

На правах рукописи



Порсин Александр Андреевич

**Закономерности получения моторных топлив в процессе  
гидропереработки смесей нефтяных дизельных фракций и рапсового  
масла на сульфидных Ni(Co)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAPO-11 катализаторах**

*1.4.14 – Кинетика и катализ*

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2022

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

- Научный руководитель: кандидат химических наук  
Бухтиярова Галина Александровна
- Официальные оппоненты: Максимов Антон Львович  
доктор химических наук, профессор РАН,  
Член-корреспондент РАН,  
ФГБУН Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева Российской академии  
наук (ИНХС РАН), директор
- Пимерзин Алексей Андреевич  
кандидат химических наук,  
ООО «Газпромнефть – Промышленные  
Инновации», руководитель центра  
НИОКР «Катализаторы»
- Ведущая организация: ФГБУН Институт органической химии им.  
Н.Д. Зелинского Российской академии наук  
(ИОХ РАН)

Защита состоится “15” июня 2022 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.222.01, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «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 «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», адрес сайта <http://catalysis.ru>

Автореферат разослан

"30" апреля 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
д.х.н.

Алексей Анатольевич Ведягин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Негативные климатические изменения послужили причиной распространения концепции “декарбонизации” экономики, в том числе транспортного сектора, путем снижения выбросов CO<sub>2</sub>. Одной из современных тенденций в производстве моторных топлив является развитие технологий, использующих биомассу в качестве исходного сырья. Биотоплива рассматриваются как «углерод нейтральная» альтернатива традиционным топливам: выделяемый при сжигании биотоплива диоксид углерода связывается в процессе фотосинтеза биомассы.

Переработка триглицеридов жирных кислот (ТЖК) в смеси с нефтяными фракциями на сульфидных Ni(Co)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах позволит использовать уже существующую инфраструктуру нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) и избежать дорогостоящих инвестиций на внедрение новых технологий. Недостатком смеси алканов (C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub>), образующихся в ходе гидродеоксигенации ТЖК, являются их высокие температуры застывания. Как следствие, добавки ТЖК к нефтяным фракциям служат причиной ухудшения низкотемпературных свойств конечного продукта, что ограничивает его использование, особенно в странах с холодным климатом. Решением проблемы может стать использование сульфидных катализаторов на носителях, характеризующихся кислотными свойствами, и обеспечивающих протекание реакций гидрокрекинга/гидроизомеризации алканов в условиях совместной гидропереработки нефтяных фракций с ТЖК.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа (проект 0303-2017-0012) и проекта 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 выявление общих закономерностей и особенностей применения сульфидных NiMo и CoMo катализаторов, нанесенных на композитные носители Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAPO-11, в процессе гидропереработки смеси прямогонной дизельной фракции и рапсового масла; выявление влияния состава нефтяного сырья и условий проведения процесса на свойства продуктов переработки.

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

1. Разработать способ приготовления сульфидных катализаторов в результате сравнительного исследования влияния природы органических добавок (моно-, ди- и триэтиленгликоля, лимонной кислоты) на активность NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образцов в реакциях гидроочистки дизельной фракции;
2. Провести сравнительное исследование сульфидных Ni(Co)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP катализаторов, отличающихся природой промотора (Ni, Co) и количеством цеолита (SAPO-11) в составе носителя, в процессе

совместной переработки прямогонной дизельной фракции и рапсового масла в пакете с сульфидным катализатором  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

3. Изучить влияние условий проведения процесса (температуры, давления) на свойства продуктов совместной переработки рапсового масла и прямогонной дизельной фракции;
4. Изучить влияние состава нефтяного сырья и добавок S-, N-содержащих соединений на активность катализатора оптимального состава в реакциях превращения  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$  в ходе гидропереработки рапсового масла в смеси с нефтяным сырьем.

#### **Научная новизна.**

1. Впервые проведено сравнительное исследование влияния природы органических добавок (моно-, ди- и триэтиленгликоля) на активность  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  образцов в гидроочистке прямогонной дизельной фракции и установлен ряд активности образцов в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования.
2. В ходе исследования  $\text{Ni}(\text{Co})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SAP}$  катализаторов разного состава в процессе гидропереработки смеси рапсового масла (PM) и прямогонной дизельной фракции (ПДФ) впервые обнаружено, что увеличение давления приводит к снижению конверсии  $n$ -октадекана и увеличению температуры помутнения продукта на всех изученных катализаторах. Сделано предположение, что с увеличением давления увеличивается растворимость  $\text{NH}_3$ , продукта реакции гидродеазотирования, который ингибирует реакции гидроизомеризации/гидрокрекинга  $n$ -октадекана в результате конкурентной адсорбции на кислых центрах катализатора.
3. Впервые показано, что добавки дигексиламина к смеси PM с гидроочищенной дизельной фракцией приводят к снижению активности  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SAP}$  катализатора в реакции конверсии  $n$ -октадекана.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** В результате сравнительного исследования  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов, отличающихся природой органической добавки (этиленгликоля – ЭГ, диэтиленгликоля – ДЭГ, триэтиленгликоля – ТЭГ), установлен ряд активности в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования:  $\text{NiMo-ДЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NiMo-ЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NiMo-ТЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Более высокая активность  $\text{NiMo-ДЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора объясняется большей дисперсностью Ni и Mo на поверхности сульфидного катализатора. В работе использован способ приготовления катализаторов, основанный на пропитке гранул носителя водным раствором, приготовленным растворением триоксида Mo, гидроксида Ni (Co), ДЭГ и фосфорной кислоты. Такой подход привлекателен с практической точки зрения, поскольку позволяет снизить количество газобразных отходов на стадиях термообработки и сульфидирования. Установленные закономерности превращения PM в смеси с нефтяными фракциями на катализаторах  $\text{Ni}(\text{Co})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SAPO-11}$  катализаторах вносят вклад в развитие представлений о влиянии условий проведения реакции,

состава нефтяного сырья на конверсию *n*-октадекана и свойства продуктов гидропереработки. Полученные знания могут служить основой для разработки технологий переработки смесей нефтяных фракций и ТЖК в моторные топлива с улучшенными низкотемпературными свойствами.

