

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

На правах рукописи

Авдеенко Елена Александровна

*Разработка кобальт-молибденовых катализаторов на основе
композитных носителей с аморфными алюмосиликатами для
селективной гидроочистки бензинов каталитического крекинга*

1.4.14 «Кинетика и катализ»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
кандидат химических наук
Надеина Ксения Александровна

Новосибирск – 2024

Оглавление

Введение.....	9
Глава 1 Литературный обзор.....	15
1.1 Состав и свойства бензина каталитического крекинга.....	15
1.2 Носитель катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга.....	21
1.3 Активный компонент катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга...	30
1.4 Целевые и побочные реакции процесса гидроочистки бензина каталитического крекинга	34
1.5 Промышленный процесс гидроочистки бензина каталитического крекинга.....	42
Заключение к главе 1	46
Глава 2 Экспериментальная часть	47
2.1 Используемые реактивы	47
2.1.1 Реактивы для синтеза носителей для изучения влияния количества аморфного алюмосиликата на свойства катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга	47
2.1.2 Реактивы для синтеза носителей для изучения влияния способа синтеза псевдобемита, использованного в качестве связующего в композитном алюмосиликат-содержащем носителе, на свойства катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга	47
2.1.3 Реактивы для синтеза носителей для оптимизации эксплуатационных характеристик катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга	49
2.1.4 Реактивы для синтеза носителя для изучения каталитических свойств разработанного промышленно синтезированного катализатора в селективной гидроочистке бензина каталитического крекинга.....	49
2.1.5 Реактивы для синтеза пропиточных растворов для приготовления катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга.....	50
2.1.6 Реактивы для тестирования катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга	50
2.2 Синтез, активация, тестирование $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AAC}$ катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга, отличающихся долей аморфного алюмосиликата.....	52

2.2.1 Приготовление серии носителей и катализаторов для изучения влияния доли аморфного алюмосиликата на свойства катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга.....	52
2.2.2 Активация и тестирование катализаторов для изучения влияния доли аморфного алюмосиликата на свойства катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга	53
2.3 Синтез, активация, тестирование $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализаторов, приготовленных с использованием псевдобемитов, отличающихся способом синтеза связующего в композитном алюмосиликат-содержащем носителе	55
2.3.1 Приготовление серии носителей и катализаторов для изучения влияния способа синтеза псевдобемита, использованного в качестве связующего в композитном алюмосиликат-содержащем носителе, на свойства катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга.....	55
2.3.2 Активация и тестирование катализаторов для изучения влияния способа синтеза псевдобемита, использованного в качестве связующего в композитном алюмосиликат-содержащем носителе, на свойства катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга	56
2.4 Синтез, активация, тестирование $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга, приготовленных для оптимизации эксплуатационных характеристик	56
2.4.1 Приготовление серии носителей и катализаторов для оптимизации эксплуатационных характеристик катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга	56
2.4.2 Активация и тестирование катализаторов для оптимизации эксплуатационных характеристик катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга	57
2.5 Тестирование разработанного промышленного катализатора в гидроочистке бензина каталитического крекинга	57
2.5.1 Синтез катализатора гидроочистки бензина каталитического крекинга	57
2.5.2 Проведение тестирования промышленного образца $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ в гидроочистке бензина каталитического крекинга	58
2.6. Физико-химические методы исследования порошков псевдобемитов и алюмосиликатов, носителей, катализаторов, сырья и продуктов гидроочистки.....	60
2.6.1 Низкотемпературная адсорбция азота	60

2.6.2 Химический состав	61
2.6.3 Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения	61
2.6.4 Сканирующая электронная микроскопия.....	61
2.6.5 Рентгенофазовый анализ	61
2.6.6 Влагоемкость	62
2.6.7 Объемная механическая прочность на раздавливание.....	62
2.6.8 Потери при прокаливании.....	62
2.6.9 Распределение частиц по размерам.....	62
2.6.10 Электронная спектроскопия диффузного отражения	62
2.6.11 Кислотные свойства.....	63
2.6.12 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	63
2.6.13 Насыпной вес.....	64
2.6.14 Физико-химические характеристики жидких продуктов гидроочистки.....	64
Глава 3 Изучение влияния доли аморфного алюмосиликата в носителе на свойства катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга.....	65
3.1 Исследование влияния доли аморфного алюмосиликата в носителе на физические параметры носителей и катализаторов.....	65
3.2 Исследование влияния доли аморфного алюмосиликата в носителе на текстурные свойства носителей и катализаторов	67
3.3 Исследование влияния доли аморфного алюмосиликата в носителе на кислотные свойства носителей и катализаторов	70
3.4 Исследование влияния доли аморфного алюмосиликата в носителе на свойства активного компонента катализаторов.....	71
3.5 Исследование влияния доли аморфного алюмосиликата в носителе на каталитические свойства катализаторов.....	77
3.5.1 Гидрообессеривающая активность катализаторов	77
3.5.2 Изомеризующая и гидрирующая активности катализаторов	78
Заключение к главе 3	81

Глава 4 Изучение влияния способа синтеза псевдобемита, использованного в качестве связующего в композитном алюмосиликат-содержащем носителе, на свойства катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга	83
4.1 Исследование влияния способа синтеза псевдобемита, использованного в качестве связующего в композитном алюмосиликат-содержащем носителе, на физические параметры порошков, носителей и катализаторов	83
4.2 Исследование влияния способа синтеза псевдобемита, использованного в качестве связующего в композитном алюмосиликат-содержащем носителе, на текстурные свойства носителей и катализаторов	86
4.3 Исследование влияния способа синтеза псевдобемита, использованного в качестве связующего в композитном алюмосиликат-содержащем носителе, на кислотные свойства носителей и катализаторов	89
4.4 Исследование влияния способа синтеза псевдобемита, использованного в качестве связующего в композитном алюмосиликат-содержащем носителе, на свойства активного компонента катализаторов.....	91
4.5 Исследование влияния способа синтеза псевдобемита, использованного в качестве связующего в композитном алюмосиликат-содержащем носителе, на каталитические свойства катализаторов.....	94
4.5.1 Гидрообессеривающая активность катализаторов, отличающихся методом синтеза псевдобемита.....	94
4.5.2 Изомеризующая и гидрирующая активности катализаторов, отличающихся методом синтеза псевдобемита.....	95
4.6 Взаимосвязь характеристик алюмооксидного связующего в композитном алюмосиликат-содержащем носителе и физико-химических характеристик катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга.....	97
Заключение к главе 4	100
Глава 5 Оптимизация эксплуатационных характеристик и исследование каталитических свойств разработанного промышленного катализатора в селективной гидроочистке бензина каталитического крекинга	101
5.1 Исследование влияния способа пептизации композитного алюмосиликат-содержащего носителя на эксплуатационные характеристики катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга	101

5.1.1 Исследование влияния способа пептизации композитного алюмосиликат-содержащего носителя на физико-химические параметры катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга.....	101
5.1.2 Исследование влияния способа пептизации композитного алюмосиликат-содержащего носителя на свойства активного компонента катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга.....	103
5.1.3 Исследование влияния способа пептизации композитного алюмосиликат-содержащего носителя на каталитические свойства катализаторов	106
5.2 Исследование влияния размера частиц исходных порошков псевдобемита и алюмосиликата на эксплуатационные характеристики алюмосиликат-содержащих катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга	109
5.3 Исследование каталитических свойств разработанного промышленного катализатора в селективной гидроочистке бензина каталитического крекинга	112
5.3.1 Исследование физико-химических параметров разработанного промышленного катализатора.....	112
5.3.2 Исследование каталитических свойств разработанного промышленного катализатора в селективной гидроочистке бензина каталитического крекинга	115
5.3.2.1 Гидрообессеривающая активность в превращении сырья с различным содержанием серы в бензине каталитического крекинга	115
5.3.2.2 Стабильность работы в присутствии различного содержания диолефинов в бензине каталитического крекинга.....	117
5.3.2.3 Стабильность работы в течение более 1000 часов при гидроочистке широкой и тяжелой фракций бензина каталитического крекинга	118
Заключение к главе 5	125
Выводы	128
Список сокращений и условных обозначений	130
Список опубликованных по теме диссертации работ	131
Список литературы	132
Приложение А. Характеристики порошков псевдобемитов и аморфных алюмосиликатов, использованных для приготовления носителей катализаторов.....	151

Приложение Б. Химический состав, физические параметры и текстурные характеристики носителей и катализаторов с различным содержанием аморфного алюмосиликата	152
Приложение В. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции и распределение пор по размерам для носителей и катализаторов, приготовленных с различным количеством аморфного алюмосиликата	153
Приложение Г. Рентгенограммы носителей и катализаторов, приготовленных с различным количеством аморфного алюмосиликата	154
Приложение Д. Характеристики активного сульфидного компонента на поверхности катализаторов, приготовленных с различным количеством аморфного алюмосиликата	155
Приложение Е. РФЭС спектры катализаторов, приготовленных с различным количеством аморфного алюмосиликата.....	156
Приложение Ж. Конверсия серы в процессе гидроочистки тиафена на катализаторах с различным содержанием аморфного алюмосиликата	157
Приложение И. Микрофотографии СЭМ порошков аморфного алюмосиликата ААС-2 и псевдобемита, использованных в качестве связующего	158
Приложение К. Физические параметры и текстурные свойства исходных порошков, носителей и катализаторов, отличающихся методом синтеза псевдобемита, использованного в качестве связующего	161
Приложение Л. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции для исходных порошков аморфного алюмосиликата, псевдобемитов, носителей и катализаторов, приготовленных с использованием различных псевдобемитов в качестве связующего	164
Приложение М. Кислотные характеристики исходных порошков, носителей и катализаторов, отличающихся методом синтеза псевдобемита, использованного в качестве связующего	165
Приложение Н. Распределение частиц CoMoS фазы по данным ПЭМВР по числу слоев в пакете на поверхности Al_2O_3 в катализаторах, приготовленных с использованием различных псевдобемитов в качестве связующего	166
Приложение П. Гидрообессеривающая, гидрирующая и изомеризирующая активности катализаторов, приготовленных с использованием различных псевдобемитов в качестве связующего	167
Приложение Р. Физические параметры, текстурные и кислотные свойства носителей и катализаторов, приготовленных с использованием различных пептизирующих агентов.....	169

Приложение С. Распределение пор по размерам и изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для носителей и катализаторов, приготовленных с использованием различных пептизирующих агентов	172
Приложение Т. Распределение частиц CoMoS фазы по данным ПЭМВР по числу слоев в пакете на поверхности Al_2O_3 в катализаторах, приготовленных с использованием различных пептизирующих агентов	174
Приложение У. Спектры ЭСДО образцов катализаторов, приготовленных с использованием различных пептизирующих агентов.....	175
Приложение Ф. Гидрообессеривающая, гидрирующая и изомеризующая активности при тестировании катализаторов, приготовленных с использованием различных пептизирующих агентов.....	176
Приложение Х. Физико-химические свойства сырья и продукта при гидроочистке широкой и тяжелой фракций БКК на катализаторе CoMo/ Al_2O_3 +AAC	178

Введение

Актуальность темы исследования. В настоящее время на территории Российской Федерации действует ГОСТ 32513-2013, который регламентирует характеристики неэтилированного бензина. Согласно техническому регламенту № 609 «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории Российской Федерации, вредных (загрязняющих) веществ», с 2016 года содержание серы в товарном бензине не должно превышать 10 мг/кг. Товарный бензин представляет собой продукт компаундирования нескольких компонентов. Одним из важных составляющих является бензин каталитического крекинга, который получается в результате термokatалитического разложения различных тяжелых нефтяных фракций с их последующей ректификацией. К недостаткам бензина каталитического крекинга можно отнести высокое содержание ароматических соединений и непредельных углеводородов. В результате уменьшается стабильность топлива при хранении, а высокое содержание серы не позволяет получать продукт, соответствующий требованиям, путём простого разбавления другими компонентами. Гидроочистка (ГО) является основным промышленным процессом, с помощью которого снижают содержание серы в нефтепродуктах. Однако при превращении бензина каталитического крекинга имеют место побочные реакции гидрирования непредельных углеводородов, что приводит к заметному снижению октанового числа получающегося гидроочищенного бензина.

Для очистки бензина каталитического крекинга от серы в промышленности используются различные варианты процессов. Многие из них являются технологически сложными и энергоёмкими, при этом октановое число бензинов снижается на несколько пунктов. Основной причиной такого снижения является использование неселективных катализаторов, которые наряду с целевыми реакциями обессеривания интенсифицируют нежелательные реакции гидрирования. Увеличение роли процесса изомеризации низкооктановых соединений в высокооктановых может частично компенсировать снижение октанового числа.

В связи с этим существует острая потребность в катализаторах, характеризующихся повышенной активностью в реакциях гидрогенолиза серосодержащих соединений и изомеризации углеводородов при минимальной активности в гидрировании высокооктановых олефинов и ароматических соединений.

Степень разработанности темы. Современные катализаторы гидроочистки чаще всего представляют собой кобальт-молибденовые системы, нанесенные на оксид алюминия. В последнее время широко изучается роль модифицирующих добавок и композитных носителей для повышения эффективности катализаторов гидроочистки бензинов каталитического крекинга. Так, одним из перспективных компонентов носителя рассматриваются аморфные

алюмосиликаты (ААС) из-за своих кислотных и текстурных свойств, которые можно регулировать условиями синтеза. Однако аморфные алюмосиликаты крайне плохо подвергаются формованию и получающиеся гранулы обладают низкой механической прочностью, поэтому распространенной практикой является введение связующего компонента, такого как оксид алюминия, для улучшения эксплуатационных характеристик. В литературе недостаточно исследований, изучающих влияние количества аморфного алюмосиликата в составе композитного носителя $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ААС}$, а также влияние природы связующего на физико-химические свойства, активность и селективность таких катализаторов.

Помимо активности и селективности в целевых реакциях гидроочистки, к промышленным катализаторам выдвигается ряд требований к их физическим характеристикам. Объемная механическая прочность на раздавливание является важным параметром, влияющим на процесс загрузки катализатора в промышленный реактор, на распределение потоков сырья между гранулами, на количество пыли, получающейся в ходе эксплуатации и, как следствие, на перепад давления внутри реактора. Для алюмосиликат-содержащих катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга нет исследований, посвященных улучшению эксплуатационных характеристик образцов.

Ранее в ИК СО РАН были проведены исследования по выбору оптимального состава и условий синтеза аморфного алюмосиликата как компонента композитных носителей катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга. Проведенные ранее исследования на лабораторном оборудовании требовали осуществления масштабного перехода на промышленное оборудование и оптимизации полученной каталитической системы. В рамках настоящей диссертационной работы были проведены дополнительные исследования по оптимизации состава и физико-химических свойств носителя и катализатора. Основным практическим результатом данной работы является наработка на промышленном оборудовании образца катализатора, обладающего достаточной активностью и высокой селективностью в процессе гидроочистки бензина каталитического крекинга.

Цель и задачи. Целью работы является исследование влияния количества аморфного алюмосиликата и природы связующего в составе композитного алюмосиликат-содержащего носителя на физико-химические и каталитические свойства, а также разработка подходов оптимизации эксплуатационных характеристик и определение стабильности работы катализаторов в селективной гидроочистке бензинов каталитического крекинга.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:

1. Изучение влияния доли аморфного алюмосиликата в композитном носителе на свойства $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ААС}$ катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга.

2. Изучение влияния способа синтеза псевдобемита, использованного в качестве связующего в композитном носителе, на свойства $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга.

3. Разработка подходов для оптимизации эксплуатационных характеристик $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга. Исследование каталитических свойств разработанного промышленного $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализатора в селективной гидроочистке бензина каталитического крекинга.

Научная новизна определяется совокупностью полученных результатов:

Впервые определено влияние соотношения аморфного алюмосиликата AAC и оксида алюминия в композитном носителе на физические, текстурные и кислотные свойства носителей и катализаторов, на морфологию частиц активного компонента и каталитические свойства $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга. Это является основой определения оптимального содержания аморфного алюмосиликата в носителе для достижения высокой гидрообессеривающей и изомеризирующей активности при снижении скорости в гидрировании олефинов.

Исследовано влияние свойств псевдобемитов, отличающихся способом синтеза, на физико-химические и каталитические свойства $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга. Это позволило впервые установить зависимость между соотношением изомеризирующей и гидрирующей активностей от соотношения слабых и средних кислых центров катализатора, что позволяет прогнозировать ожидаемую селективность получающихся катализаторов при выборе алюмооксидной составляющей.

Проведено исследование влияния природы пептизирующего агента (азотная кислота, водный раствор аммиака, лимонная кислота) при грануляции композитного носителя $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ и размера частиц исходных порошков аморфного алюмосиликата и связующего, на свойства $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга. Показано, что тип пластификатора значительно влияет на прочностные и каталитические характеристики катализаторов. Установлено, что наилучшими свойствами обладают катализаторы, в которых в качестве пептизирующего агента использована лимонная кислота, а также выбрано оптимальное значение соотношения лимонной кислоты и оксида алюминия (0,06), позволяющее достичь максимальной механической прочности и селективности получающихся катализаторов. Показано, что уменьшение среднего размера частиц исходных порошков аморфного алюмосиликата и связующего позволяет значительно увеличить механическую прочность гранул катализатора без потери активности и селективности в гидроочистке бензина каталитического крекинга.

На основании полученных в работе результатов был синтезирован образец $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализатора и проведены его каталитические испытания в течение более чем 1000 часов в гидроочистке различных фракций бензина каталитического крекинга. Впервые показано, что разработанная каталитическая композиция обладает высокой каталитической активностью, селективностью и стабильностью каталитического действия при гидроочистке широкой и тяжелой фракций бензина каталитического крекинга в условиях, приближенных к промышленной установке ГО БКК, и позволяет получать гидроочищенный продукт с содержанием серы не более 10 мг/кг при снижении ИОЧ менее чем на 1,5 пункта.

Теоретическая и практическая значимость. В результате выполненной работы получены систематизированные данные о влиянии доли аморфного алюмосиликата и способа синтеза связующего псевдобемита в композитном носителе на физические, текстурные и кислотные свойства носителей и катализаторов, а также на параметры активного компонента и каталитические свойства $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга. Установлено и обосновано, что оптимальное содержание аморфного алюмосиликата в композитном $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ составляет 50 масс.%, что позволяет достигать высокой гидрообессеривающей активности и селективности в гидроочистке бензина каталитического крекинга с наименьшей потерей механической прочности гранул. Установлены зависимости между кислотными характеристиками носителей и изомеризирующей и гидрирующей активностями катализатора при варьировании алюмооксидного связующего, что позволило предложить более простой и быстрый метод прогнозирования каталитических свойств по сравнению с проведением каталитических испытаний, который может быть использован на промышленных катализаторных производствах. Определены зависимости свойств $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализаторов от природы пластификатора при грануляции (лимонная кислота, азотная кислота и водный раствор аммиака) и размера частиц порошков, используемых для приготовления носителя. Полученные данные позволили разработать подходы по оптимизации механической прочности получающихся катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга. Благодаря систематизированному исследованию, определено, что по совокупности физико-химических и каталитических характеристик лимонная кислота является наилучшим из изученных пластификаторов для композитных носителей $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга, а измельчение частиц исходных порошков аморфного алюмосиликата и псевдобемита является необходимым для получения катализатора с высокой механической прочностью.

Результаты диссертационной работы были использованы для наработки опытного образца $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализатора. По результатам тестирования разработанного опытного образца, наработанного на промышленном оборудовании, в гидроочистке широкой и

тяжелой фракций бензина каталитического крекинга в течение более 1000 часов, было показано, что результаты лабораторных исследований хорошо воспроизводимы в условиях промышленной наработки. Разработанный катализатор продемонстрировал высокую активность и селективность и сохранял стабильность работы в процессе гидроочистки в условиях близких к промышленной установке. Полученные данные позволяют говорить о том, что разработанный катализатор пригоден для эксплуатации в промышленных реакторах установок ГО БКК нефтеперерабатывающих заводов. Полученные в рамках проведенного исследования фундаментальные знания и практические результаты могут быть использованы при разработке и промышленной наработке отечественных активных и селективных катализаторов гидроочистки различных фракций бензина каталитического крекинга.

Методология и методы исследования. В ходе работы был выполнен синтез гранулированных образцов композитных носителей с аморфными алюмосиликатами путём экструзии пластичной пасты через фильеру трилистника с последующей термообработкой полученных экструдатов. Для приготовления образцов $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализаторов использовали метод пропитки по влагоемкости композитного носителя раствором, содержащим соединения активных металлов и хелатирующий агент. Для исследования полученных образцов использовали следующий комплекс физико-химических методов: низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, термопрограммируемая десорбция аммиака, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, ИК-спектроскопия пиридина, рентгено-фазовый анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, электронная спектроскопия диффузного отражения, лазерная диффракция, определение влагоемкости, объемной механической прочности на раздавливание, потерь при прокаливании и насыпного веса.

Положения, выносимые на защиту.

1. Влияние доли аморфного алюмосиликата в композитном носителе на физико-химические характеристики и каталитические свойства $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализаторов гидроочистки углеводородного сырья, моделирующего бензин каталитического крекинга.

2. Влияние способа синтеза псевдобемита, использованного в качестве связующего в композитном носителе, на физико-химические характеристики и каталитические свойства $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализаторов углеводородного сырья, моделирующего бензин каталитического крекинга.

