаторов (5-NiMo/Al-0.75) с промышленными референсами, оценке возможности получения на разработанном катализаторе компонентов дизельного топлива и маловязкой углеводородной основы буровых растворов, а также разработке научных основ промышленного способа приготовления NiMo/Al₂O₃ катализатора гидродеароматизации предложенного состава.

В качестве промышленных референсов использовали отечественный катализатор с аналогичным назначением – никель-вольфрамовый сульфидный катализатор гидрирования НВС-А и импортный высокопроцентный NiMo/Al₂O₃ промышленный катализатор гидроочистки дизельных фракций. В качестве разработанного образца катализатора деароматизации был выбран образец 5-NiMo/Al-0.75, обладающий максимальной активностью при реакциях гидрирования ароматических углеводородов и гидрообессеривании.

НВС-А применяется в процессе глубокого гидрирования 100 % смеси вторичных среднестиллятных фракций. Это массивный катализатор с общим содержанием активных металлов – на уровне 49.5 % масс. (33 % масс. W и 16.5 % масс. Ni), что почти в два раза превышает содержание оксидов активных металлов в синтезированном 5-NiMo/Al-0.75 катализаторе. Сравнительные испытания с промышленным аналогом НВС-А проводили в диапазоне температур 340-380 °С, давлении – 10 МПа, кратности H₂/сырье = 1500 нл/л, ОСПС=1.0 ч⁻¹ (рисунок 10).

Образец 5-NiMo/Al-0.75, несмотря на меньшее содержание металлов, показал более высокую гидрирующую активность в сравнении с катализатором НВС-А. Остаточное содержание ароматических углеводородов и серы в точке экстремума для катализатора 5-NiMo/Al-0.75 составил 21.1 % масс. и 7 ppm (не показано на рис.), в то время как для промышленного референса НВС-А – 36.2 % масс. и 76 ppm.

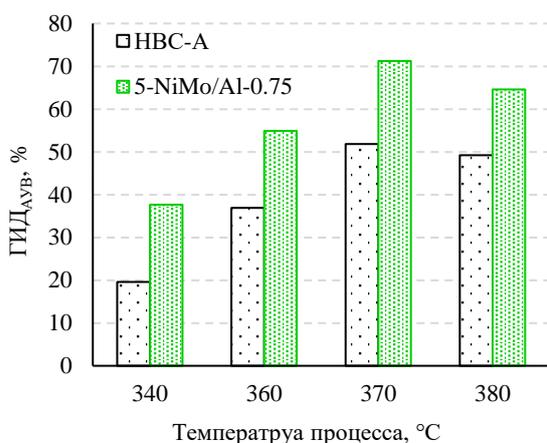


Рисунок 10 – Результаты сравнительных испытаний 5-NiMo/Al-0.75 и НВС-А

Разница в активности исследованных катализаторов может быть объяснена морфологическими характеристиками активной фазы двух образцов. Массивный никель-вольфрам-сульфидный катализатор имеет многократно-большую длину частиц (НВС-А – 37.1 нм, 5-NiMo/Al-0.75 – 4.0 нм), количество слоев в упаковке (НВС-А – 6.7, 5-NiMo/Al-0.75 – 2.6) и, соответственно, намного меньшую дисперсность (НВС-А – 0.03, 5-NiMo/Al-0.75 – 0.29) активной фазы в сравнении с синтезированным нанесенным образцом 5-NiMo/Al-0.75. Низкая дисперсность

частиц активной фазы, в свою очередь, обусловлена способом синтеза катализатора НВС-А, отсутствием развитой удельной поверхности, что объясняет его более низкую активность в целевых реакциях в сравнении с разработанным нанесенным катализатором.

Для оценки возможности применения разработанного катализатора в процессе гидроочистки дизельных фракций (с целью подготовки сырья для последующей глубокой гидродеароматизации) были проведены сравнительные испытания с современным импортным высокопроцентным промышленным NiMo/Al₂O₃ катализатором гидроочистки. Испытанные катализаторы характеризуются сравнимым суммарным содержанием MoO₃ и NiO, (промышленный высокопроцентный референс – 29.9 % масс., образец 5-NiMo/Al-0.75 – 28.4 % масс.). Сравнительные испытания проводили при температуре 360°С, давлении 6.0 МПа, кратности H₂/сырье = 500 нл/л, ОСПС=1.0 ч⁻¹. В качестве сырья использовали смесь прямогонной дизельной фракции с 40 % об. вторичных компонентов (20 % об. ЛГКК и 20 % об. ЛГЗК). По результатам каталитических экспериментов, предложенный катализатор показал сопоставимую активность с импортным аналогом (таблица 8).