**Методология и методы исследования.** Для исследования сульфидных катализаторов использовали методы химического анализа, рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС); Рамановской спектроскопии, термогравиметрического анализа (ТГА). Тестирование образцов в совместной переработке РМ с нефтяными фракциями проводили в проточных реакторах на гранулированных катализаторах. Анализ сырья, жидких и газообразных продуктов переработки проводили на современном оборудовании в соответствии методикам ГОСТ и ASTM. Работа выполнялась в несколько этапов, взаимосвязанных между собой: сначала выбран способ приготовления сульфидных NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP и CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP катализаторов, сравнительное исследование которых показало, что использование катализатора NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP в процессе гидропереработки смеси рапсового масла и прямогонной дизельной фракции обеспечивает получение продукта с улучшенными свойствами. Более детальное изучение данного катализатора позволило выявить негативное влияние N-содержащих соединений на каталитические свойства образцов в реакциях гидроизомеризации/гидрокрекинга *n*-C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>; установить зависимость конверсии *n*-C<sub>18</sub>H<sub>38</sub> от температуры, давления и свойств исходного нефтяного сырья.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Активность NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования прямогонной дизельной фракции зависит от природы органической добавки, используемой при их приготовлении, и уменьшается в ряду: NiMo-ДЭГ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > NiMo-ЭГ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > NiMo-ТЭГ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
2. Каталитическая система Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP обеспечивает получение продукта с меньшим содержанием ароматических соединений, более низкими значениями температуры помутнения, более низкой температурой конца кипения по сравнению с пакетом катализаторов Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP.
3. Увеличение давления в процессе гидропереработки ТЖК в смеси с нефтяными фракциями на Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni(Co)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP системах приводит к уменьшению конверсии *n*-октадекана и увеличению температуры помутнения продукта.
4. Основной причиной снижения конверсии *n*-октадекана при увеличении давления является ингибирующее действие NH<sub>3</sub>, продукта превращения N-содержащих соединений нефтяных фракций.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность представленных результатов обеспечена применением современных методов

исследования физико-химических и каталитических свойств сульфидных катализаторов; стандартных методик ГОСТ, ASTM для анализа продуктов переработки; сходимостью результатов анализа продуктов гидропереработки в повторяющихся экспериментах; подтверждается отсутствием противоречий с известными литературными данными и наличием публикаций в высокорейтинговых рецензируемых научных журналах.

Основные результаты исследования апробированы автором на российских и международных конференциях, в том числе: 8th International Conference on Chemical Engineering (Рим, 2018), IV Всероссийская конференция «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» (Кемерово, 2018), Российская нефтепереработка и нефтехимия - проблемы и перспективы (Уфа, 2018), 4th Edition of International Conference on Catalysis and Green Chemistry (Токио, 2019), 2019 International Conference on Green Energy and Environmental Technology (Париж, 2019), XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019), IV Scientific-Technological Symposium "Catalytic hydroprocessing in oil refining" (Новосибирск, 2021).

**Личный вклад соискателя.** Соискатель принимал непосредственное участие в работе на всех этапах научного исследования: планирование и проведение экспериментов; получение, сбор, анализ и обсуждение экспериментальных данных, сопоставление их с литературными данными. Соискатель проводил анализ свойств сырья и продуктов гидропереработки при проведении каталитических экспериментов, обработку и систематизацию экспериментальных данных. Автор представлял полученные данные на конференциях, участвовал в подготовке научных статей к публикации.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 6 статей, 10 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и обозначений, списка публикаций, списка цитируемой литературы и Приложений. Работа изложена на 137 страницах, включает 55 рисунков и 29 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 209 наименований.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулирована цель и поставлены задачи исследования.

**Глава 1** является литературным обзором, которая состоит из 4 частей и заключения. В ней рассмотрены источники возобновляемого сырья и различные методы получения компонентов моторных топлив. Представлены промышленные процессы производства возобновляемого дизельного топлива из ТЖК, в том числе процессы совместной переработки сырья на основе ТЖК с нефтяным сырьем. Рассмотрена схема реакции гидродеоксигенации ТЖК, влияние состава активной фазы сульфидных катализаторов на селективность гидродеоксигенации (ГДО) и влияние ТЖК на активность сульфидных катализаторов в реакциях гидроочистки. Проанализирована литература,

посвященная применению сульфидных катализаторов, нанесенных на цеолитсодержащие носители, в реакциях превращения ТЖК, в том числе в смеси с нефтяными фракциями; обоснован выбор SAPO-11 в качестве добавки к алюмооксидному носителю. Описаны современные представления о строении сульфидной фазы катализаторов гидроочистки и современные подходы для формирования высокодисперсной сульфидной фазы. В заключении к главе 1 на основании проведенного анализа литературы сформулирована цель и задачи для ее достижения.

В главе 2 приведены характеристики исходных материалов, описаны методики приготовления носителей  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ -SAPO-11, а также катализаторов  $Mo/Al_2O_3$ ,  $NiMo/Al_2O_3$  и  $Ni(Co)Mo/Al_2O_3$ -SAP. Носители в виде черенков с поперечным сечением в форме трилистника (размер от основания до высоты 1,2 мм) получены методом экструзии, высушены при температуре 110 °С в течение 12 часов, прокалены при температуре 550 °С в течение 4-х часов. Катализаторы получали пропиткой по влагоемкости гранул носителя водными растворами, содержащими рассчитанные количества активных компонентов,  $H_3PO_4$  и органических добавок. Для синтеза  $NiMo/Al_2O_3$  катализаторов использовали  $MoO_3$ ,  $Ni(OH)_2$  и  $H_3PO_4$  с введением в качестве органических добавок лимонной кислоты (ЛК) и различных гликолей (ЭГ, ДЭГ и ТЭГ). Для приготовления  $Ni(Co)Mo$  катализаторов на композитных носителях ( $Al_2O_3$ -SAPO-11) использовали  $MoO_3$ ,  $Ni(OH)_2$  или  $Co(OH)_2$ ,  $H_3PO_4$  и ДЭГ. Пропитанные гранулы сушили при комнатной температуре в потоке азота до сыпучего состояния, а затем при 110°С в течение 4-х часов. Перечень катализаторов приведен в Таблице 1.

Таблица 1 – Перечень катализаторов

Обозначение	Содержание SAPO-11, масс. %	Содержание элементов, масс. %		
		Ni (Co)	Mo	P
$Mo/Al_2O_3$	-	-	13,3	1,8
$NiMo/Al_2O_3$	-	3,4	13,4	2,0
$NiMo/Al_2O_3$ -ЛК	-	3,5	13,5	1,9
$NiMo/Al_2O_3$ -ЭГ	-	3,4	13,1	1,9
$NiMo/Al_2O_3$ -ДЭГ	-	3,5	13,2	1,6
$NiMo/Al_2O_3$ -ТЭГ	-	3,3	13,3	1,8
$NiMo/Al_2O_3$ -SAP(15)	15	4,1	15,1	3,9
$NiMo/Al_2O_3$ -SAP	30	3,4	13,5	6,2
$CoMo/Al_2O_3$ -SAP	30	3,4	14,1	5,8

\* - концентрацию активных компонентов в образцах определяли после прокалики при температуре 550 °С в течение 4-х часов.

В главе 2 описаны физико-химические методы, использованные для исследования катализаторов: химический анализ, РФА, ПЭМ, РФЭС, ТГА; а

также методы тестирования каталитических свойств, методы анализа сырья и продуктов гидропереработки.

Исследование  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов, отличающихся органическими добавками, в реакциях гидроочистки ПДФ проводили на лабораторной установке, в проточном реакторе (внутренний диаметр 16 мм, длина 570 мм). В реактор загружали гранулы катализатора 10 мл, предварительно перемешанные с карбидом кремния в пропорции 1:1. Перед испытаниями катализаторы сульфидировали ПДФ, содержащей дополнительно 0,6 масс. % серы в виде диметилдисульфида (ДМДС) при 3,5 МПа, объемной скорости подачи сырья (ОСПС) –  $2 \text{ ч}^{-1}$ , соотношении водород/сырье  $300 \text{ Нм}^3/\text{м}^3$ . Сульфидирование проводили в два этапа: при температуре 240 и 340 °С.

