

На правах рукописи

ВЛАСОВА Евгения Николаевна

Сравнительное исследование сульфидных $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакциях гидродеоксигенации алифатических эфиров и в процессе гидроочистки смеси прямогонной дизельной фракции и рапсового масла

02.00.15. – «Кинетика и катализ»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: кандидат химических наук
Бухтиярова Галина Александровна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Головко Анатолий Кузьмич
Томский филиал Института нефтегазовой
геологии и геофизики им. А.А.Трофимука
Сибирского отделения Российской
академии наук (ИНГГ СО РАН),
директор

кандидат химических наук
Глотов Александр Павлович
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина,
старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт
нефтехимического синтеза им. А.В.
Топчиева Российской академии наук
(ИНХС РАН)

Защита состоится «12» декабря 2018 г. в 14.00 часов
на заседании диссертационного совета Д 003.012.01, Федеральное
государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К.
Борескова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу:
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им.
Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, адрес
сайта <http://catalysis.ru>

Автореферат разослан

"12" октября 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н., доцент

А.А. Ведягин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Постоянное увеличение спроса на экологически чистые моторные топлива в условиях снижения мировых запасов нефти и ухудшения ее качества является сильной мотивацией для расширения топливной базы за счет вовлечения в переработку возобновляемых ресурсов, в частности, непищевых растительных масел, продуктов пиролиза различных биомасс и т.д. Одним из перспективных направлений признано использование каталитических технологий для комплексной переработки сырья растительного происхождения совместно с нефтяными фракциями в уже имеющихся процессах нефтепереработки, что позволит сократить капитальные затраты и время на внедрение новых технологий, расширить ресурсную базу производства моторных топлив.

Получение дизельного топлива из возобновляемых источников сырья в настоящее время базируется на технологиях переработки триглицеридов жирных кислот (ТЖК), являющихся основными компонентами растительных масел и жиров, в присутствии традиционных сульфидных $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов гидроочистки. ТЖК являются источниками алканов, основных компонентов дизельной фракции, обладающих высоким цетановым числом и пониженной плотностью. Для процессов совместной переработки растительного и нефтяного сырья необходимо использовать катализаторы, способные обеспечить высокую активность в реакциях гидроочистки в присутствии растительных масел и продуктов их превращения. Исследование каталитических свойств катализаторов, отличающихся составом, в реакциях гидродеоксигенации кислородсодержащего сырья, а также изучение влияния добавок ксилородсодержащего на активность катализаторов в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования лежит в основе выбора катализатора для совместной переработки возобновляемого и нефтяного сырья.

Диссертация представлена к защите в рамках выполнения прикладных научных исследований по теме: «Разработка методов совместной переработки нефтяных фракций и непищевых растительных масел в биоавиакеросин и низкозастывающее дизельное топливо»; Соглашение о предоставлении субсидии №14.575.21.0128 реализуется в соответствии с мероприятием 1.2 (2 очередь) федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», уникальный идентификатор проекта – RFMEFI57517X0128.

Целью работы является изучение закономерностей поведения сульфидных $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакциях гидродеоксигенации рапсового масла и модельных соединений алифатических эфиров и разработка эффективного способа совместной

гидроочистки прямогонной дизельной фракции и рапсового масла на основе полученных знаний.

Для достижения этой цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Провести сравнительное исследование $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакциях превращения алифатических эфиров;
2. Исследовать влияние рапсового масла на каталитические свойства $\text{Ni-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования компонентов дизельных фракций;
3. Сравнить влияние рапсового масла и монооксида углерода на каталитические свойства $\text{Ni-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования;
4. Провести сравнение сульфидных катализаторов, отличающихся природой активного компонента (MoS_2 , Ni-MoS_2 , Co-MoS_2), а также их комбинаций, в процессе получения сверхчистого дизельного топлива из смесей прямогонной дизельной фракции с рапсовым маслом.

Научная новизна.

1. Впервые показано, что активность сульфидных $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакции гидродеоксигенации метилпальмитата зависит от природы растворителя и уменьшается при замене *n*-тетрадекана на *m*-ксилол и гидроочищенное дизельное топливо.
2. Впервые проведено сравнительное исследование $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, приготовленных с использованием одного и того же носителя, и аналогичной процедуры приготовления, в процессе совместной гидроочистки прямогонной дизельной фракции и рапсового масла в одинаковых условиях.
3. Предложена двухслойная каталитическая система, содержащая катализаторы $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, для процесса получения дизельного топлива (ДТ) с содержанием серы менее 10 ppm из прямогонной дизельной фракции, содержащей 10-30 мас. % рапсового масла.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Установленные в работе закономерности могут служить основой для разработки новой, более эффективной технологии получения сверхчистого дизельного топлива из смесей прямогонной дизельной фракции и триглицеридов жирных кислот с использованием двухслойной каталитической системы. В первом слое, содержащем $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор, протекает селективная гидродеоксигенация рапсового масла преимущественно по маршруту ГДО, без образования оксидов углерода, в то время как гидроочистка компонентов дизельной фракции может быть реализована на $\text{Ni-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ или $\text{Co-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе. Такой подход позволит решить ряд технологических проблем: серосодержащие соединения ПДФ обеспечивают сохранение активного компонента в

сульфидном состоянии; уменьшение доли кислородсодержащего сырья в результате разбавления дизельной фракцией облегчает контроль температуры без необходимости рециркуляции части продукта; селективное протекание реакций превращения ТЖК по маршруту прямой ГДО снижает содержание оксидов углерода и метана в циркулирующем водороде, тем самым значительно упрощая его очистку.

Методология и методы исследования. Катализаторы готовили с использованием промышленных гранул оксида алюминия и современных подходов, обеспечивающих получение высокодисперсных сульфидных MoS_2 , Ni-MoS_2 , Co-MoS_2 фаз на поверхности носителя. Образцы сульфидированных катализаторов, отличающиеся составом, исследованы рядом физико-химических методов: химический анализ, адсорбция N_2 , РФА (рентгенофазовый анализ), ПЭМ (просвечивающая электронная микроскопия), РФЭС (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия). Каталитические свойства образцов в процессе гидроочистки смесей прямогонной дизельной фракции изучали в проточном трубчатом реакторе с использованием гранул катализатора промышленного зёрнения. Свойства сырья и продуктов гидроочистки определяли с использованием соответствующих методов определение серы (ASTM D 4294, ASTM D 5453), азота (ASTM D 5762), моно- и полициклических ароматических углеводородов (EN 12916), фракционного состава (ASTM D2887), плотности (ASTM D4052), цетанового индекса (ASTM D 4737-04).

