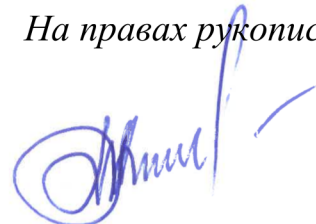


АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ПО ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТИ»

На правах рукописи



ЮСОВСКИЙ АЛЕКСЕЙ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ

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

1.4.12 – Нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Никульшин Павел Анатольевич

МОСКВА – 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1 Литературный обзор	12
1.1 Современные требования, предъявляемые к качеству дизельного топлива	12
1.2 Современные требования, предъявляемые к качеству маловязких углеводородных основ буровых растворов	15
1.3 Основные характеристики дистиллятов, вовлекаемых в производство дизельного топлива	18
1.3 Особенности процесса гидродеароматизации вторичных среднестиллятных фракций	20
1.4 Промышленные процессы гидродеароматизации средних дистиллятов	25
1.5 Сульфидные катализаторы гидрооблагораживания	33
1.5.1 Активная фаза сульфидных катализаторов гидроочистки	33
1.5.2 Носитель и его роль в сульфидных катализаторах гидроочистки	37
1.5.3 Способы повышения активности сульфидных катализаторов гидроочистки	39
1.5.3.1 Оксидные предшественники активной фазы, синтезированные из гетерополианионов	39
1.5.3.2 Роль органических добавок в синтезе катализаторов гидроочистки	46
Глава 2 Объекты и методы исследования	53
2.1 Методы синтеза лабораторных образцов катализаторов	53
2.2 Определение физико-химических свойств носителей и катализаторов	54
2.4 Исследование каталитических свойств синтезированных образцов катализаторов	56
2.4.1 Активация катализаторов перед проведением испытаний	56
2.4.2 Каталитические испытания синтезированных лабораторных образцов катализаторов	58
2.4.3 Испытания при повышенном давлении	63
2.4.4 Методы анализа сырья и получаемых продуктов	65
Глава 3 Исследование влияние состава NiMo/Al₂O₃ катализаторов гидродеароматизации, полученных путем однократной пропитки высокопористого носителя совместным раствором цитрата никеля, диэтиленгликоля и РМо-гетерополианионов, на их физико-химические и каталитические свойства	68
3.1 Влияние поверхностной концентрации Мо на морфологию и состав нанесенных частиц активной фазы, а также каталитическую активность NiMo/Al ₂ O ₃ катализаторов, полученных путем однократной пропитки носителя совместным раствором цитрата никеля, диэтиленгликоля и РМо-гетерополианионов, в процессе гидродеароматизации смеси вторичных среднестиллятных фракций	68

3.2 Влияние объема пор носителя NiMo/Al ₂ O ₃ катализаторов гидродеароматизации на их физико-химические свойства и каталитическую активность в процессе гидродеароматизации вторичных среднестиллятных фракций	86
Глава 4 Сравнительные испытания с промышленными референсами, оценка возможности получения на разработанном катализаторе компонентов дизельного топлива и маловязкой углеводородной основы буровых растворов, разработка научной основы промышленного способа приготовления NiMo/Al₂O₃ катализатора гидродеароматизации предложенного состава	100
4.1 Сравнение с промышленными референсами	100
4.2 Оценка возможности получения компонентов дизельного топлива и маловязкой углеводородной основы буровых растворов.....	104
4.2.1 Влияние давления процесса на активность катализатора гидродеароматизации предложенного состава.....	105
4.2.2 Оценка возможности применения разработанного катализатора в двухстадийной технологии гидродеароматизации.....	112
4.3 Реализация научных положений в виде предложений по промышленному способу приготовления NiMo/Al ₂ O ₃ катализатора гидродеароматизации	116
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	121
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	123
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	124
ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт об использовании результатов кандидатской диссертации	

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы

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 среднедистиллятных 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 [1, 2], 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.

Введение экономических и технологических санкций странами Европейского союза и США, а также уход с рынка крупных ЕРС-подрядчиков «под ключ», полностью отвечающих за цикл реализации проекта: от базового проектирования до строительства и ввода в эксплуатацию, включая

лицензирование, стали также одним из важнейших факторов, приводящих к необходимости создания собственных технологий производства катализаторов различных гидрогенизационных процессов, в том числе катализаторов гидродеароматизации.

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 PMo-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 PMo-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 MoO₃/мл), содержащего PMo-гетерополианионы, цитрат никеля и диэтиленгликоль, на состав и морфологию частиц активной фазы, получаемых NiMo/Al₂O₃ катализаторов и их каталитические свойства в процессе гидродеароматизации вторичных среднестиллятных фракций.

3. Впервые предложен способ приготовления высокопроцентного нанесенного NiMo/Al₂O₃ катализатора гидродеароматизации с применением пропиточного раствора, содержащего PMo-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 I₂/100 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 NiMo/Al₂O₃ 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 экологичных 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 Mo и Ni в составе частиц NiMoS фазы и их дисперсности на поверхности NiMo/Al₂O₃ 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.

Структура и объем работы

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

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Современные требования, предъявляемые к качеству дизельного топлива

Транспортный сектор является одним из основных источников загрязнения воздуха и выбросов парниковых газов в мире. К основным первичным загрязнителям воздуха относятся: твердые частицы, серо- и азотсодержащие соединения (оксиды серы, оксиды азота, NH_3 и др.), ароматические углеводороды полициклических структур (ПАУ) и летучие органические соединения [3]. Ключевыми вторичными загрязнителями воздуха, связанными с эмиссией транспортных средств, являются образующиеся в атмосфере твердые частицы, O_3 , NO_2 и другие окисленные летучие органические соединения [4]. SO_2 , NO_x , NH_3 и летучие органические соединения являются основными предшественниками образования твердых частиц, неметановые летучие органические соединения и CH_4 являются основными предшественниками образования тропосферного O_3 .

ПАУ представляют собой класс химических соединений, содержащих в своей структуре два и более ароматических колец. Многие ПАУ могут оказывать негативное воздействие как на окружающую среду, так и на человека, а именно: канцерогенность и/или мутагенность [5], иммуносупрессия [6], тератогенность [7], генотоксичность [8] и другие негативные последствия.

Текущий объем производства дизельного топлива только на территории нашей страны в 2022 г. составил порядка 84 677 тыс. тонн. По данным Федеральной службы государственной статистики, производство дизельного топлива в Российской Федерации с 2015 г. увеличилось на 21 % (рисунок 1.1) [9].

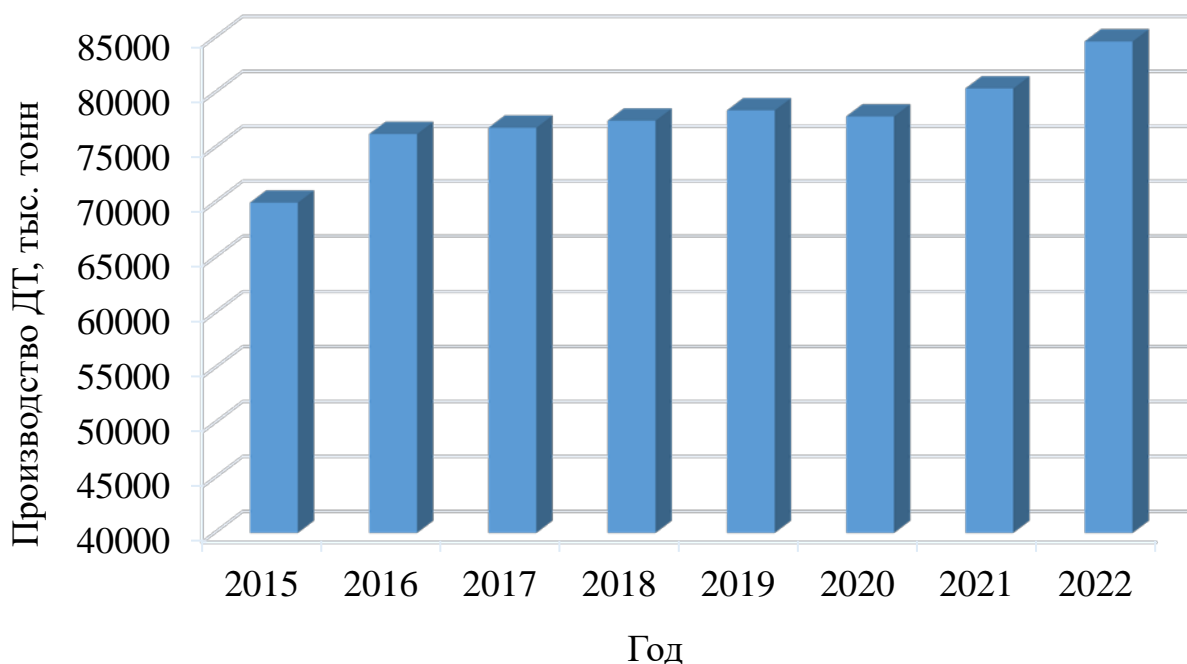


Рисунок 1.1 – Динамика производства дизельного топлива в Российской Федерации по данным Федеральной службы государственной статистики [9]

Стремясь к улучшению качества воздуха, различными государствами все чаще применяются способы государственного регулирования, направленные на борьбу с загрязнением воздуха, вызванным эмиссией транспортных средств. Одними из самых строгих стандартов, предъявляемых к дизельным топливам, являются стандарты, принятые в одном из крупнейших штатов США – Калифорнии, и Швеции. Так, общее содержание ароматических углеводородов ограничено на уровне 10 и 5 % масс., а содержание ПАУ – на уровне 1,4 % и 0,02 % масс. соответственно [10, 11]. Рекомендации Всемирной топливной хартии для дизельного топлива Категории 5 ограничивают общее содержание ароматических углеводородов на уровне 15 % масс., а содержание ПАУ – на уровне 2,0 % масс. [12]

В Европейском союзе, помимо введения строгих экологических требований к самому дизельному топливу, также существует регулирование самих выбросов, устанавливающее нормативы от Евро 1 до Евро 6. Для соответствия данным стандартам легковые автомобили оснащаются различными дополнительными системами контроля выбросов. Например, в случае дизельных

двигателей предусмотрены системы доокисления выбросов углеводородных газов и CO, а также системы селективного каталитического восстановления и улавливания обедненных NO_x или их комбинация [13]. Российские нормы выбросов для транспортных средств изложены в Техническом регламенте ТР ТС 018/2011 «О безопасности колесных транспортных средств», принятом 09.12.2011 (последние изменения от 27 сентября 2023 г.) [14].

Одной из мер, направленных на ужесточение экологических требований к дизельному топливу в РФ, стало утверждение в 2008 году Технического регламента Таможенного Союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» (ТР ТС 013/2011), регламентирующего сроки обязательного перехода стран, входящих в состав Таможенного союза, на выпуск топлив различных экологических классов (от К3 до К5), снижающего содержание серы в топливе соответственно с 350 до 10 ppm, а содержание ПАУ с 11 до 8 % масс. [15].

В целом на сегодняшний день существует целый ряд нормативных документов, действующих на территории Российской Федерации и формулирующих требования к качеству дизельных топлив:

– ГОСТ 32511-2013 (ЕН 590:2009) «Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия» предьявляет подробный перечень требований к физико-химическим и эксплуатационным показателям дизельного топлива. В зависимости от эксплуатационных и физико-химических характеристик, а также условий применения он предусматривает выпуск 4-х групп дизельных топлив: летнего, межсезонного, зимнего и арктического, и ограничивает массовую долю ПАУ не более 8.0 % масс., содержание серы для экологического класса К-5 не более 10 ppm [16];

– ТР ТС 013/2011, о котором упоминалось выше;

– ГОСТ Р 55475-2013 «Топливо дизельное зимнее и арктическое депарафинированное. Технические условия» определяет требования только к дизельному топливу – продукту процесса депарафинизации. Требования,

указанные в нем, учитывают особенности такого топлива [17]. Массовая доля ПАУ ограничена на уровне 8.0 % масс., массовая доля серы – на уровне 10 ppm.

Требования к дизельному топливу, приводимые в ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН 590:2009) «Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия» [18] идентичны требованиям, представленным в ГОСТ 32511-2013, и не приводятся в данном разделе. Несмотря на то, что оба документа являются действующими, в работе за основной принят ГОСТ 32511-2013 как межгосударственный.

Таким образом, во всех нормативно-технических документах, регламентирующих свойства дизельных топлив на территории Российской Федерации, содержание ПАУ ограничивается 8.0 % масс., массовая доля серы для экологического класса К5 не должна превышать 10 ppm, при этом в мире наблюдается тенденция к дальнейшему ужесточению требований, предъявляемых к дизельному топливу, в том числе как к общему содержанию ароматических углеводородов, так и к ПАУ.

1.2 Современные требования, предъявляемые к качеству маловязких углеводородных основ буровых растворов

Буровые растворы представляют собой сложные коллоидные системы, которые играют решающую роль в эффективности бурения, обеспечивая удаление отработанной породы, смазывание и охлаждение бурового оборудования, такого как, например, буровые долота и трубы, стабильность ствола скважины и защиту оборудования [19-22]. Буровые растворы состоят из непрерывной жидкой фазы, называемой основой, модифицированной дисперсными или взвешенными химическими добавками для улучшения и оптимизации их свойств [23]. В зависимости от физического состояния компонентов, буровые растворы могут обладать свойствами суспензии, коллоидной дисперсии или эмульсии [24, 25]. Состав буровых растворов может сильно различаться в зависимости от конкретных условий бурения. Он может включать в себя также различные добавки и химические реагенты. Выбор

конкретного состава бурового раствора зависит от геологических характеристик месторождения, глубины скважины и других факторов.

Международная ассоциация производителей нефти и газа классифицирует системы буровых растворов на два основных типа: буровые растворы на водной основе (далее – РВО) и буровые растворы на неводной основе. РВО являются наиболее широко используемыми и наиболее экономически эффективными, в то время как буровые растворы на неводной основе имеют нефтяную (далее – РУО) или синтетическую основу (далее – РСО) с соляным раствором в качестве дисперсной фазы. Другая классификация, предложенная Caenn R. et al. [26], также вводит третью группу буровых растворов на основе природного газа или воздуха с пенообразователями.

Применение буровых растворов на углеводородной и водной основе имеет свои преимущества и недостатки, и выбор между ними зависит от конкретных условий бурения. Буровые растворы на углеводородной основе имеют низкий коэффициент трения и, как следствие, обладают лучшими смазывающими свойствами, более высокими температурами кипения, более низкими температурами застывания, а также не растворяют соли в сравнении с буровыми растворами на водной основе [27].

Рынок буровых растворов оценивался в \$8.87 млрд в 2022 году [28] и, по прогнозам, достигнет \$9.45 млрд в 2023 году со среднегодовым темпом роста от 4.1 до 8.1% до 2028 года [29-31]. Открытые данные за 2020 год показывают, что на долю буровых растворов на водной основе приходится 49.4 % рынка, на долю же буровых растворов на углеводородной основе – около 35 % [32].

Углеводородные основы для буровых растворов получают преимущественно путем комбинации различных технологических процессов, таких как гидрокрекинг, депарафинизация, гидрообессеривание, деароматизация, глубокая гидрогенизация, изодепарафинизация и гидроочистка [33-38]. Эти процессы направлены на получение узкой фракции, отвечающей предъявляемым к продукту требованиям, такими как, например, плотность, кинематическая вязкость, температура вспышки, фракционный состав,

температура застывания, анилиновая точка, содержание ароматических углеводородов, содержание серы и др. [39]. Основные физико-химические свойства наиболее распространенных углеводородных основ для буровых растворов представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Физико-химические свойства наиболее распространенных углеводородных основ для буровых растворов [39, 40]

Свойства	Total DF-1	Carless Clairsol NS	Escaid 120	Rosneft Drilltec B 2
Плотность при 15°C, г/см ³	0.820	0.827	0.818	не нормируется, определение обязательно
Кинематическая вязкость при 40°C, сСт	1.7	3.2	2.36	1.7-3.0
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	75	122	101	не ниже 80
Фракционный состав, °C интервалы выкипания:	198-254	261-293	235-270	-
Температура застывания, °C	минус 50	минус 18	минус 24	не выше минус 40
Общее содержание АУВ, % масс.:	0.15	<0.5	0.4	не более 3.0

По содержанию ароматических и полициклических ароматических углеводородов буровые растворы на неводной основе делятся на три группы: I – с содержанием ароматических углеводородов более 5 % масс. и ПАУ более 0.35 % масс; II – с содержанием ароматических углеводородов от 0.5 до 5 % масс. при содержании ПАУ от 0.001 до 0.35 % масс.; III группа имеет низкое или незначительное содержание ароматических веществ, а именно менее 0.5 % масс. и менее 0.001 % масс. (10 ppm) ПАУ. [41]. Исходя из представленных данных [42], большинство шламовых сбросов буровых растворов на неводной основе относятся к III группе (99,9 % отн.), в то время как сбросы II группы составляют 0,1 % отн.

1.3 Основные характеристики дистиллятов, вовлекаемых в производство дизельного топлива

Основными компонентами, входящими в состав сырьевого пула получения компонентов дизельных топлив, являются прямогонные среднестиллятные фракции и фракции вторичных процессов, такие как газойли термических процессов, например, легкий газойль замедленного коксования (ЛГЗК), легкий (ЛГКК) и тяжелый газойли каталитического крекинга (ТГКК), а также газойли гидрокаталитических процессов. Каждый из перечисленных выше сырьевых компонентов обладает своими отличительными особенностями.

Прямогонные дизельные фракции, как следует из их названия, получают путем атмосферной перегонки. Прямогонные среднестиллятные фракции обычно имеют высокое цетановое число (**рисунок 1.2**). для них характерно практически полное отсутствие олефинов, а также относительно невысокое содержание ароматических углеводородов (25-40 % масс.). Гидроочищенные прямогонные дизельные фракции являются одними из основных компонентов производства дизельного топлива, при этом качество прямогонных средних дистиллятов сильно зависит от качества сырой нефти и ее происхождения. В большинстве случаев прямогонный газойль имеет сравнительно высокое содержание парафиновых углеводородов [43, 44].

Газойль, получаемый в процессе гидрокрекинга, отличается высоким качеством и обычно не требует какого-либо дополнительного облагораживания перед его вовлечением в производство дизельного топлива. Высокое качество газойля гидрокрекинга связано с тем, что гидрокрекинг сочетает в себе и каталитический крекинг, и гидрооблагораживание в одном процессе. Газойль гидрокрекинга обладает низким содержанием олефинов, ароматических углеводородов (5-15 % масс.), серы, азота. Благодаря высокому содержанию парафиновых углеводородов он характеризуется высоким цетановым числом (более 50, в среднем 60-70) [45, 46].

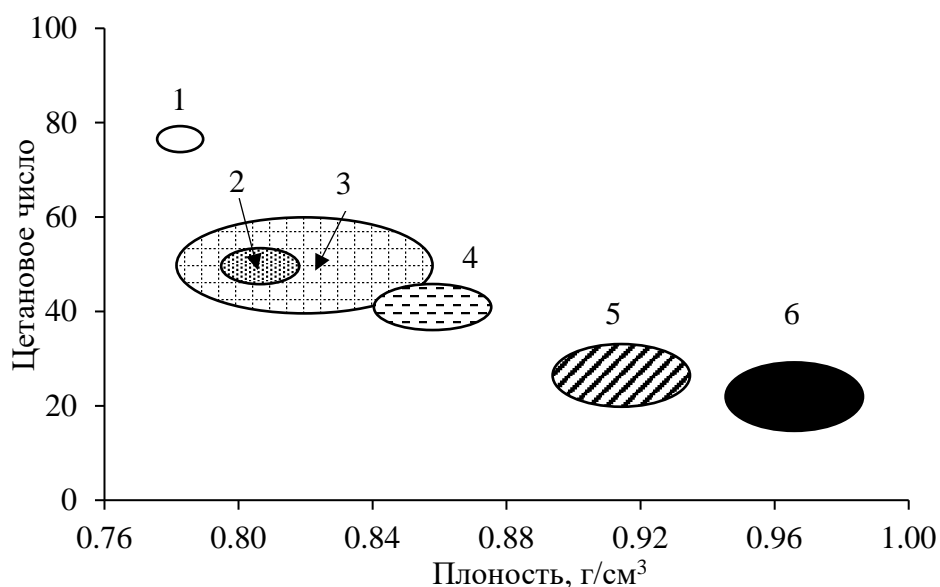


Рисунок 1.2 – Основные свойства сырьевых компонентов производства дизельных топлив. Адаптировано из [44].

1 – Синтетические средние дистилляты, 2 – прямогонный компонент, 3 – легкий газойль гидрокрекинга, 4 – легкий газойль термического крекинга, 5 – легкий газойль замедленного коксования, 6 – легкий газойль каталитического крекинга

Газойли термических процессов, таких как коксование, термический крекинг, висбрекинг характеризуются высоким содержанием непредельных углеводородов (до 40 % масс.), высоким содержанием серы (возможно до 2.5-3.0 % масс.) и азота до 1500 ppm. Содержание ароматических углеводородов схоже с прямогонными дизельными фракциями или незначительно превосходит (30-50 % масс.). Газойли термических процессов обычно подвергают последующей стадии гидрооблагораживания, сопровождающейся высокими экзотермическими эффектами, вызванными реакциями гидрирования олефиновых и ароматических углеводородов. После стадии гидрооблагораживания газойли термических процессов становятся пригодными для использования в качестве компонентов дизельных топлив. [47-49].

Легкий газойль каталитического крекинга характеризуется низким цетановым числом на уровне 15-30, высокой плотностью, содержанием серы от 0.2 до 1.5 % масс., азота до 600 ppm, а также сверхвысоким содержанием ароматических углеводородов (до 90 об. %) [50-52]. При этом содержание

серы в получаемом газойле сильно зависит от содержания серы в сырье каталитического крекинга. Указанные свойства ограничивают возможность вовлечения легкого газойля каталитического крекинга в производство дизельного топлива без его глубокого гидрирования. Гидрооблагораживание газойлей каталитического крекинга сопровождается высоким потреблением водорода из-за необходимости насыщения ароматических структур, а также высокими и сложно управляемыми экзотермическими эффектами, приводящими к локальным перегревам в слое катализатора, его спеканию и возможному повреждению корпуса реактора [46, 53].

Таким образом, использование газойлей вторичных термических и термокаталитических процессов невозможно без их предварительного гидрооблагораживания, например, гидродеароматизации, обеспечивающей снижение до требуемого уровня содержание серы, ароматических и непредельных углеводородов, а также улучшение цетановых характеристик получаемого продукта.

1.3 Особенности процесса гидродеароматизации вторичных среднестиллятных фракций

Ароматические соединения гидрируются намного труднее, чем олефины и диены. Из голаядерных соединений из-за равномерного распределения электронной плотности в молекуле наиболее трудно гидрируется бензол. Гидрирование алкилбензолов проходит труднее, чем гидрирование бензола. Причиной этому являются пространственные затруднения, возникающие при адсорбции на поверхности катализатора.

Скорость гидрирования различных ароматических углеводородов зависит от их строения, а также от числа, характера и положения заместителей. Ароматические углеводороды с тремя и более кольцами гидрируются последовательно, таким образом, что для осуществления каждой следующей стадии нужны более жесткие условия. Бициклические ароматические углеводороды гидрируются с меньшей скоростью, чем полициклические. Их

количество пополняется прогидрированными полициклическими соединениями. Скорость гидрирования ароматического ядра уменьшается в ряду: фенантрен → антрацен → нафталин → бензол [54].

Гидрирование ПАУ проходит через ряд ступеней последовательного насыщения водородом ароматических колец, например, химизм реакций гидрирования фенантрена представлен на **рисунке 1.3** [55].

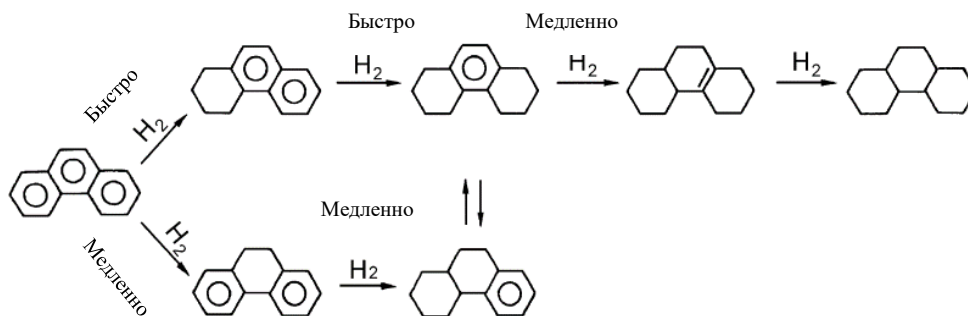


Рисунок 1.3 – Химизм реакций гидрирования фенантрена. Адаптировано из [56]

На **рисунке 1.4** представлена схема гидрирования-гидрокрекинга нафталина, а также цетановые характеристики получаемых продуктов [57].

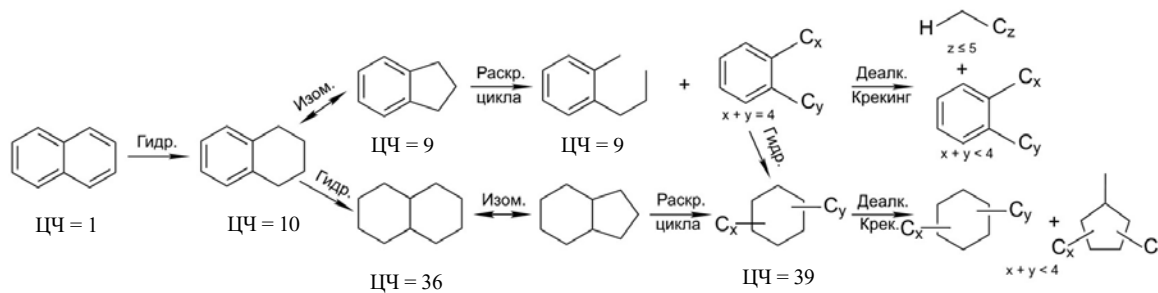


Рисунок 1.4 – Химизм реакций гидрирования-гидрокрекинга нафталина. Адаптировано из [57-59]

Согласно представленной на рисунке 1.4 схеме, цетановое число продуктов реакции гидрирования нафталина повышается с 1 в случае самого нафталина до 39 в случае насыщенных структур циклогексана с разветвленными радикалами. В случае гидрирования и гидрокрекинга

нафталина до n-декана цетановое число увеличивается до 77, однако процесс преобразования полиароматических соединений в n-парафины не является столь очевидным [58, 59].

Закономерности реакции расщепления как для моноциклических, так и полициклических углеводородов идентичны: непосредственное расщепление гексаметиленового кольца невозможно, ему предшествует изомеризация в пентаметиленовое. Расщепление кольца протекает главным образом по связям между вторичными углеродными атомами, приводя к образованию разветвленных углеводородов.

Для того, чтобы снизить содержание ароматических углеводородов в дистилляте с 25 до 20 % масс., необходимо прогидрировать 50-60 % ароматических ядер. Для вторичных дистиллятов эта величина достигает 90 %. С учетом необходимости гидрирования сернистых соединений ароматического характера глубина гидрирования ароматических ядер будет еще выше.

Степень гидрирования имеет экстремальный характер, т.е. проходит через максимум по мере повышения температуры реакции. При более низких температурах конверсия определяется кинетикой реакции гидрирования, в то время как при более высоких температурах – термодинамическим равновесием [60, 61]. С повышением температуры создаются условия, благоприятствующие деструктивному гидрированию образующихся нафтеновых углеводородов, в результате чего снижается их содержание и происходит накопление парафиновых углеводородов, что в свою очередь приводит к повышению температуры начала кристаллизации топлив. Накопления бициклических нафтеновых углеводородов не происходит, хотя нафталин и его производные гидрируются почти нацело [62-65].

Повышение парциального давления водорода оказывает благоприятное влияние из-за увеличения количества прогидрированных продуктов за счет подавления реакций дегидрирования и уплотнения [66]. Повышение давления

позволяет применять серостойкие катализаторы, отличающиеся меньшей активностью [67, 68].

Зависимость степени гидрирования ароматических углеводородов от температуры и давления представлена на **рисунке 1.5**.

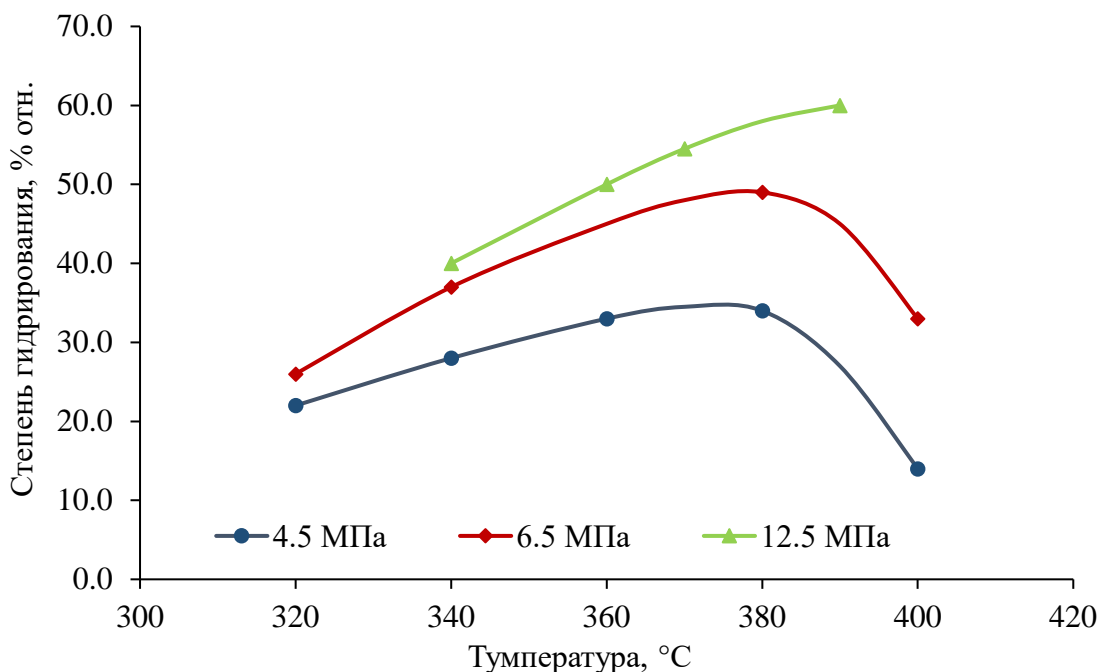


Рисунок 1.5 – Зависимость степени гидрирования ароматических углеводородов тяжелого газойля Средневосточной нефти от температуры и давления в реакторе. Адаптировано из [66]

Из представленных на **рисунке 1.5** зависимостей, можно сделать вывод, что повышение давления водорода позволяет сместить максимально достигаемую степень гидрирования в зону более высоких температур.

Гидрированию ароматических углеводородов в нафтенy способствуют понижение температуры и повышение парциального давления водорода. В неблагоприятных условиях процесс может сопровождаться реакциями, противоположными основному направлению: дегидрогенизацией некоторых ациклических соединений и полимеризацией непредельных углеводородов, приводящих к коксообразованию [61, 69].

Проблема уменьшения содержания ароматических углеводородов в дизельных топливах тесно взаимосвязана с гидрообессериванием и деазотированием, и не может рассматриваться отдельно от них. Сернистые и

азотистые соединения, содержащиеся в среднестиллятных фракциях, являются ядами для катализаторов гидрирования, поэтому катализаторы должны быть устойчивыми к отравлению.

Исследование закономерностей гидрирования высокоароматизированных газойлей каталитического крекинга [63, 70] в условиях процесса глубокого гидрирования при повышенном давлении на пилотных гидрогенизационных установках показало, что до 380°C деструкция нафтеновых углеводородов практически не сопровождается увеличением доли парафиновых углеводородов: полициклические нафтеновые углеводороды превращаются в соответствующие структуры с меньшим числом колец. Более 75% трициклических углеводородов превращаются в алкилдициклические. Ужесточение режима (повышение температуры в реакторе до 390 °C и выше, понижение объёмной скорости подачи сырья) приводит к повышению скорости деструкции полициклических нафтеновых углеводородов с образованием последних с меньшим числом циклов в молекуле и меньшим числом заместителей в нафтеновых фрагментах. Существенное снижение содержания нафтеновых углеводородов и увеличение парафиновых наблюдается при 420°C, когда протекают процессы изомеризации гексаметиленового нафтенового кольца в метилпентаметиленовое с последующим крекингом. Это обуславливает существенное увеличение содержания изопарафиновых структур при соответствующем понижении доли нафтеновых би- и трициклических углеводородов [71].

Таким образом, процесс гидродеароматизации дизельного топлива можно рассматривать как процесс деструктивного гидрирования со всеми присущими ему особенностями: повышенным тепловым эффектом, повышенным расходом водорода, необходимым для гидрирования ароматических и непредельных структур.

Катализатор, применяемый в процессе гидрирования, должен обеспечивать несколько ключевых функций: глубокое гидрирование

ароматических углеводородов в присутствии большого количества сернистых соединений; гидрогенолиз гетероорганических соединений; насыщение непредельных углеводородов; минимальное воздействие на структуру нафтеновых соединений исходного сырья и вновь образующихся в результате протекания процесса гидрирования; гидрирование полизамещенных алкилбензолов и бициклических ароматических углеводородов; высокий выход целевой фракции.

1.4 Промышленные процессы гидродеароматизации средних дистиллятов

Существуют несколько различных технологических вариантов процесса гидродеароматизации газойлевых фракций, которые можно разделить на две группы: одноступенчатые технологии и двухступенчатые технологии, с глубокой гидродесульфуризацией и частичным гидрированием на первой стадии, и глубоким догидрированием на второй стадии.

В России на данный момент процесс гидродеароматизации средних дистиллятов не получил широкого распространения преимущественно по причине высокой стоимости как самих установок, так и применяемых в данных технологиях катализаторов.

В 1982 г. на производственной площадке «Орскнефтеоргсинтез» была введена в эксплуатацию установка Л-24-Т-6, построенная по проекту «Ленгипронефтехим», предназначенная для получения реактивных топлив Т-6 из прямогонных керосиногазойлевых дистиллятов восточных нефтей в две ступени при низком давлении (до 7.0 МПа) [72]. В процессе использовался отечественный алюмо-никель-молибденовый катализатор. Первая ступень – глубокая гидроочистка, вторая ступень – частичное гидрирование нафталиновых углеводородов. При участии специалистов Всероссийского научно-исследовательского института по переработке нефти на этой установке в те же годы были выработаны отдельные партии реактивного топлива Т-6, однако из-за дефицита прямогонного нафтенового нефтяного

сырья, пригодного для производства реактивного топлива Т-6, установка была перепрофилирована на производство топлива РТ [73].

Технология получения топлива Т-6 гидрированием среднестиллятных газойлей каталитического крекинга была разработана ВНИИ НП в 70-80-е годы прошлого века. Процесс был организован на трофейных блоках высокого давления, которые ранее применялись в процессе производства синтетических жидких топлив из каменных углей [74]. Основой данной технологии является глубокое гидрирование смесового сырья при давлении 30 МПа в присутствии сульфидного никель-вольфрамового катализатора НВС-А. Целевая узкая фракция, выкипающая в пределах 195-260 °С, выделяется из гидрогенизата путем его ректификации, после чего в нее вводится антиокислительная и смазывающая присадки. Выход целевой фракции составляет порядка 55-60 % масс. на сырье. В зависимости от состава сырья и параметров технологического режима работы установки могут производиться различные продукты, в зависимости от требований заказчиков – от дизельного топлива Евро до горючего нафтил. После остановки производства топлива Т-6 в 1994 г. оно было восстановлено только в 2010 г. после разработки сотрудниками ОАО «ВНИИ НП» под руководством к.т.н. Гуляевой Л.А. и д.т.н. Хавкина В.А. модернизированной технологии глубокого гидрирования с вовлечением легкого газойля каталитического крекинга (лифт-реактор), а также легкого газойля замедленного коксования [73]. Принципиальная схема блока высокого давления, задействованного в процессе глубокого гидрирования, представлена на **рисунке 1.6**.

