

На правах рукописи



Ватутина Юлия Витальевна

Разработка модифицированных соединениями бора и фосфора катализаторов
CoMo/Al₂O₃ для глубокой гидроочистки нефтяных фракций

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, доцент
Климов Олег Владимирович

Официальные оппоненты: ***Восмериков Александр Владимирович***
доктор химических наук, профессор,
ФГБУН Институт химии нефти СО РАН,
исполняющий обязанности директора

Коган Виктор Миронович
доктор химических наук,
ФГБУН Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН,
заведующий лабораторией катализа
переходными металлами и их соединениями

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Ордена Трудового Красного
Знамени Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Защита состоится "19" октября 2022 г. в 14-00 часов
на заседании диссертационного совета 24.1.222.01 в Федеральном
государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный
исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского
отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр.
Академика Лаврентьева, д. 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://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан

" ____ " июня 2022 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

д.х.н.

Алексей Анатольевич Ведягин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

В настоящее время, согласно действующему экологическому стандарту качества на дизельное топливо, содержание серы в товарном продукте не должно превышать 10 ppm [1]. Для снижения содержания серы на нефтеперерабатывающих заводах дизельную фракцию подвергают процессу гидроочистки в присутствии катализатора. Ввиду увеличения доли добываемой высокосернистой нефти и, как следствие, вовлечения в переработку более тяжелых нефтяных фракций, необходимо разрабатывать катализаторы гидроочистки с более высокой активностью. Использование таких катализаторов гидроочистки позволит перерабатывать более тяжелое сырье при том же уровне энергозатрат на производство тонны целевого продукта.

Кроме того, на российских нефтеперерабатывающих заводах большая доля катализаторов для процессов гидроочистки приходится на импортные катализаторы. С учетом быстрого развития зарубежного рынка катализаторов процессов нефтепереработки, преодоление импортозависимости возможно путём разработки и внедрения в эксплуатацию конкурентноспособных отечественных катализаторов гидроочистки.

Цель и задачи. Целью работы является исследование влияния добавки соединений бора и фосфора, введённых на стадии приготовления формовочной пасты носителя, на физико-химические характеристики и активность катализаторов $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования модельных сера- и азотсодержащих молекул и реального сырья.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:

1. Разработка подхода к модифицированию соединениями бора или фосфора катализатора $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$, позволяющего увеличить активность катализатора в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования дизельной фракции.

2. Установление основных закономерностей влияния добавления бора на стадии приготовления формовочной пасты псевдобемита на физико-химические характеристики алюмооксидных носителей и катализаторов $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ на их основе.

3. Изучение влияния способа введения фосфора на физико-химические характеристики алюмооксидных носителей и катализаторов $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ на их основе.

4. Тестирование модифицированных соединениями бора или фосфора катализаторов $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в условиях гидроочистки модельной смеси и дизельной фракции для определения наиболее перспективных образцов.

Научная новизна определяется совокупностью полученных результатов:

- установлено влияние добавление (1÷3) масс.% бора, введённого на стадии приготовления формовочной пасты псевдобемита с игольчатой морфологией частиц, на кислотные свойства алюмооксидного носителя, формирование частиц активного компонента в катализаторе $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и его каталитическую активность в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования модельных молекул и реального сырья.

- выполнено сравнительное исследование влияния (1÷2) масс.% фосфора, введённого следующими способами в катализатор — на стадии приготовления формовочной пасты псевдобемита, путём пропитки готового носителя до нанесения активных металлов и на стадии приготовления пропиточного раствора совместно с активными металлами, на координационное окружение катионов молибдена и кобальта в катализаторе $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, а также их взаимодействие с носителем, распределение по объёму гранулы, свойства частиц активного компонента и активность катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования в условиях гидроочистки модельных молекул и дизельной фракции.

- получены модифицированные бором и фосфором катализаторы $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, обладающие высокой активностью в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования дизельной фракции, позволяющие

получать дизельное топливо с содержанием серы менее 10 ppm при более мягких условиях процесса гидроочистки в сравнении с немодифицированным $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатором.

Теоретическая и практическая значимость. В результате выполненной работы получены систематизированные данные о влиянии добавления бора, введённого на стадии приготовления формовочной пасты псевдобемита, и фосфора, добавленного в катализатор на стадии приготовления формовочной пасты псевдобемита, путём пропитки готового носителя до нанесения активных металлов и на стадии приготовления пропиточного раствора совместно с активными металлами, на текстурные и кислотные свойства алюмооксидного носителей, на особенности формирования кислородсодержащих соединений молибдена и кобальта, свойства частиц сульфидного активного компонента в катализаторах $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и активность $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в условиях гидроочистки модельной смеси и дизельной фракции.

На основании результатов проведённого исследования установлено, что наиболее предпочтительным способом введения бора или фосфора в $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор является добавление на стадии приготовления формовочной пасты псевдобемита. Использование такого метода введения модифицирующих агентов в катализатор не требует значительных изменений в технологической схеме, существующей на отечественных катализаторных фабриках. Кроме того, используемое сырьё для приготовления носителя, в частности псевдобемит с игольчатой морфологией частиц, обеспечивает получение катализатора с достаточной для промышленной эксплуатации величиной механической прочности. Из вышесказанного следует, что полученные $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы с добавлением бора или фосфора являются доступными для промышленного внедрения и эксплуатации.