Тестирование катализаторов  $\text{Ni}(\text{Co})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SAPO-11}$  в процессе совместной переработки смеси РМ (30 масс. %) и нефтяных фракций проводили на пилотной установке в реакторах диаметром 22 мм и длиной 1150 мм. При тестировании использовали  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SAPO-11}$  катализаторы или пакеты катализаторов, содержащие  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатор в первом слое и  $\text{Ni}(\text{Co})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SAPO-11}$  катализатор – во втором (см. главу 4). Загрузка каждого катализатора составляла 30 мл, гранулы разбавляли карбидом кремния (1:4). Тестирование катализаторов проводили после сульфидирования и стабилизации образцов (гидроочистка ПДФ в течение 48 часов); параметры гидропереработки (температура, давление, соотношение водород/сырье, ОСПС), изменяли в соответствии с программой испытаний.

В полученных продуктах гидропереработки анализировали содержание кислорода, серы, азота, моно-, ди- и полициклических ароматических соединений; определяли плотность, фракционный состав, температуру помутнения, рассчитывали конверсию алканов (продуктов гидродеоксигенации РМ). Более 90 масс. % РМ составляют жирные кислоты  $\text{C}_{18}$ , поэтому основными продуктами ГДО являются октадекан (при использовании пакета катализаторов  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ni}(\text{Co})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SAPO-1}$ ) или смесь алканов  $\text{C}_{17}+\text{C}_{18}$  (в присутствии  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SAPO-11}$  катализатора). Активность катализаторов в реакциях гидроизомеризации/гидрокрекинга алканов оценивали по величине конверсии *n*-октадекана или суммы алканов  $\text{C}_{17}+\text{C}_{18}$ . Основой для расчётов служили результаты анализа продуктов на хроматографе Agilent 6890, снабженном атомно-эмиссионным детектором, по хроматограмме  $\text{C}^{179}$  (условия описаны в публикациях 5, 6).

**Глава 3** посвящена решению задачи по выбору способа приготовления сульфидных катализаторов в результате сравнительного исследования влияния природы органических добавок (моно-, ди- и триэтиленгликоля, лимонной кислоты) на активность  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  образцов в реакциях гидроочистки дизельной фракции.

Сравнительное исследование каталитических свойств  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiMo-ЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiMo-ДЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiMo-ТЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3$  образцов в процессе гидроочистки ПДФ проводили при температурах 330 и 340 °С, давлении 3,5

МПа, соотношении  $\text{H}_2/\text{сырье}$   $300 \text{ Нм}^3 \text{ H}_2/\text{м}^3 \text{ сырья}$ , объемной скорости подачи сырья (ОСПС) –  $2 \text{ ч}^{-1}$ .

Активность в реакциях гидрообессеривани и гидродеазотирования ПДФ снижается в следующем ряду:  $\text{NiMo-ДЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NiMo-ЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NiMo-ТЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Сравнение констант скорости гидрообессеривания для  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiMo-ЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiMo-ДЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiMo-ТЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов показало, что введение ЭГ, ДЭГ и ТЭГ в пропиточный раствор увеличивает каталитическую активность в 2,2, 2,8 и 1,3 раза, соответственно (Таблица 2). Наиболее активным катализатором в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования ПДФ является  $\text{NiMo-ДЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3$  образец.

Таблица 2 – Каталитические свойства  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов в реакциях гидроочистки ПДФ

	Катализатор	T, °C	S, мг/кг	N, мг/кг	$k, \text{ч}^{-1}(\text{мг}/\text{кг})^{-0,6}$
1	$\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	330	340	19	0,031
2	$\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	340	166	15	–
3	$\text{NiMo-ЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3$	330	109	11	0,067
4	$\text{NiMo-ЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3$	340	60	6	–
5	$\text{NiMo-ДЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3$	330	74	4	0,086
6	$\text{NiMo-ДЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3$	340	34	3	–
7	$\text{NiMo-ТЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3$	330	246	16	0,039
8	$\text{NiMo-ТЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3$	340	142	12	–

Сравнительное исследование сульфидных образцов  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiMo-ЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiMo-ДЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiMo-ТЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3$  методами РФА и ПЭМ не выявило существенных отличий в морфологии сульфидных  $\text{NiMo}$  наночастиц (Таблица 3). Изучение образцов в оксидном и сульфидном состоянии методом РФЭС позволило сделать вывод, что при сульфидировании происходит перераспределение активных металлов, и природа органической добавки оказывает заметное влияние на этот процесс. Дисперсность  $\text{Mo}$  и  $\text{Ni}$  в сульфидных катализаторах (отношение  $\text{Mo}/\text{Al}$ ,  $\text{Ni}/\text{Al}$ ) уменьшается в ряду:  $\text{NiMo-ДЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NiMo-ЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NiMo-ТЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Таблица 4). Наиболее активный образец  $\text{NiMo-ДЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3$  характеризуется более высокими значениями дисперсности  $\text{Mo}$  и  $\text{Ni}$  на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Различия в поведении  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов можно интерпретировать на основании результатов анализа газовой фазы в ходе их сульфидирования и данных термического анализа. Образование сульфидной фазы определяется разложением ДМДС: сульфидирование происходит при взаимодействии оксидных предшественников с  $\text{H}_2\text{S}$ . При сульфидировании  $\text{NiMo-ТЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiMo-ЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов на низкотемпературной стадии (при  $240^\circ\text{C}$ ) образуется меньшее количество  $\text{H}_2\text{S}$ : в первом случае это объясняется сильным взаимодействием ЭГ с носителем, в случае ТЭГ – более

высокой температурой разложения (по данным ДТА). Дефицит  $H_2S$  негативно влияет на образование сульфидной фазы и приводит к меньшей каталитической активности по сравнению с образцом NiMo-ДЭГ/ $Al_2O_3$ .

Таблица 3 – Физико-химические свойства сульфидных катализаторов

Катализатор	$D_{рфа}$ , нм	Средний размер частиц, нм	Среднее число слоев	$S_{БЭТ}$ , $м^2 \cdot г^{-1}$	$V_{пор}$ , $см^3 \cdot г^{-1}$	$d_{пор}$ , нм
NiMo/ $Al_2O_3$	4,5	4,9	1,9	114	0,34	11,8
NiMo-ЭГ/ $Al_2O_3$	4,0	4,7	1,4	120	0,36	11,9
NiMo-ДЭГ/ $Al_2O_3$	4,4	5,2	1,6	129	0,34	10,7
NiMo-ТЭГ/ $Al_2O_3$	4,1	4,5	1,5	127	0,35	10,9

Таблица 4 – Данные РЭФС для NiMo/ $Al_2O_3$  катализаторов

Катализатор	Оксидная форма		Сульфидная форма	
	Ni/Al	Mo/Al	Ni/Al	Mo/Al
NiMo/ $Al_2O_3$	0,044	0,113	0,051	0,074
NiMo-ЭГ/ $Al_2O_3$	0,051	0,112	0,041	0,141
NiMo-ДЭГ/ $Al_2O_3$	0,065	0,123	0,056	0,151
NiMo-ТЭГ/ $Al_2O_3$	0,063	0,120	0,040	0,116

Результаты испытаний катализаторов NiMo-ДЭГ/ $Al_2O_3$  и NiMo-ЛК/ $Al_2O_3$  в гидроочистке ПДФ показали, что использование ДЭГ или ЛК позволяет получать катализаторы с одинаковой активностью и стабильностью в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования (Таблица 5). Очевидных преимуществ использования ЛК или ДЭГ при приготовлении катализаторов NiMo/ $Al_2O_3$  выявить не удалось. Однако растворы ЛК имеют низкие значения pH (угроза коррозии оборудования для приготовления катализаторов); при разложении ЛК в ходе сульфидирования образуется  $CO_2$ , который может образовать угольную кислоту в присутствии  $H_2O$  (угроза коррозии оборудования НПЗ). В результате ДЭГ выбран для приготовления сульфидных NiMo и CoMo катализаторов на композитных носителях  $Al_2O_3$ -SAPO-11.