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакциях превращения алифатических эфиров;
2. Влияние природы растворителя на активность сульфидных $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакции гидродеоксигенации метилпальмитата;
3. Влияние рапсового масла на каталитические свойства $\text{Ni-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования ПДФ;
4. Корреляции между активностью $\text{Co-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования ПДФ и количеством добавки рапсового масла и концентрацией СО в газовой фазе;
5. Особенности получения сверхчистого дизельного топлива с содержанием серы менее 10 ppm с использованием сульфидных катализаторов, отличающихся природой активного компонента (MoS_2 , Ni-MoS_2 , Co-MoS_2), а также их комбинаций, из смесей прямогонной дизельной фракции с рапсовым маслом.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных подходов и методик для исследования катализаторов, а также применением стандартных методов ASTM для контроля качества полученных продуктов гидроочистки. Результаты работы были опубликованы в рецензируемых

научных журналах, при описании подобных экспериментов в литературе полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными.

Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих научно-практических конференциях: IX International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions” (Санкт-Петербург, 2012), XIth European Congress on Catalysis (Лион, 2013), The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (Киото, 2014), II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Самара, 2014), XII European Congress on Catalysis “Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources” (Россия, Казань, 2015), 4th International Conference Catalysis for Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals (Габичче-Маре, 2017), 2nd International Conference on Advances in Chemical Engineering & Technology (Париж, 2017), 7th International Conference on Chemical Engineering (Берн, 2017), 12th International Symposium on Heterogeneous Catalysis (София, 2018), XII Международная конференция молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, 2018).

Личный вклад соискателя. Соискатель принимал активное участие в постановке задач, решаемых на разных этапах выполнения работы; участвовал в получении, интерпретации и обсуждении полученных экспериментальных данных. При участии соискателя были приготовлены сульфидные катализаторы, использованные в ходе проведения исследований; автором выполнена основная часть работы по анализу продуктов гидроочистки, обработке и систематизации экспериментальных данных. С участием автора разработаны методики сульфидирования и тестирования катализаторов, проведено тестирование катализаторов. Соискатель принимал активное участие в подготовке материалов для публикации в виде статей, докладывал полученные результаты на конференциях.

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи и 11 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка опубликованных работ по теме диссертации, списка литературы и одного приложения. Полный объем диссертации изложен на 155 страницах текста и включает 67 рисунков и 30 таблиц. Список литературы содержит 185 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность тематики диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования.

Первая глава является литературным обзором, который состоит из пяти частей и заключения. В первой части рассмотрены различные источники возобновляемого сырья для получения моторных топлив, приведены промышленные технологии производства грин-дизеля из растительных масел

и жиров Вторая часть посвящена анализу информации о каталитических свойствах сульфидных катализаторов в реакции гидродеоксигенации триглицеридов жирных кислот (ТЖК). Третья часть посвящена исследованию литературных данных о маршрутах превращения гетероатомных соединений, присутствующих в смесях ТЖК и нефтяных фракциях. В четвертом разделе приведены результаты исследований гидрооблагораживания смесей ТЖК различного состава с нефтяными дистиллятами в присутствии сульфидных катализаторов. Пятая часть содержит описание представлений о строении активной фазы современных сульфидных катализаторов гидроочистки и способов их приготовления. В заключении к первой главе, на основании проведенного анализа литературных российских и зарубежных публикаций, формулируются цель настоящего исследования и задачи для ее достижения.

Вторая глава состоит из 7 разделов.

В разделе 1 содержатся характеристики исходных веществ.

В разделе 2 описана методика приготовления $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов. Катализаторы готовили методом пропитки гранул оксида алюминия длиной 4-6 мм растворами, приготовленными с использованием соединений Mo, Co, Ni, лимонной и фосфорной кислот. размером гранул 1,5 и 1,2 мм (расстояние от основания до высоты треугольника в форме трилистника в поперечном сечении гранул). Перечень катализаторов с указанием химического состава и соединений, использовавшихся при их приготовлении, приведен в Табл. 1.

В разделе 3 приведено описание физико-химических методов, использованных для исследования катализаторов: низкотемпературная адсорбция азота, химический анализ, РФА, ПЭМ, РФЭС.

В разделе 4 приведены методики испытаний каталитических свойств сульфидных катализаторов в реакциях ГДО алифатических эфиров в проточном реакторе и в реакторе закрытого типа. Эксперименты проводили с использованием гранул катализатора размером 0,14-0,25 мм и модельных смесей, содержащих 10 масс.% метилпальмитата (МП). Исследование влияния состава катализатора (MoS_2 , Co-MoS_2 , Ni-MoS_2) и природы растворителя (*n*-тетрадекан, *m*-ксилол и гидроочищенное дизельное топливо) на активность образцов в реакции ГДО МП проводили в автоклавном реакторе (Autoclave Engineers Bolted Closure, США) объемом 300 мл при температуре 340°C и давлении 3,5 Мпа, скорость перемешивания – 1000 об/мин. Влияние условий проведения реакции на активность катализаторов и селективность превращения МП изучали в проточном реакторе в интервале температуре 210-340°C; давлении водорода – 3,0 и 5,0 МПа; H/C – 600 Nm^3/m^3 , объемной скорости подачи сырья (ОСПС) - 36 ч^{-1} .

В разделе 5 описана методика, применявшаяся для исследования влияния добавок рапсового масла и продукта его превращения (монооксида углерода) на активность $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1.5 и $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1.5 катализаторов в

реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования. Эксперименты проводили в проточном реакторе (внутренний диаметр 12 мм, длина 370 мм) при температуре 340°C, давлении водорода – 3,5 МПа, Н/С – 300 Нм³/м³, ОСПС – 2,0 час⁻¹, загрузка катализатора составляла 10 мл. В качестве исходного сырья использовали прямогонную дизельную фракцию (ПДФ) и смеси, содержащие 5, 10, 15 и 20 масс.% рапсового масла (РМ) в ПДФ. Перед проведением каталитических испытаний катализаторы сульфидировали непосредственно в реакторе смесью ДМДС в ПДФ (ОСПС – 2 ч⁻¹, Н/С – 300 Нм³/м³, давлении водорода – 3,5 МПа).