Методология и методы исследования.

В ходе работы был выполнен синтез гранулированных образцов алюмооксидных носителей путём экструзии пластичной пасты псевдобемита через фильеру трилистника с последующей термообработкой полученных

экструдатов. Для приготовления образцов $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов использовали метод вакуумной пропитки алюмооксидного носителя раствором, содержащим соединения активных металлов и хелатирующий агент. Для получения модифицированных соединениями бора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов на стадии приготовления формовочной пасты псевдобемита борную кислоту добавляли в раствор для пластификации. В качестве предшественника фосфора использовали ортофосфорную кислоту, которую добавляли в раствор для пластификации на стадии приготовления формовочной пасты псевдобемита, или в пропиточный раствор совместно с активными металлами, или её раствором пропитывали алюмооксидный носитель до нанесения активных металлов. Для исследования полученных образцов использовали следующий комплекс физико-химических методов: низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, ТПД- NH_3 , рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, ЭСДО спектроскопия в УФ-Вид области, КР-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия.

Положения, выносимые на защиту:

1. Влияние добавления (1÷3) масс.% бора, введённого на стадии приготовления формовочной пасты псевдобемита, на кислотные свойства оксида алюминия, длину частиц и количество слоёв активного компонента, и активность $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования в условиях гидроочистки модельной смеси и дизельной фракции.

2. Взаимосвязь изменений в физико-химических характеристиках алюмооксидных носителей и $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов при введении бора с активностью в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования модельных сера- и азотсодержащих соединений, и дизельной фракции.

3. Влияние добавления (1÷2) масс.% фосфора, введённого на стадии приготовления формовочной пасты псевдобемита, путём пропитки алюмооксидного носителя до нанесения активных металлов и пропиточного раствора, на формирование предшественника активного компонента, его

распределение по объёму гранулы и активность $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования в условиях гидроочистки модельной смеси и реального сырья.

4. Взаимосвязь изменений в физико-химических характеристиках алюмооксидных носителей и $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов при добавлении фосфора разными методами с активностью в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования модельных сера- и азотсодержащих соединений, и дизельной фракции.

Степень достоверности результатов.

Достоверность полученных экспериментальных результатов подтверждается проведением измерений с помощью стандартных приборов и оборудования по методикам, общепризнанным научным сообществом. Экспериментальные результаты являются воспроизводимыми и согласуются с данными, представленными в литературе. Результаты исследований опубликованы в научно-исследовательских журналах, рецензируемых ведущими специалистами в области катализа.

Апробация результатов.

По материалам диссертационной работы опубликовано 5 статей в международных научных журналах, рекомендованных ВАК и 10 тезисов докладов. Основные результаты работы были представлены в форме устных докладов на следующих конференциях: IX Международная конференция «Химия нефти и газа» (Россия, Томск, 2015), XVI Всероссийская научно-техническая конференция «Наука. Промышленность. Оборона» (Россия, Новосибирск, 2015), 9th International Conference on Environmental Catalysis (Австралия, Ньюкасл, 2016), 54-й Международная научная студенческая конференция МНСК-2016 (Россия, Новосибирск, 2016), V Всероссийская научная молодежная школа-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Россия, Омск, 2016), II Scientific-Technological Symposium «Catalytic Hydroprocessing in Oil Refining» (Сербия, Белград, 2016), Proceedings of International Symposium on Advances In

Hydroprocessing of Oil Fractions (Мексика, Мехико, 2017), Международная конференция «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» и «Химия нефти и газа» в рамках Международного симпозиума «Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций» (Россия, Томск, 2018), III Scientific-Technological Symposium «Catalytic Hydroprocessing in Oil Refining» (Франция, Лион, 2018), The 8th Asia-Pacific Congress on Catalysis (Тайланд, Бангкок, 2019).

Личный вклад соискателя:

Автором были синтезированы модифицированные соединениями бора или фосфора образцы алюмооксидных носителей и $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, проведены каталитические эксперименты в условиях гидроочистки с использованием реального сырья и модельной смеси, полученные результаты представлены на конференциях. Автор принимал непосредственное участие в постановке цели и задач диссертационной работы, интерпретации и анализе результатов физико-химических методов.

Структура и объём диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, библиографического списка, списка сокращений и условных обозначений и приложения. Общий объём работы составляет 135 страниц, в том числе работа содержит 30 рисунков, 21 таблицу и 8 приложений. Библиографический список состоит из 174 наименований.

Диссертационная работа была выполнена в отделе технологии каталитических процессов/НТК по разработке и исследованию катализаторов нефтепереработки Института катализа СО РАН в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710077-4) и (проект АААА-А21-121011890074-4).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описаны актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, указаны научная и практическая значимость

работы, личный вклад автора и список публикаций, и приведены основные положения, выносимые на защиту.