Таблица 8 – Результаты сравнительных испытаний катализаторов в гидроочистке смесевой дизельной фракции

Образец	Характеристика гидрогенизата					
	Содержание (ppm)		Содержание ароматических углеводородов, % мас.			
	серы	азота	Σ	Моно	Би	Три+
Сырье	11200	324	40.2	22.5	6.2	11.5
5-NiMo/Al-0.75	45	4.3	19.6	18.5	0.8	0.3
Имп. NiMo/Al ₂ O ₃	38	3.5	20.5	19.4	0.7	0.4

Из 100% вторичного сырья при давлении 10 МПа невозможно получение дизельного топлива из-за высокой плотности целевого продукта и МУОБР II и III групп по классификации OGP ввиду высокого суммарного содержания ароматических углеводородов (II группа от 0.5 до 5 % масс. АУВ и содержание ПАУ < 0.35 % масс.; III группа – < 0.5 % масс. АУВ и < 0.001 % масс. ПАУ). Одним из известных способов снижения содержания ароматических углеводородов, и, как следствие, плотности в продуктах процесса гидродеароматизации является уменьшение объемной скорости подачи сырья, повышение операционного давления, либо включение в технологическую схему второй ступени догидрирования/раскрытия нафтенов на катализаторах, содержащих в своем составе металлы платиновой группы.

В связи с этим были проведены исследования влияния давления процесса гидродеароматизации на образце 5-NiMo/Al-0.75 от 10 до 20 МПа на глубину гидрирования ароматических углеводородов при ОСПС 0.5 ч⁻¹ (рисунок 11).

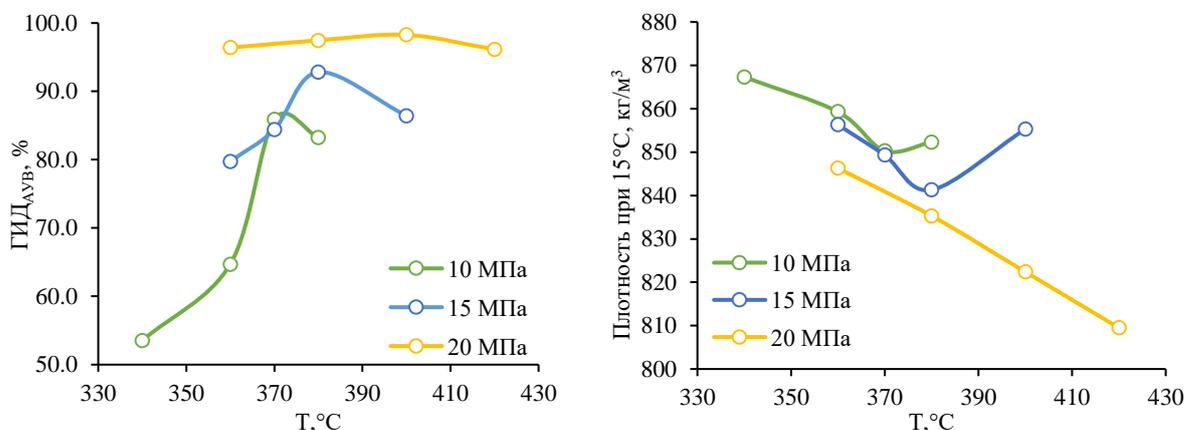


Рисунок 11 – Зависимости глубины гидрирования АУВ (слева) и плотности при 15°C (справа) получаемых гидрогенизатов от давления и температуры процесса гидродеароматизации на 5-NiMo/Al-0.75 катализаторе

Повышение давления водорода способствует подавлению реакций дегидрирования и сдвигу термодинамического равновесия в область более высокого температурного диапазона (с 370 до 400 °C).