3. Влияние пептизирующего агента при грануляции композитного носителя и размера частиц исходных порошков аморфного алюмосиликата и связующего, на физико-химические характеристики и каталитические свойства $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализаторов углеводородного сырья, моделирующего бензин каталитического крекинга. Результаты исследования активности

и селективности разработанного промышленного $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализатора в гидроочистке широкой и тяжелой фракций бензина каталитического крекинга в течение более 1000 часов.

Степень достоверности и апробация 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.

По материалам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в международных научных журналах, рекомендованных ВАК, 3 патента и 7 тезисов докладов. Основные результаты работы представлены в форме устных и стендовых докладов на следующих конференциях: I междисциплинарная конференция «Современные решения для исследования природных, синтетических и биологических материалов», 2014, Санкт-Петербург, Россия; Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа: VIII Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием, 2019, Томск, Россия; XI International Conference Mechanisms of Catalytic Reactions, 2019, Сочи, Россия; IV Scientific-Technological Symposium "Catalytic hydroprocessing in oil refining", 2021, Новосибирск, Россия; IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», 2021, Казань, Россия; Химия нефти и газа: XII Международная конференция, 2022, Томск, Россия.

Личный вклад соискателя.

Автором были синтезированы композитные алюмосиликат-содержащие носители и $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализаторы в лабораторных условиях, проведены каталитические эксперименты в условиях гидроочистки с использованием реального сырья бензинов каталитического крекинга и модельной смеси, полученные результаты представлены на конференциях. Автор принимала непосредственное участие в постановке цели и задач диссертационной работы, интерпретации и анализе результатов физико-химических методов. Автор принимала непосредственное участие по осуществлению авторского надзора при наработке промышленной партии разработанного катализатора.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографического списка, списка сокращений и условных обозначений и приложений. Общий объем работы составляет 150 страниц, в том числе работа содержит 35 рисунков, 11 таблиц и 19 приложений. Библиографический список состоит из 214 наименований.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Состав и свойства бензина каталитического крекинга

Вторичная переработка нефти и нефтепродуктов, связанная с различными способами термокаталитической деструкции и превращения углеводородов (УВ), позволяет существенно увеличить выход легких фракций, а также улучшить их показатели качества. К таким способам нефтепереработки относят риформинг, гидрокрекинг, каталитический крекинг и другие. Каталитический крекинг (КК) является одним из основополагающих процессов вторичной нефтепереработки и нацелен на получение бензиновой фракции из высококипящего сырья с диапазоном кипения 360-560°C при небольших давлениях 0,1-0,2 МПа и высокой температуре 450-550°C [1]. Процесс проводится на цеолитсодержащих катализаторах на основе синтетических цеолитов Y и ZSM-5. Выход бензиновых фракций обычно составляет 50-60 %, доля легкого и тяжелого газойля - около 20-30 %, остальное - газовая фракция и кокс. Основным сырьем, подвергаемым каталитическому крекингу на современных нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ), является вакуумный газойль, хотя также могут перерабатываться индивидуально или в качестве компонентов мазут, остаток гидрокрекинга, деасфальтизаты, петролатум и др [1, 2]. Отличительной особенностью данных нефтепродуктов является высокое содержание серы и ароматических углеводородов, следовательно, после каталитического крекинга эти компоненты в значительных количествах содержатся в получаемых продуктах.

В состав бензина каталитического крекинга (БКК) входит более 400 различных углеводородов и гетероатомных соединений [3-5]. Получающийся БКК обладает достаточно высоким значением октанового числа (ОЧ) – 85-95 пунктов по исследовательскому методу, содержание парафинов варьируется обычно в пределах 20-40 %, нафтенов – 5-15 %, ароматических УВ – 20-40 %, непредельных УВ – 20-40 % [2]. Содержание диолефинов обычно не превышает 0,5 %, но в отдельных случаях может достигать 2 %. Диолефины с сопряженными двойными связями являются нежелательными компонентами бензина из-за их склонности к окислению до пероксидов, полимеризации в оксиды при комнатной температуре, а также способности ускорять реакции окисления олефинов. Селективное гидрирование диолефинов в составе бензина каталитического крекинга является отдельной задачей нефтепереработки. Ароматические соединения представлены в бензине каталитического крекинга преимущественно гомологами бензола, их доля может достигать до 40 об. %. Ароматические УВ преимущественно содержатся во фракции с температурой начала кипения выше 125°C [6], однако бензол и толуол как более легкокипящие компоненты содержатся во

фракции БКК до 100°C и 100-125 °C соответственно [7]. Современные действующие стандарты на моторный бензин накладывают ограничения не более 1 об. % бензола в готовом продукте [8].

Химический состав бензина определяет значение октанового числа, которое характеризует детонационную стойкость топлива и является одним из важнейших показателей моторного топлива [8]. Октановое число бензина сравнивают со стандартными смесями изооктана, ОЧ которого принимают за 100, и н-гептана (ОЧ=0). Соотношение изооктана и н-гептана 95:5 об. % соответствует ОЧ = 95. Для определения данного показателя в моторном бензине используют исследовательский [9] и моторный [10] методы, получаемые параметры называются соответственно октановое число по исследовательскому методу (ИОЧ) и октановое число по моторному методу (МОЧ). Помимо стандартных методов ГОСТ для расчета этих значений, могут применяться также различные исследовательские методы, например, основанные на детальном хроматографическом анализе [11]. В этом подходе после детального анализа состава образца, ИОЧ и МОЧ рассчитываются как сумма соответствующих октановых чисел каждого из индивидуальных химических соединений моторного топлива, пропорциональная его массовой доле. Такой подход позволяет оценить изменение ОЧ в лабораторных условиях и требует значительно меньшее количество анализируемого бензина, чем в случае определения ОЧ по методам ГОСТ.

Различные химические соединения имеют разные значения октанового числа. Поскольку ОЧ определяется октановым числом входящих в него соединений, то регулируя групповой состав, можно управлять октановым числом топлива. Известно, что различные фракции моторного топлива содержат в своем составе разные классы органических соединений. Как полупродукт, на нефтеперерабатывающих заводах могут быть получены легкая, тяжелая или широкая фракции бензинов каталитического крекинга, отличающиеся между собой фракционным и групповым составом, содержанием гетероатомных соединений, значением ОЧ и другими параметрами. Известно, что около 90 % олефинов содержится в легкокипящей фракции БКК (н.к.-125°C) [2, 12]. Наибольшим значением октанового числа обладает часть фракции БКК с температурой кипения до 150°C. Низкокипящая часть легкой фракции БКК с диапазоном температур кипения 50-80°C обладает наименьшим октановым числом. Значительное снижение октанового числа наблюдается также для фракции 200-к.к.°C. Такая разница обусловлена присутствием или отсутствием высокооктановых соединений, например, ароматических соединений и олефинов в каждой из фракций.

Индивидуальные химические соединения, входящие в состав бензина, имеют различные значения октанового числа, однако наблюдаются общие закономерности для некоторых классов УВ. Так, например, преимущественно олефины имеют большее значение ОЧ, чем

соответствующие им парафины [13]. В Таблице 1.1 приведена разница значений ОЧ между олефинами и соответствующими им парафинами. Очевидно, что процесс гидрирования (ГИД) олефинов является нежелательным в ходе любой переработки бензина, так как приводит к снижению октанового числа итогового продукта.

Таблица 1.1 - Разница значений ИОЧ и МОЧ олефинов и соответствующих им парафинов. Адаптировано из [13]

Олефин	Парафин	ΔИОЧ	ΔМОЧ
н-пентен-1	н-пентан	26,0	13,8
н-гексен-1	н-гексан	62,9	48,8
н-гептен-1	н-гептен	72,6	66,3
2-метилбутен-1	2-метилбутан	4,7	9,4
2-метилпентен-1	2-метилпентан	23,7	9,0
2-метилгексен-1	2-метилгексан	41,3	26,2
2,3-диметилбутен-1	2,3-диметилбутан	-4,9	-12,5

Октановые числа олефинов варьируются в широком диапазоне в зависимости от их строения [2, 14]. Если олефины сгруппировать по их классам, а затем по их молекулярному весу, то можно выделить некоторые закономерности значений октановых чисел. Для алифатических олефинов верно то, что линейные олефины с двойной связью в центре, монометилолефины с двойной связью рядом с метильной группой и диметилолефины с метильной группой на том же атоме углерода имеют октановые числа в среднем на 25 пунктов выше по сравнению с аналогичными парафинами. Высшие разветвленные олефины обычно имеют октановое число на 5 пунктов меньше по сравнению с аналогичными парафинами. Степень разветвленности олефина также является важным фактором, влияющим на октановое число. Так, изомерные олефины любого типа с длинными цепями имеют низкие октановые числа. Значение возрастает на 20-25 пунктов для каждого изменения в цепи структуры олефина за счет таких факторов, как уменьшение длины олефина, уменьшение разветвления за счет удлинения боковой цепи, сдвиг двойной связи к центру молекулы. Можно отметить, что чем выше молекулярный вес олефина, тем ниже его октановое число.

Для циклических олефинов появление двойной связи в циклоалканах приводит к увеличению октанового числа. Исключением является циклопентен, чье октановое число ниже, чем у циклопентана. Влияние боковых заместителей на октановое число очень похоже на эффект, наблюдаемый в случае насыщенных соединений: возникновение и увеличение длины боковой цепи снижает октановое число (исключением являются 1-метилциклопентен и 1-метилциклогексен); полизамещенные соединения и соединения с двумя цепями на одном атоме

углерода имеют более высокие октановые числа; ненасыщенные боковые цепи увеличивают октановое число.

Наибольшую часть олефинов в БКК представляют соединения с 5 и 6 атомами углерода, они составляют обычно порядка 30 % от фракции БКК и более 50 % всех олефинов [15]. Более тяжелые олефины (7 и более атомов углерода) составляют около 40 % от всех ненасыщенных соединений. В Таблице 1.2 приведено типичное распределение олефинов в БКК, составленное на основании информации, приведенной в работах [4, 5].

Таблица 1.2 - Пример распределения олефинов в БКК. Обобщено и адаптировано из [4, 5]

Число атомов углерода	Содержание олефинов в БКК, масс. %	Доля индивидуальных олефинов от общего количества олефинов, масс. %
C ₄	3,5	6,6
C ₅	15,0	27,9
C ₆	13,1	24,5
C ₇	8,9	16,5
C ₈	5,9	11,0
C ₉₊	7,2	13,5

Большая часть олефинов в БКК относится к линейному или монозамещенному типу, их доля в БКК составляет приблизительно по 20 масс. % [4, 5]. Доля олефинов с двумя и тремя заместителями в цепи в БКК обычно не превышает 1 %. В ходе процесса гидроочистки линейные и разветвленные моноолефины могут насыщаться до соответствующих линейных и разветвленных парафинов, а циклоалкены до циклоалканов. Диолефины гидрируются до соответствующих им моноолефинов или алканов. Предполагается, что гидрирование олефинов можно подавить образованием стерических затруднений при подходе молекулы олефина к активному центру катализатора [16]. Однако это приведет к общему снижению активности катализатора в целевой реакции гидрообессеривания (ГДС). Поэтому кажется более перспективным подход изомеризации (ИЗО) линейных олефинов в разветвленные, скорость гидрирования которых значительно ниже, а октановое число выше. Это позволит предотвратить существенное снижение ОЧ в ходе процесса гидроочистки из-за стерических затруднений процесса превращения [16, 17]. Таким образом, быстрая изомеризация терминальных олефинов во внутренние не только снизит склонность соединений к гидрированию, но также увеличит октановое число продукта гидроочистки.

Процесс изомеризации алифатических олефинов может быть классифицирован следующим образом [18]: изомеризация положения двойной связи, которая включает сдвиг двойной связи внутри молекулы олефина и цис-/транс-изомеризацию; скелетная изомеризация,

которая включает изменение числа третичных атомов углерода или изменение их положения в молекуле.

Изомеризация олефинов, связанная с изменением положения двойных связей, протекает в более мягких условиях, чем изомеризация углеродного скелета молекулы [19]. Изомеризация олефинов с терминальным расположением кратной связи состоит в преимущественной миграции двойной связи внутрь цепи или в кольцо с образованием термодинамически более устойчивого, наиболее разветвленного олефина. Стоит отметить, что чем длиннее молекула олефина, тем выше скорость превращения в реакциях изомеризации. Скелетная изомеризация требует специфических условий и катализаторов, редко используемых в процессах гидроочистки [19]. Таким образом, увеличение доли изомеризационных трансформаций (сдвиг двойной связи и формирование изомерных олефинов) в условиях гидроочистки позволяет компенсировать снижение октанового числа из-за неизбежного гидрирования олефинов.

Следовательно, основными направлениями сохранения октанового числа при гидроочистке бензинов каталитического крекинга являются:

- Снижение активности процесса гидрирования олефинов, присутствующих в исходном БКК;
- Изомеризация терминальных олефинов во внутренние олефины, скорость гидрирования которых в несколько раз ниже;
- Изомеризация низкооктановых продуктов гидрирования олефинов в высокооктановые, в частности изомеризация парафинов.

Однако основной целью процесса гидроочистки бензина каталитического крекинга является удаление гетероатомных примесей из превращаемого топлива. На территории Российской Федерации действует ГОСТ 32513-2013 «Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия» [8], регламентирующий в том числе и содержание серы в моторном топливе. Согласно Техническому регламенту таможенного союза 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» [20], с 1 января 2016 года допустимо использование только бензина экологического класса K5, для которого массовая доля серы не должна превышать 10 мг/кг. Следовательно, в ходе процесса гидроочистки содержание серы в получаемом продукте не должно превышать 10 мг/кг вне зависимости от исходного содержания в превращаемом сырье. Содержание серы в БКК зависит от свойств исходного сырья, направленного на процесс каталитического крекинга, и может составлять от 50 до 2500 мг/кг [2]. Содержание азота варьируется от 20 до 200 мг/кг. Чаще всего российские нефтеперерабатывающие заводы получают БКК с содержанием серы 250-500 мг/кг и азота 50-100 мг/кг.

В бензине каталитического крекинга сера присутствует преимущественно в виде меркаптанов, тиофенов, алкилтиофенов и бензотиофенов [3, 21]. Считается, что основной вклад серы (более 60 % всего содержания серы) в БКК вносят алкилтиофены и бензотиофены. В работе [22] методом газовой хроматографии был проведен анализ состава серосодержащих соединений в БКК. Показано, что среди всех производных тиофена, присутствующих в бензине, более 30 % составляет диметилтиофен, еще около 25 % - метилтиофен с различными положениями заместителя, доля остальных производных заметно меньше. В Таблице 1.3 приведено распределение серосодержащих углеводородов и олефинов в зависимости от температуры кипения БКК [2]. Большинство процессов, направленных на селективную гидроочистку бензинов каталитического крекинга, основаны на разделении БКК на легкую и тяжелую составляющие.

Таблица 1.3 - Распределение серосодержащих углеводородов и олефинов в зависимости от температуры кипения БКК. Адаптировано из [2]

Температура кипения фракции БКК, °С	Объем жидкой фракции, об. %	Сера, масс. % от общего количества серы	Олефины, об. %
н.к.-50	21,0	0,1	48,6
50-75	18,2	2,9	59,7
75-100	10,6	3,6	46,2
100-125	11,4	9,4	34,8
125-150	13,2	10,5	22
150-175	8,3	9,6	12,6
175-200	9,3	9,7	9,4
200 - к.к.	8,0	54,2	3,2

Гидроочистка широкой фракции БКК на традиционных $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах в типичных для очистки бензина условиях процесса обычно приводит к снижению октанового числа до 3 и более пунктов. Это обусловлено высокой реакционной способностью низкокипящих олефинов к гидрированию. Большая часть олефинов имеет низкие температуры кипения (до 150°C), в то время как большая часть серы содержится в высококипящих фракциях [2, 12]. Типичный интервал кипения легкой фракции, отделяемой при ректификации БКК, составляет н.к.-130°C. Таким образом, разделение бензинов на легкую и тяжелую фракции позволяет отделить большую часть олефинов при минимальной доле серосодержащих соединений. Тем не менее значительная часть олефинов попадает в тяжёлую фракцию, которая подвергается гидроочистке в более жёстких условиях, чем лёгкая. В результате чего при гидроочистке тяжелой фракции эти олефины неизбежно гидрируются до низкооктановых компонентов. Следовательно, фракционное разделение БКК перед процессом ГО является возможным, но не оптимальным подходом для получения продукта с низким содержанием серы

и максимальным значением ОЧ. Важно, что предварительное разделение БКК на лёгкую и тяжёлую фракции не является достаточным способом решения проблемы снижения октановых чисел после гидроочистки, так как ароматические соединения, содержащиеся в БКК, тоже подвергаются гидрированию. Фракционирование может являться решением обозначенной проблемы только в том случае, если в превращаемом сырье содержится небольшое количество серы, так как в этом случае условия гидроочистки заметно мягче.

Предварительное разделение БКК на несколько фракций повышает стоимость процесса гидроочистки, так как требует введения дополнительной технологической стадии фракционирования. Этот подход является вынужденной мерой, поскольку импортные промышленные катализаторы ГО проявляют высокую активность и селективность либо в гидроочистке легкой фракции БКК, либо в гидроочистке тяжелой фракций БКК. Это связано с тем, что в настоящее время задача создания катализатора, способного при превращении широкой фракции БКК эффективно удалять серу и минимально снижать октановое число остается нерешенной. Такой катализатор позволил бы превращать бензин каталитического крекинга без предварительного фракционирования и значительно бы упростил технологический процесс. На данный момент среди промышленных образцов практически отсутствуют готовые варианты такого способа переработки.

Превращение широкой фракции БКК без разделения на лёгкую и тяжелую требует разработки новой каталитической системы, отличающейся от традиционных $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов. При этом новая каталитическая композиция должна обладать высокой селективностью в гидрировании олефинов и высокой активностью в превращении низкооктановых компонентов в высокооктановые, а также требуемыми физико-химическими характеристиками, что позволит применять такие катализаторы на промышленных установках. Использование композитных носителей с заданными кислотными и текстурными свойствами может являться одним из перспективных направлений в синтезе активных и селективных катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга.

1.2 Носитель катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ является традиционным носителем для катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга. Текстуальные характеристики носителя исключительно важны для приготовления катализатора и в процессе его эксплуатации. Высокая удельная поверхность обеспечивает равномерную локализацию частиц активного компонента по площади носителя. Величины диаметра пор и объёма пор определяют внутреннюю диффузию молекул сырья к активному компоненту. При недостаточно высоком значении данных параметров могут

возникать внутридиффузионные ограничения и затрудняться доступ молекул сырья к активным центрам катализатора.

Введение в состав носителя различных структурообразующих добавок позволяет управлять не только текстурными характеристиками образцов, но и влиять на поверхностные свойства, такие как кислотность получающегося катализатора. Введение дополнительных кислотных центров (КЦ) в состав носителя для катализатора ГО БКК позволяет увеличить вклад изомеризационных процессов и снизить долю реакций гидрирования. Применительно к гидроочистке бензинов каталитического крекинга в качестве компонентов катализаторов, имеющих определенную структуру и кислотность, чаще всего используют цеолиты [23-40], гидротальциты [38], различные смешанные оксиды [39, 40] и аморфные алюмосиликаты [41-43].

Значительное число работ посвящено введению различных цеолитов в состав носителей для катализаторов ГО БКК. Цеолиты отличаются упорядоченной структурой, заданными текстурными характеристиками и высокой кислотностью. В работе [23] изучены СоМо катализаторы гидроочистки БКК, приготовленные с использованием мезопористого цеолита. Установлено, что добавление в состав носителя мезопористого цеолита при достижении достаточно глубокой степени гидрообессеривания практически не снижало октановое число. Уменьшение октанового числа компенсировалось образованием высокооктановых изопарафинов и ароматических соединений, т.е. на катализаторах, вместе с гидрированием олефинов протекали реакции изомеризации и ароматизации. Однако, при ароматизации углеводородов наблюдается достаточно быстрая дезактивация цеолитных катализаторов.

Катализаторы на основе цеолитов Y обычно используются для двух различных вариантов гидроочистки БКК – обессеривание путём алкилирования тиофенов олефинами или классическое гидрообессеривание путём гидрогенолиза серосодержащих соединений. В первом случае в результате алкилирования тиофенов получающиеся серосодержащие соединения имеют более высокую температуру кипения, чем исходные вещества. В результате основное содержание серы содержится в более тяжелой фракции БКК, которая в дальнейшем подвергается дополнительной обработке. Для такого способа обессеривания используются цеолиты Y, модифицированные лантаном и содержащие в качестве связующего материала γ - Al_2O_3 [44]. Показано, что для таких систем с ростом температуры возрастает скорость протекания нежелательных реакций крекинга и алкилирования ароматических углеводородов, однако при низких температурах не достигается достаточная степень удаления серосодержащих соединений. Таким образом, данная система не может быть эффективной для промышленного применения в процессе ГО БКК, однако демонстрирует достаточные результаты в модельных процессах.

Для обессеривания путём гидрогенолиза используются цеолиты Y, содержащие Pt и Pd [13, 24, 25]. В работе [25] изучен палладий-платиновый катализатор, нанесенный на ультрастабильный цеолит Y. Каталитические свойства этого образца в гидроочистке бензинов каталитического крекинга с различным содержанием серы сопоставлены со свойствами традиционного $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора (11,2 масс. % Mo и 3,1 масс. % Co). При гидроочистке низкосернистого сырья палладий-платиновый катализатор значительно превосходит традиционный катализатор в сохранении октанового числа. Однако при превращении более высоко сернистого сырья было отмечено, что при равном остаточном содержании серы в продуктах снижение октанового числа на PdPt-катализаторе стало больше, а выход гидроочищенного бензина меньше, чем на CoMo-образце. Кроме того, в работах [13, 24, 25] не содержится данных о стойкости катализаторов к дезактивации, которая обычно очень высока у $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, непрерывно работающих не менее года. Для цеолитных катализаторов в присутствии олефинов в сырье снижение активности обычно становится заметным через несколько сотен часов лабораторных испытаний, в то время как для традиционных катализаторов достаточное время ресурсного пробега без снижения активности превышает тысячу часов.