Таблица 5 – Сравнение катализаторов NiMo/ $Al_2O_3$ -ЛК и NiMo/ $Al_2O_3$ -ДЭГ в реакции гидрообессеривания ПДФ ( $T = 340 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $P = 4,0 \text{ МПа}$ , ОСПС –  $2 \text{ ч}^{-1}$ , отношение  $H_2$ /сырье –  $300 \text{ Нм}^3/\text{м}^3$ )

№	Комментарии	Содержание серы, мг/кг	
		NiMo-ЛК	NiMo-ДЭГ
1	первый этап (48 часов)	5	7
2	после работы при $360 \text{ } ^\circ\text{C}$ в течение 24 часов	13	15
3	после 2-х этапов работы при $360 \text{ } ^\circ\text{C}$ в течение 24 часов	20	22
4	после 3-х этапов работы при $360 \text{ } ^\circ\text{C}$ в течение 24 часов	24	24

Таблица 6 – Результаты гидроочистки ПДФ на Ni(Co)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni(Co)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP катализаторах (340 °С, 3,5 МПа, ОСПС 2 ч<sup>-1</sup>, Н<sub>2</sub>/сырье – 300 Нм<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>/м<sup>3</sup> сырья)

Катализатор	S, мг/кг	N, мг/кг
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	84	9,5
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SAP	63	5,2
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89	10,8
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SAP	80	7,7

Результаты сравнительного исследования Ni(Co)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni(Co)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP катализаторов в реакции гидроочистки ПДФ (Таблица 6) свидетельствуют, что замена

алюмооксидного носителя (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на композитный (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP) не приводит к снижению активности сульфидных NiMo и CoMo катализаторов в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования.

В главе 4 представлены результаты исследования физико-химических характеристик сульфидных катализаторов Ni(Co)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP, а также их каталитических свойств в процессе совместной переработки прямогонной дизельной фракции и рапсового масла.

Сульфидные образцы Ni(Co)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP катализаторов были изучены методами ПЭМ и РФА (Рисунок 1, Таблица 7).

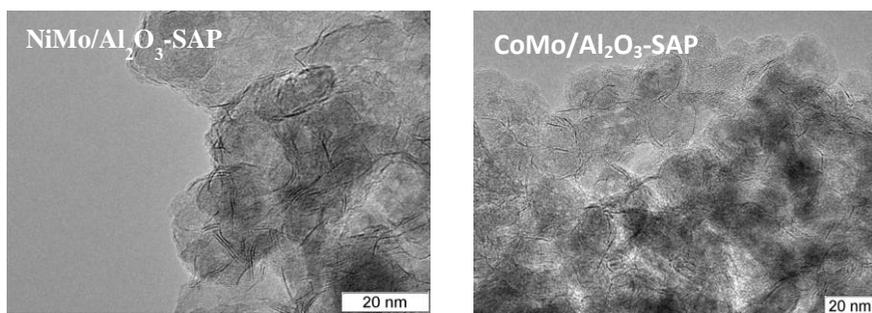


Рисунок 1 – Снимки ПЭМ сульфидных NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP катализаторов

Таблица 7 – Морфология сульфидных частиц на поверхности использованных в работе катализаторов

Обозначение	Данные ПЭМ		Данные РФА
	Средний размер частиц, нм	Среднее число слоев	Размер ОКР, нм
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,1	1,6	
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SAP(15)	4,7	1,6	4,5
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SAP	4,5	1,4	5,5
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SAP	5,1	1,5	4,0

Данные о размерах сульфидных частиц, полученные методами РФА и ПЭМ, согласуются между собой (Таблица 7) и мало отличаются от значений, определенных для катализатора NiMo-ДЭГ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На снимках ПЭМ присутствуют характерные для фазы MoS<sub>2</sub> нитевидные структуры, средний размер частиц в образцах Ni(Co)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAPO-11 составляет от 4,5 до 5,1 нм; среднее число слоев в частицах 1,4-1,6. Таким образом, добавки SAPO-11 к алюмооксидному носителю в количестве до 30 масс. % мало влияют на морфологию сульфидных наночастиц.

Задачами следующего этапа исследований являются: сравнительное исследование NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAPO-11 и CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAPO-11 катализаторов в процессе переработки смеси РМ-ПДФ, изучение влияния условий проведения процесса (температуры, давления) и состава нефтяного сырья на свойства продуктов совместной переработки РМ и нефтяных фракций.

Известно, что активность CoMo катализаторов в реакциях гидрообессеривания снижается в присутствии алифатических O-содержащих соединений (из-за ингибирования продуктом превращения – СО), в то время как активность NiMo катализаторов слабо зависит от добавок ТЖК в количестве 5-30 масс. %. Поэтому сравнительное исследование Ni(Co)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP катализаторов проводили в пакете с сульфидным катализатором Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который с высокой селективностью проводит превращение рапсового масла по маршруту “прямой ГДО”, без образования СО. Это позволяет обеспечить одинаковый состав сырья, поступающего в слой NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP или CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP катализаторов, избежать влияния СО на их активность.

В условиях, имитирующих условия эксплуатации первого слоя, 100 % конверсия O-содержащих соединений достигается при температуре 330 °С (Рисунок 2), при этом частично превращаются S-содержащие соединения. РМ превращается по маршруту “прямой ГДО”, с селективностью, превышающей 94 %, в интервале температур 300-380 °С.

Исследования влияния SAPO-11 в составе носителя на конверсию алканов (продуктов превращения РМ), выполненные с использованием NiMo катализаторов, показали, что увеличение содержания SAPO-11 в составе носителя до 30 масс. % способствует увеличению конверсии C<sub>17</sub>+C<sub>18</sub> алканов (Рисунок 3). В дальнейшей работе использовали катализаторы NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP и CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP, содержащие в составе носителя 30 масс.% SAPO-11.

Сравнительное исследование каталитических свойств сульфидных NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP и CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP в процессе совместной гидропереработки проводили при температуре 350, 360, 370 и 380 °С, давлении водорода 4, 5, 6 и 7 МПа; ОСПС – 1,0, 1,5 и 2,0 ч<sup>-1</sup>, соотношении H<sub>2</sub>/сырье – 600, 1000 Нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. Свойства сырья приведены в таблице 8, Результаты экспериментов - в таблице 9 и на рисунках 4,5.