Таблица 1 – Перечень и химический состав Mo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃ и NiMo/Al₂O₃ катализаторов, использованных в работе

| Обозначение | Размер гранул*, мм | Предшественники | Содержание элементов, масс**,% | | | Co(Ni)/Mo |
|--|--------------------|--|--------------------------------|------|-----|-----------|
| | | | Co (Ni) | Mo | P | |
| Раздел 3.1 | | | | | | |
| CoMo/Al ₂ O ₃ | 0,14-0,25 | Промышленный образец | 2,9 | 11,0 | 0,6 | |
| NiMo/Al ₂ O ₃ | | | 2,6 | 11,2 | 2,2 | |
| Mo/Al ₂ O ₃ | | MoO ₃ , H ₃ PO ₄ , C ₆ H ₈ O ₇ • H ₂ O (на Al ₂ O ₃ -1.5) | - | 14,1 | 2,0 | - |
| CoMoP/Al ₂ O ₃ | | (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ • 4H ₂ O, Co(CH ₃ COO) ₂ • 4H ₂ O, C ₆ H ₈ O ₇ • H ₂ O | 3,5 | 12,5 | 1,8 | 0,46 |
| NiMoP/Al ₂ O ₃ | | MoO ₃ , NiCO ₃ • Ni(OH) ₂ • xH ₂ O, H ₃ PO ₄ , C ₆ H ₈ O ₇ • H ₂ O | 3,7 | 12,1 | 1,6 | 0,50 |
| MoP/Al ₂ O ₃ | | MoO ₃ , H ₃ PO ₄ , C ₆ H ₈ O ₇ • H ₂ O | - | 13,3 | 2,0 | - |
| Раздел 3.2 | | | | | | |
| CoMo/Al ₂ O ₃ -1.5 | 1,5 | (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ • 4H ₂ O, Co(CH ₃ COO) ₂ • 4H ₂ O, C ₆ H ₈ O ₇ • H ₂ O | 3,8 | 12,8 | - | 0,49 |
| 0.3CoMoP/Al ₂ O ₃ -1.5 | 1,5 | MoO ₃ , Co(OH) ₂ , H ₃ PO ₄ , C ₆ H ₈ O ₇ • H ₂ O | 2,1 | 13,1 | 2,2 | 0,26 |
| CoMoP/Al ₂ O ₃ -1.5 | 1,5 | MoO ₃ , Co(OH) ₂ , H ₃ PO ₄ , C ₆ H ₈ O ₇ • H ₂ O | 3,9 | 13,2 | 2,1 | 0,48 |
| NiMoP/Al ₂ O ₃ -1.5 | 1,5 | MoO ₃ , NiCO ₃ • Ni(OH) ₂ • xH ₂ O, H ₃ PO ₄ , C ₆ H ₈ O ₇ • H ₂ O | 3,9 | 13,3 | 1,8 | 0,48 |
| Раздел 3.3 | | | | | | |
| MoP/Al ₂ O ₃ -1.2 | 1,2 | MoO ₃ , H ₃ PO ₄ , C ₆ H ₈ O ₇ • H ₂ O | - | 13,3 | 2,0 | - |
| CoMoP/Al ₂ O ₃ -1.2 | 1,2 | MoO ₃ , Co(OH) ₂ , H ₃ PO ₄ , C ₆ H ₈ O ₇ • H ₂ O | 3,5 | 12,5 | 1,8 | 0,46 |
| NiMoP/Al ₂ O ₃ -1.2 | 1,2 | MoO ₃ , NiCO ₃ • Ni(OH) ₂ • xH ₂ O, H ₃ PO ₄ , C ₆ H ₈ O ₇ • H ₂ O | 3,7 | 12,1 | 1,6 | 0,50 |

*расстояние от основания до высоты треугольника в поперечном сечении гранул;

**химический анализ проводили после прокаливания при температуре 550 °С в течение 4-х часов

В разделе 6 описана методика получения сверхчистого дизельного топлива (СЧДТ) на пилотной установке из смесей РМ-ПДФ. Получение СЧДТ проводили с использованием гранул катализаторов с размером 1,2 мм при температуре 340-363°C, давлении водорода – 4,0 МПа, Н/С - 600 Нм³/м³, ОСПС – 1,5 час⁻¹. Испытания проводили с использованием смеси прямой дизельной фракции, содержащей 10, 15 и 30 масс.% РМ.

В разделе 7 приведены методы анализа исходного сырья и продуктов гидроблагораживания.

В **третьей главе**, состоящей из трех разделов, приведены результаты исследования физико-химических и каталитических свойств сульфидных катализаторов.

В разделе 1 приведены результаты сравнительного исследования каталитических свойств сульфидных Mo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃ и NiMo/Al₂O₃ катализаторов в автоклаве в реакции гидродеоксигенации МП с целью сравнения их активности и установления маршрутов превращения. Согласно полученным данным, активность сульфидных Mo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃ и NiMo/Al₂O₃ катализаторов в реакции ГДО МП в *n*-тетрадекане практически не отличается, однако Mo/Al₂O₃ катализатор уступает по активности CoMo/Al₂O₃ > NiMo/Al₂O₃ образцам в реакциях превращения промежуточных кислородсодержащих соединений (Табл.2). Было показано, что селективность превращения метилпальмитата (МП) в C₁₆ углеводороды зависит от природы активного компонента и уменьшается в ряду Mo/Al₂O₃ > CoMo/Al₂O₃ > NiMo/Al₂O₃ (Табл.2). При этом в случае непрототированного сульфидного Mo/Al₂O₃ катализатора селективность в C₁₆ углеводороды составляла более 94%, свидетельствуя о преобладании маршрута НДО, протекающего с сохранением числа углеродных атомов. На основании литературных и полученных нами экспериментальных данных предложена схема превращения МП на сульфидных катализаторах.

Обнаружено, что активность сульфидных CoMo/Al₂O₃ и NiMo/Al₂O₃ катализаторов в реакции гидродеоксигенации метилпальмитата зависит от природы растворителя и уменьшается при замене *n*-тетрадекана на *m*-ксилол и гидроочищенное дизельное топливо (Табл.2). Это можно объяснить тем, что ароматические соединения в составе дизельной фракции и *m*-ксилол снижают скорость реакции за счет конкурентной адсорбции на активных центрах. При этом соотношение C₁₆/C₁₅ в продуктах превращения уменьшается при замене *n*-тетрадекана на *m*-ксилол, свидетельствуя об ингибировании ароматическими соединениями в большей степени маршрута НДО.

Эксперименты, проведенные в проточном реакторе с использованием сульфидных MoP/Al₂O₃, CoMoP/Al₂O₃ и NiMoP/Al₂O₃ катализаторов, подтвердили полученные в автоклавленном реакторе зависимости: превращение метилпальмитата на MoP/Al₂O₃ катализаторе протекает преимущественно по

маршруту НДО, в присутствии $\text{CoMoP/Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMoP/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов реализуются оба маршрута превращения, о чем свидетельствует значение селективности превращения МП в гексадекан (Рис.1) и количество CO в газовой фазе (Рис.2).