Изучению цеолита ZSM-5, как компонента для катализаторов облагораживания БКК, посвящено достаточно большое количество публикаций [27-35, 37]. Это в первую очередь связано с широким применением этого цеолита во многих других процессах и хорошо освоенным синтезом такого цеолита в промышленном масштабе. В облагораживании бензинов каталитического крекинга цеолит ZSM-5 используется как в H-форме, так и в модифицированном виде [27-29, 32, 35]. В зависимости от назначения катализатора для модифицирования используют лантан, цинк [33] или никель [27, 31]. В некоторых случаях с использованием ZSM-5 готовят Ni-Mo катализаторы [30]. H-ZSM-5 также может применяться не для обессеривания, а для повышения октанового числа бензинов за счёт реакций ароматизации или же снижения концентрации олефинов при сохранении октанового числа бензина [34].

Несмотря на вышеобозначенные положительные качества, цеолиты в различной форме не являются перспективными компонентами катализаторов гидроочистки БКК преимущественно по причине малой обессеривающей способности, низкой стабильности и пониженных выходов жидких продуктов. Такие свойства обусловлены сочетанием высокой кислотности и пористой структуры цеолита, в которой преобладают узкие каналы, недоступные для разветвлённых органических молекул сырья, к которым относятся широко представленные в бензинах КК замещённые тиофены. Также необходимо отметить высокую стоимость производства цеолитов, что не всегда оправдано в случае многотоннажного производства.

Одним из возможных компонентов носителей для катализаторов ГО БКК могут выступать гидротальциты. В работе [38] описано использование гидротальцитов Mg, Cu, Zn в качестве компонентов композитного носителя для CoMo катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга. Авторами установлено, что, хотя катализаторы на основе гидротальцитов несколько уступают по активности в гидрообессеривании катализатору на основе Al_2O_3 , для них характерна большая селективность и, как следствие, меньшее снижение октанового числа. Это позволяет считать гидротальциты перспективными компонентами при приготовлении носителей для катализаторов селективной гидроочистки. Однако, приготовление носителей, как правило, включает стадию прокаливания при температуре около $550^{\circ}C$. При этой температуре происходит разложение гидротальцита с образованием смешанных оксидов алюминия и, например, магния, что меняет текстурные, кислотные и физические параметры носителя.

Перспективным способом изменения свойств Al_2O_3 является введение в его состав компонентов, образующих с Al_2O_3 смешанные оксиды. В качестве компонентов для этого чаще используют Mg, Si, Zn, Zr, В или Ga [39, 40, 45-47]. В работе [40] описаны носители, полученные введением различных оксидов в состав Al_2O_3 в небольшом количестве. CoMo-катализаторы на этих носителях показали различные каталитические свойства в гидрогенолизе тиафена. Показано, что введение Si, Zr, В и Ga в состав Al_2O_3 позволяет изменять как степень гидроочистки, так и соотношение степеней гидроочистки и гидрирования. Следовательно, существует возможность варьирования свойств связующего материала для носителей с целью ещё большего повышения селективности катализаторов гидроочистки БКК.

В отличие от гидротальцитов, аморфные алюмосиликаты являются термически стабильными материалами, выдерживающими прокаливание при $700^{\circ}C$ и более без существенных изменений строения и появления отдельных фаз SiO_2 и Al_2O_3 . ААС обладают высокой удельной поверхностью, широким распределением пор по размерам и различными кислотными центрами слабой и средней силы, которые не вызывают нежелательные реакции крекинга и газообразования при типичных для гидроочистки бензинов КК температурах. При этом в зависимости от условий приготовления могут быть синтезированы аморфные алюмосиликаты с различным отношением Si/Al, и, как следствие, требуемыми текстурными и кислотными характеристиками.

Наиболее распространенным методом получения аморфных алюмосиликатов является соосаждение с использованием в качестве сырья неорганических соединений алюминия и кремния. В качестве сырья в промышленности используют водный раствор силиката натрия ($xNa_2O \times ySiO_2 \times zH_2O$), так называемое жидкое стекло. Однако для некоторых синтезов, особенно в лабораторных условиях, могут быть использованы кремнийорганические соединения. В то же

время сырье, содержащее алюминий, может принципиально различаться по природе. Так, могут быть использованы водорастворимые соли алюминия, образованные сильными кислотами, например, нитрат алюминия, хлорид алюминия либо сульфат алюминия. Растворы таких солей алюминия, будучи образованными слабым основанием и сильной кислотой, частично гидролизуются в воде и имеют кислотный фактор менее pH7. Либо может быть использован в качестве источника алюминия алюминат натрия, имеющий формулу $\text{Na}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times x\text{H}_2\text{O}$, водный раствор которого имеет кислотный фактор больше pH7. Синтез проводят в присутствии осадительного агента последовательно или же может происходить соосаждение соединений кремния и алюминия.

Можно обозначить широкий ряд факторов, которые влияют на свойства получающихся аморфных алюмосиликатов [48], например, мольное соотношение Si/Al; выбор соединений-предшественников кремния и алюминия; температура и величина кислотного фактора в ходе синтеза; порядок добавление реагентов; условия синтеза и старения; введение модификаторов; различные дополнительные стадии обработки; способ удаления примесных ионов; условия сушки и измельчения и другие. Свойства получаемых аморфных алюмосиликатов очень чувствительны к каждому из этих факторов. В промышленности носители, приготовленные только из алюмосиликата, не используются в связи с очень низким значением механической прочности и небольшим насыпным весом. Поэтому носители на основе аморфных алюмосиликатов обычно представляют собой композицию алюмосиликата и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Аморфные алюмосиликаты являются перспективным компонентом носителей для катализаторов гидроочистки бензинов каталитического крекинга. Варьирование условий синтеза ААС позволяет получать порошки с заданными текстурными и кислотными характеристиками. Введение этих компонентов в состав носителя способно повысить селективность реакций гидрирования олефинов и показывает высокую активность в процессе гидрообессеривания. Относительно низкая стоимость производства позволяет рассматривать их как компонент для получения промышленных катализаторов.

В работе [41] изучены катализаторы, содержащие кобальт и молибден на алюмосиликатах с различным соотношением Si/(Si + Al). При гидроочистке модельной смеси, содержащей 2-метилтиофен и смесь олефинов (2,4,4-триметил-1-пентена и 2,4,4-триметил-2-пентена в соотношении 3:1) в н-гептане, была изучена зависимость констант скоростей реакций превращения 2-метилтиофена и триметилпентенов, а также выходов продуктов реакций гидрообессеривания, гидрирования олефинов, крекинга, алкилирования и скелетной изомеризации от отношения Si/(Si + Al) (Рисунок 1.1).

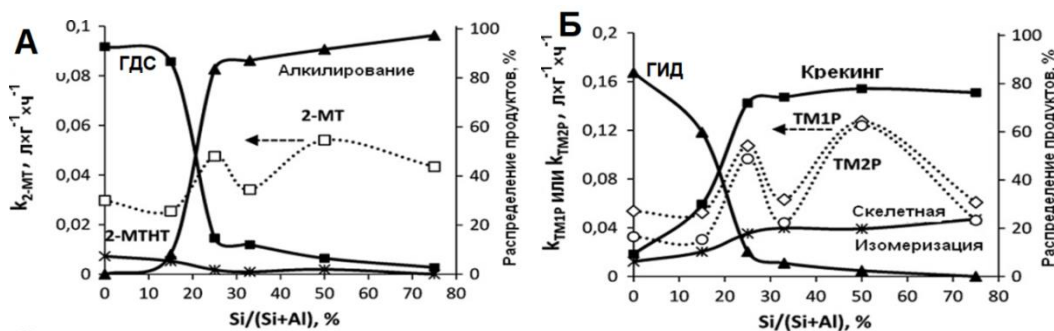


Рисунок 1.1 - Влияние отношения $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ на кинетические константы (прерывистые линии) и выходы продуктов (сплошные линии) в присутствии катализаторов CoMo/ААС для процессов гидрообессеривания и алкилирования (а) и гидрирования и крекинга (б). 2-МТ – 2-метилтиофен, 2-МТНТ – 2-метилтетрагидротиофен, ТМ1Р – 2,4,4-триметилпентен-1, ТМ2Р – 2,4,4-триметилпентен-2. Адаптировано из [41]

Кроме того, был определен диапазон соотношений $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$, в котором происходит переход превращения 2-метилтиофена от механизма гидрогенолиза к механизму алкилирования олефинами (Рисунок 1.2). Сопоставление каталитических свойств CoMo катализаторов на алюмосиликатах и традиционного CoMo/ Al_2O_3 катализатора, показало, что катализаторы на основе алюмосиликатов с отношением $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$ в интервале от 15 до 25 % при сопоставимой активности в гидрообессеривании обладают гораздо большей селективностью.

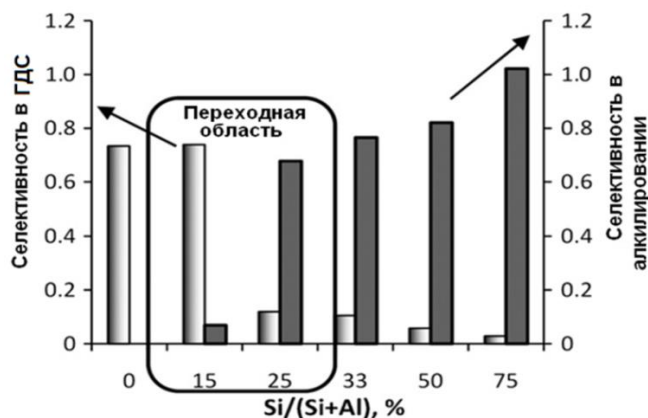


Рисунок 1.2 - Влияние отношения $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})$ в катализаторах CoMo/ААС на селективность в реакциях гидрообессеривания и алкилирования. Адаптировано из [41]

Авторы [41] связывают обнаруженные эффекты с оптимальным соотношением в этой области слабых, средних и сильных кислотных центров и делают вывод, что при гидроочистке на CoMo/ААС катализаторах возможно сохранение октанового числа бензинов КК.

В работе [42] было исследовано введение аморфных алюмосиликатов с соотношением $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})=0,1\dots0,5$ в состав носителя катализатора гидроочистки бензина каталитического крекинга. Количество ААС в носителе составляло 70 или 90%. Показано, что алюмосиликат в составе носителя привносит широкие поры диаметром более $150 \text{ \AA}$, а также узкие менее $40 \text{ \AA}$ –

пик с таким положением может возникать вследствие явлений кавитации при десорбции азота. Активный компонент CoMoS фазы преимущественно располагается на поверхности связующего Al_2O_3 , локализация активного сульфидного компонента на поверхности ААС незначительна. Испытания алюмосиликатных катализаторов в гидроочистке модельного топлива показали, что все катализаторы обладают высокой активностью в ГДС и изомеризации олефинов и их производных. Алюмосиликатные катализаторы вносят большой вклад в изомеризацию реакционноспособных высокооктановых терминальных олефинов в менее реакционноспособные высокооктановые производные. После испытаний был выбран катализатор, обладающий лучшим сочетанием активности в ГДС и изомеризации, со следующим составом: 3,3 масс. % Mo, 0,8 масс. % Co и носитель, содержащий 90 % аморфного алюмосиликата ($Si/(Si + Al) = 0,2$) и 10 % Al_2O_3 в качестве связующего агента. Тестирование этого образца в ГО широкой фракции БКК в условиях, близким к промышленным, показало, что состав и свойства катализатора обеспечивают получение бензина с содержанием серы менее 10 мг/кг при ДИОЧ менее 1 пункта и ДМОЧ менее 0,2 пункта.

Особенностью носителей с аморфными алюмосиликатами является необходимость использовать дополнительный связующий компонент, в роли которого чаще всего выступает γ - Al_2O_3 , полученный из бемита или псевдобемита [49, 50]. Содержание оксида алюминия из связующего может достигать 90 масс. %, но чаще всего варьируется в диапазоне 30-70 масс. % для алюмосиликатных носителей гидроочистки различных нефтяных фракций [43, 51-53]. Очевидно, что введение такого значительного количества вещества в состав носителя будет оказывать существенное влияние на физические, химические и каталитические свойства получающихся катализаторов. В работе [49] показано, что природа и морфология исходных частиц псевдобемита слабо влияют на морфологию частиц активного компонента, степень сульфидирования Mo и Co и долю кобальта в составе CoMoS фазы. Однако механическая прочность, текстурные характеристики, локализация активного компонента и каталитическая активность при гидроочистке определяются морфологией исходных частиц псевдобемита. Работа [49] посвящена исследованию катализаторов, в качестве носителей для которых выступает только оксид алюминия. Несмотря на то, что для бинарной системы алюмосиликат-оксид алюминия свойства носителя и катализатора будут зависеть от свойств обоих компонентов, можно также предполагать влияние природы, морфологии частиц и условий синтеза предшественника Al_2O_3 на свойства и активность катализаторов.

Несмотря на то, что гамма оксиды алюминия, используемые в промышленности, в общем случае готовят из псевдобемитов, они отличаются по своим свойствам [49]. Основную массу коммерческих бемитов синтезируют с помощью осаждения из растворов неорганических солей алюминия [54], путем гидролиза алколюатов [55] или путем гидратации продуктов

термической или термохимической активации гиббсита [56, 57]. В зависимости от способа получения исходного псевдобемита текстурные, кислотно-основные, прочностные и другие характеристики $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ сильно отличаются друг от друга и оказывают существенное влияние на свойства получающихся каталитических систем [56, 58].

При использовании различных по своим свойствам псевдобемитов в совокупности с порошком алюмосиликата требуется оценить возможность регулирования свойств носителя с целью оптимизации свойств катализатора. Это важно для получения каталитической системы, способной проявлять высокую активность и селективность не только в лабораторных условиях, но и обладающую характеристиками, пригодными для эксплуатации катализатора в промышленных условиях.

Для приготовления гранулированных носителей катализаторов гидроочистки преимущественно используется метод экструзии [2, 59-61]. Пептизацию проводят с использованием различных агентов, чаще всего минеральных и/или органических кислот или оснований, с целью химического разрушения крупных агрегатов первичных частиц и повышения пластичности формуемой массы, что приводит к увеличению механической прочности конечного продукта и изменению его текстурных характеристик. В зависимости от природы, силы и количества пептизирующего агента (ПА) дезагрегация вторичной структуры частиц гидроксида алюминия может протекать в большей или меньшей степени. Помимо химического взаимодействия с поверхностью частиц, к пептизирующему агенту обычно выдвигается требование полностью удаляться при термической обработке носителя.

Влияние азотной кислоты (АК) как пептизирующего агента на свойства получающихся носителей $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ хорошо изучено [59, 60, 62-66]. Образование узкопористых носителей с максимумом распределения пор по размерам в диапазоне 70-110 Å является характерным для носителей, приготовленных таким образом [67]. В литературе описано варьирование кислотного модуля (молярного соотношения пептизирующего агента к оксиду алюминия) в широких пределах, однако чаще всего используется соотношение 0,03 [49, 68]. Большие кислотные модули характерны для композитных носителей, содержащих значительные количества компонентов, непластифицирующихся без связующего, например, цеолитов, алюмосиликатов, глины, оксида титана и др. [51, 69-73]. Достоинствами выбора азотной кислоты в качестве пептизирующего агента являются её низкая стоимость, требуемый низкий кислотный модуль, следовательно, невысокий расход реактива на 1 г носителя, хорошая изученность такого рода систем и получение носителей с узким распределением пор по размерам с определенным положением максимума. Однако в последние годы от использования азотной кислоты стараются отказаться, так как при её использовании требуется высококоррозионностойкое оборудование, а при разложении образуется большое количество вредных

выбросов. Использование других неорганических кислот в качестве пептизирующих агентов, например, хлороводородной кислоты [64, 73-75], серной кислоты [64, 76] или ортофосфорной кислоты [64, 77], значительно менее изучено в литературе.

Органические кислоты также могут быть использованы в качестве пептизирующих агентов. Они способны полностью разлагаться при термической обработке носителя, а многие имеют невысокую стоимость и не образуют токсичных выбросов. К недостаткам выбора таких соединений можно отнести низкую реакционную способность по сравнению с азотной кислотой и малоизученность систем. Чаще всего в качестве пептизирующих агентов рассматривают уксусную кислоту, щавелевую кислоту, лимонную кислоту (ЛК) [64, 73, 77-81], однако в литературе также описано применение и других органических кислот [64, 73, 74, 82]. С точки зрения применения в процессе гидроочистки, наиболее перспективным кажется использование именно лимонной кислоты. При использовании лимонной кислоты в качестве пептизатора не наблюдается существенного перераспределения пор по сравнению с исходным псевдобемитом, однако такая пептизация приносит в образец значительное количество пор размером 60-80 Å [78]. Также использование лимонной кислоты позволяет получать образцы с максимальной удельной площадью поверхности и объемом пор, по сравнению с другими органическими кислотами.

Гидроксид алюминия, используемый в качестве связующего в композитных носителях, является амфотерным соединением и способен реагировать как с кислотными, так и с основными пептизирующими агентами. Пептизация гидроксида алюминия водными растворами щелочей, например, NaOH или KOH, представлена в литературе [83, 84], однако неприменима для носителей катализаторов гидроочистки, так как щелочные металлы в составе катализаторов обладают отравляющим влиянием на протекающие процессы. Более перспективным основным пептизирующим агентом кажется использование водного раствора аммиака [50, 85-88]. Выбор такого пептизирующего агента приводит к получению пасты с другими реологическими свойствами и существенному увеличению удельной площади поверхности получающегося носителя, его объема и диаметра пор. Удаление аммиака из экструдатов на стадии сушки формирует пористую структуру на более ранних стадиях термообработки. В литературе также описано использование одновременно азотной кислоты в качестве пептизирующего агента и раствора аммиака для нейтрализации получающейся формовочной массы [59, 89].

Поскольку гидроочистка бензина каталитического крекинга является крупнотоннажным процессом, то разрабатываемые катализаторы должны обладать физическими параметрами, позволяющими использовать их в промышленных реакторах НПЗ. Гранулы катализаторов должны иметь достаточную объемную прочность на раздавливание (ОПР), которая позволит

образцам выдерживать механическое давление при загрузке в реактор нескольких десятков тонн катализатора. Варьирование пептизирующего агента и условий приготовления носителя может являться перспективным подходом с целью повышения значения ОНР.

Очевидно, что параметры поверхности образцов должны быть таковы, чтобы обеспечить беспрепятственный доступ превращаемых серосодержащих и ненасыщенных молекул к активному компоненту, локализованному на носителе. Бутылочные поры и микропоры нежелательны, так как образующийся в ходе реакции кокс может закупоривать их и приводить к недоступности активного компонента. Высокие значения объема пор ведут к снижению насыпной плотности и низкой механической прочности получающихся катализаторов. В литературе не описаны четкие требования к текстурным характеристикам катализаторов ГО БКК, поэтому необходимо проводить сравнительную оценку текстурных характеристик с учетом каталитической активности в целевых реакциях и физических параметров получающихся катализаторов.

Свойства носителя оказывают влияние на доступность превращаемых молекул для превращения на активных каталитических центрах, на активность реакций, протекающих с участием поверхностных групп самого носителя, а также на морфологию активной фазы катализаторов ГО. Изучение активного компонента катализаторов ГО БКК позволит регулировать параметры активной фазы катализатора с целью создания оптимального образца, имеющего высокую активность и селективность в гидроочистке бензина каталитического крекинга.

1.3 Активный компонент катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга

Традиционными катализаторами селективной гидроочистки БКК являются СоМо системы, нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Содержание в них активных металлов достаточно высоко и составляет около 4-8 % Мо и 1-3 % Со. СоМоS фаза обладает высокой активностью в реакциях гидрообессеривания и гидрирования. Для того, чтобы снизить активность катализатора в гидрировании олефинов, одним из подходов может являться снижение содержания металлов в катализаторе при сохранении рекомендуемого атомного соотношения [90]. Так, в работе [42] показано использование катализаторов ГО БКК с содержанием Мо около 3,3 % и Со около 0,7 %, обладающих достаточно высокой селективностью в гидрировании и достаточной гидрообессеривающей активностью.

В настоящее время общепринятой моделью активного компонента считается СоМоS фаза, предложенная Н. Topsøe [91]. Активный компонент катализаторов представляет собой

наноразмерные частицы MoS_2 , боковые грани которых промотированы атомами кобальта (Рисунок 1.3, а). Получающиеся частицы имеют форму искаженного шестиугольника, причем форма зависит от соотношения величин краевой энергии MoS_2 - и CoMoS -краев (Рисунок 1.3, б). В случае, если отсутствует взаимодействие активной частицы с поверхностью носителя, то частица CoMoS фазы представляет собой правильный шестиугольник.