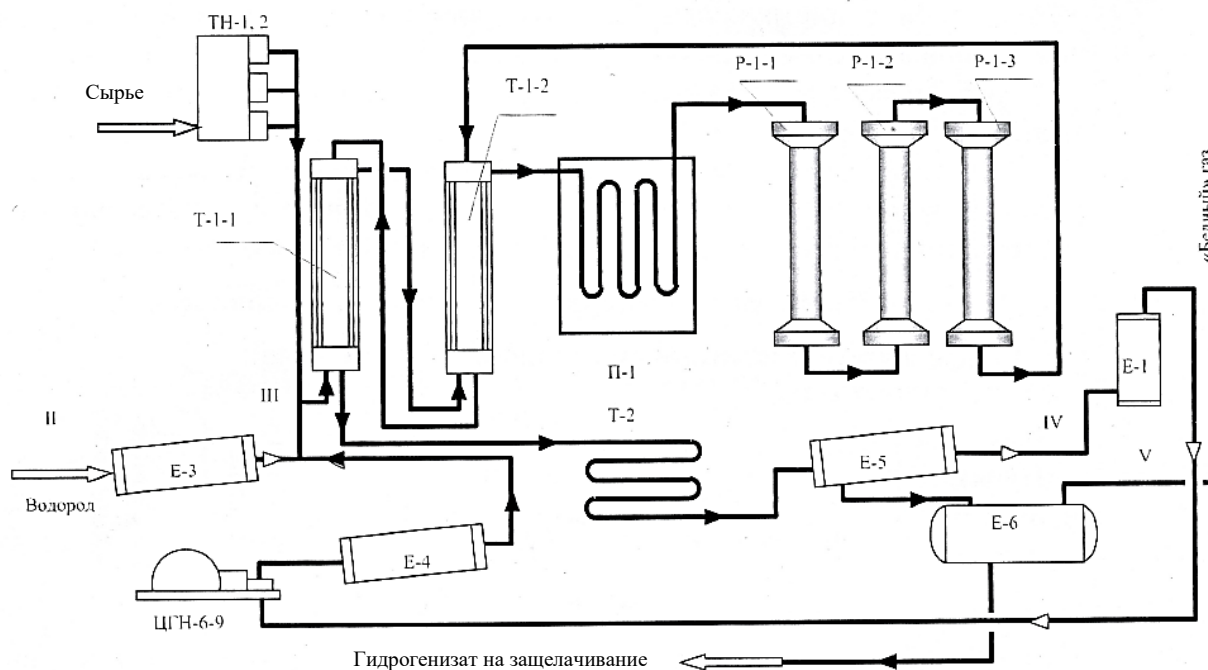


Рисунок 1.6 – Принципиальная технологическая схема блоков высокого давления [74]

В 2005 г. на Комсомольском НПЗ была построена установка гидродеароматизации по технологии SynSat. Комсомольский НПЗ перерабатывает нефть двух видов: западносибирскую, поставляемую железнодорожным транспортом, и сахалинскую, поставляемую по трубопроводу. Сахалинская нефть характеризуется низким содержанием серы, но высоким содержанием ароматических углеводородов, и, как следствие, высокой плотностью. Из-за этой особенности нефти производство дизельного топлива, соответствующего стандартам, включая требования ГОСТ 32511-2013, невозможно только с помощью процесса гидроочистки. Установка SynSat на Комсомольском НПЗ двухпоточная, мощностью каждого потока по сырью на уровне 800 тыс. т/год. Установка состоит из трех блоков: гидроочистки, гидродеароматизации и депарафинизации. Последний блок предназначен для получения зимнего дизельного топлива и эксплуатируется только в зимний период. По проекту в состав сырья установки возможно вовлечение легкого газойля и нефти коксования. Давление в реакторе

гидроочистки – не менее 4.5 МПа, в реакторах гидродеароматизации и депарафинизации – не менее 6.2 МПа [75].

В **таблице 1.2** представлена сводная информация по основным промышленно реализованным процессам гидродеароматизации среднестиллятных фракций.

Опираясь на представленные данные, можно сделать вывод о том, что крупные компании давно занимаются разработкой и исследованием процессов деароматизации среднестиллятных фракций. Данные технологии высоковариативные и позволяют работать с различными видами сырья, включая сырье с высоким содержанием ароматических углеводородов и серы. Однако стоит отметить, что большинство из представленных технологий, за исключением технологии глубокого гидрирования, реализованной на АО «АНХК», не позволяют перерабатывать смесевое сырье, состоящее на 100 % из вторичных газойлей, таких как легкий газойль каталитического крекинга и легкий газойль замедленного коксования, ограничивая долю вовлечения вторичных газойлей на уровне 30-40 % об.

Таблица 1.2 – Процессы гидродеароматизации среднестиллятных фракций

Технология	Разработчик	Ступенчатость. Применяемые катализаторы	Краткое описание процесса	Источник
Глубокое гидрирование	АО «ВНИИ НП»/ АО «АНХК»	Одноступенчатая: NiWS или NiMoS	Процесс проводят при давлении 26-30 МПа, температуре – 330-450°C, ОСПС 0.3-0.5 ч ⁻¹ , соотношении водород/сырье 1500-3000 нм ³ /м ³ . Сырье – газойли вторичных процессов с содержанием не менее 50 % масс. ароматических углеводородов.	[76]
SMDH	Shell	Двухступенчатая: I стадия – NiMo/Al ₂ O ₃ ; II стадия – Pt, Pd/ (Al ₂ O ₃ +цеолит)	За счет применения на второй ступени устойчивого к соединениям серы и азота (до 1000 ppm и до 50 ppm соответственно) катализатора на основе драгметаллов позволяет провести глубокое гидрирование при относительно низких температурах процесса и невысоких парциальных давлениях водорода	[77]
Topsøe Hydrodearomatization HDS/HDA	Haldor Topsøe	Двухступенчатая: I стадия – NiMo/Al ₂ O ₃ (TK-607 BRIM); II стадия – благородные металлы (TK-907/TK-908/TK-911 или TK-915)	Процесс состоит из четырех секций: начальная секция гидроочистки «первая ступень», промежуточная секция отбензинивания, обеспечивающая удаление сероводорода и аммиака с помощью пара или рециркулирующего водорода, секция окончательной гидроочистки или «вторая ступень» и секция стабилизации продукта «второй ступени». Основные условия процесса: давление – 6.0 МПа, рабочая температура в реакторе первой ступени – 320-400 °С, в реакторе второй ступени – 260-330 °С.	[78, 79]
SynSat	Shall и ABB Lummus	Одно-/Двухступенчатая:	В SynSat применяется либо один реактор, либо два последовательно соединенных реакторов, тем самым	[80, 81]

Технология	Разработчик	Ступенчатость. Применяемые катализаторы	Краткое описание процесса	Источник
		<p>I стадия – NiMo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃, NiW/Al₂O₃; II стадия – благородные металлы на носителе (SynCat-40)</p>	<p>превращая технологию в двухступенчатую. В случае одноступенчатой технологии несколько слоев разных катализаторов загружены в одном реакторе с промежуточным удалением побочных газов (H₂S) и дополнительным противотоком водородсодержащего газа (подпиточный водород также идет в противоток реакционной смеси). В случае двухступенчатой технологии на второй ступени направление потока может быть организовано, как сверху-вниз, так и снизу-вверх, в зависимости от условий. В состав комплексной технологии SaySat входят также процессы SynHDS, SynHDS/HDA, SynShift и SynFlow. Данные технологии являются взаимозаменяемыми в зависимости от качества сырья и типа производимого продукта. Основные условия процессов SynSat и SynShift: давление – 3.0-6.0 МПа, рабочая температура в реакторе – 315-400 °С.</p>	
Prime D	Axens	<p>Одно-/Двухступенчатая: CoMo/Al₂O₃ (HR-626, Impulse HR-1226, Impulse HR-1246, Impulse HR-1256), NiMo/Al₂O₃ (HR-648, Impulse HR-1248)</p>	<p>В качестве сырья используются смеси с вовлечением до 30-40 % об. газойлей вторичных процессов. Принципиальная технологическая схема Prime D схожа со стандартными установками гидроочистки по типу Л-24. Ультранизкие содержания серы, азота и ароматических углеводородов удается достигать за счет применения высокоактивных каталитических систем, включая материалы и катализаторы защитного слоя, плотной загрузки Catapac, позволяющей</p>	[78, 82]

Технология	Разработчик	Ступенчатость. Применяемые катализаторы	Краткое описание процесса	Источник
			<p>увеличить производительность реактора на 20 %, а также использование высокоэффективных внутренних компонентов реактора EquiFlow.</p> <p>Существуют несколько вариаций процесса, в том числе Prime D с депарафинизацией, Prime D с крекингем, а также Prime D для переработки возобновляемого сырья методом совместной переработки.</p>	
MQD Unionfining	UOP	<p>Двухступенчатая: (Unionfining-Unisar): I стадия – NiMo/Al₂O₃ или CoMo/Al₂O₃ (НС-410, НУТ-6119, НУТ-4118, ULTIMet) II стадия – благородные металлы на носителе (AS-250)</p>	<p>Объединенный процесс MDQ Unionfining, включает в себя две технологии, а именно: технологию глубокой гидроочистки Unionfining, направленную на удаление сернистых и азотсодержащих соединений, и технологию глубокой деароматизации гидроочищенного сырья Unisar.</p> <p>Основные технологические условия: I стадия – температура 330-390°C, давление 4.0-7.0 МПа, ОСПС 0.7-1.5 ч⁻¹; II стадия – температура 205-370°C, давление 3.5-8.3 МПа, ОСПС 1.0-5.0 ч⁻¹</p>	[83, 84]
MAKFining	ExxonMobil	<p>Одно-/Двухступенчатая: I стадия – NiMo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃; II стадия – Pt на носителе</p>	<p>Технология MAKFinin включает в себя комбинацию из 4-х процессов, а именно: сверхглубокую гидродесульфуризацию UDHDS, легкий гирокрекинг NDHDC, гидродеароматизацию HDAr и изодепарафинизацию MIDW.</p> <p>Технологическая схема может включать, как один реактор, так и два, в зависимости от качества сырья и требований к продукту. Реализация двухреакторной</p>	[85, 86]

Технология	Разработчик	Ступенчатость. Применяемые катализаторы	Краткое описание процесса	Источник
			схемы с промежуточной сепарацией целесообразна при высоких содержаниях ароматических углеводородов в сырье или в случае необходимости производства продуктов с их пониженным содержанием.	

1.5 Сульфидные катализаторы гидрооблагораживания

1.5.1 Активная фаза сульфидных катализаторов гидроочистки

Промышленные сульфидные катализаторы гидроочистки состоят из кристаллитов MoS_2 (или WS_2) со слоистой структурой [87-90], представленной на **рисунке 1.7**, связанными сульфидными мостиками с атомами Co или Ni , на носителе, например, Al_2O_3 .

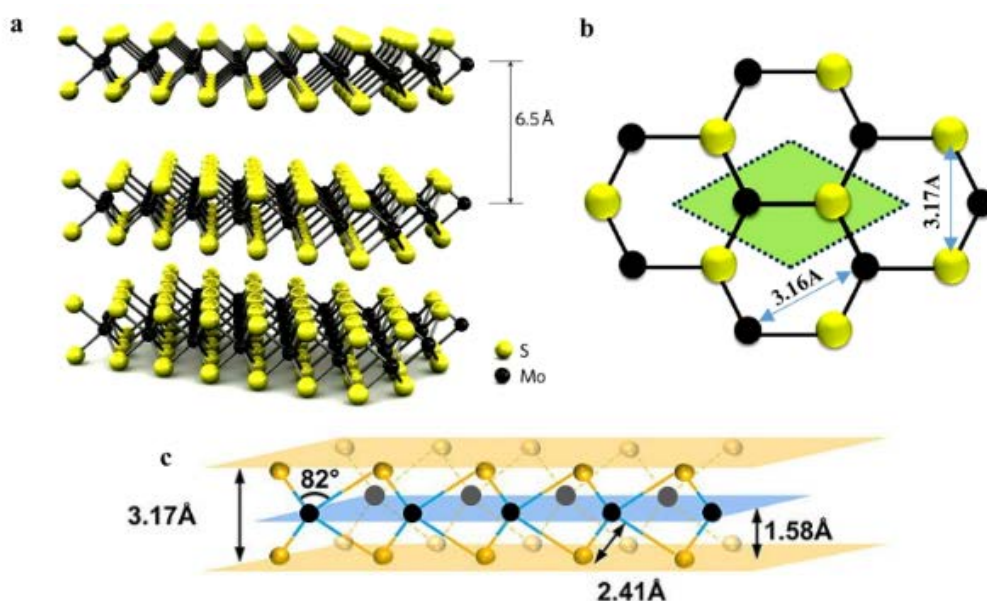


Рисунок 1.7 – (а) структура MoS_2 ; (б) – вид сверху; (с) – боковой вид MoS_2 (черные и желтые сферы представляют атомы Mo и S соответственно)/
Адаптировано из [91]

Определением структуры сульфидных катализаторов гидроочистки занимались несколько исследовательских групп [92-96]. Используя Мёссбауровскую спектроскопию, в 1980-х Topsøe с сотр. впервые обнаружили в спектре, кроме ранее известных фаз CoAl_2O_4 и Co_9S_8 , новые реплики (**рисунк 1.8**), которые были идентифицированы авторами как « CoMoS -фаза» [97, 98].

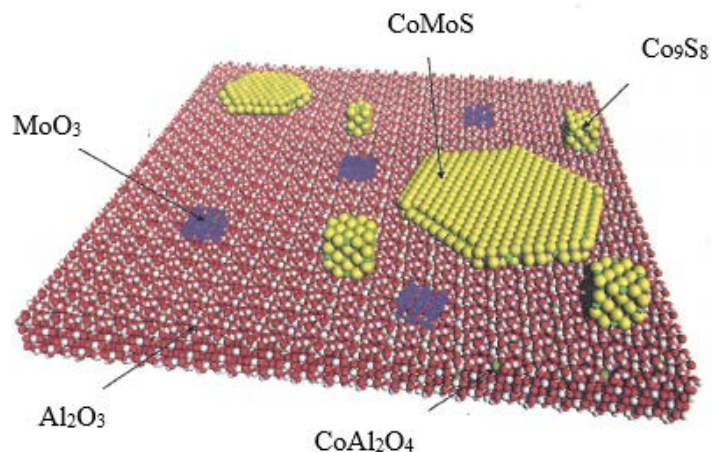


Рисунок 1.8 – Схематичное изображение структуры нанесенных CoMoS катализаторов (белые сферы – Al, красные сферы – O, желтые сферы – S, фиолетвые сферы – Mo, зеленые сферы – Co).

Адаптировано из [99]

Позднее строение CoMoS фазы было подтверждено рентгеновской спектроскопией поглощения EXAFS. Фаза Co-Mo-S представляет собой структуры сульфида молибдена с атомами Co, расположенными на краях слоев S-Mo-S (рисунок 1.9). Аналогичные структуры также были обнаружены в NiMo/Al₂O₃, CoW/Al₂O₃, NiW/Al₂O₃, а именно Ni-Mo-S, Co-W-S, Ni-W-S [87, 100-102].

Основными морфологическими характеристиками активной фазы в катализаторе являются:

- 1) средняя длина частиц кристаллита – \bar{L} (нм), или среднее расстояние между двумя противоположными гранями кристаллической структуры;
- 2) среднее число слоев в кристаллите – \bar{N} (шт), среднее количество монослоев или плоскостей, составляющих отдельный кристаллит;
- 3) дисперсность активной фазы – D , являющаяся функцией средней длины частиц кристаллитов, которая рассчитывается в соответствии с гексагональной моделью Kasztelan [118] с использованием уравнений 1.1 и 1.2.

$$D = \frac{Mo_e + Mo_c}{Mo_T} = \frac{\sum 6a - 6}{\sum 3a^2 - 3a + 1} \quad (1.1)$$

$$a_i = \frac{10 \times \bar{L} / 3.2 + 1}{2} \quad (1.2)$$

где, M_e – число атомов Mo(W) на ребрах среднего кристаллита Ni(Co)Mo(W)S, M_c – число атомов Mo(W) на углах среднего кристаллита Ni(Co)Mo(W)S, M_T – общее число атомов Mo(W) в средней частице активной фазы, a – число атомов молибдена на ребре среднего кристаллита активной фазы гексагональной формы.

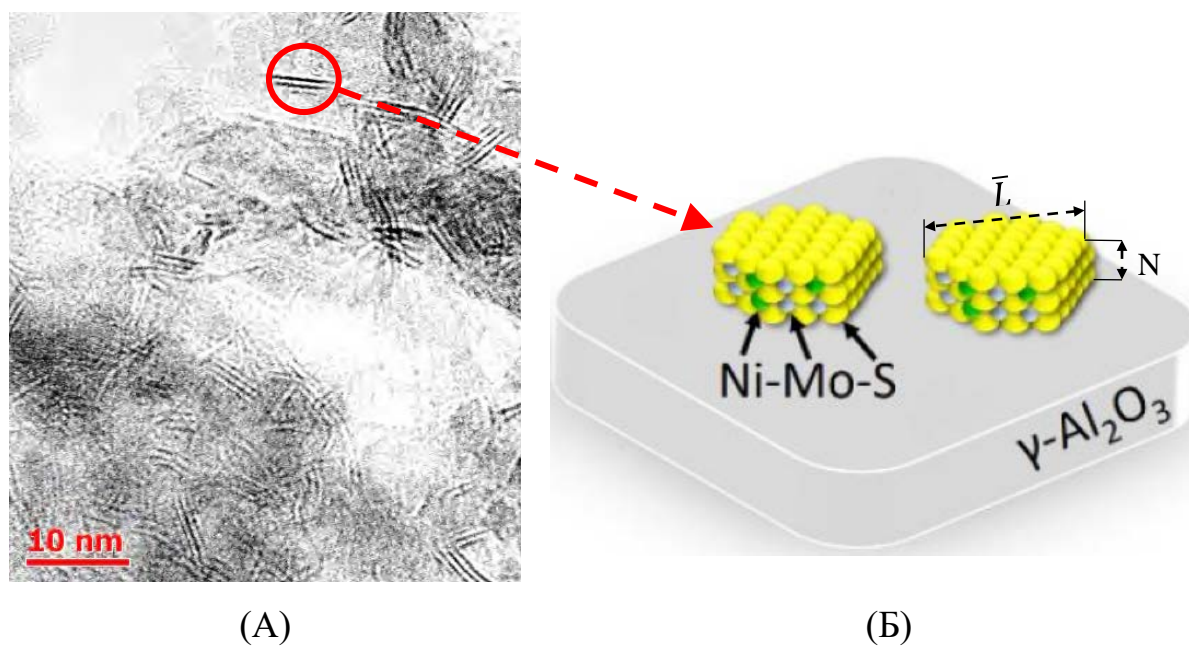


Рисунок 1.9 – ПЭМ-снимок кристаллита MoS_2 на поверхности носителя Al_2O_3 (А) и схематичное изображения частиц промотированной NiMoS активной фазы (Б)

Морфологические характеристики активной фазы оказывают значительное влияние на активность катализаторов гидроочистки, что может быть объяснено реберно-обручевой моделью [104], представленной на рисунке 1.10. Базальные центры являются неактивными. Центры гидрирования и гидрообессеривания имеют схожее строение, но разное

расположение: так, на обручах кристаллита располагаются центры обоих типов, а на ребре – только центры гидрообессеривания. Следовательно, увеличение количества реберных и краевых центров приводит к улучшению активности катализаторов.

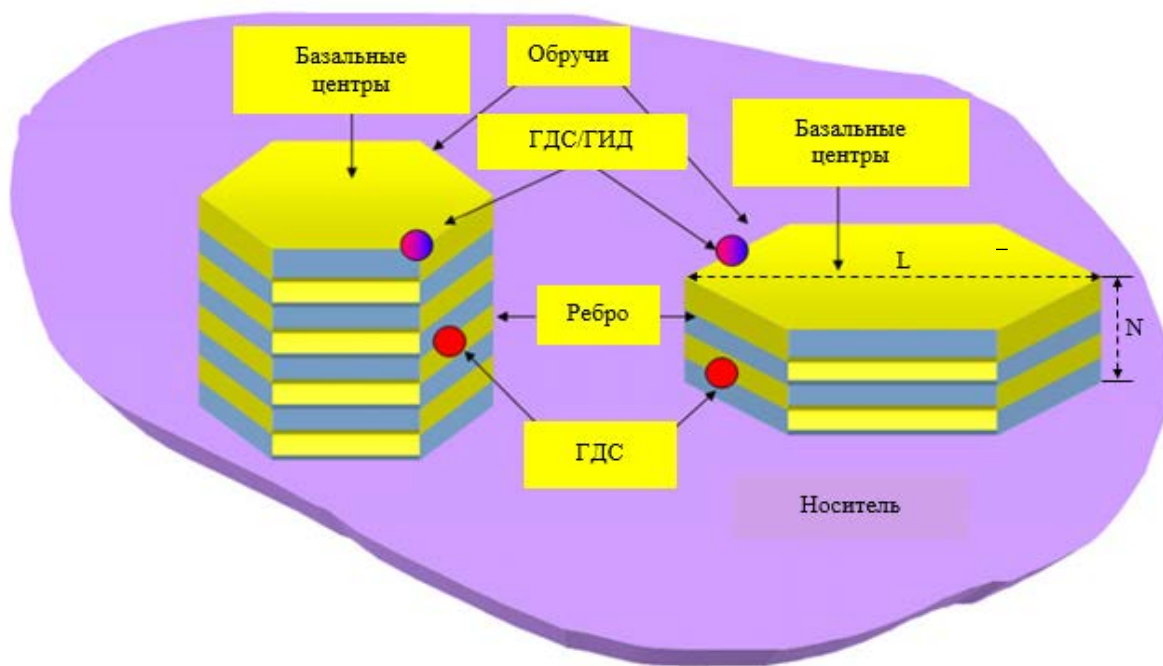


Рисунок 1.10 – Реберно-обручевая модель. Адаптировано из [105].

Длина кристаллита и количество слоев в кристаллите для коммерческих катализаторов обычно находится в интервале от 2.8 до 5.8 нм и 1.1 до 2.6 слоев соответственно [106].

Выделяют как минимум два типа активной фазы с различными каталитическими свойствами в зависимости от условий получения. Harris и Chianelli [88] объясняют различие в свойствах фаз CoMoS типа I и II, исходя из концепции о том, что решающим фактором, влияющим на каталитическую активность, является ковалентная связь Me-S. Для фазы I типа характерно существенное взаимодействие активной фазы с носителем Me-O-Al. В фазе II типа данное взаимодействие снижается, а природа связей Me-S становится более ковалентной, что приводит к увеличению гидрообессеривающей

активности катализаторов. Из-за меньшего взаимодействия активной фазы с носителем для фазы II типа характерно большее количество слоев в кристаллитах активной фазы.

1.5.2 Носитель и его роль в сульфидных катализаторах гидроочистки

Носители оказывают существенное влияние на состав активной фазы, дисперсность оксидной и сульфидной фаз катализаторов, морфологию частиц, каталитические свойства, селективность, а также скорость дезактивации [107]. В литературе рассматриваются различные виды носителей: углеродные, оксидные (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2), смешанные оксиды ($\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), цеолиты, глины и др. [108-111], однако большинство из них не нашло промышленного применения из-за выявленных недостатков таких носителей.

В современной науке и промышленности активно исследуются различные методы улучшения традиционных катализаторов для процессов гидрооблагораживания нефтяного сырья. Один из подходов заключается в комбинировании различных оксидов металлов (например, Al_2O_3 , TiO_2 , и ZrO_2) и неметаллов, таких как SiO_2 , позволяющий сочетать преимущества разных систем и получать катализаторы с улучшенными текстурными и кислотно-основными свойствами, что особенно полезно для глубокого гидрообессеривания и гидрирования.

Одним из решающих факторов при подборе носителя является взаимодействие между активной фазой катализатора и поверхностью носителя, влияющее на морфологию и дисперсность активной фазы, что в свою очередь влияет на активность катализаторов, а также текстурные характеристики носителя, такие как удельная площадь поверхности, эффективный диаметр пор, а также общий объем пор. Ancheyta с соавт. [112] показали важность и необходимость выбора оптимального носителя с заданными текстурными характеристиками для каждого из типов

перерабатываемого сырья (**рисунок 1.11**). Так, носитель для катализаторов гидрооблагораживания средних дистиллятов должен обладать удельной площадью поверхности выше 180 м²/г, средний диаметр пор должен находиться в интервале от 6 до 19 нм.

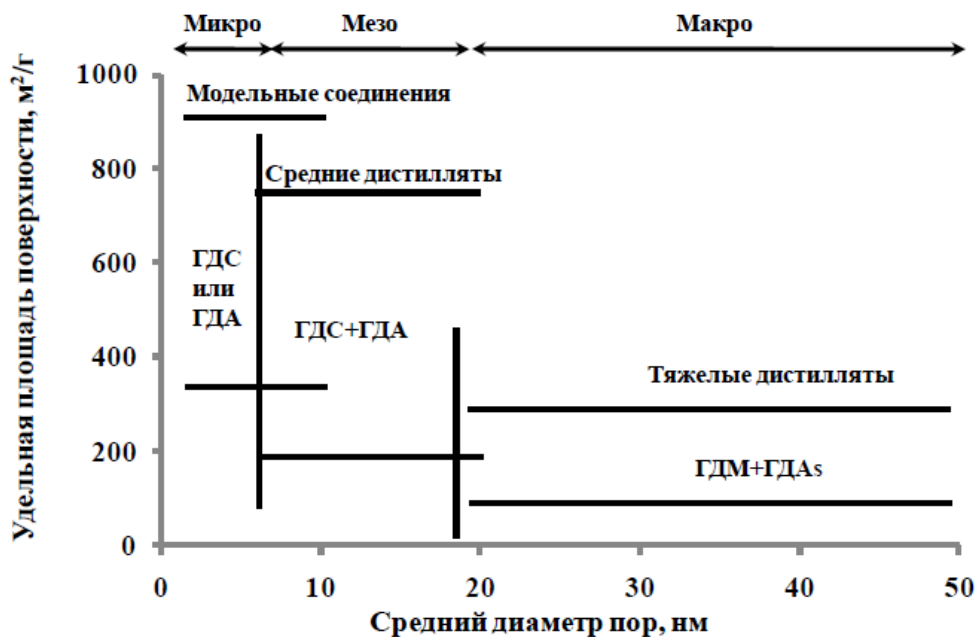


Рисунок 1.11 – Основные подходы к выбору носителя катализаторов гидроочистки для различного нефтяного сырья в зависимости от диаметра пор и удельной площади поверхности. Адаптировано из [112]

Наиболее широко распространенным носителем, применяемым в производстве катализаторов гидроочистки, является γ -Al₂O₃. На **рисунке 1.12** представлены типичные объемы пор и удельные площади поверхности коммерческих носителей из Al₂O₃.

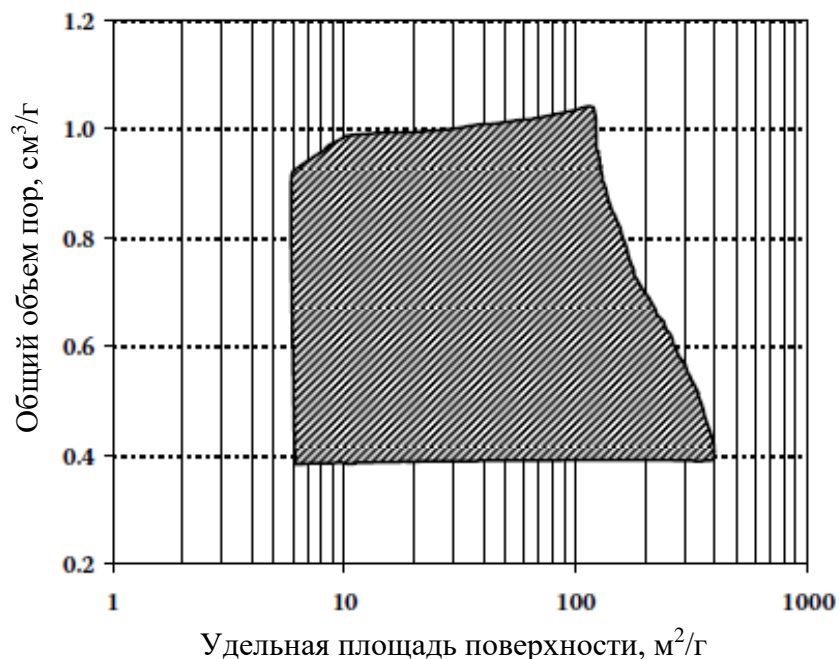


Рисунок 1.12 – Типичные объемы пор и удельные площади поверхности коммерческих носителей из Al₂O₃. Адаптировано из [113]

γ -Al₂O₃, по сравнению с другими носителями, обладает рядом преимуществ: развитой поверхностью, стабильностью при высоких температурах, высокой насыпной плотностью, высокой механической прочностью, способностью подвергаться регенерации, а также возможностью управления его пористой структурой [114].

1.5.3 Способы повышения активности сульфидных катализаторов гидроочистки

1.5.3.1 Оксидные предшественники активной фазы, синтезированные из гетерополианионов

Как было описано выше, активная фаза катализаторов гидроочистки состоит из диспергированных кристаллитов MoS₂, промотированных атомами Co или Ni. Активную фазу получают сульфидированием оксидных предшественников, полученных путем нанесения на поверхность носителя совместного пропиточного раствора, традиционно состоящего из раствора гептамолибдата аммония и нитрата никеля или кобальта. После пропитки

влажный катализатор сушат и прокаливают, главным образом, с целью удаления нитрат-ионов и аммоний-ионов и образования оксидов предшественников активной фазы [115].

Исследования возможности использования в синтезе катализаторов гидроочистки гетерополианионов известны с середины 1980-х годов. Вместо традиционных прекурсоров Мо, таких как, например, гептамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, в качестве прекурсоров используют неорганические гетерополианионы (ГПА) [116, 117] следующих структур (рисунки 1.13): Андерсон $[\text{XM}_6\text{O}_{24}]^{n-}$, Кеггин $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, Страндберг $[\text{X}_2\text{M}_5\text{O}_{23}]^{n-}$ или Доусон $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$, где М (М') – это металлический катион, а Х – неметаллический.

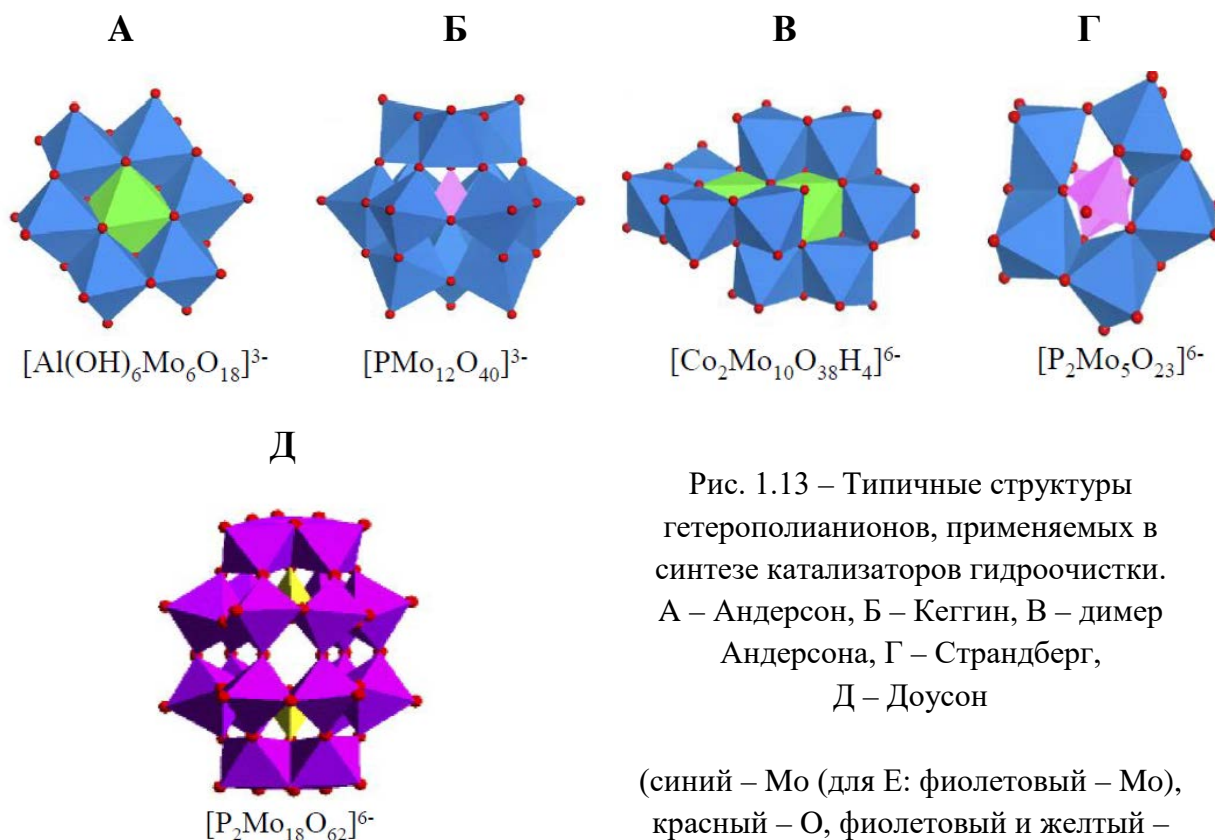


Рис. 1.13 – Типичные структуры гетерополианионов, применяемых в синтезе катализаторов гидроочистки. А – Андерсон, Б – Кеггин, В – димер Андерсона, Г – Страндберг, Д – Доусон

(синий – Мо (для Е: фиолетовый – Мо), красный – О, фиолетовый и желтый – центральные гетероатомы)

Эти виды полианионов в основном синтезируются в растворе и наносятся на носитель пропиткой для приготовления нанесенных катализаторов. Тем не менее, различные ГПА также могут образовываться в

процессе пропитки из-за "взаимодействия" с подложкой, вызывая, например, извлечение катионов алюминия из оксида алюминия [118].

Полиоксометаллаты, или полианионы – класс химических соединений, представляющих из себя кластеры, например, металлических атомов, образующие каркас вокруг центрального атома – комплексообразователя. Химия полианионов находится на стыке между обычной координационной химией и химией твердых тел. Структура полианионов может быть описана как сборка кислородных полиэдров (октаэдров и тетраэдров) ограниченного объема, полученных от оксо- (или гидроксо-) лигандов, – полиэдры таким образом соединены углами, ребрами или гранями. Таким образом, полиоксометаллаты представляют собой отдельное семейство минеральных конденсированных ионов в форме изополианионов и гетерополианионов [119, 120].

Гетерополианион Кеггина $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ состоит из правильного тетраэдра XO_4 , окруженного 12-ю октаэдрами MoO_6 , соединенными общими ребрами и образующими триметаллические Mo_3O_{13} группы. Производной структуры Кеггина является «лакунарная» структура Кеггина, образующаяся в случае удаления одного или нескольких атомов молибдена или вольфрама (рис. 1.14).

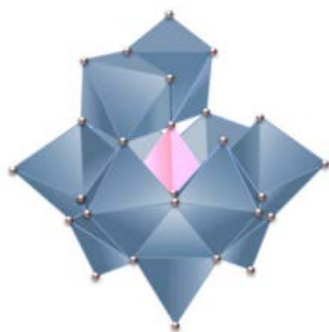


Рис. 1.14 – Лакунарная структура Кеггина
($M/X = 11$)
(сине-серый – Mo, серебряный – O, розовый –
центральный гетероатом)

Соотношение M/X в данной структуре соответствует 9 [121] или 11 [119], полученное путем извлечения одного или трех атомов переходного металла из одной или разных групп M_3O_{13} . Лакунарные соединения могут быть синтезированы непосредственно из стехиометрического

соотношения реагентов в среде требуемой кислотности или из насыщенных гетерополианионов путем частичного разложения в щелочной среде (для M/X

= 11). В зависимости от pH среды получают одновалентные или поливалентные гетерополианионы, что приводит к появлению возможности их перехода из одной структурной формы в другую. Существуют также замещенные производные, в которых один или несколько атомов переходных металлов (Mo, W и др.) в додеко-конденсированной структуре замещены другими атомами. Заместитель должен обладать степенью окисления намного ниже, чем у замещаемого атома (например, Ni, Co или Fe) [119, 120] или элементом, который может обладать свойствами, сходными с замещаемым атомом, например V в случае кислоты $H_4PMo_{11}VO_{40}$ [99]. Гетерополисоединения структуры Кеггина характеризуются специфическими колебаниями связей $M=O$, которые проявляются в виде полос поглощения в диапазоне $900-1000\text{ см}^{-1}$, а также валентные колебания связей $M-O-M$, проявляющиеся в виде полос поглощения в диапазоне $700-900\text{ см}^{-1}$, соответствующих симметричным и ассиметричным модам растяжения и сжатия этих связей [122-124].

Структура $XMo_6O_{24}H_6^{n-}$ была впервые предложена Андерсоном в 1937 году [125]. Она представляет собой структуру, образованную 6-ю октаэдрами MoO_6 , расположенными в одной плоскости вокруг центрального октаэдра $X(OH)_6$. Каждый октаэдр MoO_6 имеет общее ребро с каждым из двух соседних октаэдров MoO_6 и вершину с октаэдром $X(OH)_6$. Структура Андерсона может быть сформирована различными центральными атомами, в частности трехвалентными катионами, такими как, Te, Cr, Co, Al, Fe, Rh, и Ga, а также двухвалентными металлическими катионами Me^{2+} , такими как Cu, Zn и Ni. Димерный анион Андерсона получается в результате объединения двух мономеров Андерсона, из которых удален один MoO_2 , ориентированных таким образом, чтобы два октаэдра $Co(Ni)O_6$ имели общую грань. Характерными колебаниями для гетерополисоединений структуры Андерсона являются колебания цис-группировок MoO_2 в виде дублета в области $880-950\text{ см}^{-1}$, незначительно зависящие от гетероатома из-за транс-эффекта, а также колебания связей $M-O-M$ в области 450 и 650 см^{-1} [126-129].

Структура Страндберга характеризуется соотношением М/Х равным 5/2 [130]. Наиболее распространенным анионом является $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$, из чего следует, что структура данного типа содержит пять атомов молибдена, образующих «корону» и соединенных друг с другом ребром. При этом аналогичные структуры на основе W встречаются крайне редко. Структура Страндберга может самопроизвольно и количественно образовываться в растворе, содержащем молибден и фосфорную кислоту в соотношении $P/Mo = 2/5$ [131], причем протонирование (однократное или двукратное) зависит от рН раствора [132]. Промотированные катализаторы гидроочистки могут быть получены добавлением к $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$ нитратных, карбонатных или гидроксидных предшественников Co или Ni. Большой избыток фосфорной кислоты, необходимый для растворения MoO_3 , и, как следствие, низкий рН раствора приводят к образованию структуры Доусона $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ [133]. Структура Доусона основана на геометрии структуры Кеггина, но в ней удалены три октаэдра MoO_6 , по одной из трех соседних субъединиц Mo_3O_{13} , при этом две субъединицы $PMo_9O_{31}^{3-}$ соединяются, тем самым образуя димер $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ аниона Доусона [134]. Характерными колебаниями для гетерополисоединений структуры Страндберга являются валентные колебания MoO_2 в виде дуплета в области $900-950\text{ см}^{-1}$, валентные колебания М-О-М в области 870 см^{-1} , а также деформационные колебания М-О-М в области $200-400\text{ см}^{-1}$.