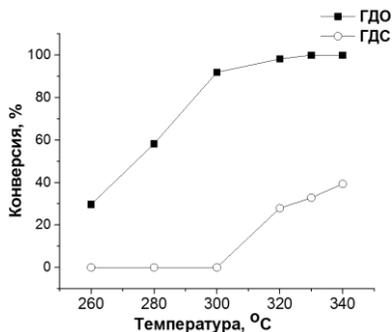


Рисунок 2 – Зависимость конверсии O,S-содержащих соединений от температуры на сульфидном Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе (4,0 МПа; 1000 Нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>; 3,0 ч<sup>-1</sup>)

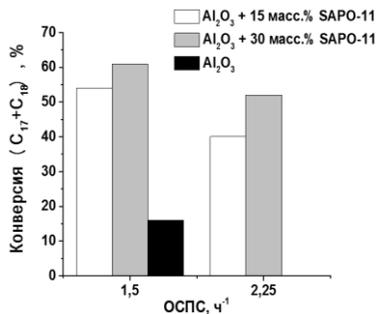


Рисунок 3 – Влияние количества SAPO-11 в составе носителя NiMo катализатора на конверсию C<sub>17</sub>+C<sub>18</sub> алканов при совместной переработке смеси РМ-ПДФ при ОСПС 1,5 и 2,25 ч<sup>-1</sup> (370 °С, 7,0 МПа, 1000 Нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>)

Согласно полученным данным, с увеличением температуры от 350 до 380 °С конверсия *n*-октадекана увеличивается от 20 до 69 % в присутствии CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP катализатора и от 25 до 68 % при использовании NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP катализатора (Рисунок 4). Можно увидеть, что разница в конверсиях *n*-октадекана практически отсутствует, в то время как разница в температуре помутнения продуктов, полученных при температуре реакции выше 360 °С, оказывается значительной (Таблица 9, Рисунок 5). Температура помутнения продуктов с увеличением температуры реакции снижается на 7 °С на CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP катализаторе (с -1 до -8 °С), на NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP катализаторе температура помутнения продуктов снижается на 12 °С (с -1 до -13 °С). Увеличение температуры реакции, независимо от химического состава активной фазы (NiMo или CoMo), способствует увеличению конверсии *n*-C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>.

Таблица 8 – Характеристики нефтяного сырья (ПДФ) и смеси РМ (30 масс.%) - ПДФ

Сырье	S, мг/кг	N, мг/кг	O, масс. %	ρ, г/см <sup>3</sup>	Т помутнения (Т <sub>п</sub> ), °С	Ароматические углеводороды, масс. %		
						Моно-	Ди-	Поли+
ПДФ	9000	110	0,08	0,846	-11	21,7	7,8	1,9
РМ-ПДФ	6100	76	3,2	0,864	-	-	-	-

\* ρ - плотность.

Таблица 9 – Свойства продуктов совместной гидроочистки смеси РМ-ПДФ в зависимости от условий реакции на  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SAP}$  (серый цвет) и  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SAP}$  катализаторах (белый цвет)\*

Изменяемый параметр	Т выкипания, °С			X C <sub>18</sub> , %	T <sub>п</sub> , °С	Ароматические углеводороды, масс. %		
	10 %	50 %	90 %			Моно-	Ди-	Поли
Влияние температуры (°С), H <sub>2</sub> /C – 1000 Нм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> , P – 5,0 МПа, ОСПС – 1,5 ч <sup>-1</sup>								
350	242	289	322	20	-1	12,9	1,0	0,1
	242	288	316	25	-1	12,2	1,0	0,1
360	243	289	329	33	-2	16,0	1,7	0,2
	244	290	319	32	-2	13,5	1,8	0,1
370	236	286	336	52	-5	17,4	1,8	0,4
	238	287	321	50	-7	14,3	1,6	0,3
380	230	281	342	69	-8	19,0	2,4	0,7
	232	282	326	68	-13	17,5	2,7	0,5
Влияние давления (МПа), H <sub>2</sub> /C – 1000 Нм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> , T – 360 °С, ОСПС – 1,5 ч <sup>-1</sup>								
4,0	244	290	328	36	-2	16,8	1,9	0,4
	244	289	320	38	-4	14,6	1,8	0,3
5,0	243	289	329	33	-2	16,0	1,7	0,2
	244	290	319	32	-2	13,5	1,8	0,1
6,0	244	290	328	30	0	15,9	1,6	0,1
	244	290	318	29	-2	10,8	0,8	0,1
7,0	243	290	326	27	-1	13,2	0,8	0,1
	241	289	318	28	-1	9,2	1,0	0,07
Влияние ОСПС (час <sup>-1</sup> ), H <sub>2</sub> /C – 1000 Нм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> , T – 360 °С, P – 5,0 МПа								
1,0	232	284	339	54	-5	15,0	1,4	0,2
	236	287	322	47	-7	11,6	1,1	0,1
1,5	238	287	325	31	-2	14,2	1,2	0,15
	240	286	317	40	-2	11,1	0,7	0,1
2,0	246	292	323	19	0	15,4	1,5	0,21
	245	291	318	24	-1	12,8	1,2	0,2
Влияние H <sub>2</sub> /C (Нм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> ), T – 370 °С, P – 7,0 Мпа, ОСПС – 1,5 ч <sup>-1</sup>								
600	228	281	345	65	-	13,7	0,8	0,15
	230	283	330	47	-	14,4	1,3	0,3
1000	226	280	343	74	-	14,4	0,34	0,18
	236	283	338	59	-	15,6	1,4	0,4

\* X – конверсия n-C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>, содержание серы во всех продуктах < 10 мг/кг.  
T<sub>п</sub> – температура помутнения.

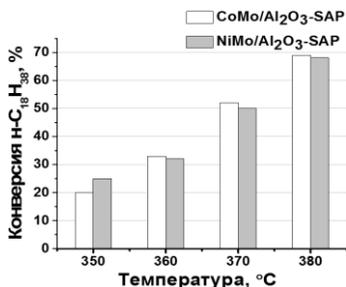


Рисунок 4 – Влияние температуры реакции на конверсию  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$  при совместной переработке (350-380 °С, 5,0 МПа, 1000 Нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, 1,5 ч<sup>-1</sup>)

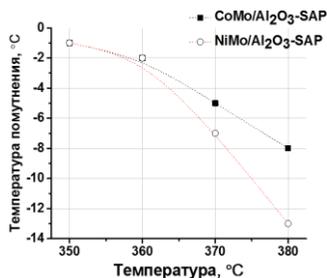


Рисунок 5 – Влияние температуры на температуру помутнения продуктов совместной переработки (350-380 °С, 5,0 МПа, 1000 Нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, 1,5 ч<sup>-1</sup>)

Детальный хроматографический анализ продуктов превращения, полученных в одинаковых условиях, показал, что в присутствии NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP катализатора вклад реакции гидроизомеризации в конверсию  $n$ -алканов выше, а вклад реакции гидрокрекинга меньше, по сравнению с CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP катализатором. Особенностью продуктов, полученных в присутствии NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP катализатора при температуре 360-380 °С, является более легкий фракционный состав: температура выкипания 90 % продуктов, полученных на NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP и CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP катализаторах при 360 °С, отличается на 10 °С (таблица 9). По мере увеличения температуры реакции это отличие увеличивается и достигает примерно 15 °С для продуктов, полученных при температуре 370-380 °С.