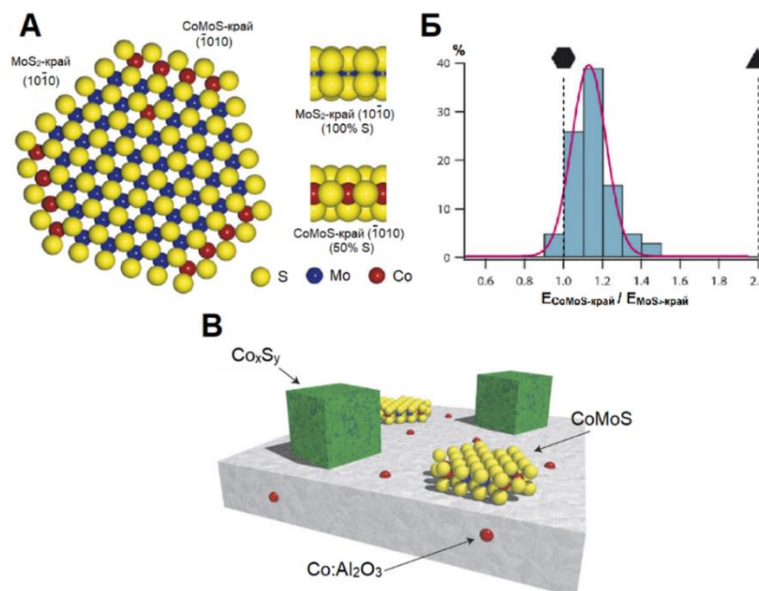


Рисунок 1.3 - Строение активного компонента CoMoS фазы. Вид сверху, с MoS_2 -края и CoMoS -края (а); распределение частоты отношений свободных краевых энергий в CoMoS фазе и связь с формой частиц (б); формы присутствия активных металлов на поверхности катализаторов гидроочистки (в). Адаптировано из [92]

Выделяют три основных типа CoMoS фазы:

- Тип I – обычно длинные частицы с небольшим числом слоев в пакете. Проявляют меньшую активность в реакциях удаления серы, азота и гидрирования. Для этой фазы характерно сильное взаимодействие с поверхностью носителя, вплоть до встраивания атомов кислорода из носителя в состав CoMoS фазы [93, 94];
- Тип II – полностью сульфидированный высокоактивный компонент, представляющий собой обычно многослойные частицы, не имеющие совсем или имеющие слабую химическую связь с носителем и демонстрирующие высокую активность в целевых процессах [93, 94];
- Тип III – аналог CoMoS фазы II типа, отличающийся наличием в составе атомов кобальта, расположенных на коротких расстояниях друг от друга. Такая фаза, помимо строения, отличается от других каталитическими свойствами в реакциях гидрогенолиза и гидрирования [94, 95].

Кроме того, возможны некоторые промежуточные варианты фаз, например, фаза I/II типа, представляющая собой полислойный пакет CoMoS фазы II типа, нижний слой которого

химически связан с носителем и, по сути, является CoMoS фазой I типа. Чаще всего промышленные катализаторы содержат все вышеуказанные фазы в различных соотношениях.

Необходимо отметить, что в зависимости от предшественника активного компонента, типа носителя, условий термообработки и сульфидирования, некоторые катализаторы могут содержать значительную часть кобальта и молибдена в форме нежелательных компонентов - индивидуальных сульфидов и кислородсодержащих соединений, в том числе продуктов взаимодействия с носителем (Рисунок 1.3, в) [92].

Условия сульфидирования оказывают существенное влияние на морфологию и свойства получающихся сульфидных форм активных металлов. В литературе описаны различные способы сульфидирования катализаторов в оксидной форме, суммируя которые можно выделить газофазное и жидкофазное сульфидирование. Газофазный процесс чаще всего применяют в лабораторных испытаниях, в качестве сульфидирующего агента обычно выступает смесь сероводорода с водородом [96-98] или реже чистый сероводород [88, 99, 100]. Жидкофазное сульфидирование применяется на нефтеперерабатывающих заводах и в исследовательской практике применяется с целью моделирования условий НПЗ. В качестве сульфидирующего агента обычно используют диметилдисульфид [50, 101-104] или диметилсульфид [102, 103], хотя встречаются способы сульфидирования и другими органическими серосодержащими соединениями [105-108]. В работах [50, 102, 103] проводится сравнение влияния сульфидирующего агента на морфологию и свойства получающихся активных частиц. Отмечается, что при жидкофазном сульфидировании получающийся активный компонент имеет несколько большую среднюю длину слоя и меньшее число слоев в пакете, чем при газофазном сульфидировании. Это приводит к некоторому снижению ГИД-активности и увеличению ГДС-способности получающихся катализаторов вследствие роста дисперсности активного компонента. Однако, с увеличением температуры жидкофазного сульфидирования разница в морфологии нивелируется. Это обусловлено быстрым и полным разложением органических серосодержащих соединений с количественным образованием H_2S , который выступает в роли сульфидирующего агента при температуре более $230^{\circ}C$. Стоит добавить, что при жидкофазном сульфидировании также наблюдается образование аморфных углеродных отложений на поверхности носителя. Это может приводить как к частичной карбонизации активного сульфидного компонента и образованию MoS_xC_y частиц [109], так и к снижению взаимодействия активной фазы с поверхностью носителя [110].

Активность катализатора определяется множеством факторов, среди которых можно выделить относящиеся к строению активного компонента [111]:

- Содержание активного компонента в катализаторе, причем как массовая доля активных металлов, так и процентное содержание активной CoMoS фазы;

- Степень промотирования CoMoS фазы, т.е. атомное отношение Co/Mo в активном сульфидном компоненте;
- Дисперсность активного компонента, которая определяется линейными размерами его частиц и количеством слоёв в пакете CoMoS фазы [112].

Активные центры, расположенные на различных участках частиц CoMoS фазы, имеют различную активность в реакциях гидрогенолиза серосодержащих соединений, а также гидрирования олефинов и ароматических УВ. Наибольшую активность демонстрируют центры, локализованные на краях сульфидных частиц [113]. В работе [114] показано, что реакции гидрирования протекают преимущественно на монослойных частицах CoMoS фазы, ориентированных параллельно поверхности носителя (Рисунок 1.4, а). Эти же частицы имеют низкую активность в реакциях гидрообессеривания вследствие того, что большая часть частицы, доступная для молекул сырья, представлена базальной плоскостью MoS₂, практически неактивной в ГДС. Боковая грань монослойной частицы также малоактивна в катализе серосодержащих молекул вследствие стерических ограничений. В случае полислойных частиц возможны два варианта их ориентации по отношению к поверхности носителя – параллельная и перпендикулярная (Рисунок 1.4, б). Активность в гидрообессеривании полислойных частиц, ориентированных параллельно поверхности носителя, значительно выше активности монослойных частиц вследствие гораздо меньших стерических затруднений доступа серосодержащих молекул к активным граням CoMoS фазы.

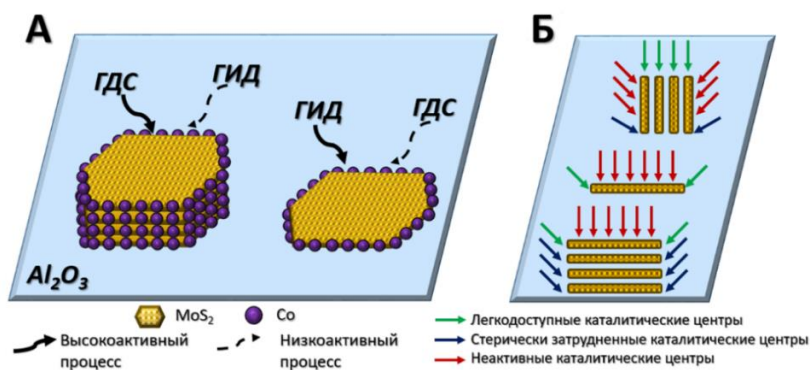


Рисунок 1.4 - Схема влияния количества слоёв в пакете CoMoS фазы на активность катализаторов в гидрировании и гидрогенолизе (а) и доступность каталитических центров CoMoS фазы в зависимости от ориентации частиц на поверхности носителя (б). Адаптировано из [114]

Различные целевые и побочные реакции на катализаторе ГО БКК могут протекать как на активном сульфидном компоненте, так и на поверхностных центрах носителя. Детальное изучение протекающих процессов позволит регулировать свойства катализаторов с целью достижения оптимальных активности и селективности в гидроочистке бензина каталитического крекинга.

1.4 Целевые и побочные реакции процесса гидроочистки бензина каталитического крекинга

Во время процесса гидроочистки бензина каталитического крекинга протекают целевые реакции гидрогенолиза связи углерода с гетероатомами, в частности серы, азота или кислорода. Однако, как уже упоминалось ранее, также может наблюдаться протекание побочных реакций, например гидрирования, изомеризации, алкилирования, ароматизации, крекинга и другие. Вклад целевых и побочных реакций зависит от условий процесса ГО, свойств исходного сырья и выбора катализатора, на котором происходит превращение.

Удаление серы из бензина каталитического крекинга является важнейшей задачей процесса гидроочистки. Гидрообессеривание может протекать по двум различным механизмам: прямому и непрямому (Рисунок 1.5). Согласно литературным данным, ГДС тиофена, бензотиофена и их алкилпроизводных протекает преимущественно по прямому механизму [115-119].

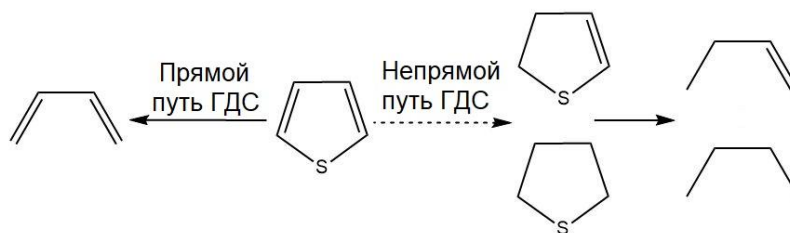


Рисунок 1.5 - Продукты реакции в ходе прямого и непрямого путей ГДС тиофена

Прямой путь ГДС заключается в непосредственном гидрогенолизе связи C-S, в результате которого получается соответствующий УВ и сероводород. Если процесс удаления серы протекает по непрямому механизму, то присутствует предварительное гидрирование связей C=C в молекуле при их наличии, вследствие чего изменяется форма молекулы с плоской на стерически искажённую. Атом серы становится более доступен для превращения на активном центре катализатора, в результате чего легче происходит разрыв связи C-S [120]. В основном сера в бензине каталитического крекинга присутствует в форме меркаптанов, тиофенов, алкилтиофенов и бензотиофенов [3, 21]. В молекулах меркаптанов, сульфидов и дисульфидов нет сопряженных связей между атомом серы и углерода, а также нет π -электронов ароматического кольца, которые бы затрудняли процесс ГДС. Эти соединения серы показывают на порядок большую реакционную способность по сравнению с тиофеном из-за высокой электронной плотности на атоме серы и более слабой C-S связи. Однако, обессеривание меркаптанов – это обратимая реакция, в которой образующиеся олефины могут реагировать с сероводородом, превращаясь обратно в меркаптаны [116]. Обратимость превращения меркаптанов становится значительной проблемой при проведении глубокой гидроочистки.

Благодаря своему строению тиофены обладают высокой стабильностью в условиях каталитического крекинга и последующей гидроочистки. Реакционная способность в процессе гидроочистки сернистых соединений снижается в ряду тиолы > тиофены > бензотиофены > дибензотиофены [121, 122]. Серосодержащие соединения в БКК преимущественно представлены в виде тиофена и его гомологов. В зависимости от своего расположения в кольце алкильные заместители вносят различный вклад в реакционную способность тиофенов и бензотиофенов в процессе гидрообессеривания. Если алкильная группа удалена от атома серы, то такие соединения превращаются заметно легче в силу увеличения электронной плотности на атоме серы. Если же алкильная группа расположена вблизи атома серы, то имеют место стерические затруднения при взаимодействии превращаемой молекулы с активным центром катализатора [122].

Среди исследователей расходятся мнения о точном механизме гидрообессеривания тиофена. Выдвигались теории об одноточечном, двухточечном или многоточечном механизмах гидрогенолиза связи C-S [115, 123, 124]. В случае протекания ГДС по прямому механизму, предполагались одно- или двухточечная адсорбция тиофена на активном центре катализатора. Многоточечная адсорбция объясняла разрыв связи C-S с частичным или полным гидрированием превращаемой молекулы. Образование частично гидрированных продуктов гидрообессеривания наблюдалось не во всех случаях и зависело от выбора каталитической системы и условий реакции. В настоящее время ученые пришли к выводу, что гидрогенолиз связи C-S в тиофене протекает по сложному механизму, обобщенно изображенному на Рисунке 1.6. В данном случае сперва наблюдается восстановление краевого атома серы в сульфидной частице активного компонента MoS_2 с образованием вакансии. В дальнейшем наблюдается координирование молекулы тиофена гетероатомом серы к этой вакансии. Взаимодействие молекулы водорода с C-S связью позволяет осуществить гидрогенолиз с образованием промежуточного продукта, связанного с активным центром катализатора. Дальнейший гидрогенолиз оставшейся связи C-S происходит по аналогичному механизму. Некоторые авторы предполагают одновременный разрыв обеих C-S связей. В итоге это приводит к регенерации активного центра, а также образованию молекул H_2S и бутадиена в качестве продуктов реакции.

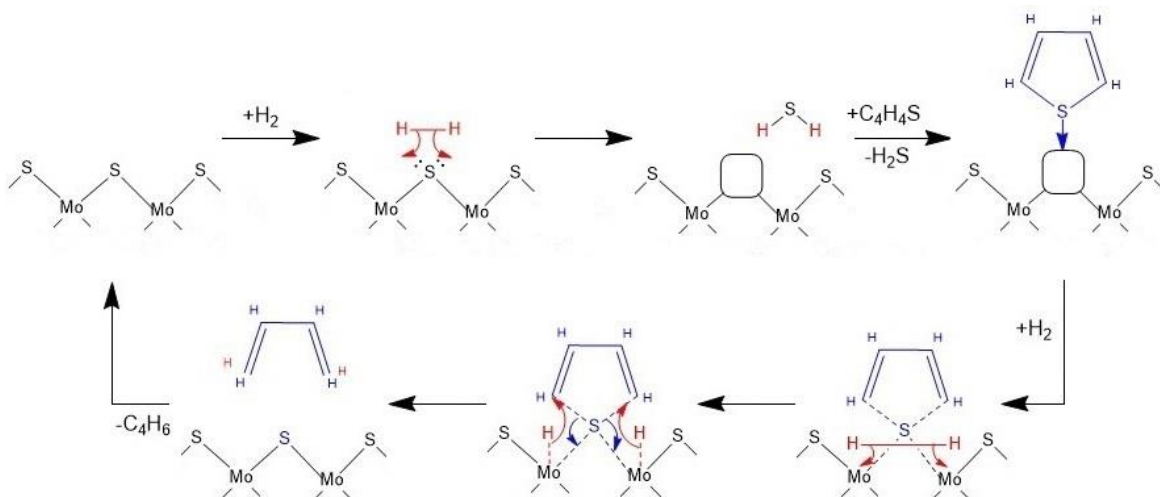


Рисунок 1.6 - Механизм гидрогенолиза связи C-S тиафена по прямому пути на активном центре $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора. Адаптировано из [125-127]

Также стоит отметить, что в процессе гидрообессеривания тиафена кислотные центры носителя играют достаточно значимую роль, облегчая процесс разрыва связи C-S и приводя к раскрытию ароматического кольца [128]. Образующиеся тиолы гораздо более активно превращаются в ГДС, в качестве продуктов реакции образуются бутадиеи и сероводород. Однако для осуществления гидрогенолиза связи C-S по такому механизму требуется наличие в составе носителей кислотных центров определенной силы. Также стоит отметить, что вклад такого способа осуществления ГДС реакции невелик, и использование носителей с заданной кислотностью преимущественно применяется исследователями для облегчения протекания гидрообессеривания на активных центрах катализаторов.

В результате, основными задачами гидрообессеривания бензинов каталитического крекинга являются:

- Удаление тиафена и его алкилпроизводных, которые вносят основной вклад в содержание серы в БКК и имеют низкую реакционную способность в реакциях гидрообессеривания;
- Минимизация образования новых меркаптанов при взаимодействии олефинов и сероводорода в условиях процесса.

Как упоминалось ранее, олефины преимущественно обладают большими значениями октанового числа, чем соответствующие им парафины. Как следствие, гидрирование ненасыщенных связей является нежелательным в ходе гидроочистки бензина каталитического крекинга. Согласно литературным данным, данный процесс протекает на краевых атомах серы сульфидных частиц активного компонента катализаторов (Рисунок 1.7).

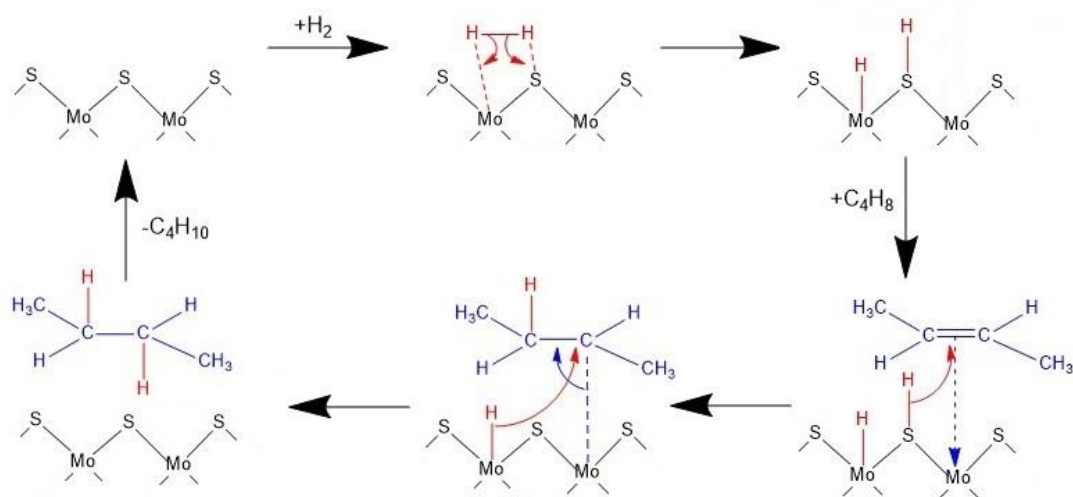


Рисунок 1.7 - Механизм гидрирования связи C=C бутена-2 на активном центре $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора. Адаптировано из [129, 130]

Сначала протекает диссоциация молекулы водорода и её взаимодействие с краевыми атомами молибдена и серы. После координации ненасыщенной связи олефина к краевому атому молибдена происходит взаимодействие атомов водорода с π -связью и последовательное присоединение их к углеводороду. В результате данного процесса активный центр катализатора восстанавливается, а двойная связь олефина насыщается с образованием соответствующего парафина. Также было установлено, что кислотные центры различной силы, присутствующие в носителях, также могут приводить к увеличению гидрирующей способности катализаторов [128] и способствовать более легкой диссоциации водорода и облегчения его взаимодействия с превращаемой молекулой [131].

Гидрирование является нежелательной реакцией в ходе процесса гидроочистки. Одним из способов снижения ГИД активности является превращение легкогидрируемых соединений в трудногидрируемые. Известно, что терминальная двойная связь в олефинах гидрируется легче, чем двойная связь, расположенная ближе к центру молекулы [16, 132, 133]. Кроме того, терминальные олефины обладают меньшим значением октанового числа, чем олефины с двойной связью в центре молекулы. Следовательно, изомеризация положения двойной связи не только снижает гидрирующую активность, но и превращает низкооктановые компоненты в высокооктановые. Увеличение вклада процесса изомеризации является важной задачей гидроочистки бензинов каталитического крекинга.

Механизм изомеризации положения двойной связи изображен на Рисунке 1.8. Диссоциация молекулы водорода и взаимодействие с краевыми атомами молибдена приводят к образованию активных центров, которые участвуют в каталитическом цикле. Сначала происходит координация молекулы олефина двойной связью к активному центру с последующим взаимодействием атома водорода активного центра и терминального атома

углерода. Образование двойной связи ближе к центру молекулы и регенерация активного центра катализатора замыкают каталитический цикл.

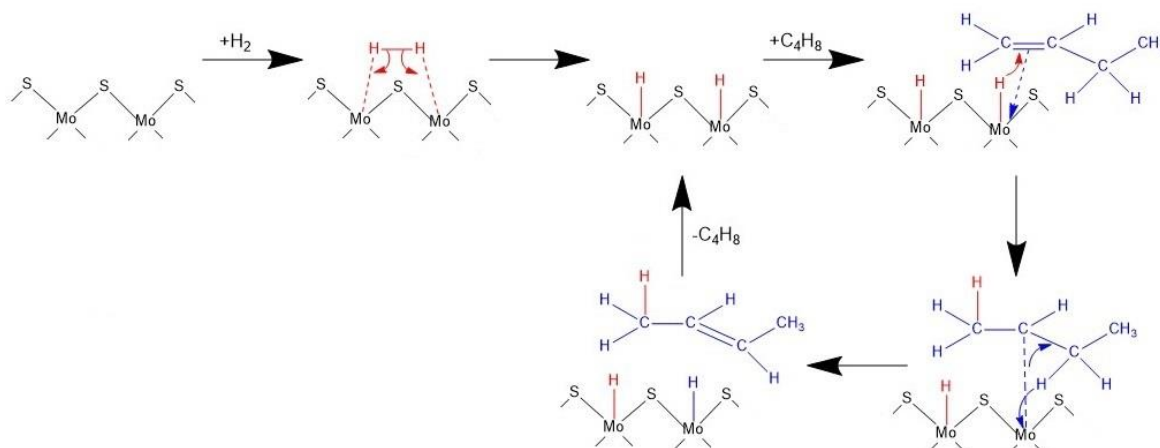


Рисунок 1.8 - Механизм изомеризации положения связи C=C бутена-1 на активном центре $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора. Адаптировано из [132, 134]

Стоит отметить, что в качестве побочных путей данного механизма также можно выделить взаимодействие водорода и нетерминального углерода или отщепление присоединенного атома водорода от терминального углерода с последующим образованием в обоих случаях обратно терминального олефина. Однако для иллюстрации процесса изменения положения двойной связи был приведен целевой путь механизма изомеризации положения C=C связи.