Таблица 2 – Кинетические параметры реакции ГДО метилпальмитата на сульфидных $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ катализаторах ($k_{\text{МП}}$ – константа превращения МП, W_0 – начальная скорость превращения кислородсодержащих соединений, $S(\text{C}_{16})$ – селективность превращения МП в гексадекан)

| Растворитель | Параметры | Катализаторы | | |
|--------------|--|--|--|--|
| | | $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ | $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ | $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ |
| н-тетрадекан | $k_{\text{МП}}, \frac{\text{моль МП}}{\text{г}(\text{Mo}) \cdot \text{с}}$ | $1,40 \cdot 10^{-4} \pm 7 \cdot 10^{-6}$ | $1,45 \cdot 10^{-4} \pm 5 \cdot 10^{-6}$ | $1,45 \cdot 10^{-4} \pm 6 \cdot 10^{-6}$ |
| | $W_0, \frac{\text{моль}}{\text{г}(\text{Mo}) \cdot \text{с}}$ | $5,8 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-6}$ | $1,9 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$ | $1,2 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$ |
| | $S(\text{C}_{16}), \%$ | 94,1 | 73,6 | 39,4 |
| м-ксилол | $k_{\text{МП}}, \frac{\text{моль МП}}{\text{г}(\text{Mo}) \cdot \text{с}}$ | | $1,19 \cdot 10^{-4} \pm 7 \cdot 10^{-6}$ | $1,32 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-6}$ |
| | $W_0, \frac{\text{моль}}{\text{г}(\text{Mo}) \cdot \text{с}}$ | | $2,8 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-6}$ | $4,4 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-6}$ |
| | $S(\text{C}_{16}), \%$ | | 59,2 | 30,1 |
| ГО ДТ | $k_{\text{МП}}, \frac{\text{моль МП}}{\text{г}(\text{Mo}) \cdot \text{с}}$ | | $1,12 \cdot 10^{-4} \pm 5 \cdot 10^{-6}$ | $1,72 \cdot 10^{-4} \pm 5 \cdot 10^{-7}$ |
| | $W_0, \frac{\text{моль}}{\text{г}(\text{Mo}) \cdot \text{с}}$ | | $6,4 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-6}$ | $5,9 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-6}$ |

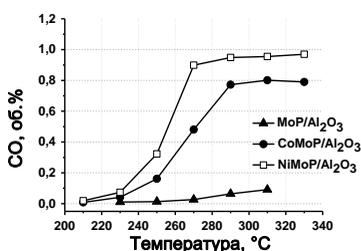
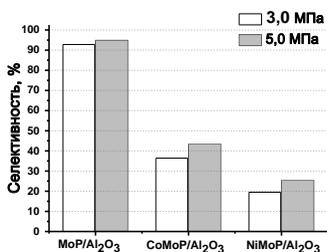


Рисунок 1 – Влияние химического состава катализаторов на селективность превращения МП в гексадекан (маршрут НДО) при $T=310^\circ\text{C}$, давлении водорода 3,0 и 5,0 МПа, $\text{H}/\text{C} = 600 \text{ Нм}^3/\text{м}^3$, $\text{ОСПС} = 36 \text{ ч}^{-1}$

Рисунок 2 – Зависимость концентрации CO от температуры в процессе ГДО МП в присутствии сульфидных $\text{MoP/Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMoP/Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMoP/Al}_2\text{O}_3$, ($T=210\text{-}330^\circ\text{C}$, $P = 3,0 \text{ МПа}$, $\text{H}/\text{C} = 600 \text{ Нм}^3/\text{м}^3$, $\text{ОСПС} = 36 \text{ ч}^{-1}$)

Селективность превращения метилпальмитата в гексадекан зависит от условий проведения реакции: увеличению отношения $\text{C}_{16}/\text{C}_{15}$ углеводородов

(увеличению вклада реакции гидродеоксигенации) способствует уменьшение температуры и увеличение давления водорода (Рис.1). Учитывая заметное влияние состава растворителя на каталитические свойства сульфидных $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, далее исследования проводили с использованием реального многокомпонентного сырья – смеси прямогонной дизельной фракции и рапсового масла.

Раздел 2 посвящен исследованию влияния добавок рапсового масла и СО на каталитические свойства сульфидных катализаторов, отличающихся природой активного компонента (CoMo или NiMo), в реакции гидрообессеривания ПДФ. Используемые в работе катализаторы отличаются природой промотора (Ni или Co); CoMo катализаторы отличаются природой исходных соединений, использовавшихся при приготовлении пропиточного раствора, и соотношением Co/Mo (Табл.1).

В ходе исследования влияния способа приготовления и соотношения Co/Mo в $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ образцах выявлено, что катализатор $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1.5}$, содержащий в своем составе фосфор, проявляет более высокую активность в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования при гидроочистке как прямогонной дизельной фракции, так и ее смеси с рапсовым маслом (10 масс.%), чем $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1.5}$. Сравнение констант скорости гидрообессеривания ПДФ и ее смеси с РМ в одинаковых условиях показывает, что введение добавок рапсового масла приводит к уменьшению активности всех $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, катализаторов, независимо от химического состава раствора, применявшегося для их приготовления, и соотношения Co/Mo (Табл.3). Каталитическую активность CoMo образцов в реакциях гидроочистки смеси РМ-ПДФ исследовали в течение 120 часов, при этом после прекращения подачи РМ в исходную реакционную смесь, активность всех образцов в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования ПДФ возвращалась на прежний уровень (Табл.4).

Результаты исследования влияния добавок рапсового масла на активность сульфидных $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1.5}$ и $\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1.5}$ катализаторов, приготовленных одинаковым способом и имеющих приблизительно одинаковое количество активного компонента, представлены на Рисунках 3-4. Сравнение кажущихся констант скоростей гидрообессеривания прямогонной ДФ и ее смеси с рапсовым маслом, полученных в одинаковых условиях, показывает, что в присутствии $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1.5}$ катализатора константа гидрообессеривания монотонно уменьшается по мере увеличения количества рапсового масла в дизельной фракции от 0 до 15 масс.% (Рис. 3а). Одновременно снижается и активность катализатора в реакции гидродеазотирования, о чем свидетельствует увеличение содержания азота в продуктах гидроочистки (Рис. 3б). Активность $\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1.5}$ катализатора в реакциях гидрообессеривания практически не изменяется при введении до 15 масс.% рапсового масла, а концентрация азота в продуктах гидроочистки даже немного снижается за счет эффекта разбавления.

По-разному изменяется и соотношение C_{18}/C_{17} , рассчитанное из площадей пиков октадекана и гептадекана на хроматограммах продуктов гидроочистки сырья с разным содержанием рапсового масла (Рис.4). В случае $CoMoP/Al_2O_3-1.5$ катализатора соотношение C_{18}/C_{17} немного увеличивается по мере увеличения количества рапсового масла. При использовании $NiMoP/Al_2O_3-1.5$ катализатора соотношение C_{18}/C_{17} заметно снижается, что указывает на больший вклад реакций $HDeCO_x$ в реакции гидродеоксигенации рапсового масла.