Глава **Литературный обзор** содержит пять разделов. В первом разделе описана краткая история развития катализаторов гидроочистки, во втором разделе отражены основные методы приготовления алюмооксидного носителя для $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов гидроочистки. Также описано влияние модифицирующих агентов — бора и фосфора, на свойства оксида алюминия. Кроме того, представлены наиболее распространённые методы введения бора и фосфора в носитель, отражены достоинства и недостатки методов. В третьем разделе описаны основные сведения об активном компоненте в $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах гидроочистки, о способах приготовления нанесённых $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов и о влиянии бора и фосфора на их свойства. Четвёртый раздел посвящён краткому описанию целевых реакций процесса гидроочистки, их протеканию на частице активного компонента и влиянию добавления бора и фосфора на активность $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в целевых реакциях. В пятом разделе представлены выводы, полученные из литературного обзора.

В главе **Экспериментальная часть** приведено описание приготовления модифицированных соединениями бора или фосфора нанесённых $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, условия их тестирования в гидроочистке модельной смеси и реального сырья. Также приведён список физико-химических методов исследования приготовленных образцов алюмооксидных носителей и $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов.

Третья глава **Исследование влияния бора на свойства $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов гидроочистки дизельных фракций** состоит из четырёх разделов, посвященных исследованию влияния (1÷3) масс.% бора, введённого на стадии приготовления формовочной пасты псевдобемита, на текстурные и кислотные свойства носителей, свойства частиц активного компонента и на активность модифицированных $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакциях

гидрообессеривания и гидродеазотирования сера- и азотсодержащих молекул модельного и реального сырья.

Показано, что добавление (1÷3) масс.% бора не приводит к значительным изменениям текстурных характеристик носителей. Величина удельной площади поверхности ($S_{уд}$) носителей, рассчитанная с использованием данных низкотемпературной адсорбции-десорбции азота по методу БЭТ, изменялась от 211 до 233 м²/г, объём пор ($V_{пор}$) составил (0.53÷0.54) см³/г. После нанесения активных металлов величина $S_{уд}$ катализаторов составила (195÷219) м²/г, $V_{пор} = (0.48÷0.54)$ см³/г. Средний диаметр пор после нанесения не изменялся и составил 9-10 нм. Более явные изменения при введении (1÷3) масс.% бора были получены для кислотных характеристик носителей. По данным ИК-спектров (**Рис.1 - А**) введение бора в количестве (1÷2) масс.% способствовало уменьшению интегральной интенсивности полос поглощения (п.п.) при 3685 и 3730 см⁻¹, соответствующих слабым кислотным мостиковым Al^{VI}(OH)Al^{IV} и Al^{VI}(OH)Al^{VI} группам. Увеличение содержания бора до 3 масс.% сопровождалось значительным снижением интегральной интенсивности OH-групп во всем диапазоне и появлением п.п. при 3695 см⁻¹, которые соответствуют валентным колебаниям поверхностных В-ОН групп. Введение 3 масс.% бора привело к снижению количества мостиковых Al-O(H)-Al групп с $\nu_{OH}=(3660÷3730)$ см⁻¹ и полному исчезновению групп с $\nu_{OH}=3775$ см⁻¹. Также по данным ИК-спектров показано, что бор на поверхности носителя преимущественно находится в тригональном окружении кислорода (BO₃)³⁻. Часть бора находится в тетрагональном окружение (BO₄)⁵⁻, о чём свидетельствует появление в ИК-спектрах двух широких интенсивных п.п. при 1230 и (1385÷1450) см⁻¹ и слабого пика при 1040 см⁻¹.

По результатам обработки ИК-спектров адсорбированного при 77К СО (**Рис.1 - Б**) обнаружено, что введение 1.0 масс.% бора привело к снижению содержания ЛКЦ слабой силы. Дальнейшее увеличение содержания бора привело к уменьшению концентрации сильных и слабых Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) (**Таблица 1**). При добавлении 1.5 масс.% бора также

отмечено появление Бренstedовских кислотных центров (БКЦ), концентрация которых возрастала с увеличением содержания бора в катализаторе.