Пространственная изомеризация в меньшей степени оказывает влияние на сохранение октанового числа в ходе процесса гидроочистки. В литературе описаны различные подходы расчета октанового числа бензина, некоторые из которых основаны на анализе фракционного состава, плотности, давления насыщенных паров, температуры кипения и других физических параметров [135-138]. Не смотря на то, что в последнее время наиболее достоверной признана модель определения октанового числа бензина, исходя из его компонентного состава [11], данный подход всё равно является оценочным и физические свойства компонентов бензина оказывают влияние на действительное значение ОЧ. Известно, что различные стереоизомеры, например, цис- и транс-гексены, могут иметь различные значения физических параметров таких как температура кипения, плотность и другие [139] и, как следствие, давать различный вклад в ОЧ итогового продукта. Данная разница может быть невелика, однако стоит отметить, что изучение вклада процесса стереоизомерии также имеет значение для исследователей.

В литературе описан процесс стереоизомерии олефинов на активном сульфидном компоненте катализаторов гидроочистки [134, 140-143]. Однако также этот процесс может протекать на сильных кислотных центрах носителей катализаторов гидроочистки [144-148]. Стереоизомерия чаще происходит в ходе процесса гидроочистки на сульфидной частице. Это

связано с отсутствием кислотных центров высокой силы в используемых носителях, таких как оксид алюминия. Механизм цис-транс изомерии на краевых атомах MoS_2 частицы приведен на Рисунке 1.9.

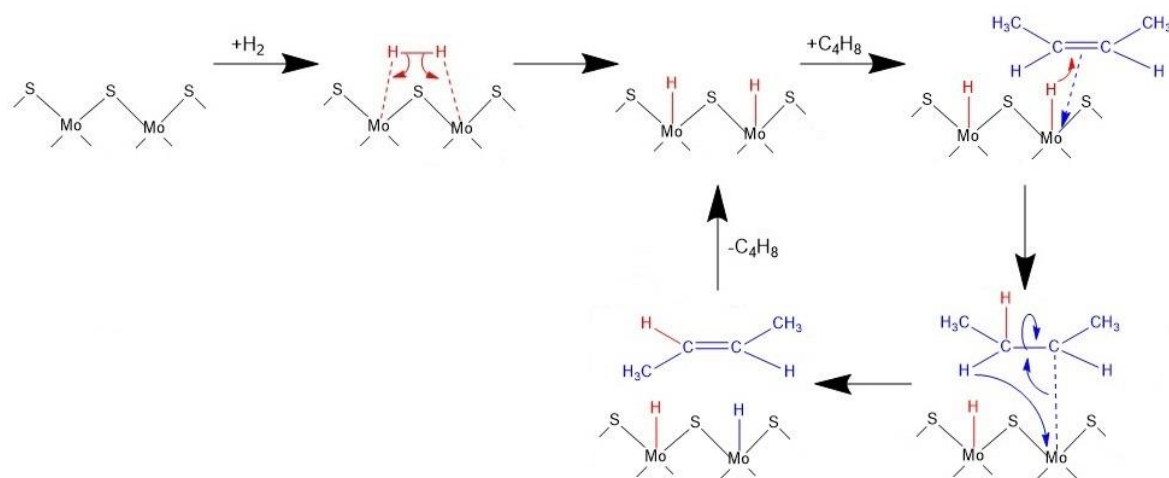


Рисунок 1.9 - Механизм цис-транс изомеризации бутена-2 на активном центре $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора. Адаптировано из [134, 142]

Механизм цис-транс изомеризации и механизм изомеризации положения двойной связи (Рисунок 1.8) частично похожи. Также сначала происходит образование активных центров, путем диссоциации молекулы водорода и взаимодействия с краевыми атомами молибдена. Координация молекулы олефина двойной связью с последующим взаимодействием атома водорода активного центра и одного из атомов углерода с разрывом π -связи также имеет аналогичную природу. Последующее изменение конформации происходит путем вращения части молекулы вокруг σ -связи, которая осталась после разрыва π -связи олефина. Восстановление двойной связи приводит к изменению конфигурации молекулы, а регенерация активного центра катализатора замыкает каталитический цикл.

Для традиционных Al_2O_3 носителей катализаторов гидроочистки характерны электроноакцепторные свойства, что приводит к содержанию на поверхности в значительных количествах Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) [149-151]. Сила кислотного центра зависит от окружения центра атомами кислорода. Так, например, к слабым Льюисовским кислотным центрам можно отнести мостиковый атом кислорода с неподеленной электронной парой, находящийся между ионами алюминия в тетраэдрическом и/или октаэдрическом окружении. Средние ЛКЦ образуются обычно в результате термообработки носителя и удаления поверхностных OH -групп, в результате чего получают дегидроксилированные атомы алюминия. К сильным ЛКЦ на поверхности алюмооксидных носителей, например, в литературе относят атомы алюминия, у которых дегидроксилирование протекает более полно,

удаляется кислород из окружения и образуется свободный положительный заряд на атоме металла.

Гидроксильная поверхность, содержащая ОН-группы в различном окружении, демонстрирует протонную кислотность, характерную для Бренстедовских кислотных центров (БКЦ). Согласно литературным данным, термообработанный γ - Al_2O_3 практически не содержит БКЦ, однако ими в некотором количестве обладают кремнийсодержащие носители, например, аморфные алюмосиликаты и цеолиты [152-155]. К слабым БКЦ относят покровные гидроксильные группы, связанные с атомами алюминия и кремния в алюмокремниевых носителях. В случае присутствия расположенных рядом средних ЛКЦ и слабых БКЦ, может иметь место донорно-акцепторное взаимодействие. Образующийся в результате протонированный мостиковый кислород демонстрирует Бренстедовскую кислотность средней силы. Сильные БКЦ встречаются преимущественно в цеолитах и в меньшей степени – в аморфных алюмосиликатах. Кислотный центр возникает на протонированном мостиковом кислороде, связанном с алюминием в октаэдрическом окружении и кремнием в тетраэдрическом. В этом случае протон имеет крайне слабую силу связи с атомом кислорода, вследствие чего может быть легко удален.

Композитные носители, содержащие оксид алюминия и аморфный алюмосиликат, можно рассматривать как суперпозицию этих компонентов. На поверхности таких образцов будут присутствовать кислотные центры Al_2O_3 и кислотные центры алюмосиликатов различной природы и силы, примеры которых изображены на Рисунке 1.10.

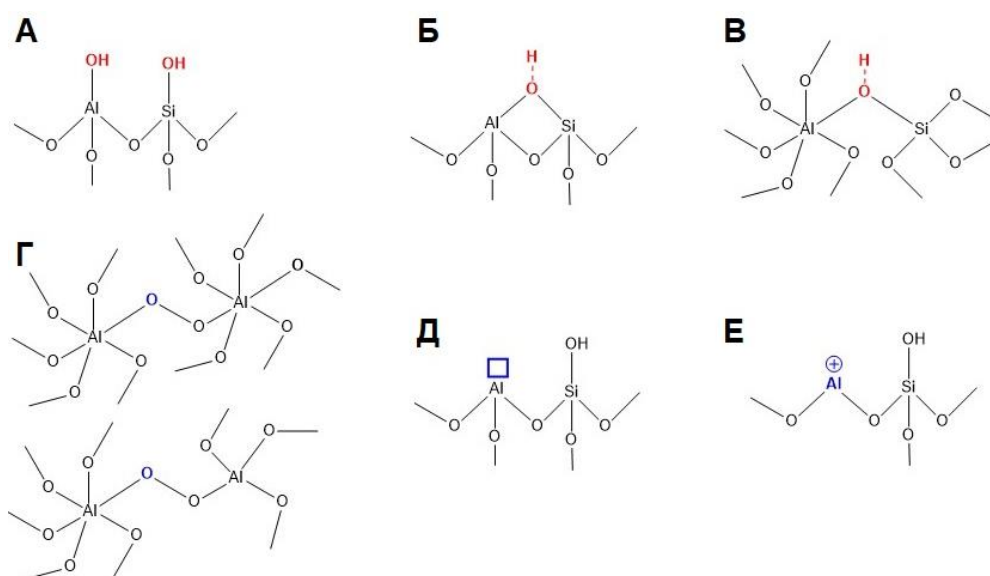


Рисунок 1.10 - Примеры кислотных центров, присутствующих на поверхности алюмо- и кремнийсодержащих носителей различной природы и силы. Бренстедовские кислотные центры слабой (а), средней (б) и высокой (в) силы. Льюисовские кислотные центры слабой (г), средней (д) и высокой (е) силы

Льюисовские и Бренстедовские кислотные центры оказывают существенное влияние на протекание целевых и побочных процессов гидроочистки. При этом превращения могут протекать непосредственно на кислотном центре носителя. Так, например, в работе [128] показан механизм гидрообессеривания тиофена на кислотных центрах цеолита как в присутствии, так и в отсутствии водорода. Механизм гидрогенолиза связи C-S и полного удаления серы в виде сероводорода протекает в несколько стадий, механизм которых зависит как от присутствия водорода, так и от структуры задействованных кислотных центров. Также на кислотных центрах носителя могут протекать процессы изомеризации положения двойной связи и цис-транс изомеризации олефинов. В работах [144-148] описаны механизмы этих реакций с участием БКЦ высокой силы для носителей, содержащих цеолиты, оксид цинка и диоксид кремния. Присутствие кислотных центров высокой силы также может интенсифицировать процессы алкилирования [119, 156], циклизации [21], ароматизации [23, 157] и крекинга [44, 119], трудноосуществимые или нежелательные в ходе процесса гидроочистки БКК.

Кроме того, кислотные центры различной природы и силы могут облегчать протекание целевых и побочных реакций гидроочистки на активном сульфидном компоненте. Бренстедовские кислотные центры за счет своей природы облегчают протекание реакций, механизм которых включает стадии протонирования превращаемых молекул. БКЦ, расположенные рядом с активным сульфидным компонентом катализаторов гидроочистки, могут вступать в реакцию в качестве донора протонов. В результате присутствие БКЦ приводит к облегченному протеканию реакций изомеризации, алкилирования и крекинга олефинов в ходе процесса гидроочистки [41, 158-161]. При этом слабые Бренстедовские кислотные центры интенсифицируют преимущественно реакции изомеризации, в то время как алкилирование и крекинг протекают преимущественно на средних и сильных БКЦ [148, 158-164]. Льюисовские кислотные центры за счет своей природы могут связываться с молекулой водорода и активировать её. В случае присутствия ЛКЦ и активного сульфидного компонента на поверхности носителя более интенсивно протекают процессы с участием водорода, такие как гидрообессеривание, гидродеазотирование, гидрирование, изомеризация и другие. ЛКЦ слабой и средней силы облегчают протекание реакции гидрогенолиза связи C-S [161, 165]. При этом средние по силе ЛКЦ также облегчают реакцию гидрирования ненасыщенных связей в углеводородах, что является нежелательным процессом в ходе гидроочистки бензина каталитического крекинга. Также было отмечено, что ЛКЦ высокой силы увеличивают взаимодействие активного сульфидного компонента с поверхностью носителя, что оказывает негативный эффект на гидрообессеривающую активность в виду образования сульфидной фазы I типа [94, 166-168]. Таким образом, регулирование кислотности катализаторов может

способствовать управлению активностью и селективностью катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга.

Также стоит отметить, что образующиеся в ходе процесса гидроочистки сероводород, аммиак и различные полупродукты, а также азотсодержащие соединения, присутствующие в сырье, способны оказывать ингибирующее влияние на протекание целевых и побочных реакций [130, 169-179]. Данный эффект объясняется конкурентной сорбцией различных молекул на одних и тех же активных центрах. Так, например, механизмы гидродеазотирования, гидрирования и гидрообессеривания по непрямому пути на некоторых стадиях достаточно близки и требуют участия одних и тех же центров [180-184]. Различия в скоростях гидрогенолиза связей C-S и C-N также могут оказывать заметное влияние на скорость реакций гидрообессеривания и гидродеазотирования в присутствии конкурирующих молекул. На гидрообессеривание по прямому пути значительно влияет присутствие в реакционной области молекул сероводорода, которые способны блокировать активные центры, участвующие в этих реакциях, а также смещать химическое равновесие [178, 179, 185]. Присутствие сероводорода также способно снижать активность в процессе гидрирования и изомеризации олефинов [130]. Снижение присутствия ингибирующих и конкурентных соединений позволяет повысить активность катализаторов в целевых процессах, однако не всегда это технически легко осуществить.

Реальный бензин каталитического крекинга представляет собой широкий набор различных органических соединений. В процессе гидроочистки происходят одновременно многие химические превращения как на активном центре, так и на поверхности катализатора. Имеют место целевые и побочные реакции, эффекты ингибирования, конкурирующей сорбции, а также деградации и дезактивации катализатора. Для достижения низкого содержания серы и сохранения ОЧ в промышленности реализовано несколько технологических схем проведения процесса гидроочистки, обеспечивающих достижение требуемых параметров, но отличающихся техническим исполнением, условиями процесса и используемыми катализаторами, на которых происходят превращения.

1.5 Промышленный процесс гидроочистки бензина каталитического крекинга

Глубокое удаление серы и сохранение октанового числа продукта являются главными задачами гидроочистки бензина каталитического крекинга. Некоторые исследователи рассматривают селективность как отношение изомеризирующей к гидрирующей активностей [132]. Часто этот подход применяют для изучения катализатора в превращении модельного

сырья. Однако, в основном селективность процесса рассчитывают как отношение ГДС к ГИД [19, 186, 187], так как для реального моторного топлива эти параметры легко измерить.

Глубокая гидроочистка бензина каталитического крекинга по аналогии с глубокой гидроочисткой других моторных топлив привела бы к серьезному снижению октанового числа ввиду низкой селективности обычных процессов [121, 188-190]. Поэтому при гидроочистке БКК в промышленности применяют специальные подходы, которые можно разделить на две группы:

- Селективное ГДС с сохранением октанового числа;
- Глубокое ГДС с последующим восстановлением октанового числа путем изомеризации алканов.

Первый способ проводится чаще всего в одну стадию, однако требует специфических катализаторов и предварительной подготовки сырья. Второй способ менее требователен к условиям процесса и катализаторам, однако осуществляется в несколько последовательных стадий. На данный момент на нефтеперерабатывающих заводах чаще применяются процессы селективного гидрообессеривания бензина каталитического крекинга с максимальным сохранением октанового числа.

Некоторые промышленные процессы, например, «Prime G+» компании «Axens-IFP», «SCANfining» компании «ExxonMobil», «CDHydro/CDHDS» компании «CDTech», сочетают в себе разделение широкой фракции бензина каталитического крекинга с последующей очисткой легкой и тяжелой фракций в различных условиях. Это позволяет добиться высокой селективности ГДС/ГИД и минимизировать снижение октанового числа. Путем фракционного разделения из широкой фракции (ШФ) БКК можно получить легкую (ЛФ), среднюю (СФ) и тяжелую (ТФ) фракции [121]. Так как различные фракции содержат разное количество олефинов и серосодержащих соединений (Таблица 1.2), которые способны превращаться в различных условиях, то выбор параметров процесса для очистки фракций является важной задачей. Кроме того, зачастую перед непосредственно гидрообессериванием, проводят селективное гидрирование диолефинов (СГД) с целью предотвратить закоксовывание и загрязнение установки продуктами осмоления.

Процесс «Prime G+» французской компании «IFP-AXENS» является одним из самых распространенных в мире процессов гидроочистки бензина каталитического крекинга [19]. Полная схема включает в себя последовательные установку селективного гидрирования диенов, сплиттер для фракционирования сырья и два реактора гидрообессеривания (Рисунок 1.11).

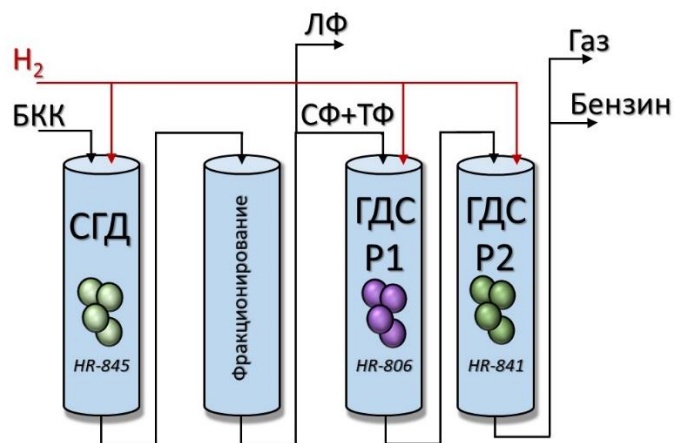


Рисунок 1.11 - Схематичное изображение процесса «Prime G+» компании «IFP-AXENS».

Адаптировано из [19]

Широкая фракция бензина каталитического крекинга направляется в установку СГД, где в присутствии катализатора, например, HR-845 ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$), происходит полное гидрирование диолефинов с очень ограниченным уровнем насыщения ценных моноолефинов. Также на этой стадии происходит изомеризация положения двойной связи, что снижает количество терминальных алкенов и приводит к получению соединений с большим значением ОЧ и меньшей активностью в реакциях гидрирования. Превращение легких меркаптанов и легких сульфидов в более тяжелые сернистые соединения путем взаимодействия с ненасыщенными соединениями позволяет убрать их из легкой фракции и перенести в среднюю и тяжелую фракции, которые будут в дальнейшем подвергаться глубокой гидроочистке.

После СГД сырье поступает в установку фракционирования, где отделяется очень легкая фракция БКК с температурой кипения до 65°C , не содержащая меркаптанов и сульфидов. Такая предельная температура кипения ЛФ обусловлена температурой кипения циклических и ароматических серосодержащих соединений, попадание которых в ЛФ в этом процессе недопустимо, в то время как более легкокипящие органические сульфиды и дисульфиды могут быть удалены путем отмывки щелочью. Получающуюся ЛФ не нужно подвергать гидрообессериванию и дальнейшему гидрооблагораживанию, она является практически готовым компонентом товарного бензина. Смесь СФ и ТФ БКК с температурой кипения выше 65°C направляется для осуществления процесса гидрообессеривания.

Установка ГДС состоит из двух последовательных реакторов. В первом реакторе находится катализатор гидрообессеривания, например, HR-806 ($\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$), который имеет низкую активность в отношении гидрирования олефинов, но при этом характеризуется достаточно высокой активностью в отношении ГДС для удаления наиболее трудно превращаемых соединений серы, встречающихся в БКК. Глубокое удаление серы совмещено с минимальным насыщением олефинов и ароматики, что приводит к незначительным потерям

октанового числа. Выбор условий и катализаторов процесса позволяет получать практически 100 % выход жидкой фракции в силу отсутствия реакций крекинга, а также минимизировать количество вторичных меркаптанов, образующихся путем взаимодействия сероводорода и олефинов. Во втором реакторе установки ГДС находится катализатор финишной доочистки, например, HR-841 ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$), который применяется с целью удаления вторичных меркаптанов и при этом не обладает активностью в гидрировании олефинов и ароматики. Такая схема позволяет достичь значительной глубины ГДС, сохранить октановое число в ходе процесса (ΔОЧ обычно не превышают 1,5 пункта), а также уменьшить экономические затраты путем снижения потребления водорода и температуры процесса гидроочистки в целом.

В последние годы была разработана комбинированная схема этого процесса, включающая в себя установку «OATS», направленную на превращение легколетучих соединений серы (сульфидов, меркаптанов, тиофенов) в более тяжелые алкил-тиофены [19]. В результате фракционирования позволяет отделять легкую обессеренную фракцию с более высокой предельной температурой кипения – около 100°C.

Процесс «SCANfining» компании «ExxonMobil» имеет технологическое оформление, достаточно похожее на процесс «Prime G+» [19]. Широкая фракция БКК подвергается селективному гидрированию диенов, после чего направляется на гидрообессеривание. Однореакторная установка ГДС позволяет в одну стадию достигать глубокой степени удаления серы при минимальном гидрировании высокооктановых соединений.

Значительные отличия имеет технологическое решение «CDHDS» американской компании «CDTech», основанное на процессе каталитической дистилляции. Оно заключается во фракционировании бензина каталитического крекинга в реакторе гидрообессеривания [19, 191]. Это достигается за счет создания зон с различными температурами, что является моделированием ректификационной колонны. Каталитическая перегонка позволяет обрабатывать различные фракции БКК в наиболее подходящих для каждой из них условиях за одну операцию и позволяет при этом в значительной степени сохранить олефины.

Принципиально отличается подход к процессу ГО БКК, реализованный в «Oct-Gain» («ExxonMobil») и «ISAL» («UOP-INTEVER»). В ходе этих процессов не проводится селективное гидрообессеривание, а осуществляется обычное глубокое ГДС с последующим восстановлением ОЧ за счет реакций изомеризации парафинов и алкилирования. Технологическое оформление этих двух процессов ГО БКК достаточно похоже, хотя рабочие условия и природа используемых катализаторов различается [19, 121]. Одним из недостатков такого подхода к процессу ГО может быть сниженный выход бензиновой фракции из-за побочных реакций крекинга. Также стоит отметить повышенный расход водорода в сравнении с селективной гидроочисткой.