Опираясь на полученные данные, предложены две технологические схемы получения компонентов дизельного топлива и МУОБР из 100 % смеси вторичных газойлей с применением полученного NiMo/Al₂O₃ катализатора. Одностадийный процесс (рисунок 12) подразумевает использование только катализатора 5-NiMo/Al-0.75, повышенное давление водорода – 15-20 МПа, и

ОСПС – 0.4-0.6 ч⁻¹. Процесс при давлении 15 МПа и температуре процесса выше 380 °С позволяет получить компонент дизельного топлива марки ДТ-Е-К5, удовлетворяющего основным требованиям ГОСТ 32511-2013 за исключением цетанового числа, а также МУОБР группы II. Для обеспечения требований ГОСТ по показателю цетанового числа потребуются применение цетаноповышающей присадки.

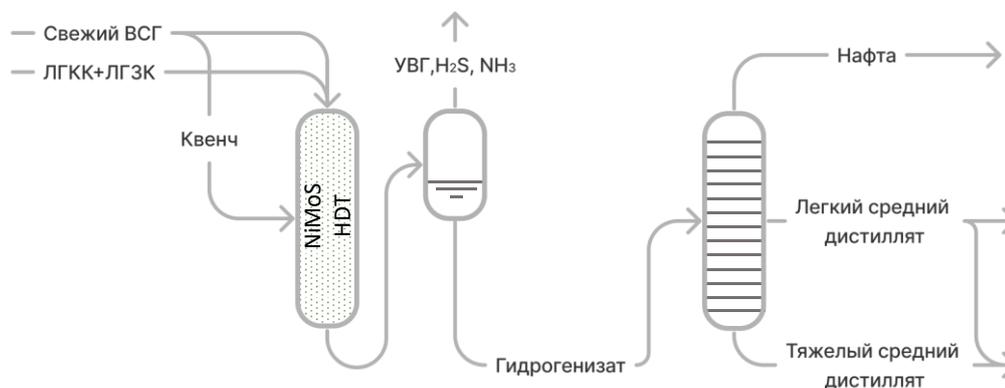


Рисунок 12 – Предложенная одностадийная схема процесса гидродеароматизации с разработанным NiMo/Al₂O₃ катализатором

Двухстадийная технология (**рисунок 13**) предполагает применении более низкого операционного давления (8-10 МПа) и использование катализатора 5-NiMo/Al-0.75 на первой ступени для гидрообессеривания сырья и предварительной гидродеароматизации и Pt-Pd катализатора гидродеароматизации на второй ступени, выполняющего функцию гидрирования и раскрытия нафтеновых колец для снижения плотности получаемого продукта и повышения его цетанового числа.

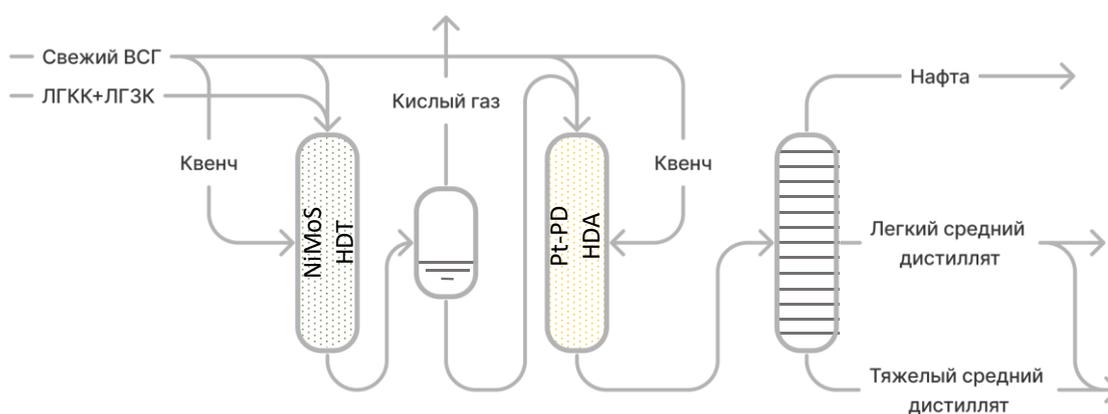


Рисунок 13 – Предложенная двухстадийная схема процесса гидродеароматизации с разработанным NiMo/Al₂O₃ катализатором гидродеароматизации на первой ступени

Двухстадийная технология позволили получить компонент дизельного топлива арктического, класса 4, экологического класса К5, марки ДТ-А-К5, а также МУОБР группы III по классификации OGP. Основные технологические параметры, а также качество целевых продуктов, полученных в ходе проведения экспериментов по гидрированию вторичных газойлей, представлены в **таблице 9**.