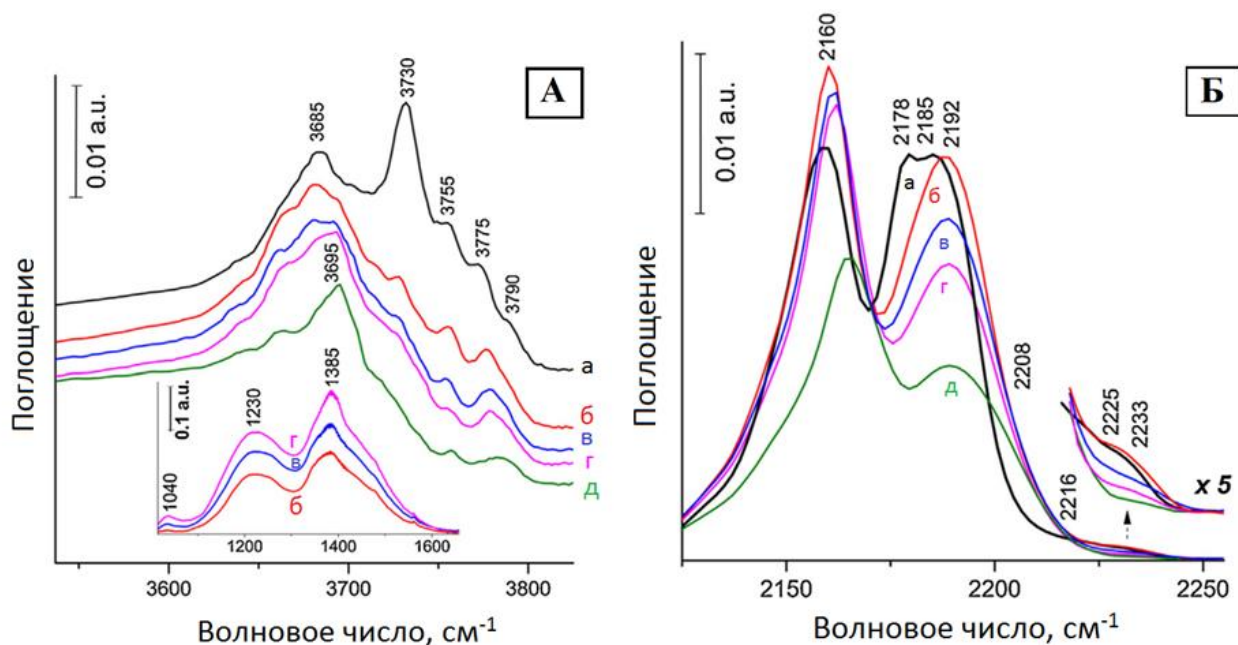


Рис. 1. А - ИК-спектр носителей в ОН-области: а) Н, б) Н-1В, в) Н-1.5В, г) Н-2В, д) Н-3В; Б - ИК-спектры адсорбированного СО при 77 К и давлении СО 4 мБар: а) Н, б) Н-1В, в) Н-1.5В, г) Н-2В, д) Н-3В. Все спектры приведены с вычетом фона.

Таблица 1. Типы кислотных центров, их концентрация (μмоль/г) и сила, согласно данным ИК адсорбированного СО

Образец	Концентрация ЛКЦ, μмоль/г			БКЦ, %
	Сильные	Средние	Слабые	Средние
$\nu(\text{см}^{-1})$	$\nu_{\text{CO}}=2233-2225$	$\nu_{\text{CO}}=2215-2208$	$\nu_{\text{CO}}=2192-2178$	$\nu_{\text{OH}}=3690$
Н	9	11	760	-
Н-1В	10	110	690	-
Н-1.5В	6	110	570	80
Н-2В	4	102	470	95
Н-3В	2	101	310	100

По результатам исследования методом ТПД- NH_3 модифицированных $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, термообработанных при 550°C , обнаружено, что введение (1÷3) масс.% бора привело к увеличению суммарного количества десорбированного аммиака с 0.42 до (0.54÷0.65) ммоль/г_{нос} (Таблица 2). В тоже время по результатам исследования методом РФЭС $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов с 1 и 3 масс.% бора, термообработанных при 120°C , было отмечено увеличение

соотношений Co/Al с 1.1 до (1.9÷3.1) и Mo/Al с 3.0 до (4.3÷4.6) в сравнении с образцом без бора (Таблица 2). Подобные закономерности наблюдались также для сульфидированных модифицированных CoMo/Al₂O₃ катализаторов (Таблица 2). Полученные результаты указывают на то, что введение бора привело к обогащению поверхности катализатора активными металлами.

Таблица 2. Данные ТПД-NH₃ для CoMo/Al₂O₃ катализаторов, термообработанных при 550°C, и РФЭС для CoMo/Al₂O₃ катализаторов, термообработанных при 120°C и сульфидированных в токе H₂S

Образец	CoMo/H	CoMo/H-1B	CoMo/H-1.5B	CoMo/H-2B	CoMo/H-3B
CoMo/Al ₂ O ₃ катализаторы, термообработанные при 550°C					
v _Σ (NH ₃)*, ммоль/Г _{нос}	0.42±0.04	0.65±0.07	0.57±0.06	0.54±0.05	0.65±0.07
CoMo/Al ₂ O ₃ катализаторы, термообработанные при 120°C					
E _{св} , Mo3d (эВ)	232.1±0.1	232.1±0.1	-	-	232.1±0.1
E _{св} , Co2p (эВ)	781.4±0.1	781.4±0.1	-	-	781.4±0.1
Co/Al	1.1	1.9	-	-	3.1
Mo/Al	3.0	4.6	-	-	4.3
Co/Mo	0.36	0.42	-	-	0.73
CoMo/Al ₂ O ₃ катализаторы, сульфидированные в токе H ₂ S					
E _{св} , Mo3d (эВ)	229.1±0.1				
E _{св} , Co2p (эВ)	779.0±0.1				
Co/Al	0.02	0.05	0.04	0.04	0.04
Mo/Al	0.11	0.13	0.12	0.12	0.12

*v_Σ (NH₃) — общее количество десорбированного аммиака

По результатам исследования сульфидированных CoMo/Al₂O₃ катализаторов методом ПЭМВР показано, что добавление бора, главным образом, повлияло на распределение количества слоёв в пакете активного компонента. Введение (1÷2) масс.% бора привело к увеличению доли монослойных пакетов и снижению доли трёхслойных пакетов по сравнению с образцом без бора. Введение 3 масс.% бора способствовало снижению доли монослойных пакетов и возрастанию доли двухслойных пакетов.