Заключение к главе 1

Таким образом, селективная ГО БКК является перспективным методом получения низкосернистого и высокооктанового продукта. Выбор технического оформления зависит от особенностей каждого нефтеперерабатывающего завода, однако наиболее распространенной является схема процесса «Prime G+» компании «IFP-AXENS». Данная схема переработки БКК является комплексной и применимой к различным типам сырья, однако требуется предварительное разделение сырья перед гидроочисткой, что значительно усложняет и удорожает процесс. Перспективной задачей является разработка катализаторов, которые способны превращать широкую фракцию БКК и при этом достигать низкого содержания серы без потери ОЧ. Это позволит удешевить процесс переработки, исключить отдельную стадию фракционирования и проведение раздельной очистки каждой из фракций.

Одним из возможных путей является использование в катализаторах композитных носителей, имеющих регулируемую пористость и кислотность. Варьирование содержания КЦ позволит снизить вклад процессов ГИД и повысить долю реакций ИЗО при сохранении или повышении ГДС активности. Аморфные алюмосиликаты могут являться перспективными компонентами активных и селективных катализаторов ГО БКК, однако данные системы требуют детального и тщательного изучения. Влияние соотношения Si/Al в ААС на каталитические свойства образцов достаточно хорошо изучено. Однако количество ААС, регуляция кислотности, влияние природы связующего и пептизирующего агента, достижение требуемых физико-химических параметров не освещено в литературе в достаточной степени.

Основное внимание в исследовании должно быть направлено на выбор оптимального количества аморфного алюмосиликата в составе носителя, влияние предшественника оксида алюминия на физико-химические и каталитические свойства, а также выбор оптимального пептизирующего агента, обеспечивающего получение образцов с достаточными каталитическими и механическими параметрами. Исследуемые катализаторы должны быть проверены как в превращении модельных соединений с целью определить активность в целевых процессах, так и в превращении различных фракций БКК. При гидроочистке реального сырья бензина каталитического крекинга необходимо оценить допустимые значения по содержанию серы и диолефинов, при которых возможно получение гидроочищенного продукта с высоким ИОЧ, а также проверить стабильность работы разрабатываемого катализатора в длительном тестировании как отдельных фракций, так и широкой фракции БКК.

В совокупности это позволит провести комплексное исследование влияния параметров композитных алюмосиликат-содержащих катализаторов на активность в гидроочистке бензина каталитического крекинга.

Глава 2 Экспериментальная часть

2.1 Используемые реактивы

2.1.1 Реактивы для синтеза носителей для изучения влияния количества аморфного алюмосиликата на свойства катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга

Для синтеза экструдатов носителей в Главе 3 использовался порошок псевдобемита (ПБ-1), наработанный в ИК СО РАН по методике, описанной в работе [50]. Основные характеристики порошка псевдобемита приведены в Приложении А.

Для синтеза экструдатов носителей в Главе 3 использовался порошок аморфного алюмосиликата с массовым соотношением Si/Al равным 0,25 (AAC-1), наработанный в ИК СО РАН. Порошок AAC-1 был получен методом соосаждения из растворов сульфата алюминия и силиката натрия. Синтез аморфного алюмосиликата проводился при температуре 60 ± 3 °С, значении pH $8,00 \pm 0,5$ на стадиях осаждения и старения. Длительность стадий осаждения и старения составила 40 ± 3 и 60 ± 3 минут соответственно. Отмывка от примесных ионов осуществлялась методом многократного репульпирования осадка в дистиллированную воду с последующим отжимом на нутч-филтре. Отмывание продукта проводилось до отсутствия реакции на примесные ионы в фильтрате. Осадок алюмосиликата высушивался на кековой сушилке «Spin flash dryer», «Anhydro», Дания. Основные характеристики порошка аморфного алюмосиликата AAC-1 приведены в Приложении А.

Для получения пластичной пасты для формования из псевдобемита и аморфного алюмосиликата использовался раствор азотной кислоты HNO_3 «о.с.ч.», ГОСТ 4461-77, ООО «АО РЕАХИМ», Россия.

2.1.2 Реактивы для синтеза носителей для изучения влияния способа синтеза псевдобемита, использованного в качестве связующего в композитном алюмосиликат-содержащем носителе, на свойства катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга

Для синтеза экструдатов носителей в Главе 4 использовался ряд коммерчески-доступных промышленных порошков псевдобемита различных марок, полученных различными способами и отличающихся морфологией частиц. Информация о принципиальной технологии синтеза была предоставлена фирмами-производителями.

Псевдобемиты, приготовленные с использованием алкоголятной технологии, были представлены марками:

- «Pural SB» (ПБ-А1), «Sasol Germany GmbH», Германия;
- «ТН-80» (ПБ-А2), «Sasol Germany GmbH», Германия;
- «ТН-60» (ПБ-А3), «Sasol Germany GmbH», Германия.

Псевдобемиты, приготовленные с использованием технологии осаждения, были представлены марками:

- «Псевдобемит» (ПБ-Р1), ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов», Россия;
- «Псевдобемит», обработанный на стадии синтеза ионообменными реагентами (ПБ-Р2), ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов», Россия;
- «Псевдобемит» (ПБ-Р3), «Hebei Easttree Industrial Co.», Китай.

Псевдобемиты, приготовленные методом гидротермальной обработки продукта флэш-активации гиббсита, были представлены марками:

- «ИСХЗК-2» (ПБ-Н1), ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов», Россия;
- «ИСХЗК-1» (ПБ-Н2), ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов», Россия.

Образец псевдобемита (ПБ-Н3) был синтезирован в ИК СО РАН по методике, описанной в работе [50], аналогично образцу ПБ-1. Основные характеристики порошков псевдобемитов приведены в Приложении А.

Для синтеза экструдатов носителей в Главе 4 использовался порошок аморфного алюмосиликата ААС-2 с массовым соотношением Si/Al равным 0,25, наработанный на промышленном оборудовании ЗАО «Нижегородские сорбенты», Россия. Порошок ААС-2 был получен методом соосаждения из растворов сульфата алюминия и силиката натрия. Синтез аморфного алюмосиликата проводился при температуре 60 ± 3 °С, значении pH $8,00 \pm 0,5$ на стадиях осаждения и старения. Длительность стадий осаждения и старения составила 40 ± 3 и 60 ± 3 минут соответственно. Отмывка от примесных ионов осуществлялась методом многократного репульпирования осадка в дистиллированную воду с последующим отжимом на нутч-филтре. Отмывание продукта проводилось до отсутствия реакции на примесные ионы в фильтрате. Осадок ААС сушился в слое в электрической сушильной печи при температуре 150°С, после чего измельчался и рассеивался через сито с диаметром ячеек 0,25 мм. Основные характеристики порошка аморфного алюмосиликата ААС-2 приведены в Приложении А.

Для получения пластичной пасты из псевдобемита и аморфного алюмосиликата использовали раствор азотной кислоты HNO_3 «о.с.ч.», ГОСТ 4461-77, ООО «АО РЕАХИМ», Россия.

2.1.3 Реактивы для синтеза носителей для оптимизации эксплуатационных характеристик катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга

Для синтеза экструдатов носителей в Главе 5 использовались порошок псевдобемита ПБ-Р1, ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов», Россия, и порошок аморфного алюмосиликата ААС-2 с массовым соотношением Si/Al равным 0,25, наработанный на промышленном оборудовании ЗАО «Нижегородские сорбенты», Россия.

Для получения пластичной пасты из псевдобемита и аморфного алюмосиликата использовались коммерчески доступные реактивы:

- Азотная кислота HNO_3 «о.с.ч.», ГОСТ 4461-77, ООО «АО РЕАХИМ», Россия;
- Лимонная кислота моногидрат $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$ «х.ч.», ГОСТ 3652-69, ООО «АО РЕАХИМ», Россия;
- Аммиак водный $\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ «х.ч.», ГОСТ 3760-79, ООО «АО РЕАХИМ», Россия.

2.1.4 Реактивы для синтеза носителя для изучения каталитических свойств разработанного промышленно синтезированного катализатора в селективной гидроочистке бензина каталитического крекинга

Для синтеза экструдатов носителей в Главе 5 использовался порошок псевдобемита ПБ-Р1, ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов», Россия.

Для синтеза экструдатов носителей в Главе 5 использовался порошок аморфного алюмосиликата ААС-2 с массовым соотношением Si/Al равным 0,25, наработанный на промышленном оборудовании ЗАО «Нижегородские сорбенты», Россия.

Для получения пластичной пасты из псевдобемита и аморфного алюмосиликата использовалась лимонная кислота моногидрат $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$ «х.ч.», ГОСТ 3652-69, ООО «АО РЕАХИМ», Россия.

2.1.5 Реактивы для синтеза пропиточных растворов для приготовления катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга

Для синтеза пропиточных растворов для приготовления катализаторов в Главах 3-5, использовались коммерчески доступные реактивы:

- Аммония парамolibдат тетрагидрат $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$, «ч.д.а.», ГОСТ 3765-78, НПФ «Балтийская мануфактура», Россия;
- Кобальта гидроксид $\text{Co}(\text{OH})_2$, «ч.», ТУ 2611-001-469133-78-2002, НПФ «Балтийская мануфактура», Россия;
- Лимонная кислота моногидрат $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$ «х.ч.», ГОСТ 3652-69, ООО «АО РЕАХИМ», Россия.

2.1.6 Реактивы для тестирования катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга

Для приготовления модельной смеси для проведения тестирования катализаторов в Главах 3-5 использовались коммерчески доступные реактивы:

- Толуол C_7H_8 , «ч.д.а.», ГОСТ 5789-78, ООО «Компонент-Реактив»;
- Гексен-1 C_6H_{12} , «х.ч.», «Acros Organics»;
- Циклогексан C_6H_{12} , «ч.д.а.», СТП ТУ КОМП 3-452-11, ООО «Компонент-Реактив»;
- Тиофен $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$, «х.ч.», «Acros Organics».

Тестирование катализатора в гидроочистке реального сырья в Главе 5 проводилось с использованием бензина каталитического крекинга:

- Широкая фракция бензина каталитического крекинга АО «Газпромнефть-МНПЗ» (ШФ БКК);
- Тяжелая фракция бензина каталитического крекинга АО «Газпромнефть-МНПЗ» (ТФ БКК).

Основные характеристики сырья бензина каталитического крекинга приведены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Характеристики сырья бензина каталитического крекинга, использованного в тестировании катализаторов гидроочистки

Параметр	Метод определения	ШФ БКК	ТФ БКК	ШФ-S БКК
Плотность при 20°C, кг/м ³	ASTM D 7042-04	0,7439	0,7804	0,7270
Содержание S, мг/кг	ASTM 5453	224	286	898
Групповой состав	ГОСТ Р 52714-2018	об. %		
Н-парафины		4,3	4,40	5,74
Изо-парафины		27,4	23,3	31,05
Олефины		22,7	12,9	28,89
Нафтены		11,8	15,9	11,14
Ароматические УВ		30,9	40,9	21,69
C ₁₄₊		0,4	0,6	0,39
Малеиновое число	IFP 9407	0,7	1,0	0,9
Расчетное ИОЧ	ГОСТ Р 52714	90,9	88,1	92,2
Расчетное МОЧ	ГОСТ Р 52714	79,9	78,7	80,7
Фракционный состав, масс. % (имитированная дистиляция)	ASTM D 7169-11	°C		
н.к.		0,9	58,0	0,9
10		36,9	80,1	27,8
20		63,3	95,8	38,6
30		77,5	110,6	63,3
40		95,8	123,4	77,5
50		114,3	138,4	95,4
60		132,9	150,6	116,1
70		144,4	171,3	138,4
80		171,3	187,0	166,5
90		198,4	210,3	188,8
к.к.		235,4	235,4	253,7

Для варьирования содержания серы и диолефинов в бензине каталитического крекинга в Главе 5 использовались ТФ БКК, широкая фракция бензина каталитического крекинга АО «Газпромнефть-ОНПЗ» (ШФ-S БКК, свойства приведены в Таблице 2.1) и коммерчески-доступные реактивы:

- Тиофен C_4H_4S , «х.ч.», «Acros Organics»;
- Изопрен C_5H_8 , «х.ч.», «Acros Organics».

2.2 Синтез, активация, тестирование $CoMo/Al_2O_3$ +AAC катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга, отличающихся долей аморфного алюмосиликата

2.2.1 Приготовление серии носителей и катализаторов для изучения влияния доли аморфного алюмосиликата на свойства катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга

Для приготовления композитных носителей в Главе 3 были использованы порошки ПБ-1 и AAC-1, характеристики которых приведены в Приложении А. Синтезировано 7 образцов носителей, обозначенных как Н-100/0, Н-90/10, Н-70/30, Н-50/50, Н-30/70, Н-10/90 и Н-0/100 соответственно, где цифрами указано массовое соотношение Al_2O_3 /AAC в носителе. Для приготовления раствора для пластификации пасты использовалась концентрированная азотная кислота, количество которой определялось кислотным модулем, равным мольному отношению HNO_3/Al_2O_3 (из псевдобемита). Для носителей с долей Al_2O_3 50-100 % кислотный модуль составил 0,03. Для носителей с большей долей AAC-1 мольное соотношение HNO_3/Al_2O_3 составило 0,06-0,15 для достижения пластичности и формовости массы.

Получение пластичной пасты проводилось в смесителе с Z-образными лопастями. После осуществления сухого смешения заданного количества порошков в течение 30 минут вводился раствор пептизирующего агента и дальнейшее перемешивание продолжалось до получения пластичной формовочной массы. Количество добавленной воды подбиралось экспериментально на основании органолептического анализа пасты. Гранулы носителей формовались с помощью лабораторного пресса VINCI, «VINCI Technologies», методом экструзии через фторопластовую фильеру в форме трилистника с диаметром сечения от вершины до середины основания $1,3 \pm 0,1$ мм. Гранулы высушивались при температуре $110^\circ C$ в течение 2 часов, после чего прокаливались при температуре $550^\circ C$ в течение 4 часов в токе воздуха 1 л/мин.

Для синтеза $CoMo$ -катализаторов в Главе 3 пропиточный раствор готовился с использованием лимонной кислоты моногидрата, парамолибдата аммония тетрагидрата и

кобальта гидроксида. Реагенты последовательно добавлялись в дистиллированную воду для получения прозрачного раствора винно-красного цвета. Растворение реагентов происходило при 50°C и постоянном перемешивании. Концентрации активных металлов были выбраны таким образом, чтобы получить $6,0 \pm 0,2$ масс. % молибдена и $2,0 \pm 0,1$ масс. % кобальта в готовом катализаторе. Мольное соотношение кобальт / лимонная кислота составило 1:1,1.

Катализаторы готовились методом пропитки по влагоемкости. Предварительно определялась величина влагопоглощения носителя согласно ASTM D 570. Высушенные до постоянной массы при 120°C гранулы носителя охлаждались до комнатной температуры в эксикаторе и помещались в круглодонную колбу, после чего приливалось рассчитанное количество пропиточного раствора. Пропитка носителя осуществлялась в течение 60 минут при температуре 50°C при постоянном перемешивании для лучшего контакта пропиточного раствора и гранул. После этого катализатор выгружался в выпарительную чашку, сушился при 120°C в течение 4 часов и прокаливался при 550°C в течение 4 часов в токе воздуха 1 л/мин. Оксидные катализаторы вручную измельчались и рассеивались на ситах с получением фракции 0,5-0,25 мм. Эта фракция была направлена на активацию, тестирование в гидроочистке и исследование физико-химическими методами. Полученные образцы катализаторов здесь и далее обозначены CoMo/H-x/y, где H-x/y – соответствующий носитель с массовым соотношением $Al_2O_3/AAC=x/y$.

2.2.2 Активация и тестирование катализаторов для изучения влияния доли аморфного алюмосиликата на свойства катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга

Активация катализаторов проводилась в проточном кварцевом реакторе в токе сероводорода (99 % H_2S , 1 % H_2) со скоростью подачи газа 500 ч⁻¹. Сульфидирование осуществлялось при атмосферном давлении и температуре 220°C и 400°C в течение 2 часов для каждого температурного режима. Охлаждение катализатора до комнатной температуры осуществлялось в токе гелия. После завершения активации катализаторы направлялись на тестирование.

Модельная смесь состояла из 40 масс. % толуола, 40 масс. % циклогексана, 20 масс. % гексена-1 и тиофена, обеспечивающего содержание в смеси 200-250 мг/кг серы.

Каталитические тесты сульфидированных образцов проводились в проточном реакторе с неподвижным слоем. Для этого 1 см³ фракции 0,5-0,25 мм активированного катализатора перемешивался с 1 см³ инертного материала, в качестве которого выступал карбид кремния SiC фракции F80. Каталитические тесты проводились в следующих условиях: давление 2,5 МПа,

объемная скорость подачи сырья (ОСПС) $10,0 \text{ ч}^{-1}$, объемное соотношение $\text{H}_2/\text{сырье}$ $200 \text{ Нм}^3/\text{м}^3$, температура 220 и 240°C . Скорость нагрева реактора составляла $50^\circ\text{C}/\text{ч}$. Для осуществления приработки и выхода на стационарный режим катализатор в течение 24 ч работал при 200°C , после чего температура процесса повышалась до заданного температурного режима. После достижения рабочей температуры катализатор прирабатывался в течение 12 часов без отбора проб. Далее отбирались 3 жидкие и газовые пробы через каждый час.

Каталитическая активность в процессе гидрообессеривания определялась, как величина конверсии серы, рассчитываемая, как разница между содержанием серы в исходной модельной смеси (C_s) и содержанием серы в продукте ГО (C'_s), отнесенном к исходному содержанию серы:

$$ГДС = \left(1 - \frac{C'_s}{C_s}\right) \cdot 100\% \quad (2.1)$$

Каталитическая активность в процессе гидрирования определялась, как отношение массовой доли н-гексана ($\omega'_{\text{н-гексан}}$) к сумме массовых долей непрореагировавшего гексена-1 ($\omega'_{\text{гексен-1}}$) и образовавшихся н-гексана и различных изо-гексенов ($\sum \omega'_{\text{и-гексен}}$) в продуктах гидрирования:

$$ГИД = \frac{\omega'_{\text{н-гексан}}}{\omega'_{\text{гексен-1}} + \omega'_{\text{н-гексан}} + \sum \omega'_{\text{и-гексен}}} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

Каталитическая активность в процессе изомеризации определялась, как отношение массовой доли различных изо-гексенов к сумме массовых долей непрореагировавшего гексена-1 и образовавшихся н-гексана и различных изо-гексенов в продуктах гидрирования:

$$ИЗО = \frac{\sum \omega'_{\text{и-гексен}}}{\omega'_{\text{гексен-1}} + \omega'_{\text{н-гексан}} + \sum \omega'_{\text{и-гексен}}} \cdot 100\% \quad (2.3)$$

Величина ИОЧ модельной смеси и продуктов ГО была рассчитана как сумма ИОЧ каждого из компонентов (ИОЧ_i) с учетом их массовой доли (ω_i):

$$ИОЧ = \sum_i \omega_i \cdot ИОЧ_i \quad (2.4)$$

Величина ИОЧ каждого из компонентов была взята из работы [11].

2.3 Синтез, активация, тестирование CoMo/Al₂O₃+AAC катализаторов, приготовленных с использованием псевдобемитов, отличающихся способом синтеза связующего в композитном алюмосиликат-содержащем носителе

2.3.1 Приготовление серии носителей и катализаторов для изучения влияния способа синтеза псевдобемита, использованного в качестве связующего в композитном алюмосиликат-содержащем носителе, на свойства катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга

Для приготовления композитных носителей в Главе 4 использовались порошки ПБ-А1, ПБ-А2, ПБ-А3, ПБ-Р1, ПБ-Р2, ПБ-Р3, ПБ-Н1, ПБ-Н2, ПБ-Н3 и порошок AAC-2, характеристики которых приведены в Приложении А. Синтезировано 9 образцов носителей, обозначенных как Н-А1, Н-А2, Н-А3, Н-Р1, Н-Р2, Н-Р3, Н-Н1, Н-Н2, Н-Н3 соответственно, где после обозначения носителя «Н-» указана часть шифра использованного псевдобемита. Во всех случаях было взято массовое соотношение Al₂O₃/AAC=50/50 (в пересчете на прокаленный носитель, Al₂O₃ – из псевдобемита). Для приготовления раствора для пластификации использовали концентрированную азотную кислоту, количество которой определялось кислотным модулем, равным мольному отношению HNO₃/Al₂O₃ (из псевдобемита). Во всех случаях кислотный модуль составил 0,03.

Приготовление носителей и их термообработка осуществлялись так же, как описано в п. 2.2.1.

Для синтеза CoMo-катализаторов в Главе 4 пропиточный раствор готовился с использованием лимонной кислоты водной, парамолибдата аммония тетрагидрата и кобальта гидроксида. Концентрации активных металлов были выбраны таким образом, чтобы получить 6,0±0,2 масс. % молибдена и 2,0±0,1 масс. % кобальта в готовом катализаторе. Мольное соотношение кобальт / лимонная кислота составило 1:1,1.

Приготовление катализаторов и их термообработка осуществлялись так же, как описано в п. 2.2.2. Полученные образцы катализаторов здесь и далее обозначены CoMo/Н, где Н – шифр соответствующего носителя.

2.3.2 Активация и тестирование катализаторов для изучения влияния способа синтеза псевдобемита, использованного в качестве связующего в композитном алюмосиликат-содержащем носителе, на свойства катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга

Загрузка, активация, тестирование катализаторов и расчет каталитической активности в процессах ГДС, ГИД и ИЗО осуществлялись так же, как описано в п. 2.2.3.