Таблица 9 – Технологические условия получения и основные физико-химические свойства целевых продуктов

	Требования нормативных документов			Одностадийная технология		Двухстадийная технология	
	ГОСТ 32511-2013 ДТ-Е-К5	ГОСТ 32511-2013 Класс 4 ДТ-А-К5	МУОБР	Компонент ДТ-Е-К5	МУОБР	Компонент Класс 4 ДТ-А-К5	МУОБР
Технологические условия получения компонентов							
Катализатор	-			5-NiMo/Al-0.75		5-NiMo/Al-0.75 + пром. PtPd-образец	
Температура, °С	-			380-400		340-360	
ОСПС, ч ⁻¹	-			0.4-0.6		1.0 (I стадия) 2.0-2.5 (II стадия)	
Давление, МПа				15	20	10	
Выход на сырье, % масс.	-			97.5	67.4	93.4	79.4
Свойства получаемых целевых продуктов							
1. Цетановое число	> 51.0	> 47.0	-	49.8	-	47.5	-
2. Цетановый индекс	> 46.0	> 43.0	-	46.1	-	43.6	-
3. Плотность при 15°С, кг/м ³	820.0 – 845.0	800.0 – 840.0	804 – 855	843.0	846.4	835.3	819.2
4. Массовая доля ароматических углеводородов, % масс.	-	-	< 5.0 (II и III группы)	5.6	1.4	0.6	0.4
Моно-	-	-	-	5.1	1.3	0.6	0.4
Полициклические	< 8.0		< 0.35 (II и III группы)	0.5	0.1	< 0.1	< 0.1
5. Массовая доля серы, ppm	< 10		-	< 10	< 10	< 10	< 10
6. Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С	> 55	> 30	более 70	71	84	35	73
7. Кинематическая вязкость при 40°С, мм ² /с	2.000 – 4.500	1.400 – 4.000	1.6 – 3.2	2.100	2.450	1.710	2.350
8. Фракционный состав:							
до температуры 180 °С перегоняется, % об.	-	< 10	-	9	-	9	-
при температуре 250°С перегоняется, % об.	< 65	-	-	64	-	-	-
при температуре 350°С перегоняется, % об.	> 85	-	-	100	-	-	-
до температуры 360°С перегоняется, % об.	-	> 95	-	-	-	100	-
95 % об. перегоняется при температуре, °С	< 360	-	-	315	-	-	-
9. Предельная температура фильтруемости, °С	< минус 15	< минус 44	-	минус 17	минус 46	минус 45	-
10. Температура помутнения, °С	-	< минус 34	-	минус 12	минус 41	минус 37	-
11. Температура застывания, °С	-	-	< минус 40	минус 19	минус 52	минус 50	минус 64
12. Анилиновая точка, °С	-	-	> 72	-	82	-	95

На основе проведенных исследований был предложен способ промышленного синтеза разработанного катализатора гидродеароматизации. Опытно-промышленная партия катализатора гидродеароматизации была выпущена на производстве ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов». Для наработанного опытнo-промышленного образца катализатора 5-NiMo/Al-0.75 были проведены испытания на стабильность. В качестве сырья использовали смесь вторичных среднестиллятных газойлей, состоящую на 85% об. из легкого газойля каталитического крекинга и на 15 % об. из легкого газойля замедленного коксования. Испытания на стабильность проводили в одностадийной технологии при стартовой температуре процесса 360 °С, давлении – 10.0 МПа, кратности $H_2/\text{сырье} = 1500$ нл/л, ОСПС=0.5 ч⁻¹ с получением компонента ДТ ЕВРО, имеющего плотность менее 845 кг/м³ (общее содержание ароматических углеводородов – менее 21.0 % масс., ПАУ – менее 1.0% масс., серы – менее 10 ppm). В течение более 100 часов не было зафиксировано изменения активности.

Также исследовали стабильность работы катализатора в режиме получения из того же сырья компонентов реактивных топлив (общее содержание ароматических углеводородов – менее 2.0 % масс., серы – менее 10 ppm). Температура процесса гидродеароматизации представлена на **рисунке 14**.