По результатам тестирования в условиях гидроочистки прямогонной дизельной фракции ($S_0=2750$ ppm, $N_0=125$ ppm) модифицированных катализаторы CoMo/Al₂O₃ образцы с добавлением бора показали увеличение активности как в реакциях гидрообессеривания, так и в реакциях гидродеазотирования при температурах процесса (340÷360°C) (Таблица 3). При температуре 350°C остаточное содержание серы менее 10 ppm в гидрогенизате было получено для катализатора с содержанием бора 2 масс.%. Для остальных модифицированных образцов остаточное содержание серы составило (12÷14) ppm. При 360°C остаточное содержание серы менее 10 ppm в гидрогенизате получено для всех борсодержащих образцов. Таким образом использование катализаторов с добавлением бора позволило снизить температуру достижения остаточного содержания серы 10 ppm в продукте более чем на 10°C.

Таблица 3. Остаточное содержание серы и азота в продукте реакции после тестирования катализаторов в условиях гидроочистки прямогонной дизельной фракции ($S_0=2750$ ppm, $N_0=125$ ppm, $T=340^\circ\text{C}$, 350°C , 360°C , $P=3.8$ МПа, $H_2/\text{сырьё} = 396$ Нм³/м³, ОСПС = 1.9 ч⁻¹)

Образец	Остаточное содержание серы, ppm			Остаточное содержание азота, ppm		
	340	350	360	340	350	360
Температура процесса, °C						
CoMo/H	30	26	26	14	17	18
CoMo/H-1B	21	13	8	7	8	9
CoMo/H-1.5B	21	12	6	5	5	4
CoMo/H-2B	19	9	5	6	6	6
CoMo/H-3B	19	14	8	7	9	9

В четвёртой главе приведено пять разделов, посвященных исследованию влияния добавления (1÷2) масс.% фосфора, введённого на стадии приготовления формовочной пасты, путём пропитки готового носителя перед нанесением активных металлов и совместно с активными металлами на стадии приготовления пропиточного раствора, на текстурные и кислотные свойства алюмооксидных носителей и CoMo/Al₂O₃ катализаторов, свойства оксидных

соединений активных металлов, частиц активного компонента и активность CoMo/Al₂O₃ катализаторов в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования сера- и азотсодержащих молекул модельного и реального сырья.

Изменения в текстурных характеристиках носителей и катализаторов отмечаются при увеличении содержания фосфора до 2 масс.% (Таблица 4). При введении 2 масс.% фосфора в пропиточный раствор или путём пропитки до нанесения активных металлов $S_{уд}$ снижается с 272 до 256 м²/г при сохранении объёма пор 0.7 см³/г. При введении 2 масс.% фосфора на стадии приготовления формовочной пасты носителя $S_{уд}$ катализатора увеличивается с 272 до 349 м²/г, объём пор при этом составляет 0.8 см³/г.

Таблица 4. Текстурные характеристики образцов носителей и катализаторов, термообработанных при 550°С, полученные по данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота

Образец	$S_{уд}$, м ² /Г _{нос}	$V_{пор}$, см ³ /Г _{нос}	$D_{ср}$, нм	Распределение пор по размерам, об.%		
				<7 нм	7÷13 нм	13÷50 нм
Н	296	0.8	10	24	51	25
CoMo/Н	272	0.7	11	27	61	12
1PCoMo/Н	285	0.7	9	25	55	20
2PCoMo/Н	256	0.7	11	19	50	31
Н-1P	291	0.7	10	21	60	19
CoMo/Н-1P	275	0.7	10	23	51	26
Н-2P	306	0.8	10	20	39	41
CoMo/Н-2P	349	0.8	9	23	51	26
1P-Н	279	0.7	10	22	63	15
CoMo/1P-Н	263	0.7	12	27	61	12
2P-Н	213	0.7	14	12	50	38
CoMo/2P-Н	256	0.7	12	14	48	38

* Расчёт распределения пор по размерам был выполнен с использованием графиков зависимости суммарного объёма пор от среднего диаметра.

По данным КР-спектроскопии добавление 1 масс.% фосфора на стадии приготовления формовочной пасты псевдобемита и путём пропитки носителя

ортофосфорной кислотой до нанесения активных металлов привело к снижению доли оксидных соединений молибдена и кобальта (гетерополианионов типа CoMo_6 и AlMo_6 , фазы $\beta\text{-CoMoO}_4$) и к формированию MoO_3 после прокаливания. Увеличение содержания фосфора до 2 масс.% способствовало образованию MoO_3 . Также в данных образцах не стоит исключать формирование высоко дисперсных оксидных CoMo -соединений (Рис. 2). Введение (1÷2) масс.% фосфора на стадии приготовления пропиточного раствора не привело к формированию оксида молибдена в катализаторах после прокаливания, как в случае других образцов. Однако в данном случае, отмечено полное разложение гетерополианионов типа CoMo_6 и AlMo_6 на стадии термообработки 550°C в $\beta\text{-CoMoO}_4$ фазу.