В целом, увеличение температуры реакции, отношения  $\text{H}_2/\text{сырье}$  и уменьшение ОСПС приводят к увеличению конверсии  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$  и уменьшению температуры помутнения продуктов гидропереработки смеси РМ/ПДФ на Ni(Co)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP катализаторах (таблица 9), что согласуется с литературными данными, полученными для других систем.

Увеличение давления при переработке смеси РМ/ПДФ неожиданно приводит к снижению конверсии  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$  при использовании CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP или NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP катализаторов в пакете с катализатором Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Рисунок б). В литературе таких данных обнаружено не было. Причиной снижения активности при увеличении давления, предположительно, может быть ингибирующий эффект H<sub>2</sub>S или NH<sub>3</sub>, продуктов реакций гидрообессеривания и гидродеазотирования ПДФ.

Для проверки предположения проведена серия дополнительных экспериментов на пакете катализаторов  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -SAP. Эксперименты проводили при температуре 370 °С, давлении 4,0 и 7,0 МПа, соотношении водород/сырье 1000  $\text{Нм}^3/\text{м}^3$  и ОСПС 1,5  $\text{ч}^{-1}$ . В качестве нефтяного сырья использовали гидроочищенное дизельное топливо (ГОДТ). Для изменения концентраций  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{NH}_3$  в смесь добавляли диметилдисульфид (источник  $\text{H}_2\text{S}$ ) и дигексиламин (источник  $\text{NH}_3$ ). Свойства смесей приведены в Таблице 10, результаты экспериментов представлены на Рисунках 7, 8.

Сравнение конверсий  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$  при 4,0 и 7,0 МПа в процессе гидроочистки смеси РМ-ГОДТ-S, содержащей 4 мг/кг N, показало, что влияние давления на конверсию  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$  не значительно. Увеличение давления от 4,0 до 7,0 МПа приводит к снижению конверсии  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$  с 45 до 41 % (Рисунок 7). Введение дигексиламина в смесь “S” (смесь “S+N”) приводит к снижению конверсии  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$  при 4,0 МПа от 45 до 27 % (Рисунок 7). Более того, конверсия  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$  в процессе гидропереработки смеси “S+N” снижается с 27 до 16 % при увеличении давления от 4,0 до 7,0 МПа, по-видимому, вследствие увеличения концентрации аммиака в жидкой фазе. Влияние азота на конверсию  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$  проявляется в ходе сравнения результатов совместной переработки смесей РМ-ГОДТ, содержащих разное количество азота: смесь “S” (4 мг/кг азота), смесь “S+N” (90 мг/кг азота), смесь “S+2N” (190 мг/кг азота). Обнаружено, что конверсия  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$  снижается от 45 до 18 % при увеличении концентрации азота в сырье от 6 до 190 мг/кг (Рисунок 8).

Таблица 10 – Содержание гетероатомных соединений в смесях РМ-ГОДТ

Смесь	Обозначение	РМ, масс. %	S, мг/кг	N, мг/кг	O, масс. %
РМ-ГОДТ-S	S	30	6000	4	3,2
РМ-ГОДТ-S-N	S+N	30	6000	90	3,2
РМ-ГОДТ-S-2N	S+2N	30	6000	190	3,2
РМ-ГОДТ-2S-N	2S+N	30	11000	90	3,2

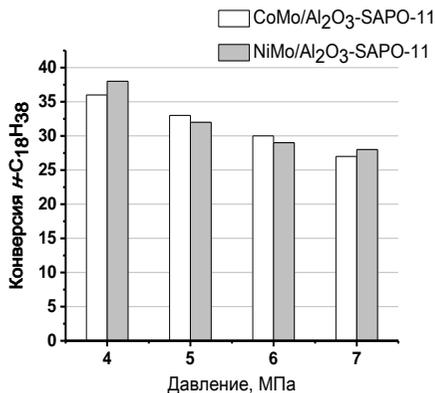


Рисунок 6 – Влияние давления на конверсию  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$  в процессе гидропереработки смеси 30 масс. % РМ в ПДФ (360 °С, 4,0-7,0 МПа, 1000  $\text{Нм}^3/\text{Нм}^3$ , 1,5  $\text{ч}^{-1}$ )

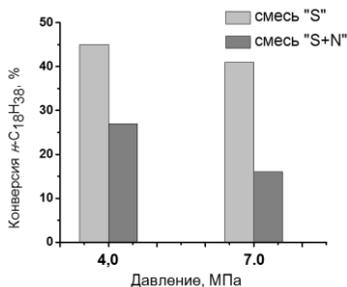


Рисунок 7 – Влияние давления на конверсию  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$  в процессе совместной переработки смесей РМ-ГОДТ на пакете катализаторов  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SAP}$  ( $370\text{ }^\circ\text{C}$ , 4,0 и 7,0 МПа,  $1000\text{ Нм}^3/\text{м}^3$ ,  $1,5\text{ ч}^{-1}$ )

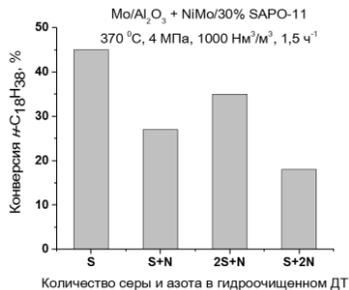


Рисунок 8 – Зависимость конверсии  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$  от содержания серы и азота в смеси 30 масс. % РМ-ГОДТ на пакете катализаторов  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SAP}$  ( $370\text{ }^\circ\text{C}$ , 4,0 МПа,  $1000\text{ Нм}^3/\text{м}^3$ ,  $1,5\text{ ч}^{-1}$ )

В отличие от азота двукратное увеличение содержания серы в исходном сырье способствует превращению  $n$ -октадекана (смеси “S+N” и “2S+N”). (Рисунок 8). Обобщение полученных результатов позволяет сделать вывод, что  $\text{NH}_3$  является основной причиной ингибирования реакций гидроизомеризации/гидрокрекинга  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$  при совместной переработке смеси РМ-ГОДТ, в то время как влияние  $\text{H}_2\text{S}$  оказывается скорее положительным. Как следствие, содержание азота в нефтяном сырье может оказывать влияние на результаты совместной гидропереработки.

Поскольку  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SAP}$  катализатор оказался более эффективным в процессе совместной переработки рапсового масла с ПДФ, проведено более детальное исследование различных аспектов использования этого катализатора: сравнение результатов применения однослойной ( $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SAP}$ ) и двухслойной ( $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SAP}$ ) загрузки; изучение влияния свойств исходного нефтяного сырья на свойства продуктов совместной переработки.

Сравнительное исследование однослойной системы  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SAP}$  и пакета катализаторов  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SAP}$  в совместной переработке смеси РМ-ПДФ показало, что изменение параметров реакции одинаковым образом влияет на поведение изучаемых каталитических систем (Таблица 11). Так увеличение температуры приводит к увеличению конверсии алканов  $\text{C}_{18} + \text{C}_{17}$  и сопровождается снижением температуры помутнения продуктов гидроочистки. Кроме описанных выше изменений при повышении температуры реакции наблюдается увеличение содержания ароматических соединений и плотности продуктов гидропереработки (Таблица 11).