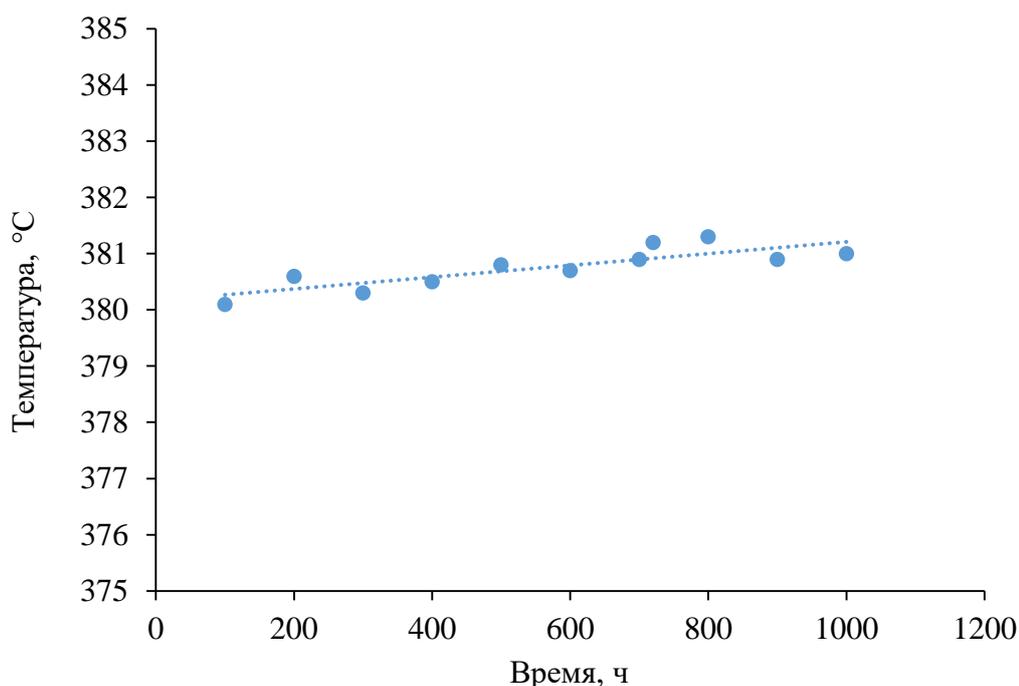


Рисунок 14 – Изменение температуры процесса во времени

Опираясь на представленные данные, можно сделать вывод, что в наиболее жестком режиме, при стартовой температуре процесса деароматизации 380 °С, давлении– 20.0 МПа, кратности $H_2/\text{сырье} = 1500$ нл/л, ОСПС=0.5 ч⁻¹ ежемесячный прирост температуры составит 1.1 °С. Производство регулярных дизельных топлив подразумевает меньшую скорость дезактивации. Содержание кокса на отработанном образце катализатора составило 2.2 % масс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Путем варьирования поверхностной загрузки металлов и текстурных характеристик носителя установлены закономерности влияния состава и дисперсности частиц активной NiMoS фазы высокопроцентных NiMo/Al₂O₃ катализаторов на глубину гидрирования ароматических углеводородов и степень гидрообессеривания вторичных среднестиллятных фракций:

а. при увеличении количества Mo в сульфидном состоянии в реакторе с 11.9 до 31.3 ммоль глубина гидрирования ароматических углеводородов возрастает с 27.3 до 74.3 % при 370 °С;

б. эффективность использования активных металлов, выраженная в удельной глубине гидрирования, зависит от содержания никеля в смешанной NiMoS сульфидной фазе, и величина ГИД_{уд} возрастает с 1.8 до 2.6 %/ммоль Mo при увеличении количества Ni в составе NiMoS фазы в реакторе с 3.3 до 5.3 ммоль;

с. максимальная частота оборота в гидрировании ароматических углеводородов и гидрообессеривании наблюдается для катализатора с наименьшей загрузкой Mo (2 ат Mo/нм²), обладающего наибольшей дисперсностью частиц активной NiMoS фазы и степенью промотирования краев кристаллитов;

д. лучшими каталитическими свойствами обладают катализаторы с загрузкой Mo, равной 4.6-5.3 ат. Mo/нм², и имеющие дисперсность частиц активной NiMoS фазы выше 0.28, а также степень промотирования краев кристаллитов выше 0.7, дальнейшее повышение загрузки приводит к незначительному увеличению активности.