Из литературных данных [111, 135, 136] следует, что активность катализаторов, синтезированных из гетерополианионов, в гидрообессеривании тиофена связана с мольным соотношением промотор/молибден. Гетерополианионы структуры Кеггина и его производные более стабильны, чем гетерополианионы структуры Андерсона, являются доступными и крайне важными для катализа [137, 138]. В зависимости от условий синтеза могут быть выделены различные изомеры (α , β и др.). В [139] было показано, что фосформолибденовая гетерополикислота ($H_3PMo_{12}O_{40}$) и ее соли Co и Ni являются эффективными

оксидными прекурсорами для ГДС тиофена. Более того, промотированные Ni катализаторы на основе ГПА молибдена и вольфрама показали лучшие результаты в глубоком гидрообессеривании 4,6-ДМДБТ [140] и гидроочистке дизельного топлива [136], чем аналоги, приготовленные на основе традиционно используемых аммониевых солей Mo (W).

Одним из наиболее распространенных комплексообразователей в синтезе катализаторов гидроочистки является атом фосфора. Blanchard и кол. показали, что катализаторы, полученные из PMo-гетерополианионов со структурой Кеггина более активны в гидрообессеривании тиофена, чем приготовленные из гептамолибдата аммония и H_3PO_4 , благодаря лучшей дисперсности активных металлов и отсутствию аммонийных ионов [141]. Результаты КР-спектроскопии [142] показывают, что активные фазы в NiMoP пропиточном растворе состоят из нескольких гетерополиисоединений, таких как $Ni_xH_{6-2x}[P_2Mo_5O_{23}]$, $Ni_xH_{7-2x}[PMo_{11}O_{39}]$ или $Ni_xH_{3-2x}[PMo_9O_{31}]$ и $Ni_xH_{3-2x}[PMo_{12}O_{40}]$. При этом $Ni_xH_{6-2x}[P_2Mo_5O_{23}]$ является доминирующим при увеличении содержания фосфора (рисунок 1.15).

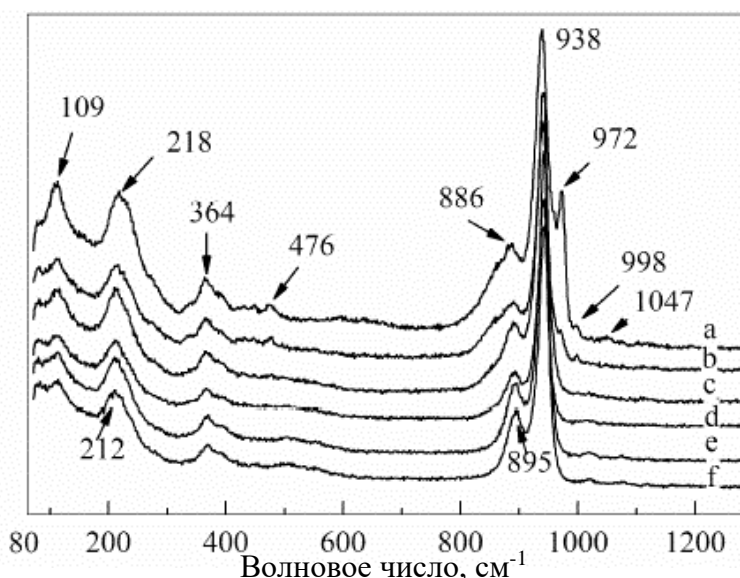


Рисунок 1.15 – КР-спектры NiMoP пропиточных растворов с различным содержанием фосфора. Адаптировано из [142]

$P/MoO_3 =$ (a): 0.063; (b): 0.08; (c): 0.09; (d): 0.10; (e): 0.15; (f); 0.20

Основные полосы поглощения NiMoP пропиточного раствора наблюдались в диапазонах 80 – 400 и 800 – 1000 cm^{-1} . Полосы поглощения при

109, 218, 364, 886, 938 и 1047 cm^{-1} могут быть отнесены к характерным пикам молибденовых частиц $[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]^{6-}$ или $[\text{HP}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]^{5-}$. Полоса поглощения при 972 cm^{-1} свидетельствует о наличии в пропиточном растворе гетерополианионов $[\text{PMo}_9\text{O}_{31}]^{3-}$ или $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ или $[\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$ [142].

Полоса поглощения при 476 и 998 cm^{-1} характерна для $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ или $[\text{H}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{(3-x)-}$. В случае снижения концентрации фосфора в пропиточном растворе образующиеся гетерополисоєдинения переходят в полимолибдат при пропитке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в то время как более высокое содержание фосфора препятствует этому переходу.

Применение гетерополианионов в синтезе катализаторов позволяет получать высокоэффективные катализаторы гидроочистки с лучшим распределением активной фазы на поверхности носителя [135, 140] при высоких нагрузках из-за их равномерной адсорбции, и, как следствие, более высокой степени сульфидирования металлов, способствующей повышению каталитической активности, а также позволяет избежать стадии высокотемпературного прокаливания из-за отсутствия NH_4^+ , NO_3^- . Ассоциация Co и Mo на молекулярном уровне в одном и том же гетерополисоєдинении, сохраняемом в процессе сушки при синтезе катализатора, обеспечивает высокий промотирующий эффект при высоком количестве внесенной активной фазы Co (Ni)MoS.

1.5.3.2 Роль органических добавок в синтезе катализаторов гидроочистки

Одним из способов улучшения функциональных характеристик катализаторов гидроочистки является применение в процессе синтеза органических добавок.

Существуют различные способы их введения на разных стадиях синтеза катализаторов гидроочистки, таких как, например, синтез носителя, на носителе (предварительная пропитка), на стадии пропитки (совместная пропитка) или при последующей пропитке прокаленного, высушенного или регенерированного катализатора (рисунок 1.16).

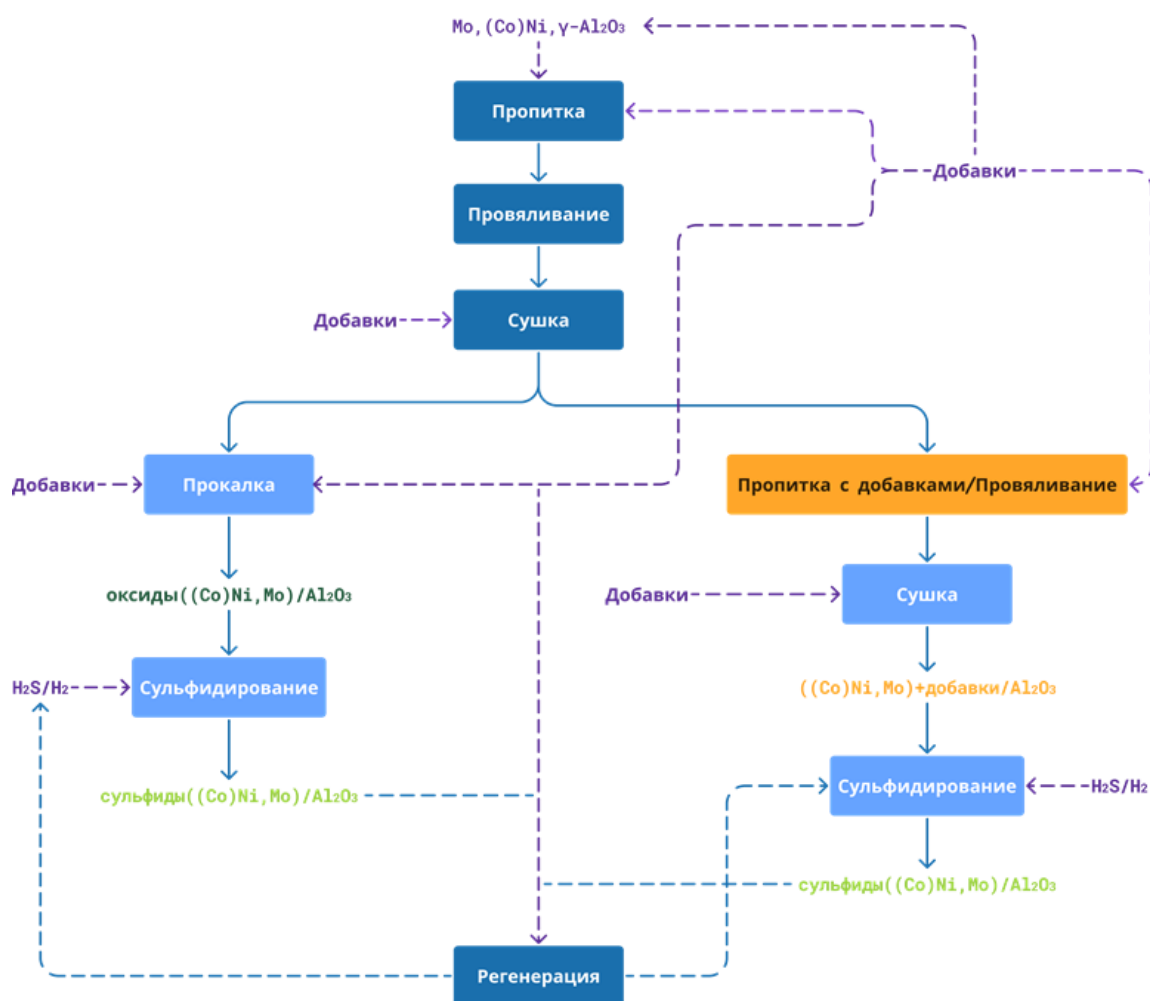


Рис. 1.16 – Схема приготовления катализаторов гидроочистки с введением добавок на различных стадиях процесса. Адаптировано из [99]

Применение органических добавок на каждой из стадий генезиса катализаторов может привести к улучшению физико-химических свойств синтезированных катализаторов [99]:

- на стадии приготовления носителя органические добавки используются, например, для улучшения текстурных характеристик получаемого носителя;

- на стадии пропитки органические добавки могут ослабить прочность взаимодействия между предшественниками активной фазы и гидроксильными группами поверхности носителя;

- на стадии синтеза пропиточного раствора органические добавки могут выступать в роли комплексообразователя/поверхностно-активного вещества, способствующего лучшей сольватации прекурсоров активной фазы по объему пропиточного раствора, а также улучшению дисперсности активной фазы по поверхности носителя;

- в случае просушенного или прокаленного образца катализатора органические добавки могут выполнять функцию редиспергирования частиц активной фазы по поверхности и потенциально допускать образование новых частиц активной фазы, которые при сульфидировании могут образовывать высокодисперсную активную фазу с контролируемыми морфологическими характеристиками.

Органические добавки

Термин хелат произошел от латинского слова «chela» – «клешня», и предложен для обозначения ракообразно подобных групп, которые функционируют как две ассоциативные единицы и прикрепляются к центральному атому, образуя гетероциклические кольца. В синтезе катализаторов гидроочистки хелатные комплексы образуются с помощью одиночных пар электронов, находящихся на атомах основной группы лиганда. Сродство лиганда описывается константой стабильности, которая может варьироваться в широких пределах. Координационные группы включают различные комбинации одной или более групп (-ОН, -СООН, -NH₂ и др.),

каждая из которых содержит два или более донорных атома (O, N, S), расположение которых позволяет легко образовывать различные стерические хелаты.

К основным хелатирующим добавкам относятся нитрилотриуксусная кислота [144-146], этилендиаминтетрауксусная кислота [147-149], лимонная кислота [149-151]. Пример комплекса Co и этилендиаминтетрауксусной кислоты представлен на **рисунке 1.17** [152].

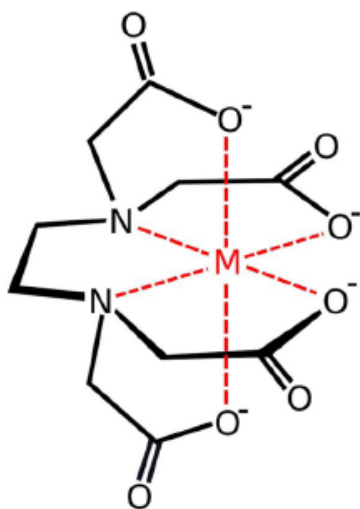


Рисунок 1.17 – Металлический комплекс ЭДТА, обнаруженный в комплексах Co (III) [152]

Действие хелатирующих агентов объясняется образованием комплексов с атомами промотора, имеющих сравнимую с температурой сульфидирования Mo температуру разрушения, тем самым увеличивая эффект промотирования частично сформированных структур MoS_2 , а также снижением прочности взаимодействия

поверхности носителя с предшественниками активной фазы в случае непромотированных структур.

Нехелатирующие агенты, в свою очередь, не образуют (или образуют слабые) комплексы с активными металлами. К ним относятся этиленгликоль [153, 154], триэтиленгликоль [155, 156], глицерин [154], полиэтиленгликоль [157, 158] и др. Положительный эффект от применения в синтезе катализаторов гидроочистки добавок гликолевого типа может быть объяснен:

- увеличением вязкости пропиточного раствора, благоприятно сказывающемся на распределении частиц активной фазы по поверхности носителя за счет снижения влияния капиллярного перетекания пропиточного раствора [159];

- явлением повторного растворения/повторного диспергирования активной фазы и образованием гетерополианионов XMO_6 [160];
- высокой температурой кипения данных соединений, замедляющих процесс сульфидирования и повышающих температуру сульфидирования промотора, тем самым сокращая разницу с температурой сульфидирования Mo [161, 162];
- снижением прочности взаимодействия между предшественниками активной фазы и носителем.

Взаимодействие нехелатирующих добавок с носителем может быть представлено водородной связью, представленной на **рисунке 1.18** [152].

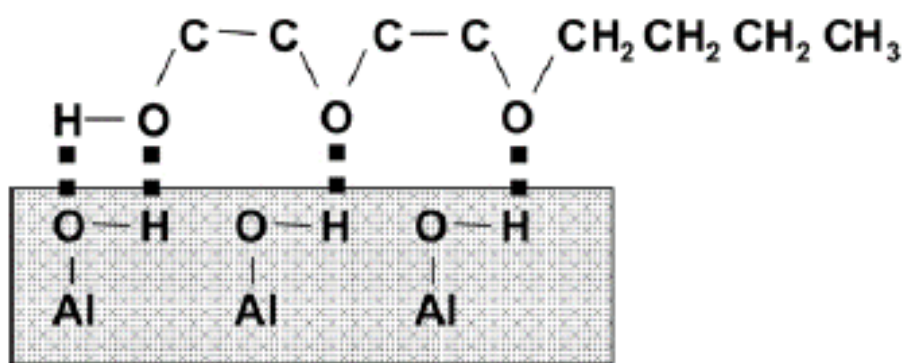


Рисунок 1.18 – Схематическое изображение водородных связей, образующихся между гликолем и носителем [152]

К этому слабому водородному взаимодействию следует добавить возможность координации между Al^{3+} Льюисовскими кислотными центрами и эфирным кислородом, например, полиэтиленгликоля (кислотно-основное взаимодействие Льюиса), а также электростатическое взаимодействие между положительно заряженной поверхностью носителя и слабо отрицательно заряженным этоксильным кислородом полиэтиленгликоля. Все эти взаимодействия зависят от pH раствора.

Обобщая представленный материал, стоит отметить, что применение органических добавок позволяет получать катализаторы с более высокой

каталитической активностью и стабильностью их работы, за счет наличия возможности создания активной фазы с требуемыми свойствами.

Заключение к обзору литературы:

Актуальные нормативные документы, регламентирующие качество дизельного топлива и маловязкой углеводородной основы, предусматривают жесткие требования к его экологичности. Так, на территории Российской Федерации содержание полициклических ароматических углеводородов в дизельном топливе, выпущенном в обращение, не должно превышать 8 % масс. В некоторых странах эта величина находится на аналогичном или меньшем уровне, вплоть до 1.5-2.0 % масс. Содержание ароматических углеводородов в маловязких углеводородных основах буровых растворов может ограничиваться до уровня менее 0.5 % масс. и менее 0.001% масс. ПАУ для III группы.

Одновременно с ужесточением экологических требований, перед нефтеперерабатывающими предприятиями России стоит задача увеличения глубины переработки нефти, а также переработки более тяжелых видов сырья, что обуславливает вовлечение в производство средних дистиллятов с более высоким содержанием полициклических ароматических соединений, серы и азота. Наиболее перспективным и экономичным подходом к сохранению качества товарных продуктов в таких условиях является включение в поточные схемы производства гидрогенизационных процессов. Комплексный подход в организации такого производства позволит получать высокомаржинальные нефтепродукты высокого экологического класса с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Приведенный анализ показывает, что часто в промышленных зарубежных технологиях гидродеароматизации активная фаза катализатора гидрирования представлена, в большинстве случаев, драгоценными металлами, нанесенными на кислотный носитель. Такие катализаторы имеют высокую стоимость, и могут использоваться только после предварительной

стадии глубокого гидрообессеривания и деазотирования сырья, сепарации сероводорода и аммиака, в противном случае их активность существенно теряется из-за отравления. Перспективной альтернативой дорогостоящим каталитическим системам на основе металлов платиновой группы в процессе гидродеароматизации могут стать катализаторы на основе сульфидов Ni, W, Co, Mo. Такие катализаторы обычно требуют большего давления водорода для проведения реакции, чем катализаторы на основе платиновых металлов, однако они более устойчивы к отравлению серосодержащими и азотсодержащими примесями, а также коксованию. Применение катализаторов на основе переходных металлов обеспечит снижение стоимости катализатора и, как следствие, будет способствовать снижению затрат потребителя на катализатор.

Гидрирование вторичных газойлей требует использования катализаторов с высокой массовой долей активных компонентов: пропиточный раствор для однократной пропитки носителя должен быть высококонцентрированным, и поэтому может быть нестабильным. Для решения этой задачи катализаторы готовят, подбирая оптимальные предшественники активной фазы, в т.ч. хорошо растворимые гетерополисоединения, модификаторы и стабилизаторы (часто гликоли) и хелатирующие агенты. Эти приемы позволяют получать регулируемую высокую дисперсность частиц активной фазы и селективное формирование промотированных биметаллических активных центров (Co(Ni)-Mo(W)S). Крайне важным также является и выбор носителя – он должен иметь оптимальную для конкретного вида сырья пористую структуру, которая обеспечивает эффективность и стабильность катализаторов.

В соответствии с существующими представлениями о влиянии состава и способа приготовления молибденсульфидных катализаторов на их активность, катализатор глубокого гидрирования должен представлять собой Ni-Mo-(W) композицию, нанесенную на пористый носитель, приготовленную

из гетерополисоединений с применением на стадии синтеза пропиточных растворов, содержащих хелатные комплексы и гликоли.

Глава 2 Объекты и методы исследования

2.1 Методы синтеза лабораторных образцов катализаторов

Носителями лабораторных образцов нанесенных катализаторов выступали: промышленный оксид алюминия (экструдаты) компании ООО «ГК Химические системы» и компании АО «Промкатализ».

Синтез катализаторов проводили с применением метода однократной пропитки носителя по влагоемкости. Объем пропиточного раствора рассчитывался по формуле 2.1:

$$V = V_{уд} \cdot m_n \quad (2.1)$$

где V – объем пропиточного раствора, см³, $V_{уд}$ – объем пор носителя по воде, см³/г, m_n – масса навески носителя, г.

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 (Р/Мо) 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) [163, 164].

После пропитки влажный катализатор провяливали на воздухе при комнатной температуре в течение 12 ч. Провяленный катализатор подвергали сушке в режиме ступенчатого подъема температуры до 120°C до полного прекращения выделения паров воды (не менее 6 ч).

2.2 Определение физико-химических свойств носителей и катализаторов

Содержание металлов в синтезированных образцах контролировали с помощью ЭДРФ-спектрометра EDX 7000P Shimadzu.

Исследование текстурных характеристик лабораторных образцов проводили с применением метода низкотемпературной адсорбции азота на газосорбционном анализаторе Autosorb-1 (Quantachrome). Перед началом исследования образец вакуумируют с целью его дегазации. Затем ампулу устанавливают на измерительный порт, проводят охлаждение жидким азотом и наполняют ее сорбирующимся азотом. Следуя заданной программе, давление в ампуле постепенно увеличивают, вводя порции азота, и в каждой точке фиксируют равновесное давление. Удельную площадь поверхности рассчитывают методом Брунауэра-Эммета-Теллера. Общий объем пор и распределение пор по размерам рассчитывают в соответствии с методом Баррета-Джойнера-Халенды.

Для проведения исследований физико-химических свойств синтезированные образцы катализаторов сульфидировали газовой смесью (10 % об. H_2S + 90 % об. N_2) при $T = 400$ °C в течение 2-х часов с последующим извлечением синтезированных образцов в атмосфере инертного газа в главбоксе.

Усредненные морфологические характеристики сульфидной фазы синтезированных образцов определяли на просвечивающем электронном микроскопе Tencai G2 20, как описано в [165]. Дисперсность (D) частиц активной фазы была рассчитана на основе гексагональной модели Kasztelan [103] при исследовании 10-15 представительных снимков каждого катализатора, содержащих не менее 500 кристаллитов MoS_2 .

Изучение химического состава элементов на поверхности сульфидированных лабораторных образцов проводили методом

рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (далее – РФЭС¹, 202) на приборе Axis Ultra DLD фирмы Kratos с использованием излучения AlK_{α} ($h\nu=1486.6$ эВ). Спектры получали с фиксированным шагом по энергии – 1 эВ, при этом отдельные линии, например, C1s, Al2p, Ni2p, S2p, Mo3d, получали с шагом 0,1 эВ. Деконволюцию пиков для расчета содержания молибденовых и никелевых частиц на поверхности проводили с применением программы CasaXPS Version 2.3.16. Из фотоэлектронных спектров были выделены основной пик и сателлиты. Основные свойства главного пика математически связаны с относительной площадью саттелитов, энергией связи и шириной пика на уровне половины его высоты. Исходя из положения пиков основных уровней Au4f7/2 (84.0 эВ) и Cu2p3/2 (932.67 эВ), проводили предварительную калибровку шкалы энергий связи ($E_{св}$). В качестве калибровочной линии применяли линию поверхностного углерода C1s (284.8 эВ). Расчет относительных концентраций выполняли в соответствии с параметрами, которые были предложены ранее [166-169] для определения доли никеля в оксиде (Ni^{2+}), сульфиде (NiS), смешанном сульфиде (NiMoS); молибдена в оксиде (Mo^{6+}), сульфиде (MoS_2), оксисульфиде (MoS_xO_y) и серы в сульфидах (S^{2-}), оксисульфидах (SO_x), сульфатах (SO_4).

Спектры комбинационного рассеяния синтезированных пропиточных растворов определяли с помощью КР-модуля к инфракрасному Фурье-спектрометру типа Nicolet модель 6700 при комнатной температуре². КР-спектры записывали в диапазоне от 200 до 2000 cm^{-1} .

Определение закоксованности отработанных образцов катализаторов проводили на CHNS-анализаторе 2400 Series II (Perkin Elmer, Ltd.) Принцип его действия основан на сжигании навески анализируемого вещества в чистом кислороде и последующем разделении образовавшихся газов методом газовой хроматографии. Пробы отработанных образцов катализаторов

¹ Автор выражает благодарность с.н.с., к.ф.-м.н. К.И. Маслакову (МГУ им. М.В. Ломоносова) за определение РФЭС-спектров катализаторов

² Автор выражает благодарность заведующему Аналитической лабораторией ООО «РН-ЦИР» к.х.н. Жмаевой Е.В. и ведущему научному сотруднику, д.ф.-м.н. Купцову А.Х. за определение КР-спектров пропиточных растворов

предварительно отмывались от оставшихся после сушки углеводородов в аппарате Сокслета н-гептаном/н-гексаном в течение 2 часов.

2.4 Исследование каталитических свойств синтезированных образцов катализаторов

2.4.1 Активация катализаторов перед проведением испытаний

Активацию катализаторов с целью определения каталитических свойств проводили в проточном реакторе со следующими этапами: сушка загруженных катализаторов, смачивание и сульфидирование.

Сушка катализаторов

Сушку катализаторов в реакторе проводили в токе водорода (циркулирующего или на проток) при следующих условиях: температура 120 °С, давление 10-20 МПа (в зависимости от заданного давления испытаний образца катализатора), соотношение H₂/катализатор 1000 об./об. Подъем температуры до 120 °С вели со скоростью 10-15 °С, выдержка при температуре 120 °С – в течение 4 часов. Контролировали выделение воды из сепараторов. По окончании сушки приступали к смачиванию катализаторов.

Смачивание катализаторов

В качестве сырья для смачивания выступала прямогонная дизельная фракция. Подача сырья осуществлялась при температуре 140 °С. Далее осуществлялся подъем до 150 °С со скоростью не более 10 °С/час. Смачивание проводили при температуре 150 °С, давлении 10-20 МПа, соотношении H₂/сырье 1000 об./об. и объемной скорости подачи сырья (далее – ОСПС) – 2.0 ч⁻¹ ориентировочно в течение 2-4 часов до момента появления дизельной фракции в сепараторе. Затем температуру в реакторе поднимали до 180 °С со скоростью 10-15 °С/час и переходили к стадии сульфидирования.

Сульфидирование катализаторов

В качестве сырья при сульфидировании применяли прямогонную дизельную фракцию с добавлением сероорганического соединения, обеспечивающего дополнительное увеличение количества серы в сырье на 1 %

масс. В качестве сульфидирующего агента использовали диметилдисульфид (далее – ДМДС), в соответствии с принятыми правками берущийся с 50 %-ным запасом от стехиометрического количества. Содержание серы в приготовленной смеси определяли по ГОСТ Р 51947-2002 [205].

Сульфидирование катализатора проводили сульфидирующей смесью в среде водородсодержащего газа при соотношении $H_2/\text{сырье} = 400$ нл/л в два этапа:

1-й этап сульфидирования – из сырьевой емкости сливали остаток прямогонной дизельной фракции, используемой для смачивания катализаторов, и заполняли сульфидирующей смесью. При температуре 180 °С, давлении 10-20 МПа, соотношении ВСГ/сырье 400 об./об. подавали сульфидирующую смесь при ОСПС = 2.0 ч⁻¹.

Для достижения полной конверсии сульфидирующего агента в сероводород температуру в реакторе постепенно повышали до 230 °С со скоростью 10-15 °С/час. При температуре 230 °С катализатор выдерживали до момента проскока H_2S в ВСГ ($H_2S > 0.2$ % об.). В соответствии с проведенными расчетами проскок H_2S должен произойти, когда на катализаторе накопится около 50 % серы от стехиометрического количества. В случае, если проскок сероводорода проходил ранее, чем на катализаторе накопилось 50 % серы от расчетного, уменьшали подачу ДМДС до 50 % от расчетного, если при этом концентрация H_2S в ВСГ сохранялась на уровне > 0.2 % об, в реакторе повышали температуру до 240 °С. Сульфидирование продолжали при температуре 240 °С до тех пор, пока на катализаторах не накопится около 50 % серы и будет введено соответствующее количество ДМДС.

Для контроля процесса осернения катализаторов через каждый час на выходе из сепаратора осуществлялся отбор проб газа с замером концентрации сероводорода с помощью прецизионных газодетекторных трубок Kitagawa №120SH и аспирационного насоса AP-20 Kitagawa.

2-ой этап сульфидирования – повышали температуру в реакторе до 320 °С со скоростью 10-15 °С/час. В случае уменьшения содержания сероводорода на

выходе во время подъема температуры, подъем температуры прекращали не менее чем на 30 минут, до повышения концентрации сероводорода на выходе, после чего продолжали повышение температуры. Катализаторы выдерживали при 330 °С до второго проскока (концентрация сероводорода в отбираемом газе не менее 0.5 %) и выдерживали при этой температуре до постоянного значения концентрации сероводорода в отбираемом газе в течение 6-ти часов.

Основные стадии активации катализаторов представлены на **рисунке 2.1**.

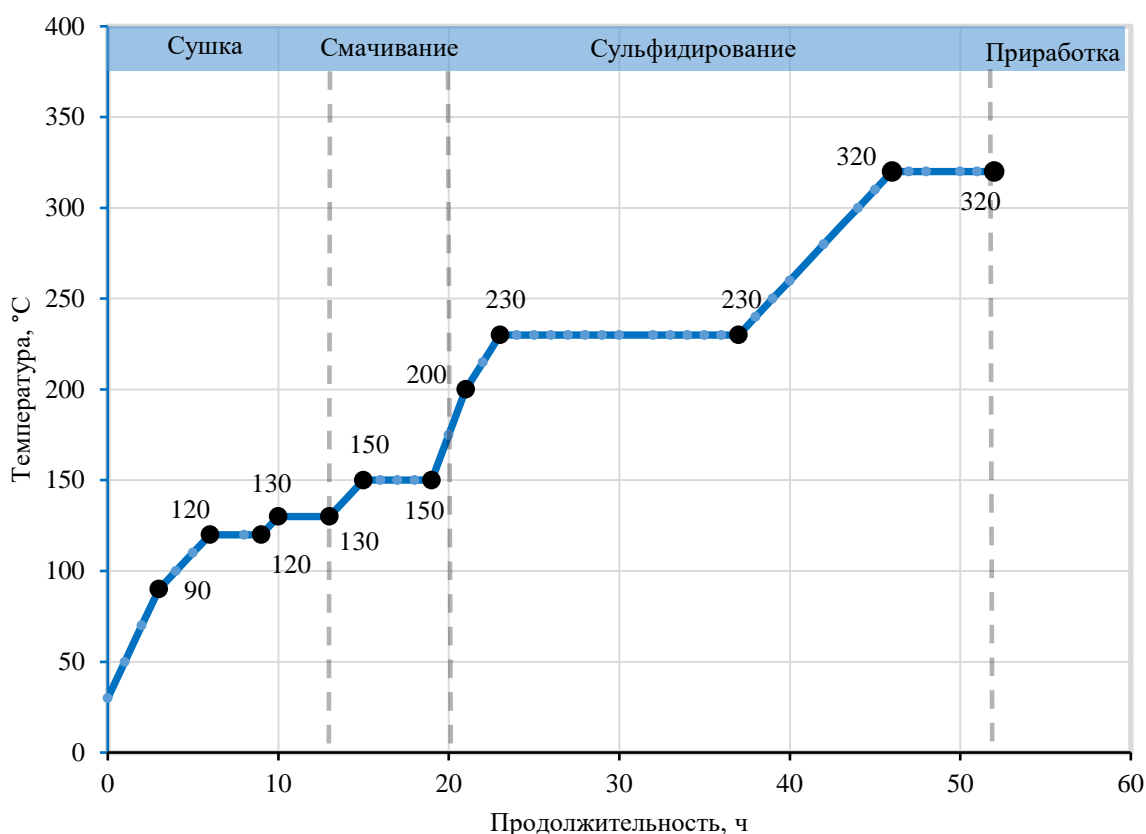


Рисунок 2.1 – Основные стадии активации синтезированных образцов катализаторов гидродеароматизации

2.4.2 Каталитические испытания синтезированных лабораторных образцов катализаторов

Каталитические испытания синтезированных лабораторных образцов катализаторов, представленные в главе 3, проводили на лабораторной гидрогенизационной установке, предназначенной для проведения испытаний катализаторов и технологий гидрогенизационных процессов, протекающих

при максимальном операционном давлении до 10 МПа и температуре процесса до 600 °С. Режим работы установки – непрерывный.

Принципиальная технологическая схема установки гидрогенизационных процессов представлена на **рисунке 2.2**.

Установка состоит из блока подачи газа, представленного измерителем расхода газа и запорной арматурой, сырьевой емкости поз. 1 с весами, сырьевого насоса поршневого типа поз. Н1, реакторного блока поз. 4, снабженного трехзонной электрической печью, конденсатором с блоком охлаждения и блока сепарации. Блок сепарации состоит из последовательно соединенных сепараторов высокого и низкого давления. При отборе жидкого продукта применяется система компенсации давления для поддержания стационарных условий в системе.

Установка функционирует в следующем режиме: сырье из сырьевой емкости поз. 1 с помощью насоса поз. Н1 подается в смеситель-испаритель поз. 3 с водородсодержащим газом (ВСГ), поступающим из ресивера через регулятор расхода газа ИРГ, нисходящим потоком проходит слой катализатора в реакторе поз. 4. Далее реакционная смесь охлаждается в конденсаторе поз. 5, поступает в сепаратор высокого давления поз. 6, где происходит разделение газожидкостной смеси. Затем, с помощью игольчатого вентиля продукты реакции перенаправляются в сепаратор низкого давления поз. 7. Во избежание падения давления в системе во время выгрузки применяется система компенсации давления. Газы реакции из сепаратора высокого давления поступают в скруббер с 20 %-ным раствором гидроксида калия (на схеме не представлено) для удаления сероводорода и далее идут на сброс. Система установки позволяет проводить отбор проб газа как до скруббера, так и после него.

Применение трехзонной печи позволяет поддерживать одинаковую температуру по всей высоте слоя катализатора. Давление в системе контролируется двумя датчиками давления, расположенными до и после

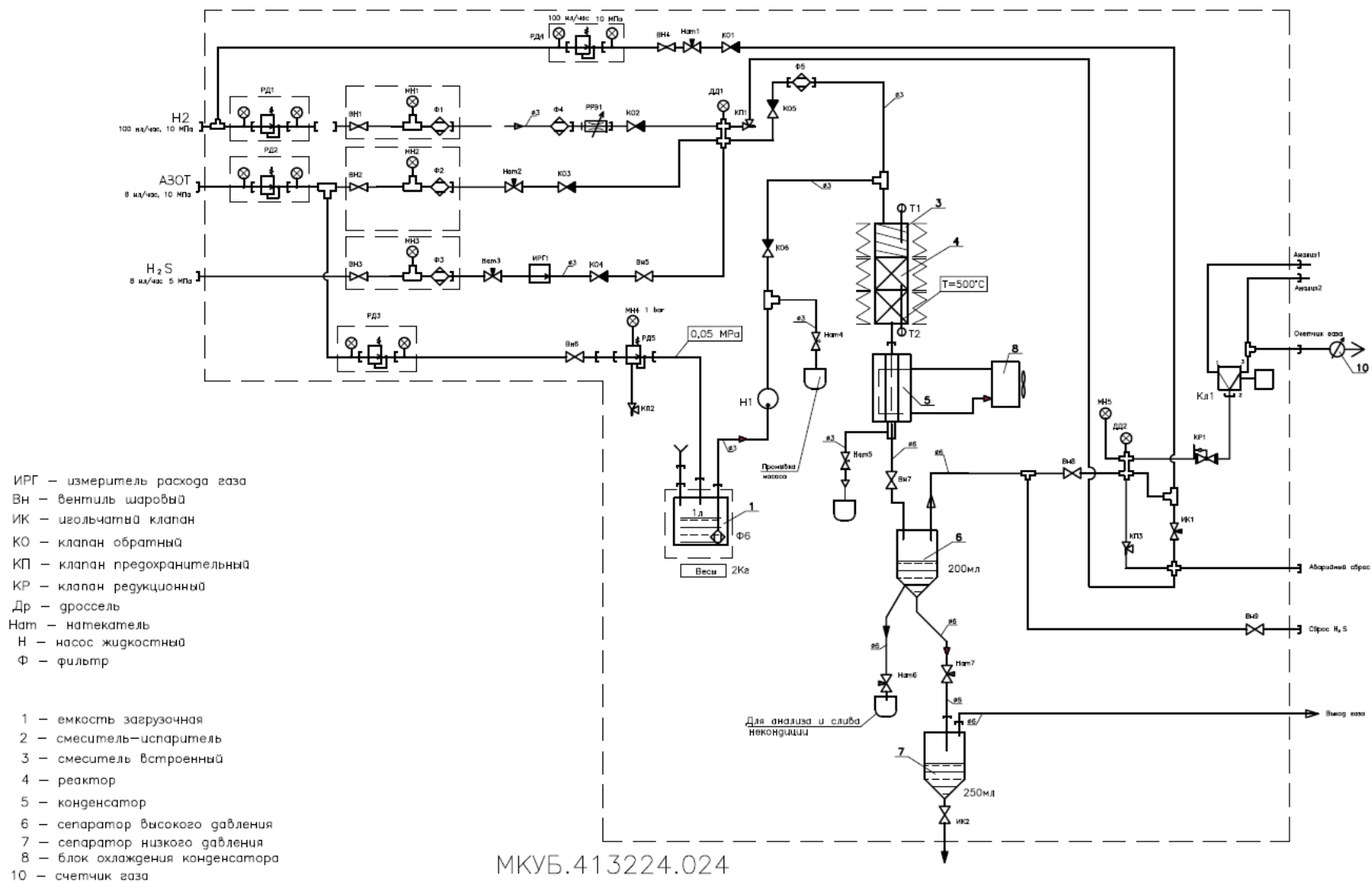


Рисунок 2.2 – Принципиальная технологическая схема установки гидрогенизационных процессов

реактора. Система установки снабжена тремя разрывными предохранительными клапанами, расположенными в блоке подачи газа, на сырьевой линии и блоке сепарации.

С учетом разбавления катализатора инертном и размещения катализатора в изотермической зоне реактора объем загружаемого катализатора составлял 20 см^3 .

Катализатор загружали в виде фракции $0.5 - 1.0 \text{ мм}$, разбавленной в соотношении 1:1 с фракцией карбида кремния $0.3 - 0.5 \text{ мм}$. Каждая порция приготовленного для загрузки катализатора и каждая порция карбида кремния делилась на 10 равных частей по массе. В 10 стеклянных стаканчиках смешивали $1/10$ часть катализатора и $1/10$ часть карбида кремния. Подготовленные смеси последовательно загружались в реактор. Верх реактора также был заполнен инертной насадкой.