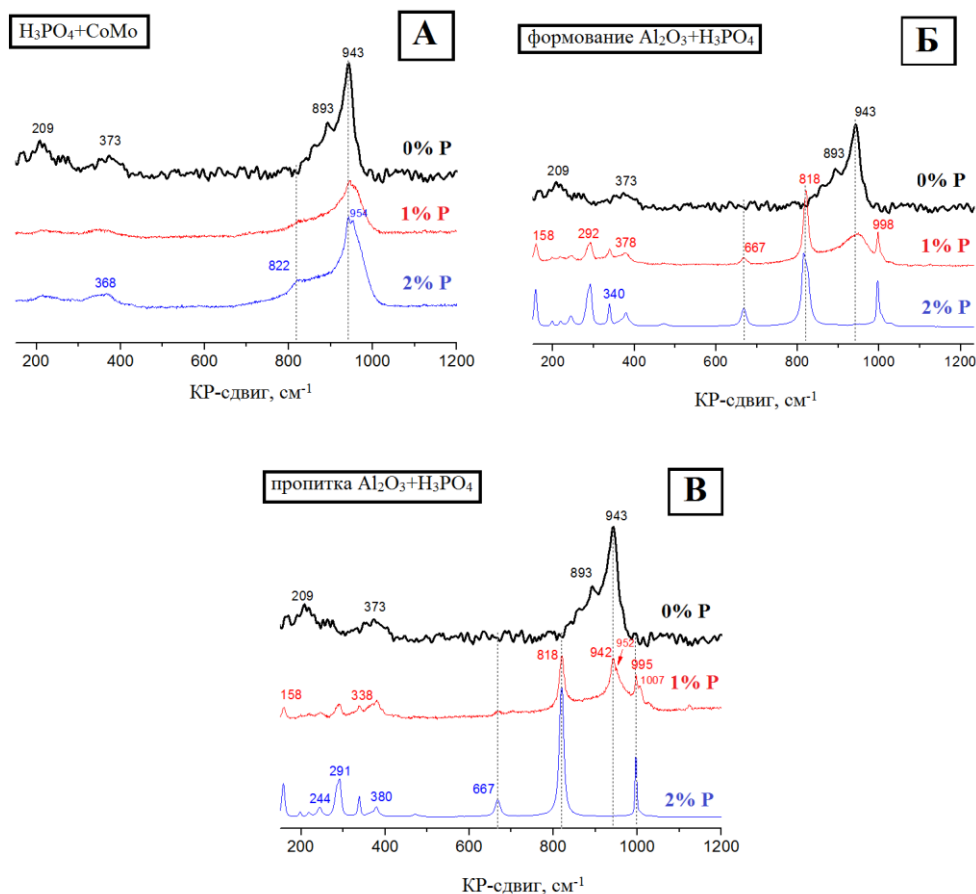


Рис. 2. КР-спектры для образцов катализаторов, термообработанных при 550°C .

А — КР-спектры для образцов CoMo/H , $1\text{PCoMo}/\text{H}$ и $2\text{PCoMo}/\text{H}$. Б — КР-спектры для образцов CoMo/H , $\text{CoMo}/\text{H-1P}$ и $\text{CoMo}/\text{H-2P}$. В — КР-спектры для образцов CoMo/H , $\text{CoMo}/1\text{P-H}$ и $\text{CoMo}/2\text{P-H}$

По результатам УФ(Вид)-спектроскопии обнаружено, что введение 1 и 2 масс.% фосфора в пропиточный раствор совместно с активными металлами привело к увеличению интенсивности п.п., наблюдаемых в видимой области спектра, а именно полос 545, (585÷595) и (630÷635) нм с плечами 510 и 700 нм и триплета 545, 595 и (630÷635) нм, которые относятся к d-d переходам Co^{2+} ионов в тетраэдрической координации в составе CoAl_2O_4 . Плечо около 700 нм может быть связано с d-d переходами ионов Co^{2+} в тетраэдрической координации в составе Co_3O_4 (Рис. 3 А). Для остальных образцов катализаторов с добавлением фосфора наблюдали значительное снижение п.п. 545, 595 и (630÷635) нм (Рис. 3 Б, В). Кроме того, были получены слабо интенсивные п.п. 510 нм и (583÷585) нм. Наблюдаемые изменения в спектрах упомянутых образцов указывают на снижение доли кобальта в составе алюмината и увеличение доли кобальта в составе $\beta\text{-CoMoO}_4$.