Таблица 3 – Каталитические свойства $CoMo/Al_2O_3-1.5$, $CoMoP/Al_2O_3-1.5$ и $0.3CoMoP/Al_2O_3-1.5$ катализаторов в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования ПДФ и ее смеси с РМ (Т - 340°C; Р – 4,0 МПа; Н/С – 600 Nm^3/m^3 , ОСПС – 2 $ч^{-1}$)

| Свойства катализаторов | Константа гидрообессеривания, $ч^{-1}$ | | Содержание азота, ppm | |
|------------------------|--|-------|-----------------------|-------|
| | ДФ | ДФ-РМ | ДФ | ДФ-РМ |
| Сырье | | | | |
| $CoMo/Al_2O_3-1.5$ | 33,8 | 15,5 | 17 | 30 |
| $CoMoP/Al_2O_3-1.5$ | 44,3 | 21,8 | 6 | 12 |
| $0.3CoMoP/Al_2O_3-1.5$ | 39,9 | 18,5 | 19 | 29 |

Таблица 4 – Сравнение каталитических свойств $CoMo/Al_2O_3-1.5$, $CoMoP/Al_2O_3-1.5$ и $0.3CoMoP/Al_2O_3-1.5$ катализаторов в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования ПДФ на первом и последнем этапах испытаний (Т – 340°C; Р – 3,5 МПа; Н/С – 300 Nm^3/m^3 , ОСПС – 2 $ч^{-1}$)

| Свойства катализаторов | Константа гидрообессеривания, $ч^{-1}$ | | Содержание азота, ppm | |
|------------------------|--|----------------|-----------------------|----------------|
| | Первый этап | Последний этап | Первый этап | Последний этап |
| $CoMo/Al_2O_3-1.5$ | 24,2 | 23,7 | 27 | 38 |
| $CoMoP/Al_2O_3-1.5$ | 31,7 | 31,6 | 13 | 12 |
| $0.3CoMoP/Al_2O_3-1.5$ | 29,2 | 29,0 | 20 | 26 |

Наблюдаемые различия в поведении $NiMoP/Al_2O_3-1.5$ и $CoMoP/Al_2O_3-1.5$ катализаторов при гидроочистке смесей прямогонной дизельной фракции с рапсовым маслом, по-видимому, можно объяснить разным влиянием кислородсодержащих соединений на активность сульфидных $CoMo$ и $NiMo$ катализаторов в реакциях гидрообессеривания. Конверсия кислородсодержащих соединений во всем интервале условий составила 100%: в продуктах гидроочистки кислород не обнаружен в пределах чувствительности $CHNSO$ анализатора Vario EL Cube. Поэтому наиболее вероятными ингибиторами реакций гидрообессеривания и гидродеазотирования являются конечные продукты превращения – вода и монооксид углерода, адсорбция которых на активных центрах может приводить к уменьшению активности сульфидных катализаторов.

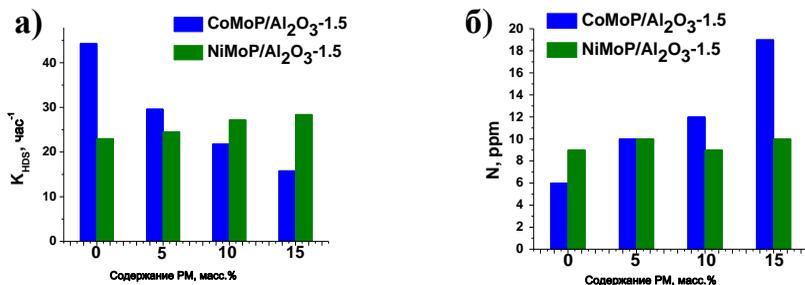


Рисунок 3 – Влияние концентрации РМ на активность сульфидных CoMoP/Al₂O₃-1.5, NiMoP/Al₂O₃-1.5 катализаторов: а) – константа гидрообессеривания, б) – остаточное содержание азота в продуктах гидроочистки ($T - 340^{\circ}\text{C}$; $P - 3,5 \text{ МПа}$; $H/C - 300 \text{ Нм}^3/\text{м}^3$, ОСПС $- 2 \text{ ч}^{-1}$)

Для сопоставления влияния РМ и СО на активность NiMoP/Al₂O₃-1.5 и CoMoP/Al₂O₃-1.5 катализаторов были выполнены дополнительные эксперименты. В реакционную смесь, содержащую прямогонную дизельную фракцию (ПДФ) и водород, добавляли различные количества рапсового масла и/или СО (к ПДФ или водороду, соответственно). Полученные результаты показывают, что активность

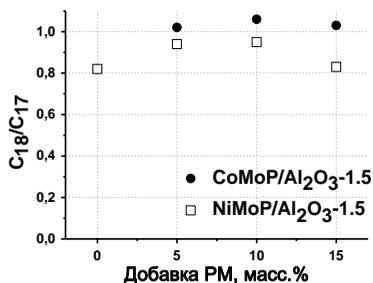


Рисунок 4 – Влияние концентрации РМ на соотношение C_{18}/C_{17} в продуктах гидроочистки смесей РМ-ПДФ в присутствии сульфидных CoMoP/Al₂O₃-1.5, NiMoP/Al₂O₃-1.5 катализаторов ($T - 340^{\circ}\text{C}$; $P - 3,5 \text{ МПа}$; $H/C - 300 \text{ Нм}^3/\text{м}^3$, ОСПС $- 2 \text{ ч}^{-1}$)

CoMoP/Al₂O₃-1.5 катализатора в реакции гидрообессеривания ПДФ хорошо коррелирует с содержанием СО в газовой фазе, независимо от источника оксида углерода: добавление к газовой фазе или образование из РМ (Рис. 5). CoMoP/Al₂O₃-1.5 катализатор демонстрирует даже немного более высокую активность (при том же содержании СО) в экспериментах с рапсовым маслом, что объясняется уменьшением содержания ингибиторов (H_2S , NH_3 и ароматических соединений) в смеси ПДФ-РМ по сравнению с ПДФ.

Предполагая механизм ингибирования посредством конкурентной адсорбции СО на активных центрах, зависимость скорости реакции от концентрации ингибитора можно записать в следующем виде:

$$\frac{dC_S}{dt} = - \frac{k \cdot C_S^n}{1 + K_{CO} P_{CO}}, \quad (1)$$

где K_{CO} – константа ингибирования, бар^{-1} ;

C_s – концентр серы, ppm;
 P_{CO} – давление CO, бар;
 k – кинетическая константа.

При интегрировании уравнения (1) получаем уравнение следующего вида:

$$\frac{(n-1)}{C_s^{n-1} - C_{s0}^{n-1}} = \frac{1}{k} + \frac{K_{CO}}{k} P_{CO}, \quad (2)$$

Расчетное значение порядка реакции n составило 1,44. Подставляя порядок реакции в уравнение (1), рассчитывали значения константы K_s . Представление зависимостей наблюдаемой константы скорости от давления CO в спрямляющих координатах даёт близкие к прямым зависимости (Рис. 6).