После окончания испытаний проводили пассивацию катализаторов перед выгрузкой из реактора и прекращали подачу сырья. В потоке водородсодержащего газа снижали температуру в реакторе до $100-110 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $25-30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$ для удаления с поверхности катализаторов остатков сырья и адсорбированных продуктов реакции. При достижении температуры в реакторе $100-110 \text{ }^\circ\text{C}$ отключали обогрев реактора, при температуре $25-30 \text{ }^\circ\text{C}$ – прекращали подачу водорода, постепенно сбрасывая давление до атмосферного. После охлаждения реактора до комнатной температуры катализатор выгружали и отсеивали от инертной насадки.

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

Глубину гидрирования АУВ и глубину гидрообессеривания оценивали по формулам:

$$\text{ГИД}_{\text{АУВ}} = \frac{C_{\text{АУВ}}^0 - C_{\text{АУВ}}}{C_{\text{АУВ}}^0} \cdot 100 \% \text{ и } \text{ГДС} = \frac{C_{\text{S}}^0 - C_{\text{S}}}{C_{\text{S}}^0} \cdot 100 \%, \quad (1.1)$$

где $\text{ГИД}_{\text{АУВ}}$, (ГДС) – глубина гидрирования АУВ и глубина гидрообессеривания, %, $C_{\text{АУВ}(S)}^0$ – 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:

$$\text{ГИД}_{\text{уд}} = \frac{\text{ГИД}_{\text{АУВ}}}{\nu_{\text{Мо}}}, \quad (1.2)$$

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:

$$k_{\text{ГИД}}^{\text{АУВ(ПАУ)}} = -\text{ОСПС} \cdot \ln(1 - \text{ГИД}_{\text{АУВ(ПАУ)}}) \text{ и} \\ k_{\text{ГДС}} = -\text{ОСПС} \cdot \ln(1 - \text{ГДС}), \quad (1.3)$$

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:

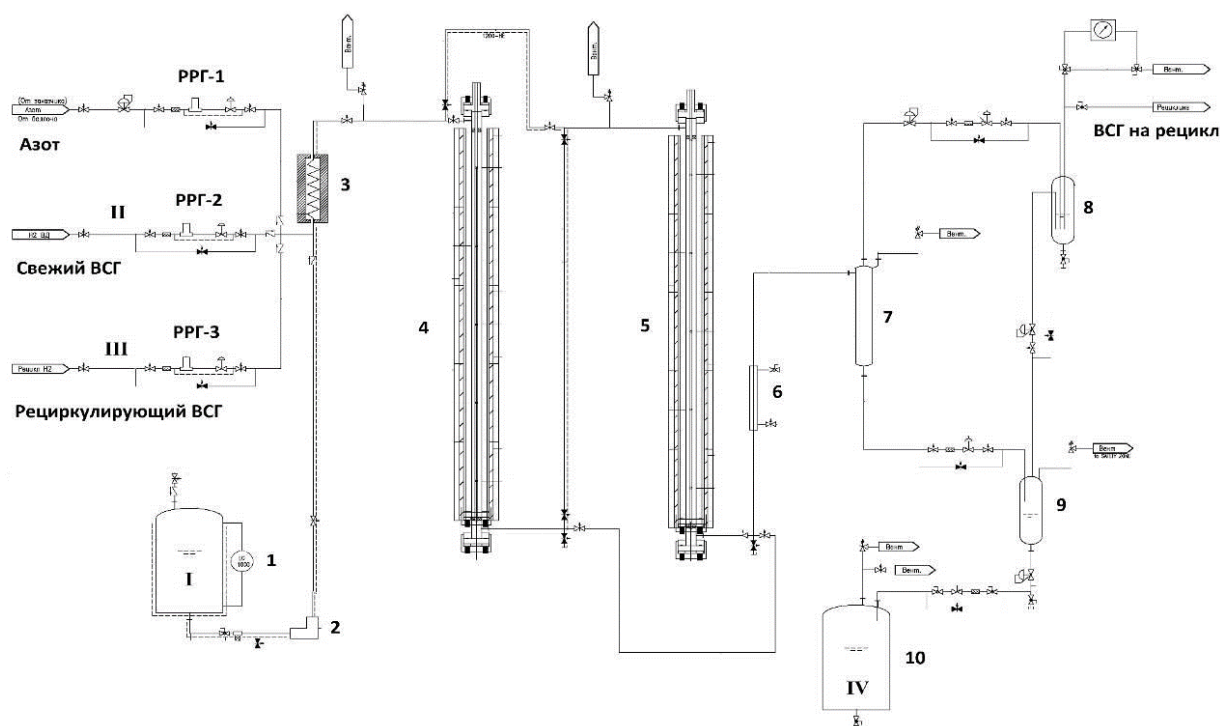
$$\text{TOF}_{\text{ГИД}} = \frac{F_{\text{АУВ}} \cdot \text{ГИД}_{\text{АУВ}}}{\nu_{\text{МоS}_2}} \text{ и } \text{TOF}_{\text{ГДС}} = \frac{F_{\text{S}} \cdot \text{ГДС}}{\nu_{\text{МоS}_2}}, \quad (1.4)$$

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 использовали: в случае моноциклических – нонилбензол, бициклических – 2,6-диметилнафтил, три+ – фенантрен.

2.4.3 Испытания при повышенном давлении

Испытания при давлении от 15 до 20 МПа, направленные на оценку возможности получения углеводородной основы буровых растворов, проводили на пилотной гидрогенизационной установке. Режим работы установки – непрерывный, при максимальном операционном давлении не более 20 МПа и максимальной температуре процесса не более 600 °С. Объем загружаемого катализатора составлял 150 см³.

Принципиальная технологическая схема пилотной установки гидрогенизационных процессов представлена на **рисунке 2.3**.



Потоки: I – сырье; II – свежий водород; III – ЦВСГ; IV – гидрогенизат.

Аппараты: РРГ-1, РРГ-2, РРГ-3 – регуляторы расхода газа; 1 – емкость сырьевая; 2 – насос сырьевой; 3 – преднагреватель; 4,5 – реактор; 6 – холодильник; 7 – сепаратор высокого давления; 8 – емкость сероочистки; 9 – сепаратор низкого давления; 10 – продуктовая емкость

Рисунок 2.3 – Принципиальная технологическая схема пилотной гидрогенизационной установки

Установка состоит из одного потока подачи сырьевых компонентов, сырьевой емкости поз. 1, сырьевого насоса поршневого типа поз. 2, двух

последовательных реакторов снабженных электрической печью поз. 4 и поз. 5, водяного холодильника поз. 6, двух сепараторов высокого и низкого давления поз. 7 и поз. 9, емкости сероочистки поз. 8, продуктовой емкости поз. 20, регуляторов расхода газа (поз. РРГ-1, поз. РРГ-2, поз. РРГ-3) и блока рециркуляции водорода.

Регулируемый электрообогрев реакторов (5-зонная индукционная печь) обеспечивает равномерное поле температуры по всей длине реактора. Реакторы изготовлены из нержавеющей стали, имеют высоту 750 мм. Давление измеряется манометром. Установка оборудована автоматизированной системой отбора и отдува жидких нефтепродуктов.

Установка функционирует следующим образом: сырье I из сырьевой емкости поз. 1 с помощью насоса поз. 2 подается на смешение с циркулирующим водородсодержащим газом (ВСГ), нагревается в преднагревателе поз. 3 и нисходящим потоком проходит слой катализатора в реакторах поз. 4 и поз. 5. Далее реакционная смесь охлаждается в холодильнике поз. 6, поступает в сепаратор высокого давления поз. 7, где происходит разделение газожидкостной смеси. Затем с помощью пневмоклапана жидкая фаза поступает в сепаратор низкого давления поз. 9. Из сепаратора низкого давления продукты реакции IV отбираются в продуктовую емкость поз. 10.

Циркулирующий ВСГ из сепараторов проходит последовательно через емкость сероочистки, где происходит поглощение сероводорода 20 %-ным раствором щелочи. С помощью регуляторов расхода газов поз. РРГ-2 и поз. РРГ-3 содержание водорода в рециркулирующем потоке ВСГ поддерживается на уровне 99 %. Нагревательные линии циркуляционного и сырьевого насоса снабжены разрывными предохранительными клапанами.

Реактор разделен на корпус, верхнюю и нижнюю крышки, термопары с входом и выходом реагента, прикрепленным к корпусу реактора. Уплотнение реактора герметизировано двумя специальными уплотнительными кольцами, установленными в верхней и нижней крышках. Шестигранный защитный

колпак повернут и герметизирован. В верхней части реактора имеются многоточечные термомпары (МТС) для измерения внутренней температуры реактора. Загрузку каждого реактора проводили с учетом размещения катализатора в изотермической зоне реактора.

Остановку установки и выгрузку катализатора проводили в соответствии с методикой, описанной в разделе 2.4.2.

2.4.4 Методы анализа сырья и получаемых продуктов

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 установки 21-10/3М. Состав выбранного сырья предполагает проведение испытаний в жестких условиях, так как легкий газойль каталитического крекинга имеет высокое содержание ароматических углеводородов, а легкий газойль замедленного коксования имеет высокое содержание непредельных углеводородов. В качестве сырья для стадии приработки использовали прямогонную дизельную фракцию.

Выбранные условия сульфидирования и испытаний катализаторов были одинаковы для всех образцов, что позволило достоверно оценить и сравнить их каталитическую активность.

Основные физико-химические характеристики сырьевых компонентов представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Основные физико-химические характеристики сырьевых компонентов

Показатель	ПДФ (приработка)	ЛГКК	ЛГЗК	Смесевое сырье (85 об. % ЛГКК + 15 об. % ЛГЗК)
Плотность при 20 °С, кг/м ³	844.5	950.6	914.2	945.1
Фракционный состав, % об., выкипает при температуре:				
н.к.	174	189	218	194
10	232	210	263	215
50	272	254	308	262
90	341	323	352	326
96	354	338	364	342
до 340 °С выкипает	-	98	-	-
до 360 °С выкипает	97	-	94	-
Содержание серы, % масс.	0.274	1.108	1.008	1.093
Содержание ароматических углеводородов, в т.ч.:	27.0	77.7	44.3	75.1
моно-	19.8	26.0	14.7	25.1
ди-	6.7	44.0	17.7	41.5
три+-	0.5	7.7	11.9	8.5
Йодное число, г йода/100 г топлива	1.0	17.0	36.5	21.2

Качество зацелоченного, отмытого и просушенного гидрогенизата контролировалось ходовыми анализами по следующим показателям: плотность при 20 °С на вибрационном плотномере марки ВИП-2МР (ООО «Термэкс») в соответствии с ГОСТ Р 57037-2016 [170], содержание серы менее 0,2 % масс. определяли на анализаторе SINDIE ISO (XOS, США) в соответствии с ГОСТ ISO 20884-2016 [171], содержание серы более 0,2 % масс. определяли на анализаторе серы марки Спектроскан S(SL) (ООО «НПО «Спектрон») в соответствии с ГОСТ Р 51947-2002 [172], коэффициент рефракции, косвенно характеризующий изменение содержания ароматических углеводородов в процессе гидрирования, определяли на автоматическом рефрактометре марки RX-9000 alpha (Atago Co., Ltd.) в соответствии с ASTM D1218-21 [173].

В средних пробах гидрогенизата, полученного на каждом температурном режиме, определяли содержание серы, плотность, содержание ароматических углеводородов и фракционный состав. Определение

содержания ароматических углеводородов, включая распределение по моно-, би- и трициклическим структурам, осуществляли на жидкостном хроматографе серии ProStar (Varian, Inc.) в соответствии с ГОСТ EN 12916-2012 [174]. При определении фракционного состава использовали метод имитированной дистилляции на газовом хроматографе марки Хроматэк-Кристалл 5000.1 (ЗАО СКБ «Хроматэк») в соответствии с ГОСТ Р 56720-2015 [175]. Качество стабилизации дизельной фракции контролировали по температуре вспышки в закрытом тигле. Определение проводили в соответствии с ГОСТ Р EN ИСО 2719-2008 [176] на автоматическом экспресс-анализаторе температуры вспышки в закрытом тигле EraFlash EF01 (Eralytics GmbH, Австрия).

Целевую фракцию 200-270 °С выделали лабораторной перегонкой с дефлегматором: фракцию н.к.-200°С отгоняли при атмосферном давлении, фракцию 200-270 °С под вакуумом при остаточном давлении 5 мм рт. ст., во избежание любых существенных термических превращений при перегонке.

Для целевой фракции определяли плотность, температуру вспышки в закрытом тигле, общее содержание ароматических углеводородов и серы. Кинематическую вязкость исследовали в соответствии с ASTM D445 [177], температуру застывания определения в соответствии с ASTM D6749 [178], анилиновую точку определяли в соответствии с ASTM D611 [179].

Глава 3 Исследование влияние состава NiMo/Al₂O₃ катализаторов гидродеароматизации, полученных путем однократной пропитки высокопористого носителя совместным раствором цитрата никеля, диэтиленгликоля и PMo-гетерополианионов, на их физико-химические и каталитические свойства

В данной главе представлены результаты исследования влияния поверхностной концентрации Mo, а также текстурных характеристик носителя на физико-химические свойства и каталитическую активность NiMo/Al₂O₃ катализаторов в процессе гидродеароматизации вторичных среднестиллятных фракций.

3.1 Влияние 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 PMo-гетерополианионов, в процессе гидродеароматизации смеси вторичных среднестиллятных фракций

С целью определения влияния содержания Mo на каталитические и физико-химические свойства была синтезирована серия катализаторов с обозначением *d*-NiMo/Al-0.75, отличающихся загрузкой Mo (*d* – поверхностное содержание атомов Mo, приходящееся на 1 нм² поверхности носителя с объемом пор 0.75 г/см³). В качестве носителя был использован один и тот же образец экструдированного промышленного оксида алюминия АО «Промкатализ». В образцах катализаторов варьировали содержание Mo от 12.7 до 28.0 % масс. (*d* = 2 – 7 ат Mo/нм²) при сохранении атомного соотношения металлов Ni/(Ni+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 см⁻¹ (рисунок 3.1).

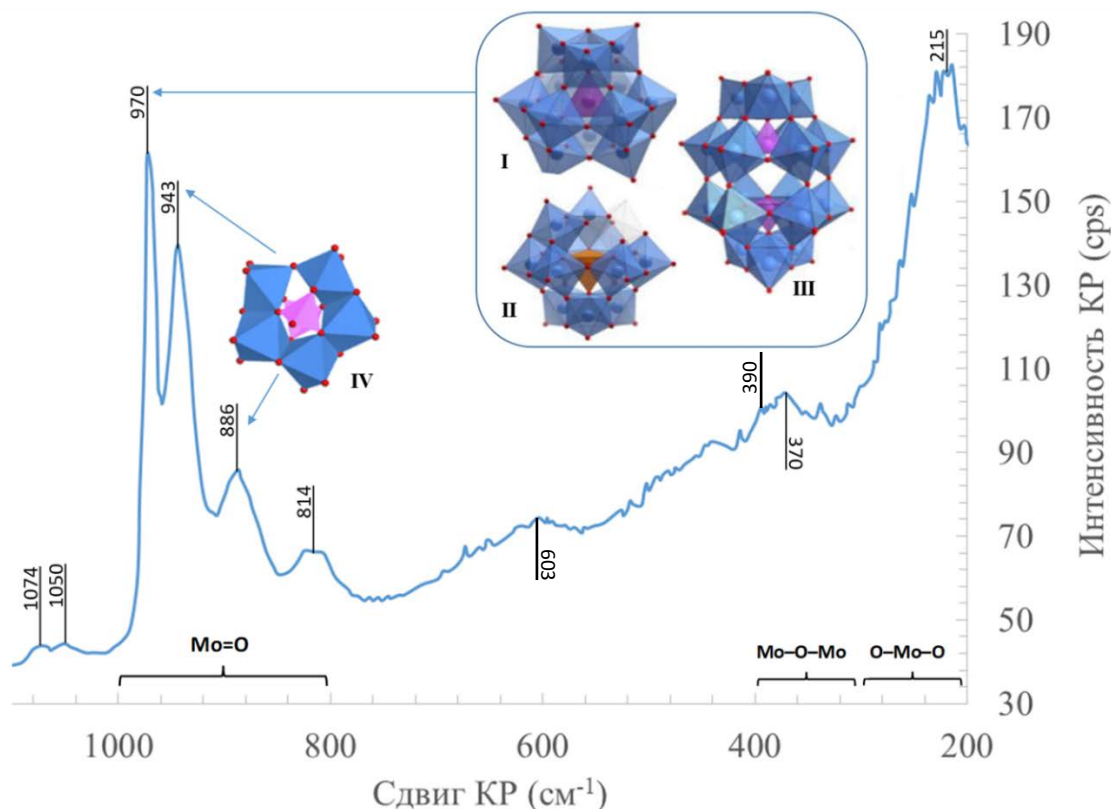


Рисунок 3.1 – КР-спектр NiMoP пропиточного раствора (I – структура Кеггина, II – лакунарная структура Кеггина, III – структура Доусона, IV – структуры Страндберга)

Полосы при 800 – 1000 см⁻¹ характерны валентным колебаниям связи Mo=O в полиоксометаллатных частицах [122-124]. Полосы поглощения при 215, 370, 886 и 943 см⁻¹ могут быть отнесены к характерным пикам молибденовых частиц структуры Страндберга [P₂Mo₅O₂₃]⁶⁻ или [H₂P₂Mo₅O₂₃]⁵⁻ [180, 181]. Полоса поглощения при 970 см⁻¹ свидетельствует о наличии в пропиточном растворе или гетерополианионов структуры Кеггина [PMo₁₂O₄₀]³⁻, или лакунарного аниона структуры Кеггина [PMo₁₁O₃₉]⁷⁻, или структуры Доусона [P₂Mo₁₈O₆₂]⁶⁻, которая может образовываться при

длительном хранении [182, 183]. 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 [161]. Слабая полоса при 390 см^{-1} может быть отнесена к колебаниям связи Mo–O–P.

Схема образования Mo–P гетерополианионов различной структуры в пропиточном растворе представлена на **рисунке 3.2**.

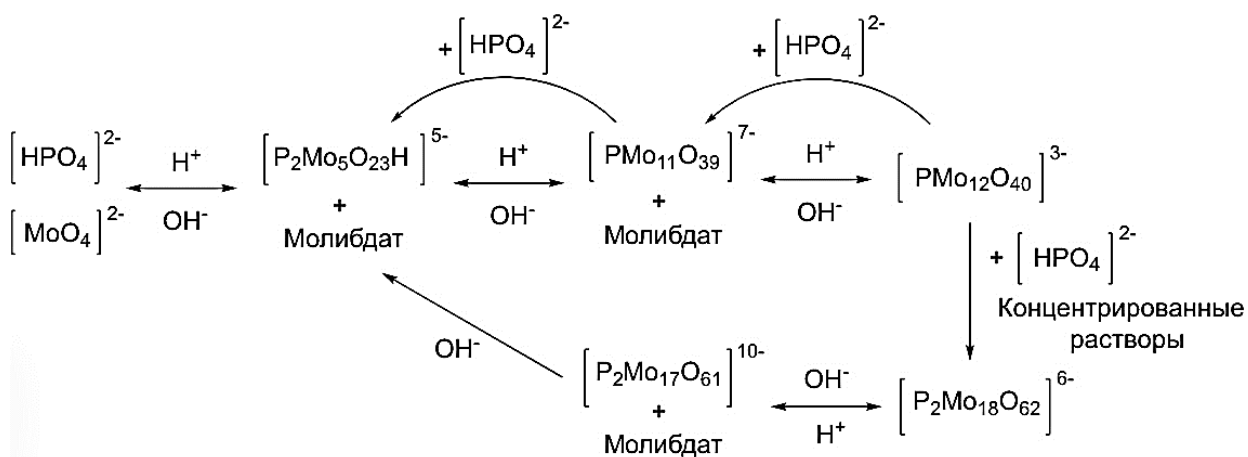


Рисунок 3.2 – Схема образования Mo–P гетерополианионов различной структуры в синтезируемом пропиточном растворе. Адаптировано из [181]

Текстурные характеристики носителя, состав катализаторов и текстурные характеристики образцов после сульфирования представлены в **таблице 3.1**. Изотермы адсорбции-десорбции N_2 сульфидированных образцов катализаторов серии *d*-NiMo/Al-0.75 представлены на **рисунке 3.3**. Распределение пор по диаметрам в *d*-NiMo/Al-0.75 катализаторах представлено на **рисунке 3.4**. Распределение объема пор по диаметрам представлено на **рисунке 3.5**.

Таблица 3.1 – Текстуальные характеристики носителя и синтезированных образцов катализаторов

Образец	Содержание, % масс.		d_{Mo} , ат Mo/нм ²	Текстуальные характеристики носителя и сульфидированных образцов		
	MoO ₃	NiO		$S_{БЭТ}$, 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

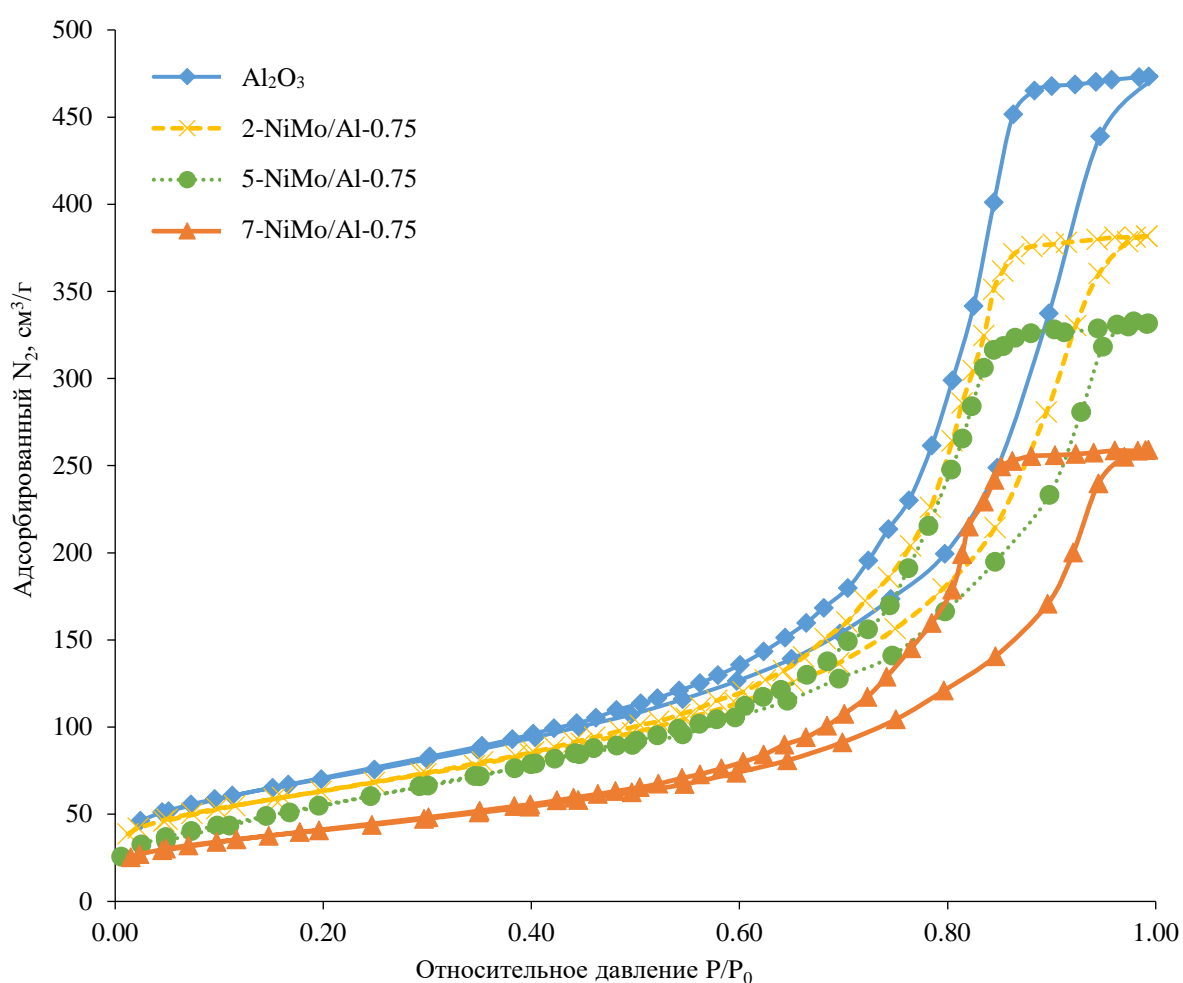


Рисунок 3.3 – Изотермы адсорбции-десорбции N₂ сульфидированных образцов катализаторов серии d -NiMo/Al-0.75

В соответствии с классификацией изотерм адсорбции ИЮПАК пористая структура синтезированных образцов катализаторов серии d -NiMo/Al-0.75

характеризуется IV типом изотермы с петлей типа H2 капиллярно-конденсационного гистерезиса, являющейся типичной для мезопористых материалов.

Началом капиллярной конденсации адсорбата азота в процессе сорбции для носителя и образца катализатора 2-NiMo/Al-0.75, 5-NiMo/Al-0.75 и 7-NiMo/Al-0.75 является соотношение давлений $P/P_0 \sim 0.45-0.50$. Совпадение ветвей адсорбции-десорбции $> 0.45 P/P_0$ указывает на отсутствие микропор.

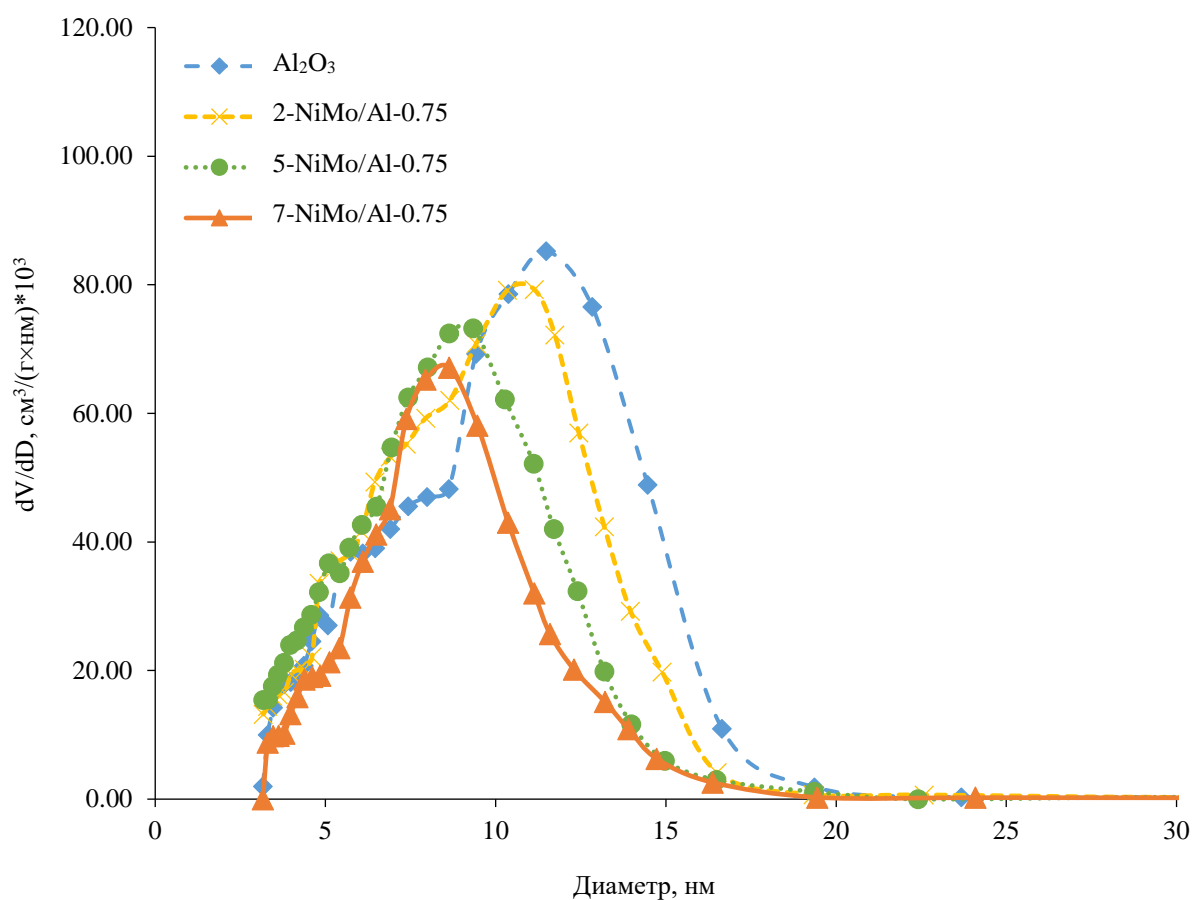


Рисунок 3.4 – Распределение пор по диаметрам в носителе и катализаторах серии $d\text{-NiMo/Al-0.75}$ с различной поверхностной концентрацией атомов Mo



Рисунок 3.5 – Распределение объема пор диаметрам в носителе и катализаторах серии d -NiMo/Al-0.75 с различной поверхностной концентрацией атомов Mo

Внесение пропиточного раствора привело к уменьшению удельной площади поверхности и объема пор, пропорционально количеству осажденных компонентов, что указывает на отсутствие чрезмерных химических превращений во время приготовления катализатора и его последующего сульфидирования [149, 184]. При этом общий объем пор изменялся преимущественно за счет уменьшения объема пор с эффективным диаметром от 7 до 15 нм, а именно на 23 и 47 % при увеличении загрузки с 2 до 7 ат Mo/нм².

Снимки сканирующей электронной микроскопии, комбинированной с рентгенофлуоресцентным анализом, а также данные, полученные при

исследовании поперечных сечений гранул катализаторов, представлены на рисунке 3.6.

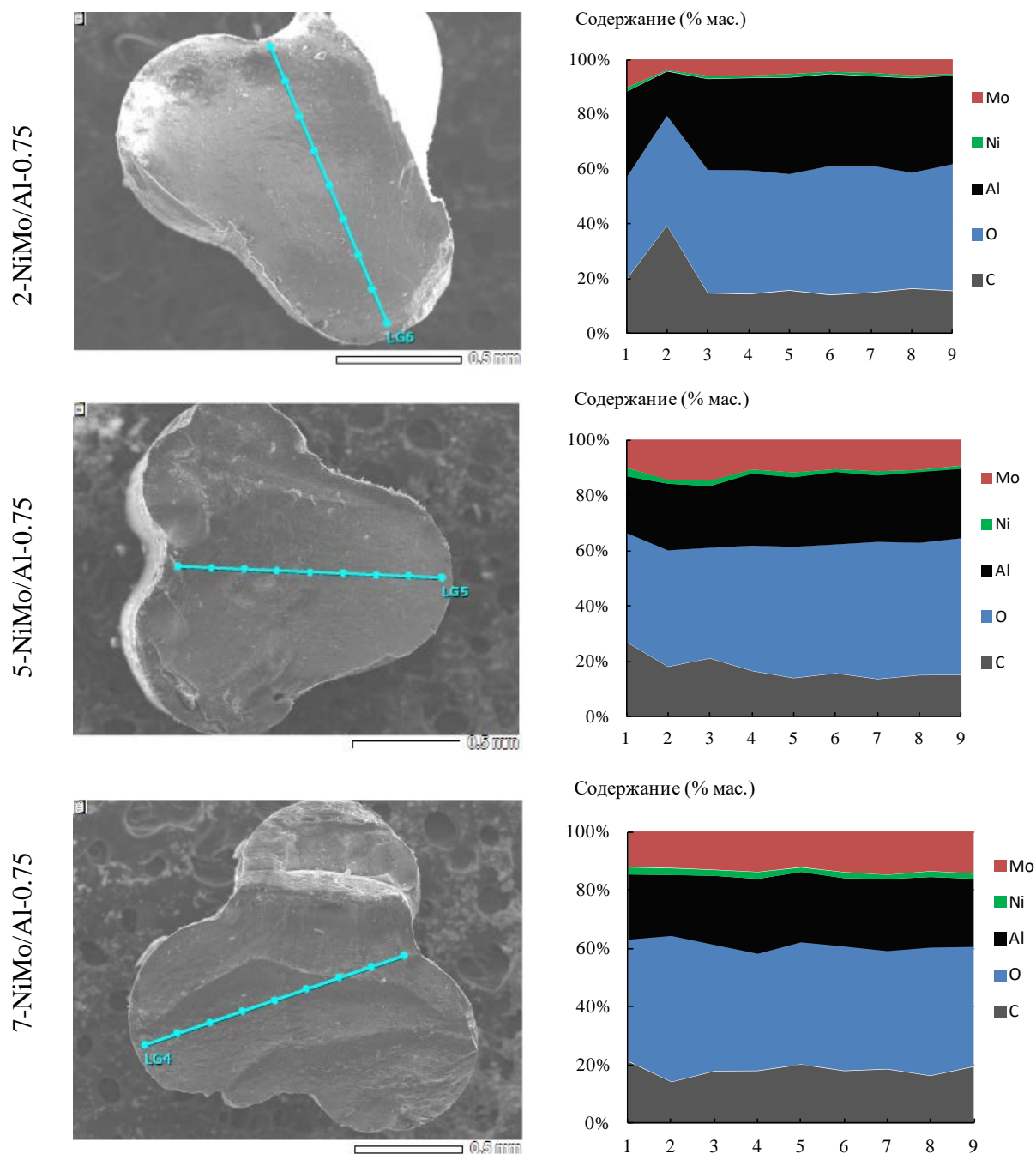
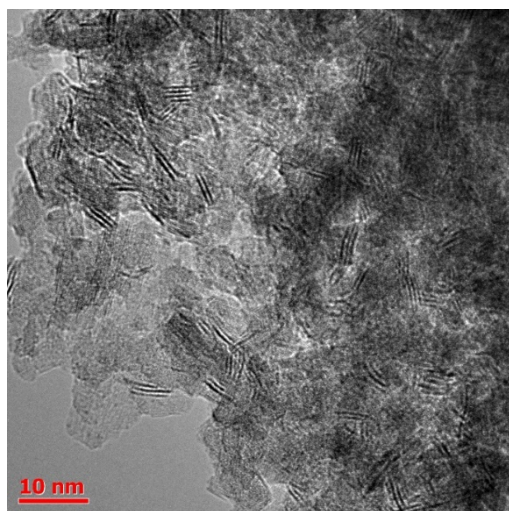


Рисунок 3.6 – Результаты сканирующей электронной микроскопии, комбинированной с рентгенофлуоресцентным анализом, синтезированных образцов

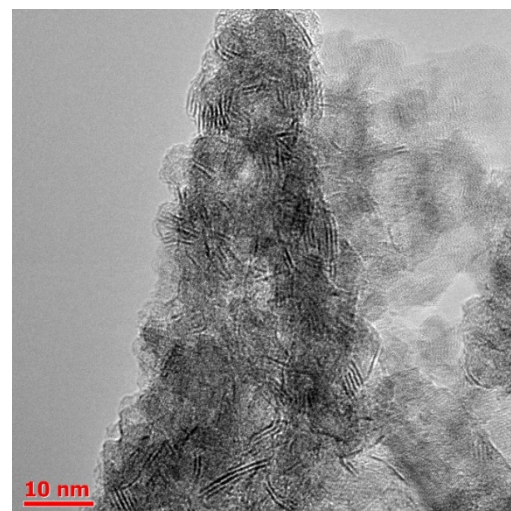
Опираясь на результаты сканирующей электронной микроскопии, комбинированные рентгенофлуоресцентным анализом, можно сделать вывод о

равномерном распределении компонентов раствора по сечению гранулы при пропитке.

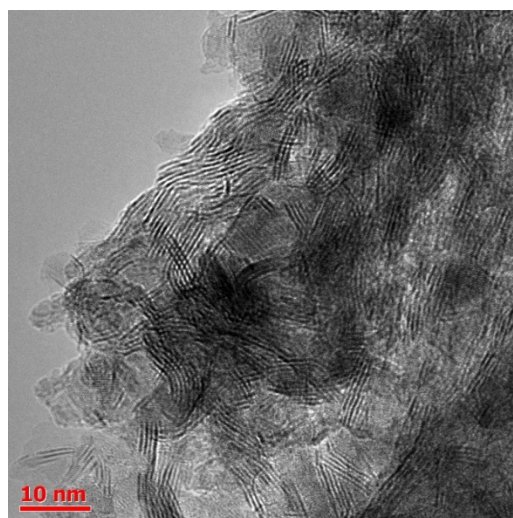
ПЭМ-снимки сульфидированных образцов катализаторов гидродеароматизации представлены на **рисунке 3.7**.



2-NiMo/Al-0.75



5-NiMo/Al-0.75



7-NiMo/Al-0.75

Рисунок 3.7 – ПЭМ-снимки сульфидированных d -NiMo/Al-0.75 катализаторов

Известно, что MoS_2 является слоистой фазой с гексагональной кристаллической структурой. На микрофотографиях видно, что во всех

катализаторах присутствуют частицы дисульфида молибдена, базальные плоскости которых ориентированы параллельно электронному пучку и наблюдаются в виде темных линий. Черные нитевидные полосы с межплоскостным расстоянием 0.6 нм на рисунках соответствуют слоям кристаллитов MoS₂. Дисперсность (D) частиц активной фазы была рассчитана на основе гексагональной модели Kasztelan [103] при обработке 10-15 представительных снимков каждого катализатора, содержащих не менее 500 кристаллитов MoS₂ [103, 185, 186]. Морфологические характеристики частиц активной фазы NiMoS катализаторов серии d -NiMo/Al-0.75 приведены в **таблице 3.2**. На **рисунках 3.8-3.9** показано распределение частиц NiMoS фазы синтезированных образцов в зависимости от среднего количества слоев MoS₂ в упаковке, а также от длины частиц кристаллитов активной фазы.