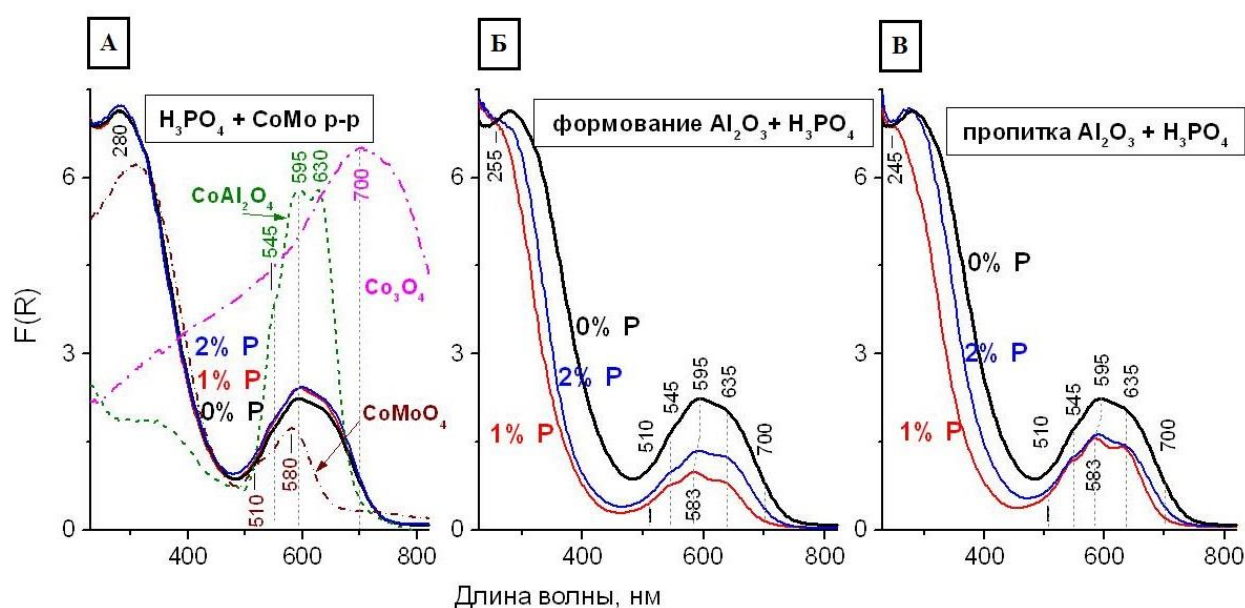


Рис. 3. УФ-Вид-спектры СоМо-катализаторов, термообработанных при 550°C.

А — УФ-Вид спектры для образцов СоМо/Н, 1РСоМо/Н и 2РСоМо/Н. Для сравнения на рисунке 4 - А показаны спектры CoMoO_4 , CoAl_2O_4 и Co_3O_4 . Б — УФ-Вид спектры для образцов СоМо/Н, СоМо/Н-1Р и СоМо/Н-2Р. В — УФ-Вид спектры для образцов СоМо/Н, СоМо/1Р-Н и СоМо/2Р-Н

По результатам элементного анализа среза гранулы катализатора равномерное распределение фосфора было получено при введении 1 и 2 масс.% фосфора на стадии приготовления формовочной пасты носителя (Таблица 5). В

остальных случаях отмечался градиент содержания фосфора по срезу гранулы с уменьшением от поверхности к центру гранулы. Градиент был наиболее выражен при введении фосфора путём пропитки готового носителя. Также отмечено влияние способа введения фосфора на распределение активных металлов по срезу гранулы. Равномерное распределение активных металлов отмечено при введении фосфора в пропиточный раствор совместно с активными металлами. При введении фосфора на стадии приготовления формовочной пасты носителя содержание молибдена и кобальта от поверхности гранулы к центру снижалось, а при введении фосфора путём пропитки готового носителя наоборот возрастал.

Таблица 5. Результаты элементного анализа среза гранулы катализаторов

Образец	Mo, масс.%				Co, масс.%				P, масс.%			
	Σ_c^*	$C_{П1}^*$	C_{O2}^*	$C_{П3}$	Σ_c	$C_{П1}$	C_{O2}	$C_{П3}$	Σ_c	$C_{П1}$	C_{O2}	$C_{П3}$
1PCoMo /H	7.8	9.0	8.2	8.5	2.7	2.3	2.8	2.8	0.6	0.8	0.5	0.6
2PCoMo /H	9.8	10.0	10.6	14.3	3.5	2.7	3.2	3.6	1.2	1.5	0.9	1.5
CoMo/H -1P	7.1	9.2	6.9	9.8	2.7	3.2	2.6	3.2	0.7	0.6	0.7	0.7
CoMo/H -2P	6.1	9.3	6.2	8.9	2.5	3.8	2.6	2.3	1.1	1.3	1.2	1.0
CoMo/1 P-H	10.0	8.0	10.6	8.6	2.8	2.7	2.9	2.5	0.2	0.8	0	0.8
CoMo/2 P-H	9.3	6.7	10.3	7.4	3.2	2.9	2.8	3.1	1.8	3.0	0.5	2.4

* $C_{П1}$, $C_{П3}$ — спектры с участков на поверхности гранулы катализатора, C_{O2} — спектр с участка в объёме гранулы, Σ_c — суммарный спектр.

По результатам тестирования модифицированных фосфором катализаторов установлено, что добавление 1 масс.% фосфора во всех случаях приводит к увеличению активности в реакциях гидрообессеривания в условиях гидроочистки дизельной фракции по сравнению с немодифицированным

образцом (Таблица 6). Бóльшее увеличение активности было получено при введении 1 масс.% фосфора на стадии приготовления формовочной пасты.