Модельная смесь состояла из 40 масс. % толуола, 40 масс. % циклогексана, 20 масс. % гексена-1 и тиофена, обеспечивающего содержание в смеси 200-250 мг/кг серы.

2.4 Синтез, активация, тестирование $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга, приготовленных для оптимизации эксплуатационных характеристик

2.4.1 Приготовление серии носителей и катализаторов для оптимизации эксплуатационных характеристик катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга

Для приготовления композитных носителей в Главе 5 использовались порошок псевдобемита ПБ-Р1 и порошок аморфного алюмосиликата AAC-2, характеристики которых приведены в Приложении А. В качестве пептизирующего агента были выбраны азотная кислота, лимонная кислота или аммиак. Количество ПА определялось кислотным или щелочным модулем для азотной и лимонной кислот или для водного раствора аммиака соответственно. Модуль пептизирующего агента был равен мольному отношению $\text{ПА}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (из псевдобемита), варьировался для каждого ПА и составил 0,03, 0,06, 0,09 или 0,12. Во всех случаях было взято массовое соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AAC}=50/50$.

Синтезировано 12 образцов носителей, обозначенных как Н-ПА-модуль, где после обозначения носителя «Н-» указаны выбранный пептизирующий агент и величина кислотного или щелочного модуля соответственно.

Приготовление носителей и их термообработка осуществлялись так же, как описано в п. 2.2.1.

Для синтеза CoMo -катализаторов в Главе 5 пропиточный раствор готовился с использованием лимонной кислоты водной, парамолибдата аммония тетрагидрата и кобальта гидроксида. Концентрации активных металлов были выбраны таким образом, чтобы получить

6,0±0,2 масс. % молибдена и 2,0±0,1 масс. % кобальта в готовом катализаторе. Мольное соотношение кобальт / лимонная кислота составило 1:1,1.

Приготовление катализаторов и их термообработка осуществлялись так же, как описано в п. 2.2.2. Полученные образцы катализаторов здесь и далее обозначены CoMo/Н, где Н – шифр соответствующего носителя.

2.4.2 Активация и тестирование катализаторов для оптимизации эксплуатационных характеристик катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга

Загрузка, активация, тестирование катализаторов и расчет каталитической активности в процессах ГДС, ГИД и ИЗО осуществлялись так же, как описано в п. 2.2.3.

Модельная смесь состояла из 40 масс. % толуола, 40 масс. % циклогексана, 20 масс. % гексена-1 и тиофена, обеспечивающего содержание в смеси 200-250 мг/кг серы.

2.5 Тестирование разработанного промышленного катализатора в гидроочистке бензина каталитического крекинга

2.5.1 Синтез катализатора гидроочистки бензина каталитического крекинга

Для тестирования в ГО БКК в Главе 5 на линии для производства катализаторов ЗАО «Нижегородские сорбенты» был синтезирован образец катализатора с оптимальным составом, выбранным на основании результатов исследований, представленных в Главах 3-5 настоящей диссертации.

Образец катализатора содержал 50 масс. % аморфного алюмосиликата и 50 масс. % оксида алюминия, полученного из псевдобемита ПБ-Р1. В качестве пептизирующего агента использовалась лимонная кислота моногидрат с мольным соотношением $\text{ЛК}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,06$. Условия приготовления носителей и их термообработка осуществлялись так же, как описано в п. 2.2.1, но с учетом использования промышленного оборудования ЗАО «Нижегородские сорбенты», Россия.

Пропиточный раствор для синтеза CoMo-катализатора готовился с использованием лимонной кислоты моногидрата, парамолибдата аммония тетрагидрата и кобальта гидроксида. Концентрации активных металлов были выбраны таким образом, чтобы получить 6,0±0,2 масс. % молибдена и 2,0±0,1 масс. % кобальта в итоговом катализаторе. Мольное соотношение Co/лимонная кислота составило 1:1,1. Условия приготовления пропиточного раствора, приготовления катализаторов и их термообработки осуществлялись так же, как описано в п.

2.2.2, но с учетом использования промышленного оборудования ЗАО «Нижегородские сорбенты», Россия. Полученный образец катализатора здесь и далее обозначен $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$.

2.5.2 Проведение тестирования промышленного образца $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ в гидроочистке бензина каталитического крекинга

2.5.2.1 Установка и условия гидроочистки бензина каталитического крекинга

При проведении каталитических испытаний подбирались температурные режимы, обеспечивающие остаточное содержание серы в жидком продукте гидроочистки менее 10 мг/кг с контролем величины снижения ИОЧ.

Проводимые испытания катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ включали следующие стадии:

- Сульфидирование катализатора;
- Промывка системы и приработка катализатора;
- Тестирование в гидроочистке бензина каталитического крекинга.

Для проведения каталитических испытаний катализатор ГО БКК загружали в проточные реакторы высокого давления пилотной установки ГО БКК. Установка моделировала реактора промышленной установки гидроочистки БКК на НПЗ. Схема загрузки катализатора приведена на Рисунке 2.1.

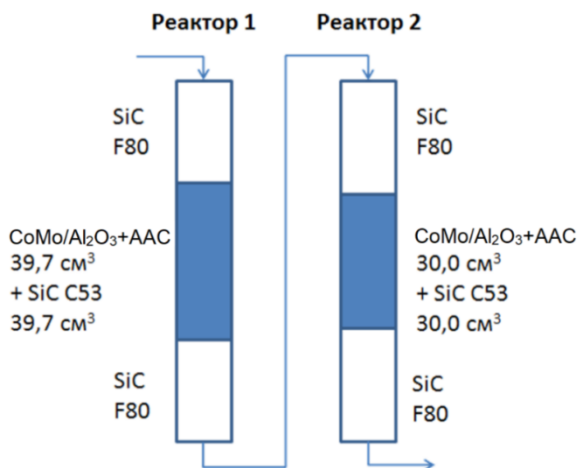


Рисунок 2.1 - Диаграмма загрузки катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ при проведении каталитических испытаний

В реактор №1 пилотной установки ГО БКК было загружено 39,7 см³ катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$. В реактор №2 было загружено 30,0 см³ того же катализатора. В качестве инертного наполнителя использовался карбид кремния SiC F80 и C53.

Катализатор загружался в установку в форме гранул. Для загрузки в реакторы пилотной установки были выбраны гранулы без существенных механических повреждений длиной 3-5 мм. После загрузки катализатора в реактор и проверки герметичности системы проводилось сульфидирование катализатора в следующих условиях: давление 2,5 МПа, температура в реакторе 1/реакторе 2 составляла соответственно 210/240°C и 310/340°C во время двух температурных режимов. Сульфидирующая смесь представляла собой 2 масс. % диметилдисульфида в гидроочищенном дизельном топливе. Время сульфидирования при каждой температуре составляло 8 часов, ОСПС 2,0 ч⁻¹, соотношение водород/сырье 300 Нм³/м³.

После окончания стадии сульфидирования установка выводилась на рабочий режим. Для этого устанавливались следующие параметры $T(R_1) = 259^\circ\text{C}$, $T(R_2) = 282^\circ\text{C}$, ОСПС 2,0 ч⁻¹, соотношение водород/сырье 350 Нм³/м³, давление 1,7 МПа и начиналось дозирование превращаемого сырья. При данных параметрах процесс проводился 48 ч для стабилизации работы катализатора, затем проводилось варьирование параметров проведения процесса. Отбор проб проводился 3 раза в сутки с периодичностью 8 часов.

Для анализа полученных продуктов из сепаратора в герметичную емкость отбиралась жидкая часть пробы, масса пробы измерялась на аналитических весах. Жидкая часть пробы перемешивалась с 15 % раствором NaOH в течение 1 часа для удаления меркаптанов и растворенного сероводорода, после чего объединялась с другими пробами в течение календарных суток. Объединенная суточная проба перемешивалась в течение 30 минут и направлялась на определение физико-химических характеристик.

2.5.2.2 Тестирование оптимального катализатора в гидроочистке бензина каталитического крекинга с различным содержанием серы

Для тестирования катализатора в гидроочистке бензина каталитического крекинга с различным содержанием серы в Главе 5 были взяты ШФ-S БКК, содержащая 870 мг/кг серы, и ТФ БКК, в которую был дополнительно введен тиофен в количествах, обеспечивающих содержание 656, 1240 и 2170 мг/кг серы.

Процессы и условия загрузки, активации и тестирования катализатора в гидроочистке БКК были аналогичны тем, которые описаны в п. 2.5.1.

2.5.2.3 Тестирование оптимального катализатора в гидроочистке бензина каталитического крекинга с различным содержанием диолефинов

Для тестирования катализатора в гидроочистке бензина каталитического крекинга с различным содержанием диолефинов в Главе 5 была взята ТФ БКК (0 масс. % диолефинов), в которую был дополнительно введен изопрен в количествах, моделирующих содержание 0,5 и 1,0 масс. % диолефинов.

Процессы и условия загрузки, активации и тестирования катализатора в гидроочистке БКК описаны в п. 2.5.1.

2.5.2.4 Ресурсные испытания оптимального катализатора в гидроочистке различных фракций бензина каталитического крекинга

Стабильность работы катализатора при длительных испытаниях продолжительностью более 1000 часов при превращении различного типа сырья в Главе 5 проверялась в последовательном превращении различных фракций БКК: ТФ БКК— длительность тестирования 312 часов; ШФ БКК— длительность тестирования 312 часов; ТФ БКК— длительность тестирования 408 часов.

Процессы и условия загрузки, активации и тестирования катализатора в гидроочистке БКК описаны в п. 2.5.1.

2.6. Физико-химические методы исследования порошков псевдобемитов и алюмосиликатов, носителей, катализаторов, сырья и продуктов гидроочистки

2.6.1 Низкотемпературная адсорбция азота

Текстурные характеристики предварительно прокалённых алюмосиликатов, псевдобемитов, носителей и катализаторов определялись методом адсорбции-десорбции азота на приборе ASAP 2400, «Micromeritics», США. Перед анализом образцы продувались в токе N_2 при температуре 150°C в течение 2 ч. Площадь поверхности рассчитывалась из количества адсорбированного азота при значениях относительного давления $P/P_0 = 0,05 \div 0,30$. Объем пор определялся из количества адсорбированного азота при относительном давлении $P/P_0 = 0,995$ в приближении, что все доступные поры заполнены конденсированным азотом в жидком состоянии.

2.6.2 Химический состав

Анализ содержания алюминия, кремния, натрия, кальция, магния, железа, молибдена и кобальта в предварительно прокаленных алюмосиликатах, носителях и катализаторах выполнялся методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) на приборе Optima 4300DV, «Perkin Elmer», США.

2.6.3 Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

Микрофотографии образцов исходных порошков алюмосиликатов и псевдобемита, носителей и сульфидированных катализаторов просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) были получены на электронном микроскопе HRTEM JEM-2010, «JEOL», Япония, с разрешением по решетке 0,14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы для исследования готовились на перфорированной углеродной пленке, помещенной на медную сетку.

2.6.4 Сканирующая электронная микроскопия

Эксперименты по изучению морфологии методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводились на двухлучевом сканирующем электронном микроскопе TESCAN SOLARIS FE-SEM, «TESCAN», Чехия, с ускоряющим напряжением 20 кВ в режимах вторичных электронов. Прибор был оснащен энергодисперсионным спектрометром рентгеновского характеристического излучения AztecLive, «Oxford Instruments», Англия, с полупроводниковым Si-детектором с разрешением по энергии 128 эВ.

2.6.5 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился для образцов алюмосиликатов, носителей и катализаторов. Рентгенограммы были записаны на рентгеновском дифрактометре D8, «Bruker», Германия: излучение CuK_α (длина волны $\lambda_{\text{ср}} = 1.54178 \text{ \AA}$), напряжение 40 кВ, сила тока 40 мА. Съемка производилась сканированием по точкам в диапазоне углов отражения $2\theta = 10-75^\circ$, с шагом $0,05^\circ$ и временем накопления в точке 3 сек.

2.6.6 Влагоемкость

Влагоемкость носителей определялась согласно стандарту СТО 04610600-011-2007 и по аналогии с ГОСТ 4650-2014.

2.6.7 Объемная механическая прочность на раздавливание

Для носителей и катализаторов объемная механическая прочность на раздавливание определялась в соответствие со стандартом Shell SMS 1471 на прочностномере производства «VINCI Technologies», Франция.

2.6.8 Потери при прокаливании

Для исходных порошков массовая доля потерь при прокаливании (ППП) определялась в соответствии с ГОСТ 8136-85.

2.6.9 Распределение частиц по размерам

Исследование распределения частиц по размерам исходных порошков псевдобемитов и алюмосиликатов осуществлялось методом лазерной дифракции на приборе SALD 2101, «Shimadzu Corp.», Япония, диапазон измерения: 0,03-1000 мкм. Перед помещением в измерительную ячейку, заранее подготовленная суспензия образца с диспергатором подвергалась ультразвуковой обработке и интенсивно перемешивалась на магнитной мешалке в течение 5 минут. Методика соответствовала стандарту ASTM D4464-15.

На основании анализа методом лазерной дифракции был рассчитан параметр SPAN, характеризующий ширину распределения частиц по размерам и рассчитываемый как:

$$\text{SPAN} = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}, \quad (2.5)$$

где d_x – средний размер частиц массовой доли X от их общего количества, мкм.

2.6.10 Электронная спектроскопия диффузного отражения

Оптические свойства материалов были исследованы методом электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) с использованием спектрофотометра UV-2501 PC, «Shimadzu», Япония, с приставкой диффузного отражения ISR-240 A. Образцы в виде порошка помещали в кварцевую кювету с длиной оптического пути 2 мм. Спектры регистрировали относительно

стандарта отражения – BaSO_4 в диапазоне 11000-54000 см^{-1} . Коэффициенты отражения учитывали, используя функцию Кубелки-Мунка $F(R)=(1-R)^2/2R$, где R – коэффициент диффузного отражения, в зависимости от волнового числа, выраженного в см^{-1} . Полученные данные ЭСДО представлены в координатах $F(R)$ / волновое число.

2.6.11 Кислотные свойства

Температурно-программируемая десорбция аммиака (ТПД аммиака) для образцов исходных порошков псевдобемитов и алюмосиликатов, носителей и катализаторов, проводилась на приборе ChemBET Pulsar TPR/TPD, «Quantachrome Instruments», США, оснащенный детектором по теплопроводности. Количество десорбированного аммиака рассчитывали, интегрируя площадь сигнала и используя калибровку прибора с помощью известной дозы NH_3 . Количество КЦ определяли, интегрируя спектр по границам температур.

ИК-спектроскопия адсорбированного пиридина (ИК пиридина) проводилась на ИК-Фурье-спектрометре Varian Scimitar 1000, оснащенный высокотемпературной проточной кюветой с окнами из CaF_2 . Относительное количество бренстедовских кислотных центров оценивали по площади сигналов в ИК-спектрах в диапазоне 1400–1600 см^{-1} с использованием интегральных молярных коэффициентов поглощения, приведенных в работе [192].

2.6.12 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Образцы сульфидных катализаторов были исследованы с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на фотоэлектронном спектрометре фирмы «SPECS», Германия, с использованием излучения AlK_α ($h\nu = 1486,61$ эВ). Шкала энергий связи ($E_{\text{св}}$) была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней золота и меди $\text{Au}_{4f7/2}$ (84,0 эВ) и $\text{Cu}_{2p3/2}$ (932,67 эВ). Для калибровки использовались линии алюминия в составе носителя: Al_{2p} ($E_{\text{св}} = 74,6$ эВ) и Al_{2s} ($E_{\text{св}} = 119,4$ эВ). Экспериментальная кривая раскладывалась на ряд линий, соответствующих фотоэмиссии электронов с внутренних уровней атомов в различном химическом окружении. Кроме обзорных фотоэлектронных спектров, дополнительно были записаны спектры для Co_{2p} , Al_{2p} , Al_{2s} , S_{2s} , Si_{2p} , Mo_{3d} , C_{1s} . Определение относительного содержания активных компонентов на поверхности катализаторов осуществлялось по интегральным интенсивностям фотоэлектронных линий, откорректированных на соответствующие коэффициенты атомной чувствительности. Поверхностные атомные соотношения вычислялись с использованием VG Eclipse программного обеспечения.

2.6.13 Насыпной вес

Для образцов катализаторов насыпной вес определялся в соответствии со стандартом ASTM D4164 на анализаторе насыпной плотности AutoTap производства «Anton Paar», Австрия.

2.6.14 Физико-химические характеристики жидких продуктов гидроочистки

Нижеприведенные параметры определялись как для исходного гидроочищаемого сырья, так и для продуктов гидроочистки. Плотность при 15 или 20°C определялась согласно ASTM D 7042-04 на приборе Densito 30PX, «Mettler Toledo», Швейцария.

Содержание серы определялось согласно ASTM 5453 на анализаторе нефтепродуктов Xplorer NS, «Trace Elemental Instruments», Нидерланды.

Групповой состав определялся согласно ГОСТ Р 52714-2018 на хроматографическом анализаторе Arnel 4050 на основе газового хроматографа PerkinElmer Clarus 580, оснащенном капиллярной колонкой Rtx-DHA 100м, 0.25мм ID, 0.5мкм. Хроматограммы обрабатывались с использованием специализированного программного обеспечения TotalChrom и Dragon DHA, «Envantage Inc.».

Малеиновое число определялось согласно IFP 9407.

Расчетные октановые числа по исследовательскому и моторному методам были рассчитаны по данным из работы [11]. Детальный хроматографический анализ был получен по ГОСТ Р 52714-2018 на хроматографическом анализаторе Arnel 4050 на основе газового хроматографа PerkinElmer Clarus 580.

Фракционный состав определялся согласно ASTM D 7169-11 на газовом хроматографе Agilent Technologies.

Глава 3 Изучение влияния доли аморфного алюмосиликата в носителе на свойства катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга

3.1 Исследование влияния доли аморфного алюмосиликата в носителе на физические параметры носителей и катализаторов

Аморфный алюмосиликат ААС-1 был приготовлен в ИК СО РАН по золь-гель технологии путем совместного осаждения из растворов сульфата алюминия и силиката натрия. Расчетное массовое соотношение Si/Al составило 0,25, что эквивалентно теоретически ожидаемым 22,1 масс. % оксида кремния и 77,9 масс. % оксида алюминия в алюмосиликате. Исследование химического состава методом ИСП-АЭС показало, что содержание оксидов кремния и алюминия в образце отличается от расчетного и составляет 20,8 и 74,3 масс. % соответственно (Приложение А), однако массовое соотношение элементов близко к теоретическому. Это объясняется термообработкой перед анализом, включающей в себя прокаливание при 550°C. При этой температуре удаляется не вся возможная кристаллически-связанная вода. Также было обнаружено, что ААС-1 содержит примесные элементы – около 0,11 масс. % оксида натрия и 0,07 масс. % железа. Натрий и железо были привнесены в состав порошка из исходных растворов и не были полностью удалены во время проведения процесса отмывки от примесных ионов. Известно, что натрий оказывает негативное влияние на активность катализатора в процессе гидроочистки [193], такие количества натрия и железа являются следовыми и не оказывают существенного влияния на свойства получающегося алюмосиликата. Анализ химического состава псевдобемита ПБ-1 показал, что содержание оксида натрия в прокаленном образце составляет 0,04 масс. %, содержание оксида алюминия – 95,9 масс. % (Приложение А).

Потери при прокаливании алюмосиликата ААС-1 составили 22,0 масс. %, ППП псевдобемита ПБ-1 – 20,6 масс. % (Приложение А). Так как при приготовлении носителей варьировалось соотношение Al_2O_3 /ААС, исходные порошки псевдобемита и алюмосиликата были взяты с учетом значений ППП при 550°C. Это делалось для того, чтобы получить корректные соотношения компонентов в составе носителя. Данные, полученные методом ИСП-АЭС (Приложение Б), хорошо согласуются с теоретическими расчетами. Анализ содержания Si и Al на 5-7 отн. % отличается от теоретически ожидаемого, что является допустимым для метода ИСП-АЭС. Фактические содержания активных металлов (кобальта и молибдена) в катализаторах соответствуют теоретическим в пределах погрешности метода (Приложение Б). Содержания кремния и алюминия в катализаторах также близки к расчетным.

Методом лазерной дифракции было установлено (Приложение А), что средний размер частиц исходных порошков алюмосиликата ААС-1 и псевдобемита ПБ-1 составил 22,1 и 13,8 мкм соответственно. Вид распределения частиц по размерам для этих образцов также различается. 10 % частиц исходного алюмосиликата имеют размер частиц до 5 мкм, 50 % – до 24 мкм, 90 % – до 87 мкм. 10 % частиц исходного оксида алюминия имеют размер до 2 мкм, 50 % частиц – до 17 мкм, 90 % частиц – до 63 мкм. Алюмосиликат ААС-1 характеризуется широким мономодальным распределением частиц, в то время как график распределения частиц по размерам оксида алюминия имеет выраженные максимумы в районе 8 и 48 мкм. Размер частиц исходных порошков оказывает значительное влияние на свойства получающихся носителей, а именно на текстурные свойства, насыпной вес и объемную прочность на раздавливание.

Прочность и насыпной вес катализатора во многом определяются параметрами носителя (Рисунок 3.1).