Таблица 3.2 – Морфологические характеристики частиц активной фазы NiMoS катализаторов серии d -NiMo/Al-0.75 катализаторов

Образец катализатора	\bar{L} , нм	\bar{N}	D
2-NiMo/Al-0.75	3.5	2.0	0.33
5-NiMo/Al-0.75	4.0	2.6	0.29
7-NiMo/Al-0.75	5.4	3.5	0.22

\bar{L} – средняя длина частиц, \bar{N} – Среднее число слоев в кристаллите, D – дисперсность

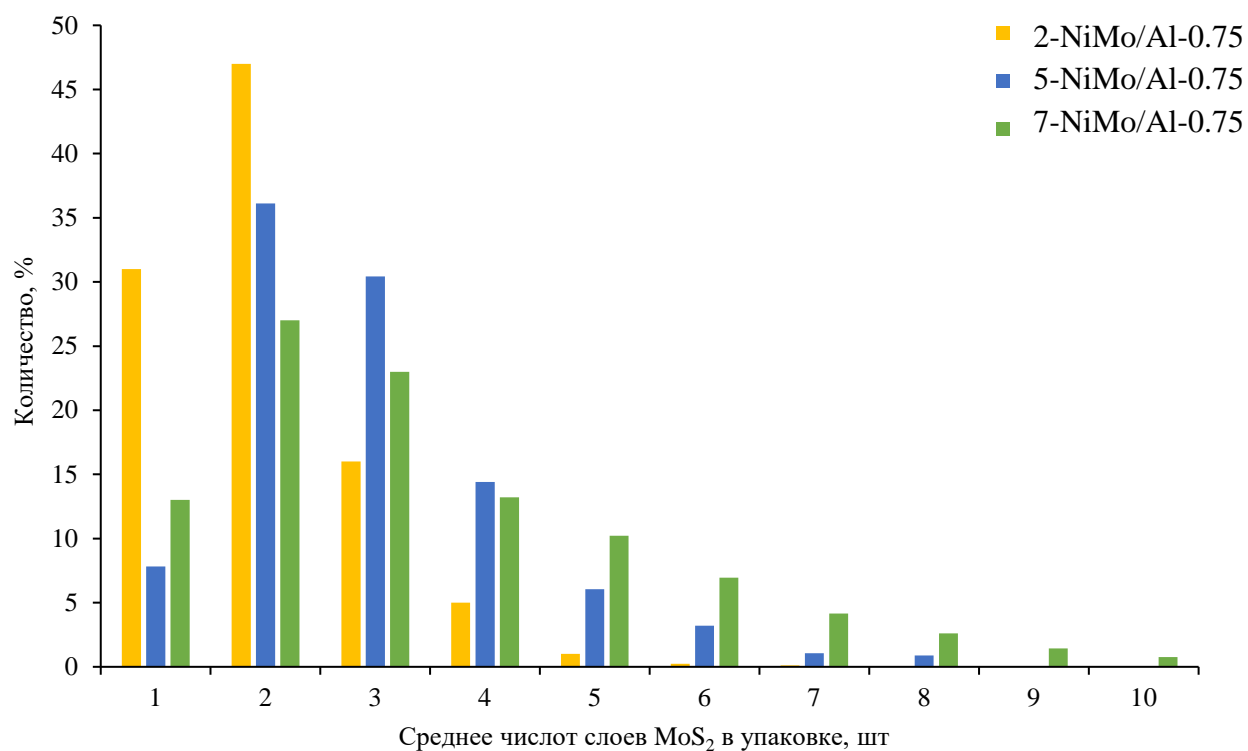


Рисунок 3.8 – Распределение частиц NiMoS фазы синтезированных образцов в зависимости от среднего количества слоев MoS₂ в упаковке

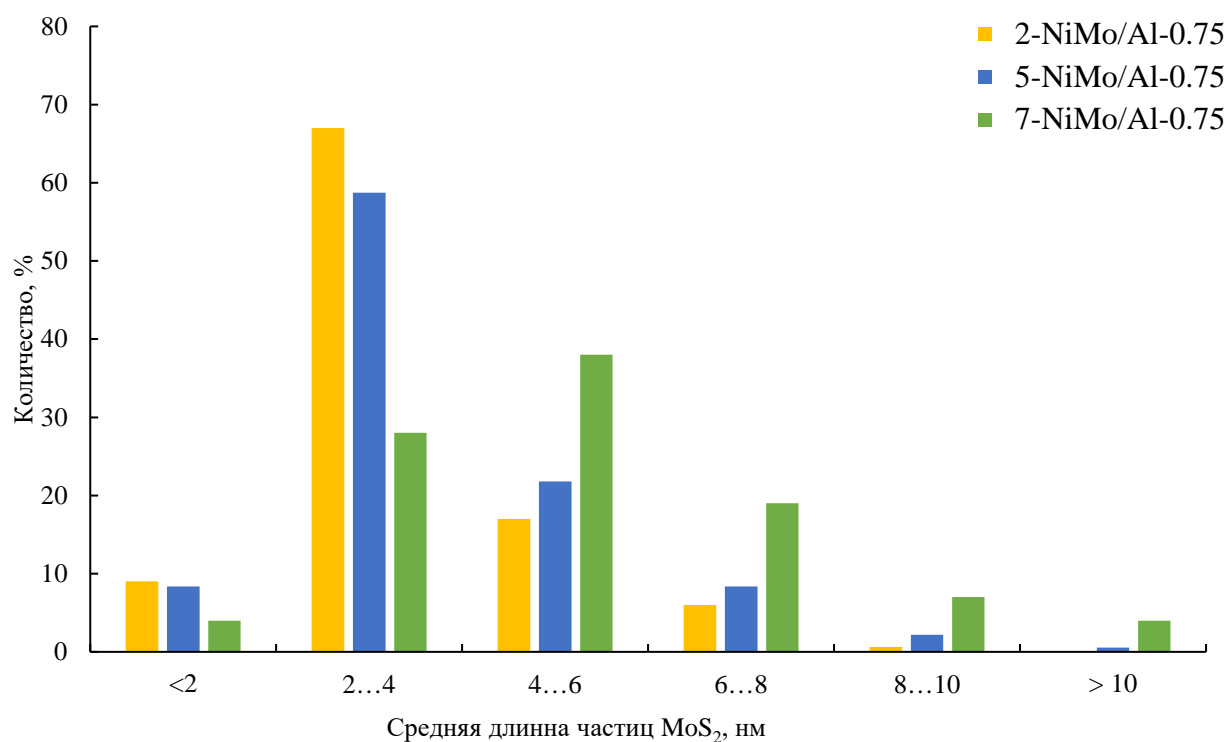


Рисунок 3.9 – Распределение частиц NiMoS фазы синтезированных образцов в зависимости от длины частиц кристаллитов активной фазы

Как видно из представленных данных, увеличение поверхностной концентрации 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. Дисперсность частиц изменялась в пределах от 0.22 до 0.33, при этом минимальной дисперсностью из синтезированных катализаторов гидродеароматизации предсказуемо обладал образец с наибольшей поверхностной концентрацией молибдена 7-NiMo/Al-0.75, на ПЭМ-снимках которого наблюдались мультислойные частицы NiMoS с числом слоев MoS₂ в упаковке до 14. Изменение морфологии частиц активной фазы с ростом содержания Мо обусловлены большим количеством нанесенных прекурсоров (при той же удельной площади поверхности носителя), в также уменьшением силы взаимодействия между частицами полиоксометаллатов и оксидом алюминия благодаря органическим соединениям и хелатирующим агентам, внесенным из совместного пропиточного раствора [166, 184].

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия использовалась для анализа состава поверхности образцов катализаторов серии *d*-NiMo/Al-0.75. Энергии связей основных пиков представлены в **таблице 3.3**.

Таблица 3.3 – Энергии связей (эВ), полученные методом РФЭС для Мо, Ni и S частиц на поверхности сульфидированных *d*-NiMo/Al-0.75 катализаторов

Образец катализатора	Mo 3d _{5/2}			Ni 2p _{3/2}			S 2p _{3/2}
	Mo ⁴⁺ (MoS ₂)	MoS _x O _y	Mo ⁶⁺ (MoO ₃)	NiMoS	NiS _x	Ni ²⁺	S ²⁻
2-NiMo/Al-0.75	227.8	228.8	230.9	852.5	851.5	855.2	160.1
5-NiMo/Al-0.75	227.7	228.7	230.9	852.5	851.4	855.2	160.1
7-NiMo/Al-0.75	227.7	229.7	230.9	852.4	851.3	855.1	160.2

Обработанные спектры Mo 3d представлены на **рисунке 3.10**. Спектры Ni 2p и их деконволюция представлены на **рисунке 3.11**.

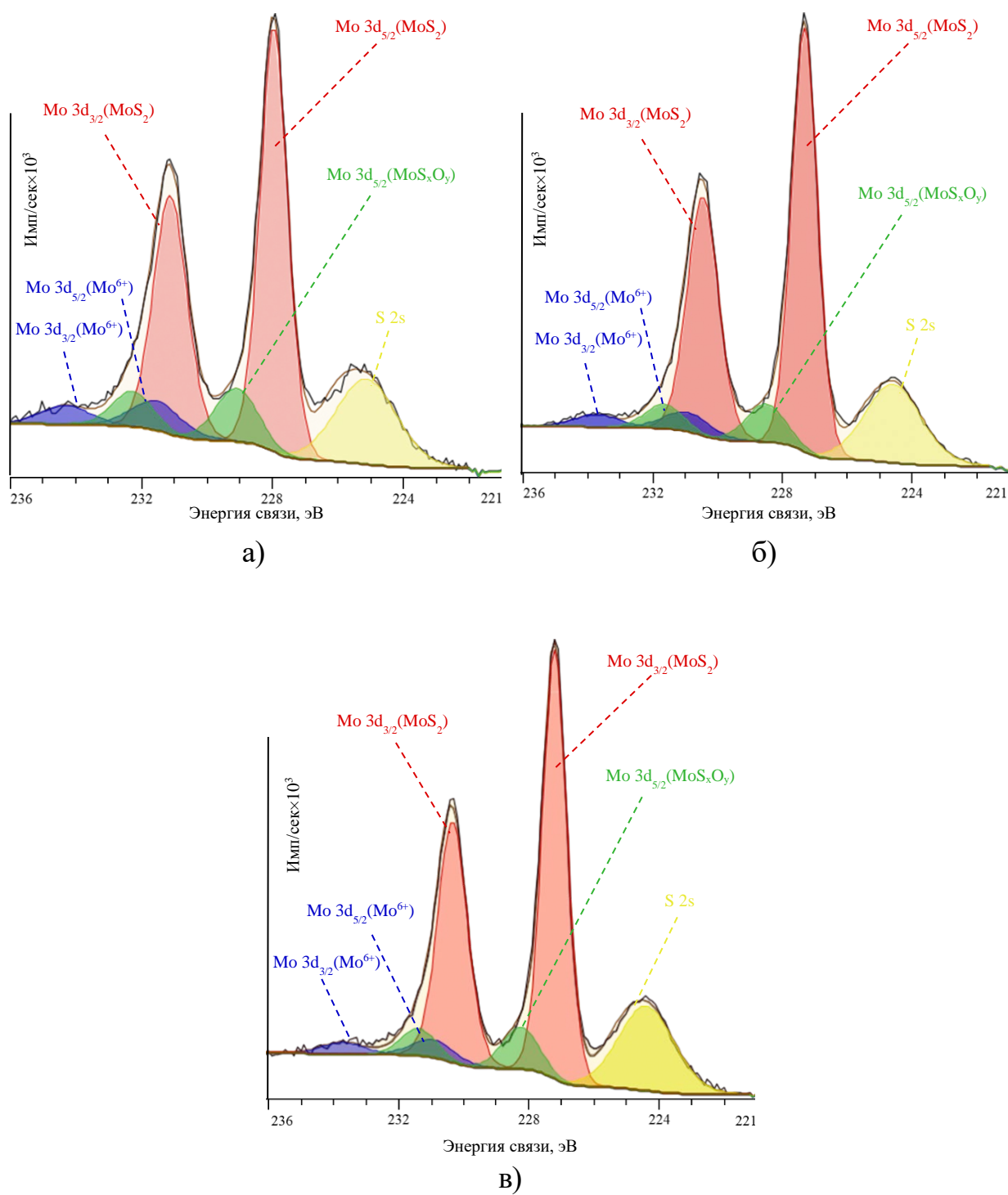


Рисунок 3.10 – Разложенные спектры Mo 3d сульфидированных образцов катализаторов серии *d*-NiMo/Al-0.75

а) 2-NiMo/Al-0.75, б) 5-NiMo/Al-0.75, в) 7-NiMo/Al-0.75

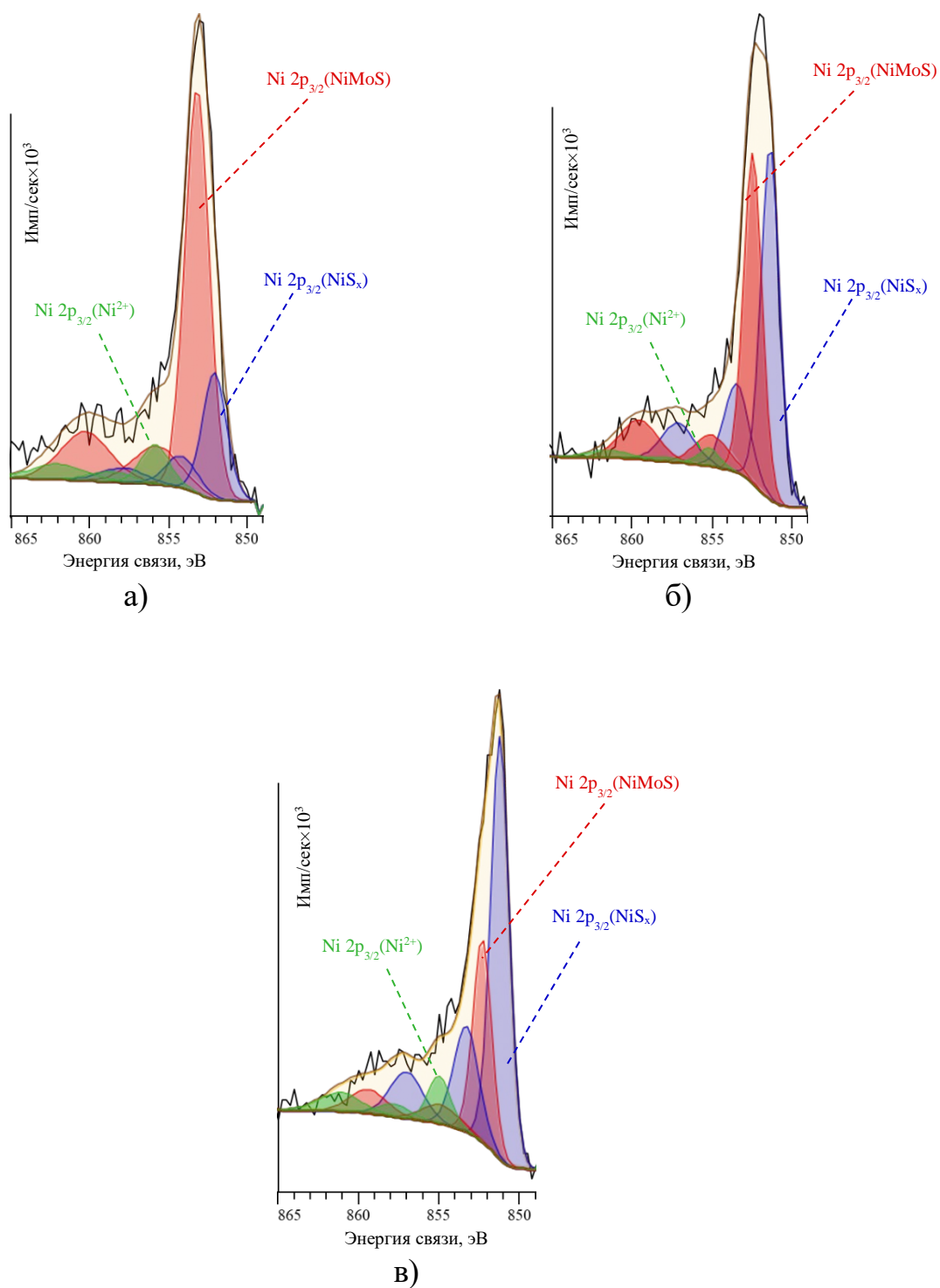


Рисунок 3.11 – Разложенные спектры Ni 2p сульфидированных образцов катализаторов серии *d*-NiMo/Al-0.75

а) 2-NiMo/Al-0.75, б) 5-NiMo/Al-0.75, в) 7-NiMo/Al-0.75

Основные энергии связей пиков молибдена в MoS_2 соответствуют литературным данным [187-190]. Также наблюдались характерные пики для окисульфидных частиц MoS_xO_y и частиц Mo в оксидном окружении Mo^{6+} .

Для областей спектров $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 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 Ni^{2+} в оксидном состоянии [189-192].

Относительное содержание молибденовых и никелевых частиц на поверхности сульфидированных $d\text{-NiMo/Al-0.75}$ образцов катализаторов по данным РФЭС представлено в **таблице 3.4**.

Таблица 3.4 – Относительное содержание молибденовых и никелевых частиц на поверхности сульфидированных $d\text{-NiMo/Al-0.75}$ образцов катализаторов

Образец катализатора	Содержание Mo, % отн.			Содержание Ni, % отн.			$(\text{Ni/Mo})_{\text{slab}}$	$(\text{Ni/Mo})_{\text{edge}}$
	MoS_2	MoS_xO_y	Mo^{6+}	NiMoS	NiS_x	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

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

Никель с увеличением загрузки прекурсоров перераспределяется из смешанной NiMoS сульфидной фазы в сульфид никеля. 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. Изменение распределения никеля по сульфидным фазам в зависимости от поверхностной загрузки Mo в $d\text{-NiMo/Al-0.75}$ катализаторах представлено на **рисунке 3.12**.

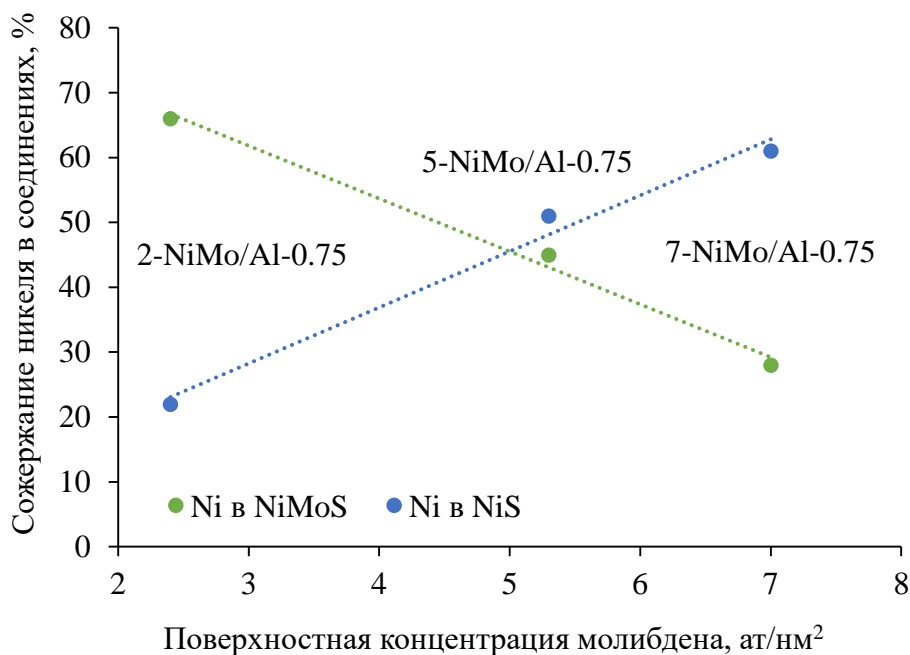


Рисунок 3.12 – Изменение распределения никеля по сульфидным фазам в зависимости от поверхностной концентрации Mo в *d-NiMo/Al-0.75* катализаторах

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.

Исследование каталитических свойств приготовленных образцов проводили в диапазоне температур 340-380 °С, давлении – 10.0 МПа, кратности $H_2/\text{сырье} = 1500$ нл/л, объемной скорости подачи сырья (ОСПС) равной 1.0 ч⁻¹. 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. Результаты определения каталитической активности синтезированных образцов катализаторов представлены в **таблице 3.5**.

Ароматические углеводороды исходного сырья представлены в основном полициклическими структурами (41.5 % масс.), в гидрогенизатах же за счет частичного гидрирования трициклических и бициклических структур, а также раскрытия нафтеновых колец преобладают моноядерные ароматические углеводороды [54, 55].

Зависимость глубины гидрирования от температуры проходит через максимум при температуре 370 °С, обусловленный термодинамическим равновесием [60, 61]. При дальнейшем увеличении температуры глубина гидрирования уменьшается в результате смещения равновесия в сторону процесса дегидрирования [62-65]. 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-NiMo/Al-0.75 > 5-NiMo/Al-0.75 > 2-NiMo/Al-0.75 и в целом коррелирует со снижением содержания активной фазы в синтезированных образцах. Зависимость глубины гидрирования ароматических углеводородов при 370 °С от количества Мо в составе MoS₂ в реакторе представлена на **рисунке 3.13**.

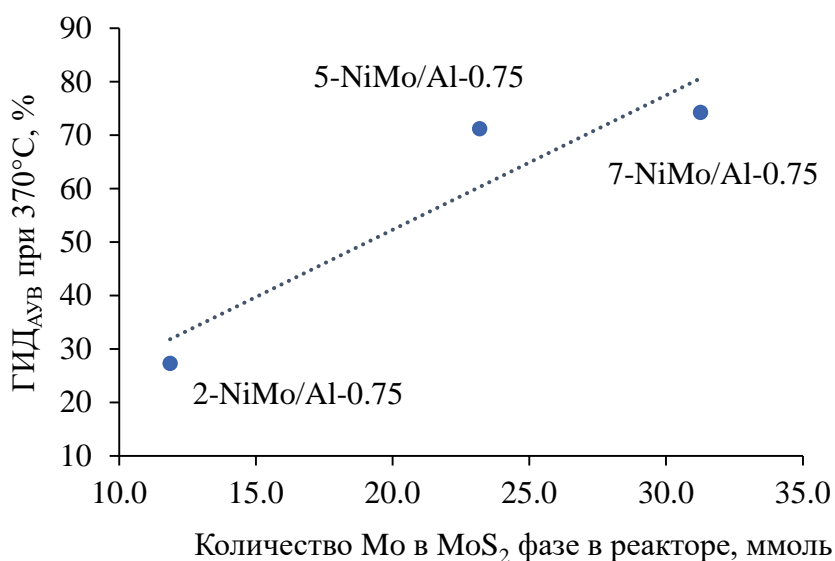


Рисунок 3.13 – Зависимость глубины гидрирования АУВ при 370 °С от количества Мо в составе MoS₂ в реакторе

Таблица 3.5 – Каталитические свойства синтезированных *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, %	ГИД _{уд} , %/ммоль Мо	<i>k</i> _{ГДС}	<i>k</i> _{ГИД} ^{АУВ}	<i>k</i> _{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

Активность катализаторов в целевых реакциях гидрирования ароматических углеводородов существенно возрастает при увеличении загрузки по Мо с 2 до 5 ат/нм² (с 27.3 до 71.2 % отн.) 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.

На **рисунке 3.14** представлена зависимость удельной глубины гидрирования АУВ при 370 °С от количества Ni в составе NiMoS фазы в реакторе. 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.

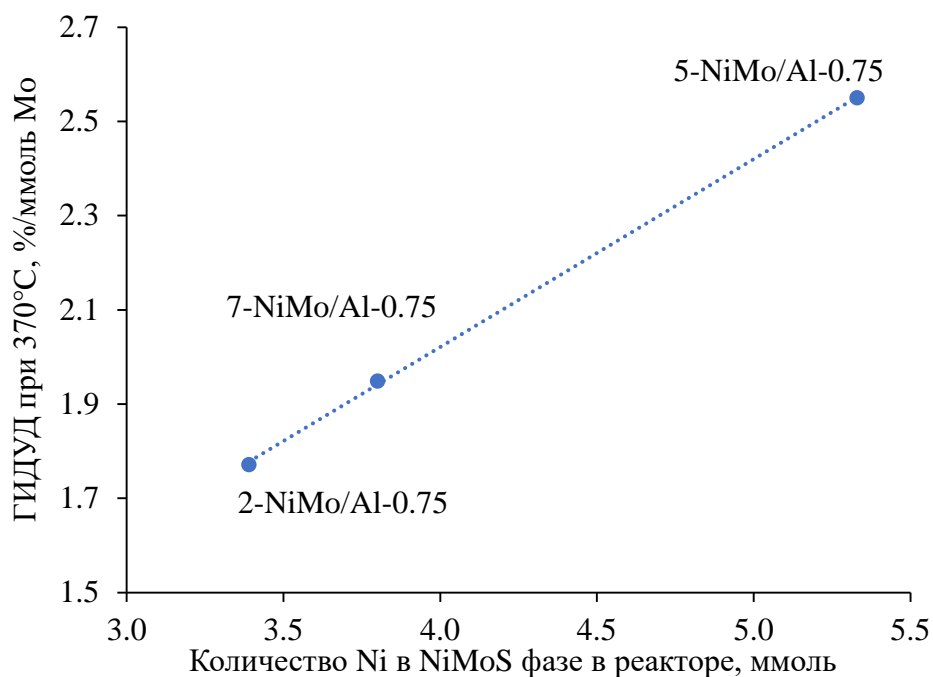


Рисунок 3.14 – Зависимость удельной глубины гидрирования при 370 °С от количества Ni в составе NiMoS фазы в реакторе

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.

Результаты CHNS-анализа отработанных катализаторов представлены в **таблице 3.6**. Исходя из содержания серы в отработанных образцах, все

синтезированные катализаторы осерняются глубоко массовой долей серы составляет от 71 до 76 % от стехиометрии.

Таблица 3.6 – Результаты CHNS-анализа отработанных катализаторов

Образец катализатора	Содержание, % масс.			
	C	H	N	S
2-NiMo/Al-0.75	1.21	1.56	0.21	5.12
5-NiMo/Al ₂ O ₃	1.97	1.84	0.19	8.96
7-NiMo/Al ₂ O ₃	2.32	1.66	0.25	10.92

Содержание коксовых отложений (углерода) предсказуемо увеличивалось пропорционально увеличению загрузки поверхности носителя Mo с 1.21 до 2.32 % масс., симбатно с увеличением количества органических агентов, использованных при приготовлении пропиточного раствора и, как упоминалось выше, оставляющих углеродные отложения на поверхности катализатора при проведении процесса сульфидирования.

3.2 Влияние объема пор носителя NiMo/Al₂O₃ катализаторов гидродеароматизации на их физико-химические свойства и каталитическую активность в процессе гидродеароматизации вторичных среднестиллятных фракций

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 применяемого 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, а также распределение пор по диаметрам применяемых носителей представлены на **рисунке 3.15**.

В соответствии с классификацией изотерм адсорбции пористая структура исследованных образцов промышленного оксида алюминия (экструдаты) и промышленного гидроксида алюминия характеризуется IV типом изотермы и петлей гистерезиса типа H2. Пропиточный раствор готовили таким образом, чтобы обеспечить одинаковую массовую долю оксидов активных металлов во всех образцах готового катализатора: MoO₃ – 23.5 % масс., NiO – 4.9 % масс.

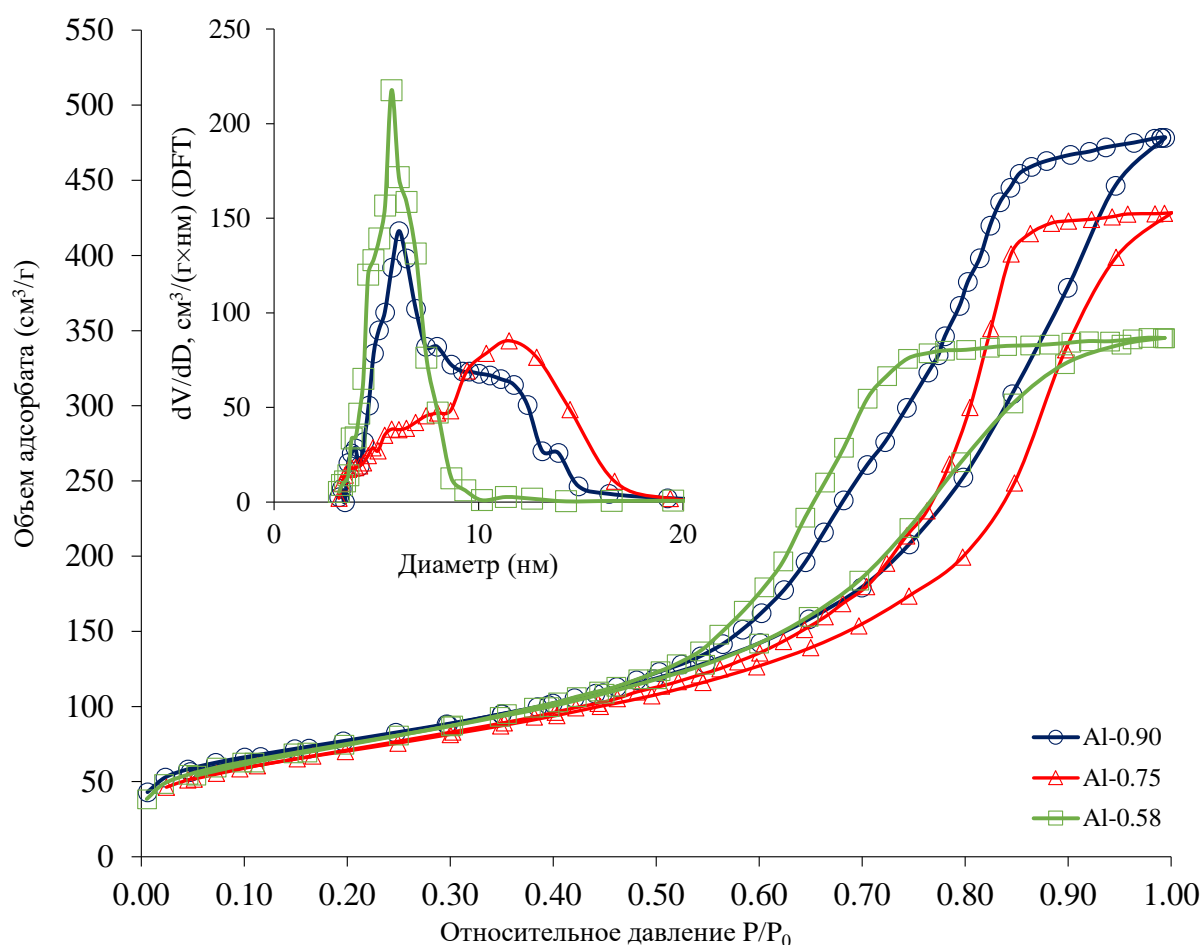


Рисунок 3.15 – Изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по диаметрам для использованных носителей

Концентрация MoO₃ в пропиточных растворах, а также текстурные характеристики применяемых образцов носителей и синтезированных на их основе 5-NiMo/Al-*n* катализаторов гидродеароматизации представлены в **таблице 3.7.**

Таблица 3.7 – 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 _{БЭГ} , 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

* в данной таблице представлен для удобства сравнения

Изотермы адсорбции-десорбции N₂ синтезированных образцов катализаторов серии NiMo/Al-*n* представлены на **рисунке 3.16**. Распределение пор по диаметрам в NiMo/Al-*n* катализаторах представлено на **рисунке 3.17**. В соответствии с классификацией изотерм адсорбции пористая структура исследованных образцов катализаторов серии 5-NiMo/Al-*n* характеризуется IV типом изотермы и петлей гистерезиса типа H₂.

Образец носителя Al-0.90 характеризовался наибольшим объемом пор. Наибольшим же размером пор обладал образец носителя Al-0.75. Все использованные в синтезе катализаторов деароматизации серии 5-NiMo/Al-*n* носители характеризовались мономодальным распределением пор.

Нанесение пропиточного раствора привело к уменьшению удельной площади поверхности и объема пор на 31-33%, что согласуется с количеством нанесенных компонентов.

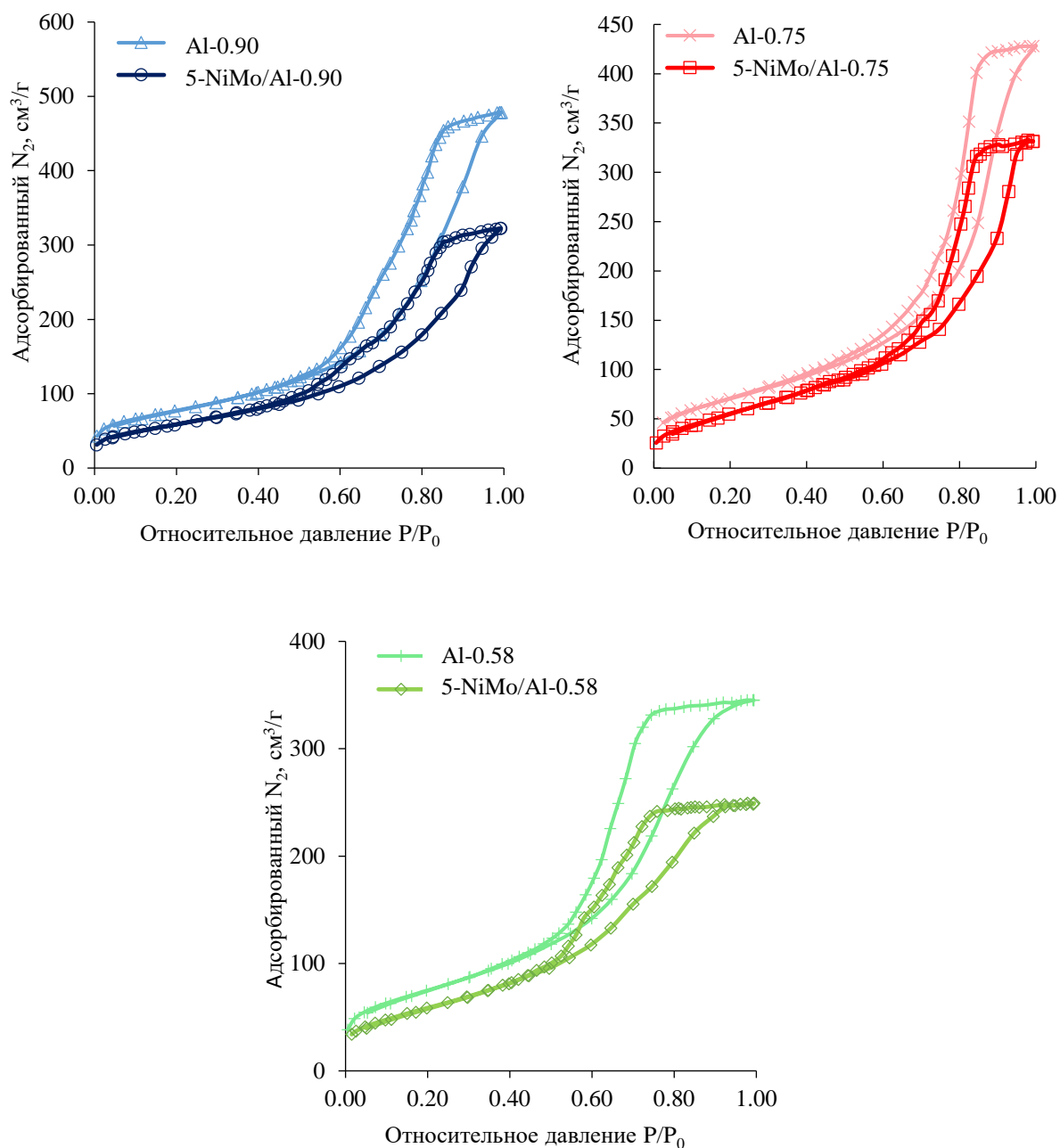


Рисунок 3.16 – Изотермы адсорбции-десорбции N₂ синтезированных образцов катализаторов серии 5-NiMo/Al-*n*

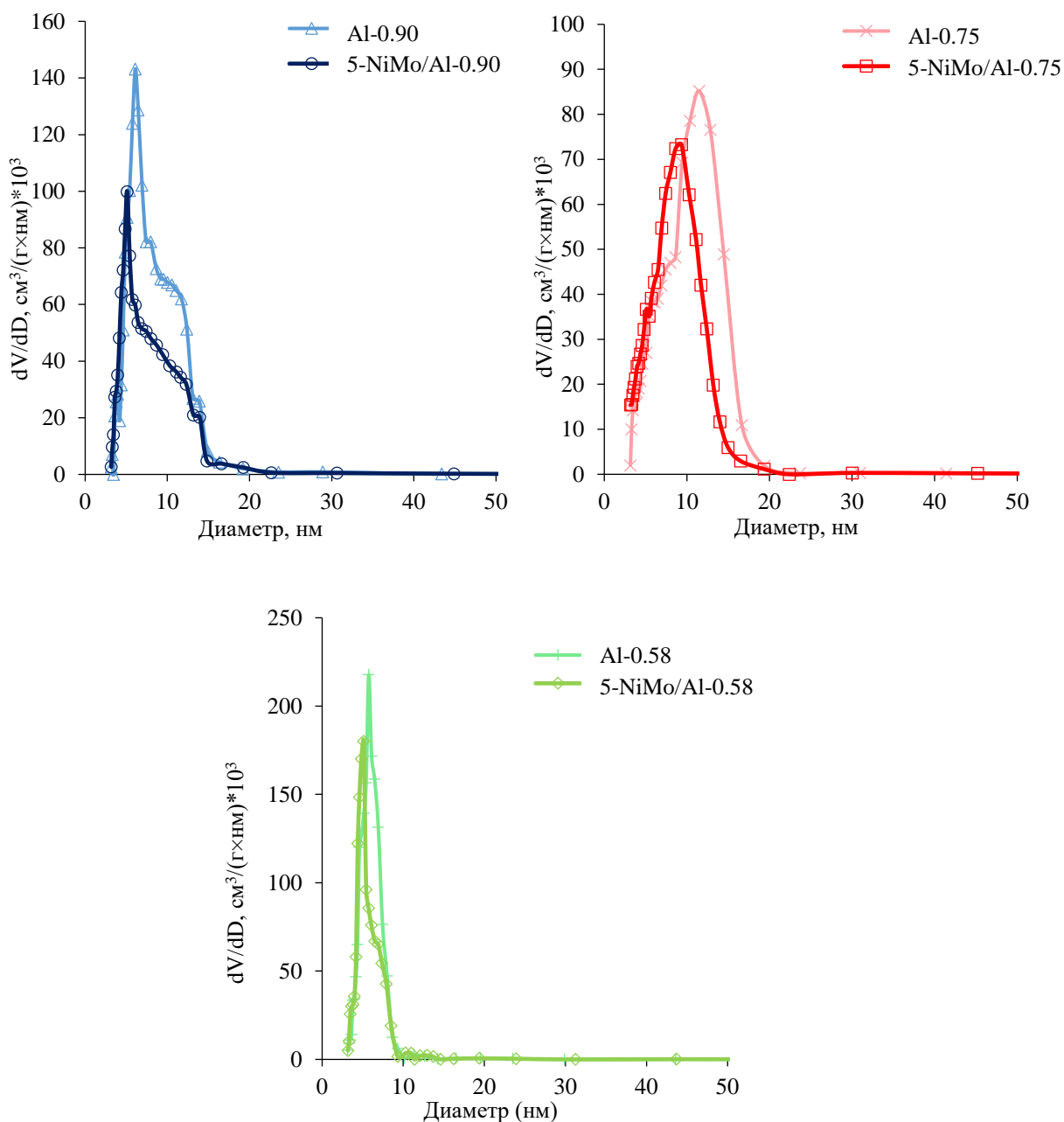
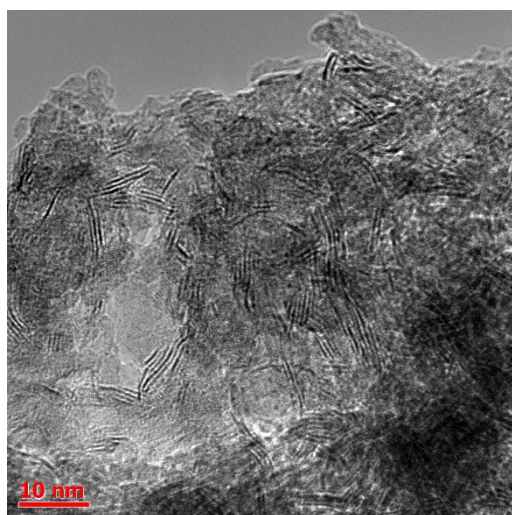
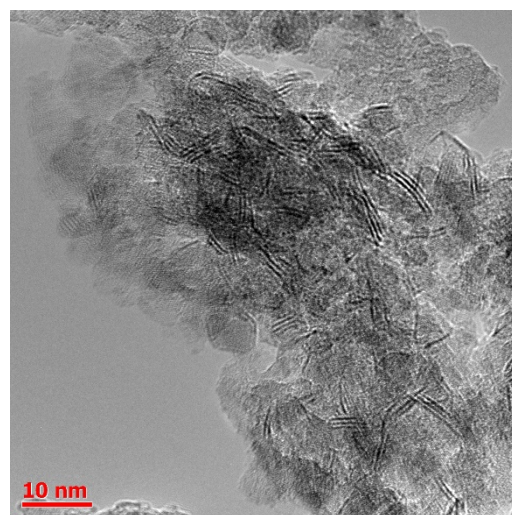


Рисунок 3.17 – Распределение пор по диаметрам в носителях и катализаторах деароматизации серии 5-NiMo/Al-*n*

ПЭМ-снимки сульфидированных образцов катализаторов серии 5-NiMo/Al-*n* представлены на **рисунке 3.18**. Морфологические характеристики частиц активной фазы NiMoS катализаторов серии 5-NiMo/Al-*n* сведены в **таблице 3.8**.