2. Разработан состав и способ приготовления высокопроцентного NiMo/Al₂O₃ катализатора, обеспечивающего получение гидрогенизата с остаточным содержанием ароматических углеводородов < 3.0 % масс. в одностадийном процессе гидродеароматизации 100 % вторичных среднестиллятных фракций (с содержанием ароматических углеводородов 75.1 % масс. и йодным числом 21.2 г I₂/100 г) при давлении 20 МПа и ОСПС 0,5 ч⁻¹ за проход. Разработанный образец превосходит по ГДС и ГИД активности промышленный катализатор глубокого гидрирования НВС-А и сравним в процессе гидроочистки смесевых дизельных фракций с высокопроцентным импортным NiMo/Al₂O₃ катализатором.

3. Предложены и экспериментально апробированы одно- и двухступенчатые технологии при давлении 20 и 10 МПа, соответственно, глубокой гидродеароматизации вторичных среднестиллятных фракций на полученном NiMo/Al₂O₃ катализаторе в высокомаржинальные нефтепродукты: компоненты дизельного топлива ЕВРО, межсезонного, экологического класса К5, марки ДТ-Е-К5 и дизельного топлива ЕВРО, арктического, класса 4, экологического класса К5, марки ДТ-А-К5 по ГОСТ 32511-2013, а также маловязкую углеводородную основу буровых растворов группы II и III по классификации OGP.

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы

Одним из направлений дальнейшей разработки темы может стать оценка возможности создания крекирующей активности NiMo/Al₂O₃ катализатора гидродеароматизации за счет подбора оптимальных кислотных компонентов, способствующих селективному раскрытию нафтеновых колец, образующихся в результате гидрирования ароматических углеводородов (снижение плотности получаемого продукта).

Список опубликованных работ

Статьи в журналах из перечня ВАК

1. NiMo/WO₄²⁻/ZrO₂-Zeolite-Containing Hydrodearomatization Catalyst for Improving the Operating and Environmental Characteristics of Diesel Fuel / **A. V. Yusovskii**, A. K. Gabbasova, V. O. Koshevoi, R. E. Boldushevskii, A.I. Guseva, P.A. Nikulshin, P. A. // Chemistry & Technology of Fuels & Oils. – 2019. – Т. 55. – №. 4. – P. 389-394. DOI: 10.1134/S2414215819010027
2. New NiMo/Al₂O₃ catalysts for hydrodearomatization of middle distillate fractions of secondary origin / **A. V. Iusovskii**, R. E. Boldushevskii, A. V. Mozhaev, O. I. Shmelkova, A. I. Guseva, E. A. Chernyshova, V. M. Kapustin, S.A. Antonov, P. A. Nikulshin // Chemistry & Technology of Fuels & Oils. – 2022. – №. 3. – P. 502-510. DOI: 10.1007/s10553-022-01414-3
3. Tailoring NiMo-Based Catalysts for Production of Low-Viscosity Sustainable Hydrocarbon Bases for Drilling Muds from Secondary Gas Oils / **A. Iusovskii**, R. Boldushevskii, A. Mozhaev, O. Shmelkova, E. Pavlycheva, A. Koklyukhin, P. Nikulshin // Energies. – 2023. – № 16. – P. 5859.

Патенты

4. Пат. 2757368 Российская Федерация, МПК В01J 27/18, В01J 27/16, В01J 23/883, В01J 37/02, В01J 37/08. Катализатор гидрирования высокоароматизированного среднедистиллятного нефтяного сырья и способ его приготовления / **Юсовский А.В.**, Болдушевский Р.Э., Никульшин П.А., Гусева А.И., Шмелькова О.И., Алексеенко Л.Н., Гуляева Л.А., Виноградова Н.Я.; заявитель и патентообладатель Публичное акционерное общество "Нефтяная компания "Роснефть" (ПАО "НК "Роснефть"). – № 2020130833, заявл. 18.09.2020; опубл. 14.10.2021, Бюл. № 29. – [11 с.].
5. Пат. 2750728 Российская Федерация, МПК С10G 49/04, С10G 65/02. Способ получения топлив для летательных аппаратов / Виноградова Н.Я., Гуляева Л.А., Шмелькова О.И., Битиев Г.В., Болдушевский Р.Э., **Юсовский А.В.**, Алексеенко Л.Н., Гусева А.И., Никульшин П.А., Минаев П.П.; заявитель и патентообладатель Публичное акционерное общество "Нефтяная компания "Роснефть" (ПАО "НК "Роснефть"). – № 2020130832, заявл. 18.09.2020; опубл. 01.07.2021, Бюл. № 19. – [10 с.].