Расчитанные значения констант реакции гидрообессеривания k и констант адсорбции, K_{CO} , для $CoMo/Al_2O_3-1.5$ и $NiMo/Al_2O_3-1.5$ катализаторов приведены в Табл. 5. Представленные данные свидетельствуют, что константы скорости отличаются незначительно, в то время как константы адсорбции CO отличаются на порядок, составляя 1,6 и 0,16 бар⁻¹ для $CoMo/Al_2O_3-1.5$ и $NiMo/Al_2O_3-1.5$ катализаторов, соответственно. Полученные результаты в совокупности указывают на то, что CO, а не PM или промежуточные кислородсодержащие соединения (простые эфиры, кислоты, спирты) играет основную роль в ингибировании реакций гидрообессеривания при гидроочистке смесей ПДФ-PM.

В результате сравнительного исследования влияния рапсового масла и CO на активность $CoMoP/Al_2O_3-1.5$ и $NiMoP/Al_2O_3-1.5$ катализаторов в реакции гидрообессеривания прямогонной дизельной фракции показано, что рапсовое масло и CO одинаковым образом влияют на каталитические свойства $CoMo$ и $NiMo$ сульфидных систем. При этом активность $CoMoP/Al_2O_3-1.5$ катализатора в реакции гидрообессеривания коррелирует с содержанием CO в газовой фазе, независимо от источника оксида углерода

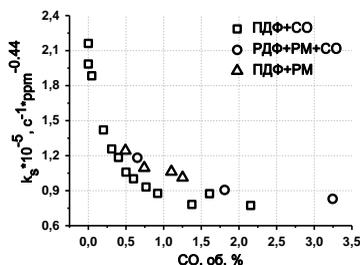


Рисунок 5 – Зависимость констант скорости гидрообессеривания ПДФ от содержания CO в газовой фазе ($T = 340^\circ C$, $P = 4,0$ МПа, $H/C = 600$ Нм³/м³, ОСПС – 2 ч⁻¹)

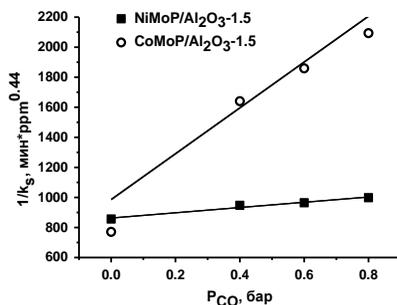


Рисунок 6 – Зависимость константы скорости реакции от давления CO в присутствии $CoMo/Al_2O_3-1.5$ и $NiMo/Al_2O_3-1.5$ катализаторов

(добавление к газовой фазе или образование в результате ГДО рапсового масла) и восстанавливается до первоначального значения после прекращения подачи рапсового масла или СО в реакционную среду. Проведенное исследование позволило сделать вывод, что оксид углерода является основным ингибитором реакций гидрообессеривания в присутствии СоМоР/Al₂O₃-1.5 катализатора.

Таблица 5 – Кинетические константы для СоМо/Al₂O₃-1.5 и NiМо/Al₂O₃-1.5 катализаторов (Уравнение 1)

| Катализатор | $k \cdot 10^3, \text{ppm}^{0,44} \text{ мин}^{-1}$ | $K_{CO}, \text{бар}^{-1}$ |
|---|--|---------------------------|
| NiMoP/Al ₂ O ₃ -1.5 | 1,2 | 0,16 |
| CoMoP/Al ₂ O ₃ -1.5 | 1,1 | 1,98 |

Раздел 3 посвящен получению СЧДТ в присутствии сульфидных МоР/Al₂O₃-1.2, СоМоР/Al₂O₃-1.2 и NiМоР/Al₂O₃-1.2 катализаторов из смесей РМ-ПДФ. Для выяснения вопроса, проявляются ли обнаруженные закономерности в процессе получения СЧДТ с содержанием серы менее 10 ppm, провели сравнительное исследование СоМоР/Al₂O₃-1.2 и NiМоР/Al₂O₃-1.2 катализаторов в гидроочистке ПДФ и смеси, содержащей 10 масс.% РМ (Табл.6). Получение СЧДТ в присутствии сульфидных катализаторов проводили на пилотной установке, оснащенной двумя реакторами.

Таблица 6 – Влияние добавок рапсового масла на свойства дизельного топлива с остаточным содержанием серы менее 10 ppm

| Катализатор | Кол-во РМ | Т* | ρ | ЦЧ | N | Ароматические соединения | | |
|---|-----------|-----|-------------------|------|-------|--------------------------|-----|-------|
| | | | | | | Моно- | Ди- | Три+- |
| Единицы | масс.% | °С | г/см ³ | | ppm | масс.% | | |
| СоМоР/Al ₂ O ₃ -1.2 | 0 | 343 | 0,836 | 56,7 | < 1,5 | 25,0 | 2,5 | 0,36 |
| | 10 | 352 | 0,831 | 60,8 | < 1,5 | 20,8 | 2,5 | 0,41 |
| NiМоР/Al ₂ O ₃ -1.2 | 0 | 343 | 0,836 | 57,0 | < 1,5 | 20,1 | 3,3 | 0,27 |
| | 10 | 343 | 0,830 | 60,5 | < 1,5 | 18,8 | 1,8 | 0,24 |

* - температура, необходимая для получения ДТ с содержанием серы < 8-10 ppm

Согласно представленным результатам (Табл. 6), при добавлении рапсового масла в количестве 10 масс.% к прямогонной дизельной фракции для получения сверхчистого дизельного топлива на СоМоР/Al₂O₃-1.2 катализаторе необходимо повысить температуру реакции на ~10°С. При использовании NiМоР/Al₂O₃-1.2 катализатора для получения СЧДТ из смеси рапсового масла с дизельной фракцией увеличение температуры проведения реакции не требуется: глубина гидрообессеривания не зависит от добавки РМ. Продукты совместной гидроочистки рапсового масла и ДФ характеризуются меньшей плотностью, меньшим содержанием

ароматических соединений и более высоким цетановым индексом по сравнению с продуктами гидроочистки прямогонной ДФ.

В Разделе 1 Главы 3 показано, что в присутствии непрототированного $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора превращение алифатических эфиров протекает преимущественно по маршруту HDO. Предположили, что использование сульфидного $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора в процессе гидроочистки смеси ПДФ-РМ в качестве катализатора лобового слоя позволит избежать образования СО и связанных с этим проблем. Для этого было проведено сравнение каталитических свойств $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов с поведением двухслойной каталитической системы, содержащей послойно загруженные $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы, в процессе получения дизельного топлива из смесей ПДФ-РМ.

Результаты исследования влияния количества РМ (10, 15, 30 масс.%) в ПДФ в присутствии $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1.2}$, $\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1.2}$ катализаторов и двухслойной каталитической системы, содержащей послойно загруженные $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1.2}$ и $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1.2}$, на остаточное количество серы и потребительские свойства конечного продукта представлены в Табл. 7-8.