5-NiMo/Al-0.9



5-NiMo/Al-0.58

Рисунок 3.18 – ПЭМ-снимки сульфидированных NiMo/Al-*n* катализаторов

Таблица 3.8 – Морфологические характеристики частиц активной фазы катализаторов серии 5-NiMo/Al-*n*

Образец катализатора	\bar{L} , нм	\bar{N}	D
5-NiMo/Al-0.90	3.8	2.9	0.31
5-NiMo/Al-0.58	4.3	1.9	0.28

На **рис. 3.19-3.20** показано распределение частиц NiMoS фазы синтезированных образцов в зависимости от среднего количества слоев MoS₂ в упаковке, а также от линейных размеров частиц кристаллитов активной фазы.

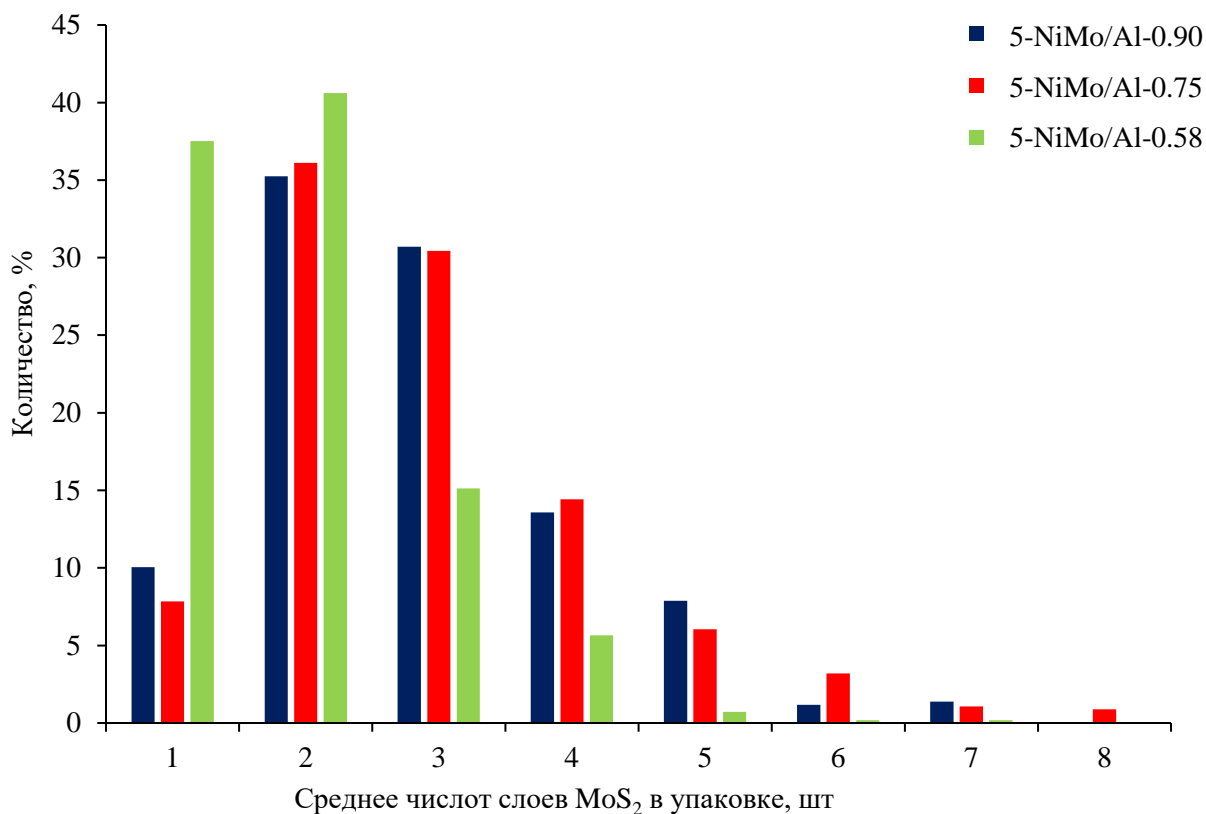


Рисунок 3.19 – Распределение частиц NiMoS фазы синтезированных образцов в зависимости от среднего количества слоев MoS₂ в упаковке

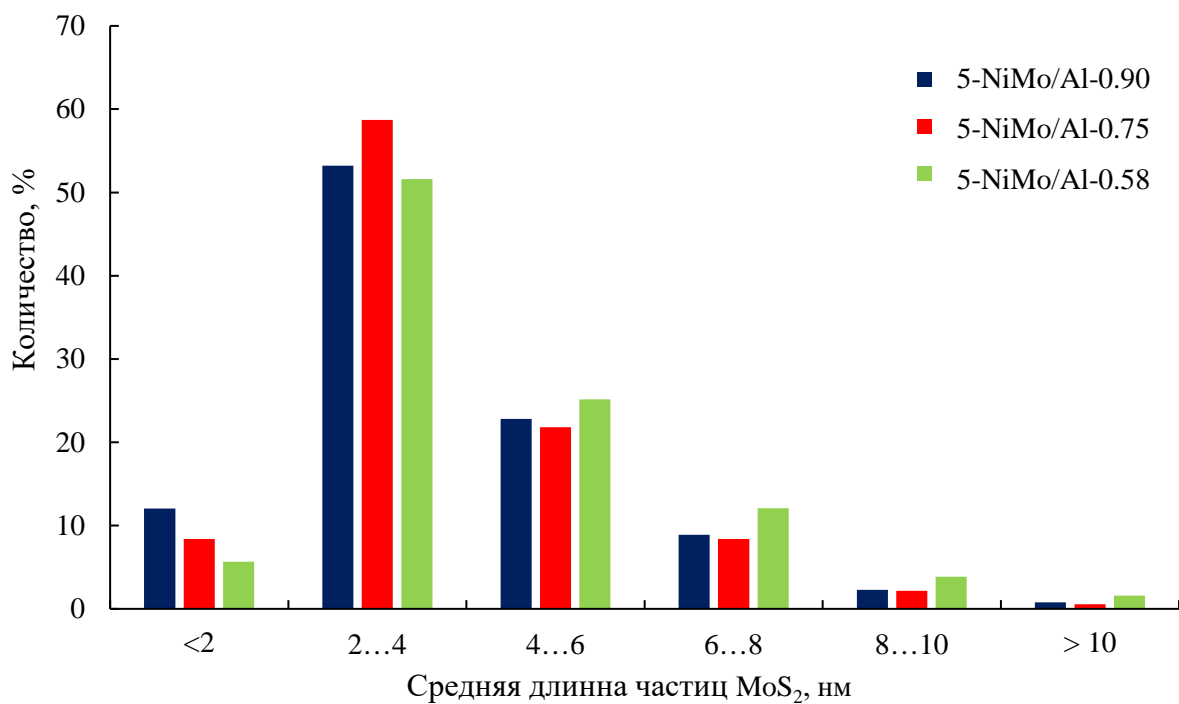


Рисунок 3.20 – Распределение частиц NiMoS фазы синтезированных образцов в зависимости от длины частиц кристаллитов активной фазы

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 MoS_2 в кристаллите снижалось с 2.9 до 1.9. Таким образом, показана обратная зависимость дисперсности частиц активной фазы от концентрации прекурсоров активной фазы в пропиточном растворе (рисунок 3.21).

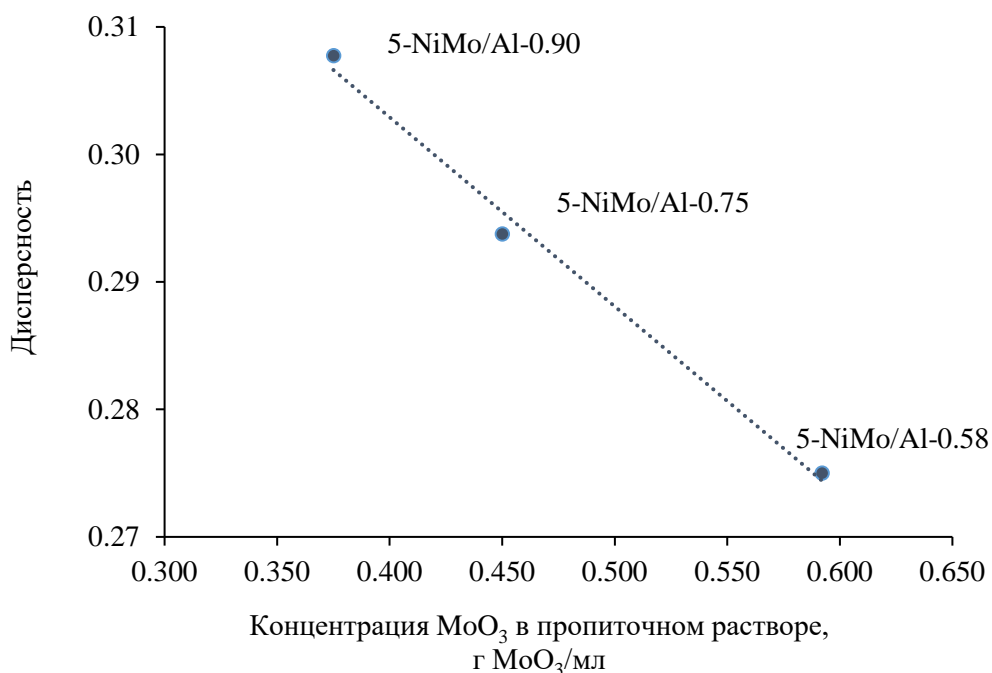


Рисунок 3.21 – Зависимость дисперсности активной фазы от концентрации MoO_3 в пропиточном растворе

С увеличением концентрации прекурсоров сульфидной фазы в порах носителя вероятность сегрегации частиц возрастает, что приводит к образованию частиц большего размера.

С целью получения достоверной информации о поверхностном составе синтезированных образцов катализаторов все сульфидированные образцы серии 5-NiMo/Al-*n* были исследованы методом РФЭС. Энергии связей основных пиков представлены в **таблице 3.9**.

Таблица 3.9 – Энергии связей (эВ), полученные методом РФЭС для Mo и Ni частиц на поверхности сульфидированных Ni-Mo/Al-*n* катализаторов

Образец катализатора	Mo 3d _{5/2}			Ni 2p _{3/2}			S 2p _{3/2}
	Mo ⁴⁺ (MoS ₂)	MoS _x O _y	Mo ⁶⁺ (MoO ₃)	NiMoS	NiS	Ni ²⁺	S ²⁻
5-NiMo/Al-0.90	227.8	228.7	230.9	852.6	851.4	855.3	160.1
5-NiMo/Al-0.58	227.7	228.7	230.8	852.5	851.4	855.3	160.1

Относительное содержание никелевых и молибденовых частиц на поверхности сульфидированных 5-NiMo/Al-*n* образцов катализаторов по данным РФЭС представлено в **таблице 3.10**.

Таблица 3.10 – Относительное содержание молибденовых и никелевых частиц на поверхности сульфидированных Ni-Mo/Al-*n* образцов катализаторов и степени промотирования кристаллитов по данным РФЭС

Образец катализатора	Содержание Mo, % отн.			Содержание Ni, % отн.			(Ni/Mo) _{slab}	(Ni/Mo) _{edge}
	MoS ₂	MoS _x O _y	Mo ⁶⁺	NiMoS	NiS	Ni ²⁺		
5-NiMo/Al-0.90	81	12	7	39	55	6	0.23	0.73
5-NiMo/Al-0.58	83	12	5	31	60	9	0.14	0.53

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

Активность синтезированных катализаторов оценивали по величине глубины гидрирования ароматических углеводородов при давлении 10 МПа, ОСПС = 1.0 ч⁻¹, кратность H₂/сырье = 1500 нл/л, при температуре процесса – 340-380 °С. Результаты представлены в **таблице 3.11**.

Все синтезированные образцы показали высокую степень гидрирования полициклических ароматических структур – от 92.2 до 99.0 %. Максимальной каталитической активностью обладал образец катализатора 5-NiMo/Al-0.75. Наиболее низкую каталитическую активность в процессе гидрирования высокоароматизированного вторичного сырья показал образец 5-NiMo/Al-0.58.

Таблица 3.11 – Каталитические свойства синтезированных 5-NiMo/Al-*n* образцов 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, %	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. Для образцов серии 5-NiMo/Al-*n* сохраняется аналогичное соотношения константы скорости реакций ГДС к константе скорости реакций ГИД полициклических ароматических углеводородов, как и для катализаторов серии *d*-NiMo/Al-0.75

Изменение глубины гидрирования, а также удельной глубины гидрирования коррелирует с содержанием Ni в составе NiMoS фазе. На рисунке 3.22 представлена зависимость удельной глубины гидрирования и удельной глубины гидрирования ароматических углеводородов при 370 °С от количества Ni в NiMoS-фазе в зоне реакции.

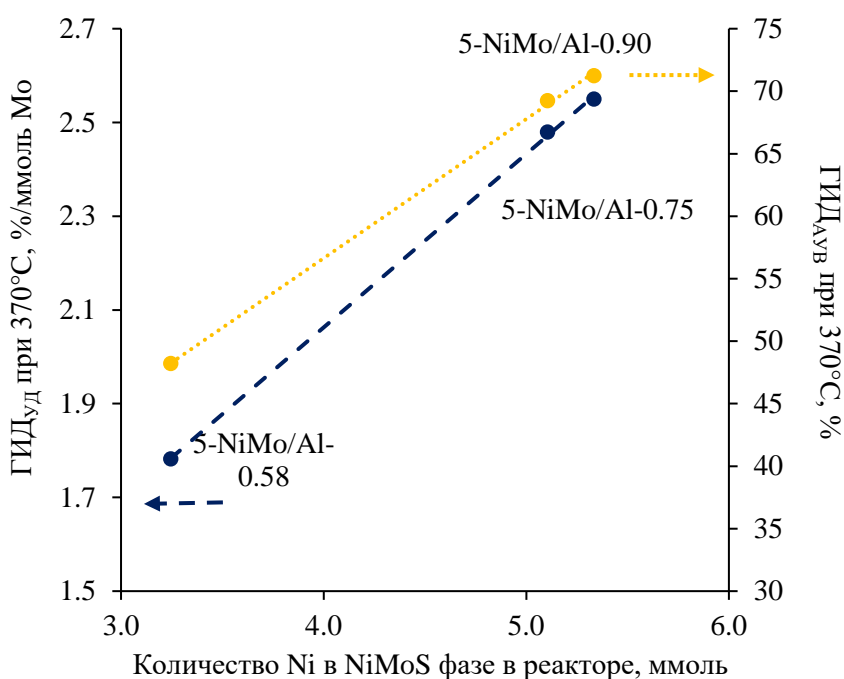


Рисунок 3.22 – Зависимость удельной глубины гидрирования АУВ и глубины гидрирования АУВ при 370 °С от количества Ni в NiMoS-фазе в зоне реакции

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, представленные на **рисунке 3.23**.

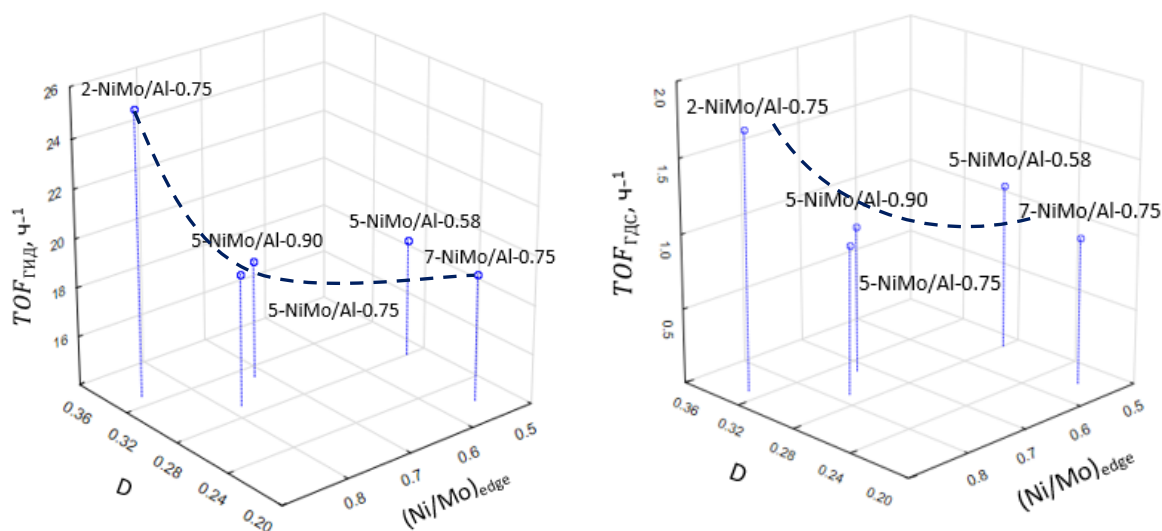


Рисунок 3.23 – Трехмерные зависимости значений частоты превращений в гидродеароматизации (слева) и гидрообессеривании (справа) при 370°C от дисперсности и степени промотирования ребер кристаллитов NiMoS фазы двух серий NiMo/Al₂O₃ катализаторов

Максимальная частота оборота в гидрировании ароматических углеводородов и гидрообессеривании наблюдается для катализатора с наименьшей загрузкой Mo (2 ат Mo/нм²), обладающего при этом 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.

Выводы к главе 3:

1. Установлено, что конверсия ароматических углеводородов при переработке смеси вторичных газойлей на полученных NiMo/Al₂O₃ катализаторах гидродеароматизации увеличивается с ростом массовой доли активных металлов в катализаторе и, таким образом, количеством активной фазы в реакторе: при увеличении количества MoS₂ в реакторе с 11.9 до 31.3 ммоль глубина гидрирования ароматических углеводородов возрастает с 27.3 до 74.3 %.

2. Эффективность использования активных металлов, выраженная в удельной глубине гидрирования, зависит от содержания никеля в смешанной триметаллической NiMoS сульфидной фазе. Увеличение количества Ni в составе NiMoS-фазы в реакторе с 3.3 ммоль до 5.3 ммоль приводит к росту удельной глубины гидрирования с 1.8 до 2.6 %/ммоль MoS₂.

3. Показано, что увеличение поверхностной загрузки Mo в синтезированных NiMo/Al₂O₃ катализаторах гидродеароматизации приводит к ожидаемому снижению дисперсности активной сульфидной фазы, а также к перераспределению никеля – доля никеля в смешанной сульфидной NiMoS фазе снижается с 66 до 28 % отн., доля никеля в NiS_x фазе увеличивается с 22 до 61 % отн., при увеличении поверхностной загрузки с 2 до 7 ат. Мо/нм².

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

5. Определено, что лучшими каталитическими свойствами обладают катализаторы с загрузкой Mo, равной 4.6-5.3 ат. Мо/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.

6. Содержание кокса в отработанных катализаторах увеличивалось пропорционально загрузке поверхности носителя атомами Мо, что косвенно коррелирует с количеством внесенных органических прекурсоров активной фазы.

7. Показано, что 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 и высокой плотности.

Глава 4 Сравнительные испытания с промышленными референсами, оценка возможности получения на разработанном катализаторе компонентов дизельного топлива и маловязкой углеводородной основы буровых растворов, разработка научной основы промышленного способа приготовления NiMo/Al₂O₃ катализатора гидродеароматизации предложенного состава

Данная 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 вторичных среднестиллятных фракций предложенного состава.

4.1 Сравнение с промышленными референсами

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. Содержание оксидов активных металлов (для 5-NiMo/Al-0.75) и активных металлов (для НВС-А), а также текстурные характеристики представлены в **таблице 4.1**.

Таблица 4.1 – Содержание оксидов активных металлов/активных металлов и текстурные характеристики образцов НВС-А и NiMo/Al-0.75

Образец	Содержание, % масс.			Текстурные характеристики носителя и сульфидированных образцов		
	MoO ₃	W	Ni/(NiO)	S _{БЭТ} ,	V _р ,	D _{эф} ,
				м ² /г	см ³ /г	нм
НВС-А	-	33.0	16.5	38	0.08	3.8
NiMo/Al-0.75	23.5	-	4.9	175	0.51	9.4

Опираясь на представленные в табл. 4.1 результаты, можно сделать вывод о том, что промышленный массивный катализатор НВС-А в сравнении с катализатором NiMo/Al-0.75 имеет слаборазвитую поверхность с минимальной долей свободного объема пор.

Сравнительные испытания с промышленным аналогом НВС-А проводили в диапазоне температур 340-380 °С, давлении – 10.0 МПа, кратности H₂/сырье = 1500 нл/л, ОСПС=1.0 ч⁻¹. В качестве сырья использовали смесь вторичных среднедистиллятных газойлей, состоящую на 85% об. из легкого газойля каталитического крекинга и на 15 % об. из легкого газойля замедленного коксования. Активность катализаторов оценивали по величине глубины гидрирования ароматических углеводородов. Основные результаты сравнительных испытаний NiMo/Al-0.75 и НВС-А представлены на рисунке 4.1.

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, в то время как для промышленного референса НВС-А – 36.2 % масс. и 56 ppm. Разница в активности исследованных катализаторов может быть объяснена морфологическими характеристиками активной фазы двух образцов.

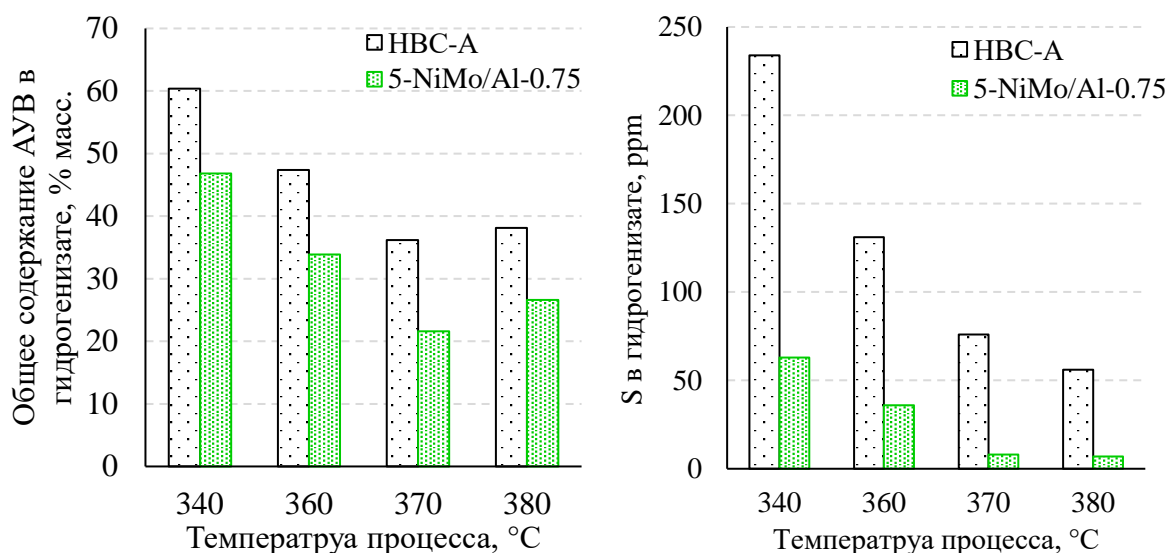


Рисунок 4.3 – Результаты сравнительных испытаний 5-NiMo/Al-0.75 и HBC-A

Массивный никель-вольфрам-сульфидный катализатор (рисунок 4.2) имеет многократно-большую длину частиц (HBC-A – 37.1 нм, 5-NiMo/Al-0.75 – 4.0 нм), количество слоев в упаковке (HBC-A – 6.7, 5-NiMo/Al-0.75 – 2.6) и, соответственно, намного меньшую дисперсность (HBC-A – 0.03, 5-NiMo/Al-0.75 – 0.29) активной фазы в сравнении с синтезированным нанесенным образцом 5-NiMo/Al-0.75.



HBC-A

Рисунок 4.2 – ПЭМ-снимки сульфидированных NiMo/Al₂O₃ катализаторов

Низкая дисперсность активной фазы, в свою очередь, может быть обусловлена способом синтеза катализатора HBC-A, и, как следствие,

неразвитой удельной поверхностью, объясняющей его более низкую активность в целевых реакциях в сравнении с разработанным катализатором.

Приведенные данные сравнительных испытаний катализаторов NiMo/Al-0.75 и НВС-А свидетельствуют о преимуществе разработанной системы перед промышленным аналогом НВС-А. Применение катализатора NiMo/Al-0.75 за счет его большей активности в целевых реакциях может способствовать значительному снижению температуры процесса, необходимой для достижения требуемого содержания ароматических углеводородов, и, как следствие, приведет к увеличению диапазона рабочих температур процесса.

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 процессе гидроочистки смеси прямогонной дизельной фракции с 40 % об. вторичных компонентов (20 % об. ЛГКК и 20 % об. ЛГЗК). Сульфидирование двух каталитических систем проводили в соответствии с представленной в Главе 2 методикой активации, за исключением операционного давления, не превышающего 6.0 МПа. После сульфидирования катализаторы прирабатывали на чистой ПДФ в течение 48 часов непрерывной работы.

Основные физико-химические свойства сырья и полученных гидрогенизатов представлены в **таблице 4.2**.

Табл. 4.2 – Результаты сравнительных испытаний на стационарных значениях активности после 72 часов непрерывной работы

Образец	Характеристика гидрогенизата					
	S, ppm	N, ppm	Содержание ароматических углеводородов, % масс.			
			∑	Моно-	Би-	Три+
Сырье	11200	324	40.2	22.5	6.2	11.5
<i>Гидрогенизат</i>						
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

Использованное сырье является высокосернистым, с повышенным содержанием ароматических углеводородов за счет добавления в сырье легкого газойля каталитического крекинга.

Испытанные катализаторы показали сопоставимый уровень каталитической активности, в том числе в реакциях гидрирования ароматических углеводородов, гидродеазотирования, а также гидрообессеривания.

По результатам каталитических экспериментов установлено, что разработанный NiMo/Al-0.75 образец не уступает по активности импортному высокопроцентному NiMo/Al₂O₃ катализатору гидроочистки дизельных фракций.

4.2 Оценка возможности получения компонентов дизельного топлива и маловязкой углеводородной основы буровых растворов

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.

По результатам литературного обзора (Глава 1) установлено, что углеводородные основы для буровых растворов делятся на три группы по содержанию ароматических и полициклических ароматических углеводородов: I группа – с содержанием ароматических углеводородов более 5 % масс. и ПАУ более 0.35 % масс; II группа – с содержанием ароматических углеводородов от 0.5

до 5 % масс. при содержании ПАУ от 0.001 до 0.35 % масс.; III группа – с низким или незначительным содержанием ароматических веществ, а именно менее 0.5 % масс. и менее 0.001 % масс. (10 ppm) ПАУ.

Одним из известных способов снижения содержания ароматических углеводородов и, как следствие, плотности в продуктах процесса гидрирования является снижение объемной скорости подачи сырья, повышение операционного давления в системе, 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.

4.2.1 Влияние давления процесса на активность катализатора гидродеароматизации предложенного состава

Процесс гидрирования с применением катализатора 5-NiMo/Al-0.75 проводили при следующих условиях:

- давление – 10-20 МПа;
- температура – 340-420°С;
- объемная скорость подачи сырья – 0.5 ч⁻¹;
- кратность H₂/сырье – 1500 нм³/м³ сырья.

В качестве сырья использовали смесь вторичных среднедистиллятных газойлей, состоящую на 85% об. из легкого газойля каталитического крекинга и на 15 % об. из легкого газойля замедленного коксования. Активность катализаторов оценивали по величине глубины гидрирования ароматических углеводородов.

Технологические параметры и качество полученных гидрогенизатов представлены в табл. 4.4.

Таблица 4.4 – Технологические параметры и качество полученных гидрогенизатов

Технологические параметры			Характеристика гидрогенизата						Активность
Р, МПа	Т, °С	ОСПС, ч ⁻¹	Плотность при 15°С, кг/м ³	Содержание серы, ppm	Содержание ароматических углеводородов, % масс.				ГИД, % отн.
					Общее	Моно-	Би-	Три+	
		Сырье	945.1	10930	75.1	25.1	41.5	8.5	–
10.0	340	0.5	864.2	29	34.9	32.4	2.3	0.2	53.5
	360	0.5	856.1	< 10	26.5	25.2	1.2	0.1	64.7
	370	0.5	844.6	< 10	10.6	10.3	0.3	0.0	85.9
	380	0.5	849.3	< 10	12.6	11.7	0.8	0.1	83.2
15.0	360	0.5	853.2	< 10	15.2	14.9	0.3	0.0	79.8
	370	0.5	846.5	< 10	11.7	11.3	0.4	0.0	84.4
	380	0.5	838.3	< 10	5.4	5.0	0.4	0.0	92.8
	400	0.5	852.1	< 10	10.2	9.7	0.5	0.0	86.4
20.0	360	0.5	843.3	< 10	2.7	2.6	0.1	0.0	96.4
	380	0.5	832.3	< 10	1.9	1.8	0.1	0.0	97.4
	400	0.5	819.0	< 10	1.3	1.3	0.0	0.0	98.3
	420	0.5	806.7	< 10	2.9	2.7	0.2	0.0	96.1

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 представлены на рисунке 4.3.

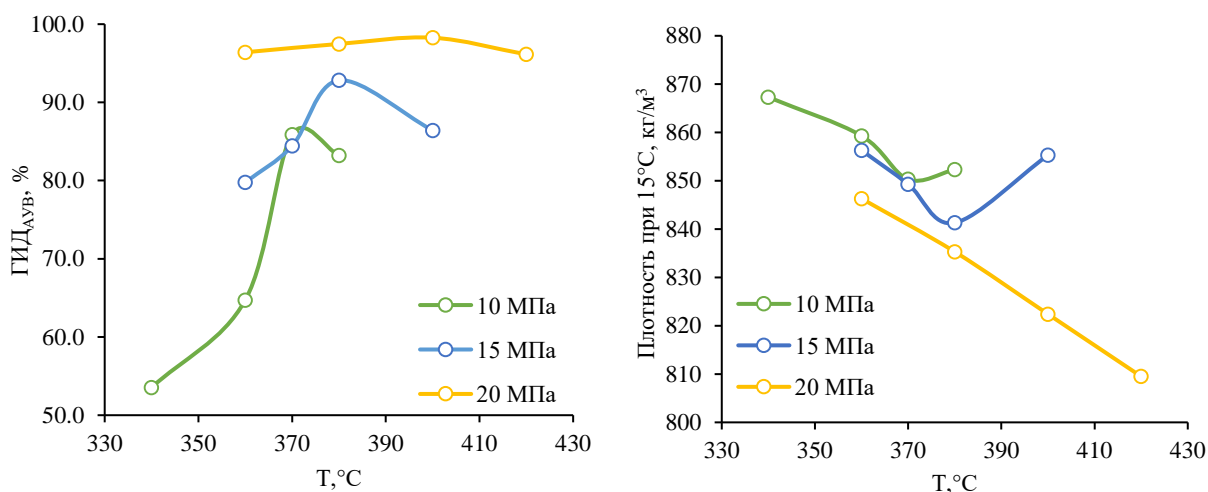


Рисунок 4.3 – Зависимости глубины гидрирования АУВ (слева) и плотности при 15°C (справа) получаемых гидрогенизатов от давления и температуры процесса гидродеароматизации на 5-NiMo/Al-0.75 катализаторе

При постоянных объемной скорости и давлении, как было показано выше, зависимость степени гидрирования от температуры проходит через максимум, определенный сдвигом термодинамического равновесия в сторону реакции дегидрирования. Повышение давления водорода способствует подавлению реакций дегидрирования и сдвиг термодинамического равновесия наблюдается в области более высокого температурного диапазона: при давлении 10 МПа – в области температур 370°C, при давлении 15 МПа – при 380 °C, при давлении 20 МПа – в диапазоне 400°C.

При увеличении давления с 10 до 20 МПа максимально достигаемая глубина гидрирования увеличилась с 85.9 до 98.3 %, при этом общее максимально достигаемое содержание ароматических углеводородов снижается с 10.6 % масс. до 1.3 % масс.

Высокая плотность гидрогенизатов при 10 и 15 МПа свидетельствует о преимущественном протекании реакций насыщения ароматических ядер и незначительном объеме реакций расщепления нафтеновых колец, в результате которых происходит перераспределение групп нафтеновых углеводородов в сторону большей концентрации моноциклов. При повышении давления до 20 МПа, а также за счет смещения точки экстремума в высокотемпературную область, наблюдается резкое снижение плотности получаемого продукта за счет протекания реакций термического крекинга под давлением с последующим гидрированием получаемых продуктов.

На **рисунке 4.4** представлена трехмерная зависимость общего содержания ароматических углеводородов от температуры и давления процесса при ОСПС 0.5 ч^{-1} . На **рисунке 4.5** представлена трехмерная зависимость содержания полициклических ароматических углеводородов от температуры и давления процесса при ОСПС 0.5 ч^{-1} .