Тезисы и материалы конференций

6. Вовлечение вторичных среднедистиллятных фракций в производство экологичного дизельного топлива / **Юсовский А.В.**, Болдушевский Р.Э., Чернышева Е.А. // IX Международный промышленно-экономический Форум: «Стратегия объединения: Решение актуальных задач нефтегазового и нефтехимического комплексов на современном этапе»: Материалы форума, (24-25 ноября, 2016, Москва, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина) – с. 89-90.
7. Гидродеароматизация и гидрирование средних дистиллятов в производстве экологичных дизельных топлив / **Юсовский А.В.**, Болдушевский Р.Э., Кошевой В.О. // Сборник тезисов 71-й Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ – 2018», Т. 2, РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, 2018, – с. 474.
8. Разработка технологии гидродеароматизации средних дистиллятов различного происхождения с применением Ni(Co)MoS-катализаторов глубокого гидрирования / **Юсовский А.В.**, Болдушевский Р.Э., Шмелькова О.И., Гуляева Л.А., Гусева А.И., Никульшин П.А. // Материалы конференции «Актуальные задачи нефтеперерабатывающего и нефтехимического комплекса», (21-23 ноября, 2018, Москва, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2018, – с. 104.

9. Разработка технологии гидродеароматизации средних дистиллятов различного происхождения с применением Ni(Co)MoS-катализаторов глубокого гидрирования / **Юсовский А.В.**, Болдушевский Р.Э., Шмелькова О.И., Гусева А.И., Никульшин П.А. // Сборник тезисов докладов VII Научной молодежной школы-конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции», 17-19 апреля, 2019, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ИХФ РАН) – с. 84.

10. Hydrodearomatization technology for middle distillates of various origins with using Ni(Co)MoS catalysts for deep hydrogenation / **Iusovskii A.V.**, Boldushevskii R.E., Guseva A.I., Nikul'shin P.A., Shmel'kova O.I., Gulyeva L.A. // Book of abstracts Molecular Aspect of Catalysis by Sulfide, 19-23 мая, 2019, Кабур, Франция.

11. Разработка каталитической системы глубокой деароматизации смесового среднестиллятного сырья / **Юсовский А.В.**, Шмелькова О.И., Алексеенко Л.Н., Болдушевский Р.Э., Минаев П.П., Гусева А.И., Никульшин П.А. // Материалы научно-практической конференции «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса», 19-20 ноября, 2020, Москва, с.34-35.

12. Разработка каталитической системы глубокой деароматизации смесового среднестиллятного сырья / **Юсовский А.В.**, Шмелькова О.И., Алексеенко Л.Н., Болдушевский Р.Э., Можаяев А.В., Гусева А.И., Никульшин П.А., Велиева Н.Т., Чернышева Е.А. // Сборник тезисов IV Российского конгресса по катализу Роскатализ, 20-25 сентября 2021, Казань, с. 259-260.

13. Оптимизация NiMoS/Al₂O₃-катализатора для производства маловязкой углеводородной основы буровых растворов из вторичных газойлей / **Юсовский А.В.**, Болдушевский Р.Э., Можаяев А.В., Шмелькова О.И., Павлычева Е.А., Никульшин П.А. // Сборник тезисов докладов Всероссийской научной конференции с международным участием «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (Левинтерские чтения), 05-06 октября 2023, Самара, с. 246-247.

Автор выражает искреннюю признательность за оказанную помощь в выполнении работы, ценные советы и рекомендации к.х.н. Р.Э. Болдушевскому, к.т.н. А.И. Гусевой, д.т.н. Е.А. Чернышевой, за непосредственное участие в экспериментальных исследованиях – к.х.н. О.И. Шмельковой, к.т.н. Л.А. Гуляевой и коллективу научно-производственного цеха АО «ВНИИ НП», за помощь в предоставлении возможности практической реализации результатов диссертации – коллективу ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов».

Автореферат отпечатан с разрешения диссертационного совета Д 24.1.092.02 при
ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН»

Тираж _____ экз.