Таблица 7 – Влияние добавок рапсового масла на остаточное количество серы в продуктах гидроочистки (340°C , 4,0 МПа, $600 \text{ Нм}^3/\text{м}^3$, $1,5 \text{ ч}^{-1}$)

| Катализатор | Содержание серы, ppm | | | |
|---|----------------------|--------|--------|--------|
| | ПДФ | 10%РМ | 15%РМ | 30%РМ |
| $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1.2}$ | 6,5±1 | 31±2 | 37±2 | 33±2 |
| $\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1.2}$ | 7,5±1 | 6,7±1 | 6,9±1 | 7,2±1 |
| Послойная загрузка $\text{MoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1.2} + \text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1.2}$ | 8,8±1 | 10,9±1 | 12,4±1 | 11,8±1 |

Таблица 8 – Влияние добавок РМ на свойства получаемого ДТ (Р – 4.0 МПа, ОСПС – $1,5 \text{ ч}^{-1}$, Н/С – $600 \text{ Нм}^3/\text{м}^3$)

| Сырье | $T, ^\circ\text{C}$ | Т кипения | | | ЦИ | $\rho, \text{ г/см}^3$ | ПТФ*, $^\circ\text{C}$ | Ароматические соединения, масс.% | | | |
|---|---------------------|-----------|-----|-----|------|------------------------|---------------------------|----------------------------------|-----|------|-------|
| | | 10% | 50% | 90% | | | | Моно- | Ди- | Три+ | Сумма |
| $\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1.2}$ | | | | | | | | | | | |
| ПДФ | 340 | 233 | 278 | 337 | 59,7 | 0,828 | -6 | 19,1 | 1,6 | 0,4 | 21,1 |
| 15%РМ | 340 | 238 | 285 | 336 | 65,2 | 0,821 | -8 | 16,5 | 1,4 | 0,4 | 18,3 |
| 30%РМ | 340 | 243 | 292 | 336 | 70,6 | 0,815 | -3 | 14,0 | 1,2 | 0,4 | 15,6 |
| $\text{MoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1.2} + \text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1.2}$ | | | | | | | | | | | |
| ПДФ | 340 | 235 | 280 | 339 | 58,9 | 0,831 | -5 | 22,5 | 1,8 | 0,6 | 24,9 |
| 15%РМ | 343 | 239 | 286 | 338 | 63,5 | 0,825 | -5 | 19,6 | 1,6 | 0,5 | 21,7 |
| 30%РМ | 343 | 246 | 295 | 337 | 70,0 | 0,818 | -4 | 16,9 | 1,4 | 0,5 | 18,8 |

*пределная температура фильтруемости

В случае двухслойной системы катализаторов ($\text{MoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1.2}$ и $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1.2}$) наблюдается незначительное увеличение содержания серы в продуктах реакции до 11-13 ppm, при этом увеличение температуры

реактора на 2-3°C позволяет получить продукты с содержанием серы менее 10 ppm. Незначительное увеличение количества серы в присутствии РМ можно объяснить конкуренцией О- и S-содержащих соединений за активные центры сульфидного $\text{MoP/Al}_2\text{O}_3\text{-1.2}$ катализатора, а также меньшей активностью непромотированного $\text{MoP/Al}_2\text{O}_3\text{-1.2}$ катализатора в реакциях гидрообессеривания по сравнению с Co- и Ni- промотированными сульфидными системами.

Использование непромотированного сульфидного $\text{MoP/Al}_2\text{O}_3\text{-1.2}$ катализатора в качестве катализатора лобового слоя при гидроочистке смеси ПДФ с РМ позволяет избежать образования монооксида углерода за счет протекания реакции ГДО селективно по маршруту прямой гидродеоксигенации. В свою очередь, отсутствие оксида углерода в продуктах реакции позволяет достичь глубокого гидрообессеривания ПДФ при переработке в смеси с РМ в присутствии $\text{MoP/Al}_2\text{O}_3\text{-1.2}$ и $\text{CoMoP/Al}_2\text{O}_3\text{-1.2}$ катализаторов, загруженных послойно. Использование такого подхода позволяет избежать ряда технических проблем, связанных с очисткой циркулирующего водорода, и упростить за счет этого технологическую схему процесса гидроочистки, снизив капитальные и эксплуатационные затраты. Увеличение доли рапсового масла от 0 до 30 масс.% способствует улучшению потребительских свойств получаемого ДТ: наблюдается увеличение цетанового индекса, уменьшение количества ароматических соединений и снижение плотности.

ВЫВОДЫ:

1. Сравнительное исследование сульфидных $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакции гидродеоксигенации метилпальмитата позволило установить, что селективность превращения МП определяется составом катализатора. В присутствии непромотированного $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора гидродеоксигенация метилпальмитата протекает преимущественно по маршруту прямой гидродеоксигенации, с образованием гексадекана; на $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах наблюдается образование гексадекана и пентадекана, соотношение которых зависит от природы промотора (Co или Ni) и условий проведения реакции (температура, давление).
2. Впервые показано, что природа растворителя влияет на каталитические свойства $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакции гидродеоксигенации МП: активность уменьшается в ряду: *n*-тетрадекан > гидроочищенное дизельное топливо \approx *m*-ксилол, при этом соотношение C_{16}/C_{15} в продуктах превращения уменьшается при замене *n*-тетрадекана на *m*-ксилол. Полученные результаты свидетельствуют, что наличие ароматических соединений в сырье приводит к уменьшению активности сульфидных катализаторов, причем маршрут прямой гидродеоксигенации ингибируется в большей степени.
3. Впервые проведено сравнительное исследование $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, приготовленных с использованием одного и того же носителя и аналогичной процедуры приготовления, в процессе совместной гидроочистки прямогонной дизельной фракции и рапсового масла в одинаковых условиях. Установлено, что добавки рапсового масла в количестве 5, 10 и 15 масс.% приводят к монотонному снижению активности CoMo катализаторов в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования (константа гидрообессеривания дизельного топлива снижается \sim в 2 раза при содержании масла 10 масс.%). Активность NiMo катализаторов в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования сохраняется на прежнем уровне при введении до 15 масс.% рапсового масла.
4. В результате сравнительного исследования влияния рапсового масла и CO на активность $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1.5}$ и $\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1.5}$ катализаторов в реакции гидрообессеривания прямогонной дизельной фракции показано, что рапсовое масло и CO одинаковым образом влияют на каталитические свойства CoMo и NiMo сульфидных систем. При этом активность $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1.5}$ катализатора в реакции гидрообессеривания коррелирует с содержанием CO в газовой фазе, независимо от источника углерода (добавление к газовой фазе или образование в результате ГДО рапсового масла) и восстанавливается до первоначального значения после прекращения подачи рапсового масла или CO в реакционную среду. Полученные

результаты свидетельствуют, что оксид углерода является основным ингибитором реакций гидрообессеривания в присутствии $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1.5 катализатора.