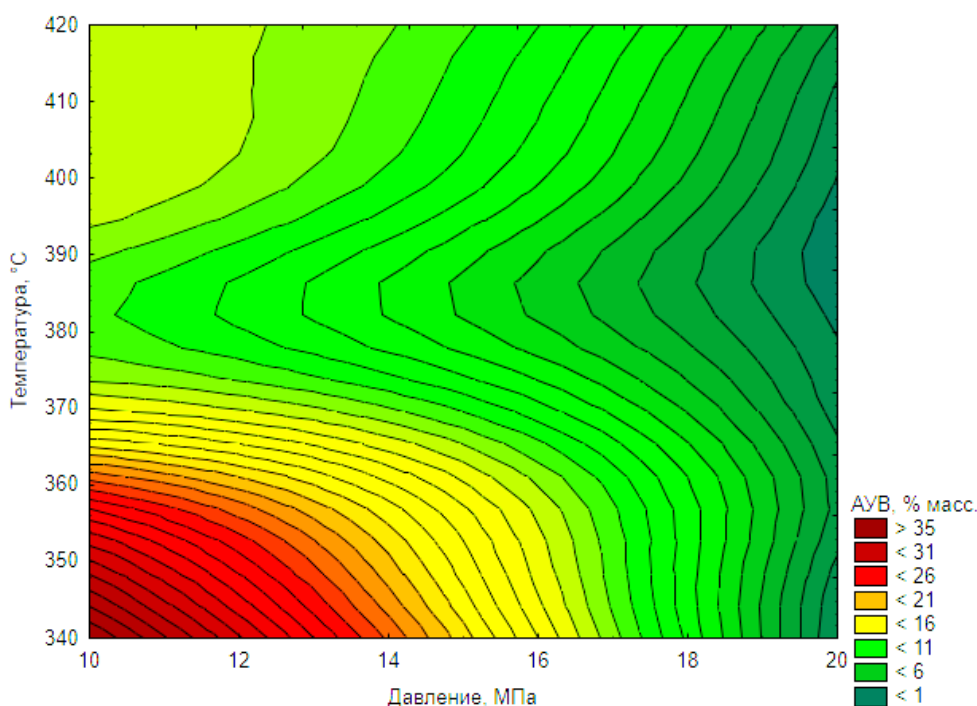


Рисунок 4.4 – Зависимость общего содержания ароматических углеводородов (% масс.) в продуктах гидрирования от температуры и давления процесса

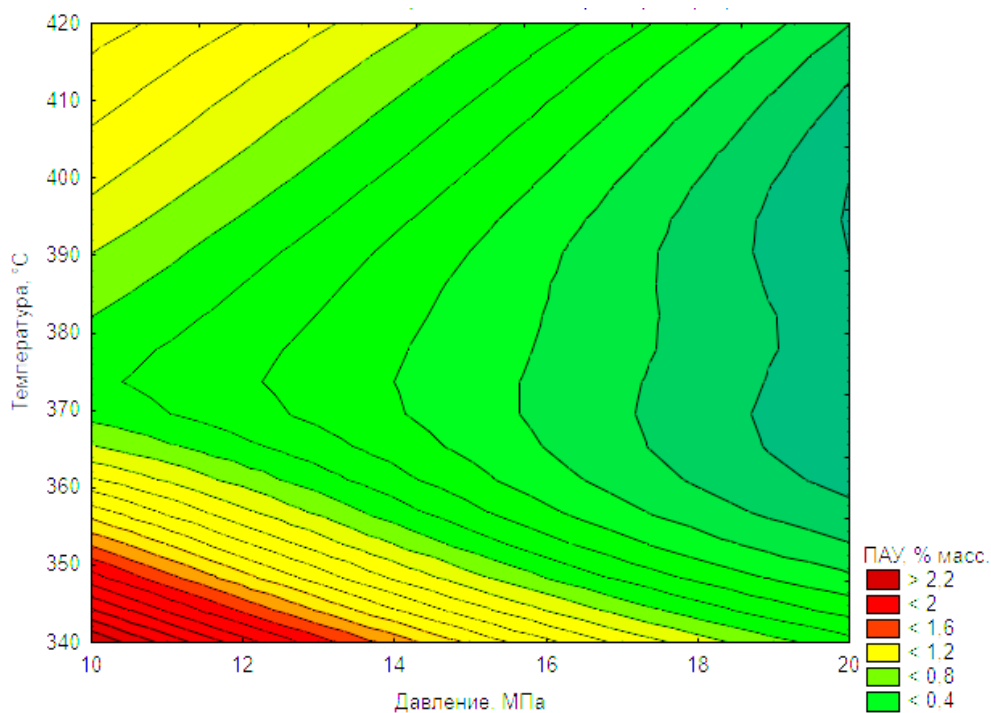


Рисунок 4.5 – Зависимость содержания полициклических ароматических углеводородов (% масс.) в продуктах гидрирования от температуры и давления процесса

Представленные на рисунке 4.4 и рисунке 4.5 зависимости наглядно показывают, что содержание общих ароматических углеводородов снижается труднее, чем содержание ПАУ, что вызвано сложностью гидрирования одноядерных ароматических углеводородов. Получение из используемой смеси вторичных среднестиллятных газойлей на катализаторе NiMo/Al-0.75 продукта с общим содержанием ароматических углеводородов менее 5 % масс. при ОСПС равной $0,5 \text{ ч}^{-1}$, пригодной для выделения маловязкой углеводородной основы буровых растворов, возможно только при давлении более 18 МПа, получение же компонента дизельного топлива с общим содержанием ароматических углеводородов менее 15 % масс., удовлетворяющего перспективным требованиям Всемирной топливной хартии для дизельного топлива Категории 5, становится возможным при рабочем давлении процесса от 10 МПа и выше.

При этом разработанный катализатор позволяет получать продукт с содержанием полициклических ароматических углеводородов менее 8 % масс.

на всем исследованном диапазоне давлений. В случае необходимости получения маловязкой углеводородной основы буровых растворов группы III классификации OGP с содержанием ароматических соединений менее 0.5 % масс. и менее 0.001 % масс. (10 ppm) ПАУ процесс необходимо вести при операционном давлении более 20 МПа.

С целью оценки возможности получения компонента дизельного топлива, а также маловязкой углеводородной основы буровых растворов были выбраны гидрогенизаты, полученные при давлениях 15 и 20 МПа соответственно. Выбор гидрогенизатов обусловлен плотностью не более 845 кг/м³, требуемой для получения компонента дизельного топлива, а при 20 МПа ультранизким содержанием ароматических углеводородов, необходимых для выделения маловязкой углеводородной основы буровых растворов II группы классификации OGP. Основные показатели качества выделенных продуктов, а также технологические условия их получения представлены в **таблице 4.5**.

Таким образом, применение катализатора гидродеароматизации 5-NiMo/Al-0.75 в процессе глубокого гидрирования высокоароматизированного вторичного среднестиллятного сырья позволяет получать при температуре 380°C, давлении 15 МПа и ОСПС 0.5 ч⁻¹ компонент дизельного топлива марки ДТ-Е-К5, удовлетворяющего основным требованиям ГОСТ 32511-2013, за исключением цетанового числа, а также при температуре выше 380°C, давлении 20 МПа и ОСПС 0.5 ч⁻¹ углеводородную основу для буровых растворов, удовлетворяющую требованиям Группы II по классификации OGP. Для обеспечения требований ГОСТ 32511-2013 по показателю цетанового числа потребуются применение цетаноповышающей присадки.

Таблица 4.5 – Технологические условия получения и основные физико-химические свойства целевых продуктов

Наименование показателя	Требования нормативных документов		Качество полученных продуктов	
	ГОСТ 32511-2013 ДТ-Е-К5	МУОБР	Компонент ДТ-Е-К5	Образец МУОБР
Технологические параметры получения компонентов				
Давление, МПа	-	-	15	20
Температура, °С	-	-	380	380-400
ОСПС, ч ⁻¹	-	-	0.5	0.5
Выход на сырье, % масс.	-	-	97.5	67.4
Свойства получаемых целевых продуктов				
1. Цетановое число	> 51.0	-	49.8	-
2. Цетановый индекс	> 46.0	-	46.1	-
3. Плотность при 15°С, кг/м ³	820.0 – 845.0	804.0 – 855.0	843.0	846.4
4. Массовая доля ароматических углеводородов, % масс.	-	< 5.0 (II и III OGP)	5.6	1.4
Моно-	-	-	5.1	1.3
Полициклические	< 8	не более 0.35 (II и III OGP)	0.5	0.1
5. Массовая доля серы, ppm	< 10	-	< 10	< 10
6. Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С	> 55	Более 70	71	84
7. Кинематическая вязкость при 40°С, мм ² /с	2.000 – 4.500	1.6 – 3.2	2.10	2.45
8. Фракционный состав:				
до температуры 180 °С перегоняется, % об.	-	-	9	-
при температуре 250°С перегоняется, % об.	< 65	-	64	-
при температуре 350°С перегоняется, % об.	> 85	-	100	-
до температуры 360°С перегоняется, % об.	-	-	-	-
95 % об. перегоняется при температуре, °С	< 360	-	315	-
9. Предельная температура фильтруемости, °С	< минус 15	-	минус 17	минус 46
10. Температура помутнения, °С	-	-	минус 12	минус 41
11. Температура застывания, °С	-	< минус 40	минус 19	минус 52
12. Анилиновая точка, °С	-	более 72	-	82

4.2.2 Оценка возможности применения разработанного катализатора в двухстадийной технологии гидродеароматизации

Для обеспечения возможности тиражирования технологии гидродеароматизации с использованием доступного на рынке оборудования необходимо проводить процесс при давлении не более 10-17 МПа (типичное значение для современных установок гидрокрекинга). Такое смягчение параметров процесса требует применения двухстадийной технологии гидродеароматизации.

Были проведены исследования по применению разработанного катализатора 5-NiMo/Al-0.75 в качестве катализатора первой стадии в двухстадийном процессе. Нарботку сырья для второй ступени проводили при давлении 10 МПа, температуре 360 °С, ОСПС – 1 ч⁻¹, соотношении H₂/сырье – 1500 нм³/м³. Параметры работы первой ступени подбирались с целью обеспечения наименьшей стартовой температуры процесса.

В качестве катализатора второй стадии использовали коммерческий Pt-Pd/Al₂O₃-SiO₂ катализатор гидродеароматизации дизельных фракций с суммарным содержанием Pt и Pd ~1.0 % масс., который предварительно восстанавливали в среде водорода при 280 °С. Условия процесса выбраны согласно инструкции по эксплуатации катализатора: давление – 10 МПа, температура – 340 °С, ОСПС – 1 ч⁻¹, соотношении H₂/сырье – 1000 нм³/м³.

Свойства полученных на разных стадиях процесса гидрогенизатов представлены в **таблице 4.7**. Из гидрогенизатов второй стадии были выделены: стабилизацией (отгоном бензиновой) части с применением атмосферной разгонки – компонент дизельного топлива, а также вакуумной разгонкой – фракция 200-270 °С, соответствующая маловязкой углеводородной основе буровых растворов. Основные показатели качества полученных продуктов представлены в **таблице 4.8**.

Таблица 4.7 – Свойства полученных гидрогенизатов

Наименование показателя	I стадия	II стадия
1. Плотность при 15°C, кг/м ³	869.1	805.1
2. Массовая доля ароматических углеводородов, % масс.	30.8	0.4
Моно-	24.9	0.4
Полициклические	5.9	0.0
3. Массовая доля серы, ppm	9.0	менее 1.0
4. Температура застывания, °C	минус 55	минус 72
5. Фракционный состав, °C		
- температура начала кипения	59	62
- 10 % об. перегоняется при температуре	176	152
- 50 % об. перегоняется при температуре	217	212
- 90 % об. перегоняется при температуре	288	252
- 95 % об. перегоняется при температуре	318	278

Из данных **табл. 4.8** следует, что применение катализатора гидродеароматизации 5-NiMo/Al-0.75 в двухстадийном процессе позволяет получать из вторичного сырья компонент дизельного топлива арктического, класса 4, экологического класса K5, марки ДТ-А-К5, а также углеводородную основу для буровых растворов Группы III по классификации OGP. Значительное улучшение низкотемпературных свойств связано с проходящими на второй стадии процесса реакциями частичного крекинга и селективного раскрытия нафтеновых колец, позволяющие также значительно снизить плотность получаемого продукта.

Таблица 4.8 – Основные физико-химические свойства целевых продуктов

Наименование показателя	Требования нормативных документов		Качество полученных продуктов	
	ГОСТ 32511-2013 Класс 4 ДТ-А-К5	МУОБР	Компонент Класс 4 ДТ-А-К5	Образец МУОБР
1. Цетановое число	> 47.0	-	47.5	-
2. Цетановый индекс	> 43.0	-	43.6	-
3. Плотность при 15°C, кг/м ³	800.0 – 840.0	804.0 – 855.0	835.3	819.2
4. Массовая доля ароматических углеводородов, % масс.	-	не более 5.0 (II и III OGP)	0.6	0.4
Моно-	-	-	0.6	0.4
Полициклические	< 8.0	не более 0.35 (II и III OGP)	< 0.1	< 0.1
5. Массовая доля серы, ppm	< 10	-	< 10	< 10
6. Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °C	> 30	Более 70	35	73
7. Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	1.400 – 4.000	1.6 – 3.2	1.710	2.350
8. Фракционный состав:				
до температуры 180 °C перегоняется, % об.	< 10	-	9	-
при температуре 250°C перегоняется, % об.	-	-	-	-
при температуре 350°C перегоняется, % об.	-	-	-	-
до температуры 360°C перегоняется, % об.	> 95	-	100	-
95 % об. перегоняется при температуре, °C	-	-	-	-
9. Предельная температура фильтруемости, °C	< минус 44	-	минус 45	-
10. Температура помутнения, °C	< минус 34	-	минус 37	-
11. Температура застывания, °C	-	< минус 40	минус 50	минус 64
12. Анилиновая точка, °C	-	более 72	-	95
13. Выход на сырье, % масс.			93.4	79.4

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 4.6**) подразумевает использование только катализатора 5-NiMo/Al-0.75, повышенное давление водорода – 15-20 МПа, и ОСПС – 0.4-0.6 ч⁻¹.

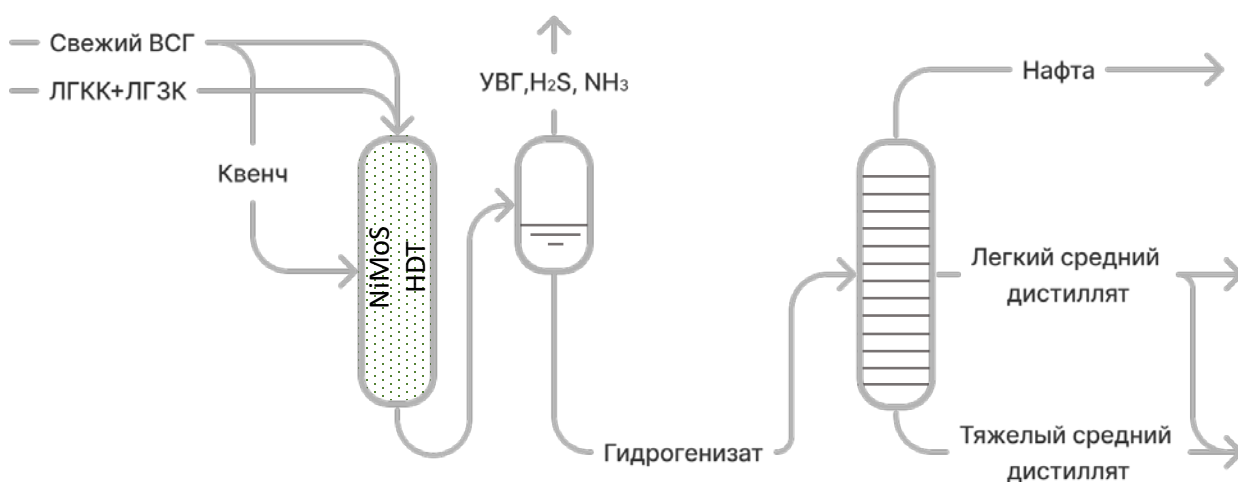


Рисунок 4.6 – Предложенная одностадийная схема процесса гидродеароматизации с разработанным NiMo/Al₂O₃ катализатором

Двухстадийная технология, представленная на **рисунке 4.7**, предполагает применение 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.

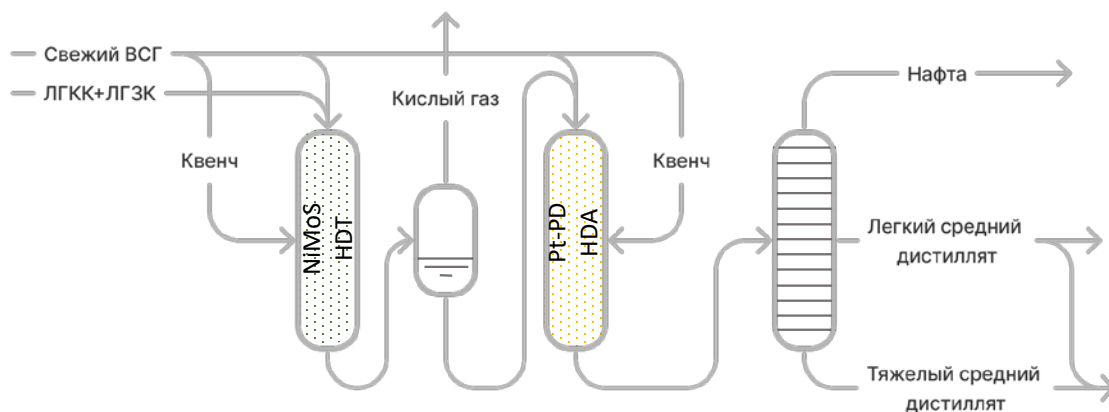


Рисунок 4.7 – Предложенная двухстадийная схема процесса гидродеароматизации с разработанным $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатором гидродеароматизации на первой ступени

Жидкие продукты первой стадии направляются на сепарацию для удаления сероводорода и аммиака. После чего гидрогенизат поступает в реактор второй стадии, в котором происходит догидрирование до остаточного содержания АУВ не более 0.5 % масс. Продукт из второго реактора поступает на стабилизацию и разделение в ректификационную колонну, где происходит выделение целевых фракций, в зависимости от требований продуктовой корзины, либо компонента дизельного топлива, либо маловязкой углеводородной основы буровых растворов.

4.3 Реализация научных положений в виде предложений по промышленному способу приготовления $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора гидродеароматизации

На основании проведенных исследований были предложены основные стадии промышленного синтеза катализатора гидродеароматизации предложенного состава. Адаптированная блок-схем промышленного производства 5-NiMo/Al-0.75 катализатора гидродеароматизации представлена на **рисунке 4.8**.

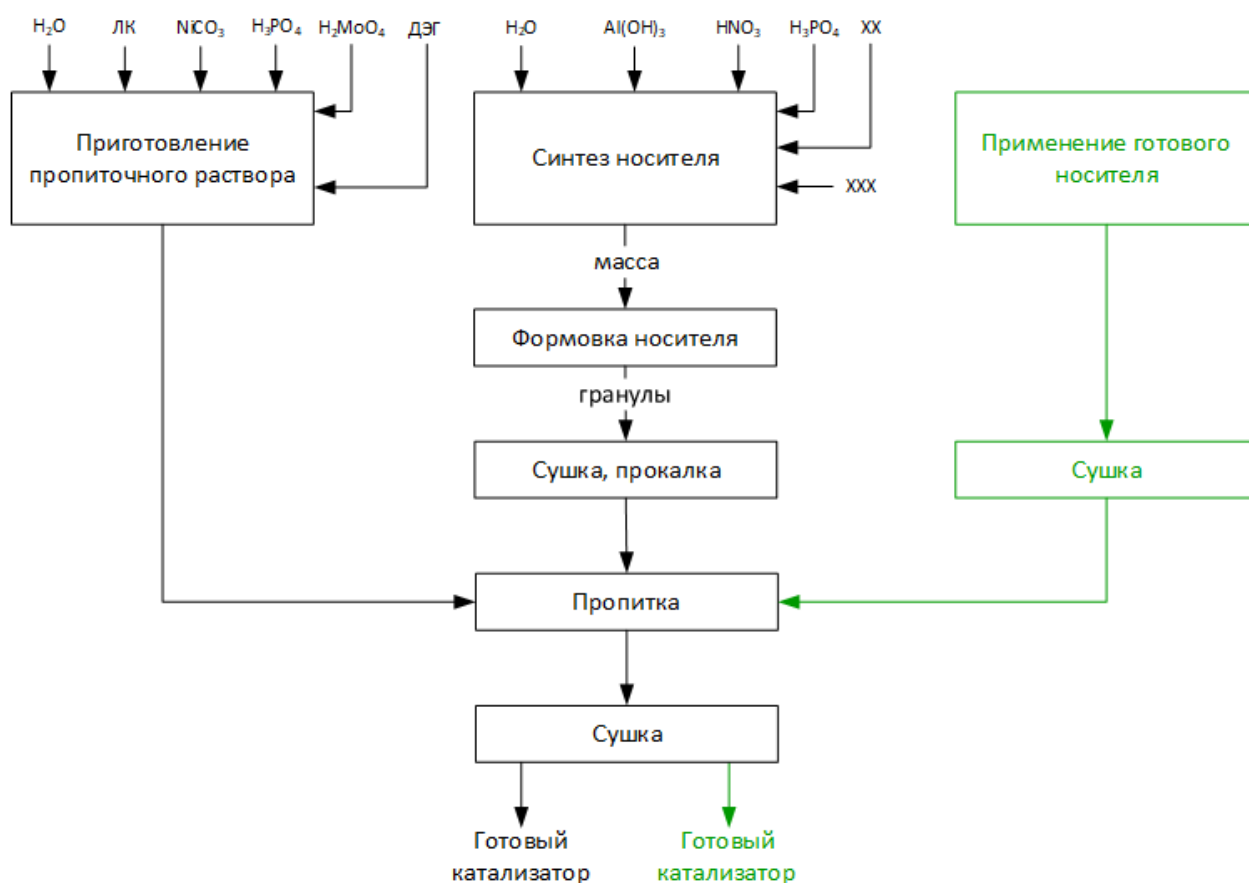


Рисунок 4.8 – Блок-схема промышленного синтеза катализатора гидродеароматизации [193]

Процесс производства катализатора гидродеароматизации предложенного состава включает следующие основные стадии:

- синтез носителя или термическая обработка готового носителя – оксида алюминия активного гранулированного;
- приготовление пропиточного раствора;
- пропитка носителя;
- термическая обработка влажного катализатора после пропитки.

С применением разработанных в ходе выполнения диссертационного исследования предложений была наработана опытно-промышленная партия катализатора на опытно-промышленном производстве ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов». При проведении наработки были задействованы месильная машина, экструдер, сушильный аппарат,

растворитель (емкость синтеза пропиточного раствора) и электропечь.

Разработанный способ синтеза полностью адаптирован к отечественным катализаторным фабрикам и не требуют применения какого-либо специфического или дополнительного оборудования.

Для наработанного опытно-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 4.9**.

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.

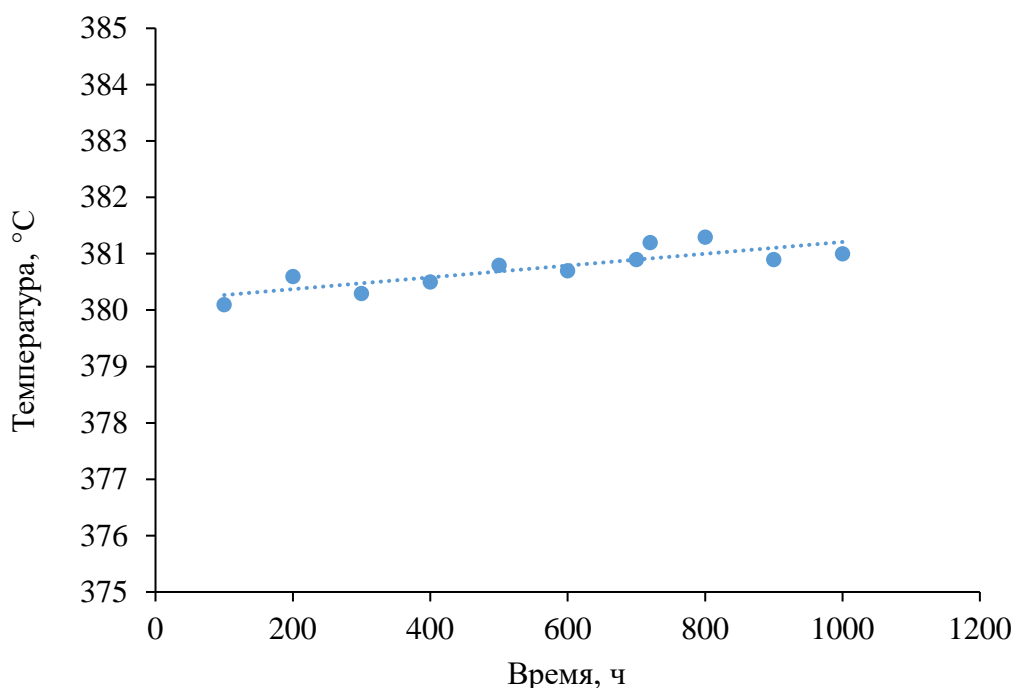


Рисунок 4.9 – Изменение температуры процесса во времени

Выводы к главе 4:

1. В ходе проведения сравнительных испытаний показано существенное превосходство разработанного образца катализатора над промышленным референсом НВС-А (остаточное содержание ароматических углеводородов в точке экстремума для разработанного катализатора – 21.1 % масс., для НВС-А – 36.2 % масс.). Катализатор гидродеароматизации предложенного состава в сравнении с катализатором НВС-А позволяет проводить процесс при более низкой температуре в связи с его превосходящей активностью.

2. В процессе гидроочистки смеси прямогонной дизельной фракции с 40 % об. вторичных компонентов (20 % об. ЛГКК и 20 % об. ЛГЗК) при температуре 360 °C, давлении – 6.0 МПа, кратности $H_2/\text{сырье} = 500$ нл/л, $ОСПС=1.0$ ч⁻¹ разработанный катализатор гидродеароматизации показал сопоставимую активность с современным импортным высокопроцентным NiMo/Al₂O₃ катализатором гидроочистки дизельных фракций.

3. Предложен способ приготовления высокопроцентного нанесенного NiMo/Al₂O₃ 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 среднедистиллятных фракций с содержанием ароматических углеводородов – 75.1 % масс. и йодным числом – 21.2 г I₂/100 г гидрогенизат с общим содержанием ароматических углеводородов менее 3 % масс.

4. Предложены две технологические схемы получения компонентов дизельного топлива и маловязкой углеводородной основы для буровых растворов глубокой гидропереработкой 100 % смеси вторичных газойлей с применением разработанного 5-NiMo/Al-0.75 – одностадийная и двухстадийная. Применение одностадийной технологии позволяет получать компонент дизельного топлива марки ДТ-Е-К5 по ГОСТ 32511-2013 (с применением цетаноповышающей присадки), а также углеводородную основу для буровых растворов Группы II по классификации OGP. Двухстадийная технология позволяет получать компонент дизельного топлива арктического, класса 4, экологического класса К5, марки ДТ-А-К5, а также углеводородную основу для буровых растворов Группы III по классификации OGP.

5. Опытно-промышленная партия катализатора гидродеароматизации предложенного состава была наработана на опытно-промышленном производстве ООО «НЗК». По результатам каталитических экспериментов (1000 часов) катализатор показал стабильную работу в процессе гидродеароматизации вторичных среднедистиллятных фракций. Скорость дезактивации катализатора в режиме получения дизельного топлива марки ДТ-Е-К5 составила 1.1 °С/месяц.

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:

a. 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;

b. 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;

c. 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;

d. 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

среднедистиллятных 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 среднедистиллятных 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 и 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 СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

ДТ	Дизельной топливо
ГДА	Гидродеароматизация
АУ	Ароматические углеводороды
ПАУ	Полициклические ароматические углеводороды
ВСГ	Водородсодержащий газ
ГИД	Гидрирование
ГДС	Гидрообессеривание
ГО	Гидроочистка
ГОДФ	Гидроочищенное дизельная фракция
ДМДС	Диметилдисульфид
ПДФ	Прямогонная дизельная фракция
ЛГЗК	Легкий газойль замедленного коксования
ЛГКК	Легкий газойль каталитического крекинга
МУОБР	Маловязкая углеводородная основа буровых растворов
ЛК	Лимонная кислота
ОСПС	Объемная скорость подачи сырья
ПЭМ ВР	Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
РФЭС	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чертков Я. Б. Современные и перспективные углеводородные реактивные и дизельные топлива. М.: Химия, 1968. 300 с.
2. Franck, J. P., Le Page, de Gaudemaris C. Hydrogenate for better jet fuel // Hydrocarbon process, 1977. Vol. 56. P. 287-289.
3. Sillanpää, M. et al. Chemical composition and mass closure of particulate matter at six urban sites in Europe // Atmospheric Environment, 2006. Vol. 40. P. 212-223.
4. Air Quality in Europe-2018 report. Copenhagen, Denmark: European Environmental Agency, 2018. Vol. 12. 83 p.
5. Lippman, S.M, Hawk, E.T. Cancer prevention: from 1727 to milestones of the past 100 years // Cancer Res, 2009. Vol. 69. № 13. P. 5269-5284.
6. Gao, J., Burchiel, S. W. Genotoxic mechanisms of PAH-induced immunotoxicity // Molecular Immunotoxicology, 2014. P. 245-262. doi: 10.1002/9783527676965.ch12.
7. Perera, F.P. et al. Prenatal polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) exposure and child behavior at age 6-7 years // Environ Health Perspect, 2012. Vol. 120. P. 921-926.
8. Schwerdtle, T. et al. Genotoxicity of soluble and particulate cadmium compounds: impact on oxidative DNA damage and nucleotide excision repair // Chemical research in toxicology, 2010. Vol. 23. №. 2. P. 432-442.
9. Федеральная служба государственной статистики [Электронный ресурс] URL: <https://rosstat.gov.ru/> (дата обращения: 20.10.2023).
10. California air resources board / The California Diesel Fuel Regulations, 2011. Vol. 13. Div. 3. Chap. 5. Sec. 2282. P. 7.
11. Swedish Standard SS 155435:2011. Automotive fuels. Diesel fuel oil of environmental class 1 and 2 for high-speed diesel engines. Swedish: Swedish Institute for Standards, 2011. 6 p.
12. Gasoline and Diesel Fuel. Edition 6 // Worldwide Fuel Charter, 2019. 105 pp.

13. Suarez-Bertoa R. et al. Regulated and non-regulated emissions from Euro 6 diesel, gasoline and CNG vehicles under real-world driving conditions // Atmosphere, 2020. Tit. 11. №. 2. P. 204. doi: 10.3390/atmos11020204
14. О принятии технического регламента Таможенного союза. О безопасности колесных транспортных средств (вместе с ТР ТС 018/2011. Технический регламент Таможенного союза. О безопасности колесных транспортных средств): Решение Комиссии Таможенного союза от 09.12.2011 № 877: ред. от 27.09.2023.
15. О принятии технического регламента Таможенного союза. О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту (вместе с ТР ТС 013/2011. Технический регламент Таможенного союза. О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту): Решение Комиссии Таможенного союза от 18.10.2011 № 826: ред. от 25.06.2014.
16. ГОСТ 32511-2013 (EN 590:2009). Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. М.: Стандартинформ (с Изменением № 1), 2019. 25 с.
17. ГОСТ Р 55475-2013. Топливо дизельное зимнее и арктическое депарафинированное. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2019. 12 с.
18. ГОСТ 52368-2005 (EN 590:2004). Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. М.: Стандартинформ (с Изменением № 1,2), 2009. 42 с.
19. Apaleke, A. S., Al-Majed, A., Hossain, M. E. Drilling fluid: state of the art and future trend // SPE North Africa Technical Conference and Exhibition, 2012. P. SPE-149555-MS. doi:10.2118/149555-ms.
20. Caenn, R., Chillingar, G. V. Drilling fluids: State of the art // Journal of petroleum science and engineering, 1996. Tit. 14. №. 3-4. P. 221-230. Caenn,

- R., & Chillingar, G. V. (1996). Drilling fluids: State of the art. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 14(3-4), 221–230. doi:10.1016/0920-4105(95)00051-8.
21. Jones, T. G. J., Hughes, T. L. Drilling fluid suspensions / L.L. Schramm (Ed.), *Suspensions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. Washington D.C.: American Chemical Society, 1996. P. 463-564. Jones, T. G. J., & Hughes, T. L. (1996). Drilling Fluid Suspensions. *Advances in Chemistry*, 463–564. doi:10.1021/ba-1996-0251.ch010.
22. Ukeles, S. D., Grinbaum, B. Drilling fluids // *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2000. 42 pp. doi:10.1002/0471238961.0418091203.
23. OGP (International Association of Oil and Gas Producers)/IPIECA(Environmental Conservation Association). *Drilling fluids and health risk management: A guide for drilling personnel, managers and health professionals in the oil and gas industry // OGP Report Number 396*, 2009. 60 pp.
24. Barbosa, M. I. R. Bentonites Treated with Polymeric Additives for Application in Drilling Fluids: дис. Master Thesis Federal University of Campina Grande, Campina Grande, Brasil, 2006.
25. Oliveira, F. F., Sodré, C. H., Marinho, J. L. G. Numerical investigation of non-Newtonian drilling fluids during the occurrence of a gas kick in a petroleum reservoir // *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2016. Tit. 33. P. 297-305. doi.org/10.1590/0104-6632.20160332s20140024.
26. Caenn, R., Darley, H. C. H., Gray, G. R. *Composition and properties of drilling and completion fluids // Gulf professional publishing*, 2011. 720 pp.
27. Boyd P. A. et al. New base oil used in low-toxicity oil muds // *Journal of petroleum technology*, 1985. Tit. 37. №. 1. P. 137-142. doi.org/10.2118/12119-PA.
28. *Drilling Fluids Global Market Report 2023 – Market Size, Trends, And Global Forecast 2023-2032 [Электронный ресурс] // The business Research Company*, 2023. 200 pp. URL:

- <https://www.thebusinessresearchcompany.com/report/drilling-fluids-global-market-report> (дата обращения: 20.10.2023).
29. Global Drilling Fluids Market Size By Product, By Application, By Geographic Scope And Forecast [Электронный ресурс] // Verified market research, 2021. 202 pp. URL: <https://www.verifiedmarketresearch.com/product/drilling-fluids-market/>(дата обращения: 20.10.2023).
 30. Drilling Fluids Market: Information by Application, Fluid System, Well Type, and Region – Forecast till 2030 [Электронный ресурс] // Straits research, 2021. 250 pp. URL: <https://straitsresearch.com/report/drilling-fluids-market> (дата обращения: 20.10.2023).
 31. Global Drilling Fluids Market – Industry Trends and Forecast to 2028 [Электронный ресурс] // Data Bridge Market Research, 2021. 350 pp. URL: <https://www.databridgemarketresearch.com/reports/global-drilling-fluids-market> (дата обращения: 20.10.2023).
 32. Drilling Fluids Market Size, Share and COVID-19 Impact Analysis, By Type, By Application, and Regional Forecast [Электронный ресурс] // Fortune business insights, 2021. 250 pp. URL: <https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/drilling-fluid-market-100401> (дата обращения: 20.10.2023).
 33. Пат. 7311814 (B2) US, МПК C10G47/00. Process for the production of hydrocarbon fluids / Guyomar, P. Y., Theyskens, A. A.; заявитель и патентообладатель ExxonMobil Chemical Patents Inc. №. US10/383 177; заявл. 06.03.2003; опубл. 05.02.2004.
 34. Пат. 10836968 (B2) US, МПК C10G69/04. Method for obtaining hydrocarbon solvents with boiling point above 300° C. and pour point lower than or equal to - 25° C / Aubry, C., Grasso, G., Dath, J. P.; TotalEnergies Marketing Services SA. №. US16/031,783; заявл. 10.07.2018; опубл. 08.11.2018.
 35. Пат. 9315742 (B2) US, МПК C10G45/44. Process for the production of

- hydrocarbon fluids having a low aromatic content / Aubry, C., Nokerman, J.; заявитель и патентообладатель TotalEnergies Marketing Services SA. №. US13/510,252; заявл.19.11.2010; опубл. 03.01.2013.
36. Пат. 2022029234 (A1) WO, МПК C10G65/08. Process for the production of fluids / Ferreira, C., Caudrelier, F., Benghalem, A.; заявитель и патентообладатель Ferreira, C., Caudrelier, F., Benghalem, A. №. PCT/EP2021/071881; заявл. 05.08.2021; опубл. 10.02.2022.
37. Пат. 2762672 (C1) RU, МПК C09K8/035. Method for producing a hydrocarbon base of drilling fluids / Zelenskij, K. V., Dubrovskij, D. A., Lejmeter, T. D., Kuzora, I. E., Semenov, I. A., Stadnik, A. V., Marushchenko, I. Y., Sergeev, V.A.; заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Ангарская нефтехимическая компания". №. RU2020137982A; заявл. 18.11.2020; опубл. 21.02.2021.
38. Пат. 2668612 (C1) RU, МПК C09K8/035. Method for producing component for drilling solutions / Karpov, N. V., Vakhromov, N. N., Dutlov, E. V., Gudkevich I. V., Bubnov, M. A., Borisanov, D. V.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез". №. RU2017141524A; заявл. 28.11.2017; опубл. 02.10.2018.
39. OGP (International Association of Oil and Gas Producers)/IPIECA (Environmental Conservation Association). Drilling fluids and health risk management: A guide for drilling personnel, managers and health professionals in the oil and gas industry // OGP Report Number 396, 2009. 60 pp.
40. Пат. 2762672 (C1) RU, МПК C09K8/035. Method for producing a hydrocarbon base of drilling fluids / Zelenskij, K. V., Dubrovskij, D. A., Lejmeter, T. D., Kuzora, I. E., Semenov, I. A., Stadnik, A. V., Marushchenko, I. Y., Sergeev, V.A.; заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Ангарская нефтехимическая компания". №. RU2020137982A; заявл. 18.11.2020; опубл. 21.02.2021.