Таблица 11 – Свойства продуктов гидропереработки смеси 30 масс. % РМ в ПДФ (давление – 5,0 МПа, H<sub>2</sub>/сырье - 1000 м<sup>3</sup> водорода/м<sup>3</sup> сырья)

Условия испытаний		ρ, г/см <sup>3</sup>	Конверсия (C <sub>18</sub> +C <sub>17</sub> ), %	Тп, °С	Ароматические углеводороды, масс. %		
Т, °С	ОСПС, ч <sup>-1</sup>				Моно-	Ди-	Три+
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SAP							
350	1,5	0,819	21	-2	13,4	1,6	0,1
360	1,5	0,823	41	-4	15,4	1,5	0,2
370	1,5	0,829	66	-10	16,6	1,9	0,9
380	1,5	0,834	77	-13	19,8	2,7	1,2
360	1,0	0,823	67	-9	15,7	1,4	0,5
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SAP							
350	1,5	0,818	25	-1	12,2	1,0	0,1
360	1,5	0,820	32	-2	13,5	1,8	0,1
370	1,5	0,821	50	-7	14,3	1,6	0,3
380	1,5	0,823	68	-13	17,5	2,7	0,5
360	1,0	0,817	47	-7	11,6	1,1	0,1

Во всем исследованном температурном интервале NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP катализатор обеспечивает более высокую конверсию алканов C<sub>18</sub>+C<sub>17</sub> по сравнению с двухслойной системой (Рисунок 9), но в ходе реакции образуется значительное количество СО. При использовании двухслойной каталитической системы Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP в продуктах переработки смеси РМ и ПДФ наблюдается меньшее количество ароматических соединений.

Было проведено исследование влияния состава нефтяных фракций на конверсию n-октадекана в процессе совместной гидропереработки смеси рапсового масла и нефтяных дистиллятов. В качестве нефтяного сырья использовали прямогонные нефтяные фракции, отличающиеся температурами разгонки (ПДФ, НФ-1 и НФ-2), содержанием S-, N-содержащих и ароматических соединений (Таблица 12).

Таблица 12 – Характеристики нефтяного сырья

Сырье	S, мг/кг	N, мг/кг	ρ, г/см <sup>3</sup>	Т выкипания, °С			Ароматические углеводороды, масс. %		
				10%	50%	90%	Моно-	Ди-	Три+
ПДФ	9000	110	0,846	250	282	331	21,7	7,8	1,9
НФ-1	6400	27	0,833	239	254	284	19,3	6,7	0,4
НФ-2	4500	19	0,820	191	239	275	18,4	5,0	0,3

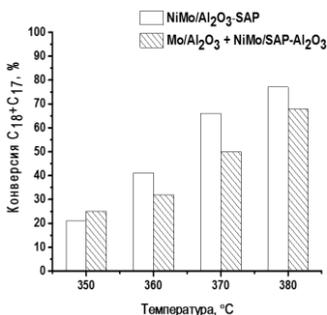


Рисунок 9 – Сравнение влияния температуры на конверсию алканов  $C_{18}+C_{17}$  в присутствии катализатора NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP и двухслойной каталитической системы Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP (5,0 МПа, 1000 Нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, 1,5 ч<sup>-1</sup>)

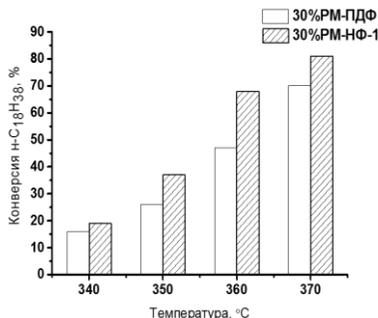


Рисунок 10 – Влияние температуры на конверсию  $n-C_{18}H_{38}$  при гидропереработке смесей РМ-ПДФ и РМ-НФ1 на пакете катализаторов Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP (340-370°C, 4,0 МПа, 600 Нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, 1,5 ч<sup>-1</sup>)

Анализ результатов гидро-переработки смесей РМ-ПДФ и РМ-НФ1 на пакете катализаторов Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAP (4,0 МПа, 600 Нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, 1,5 ч<sup>-1</sup>) показало, что во всем диапазоне температур (340-370 °C) более высокая конверсия  $n-C_{18}H_{38}$  наблюдалась при гидропереработке РМ в смеси с НФ-1, характеризующейся меньшим содержанием азота (Рисунок 10).

Конверсия  $n$ -октадекана коррелирует с содержанием азота в дизельных фракциях и их смесях с РМ. Содержание азота уменьшается в ряду: РМ-ПДФ (76 мг/кг) > РМ-НФ-1 (23 мг/кг) > РМ-НФ-2 (13 мг/кг), и по мере уменьшения содержания азота наблюдается увеличение конверсия  $n-C_{18}H_{38}$  от 61 (РМ-ПДФ) до 73 (РМ-НФ-1) и 78 % (РМ-НФ-2).

Полученные результаты подтверждают предположение о влиянии азота на активность изучаемых катализаторов в реакциях превращения алканов.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено сравнительное исследование активности  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов, приготовленных с использованием этиленгликоля, диэтиленгликоля или триэтиленгликоля, в процессе гидроочистки ПДФ. Установлено, что активность в реакциях гидрообессеривани и гидродеазотирования ПДФ снижается в ряду:  $\text{NiMo-ДЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NiMo-ЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NiMo-ТЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Добавки ЭГ, ДЭГ или ТЭГ увеличивают каталитическую активность  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора в реакции гидрообессеривани в 2,2, 2,8 и 1,3 раза, соответственно.
2. Исследование катализаторов в оксидном и сульфидном состоянии методом РФЭС позволило установить следующее: при сульфидировании происходит перераспределение активных металлов по поверхности носителя; природа органической добавки оказывает заметное влияние на этот процесс; дисперсность Mo (отношение Mo/Al) и Ni (отношение Ni/Al) в сульфидных катализаторах уменьшается в ряду:  $\text{NiMo-ДЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NiMo-ЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim \text{NiMo-ТЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Более активный образец  $\text{NiMo-ДЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3$  характеризуется более высокой дисперсностью Mo и Ni на поверхности носителя.
3. В результате сравнительного исследования каталитических систем  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SAP}$  и  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SAP}$  в процессе гидропереработки смеси рапсового масла и ПДФ показано, что пакет катализаторов  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SAP}$  обеспечивает получение продукта с меньшим содержанием ароматических соединений, более низкими значениями температуры помутнения, более низкой температурой конца кипения. Как следствие,  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SAP}$  катализатор является более перспективной системой для получения моторных топлив из смесей нефтяных фракций с ТЖК.
4. В ходе сравнительного исследования  $\text{Ni(Co)Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SAP}$  катализаторов разного состава в широком интервале условий гидропереработки смеси РМ и ПДФ показано, что уменьшение объемной скорости подачи сырья, увеличение температуры и соотношения  $\text{H}_2/\text{сырье}$  приводит к увеличению конверсии *n*-октадекана и снижению температуры помутнения продукта гидропереработки; при этом увеличение давления негативно влияет на эти показатели. Выбраны оптимальные условия проведения процесса: 380 °С, 4 МПа, 1000  $\text{Нм}^3/\text{м}^3$ , 1,0  $\text{ч}^{-1}$ .
5. Анализ результатов выполненного впервые исследования влияния добавок S- и N- содержащих соединений на конверсию *n*- $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$  в присутствии системы  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SAP}$  позволил сделать вывод, что аммиак является ингибитором реакций гидроизомеризации/гидрокрекинга алканов в процессе гидропереработки смеси рапсового масла и ДФ. Данный вывод подтверждается результатами исследования влияния состава нефтяных фракций на конверсию *n*- $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ , показавшими, что конверсия *n*-октадекана

при совместной переработке РМ с нефтяными фракциями оказывается тем ниже, чем выше количество N-содержащих соединений в исходной смеси.

### ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Порсин А.А., Власова Е.Н., Бухтиярова Г.А., Нуждин А.Л., Бухтияров В.И. Сульфидные катализаторы в процессах получения моторных топлив из триглицеридов жирных кислот (Обзор) // Журнал прикладной химии. 2018. Т.91. №12. С.1675-1682.
2. Порсин А.А., Власова Е.Н., Нуждин А.Л., Александров П.В., Бухтиярова Г.А. Гидропереработка смеси прямогонной дизельной фракции и рапсового масла с использованием сульфидного NiMo-катализатора на цеолитсодержащем носителе // Журнал прикладной химии. 2019. Т.92. №13. С.1723-1731.
3. Nuzhdin A.L., Bukhtiyarova G.A., Plyusnin P.E., Porsin A.A., Bukhtiyarov V.I. Effect of Mono-, Di-, and Triethylene Glycol on the Sulfidation Behavior of NiMo(P)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hydrotreating Catalysts // Catalysis Letters. 2019. V.149. N12. P.3304-3311.
4. Nuzhdin A.L., Bukhtiyarova G.A., Porsin A.A., Prosvirin I.P., Deliy I.V., Volodin V.A., Gerasimov E.Y., Vlasova E.N., Bukhtiyarov V.I. Effect of Mono-, Di-, and Triethylene Glycol on the Activity of Phosphate-Doped NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hydrotreating Catalysts // Catalysts. 2019. V.9. N1. 96:1-11.
5. Vlasova E.N., Porsin A.A., Aleksandrov P.V., Nuzhdin A.L., Bukhtiyarova G.A. Co-Processing of Rapeseed Oil — Straight Run Gas Oil Mixture: Comparative Study of Sulfide CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAPO-11 and NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAPO-11 Catalysts // Catalysis Today. 2021. V.378. P.119-125.
6. Vlasova E.N., Porsin A.A., Aleksandrov P.V., Nuzhdin A.L., Bukhtiyarova G.A. Co-Hydroprocessing of Straight-Run Gasoil – Rapeseed Oil Mixture over Stacked Bed Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAPO-11 Catalysts // Fuel. 2021. V.285. 119504:1-8.
7. Nuzhdin A.L., Vlasova E.N., Bukhtiyarova G.A., Porsin A.A., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I. Beneficial Effect of Ethylene Glycol on the Activity of Pdoped NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> HDS Catalysts // 8th International Conference on Chemical Engineering, Book of abstracts. Rome, Italy, 2018. – С.28.
8. Порсин А.А., Нуждин А.Л., Бухтиярова Г.А. Исследование влияния добавок диэтиленгликоля на активность сульфидных NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в процессе гидроочистки прямогонной дизельной фракции // IV Всероссийской конференции «Химия и химическая технология: достижения и перспективы», Сборник тезисов. Кемерово, 2018. – С.415.1-415.5.
9. Бухтиярова Г.А., Власова Е.Н., Порсин А.А., Нуждин А.Л. Особенности использования сульфидных катализаторов в процессах получения моторных топлив из триглицеридов жирных кислот // “Российская

- нефтепереработка и нефтехимия - проблемы и перспективы”, Сборник тезисов. Уфа. 2018.– С.14-17.
10. Vlasova E.N., Pakharukova V.P., Bukhtiyarova G.A., Deliy I.V., Aleksandrov P.V., Porsin A.A., Gerasimov E.Y., Bukhtiyarov V.I. Effect of Phosphorus Addition on the MoS<sub>2</sub> Phase Morphology and Performance of Sulfided Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in HDO of Rapeseed Oil // 12th International Conference on Renewable Energy Sources. Italy, Florence. International Journal of Chemistry and Chemical Engineering Systems. – 2018. – V.3. – P.16-21 – ISSN: 2367-9042.
  11. Nuzhdin A.L., Vlasova E.N., Bukhtiyarova G.A., Porsin A.A., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I. Beneficial Effect of Ethylene Glycol on the Activity of P-Doped NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> HDS Catalysts // WSEAS Transactions on Environment and Development. 2018. V.14. P.630-635 - ISSN: 1790-5079.
  12. Vlasova E.N., Pakharukova V.P., Bukhtiyarova G.A., Deliy I.V., Aleksandrov P.V., Porsin A.A., Gerasimov E.Y., Bukhtiyarov V.I. The Influence of Phosphorus and Mo Loading on the MoS<sub>2</sub> Phase Morphology and Performance of Sulfided Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in HDO of Rapeseed Oil // WSEAS Transactions on Environment and Development. 2018. V.14. P.321-329 - ISSN: 1790-5079.
  13. Vlasova E.N., Nuzhdin A.L., Bukhtiyarova G.A., Porsin A.A., Prosvirin I.P., Deliy I.V., Volodin V.A., Gerasimov E.Y., Bukhtiyarov V.I. Beneficial Effect of Glycols on the Activity of NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hydrotreating Catalysts // 4th Edition of International Conference on Catalysis and Green Chemistry (ICG 2019), Book of abstracts. Tokyo, Japan. 2019. – C.44.
  14. Vlasova E., Aleksandrov P., Porsin A., Nuzhdin A., Bukhtiyarova G. The Cooperation of MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in the Hydrotreating of Straight-run Gas Oil and Rapeseed Oil Mixture // International Conference on Green Energy and Environmental Technology, Book of abstracts. Paris. France. 2019. – C.126. – ISBN978-84-09-12728-3.
  15. Porsin A.A., Bukhtiyarova G.A., Vlasova E.N., Aleksandrov P.V., Nuzhdin A.L., Artiukha E.A., Bukhtiyarov V.I. Sulfide catalysts on the zeolite-containing supports in the ulsd production from the gas oil and rapeseed oil mixture// XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Book of abstracts. Sankt-Petersburg. 2019. – V.4. - C.63. – ISBN978-5-6043248-4-4.
  16. Vlasova E., Porsin A., Aleksandrov P., Bukhtiyarova G. CO-processing of rapeseed oil – straight run gas oil mixture: peculiarities of ULSD production with improved cold flow properties // IV Scientific-Technological Symposium "Catalytic hydroprocessing in oil refining", Book of abstracts. Novosibirsk. 2021. – C.81-82. OP-32 – ISBN9785906376312.

ПОРСИН Александр Андреевич

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ В  
ПРОЦЕССЕ ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ СМЕСЕЙ НЕФТЯНЫХ  
ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ И РАПСОВОГО МАСЛА С  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА  
ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ НОСИТЕЛЯХ**

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

Подписано в печать 13.04.2022. Заказ №10. 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