Таблица 6. Константа гидрообессеривания, полученная в результате тестирования CoMoP-катализаторов после тестирования в условиях гидроочистки ПДТ ($S_0 = 3028$ ppm и $N_0 = 110$ ppm)

Образец	Константа гидрообессеривания, ч ⁻¹		
	340	350	360
Температура процесса, °С			
CoMo/H	0.525	0.581	0.661
1PCoMo/H	0.544	0.609	0.718
2PCoMo/H	0.612	0.676	0.772
CoMo/H-1P	0.628	0.710	0.813
CoMo/H-2P	0.5480	0.619	0.687
CoMo/1P-H	0.570	0.645	0.732
CoMo/2P-H	0.563	0.625	0.705

ВЫВОДЫ

1. Разработаны подходы к синтезу модифицированных соединениями бора и фосфора CoMo/Al₂O₃ катализаторов гидроочистки дизельных фракций, обеспечивающих увеличение активности катализатора в целевых реакциях гидроочистки и достижение остаточного содержания серы 10 ppm в гидрогенизате при более низких температурах процесса, чем на не модифицированных катализаторах.

2. Установлено, что при содержании бора (1÷3) масс.%, вводимого в формовочную пасту псевдобемита, прослеживается линейная зависимость между снижением концентрации ЛКЦ, увеличением концентрации БКЦ алюмооксидного носителя и увеличением активности CoMo/Al₂O₃ катализаторов в реакциях гидрообессеривания модельного сырья, содержащего дибензотиофен и хинолин.

3. Выявлено, что равномерное распределение фосфора по сечению гранулы катализатора достигается при введении 1 масс.% фосфора на стадии приготовления формовочной пасты псевдобемита, что обеспечивает снижение

доли алюминатов кобальта, оксидов кобальта (Co_3O_4) и формирование дисперсной $\beta\text{-CoMoO}_4$ фазы, а на стадии сульфидирования способствует формированию более дисперсных сульфидных частиц активного компонента.

4. Обнаружено, что в изученном интервале концентраций бора и фосфора максимальное увеличение активности $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования дизельной фракции происходит при введении (1.5÷2) масс.% бора или 1 масс.% фосфора на стадии приготовления формовочной пасты псевдобемита.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Vatutina Y.V., Klimov O.V., Nadeina K.A., Danilova I.G., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Noskov A.S. *Influence of boron addition to alumina support by kneading on morphology and activity of HDS catalysts*. **Applied Catalysis B: Environmental**. 2016. V.199. P.23-32.

2. Klimov O.V., Vatutina Y.V., Nadeina K.A., Kazakov M.O., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Larina T.V., Noskov A.S. *CoMoB/Al₂O₃ catalysts for hydrotreating of diesel fuel. the effect of the way of the boron addition to a support or an impregnating solution*. **Catalysis Today**. 2018. V.305. NSI. P.192-202.

3. Klimov O.V., Nadeina K.A., Vatutina Y.V., Stolyarova E.A., Danilova I.G., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Noskov A.S. *CoMo/Al₂O₃ Hydrotreating catalysts of diesel fuel with improved hydrodenitrogenation activity*. **Catalysis Today**. 2018. V.307. NSI. P.73-83.

4. Vatutina Y.V., Nadeina K.A., Klimov O.V., Kazakov M.O., Danilova I.G., Cherepanova S.V., Khabibulin D.F., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Dik P.P., Noskov A.S. *Peptization of alumina by ammonia to adjust catalytic properties of NiMo/B-Al₂O₃ hydrotreating catalysts*. **Catalysis Today**. 2021 V.375. NSI. P.377-392.

5. Vatutina Y.V., Klimov O.V., Stolyarova E.A., Nadeina K.A., Danilova I.G., Chesalov Y.A., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Noskov A.S. *Influence of the phosphorus addition ways on properties of CoMo-catalysts of hydrotreating*. **Catalysis Today**. 2019 V.329. NSI. P.13-23.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н. Климову Олегу Владимировичу, а также сотрудникам Института катализа СО РАН: к.х.н. Надеиной К.А., ведущему инженеру-технологу Корякиной Г.И., к.х.н. Казакову М.О., к.х.н. Даниловой И.Г. за исследование образцов методами ИК(СО) и УФ-спектроскопии и помощь в интерпретации полученных результатов, к.х.н. Просвирину И.П. за исследование образцов методом РФЭС, к.х.н. Герасимову Е.Ю. за исследование образцов методом ПЭМВР, м.н.с. Голубеву И.С. за исследование образцов методом ТПД-NH₃, ведущему инженеру-технологу Рыбоконеко В.Н., инженеру-технологу Кобзеву Г.Н., инженеру-технологу Вергунову К.Ю. за помощь в проведения тестирования катализаторов, к.х.н. Яшник С.А. за рецензирование подготовленной диссертации и полезные рекомендации.

ВАТУТИНА ЮЛИЯ ВИТАЛЬЕВНА

**Разработка модифицированных соединениями бора и фосфора катализаторов
CoMo/Al₂O₃ для глубокой гидроочистки нефтяных фракций**

Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 30.05.2022. Заказ № 45. 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