41. IOGP (International Association of Oil and Gas Producers). Environmental fate and effects of ocean discharge of drill cuttings and associated drilling fluids from offshore oil and gas operations // IOGP Report Number 543 Version 1, 2016.
42. IOGP (International Association of Oil and Gas Producers). Environmental performance indicators – 2021 data // IOGP Report Number 2021e Version 1, 2022.
43. Frantsina, E. V. et al. Identification of hydrocarbon compositions of diesel fractions and assessment of their effect on fuel operational characteristics // Petroleum Science and Technology, 2020. Tit. 38. №. 4. P. 338-344. doi:10.1080/10916466.2019.1705856.
44. Elvers, B., Schütze, A. Handbook of fuels. German: Wiley-VCH, 2022. 576 pp. doi:10.1002/9783527813490.
45. Ward, J. W. Hydrocracking processes and catalysts // Fuel Processing Technology, 1993. Tit. 35. №. 1-2. P. 55-85. Ward, J. W. (1993). Hydrocracking processes and catalysts. Fuel Processing Technology, 35(1-2), 55–85. doi:10.1016/0378-3820(93)90085-i.
46. Hsu, C. S., Robinson, P. R. (ed.). Springer handbook of petroleum technology. Switzerland: Springer, 2017. 1910 pp.
47. Hou, B. et al. Properties and chemical composition of typical coker gas oil // Petroleum science and technology, 2007. Tit. 25. №. 8. P. 1013-1025. doi:10.1080/10916460600688897.
48. Солманов П.С. и др. Гидроочистка смесей дизельных фракций с бензином и легким газойлем коксования // Нефтехимия, 2013. Том 53. №. 3. С. 199-199. doi: 10.7868/S0028242113030118.
49. Boahene, P. E. et al. Hydrotreating of coker light gas oil on Ti-modified HMS supports using Ni/HPMo catalysts // Applied Catalysis B: Environmental, 2011. Tit. 101. №. 3-4. P. 294-305. doi:10.1016/j.apcatb.2010.09.030.
50. Palos, R. et al. Catalyst used in fluid catalytic cracking (FCC) unit as a support of NiMoP catalyst for light cycle oil hydroprocessing // Fuel, 2018. Tit. 216.

- P. 142-152. doi:10.1016/j.fuel.2017.11.148.
51. Наранов Е. Р. и др. Гидроочистка среднедистиллятной фракции на сульфидных катализаторах, содержащих кристаллические пористые алюмосиликаты // Нефтехимия, 2017. Том. 57. №. 6. С. 773-777. doi: 10.7868/S0028242117060296.
 52. Laredo, G. C., Vega Merino, P. M., Hernández, P. S. Light cycle oil upgrading to high quality fuels and petrochemicals: a review // Industrial and Engineering Chemistry Research, 2018. Tit. 57. №. 22. P. 7315-7321. doi:10.1021/acs.iecr.8b00248.
 53. Bisht, D., Petri, J. Considerations for upgrading light cycle oil with hydroprocessing technologies // Indian Chemical Engineer, 2014. Tit. 56. №. 4. P. 321-335. doi:10.1080/00194506.2014.927179.
 54. KB S., PA P. Aromatic saturation: a means to cleaner transportation fuels // Bulletin of the Catalysis Society of India, 2004. Tit. 3. P. 68-71.
 55. Петрухина Н. Н., Винникова М. А., Максимов А. Л. Получение высокоплотных реактивных и дизельных топлив гидрогенизационной переработкой высокоароматических фракций (Обзор) // Журнал прикладной химии, 2018. Т. 91. №. 8. С. 1067-1103.
 56. Nuzzi, M., Marcandalli B. Hydrogenation of phenanthrene in the presence of Ni catalyst. Thermal dehydrogenation of hydrophenanthrenes and role of individual species in hydrogen transfers for coal liquefaction // Fuel processing technology, 2003. Tit. 80. №. 1. P. 35-45. doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00189-3.
 57. Ferraz, S. G. A. et al. Influence of support acidity of NiMoS catalysts in the activity for hydrogenation and hydrocracking of tetralin // Applied Catalysis A: General, 2010. Tit. 384. №. 1-2. P. 51-57. doi:10.1016/j.apcata.2010.06.003.
 58. Santana, R. C. et al. Evaluation of different reaction strategies for the improvement of cetane number in diesel fuels // Fuel, 2006. Tit. 85. №. 5-6. P. 643-656. doi.org/10.1016/j.fuel.2005.08.028.

59. Almohammadi, B. A. et al. Experimental investigation and correlation development for engine emissions with polycyclic aromatic blended formulated fuels // *Fuel*, 2021. Tit. 303. P. 121280. doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121280.
60. Wilson, M. F., Fisher, I. P., Kriz, J. F. Hydrogenation of aromatic compounds in synthetic crude distillates catalyzed by sulfided Ni – W/ γ -Al₂O₃ // *Journal of Catalysis*, 1985. Tit. 95. №. 1. P. 155-166.
61. Stanislaus, A., Cooper, B. H. Aromatic hydrogenation catalysis: a review // *Catalysis Reviews—Science and Engineering*, 1994. Tit. 36. №. 1. P. 75-123. doi:10.1080/01614949408013921.
62. Nagy, G. et al. Hydrodearomatization of gas oil fractions on Pt-Pd/USY catalyst // *Petroleum and Coal*, 2007. Tit. 49. №. 1. P. 24-32.
63. Ёлшин А.И. и др. Разработка и внедрение современных технологий производства и применения высокоэнергетических термостабильных топлив для ракетной и авиационной техники // *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний*, 2012. Т. 10. С. 11-15.
64. Радченко Е. Д. Получение реактивных топлив с применением гидрогенизационных процессов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1980. 94 с.
65. Богданова Т. А., Липович Т. В., Калечиц И. В. О превращениях ароматических бициклических углеводородов в условиях деструктивной гидрогенизации // *Нефтехимия*, 1966. Т. 4. №.1. С.27-34.
66. Cooper, B. H., Donnis, B. V. L. Aromatic saturation of distillates: an overview // *Applied Catalysis A: General*, 1996. Tit. 137. №. 2. P. 203-223. doi.org/10.1016/0926-860X(95)00258-8.
67. Дорогочинский А. З. Гидрирование ароматических углеводородов на металлцеолитных катализаторах. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1980. 53 с.
68. Ландау М.В., Алексеенко Л.Н., Агиевский Д.А., Слинкин А.А. и др. Активные структуры продукта сульфидирования молибдата никеля. Гидрирование ароматических углеводородов // *Кинетика и катализ*, 1982. Т. 23. №. 4. С. 963-971.

69. Jones, D. S. J., Pujadó, P. P. (ed.). Handbook of petroleum processing. Germany: Springer Science and Business Media, 2006. 1913 pp.
70. Хавкин В. А., Гуляева Л. А., Томин В. П., Левина Л. А. Пути совершенствования производства топлива Т-6 // Нефтепереработка и нефтехимия, 2016. № 11. С. 18-22.
71. Гуляева Л. А., Лазьян Н. Г., Лазьян Ю. И., Семанюк Р. Н. Определение теплоты гидрирования легкого газойля каталитического крекинга // Химия и технология топлив и масел, 1991. № 11. С.22-23.
72. ФортеИнвест [Электронный ресурс]: [Официальный сайт]. URL: <https://forteinvest.ru/manufacture/> (дата обращения: 28.09.2023)
73. Хавкин В. А. Гуляева, Л. А., Белоусов, А. Производство реактивных топлив повышенной плотности (Т-8В и Т-6) // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2015. №. 4. С. 13-16.
74. Портнов С. В. и др. Опыт эксплуатации блоков высокого давления ОАО «АНХК» // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2015. №. 6. С. 22-26.
75. Нападовский В. В. и др. Установка глубокого гидрооблагораживания дизельного топлива. Строительство и пуск в ОАО «НК «Роснефть» - Комсомольский НПЗ" // Химия и технология топлив и масел, 2006. №. 5. С. 13-17.
76. Патент № 2292380 RU, МПК C10G 49/04 (2006.01), C10G47/12 (20006/01). Способ получения топлива для летательных аппаратов / Хавкин В.А., Школьников В.М., Гуляева Л.А., Елшин А.И., Сидоров И.Е., Кастерин В.Н., Резниченко И.Д., Смоленко В.А., Цепляев В.Н., Чулков А.Н., Фадеев А.С.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти", Общество с ограниченной ответственностью "СТАРТ-РЕСУРС", Открытое акционерное общество "Ангарская нефтехимическая компания". № 2005138809/04; заявл. 14.12.2005; опубл. 27.01.2007.

77. Van den Berg, J. P. et al. Deep desulphurisation and aromatics saturation for automotive gasoil manufacturing // Fuel processing technology, 1993. Tit. 35. №. 1-2. P. 119-136.
78. Meyers R.A. Handbook of Petroleum Refining Processes / R.A. Meyers, McGraw-Hill Education, 2016. 285 p.
79. Zeger, K. E., Kotler, V. R. Production of diesel fuel with improved ecological characteristics // Chemistry and technology of fuels and oils, 1996. Tit. 32. P. 284-287.
80. Song, C., Ma, X. Ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization of middle distillates // Practical advances in petroleum processing. New York, NY: Springer New York, 2006. P. 317-372.
81. Файрузов Д. Х. и др. Производство сверхмалосернистого дизельного топлива // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2009. №. 6. P. 12-18.
82. Axens [Электронный ресурс]: [Официальный сайт]. URL: <https://www.axens.net/markets/oil-refining/diesel-hydrotreating> (дата обращения: 27.09.2023).
83. Holbrook D. L. Handbook of petroleum refining processes // R. A. Meyers (Edi,) McGraw Hill, 2004. 847 pp.
84. Будуква С. В. и др. Средние дистилляты вторичного происхождения и их переработка (обзор) // Нефтехимия, 2019. Т. 59. №. 5. С. 485-501.
85. Hunter M. et al. МАКFining–Premium Distillates Technology: The Future of Distillate Upgrading // NPRA 2000 Annual Meeting, San Antonio, TX, Mar, 2000. P. 26-28.
86. Chitnis G. K. et al. Innovative solutions for production of low sulfur distillates using selective dewaxing and advanced hydrotreating catalyst // 3 rd European Catalyst Technology Conference, Amsterdam, The Netherlands, 2002.
87. Eijsbouts, S., Heinerma, J. J. L., Elzerman, H. J. W. MoS₂ structures in high-activity hydrotreating catalysts: I. Semi-quantitative method for evaluation of transmission electron microscopy results. Correlations between

- hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation activities and MoS₂ dispersion // *Applied Catalysis A: General*, 1993. Tit. 105. №. 1. P. 53-68. doi: 10.1016/0926-860X(93)85133-A
88. Harris, S., Chianelli, R. R. Catalysis by transition metal sulfides: A theoretical and experimental study of the relation between the synergic systems and the binary transition metal sulfides // *Journal of Catalysis*, 1986. Tit. 98. №. 1. P. 17-31. doi: 10.1016/0021-9517(86)90292-7.
89. Cristol S. et al. Theoretical study of benzothiophene hydrodesulfurization on MoS₂ // *Studies in surface science and catalysis*. Elsevier, 1999. Tit. 127. P. 327-334. doi: 10.1016/s0167-2991(99)80424-8.
90. Paul, J. F., Payen, E. Vacancy formation on MoS₂ hydrodesulfurization catalyst: DFT study of the mechanism // *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003. Tit. 107. №. 17. P. 4057-4064. doi: 10.1021/jp027668f.
91. Yehia, H. M., Ali, A. I., Abd-Elhameed, E. Effect of exfoliated MoS₂ on the microstructure, hardness, and tribological properties of copper matrix nanocomposite fabricated via the hot pressing method // *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2023. Tit. 76. №. 1. P. 195-204. doi.org/10.1007/s12666-022-02740-0.
92. Voorhoeve, R. J. H., Stuijver, J. C. M. The mechanism of the hydrogenation of cyclohexene and benzene on nickel-tungsten sulfide catalysts // *Journal of catalysis*, 1971. Tit. 23. №. 2. P. 243-252. doi: 10.1016/0021-9517(71)90046-7.
93. Farragher, A. L., Cossee, P. Catalytic chemistry of molybdenum and tungsten sulfides and related ternary compounds // *Catalysis*, 1973. 94 pp.
94. Farragher, A. L. Symposium on the Role of Solid State Chemistry in Catalysis // ACS Meeting, New Orleans, LA, 1977.
95. Daage, M., Chianelli, R. R. Structure-function relations in molybdenum sulfide catalysts: the "rim-edge" model // *Journal of Catalysis*, 1994. Tit. 149. №. 2. P. 414-427. doi.org/10.1006/jcat.1994.1308.
96. Zeuthen, P., Stolze, P., Pedersen, U. B. Kinetics for simultaneous HDS, HDN

- and hydrogenation model reactions on a Co-Mo/Al₂O₃ catalyst // Bulletin Des Societes Chimiques Belges. 1987. Tit. 96. №. 11-12. P. 985-995.
97. Topsøe, H., Clausen, B. S., Massoth, F. E. Hydrotreating catalysis. Germany: Springer Berlin Heidelberg, 1996. 269 pp. Topsøe, H., Clausen, B. S., & Massoth, F. E. (1996). Hydrotreating Catalysis. Catalysis, 1–269. doi:10.1007/978-3-642-61040-0_1.
 98. Topsøe, H. et al. On The State of the Co-Mo-S Model // Bulletin des Sociétés Chimiques Belges, 1984. Tit. 93. №. 8-9. P. 783-806. doi.org/10.1002/bscb.19840930820.
 99. Pascal, R., Hervé, T. Catalysis by transition metal sulphides: From molecular theory to industrial application. France, Paris: Editions Technip, 2013. 832 pp.
 100. Aubert, C. et al. Factors affecting the hydrogenation of substituted benzenes and phenols over a sulfided NiO-MoO₃-Al₂O₃ catalyst // Journal of Catalysis, 1988. Tit. 112. №. 1. P. 12-20. doi: 10.1016/0021-9517(88)90116-9.
 101. Kubota T. et al. Surface structure and sulfidation behavior of Co-Mo and Co-W sulfide catalysts for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene // Applied Catalysis A: General, 2014. Tit. 480. P. 10-16. doi.org/10.1016/j.apcata.2014.04.033.
 102. Coulier, L. et al. Influence of support-interaction on the sulfidation behavior and hydrodesulfurization activity of Al₂O₃-supported W, CoW, and NiW model catalysts // The Journal of Physical Chemistry B, 2002. T. 106. №. 23. P. 5897-5906.
 103. Kasztelan, S. et al. A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts // Applied catalysis, 1984. Tit. 13. №. 1. P. 127-159. doi.org/10.1016/S0166-9834(00)83333-3.
 104. Daage, M., Chianelli, R. R. Structure-function relations in molybdenum sulfide catalysts: the "rim-edge" model // Journal of Catalysis, 1994. Tit. 149. №. 2. P. 414-427. doi.org/10.1006/jcat.1994.1308.

105. Kogan, V. M., Nikulshin, P. A. On the dynamic model of promoted molybdenum sulfide catalysts // *Catalysis Today*, 2010. Tit. 149. №. 1-2. P. 224-231. doi.org/10.1016/j.cattod.2009.03.023.
106. Eijsbouts, S., Van den Oetelaar, L. C. A., Van Puijenbroek, R. R. MoS₂ morphology and promoter segregation in commercial Type 2 Ni–Mo/Al₂O₃ and Co–Mo/Al₂O₃ hydroprocessing catalysts // *Journal of Catalysis*, 2005. Tit. 229. №. 2. P. 352-364. doi.org/10.1016/j.jcat.2004.11.011.
107. Breysse M. et al. Overview of support effects in hydrotreating catalysts // *Catalysis Today*, 2003. Tit. 86. №. 1-4. P. 5-16. Breysse, M., Afanasiev, P., Geantet, C., & Vrinat, M. (2003). Overview of support effects in hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*, 86(1-4), 5–16. doi:10.1016/s0920-5861(03)00400-0.
108. Breysse, M., Portefaix, J. L., Vrinat, M. Support effects on hydrotreating catalysts // *Catalysis Today*, 1991. Tit. 10. №. 4. P. 489-505. Breysse, M., Portefaix, J. L., & Vrinat, M. (1991). Support effects on hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*, 10(4), 489–505. doi:10.1016/0920-5861(91)80035-8.
109. Luck, F. A review of support effects on the activity and selectivity of hydrotreating catalysts // *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, 1991. Tit. 100. №. 11-12. P. 781-800. doi:10.1002/bscb.19911001102.
110. Bagshaw, S. A., Prouzet, E., Pinnavaia, T. J. Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants // *Science*, 1995. Tit. 269. №. 5228. P. 1242-1244. doi: 10.1126/science.269.5228.1242.
111. On, D. T. et al. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials // *Applied Catalysis A: General*, 2001. Tit. 222. №. 1-2. P. 299-357. doi: 10.1016/S0926-860X(01)00842-0.
112. Ancheyta, J., Rana, M. S., Furimsky, E. Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: Tutorial // *Catalysis today*, 2005. Tit. 109. №. 1-4. P. 3-15. doi.org/10.1016/j.cattod.2005.08.025.
113. Luck, F. A review of support effects on the activity and selectivity of

- hydrotreating catalysts // Bulletin des Sociétés Chimiques Belges, 1991. Tit. 100. №. 11-12. P. 781-800. doi:10.1002/bscb.19911001102.
114. Rana M. S. et al. Effect of alumina preparation on hydrodemetallization and hydrodesulfurization of Maya crude // Catalysis Today, 2004. Tit. 98. №. 1-2. P. 151-160. doi:10.1016/j.cattod.2004.07.029.
115. Wang L., Hall W. K. The preparation and genesis of molybdena-alumina and related catalyst systems // Journal of Catalysis, 1982. Tit. 77. №. 1. P. 232-241. doi.org/10.1016/0021-9517(82)90163-4.
116. Krалева, E. et al. Support effect on the properties of iron–molybdenum hydrodesulfurization catalysts // Catalysis letters, 2006. Tit. 112. P. 203-212.
117. Toulhoat, H., Raybaud, P. Prediction of optimal catalysts for a given chemical reaction // Catalysis Science and Technology, 2020. Tit. 10. №. 7. P. 2069-2081.
118. Nikulshin, P. et al. Hydroprocessing catalysts based on transition metal sulfides prepared from Anderson and dimeric $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -heteropolyanions. A review // Comptes Rendus Chimie, 2016. Tit. 19. №. 10. P. 1276-1285. doi.org/10.1016/j.crci.2015.10.006.
119. Souchay, P. Ions minéraux condensés. France, Paris:, 1969. 499 pp.
120. Pope, M. T., Jeannin, Y., Fournier, M. Heteropoly and isopoly oxometalates. Berlin: Springer-Verlag, 1983. Tit. 8. 182 pp.
121. Strandberg, R. Multicomponent polyanions. 13. The crystal structure of a hydrated dodecamolybdophosphoric acid, $\text{H}_3\text{Mo}_{12}\text{PO}_{40}(\text{H}_2\text{O})$ 29-31 // Acta Chem Scand. A, 1975. Tit. 29. P. 359-364.
122. Гончарова О. И., Давыдов А. А., Юрьева Т. М. ИК-спектроскопическое проявление полимолибденовых соединений на поверхности молибденалюминиевых катализаторов // Кинетика и катализ, 1984. Т. 25. №. 1. С. 152-158.
123. Mangnus, P. J. et al. Structure of phosphorus containing $\text{CoO}-\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts // Applied catalysis, 1990. Т. 61. №. 1. P. 99-122. doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82138-7.

124. Давыдов А. А., Гончарова О. И. Применение ИК-спектроскопии для исследования катализаторов на основе гетерополимолибденовых соединений, нанесенных на оксиды // Успехи химии, 1993. Т. 62. №. 2. С. 118-134.
125. Anderson, J. S. Constitution of the poly-acids // Nature, 1937. Tit. 140. №. 3550. P. 850-850.
126. Nomiya, K. et al. Anderson-type heteropolyanions of molybdenum (VI) and tungsten (VI) // Polyhedron, 1987. Tit. 6. №. 2. P. 213-218. doi.org/10.1016/S0277-5387(00)80791-3.
127. Tsigdinos, G. A. Heteropoly molybdate anions of certain fifth group and transition-elements: partial elucidation of structures and chemical properties. Boston University, 1961.
128. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты. Новосибирск: Наука; 1990. 345 с.
129. Martin, C. et al. Preparation and characterization of 6-molybdocobaltate and 6-molybdoaluminate cobalt salts. Evidence of a new heteropolymolybdate structure // Inorganic chemistry, 2004. Tit. 43. №. 15. P. 4636-4644. doi.org/10.1021/ic0354365.
130. Strandberg, R. et al. Multicomponent Polyanions. IV. The Molecular and Crystal Structure of $\text{Na}_6\text{Mo}_5\text{P}_2\text{O}_{23}(\text{H}_2\text{O})_{13}$, a Compound Containing Sodium-coordinated Pentamolybdodiphosphate Anions // Acta Chemica Scandinavica, 1973. Tit. 27. P. 1004-1018.
131. Griboval A. et al. Hydrotreatment catalysts prepared with heteropolycompound: characterisation of the oxidic precursors // Journal of Catalysis, 1999. Tit. 188. №. 1. P. 102-110. doi.org/10.1006/jcat.1999.2633
132. Kraus, H., Prins, R. Composition of Impregnation Solutions and Wet Impregnated Mo-P/ γ - Al_2O_3 Catalysts as Investigated by ^{31}P and ^{95}Mo NMR // Journal of Catalysis, 1996. T. 164. №. 2. P. 251-259. doi.org/10.1006/jcat.1996.0381.
133. Griboval, A. et al. Characterization and catalytic performances of

- hydrotreatment catalysts prepared with silicium heteropolymolybdates: comparison with phosphorus doped catalysts // *Applied Catalysis A: General*, 2001. Tit. 217. №. 1-2. P. 173-183. doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00588-9.
134. Hu, J., Burns, R. C., Guerbois, J. P. The solid-state thermal rearrangement of the Dawson anion $[P_2Mo_{18}O_{62}]_6^-$ into a Keggin-type $[PMo_{12}O_{40}]_3^-$ -containing phase and their reactivity in the oxidative dehydrogenation of isobutyraldehyde // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000. Tit. 152. №. 1-2. P. 141-155. doi.org/10.1016/S1381-1169(99)00273-3.
135. Keggin, J. F. The structure and formula of 12-phosphotungstic acid // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 1934. Tit. 144. №. 851. P. 75-100. doi.org/10.1098/rspa.1934.0035.
136. Томина Н. Н., Никульшин П. А., Пимерзин А. А. Влияние гетерополисоединений типа Андерсона и Кеггина, как предшественников оксидных фаз катализаторов гидроочистки, на их активность // *Нефтехимия*, 2008. Т. 48. №. 2. С. 92-99.
137. Spojakina, A. A. et al. Thiophene conversion and ethanol oxidation on SiO₂-supported 12-PMoV-mixed heteropoly compounds // *Catalysis today*, 2001. Tit. 65. №. 2-4. P. 315-321. doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00585-X.
138. Nikulshina M. S. et al. Molecular approach to prepare mixed MoW alumina supported hydrotreatment catalysts using $H_4SiMo_nW_{12-n}O_{40}$ heteropolyacids // *Catalysis Science and Technology*, 2018. Tit. 8. №. 21. P. 5557-5572. doi.org/10.1039/C8CY00672E.
139. Damyanova, S., Fierro, J. L. G. Surface properties of titania-supported 12-molybdophosphoric acid hydrodesulphurization catalysts // *Applied Catalysis A: General*, 1996. Tit. 144. №. 1-2. P. 59-77. doi.org/10.1016/0926-860X(96)00104-4.
140. Lizama L., Klimova T. Highly active deep HDS catalysts prepared using Mo and W heteropolyacids supported on SBA-15 // *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018. Tit. 217. №. 1-2. P. 173-183. doi.org/10.1016/S0926-860X(18)00588-9.

- Environmental. – 2008. – Т. 82. – №. 3-4. – С. 139-150.
doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.018.
141. Blanchard, P. et al. New insight in the preparation of alumina supported hydrotreatment oxidic precursors: A molecular approach // Applied Catalysis A: General, 2007. Tit. 322. P. 33-45. doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.018.
142. Yin, H. et al. Study on the structure of active phase in NiMoP impregnation solution using Laser Raman spectroscopy 1. Effect of phosphorous content // Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010. Tit. 38. №. 6. P. 705-709. doi.org/10.1016/S1872-5813(11)60005-4.
143. Пат. № 1261815 (А) СА, МПК C10G45/08. Preparation of high activity silica-supported hydrotreating catalysts and catalysts thus prepared / Thompson M.S.; заявитель и патентообладатель. № СА000493046А; заявл. 16.10.1985; опубл. 26.09.1989.
144. Medici, L., Prins, R. The Influence of Chelating Ligands on the Sulfidation of Ni and Mo in NiMo/SiO₂ Hydrotreating Catalysts // Journal of Catalysis, 1996. Tit. 163. №. 1. P. 38-49. doi.org/10.1006/jcat.1996.0303.
145. Cattaneo, R., Rota, F., Prins, R. An XAFS study of the different influence of chelating ligands on the HDN and HDS of γ -Al₂O₃-supported NiMo catalysts // Journal of Catalysis, 2001. Tit. 199. №. 2. P. 318-327. doi.org/10.1006/jcat.2001.3170.
146. Cattaneo, R., Shido, T., Prins, R. The relationship between the structure of NiMo/SiO₂ catalyst precursors prepared in the presence of chelating ligands and the hydrodesulfurization activity of the final sulfided catalysts // Journal of Catalysis, 1999. Tit. 185. №. 1. P. 199-212. doi.org/10.1006/jcat.1999.2492.
147. Lélías, M. A. et al. Effect of EDTA addition on the structure and activity of the active phase of cobalt–molybdenum sulfide hydrotreatment catalysts // Catalysis Today, 2010. Tit. 150. №. 3-4. P. 179-185. doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.107.
148. Minaev, P. P. et al. Hydrotreating of Vacuum Gas Oil on NiW/Al₂O₃ Catalysts

- Prepared with the Use of Chelating Agents // *Petroleum Chemistry*, 2017. Tit. 57. P. 1161-1164. doi.org/10.1134/S0965544117060214.
149. Nikulshin, P. A. et al. Effects of composition and morphology of active phase of CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared using Co₂Mo₁₀-heteropolyacid and chelating agents on their catalytic properties in HDS and HYD reactions // *Journal of catalysis*, 2014. Tit. 312. P. 152-169. doi.org/10.1016/j.jcat.2014.01.014.
150. Escobar, J. et al. Benzothiophene hydrodesulfurization over NiMo/alumina catalysts modified by citric acid. Effect of addition stage of organic modifier // *Fuel Processing Technology*, 2017. Tit. 156. P. 33-42. doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.09.028.
151. Suárez-Toriello, V. A. et al. Influence of the solution pH in impregnation with citric acid and activity of Ni/W/Al₂O₃ catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015. Tit. 404. P. 36-46. doi.org/10.1016/j.molcata.2015.04.005.
152. Oliviero, L. et al. Organic additives for hydrotreating catalysts: A review of main families and action mechanisms // *Catalysis Today*, 2021. Tit. 377. P. 3-16. doi.org/10.1016/j.cattod.2020.09.008.
153. Escobar, J. et al. Effect of ethyleneglycol addition on the properties of P-doped NiMo/Al₂O₃ HDS catalysts: Part I. Materials preparation and characterization // *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009. Tit. 88. №. 3-4. P. 564-575. doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.10.005.
154. Pimerzin, A. et al. Comparison of citric acid and glycol effects on the state of active phase species and catalytic properties of CoPMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017. Tit. 205. P. 93-103. doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.022.
155. Costa, V. et al. New insights into the role of glycol-based additives in the improvement of hydrotreatment catalyst performances // *Catalysis today*, 2008. Tit. 130. №. 1. P. 69-74. doi.org/10.1016/j.cattod.2007.05.013.
156. Costa, V. et al. A rational interpretation of improved catalytic performances

- of additive-impregnated dried CoMo hydrotreating catalysts: a combined theoretical and experimental study // *Catalysis Science and Technology*, 2013. Tit. 3. №. 1. P. 140-151. doi: 10.1039/C2CY20553J.
157. Iwamoto, R. et al. Effect of polyethylene glycol addition on NiO-MoO₃/Al₂O₃ and NiO-MoO₃-P₂O₅/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalyst // *Journal of the Japan petroleum Institute*, 2005. Tit. 48. №. 6. P. 351-357. doi.org/10.1627/jpi.48.351.
158. Van Haandel, L. et al. The effect of organic additives and phosphoric acid on sulfidation and activity of (Co) Mo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts // *Journal of Catalysis*, 2017. Tit. 351. P. 95-106. doi.org/10.1016/j.jcat.2017.04.012.
159. Van Dillen, A. J. et al. Synthesis of supported catalysts by impregnation and drying using aqueous chelated metal complexes // *Journal of Catalysis*, 2003. Tit. 216. №. 1-2. P. 257-264. doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00130-6.
160. Nguyen, T. S. et al. Effect of glycol on the formation of active species and sulfidation mechanism of CoMoP/Al₂O₃ hydrotreating catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011. Tit. 107. №. 1-2. P. 59-67. doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.06.037.
161. Nuzhdin, A. L. et al. Effect of Mono-, Di-, and Triethylene Glycol on the Sulfidation Behavior of NiMo (P)/Al₂O₃ Hydrotreating Catalysts // *Catalysis Letters*, 2019. Tit. 149. P. 3304-3311. doi.org/10.1007/s10562-019-02898-1.
162. Nicosia, D., Prins, R. The effect of glycol on phosphate-doped CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts // *Journal of Catalysis*, 2005. Tit. 229. №. 2. P. 424-438. doi.org/10.1016/j.jcat.2004.11.014.
163. Пат. 2757368 RU, МПК В01J 27/18, В01J 27/16, В01J 23/883, В01J 37/02, В01J 37/08. Катализатор гидрирования высокоароматизированного среднестиллятного 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; опублик. 14.10.2021, Бюл. № 29. 11 с.
164. Iusovskii, A. et al. New NiMo/Al₂O₃ Catalysts for Hydrodearomatization of Secondary Middle Distillates // Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2022. Tit. 58. №. 3. P. 502-510. doi: 10.1007/s10553-022-01414-3.
 165. Mozhaev, A. V. et al. Investigation of co-promotion effect in NiCoMoS/Al₂O₃ catalysts based on Co₂Mo₁₀-heteropolyacid and nickel citrate // Catalysis Today, 2016. Tit. 271. P. 80-90. doi: 10.1016/j.cattod.2015.11.002.
 166. Nikulshin, P. A. et al. Genesis of HDT catalysts prepared with the use of Co₂Mo₁₀HPA and cobalt citrate: Study of their gas and liquid phase sulfidation // Applied Catalysis B: Environmental, 2014. Tit. 158. P. 161-174. doi: 10.1016/j.apcatb.2014.04.013.
 167. Gandubert, A. D. et al. Optimal promoter edge decoration of CoMoS catalysts: A combined theoretical and experimental study // Catalysis Today, 2008. Tit. 130. №. 1. P. 149-159. doi: 10.1016/j.cattod.2007.06.041.
 168. Gandubert, A. D. et al. X-ray photoelectron spectroscopy surface quantification of sulfided CoMoP catalysts—relation between activity and promoted sites—part I: influence of the Co/Mo ratio // Oil and Gas Science and Technology-Revue de l'IFP, 2007. Tit. 62. №. 1. P. 79-89. doi: 10.2516/ogst:2007007.
 169. Mozhaev, A. V. et al. Investigation of co-promotion effect in NiCoMoS/Al₂O₃ catalysts based on Co₂Mo₁₀-heteropolyacid and nickel citrate // Catalysis Today, 2016. Tit. 271. P. 80-90. doi: 10.1016/j.cattod.2015.11.002.
 170. ГОСТ Р 57037-2016. Определение плотности, относительной плотности и плотности в градусах API цифровым плотномером. М.: Стандартинформ, 2019. 14 с.
 171. ГОСТ ISO 20884-2016. Определение содержания серы в автомобильных топливах. Метод рентгенофлуоресцентной спектрометрии с дисперсией по длине волны. М.: Стандартинформ, 2019. 12 с.
 172. ГОСТ Р 51947-2002. Определение серы методом энергодисперсионной

- рентгенофлуоресцентной спектрометрии. М.: Госстандарт России, 2003. 7 с.
173. ASTM D1218-21. Standard Test Method for Refractive Index and Refractive Dispersion of Hydrocarbon Liquids, 2021. [Электронный ресурс] <https://www.astm.org/d1218-21.html> (дата обращения: 28.10.2023).
174. ГОСТ EN 12916-2012. Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции. М.: Стандартиформ, 2013. 19 с.
175. ГОСТ Р 56720-2015. Определение фракционного состава методом газовой хроматографии, 2016. 23 с.
176. ГОСТ Р ЕН ИСО 2719-2008. Методы определения температуры вспышки в закрытом тигле Пенски-Мартенса. М.: Стандартиформ, 2008. 23 с.
177. ASTM D445-21. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity), 2021. [Электронный ресурс]. .2021 URL: <https://www.astm.org/standards/d445> (дата обращения: 20.10.2023).
178. ASTM D6749-02. Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products (Automatic Air Pressure Method), 2021. [Электронный ресурс] URL: <https://www.astm.org/standards/d6749> (дата обращения: 28.10.2023).
179. ASTM D611-12. Standard Test Methods for Aniline Point and Mixed Aniline Point of Petroleum Products and Hydrocarbon Solvents, 2021. [Электронный ресурс] URL: <https://www.astm.org/d0611-12r16.html> (дата обращения: 20.10.2023).
180. Vatutina, Y. V. et al. Influence of the phosphorus addition ways on properties of CoMo-catalysts of hydrotreating // *Catalysis Today*, 2019. Tit. 329. P. 13-23. doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.005.
181. Yin, H. et al. Study on the structure of active phase in NiMoP impregnation solution using Laser Raman spectroscopy II. Effect of organic additives //

- Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011. Tit. 39. №. 2. P. 109-114. doi.org/10.1016/S1872-5813(11)60012-1.
182. Himeno, S., Niiya, H., Ueda, T. Raman studies on the identification of isopolymolybdates in aqueous solution // Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1997. Tit. 70. №. 3. P. 631-637. doi.org/10.1246/bcsj.70.631.
 183. Van Veen J. A. R. et al. On the identification of molybdophosphate complexes in aqueous solution // Journal of the Chemical Society, Dalton Transaction, 1986. P. 1825-1831.
 184. Nikulshin, P. A. et al. CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared on the basis of Co₂Mo₁₀-heteropolyacid and cobalt citrate: effect of Co/Mo ratio // Fuel, 2012. Tit. 100. P. 24-33. doi: 10.1016/j.fuel.2011.11.028.
 185. Hensen, E. J. M. et al. The relation between morphology and hydrotreating activity for supported MoS₂ particles // Journal of Catalysis, 2001. T. 199. №. 2. P. 224-235. doi: 10.1006/jcat.2000.3158.
 186. Ferdous, D. et al. Surface morphology of NiMo/Al₂O₃ catalysts incorporated with boron and phosphorus: Experimental and simulation // Applied Catalysis A: General, 2005. T. 294. №. 1. C. 80-91. doi: 10.1016/j.apcata.2005.07.025.
 187. Zhang, M. et al. Synthesis, characterization, and catalytic performance of NiMo catalysts supported on different crystal alumina materials in the hydrodesulfurization of diesel // Fuel Processing Technology, 2017. T. 156. P. 446-453. doi: 10.1016/j.fuproc.2016.10.007.
 188. Ninh, T. K. T. et al. A new approach in the evaluation of the support effect for NiMo hydrodesulfurization catalysts // Applied Catalysis A: General, 2011. Tit. 407. №. 1-2. P. 29-39. doi: 10.1016/j.apcata.2011.08.019.
 189. Wang, X. et al. Synthesis of NiMo catalysts supported on mesoporous Al₂O₃ with different crystal forms and superior catalytic performance for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene // Journal of Catalysis, 2016. Tit. 344. P. 680-691. doi: 10.1016/j.jcat.2016.10.016.
 190. Taromi, A. A., Kaliaguine, S. Green diesel production via continuous

- hydrotreatment of triglycerides over mesostructured γ -alumina supported NiMo/CoMo catalysts // Fuel processing technology, 2018. Tit. 171. P. 20-30. doi: 10.1016/j.fuproc.2017.10.024.
191. Mogica-Betancourt, J. C. et al. Interaction effects of nickel polyoxotungstate with the Al_2O_3 -MgO support for application in dibenzothiophene hydrodesulfurization // Journal of catalysis, 2014. Tit. 313. P. 9-23. doi:10.1016/j.jcat.2014.02.009.
192. Houssenbay, S. et al. Nature of the different nickel species in sulfided bulk and alumina-supported nickel-molybdenum hydrotreating catalysts // The Journal of Physical Chemistry, 1989. Tit. 93. №. 20. P. 7176-7180. doi: 10.1021/j100357a030.
193. Пат. 2757368 RU, МПК В01J 27/18, В01J 27/16, В01J 23/883, В01J 37/02, В01J 37/08. Катализатор гидрирования высокоароматизированного среднестиллятного 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.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт об использовании результатов кандидатской диссертации



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «НОВОКУЙБЫШЕВСКИЙ ЗАВОД КАТАЛИЗАТОРОВ»
(ООО «НЗК»)

Почтовый/ юридический адрес: ул. Осипенко, зд. 14Т, г. Новокуйбышевск, г.о. Новокуйбышевск, Самарская область, Российская Федерация, 446207
Телефон: (84635) 3 43 50, факс: (84635) 6 93 46, e-mail: SEKR-NZK@nk.rosneft.ru
ОКПО 43919676, ОГРН 1026303122405, ИНН/КПП 6330016835/633001001

АКТ

об использовании результатов кандидатской диссертации

Юсовского Алексея Вячеславовича

Результаты диссертационной работы «Гидродеароматизация вторичных среднестиллятных фракций на высокопроцентных NiMo/Al₂O₃ катализаторах», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальностям 1.4.12 «Нефтехимия» и 2.6.12 «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ», обладают актуальностью, представляют практический интерес и были использованы ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов» при производстве опытно-промышленной партии катализатора гидродеароматизации, путем однократной пропитки высокопористого носителя совместным раствором цитрата никеля, диэтиленгликоля и РМо-гетерополианионов.

Главный инженер



И.В. Усков