5. Предложена двухслойная каталитическая система, содержащая катализаторы $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, для процесса получения дизельного топлива (ДТ) с содержанием серы менее 10 ppm из прямогонной дизельной фракции, содержащей 10-30 мас. % рапсового масла. Превращение рапсового масла в алканы протекает в слое $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора по маршруту “прямой” гидродеоксигенации, без образования оксидов углерода; а гидрообессеривание дизельной фракции – в слое $\text{Co-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора гидроочистки. Использование предлагаемой системы обеспечивает увеличение выхода дизельного топлива и уменьшение образования парниковых газов по сравнению с традиционными $\text{Co}(\text{Ni})\text{-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторами

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. **Власова Е.Н.**, Делий И.В., Нуждин А.Л., Александров П.В., Герасимов Е.Ю., Алешина Г.И., Бухтиярова Г.А., Каталитические свойства сульфидных $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в процессе совместной гидроочистки прямогонной дизельной фракции и рапсового масла, Кинетика и катализ, 2014, 55, №4, 506-516.
2. I. V. Delyi, **E. N. Vlasova**, A.L. Nuzhdin, E.Yu. Gerasimov, G.A. Bukhtiyarova, Hydrodeoxygenation of methyl palmitate over sulfided $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts //RSC Advances. – 2014. – Т. 4. – №. 5. – С. 2242-2250.
3. **Власова Е.Н.**, Делий И.В. , Герасимов Е.Ю. , Александров П.В. , Нуждин А.Л. , Алешина Г.И. , Бухтиярова Г.А. Применение двухслойной системы для получения дизельного топлива из смеси прямогонной дизельной фракции и рапсового масла на сульфидных катализаторах //Нефтехимия. – 2017. – Т. 57. – №. 6. – С. 778-782.
4. Delyi I.V., Bukhtiyarova G.A., **Vlasova E.N.**, Nuzhdin A.L., Aleksandrov P.V., The Selectivity of Methyl Palmitate and Rapeseed Oil Hydroconversion on $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts // В сборнике IX International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions” (MCR-IX). 2012. – С.287.
5. Delyi I.V., **Vlasova E.N.**, Nuzhdin A.L., Aleksandrov P.V., Bukhtiyarova G.A., Hydrotreating of Rapeseed Oil and SRGO Blend over Sulfided $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ Catalysts // В сборнике XIth European Congress on Catalysis (EuropaCat-XI). 2013. – С.S4-T4-DS12-06 (86-87).
6. Delyi I.V., **Vlasova E.N.**, Nuzhdin A.L., Aleksandrov P.V., Gerasimov E.Y., Bukhtiyarova G.A., Effect of Rapeseed Oil on The Hydroprocessing of Gas Oil-Rapeseed Oil Blends over Sulfided $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts // В сборнике The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7). 2014. – С.GP1192.
7. **Власова Е.Н.**, Делий И.В., Александров П.В., Бухтияров А.В., Герасимов Е.Ю., Нуждин А.Л., Алешина Г.И., Бухтиярова Г.А., Поведение $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в процессе гидроочистки смеси дизельных фракций с рапсовым маслом // В сборнике II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ». 2014. – С.172, т. 1.

8. Deliy I.V., **Vlasova E.N.**, Nuzhdin A.L., Aleksandrov P.V., Gerasimov E.Y., Bukhtiyarova G.A. The Effect of Rapeseed Oil on the SRGO Hydroprocessing: Comparative Study of Sulfide CoMo and NiMo Catalysts // В сборнике Summer School "Catalysis of Biomass" (CasCatBel). 2014. – С. Oral 12.
9. **Vlasova E.N.**, Aleksandrov P.V., Deliy I.V., Bukhtiyarov A.V., Gerasimov E.Y., Pakharukova V.P., Bukhtiyarova G.A., Peculiarities of $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst's Behaviour in the Hydroconversion of Aliphatic Esters and Rapeseed Oil // В сборнике EuropaCat XII. Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources. XII European Congress on Catalysis. Kazan (Russia). 30th Aug. - 4th Sept., 2015. – С. 314-315. – ISBN 978-5-906376-10-7.
10. **Vlasova E.N.**, Deliy I., Aleksandrov P.V., Bukhtiyarova G.A., A Dual-Bed Catalyst System for ULSD Production from the Mixture of Rapeseed Oil and SRGO // В сборнике Fourth International Conference CATALYSIS FOR RENEWABLE SOURCES: FUEL, ENERGY, CHEMICALS (CRS-4). – 2017. – С. 56-57. – ISBN 978-5-906376-18-3.
11. Deliy I.V., **Vlasova E.N.**, Aleksandrov P.V., Nuzhdin A.L., Gerasimov E.Y., Pakharukova V.P., Bukhtiyarova G.A., The Performance of Dual-Bed System of $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and Co- $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts in ULSD Production from the Mixture of Rapeseed Oil and SRGO // Journal of Advanced Chemical Engineering. – 2017. 2017. – T.V. 7. Issue 2 (Suppl. – С. P. 49. DOI: 10.4172/2090-4568-C1-002. – ISBN ISSN: 2090-4568.
12. Deliy I.V., **Vlasova E.N.**, Aleksandrov P.V., Aleshina G.I., Bukhtiyarov V.I., Gerasimov Evgeny Yu., Nuzhdin A.L., Bukhtiyarova G.A., Inhibition of SRGO Hydrodesulfurization over $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst: Comparison of Rapeseed Oil and Carbon Monoxide Effects // International Journal of Environmental Science. 2017. – T.2. – С. 386-391. – ISBN ISSN: 2367-8941.
13. **Vlasova E.N.**, Bukhtiyarova G.A., Deliy I.V., Aleksandrov P.V., Porsin A.A., Bukhtiyarov V.I., The effect of rapeseed oil and carbon monoxide on SRGO hydrotreating over sulfided $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts 12th International Symposium on Heterogeneous Catalysis. Sofia. 2018
14. **Власова Е.Н.**, Александров П.В., Бухтиярова Г.А., Делий И.В., Порсин А.А., Нуждин А.Л., Бухтияров В.И. Исследование влияния рапсового масла и СО на активность сульфидных $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в процессе гидроочистки прямогонной дизельной фракции // В сборнике Сборник тезисов докладов XII Международной конференции молодых ученых по нефтехимии (17–21 сентября 2018 г., г. Звенигород). – ИНХС РАН., 2018. – С. 646-650. – ISBN 978-5-9905815-5-5.

ВЛАСОВА Евгения Николаевна

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФИДНЫХ $\text{MO}/\text{AL}_2\text{O}_3$,
 $\text{SOMO}/\text{AL}_2\text{O}_3$ И $\text{NiMO}/\text{AL}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИЯХ
ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ ЭФИРОВ И В ПРОЦЕССЕ
ГИДРООЧИСТКИ СМЕСИ ПРЯМОГОННОЙ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ И
РАПСОВОГО МАСЛА.

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 10.10.2018. Заказ № ____. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.
Тираж 100 экз.

Отпечатано на полиграфическом участке Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5