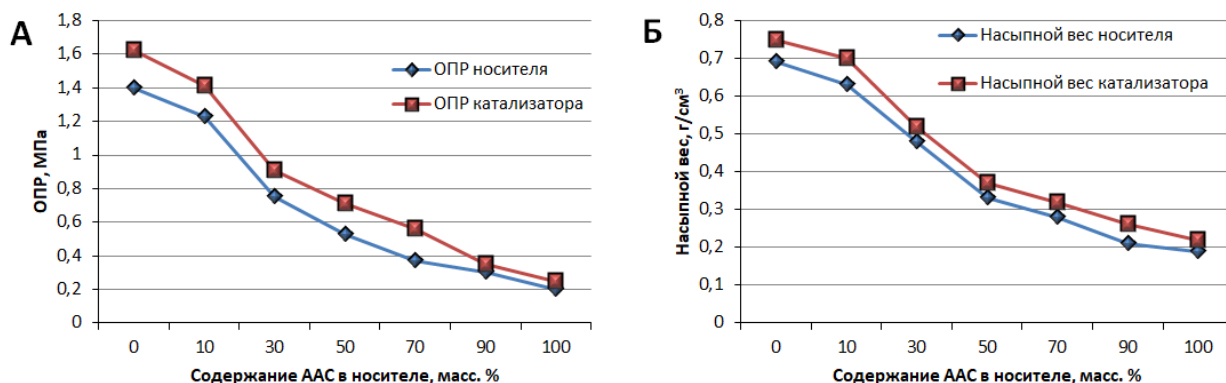


Рисунок 3.1 – Значения объемной механической прочности на раздавливание (а) и насыпного веса (б) для носителей (синяя линия) и катализаторов (красная линия) с различной долей аморфного алюмосиликата

Носитель, приготовленный из 100% ПБ-1, характеризуется высоким значением ОПР – 1,40 МПа и насыпной плотности – 0,69 г/см³. Также образец Н-100/0 характеризуется относительно низкой влагоемкостью – 0,54 см³/г. При увеличении доли аморфного алюмосиликата в составе носителя заметно ухудшаются физические свойства носителя. При увеличении доли ААС-1 в носителе с 10 до 30 %, ОПР снижается в 1,6 раз. При увеличении доли ААС-1 с 30 до 50 %, прочность снижается еще в 1,4 раза и составляет для Н-50/50 – 0,53 МПа. При доле ААС-1 более 50 масс. % в носителе значение ОПР составляет менее 0,37 МПа. Насыпной вес приготовленных катализаторов изменяется от 0,75 г/см³ для СоМо/Н-100/0 до 0,22 г/см³ для СоМо/Н-0/100.

3.2 Исследование влияния доли аморфного алюмосиликата в носителе на текстурные свойства носителей и катализаторов

На Рисунке 3.2 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота (а,б) и распределения пор по размерам (в,г) для исходных порошков, носителей и катализаторов с 0 масс. %, 50 масс. % и 100 масс. % аморфного алюмосиликата. Для всех образцов носителей и катализаторов изотермы адсорбции-десорбции азота и распределения пор по размерам приведены в Приложении В. Текстуальные характеристики исходных порошков, носителей и катализаторов с содержанием ААС 0-100 масс. % приведены в Приложении Б.

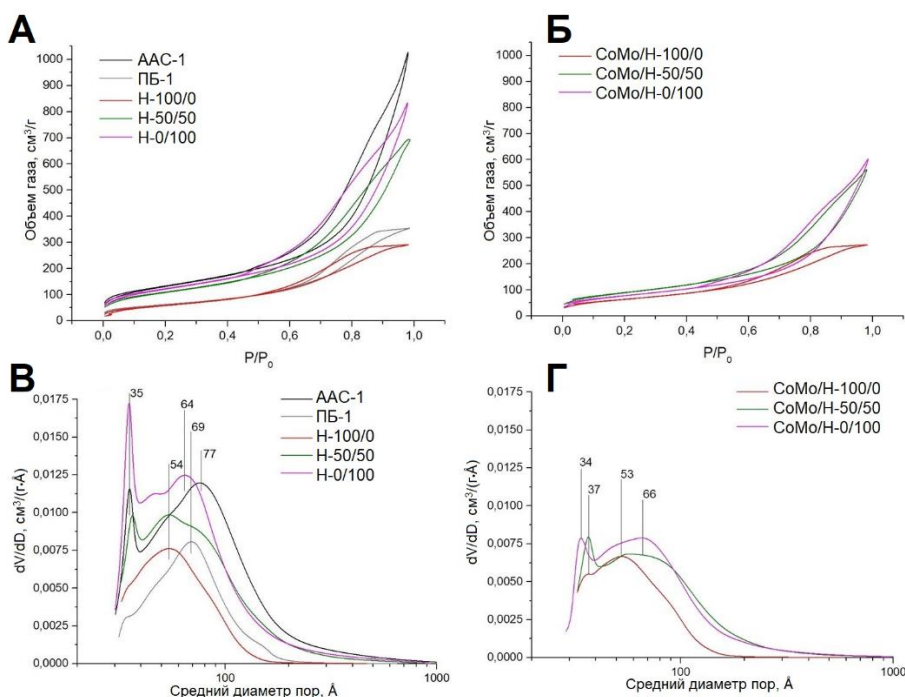


Рисунок 3.2 - Изотермы адсорбции-десорбции азота (а,б) и распределения пор по размерам (в,г) для исходных порошков, носителей и катализаторов с 0 масс. %, 50 масс. % и 100 масс. % аморфного алюмосиликата

Аморфный алюмосиликат ААС-1 имеет удельную площадь поверхности $479 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор $1,60 \text{ см}^3/\text{г}$ и средний диаметр пор 134 Å , тогда как образец псевдобемита ПБ-1 характеризуется удельной поверхностью $227 \text{ м}^2/\text{г}$, объемом пор $0,55 \text{ см}^3/\text{г}$ и средним диаметром пор 97 Å .

На десорбционной ветви изотермы адсорбции-десорбции азота для аморфного алюмосиликата (Рисунок 3.2, а, черная линия) наблюдается ступенька, характерная для процесса кавитации. Кавитация при десорбции азота с поверхности образцов происходит в тонких мезопорах, что приводит к появлению дополнительного пика с положением $35 \pm 5 \text{ Å}$ на десорбционной кривой изотермы адсорбции-десорбции азота. Такой пик характерен для многих

алюмосиликат-содержащих носителей [42, 43, 194, 195]. Можно заметить, что для исходного Al_2O_3 (Рисунок 3.2, а, серая линия) такого пика не наблюдается.

Не принимая в расчет пик, возникающий из-за кавитации, распределение пор по размерам аморфного алюмосиликата имеет мономодальный вид (Рисунок 3.2, в, черная линия). Максимум имеет положение 77 Å, однако распределение достаточно широкое в диапазоне от 40 до 200 Å. Распределение пор по размерам для исходного оксида алюминия более узкое, в значительном количестве представлены поры от 35 до 150 Å, максимум распределения имеет положение 69 Å. На основании формы петель гистерезиса можно сделать вывод, что в алюмосиликате преимущественно содержатся щелевидные поры [196]. В то время как в Al_2O_3 в основном присутствуют цилиндрические поры с небольшим количеством бутылкообразных пор. Насыщение при высоком соотношении P/P_0 в случае адсорбции азота на алюмосиликате свидетельствует о том, что в образце присутствуют крупные туннельные макропоры. Более 40 % пор алюмосиликата приходится на диапазон 50-100 Å, доля пор диаметром 100-200 Å и более 200 Å близка и составляет 22-23 %. В то же время в исходном оксиде алюминия доля пор 50-100 Å и 100-200 Å составляет 53 и 31 % соответственно, тогда как поры размером более 200 Å практически отсутствуют. Доля пор различного диаметра для образцов исходных порошков, носителей и катализаторов указана в Приложении Б.

Увеличение доли аморфного алюмосиликата в составе носителя приводит к увеличению удельной поверхности образцов: от 216 м²/г для алюмооксидного носителя до 443 м²/г для алюмосиликатного образца (Приложение Б). Введение ААС в состав носителя также постепенно увеличивает общий объем пор. Также можно отметить тенденцию к увеличению среднего диаметра пор от 84 до 117 Å при изменении доли ААС от 0 до 100 масс. %.

На распределение пор по размерам в носителях оказывает влияние как выбор количества пептизирующего агента, так и состав образца (часть данных приведена на Рисунке 3.2; данные для всех образцов находятся в Приложении В). Можно заметить, что при пептизации псевдобемита азотной кислотой с кислотным модулем 0,03 с последующей грануляцией и прокаливанием положение максимума находится на 54 Å, то есть, максимум сдвигается в область меньших размеров пор по сравнению с исходным Al_2O_3 , для которого он располагается на 69 Å. Пептизация азотной кислотой увеличивает долю пор диаметром менее 50 Å с 11 % для исходного Al_2O_3 до 20 % для Н-100/0, незначительно увеличивает долю пор 50-100 Å и существенно снижает количество пор 100-200 Å. При пептизации ААС-1 азотной кислотой положение максимума смещается в область меньших размеров с 77 Å до 65 Å. Заметно увеличиваются кавитационные процессы, о чем свидетельствует увеличение интенсивности пика 35-37 Å и более выраженная ступенька на изотерме адсорбции-десорбции. Пептизация ААС-1 оказывает незначительное влияние на изменение доли пор различного диапазона.

При нанесении активного компонента происходит снижение удельной поверхности. Согласно данным в Приложении А, при приготовлении катализаторов было внесено суммарно 8,1-8,2 масс. % кобальта и молибдена. Снижение удельной поверхности при нанесении активного компонента для образцов с содержанием ААС-1 в носителе 30-100 масс. % составляет 7-9 м²/г при введении 1 масс. % металлов. Для образцов только из оксида алюминия или оксида алюминия с 10 масс. % ААС-1 это значение находится в диапазоне 4-5 м²/г.

Вид изотерм адсорбции-десорбции для носителей и катализаторов достаточно близок (Рисунок 3.2, а, б). При пропитке активные металлы равномерно распределяются по поверхности носителя, закупоривания пор не происходит и объем пор равномерно снижается во всем диапазоне диаметров. Изменение среднего размера пор при нанесении активного компонента согласуется с типом пор, присутствующем в носителе. При пропитке активный компонент равномерно распределяется по всей поверхности пор. По значительному снижению среднего диаметра пор носителя с 84 Å до 73 Å при пропитке активными металлами можно сделать вывод, что локализация активного компонента происходит в бутылкообразных порах. Добавление 10 масс. % ААС-1 в состав носителя приводит к появлению щелевидных пор. При нанесении активного компонента на носители с большой долей ААС-1 вклад щелевидных пор становится более выраженным, средний диаметр пор катализатора становится больше по сравнению с носителем.

Сравнение соотношений площадей графиков распределений пор по размерам для носителей и катализаторов указывает на то, что активный компонент катализаторов распределяется равномерно по всей поверхности носителя. Положения максимумов распределения пор по размерам для катализатора несколько отличается от распределения для носителей. В ААС-содержащих катализаторах также наблюдается пик с положением 35-37 Å, возникающий из-за кавитации. Характерная ступенька на кривой десорбции изотермы подтверждает эти данные. Катализаторы с содержанием ААС-1 0-10 масс. % имеют максимум на графике распределения пор по размерам при 53 Å. Увеличение доли ААС-1 в носителе до 30-50 масс. % приводит к получению более широкого распределения пор для соответствующего катализатора. Для образцов CoMo/H-30/70 и CoMo/H-10/90 появляется отчетливый максимум с положением 70 Å, тогда как поры, привнесенные от Al₂O₃ (максимум 53 Å), видны в виде плеча пика распределения пор по размерам. Также можно отметить некоторое снижение объема пор при нанесении активного компонента на поверхность CoMo/H-0/100 по сравнению с CoMo/H-10/90. Можно предположить, что такой эффект вызван особенностями сорбции активного компонента на поверхности чистого алюмосиликата и явлениями закупоривания пор, о чем свидетельствует некоторое снижение доли пор размерами <50 Å и 50-100 Å.

3.3 Исследование влияния доли аморфного алюмосиликата в носителе на кислотные свойства носителей и катализаторов

Образцы исходных порошков ПБ-1 и ААС-1, носителей и катализаторов с различной долей аморфного алюмосиликата были исследованы методом температурно-программируемой десорбции аммиака (Рисунок 3.3).

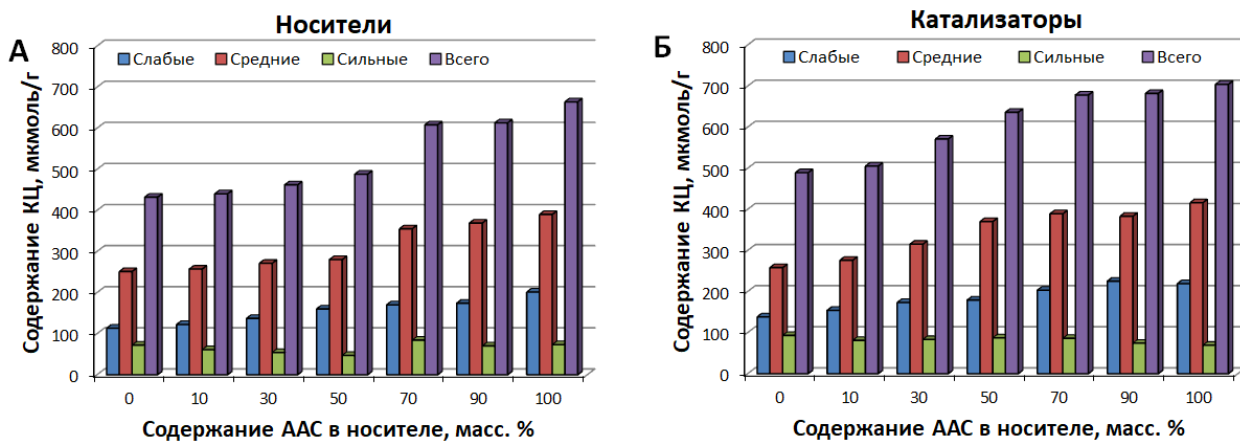


Рисунок 3.3 – Содержание кислотных центров по данным ТПД аммиака в носителях (а) и катализаторах (б) с различным содержанием аморфного алюмосиликата

Кислотные центры в катализаторе гидроочистки бензина каталитического крекинга могут оказывать существенное влияние на протекание целевых и побочных реакций. Вследствие своей химической структуры, оксид алюминия и аморфный алюмосиликат обладают различной кислотностью. Поэтому носители и катализаторы, содержащие в своем составе различное соотношение Al_2O_3 и ААС, также будут демонстрировать разницу в кислотных свойствах.

Кислотные центры делятся на группы по своей силе согласно температуре, при которой происходит десорбция аммиака с поверхности образца [197]. Кислотные центры, находящиеся на поверхности алюмооксидных носителей, принято делить на слабые (температура десорбции аммиака до 200°C), средние ($200\ldots 300\text{--}350^\circ\text{C}$) и сильные (более $300\text{--}350^\circ\text{C}$) [62, 86, 197]. Исходный порошок ААС-1 обладает значительным количеством слабых и средних КЦ, что согласуется с данными, представленными в работах [42, 152]. Суммарное количество КЦ составляет 621 мкмоль/г, количество слабых, средних и сильных КЦ составляет 183, 362 и 76 мкмоль/г соответственно. В то же время исходный порошок Al_2O_3 имеет на 40 % меньше суммарного количества кислотных центров – 384 мкмоль/г. В оксиде алюминия содержится существенно меньше слабых (93 мкмоль/г) и средних (237 мкмоль/г) КЦ, в то время как количество сильных центров в обоих образцах достаточно близко.

Можно заметить, что количество различных КЦ в носителе не является алгебраической суммой кислотных центров его компонентов, умноженных на массовую долю каждого компонента. В результате процесса пептизации носителя азотной кислотой значительно

возрастает количество слабых кислотных центров. Изменение концентрации кислотных центров средней и высокой силы не демонстрирует чёткой закономерности.

Известно, что нанесение активных металлов повышает кислотность образцов в сравнении с исходными носителями [86, 198]. С этим согласуются данные по кислотности катализаторов, полученные в этой работе. Можно заметить увеличение кислотных центров различной силы для всех образцов. Нанесение активных металлов увеличивает содержание слабых КЦ в образце на 20-35 мкмоль/г, средних – на 5-90 мкмоль/г, сильных – на 12-40 мкмоль/г. Суммарное количество КЦ значительно возрастает (на 44-148 мкмоль/г) при добавлении ААС.

Исследование методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина позволило получить информацию о количестве Бренстедовских кислотных центров в исследованных образцах (Таблица 3.1).

Таблица 3.1 - Количество БКЦ различной силы в исходных порошках ПБ-1 и ААС-1, носителях и катализаторах с различным содержанием аморфного алюмосиликата по данным ИК пиридина

Al ₂ O ₃ /ААС-1 соотношение	Образец	Бренстедовские кислотные центры, мкмоль/г	
		Слабые	Всего
100/0	Носитель	0	0
	Катализатор	0	0
50/50	Носитель	11	15
	Катализатор	14	18
0/100	Носитель	21	25
	Катализатор	25	29

Установлено, что введение 50 масс. % ААС-1 в состав носителя привносит 11 мкмоль/г БКЦ слабой силы. Носитель с ААС имеет 21 мкмоль/г слабых БКЦ, общее количество БКЦ для этого образца составляет 25 мкмоль/г. Нанесение активных металлов незначительно повышает содержание БКЦ слабой силы и их общее количество для алюмосиликатных носителей. Нанесение активных металлов привносит 3-4 мкмоль/г БКЦ в состав катализатора. В исследуемых образцах БКЦ средней и высокой силы практически не наблюдались. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными и являются типичными для аморфных алюмосиликатов и ААС-содержащих носителей и катализаторов [199].

3.4 Исследование влияния доли аморфного алюмосиликата в носителе на свойства активного компонента катализаторов

Порошковые дифракционные картины всех образцов носителей и катализаторов представлены в Приложении Г. Дифракционная картина алюмооксидного образца носителя Н-

100/0 соответствует метастабильной низкотемпературной фазе оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с кубической структурой типа шпинели (PDF#00-029-0063). Значения параметров кристаллической решетки составили $a=b=c=7,907(2)$ Å. Средний размер области когерентного рассеяния $D=5,5$ нм. Дифракционная картина алюмосиликатного образца носителя Н-0/100 не содержит четких дифракционных максимумов, материал образца является рентгеноаморфным. Уширенный пик на $65,5^\circ$ по 2θ нельзя однозначно приписать к плохо окристаллизованной фазе оксида алюминия Al_2O_3 , так как он сильно сдвинут в сторону малых углов. На дифракционных картинах образцов с различным массовым соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AAC-1}$ наблюдается увеличение вклада дифракционных максимумов от метастабильной фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с увеличением содержания оксида алюминия в образцах.

Из полученных данных РФА для катализаторов видно, что фазовый состав носителей не претерпевают видимых структурных изменений. На дифракционной картине образцов катализаторов с содержанием Al_2O_3 в носителе 100-70 масс. % наблюдаются дополнительные узкие пики малой интенсивности на $20,8$, $22,1$, $23,4$ и $26,3^\circ$ по 2θ (Рисунок 3.4), которые относятся к фазе $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (PDF#00-023-0764). В случае образцов с долей AAC-1 в носителе 50 масс. % и более образование фазы $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ не наблюдается.

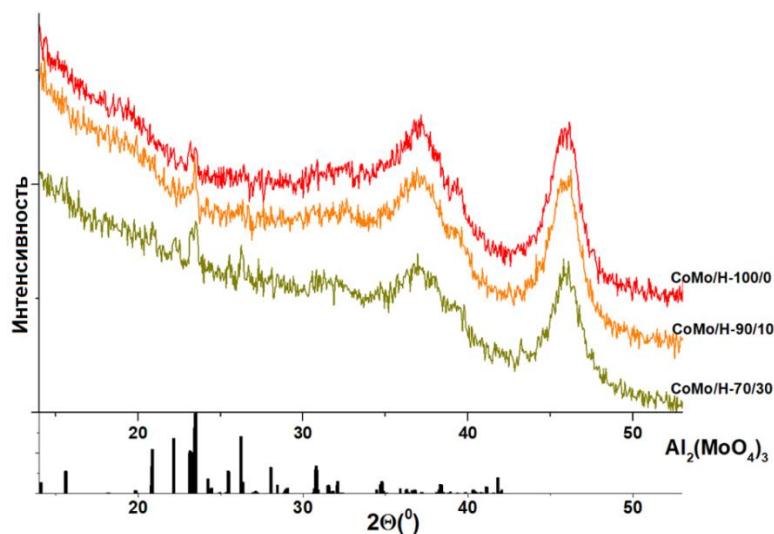


Рисунок 3.4 - Порошковые дифракционные картины катализаторов с содержанием Al_2O_3 в носителе 100-70 масс. %

Образцы катализаторов с различным содержанием аморфного алюмосиликата были исследованы методом электронной спектроскопии диффузного отражения. Степень окисления и координационное число катионов Co и Mo определяли путем анализа всех спектров поглощения. Полученные энергии полос поглощения катионов Co и Mo в спектрах ЭСДО были соотнесены со значениями энергий d-d-переходов, характерных для соответствующих катионов металлов.

На Рисунке 3.5 представлены спектры ЭСДО катализаторов с различным содержанием оксида алюминия и аморфного алюмосиликата. Для всех образцов весь диапазон поглощения можно разделить на несколько участков: в видимой области от 13 000 до 22 000-23 000 см^{-1} , область выше 22 000-23 000 см^{-1} большой интенсивности и поглощение наименьшей интенсивности от 11 000 до 13 000 см^{-1} .

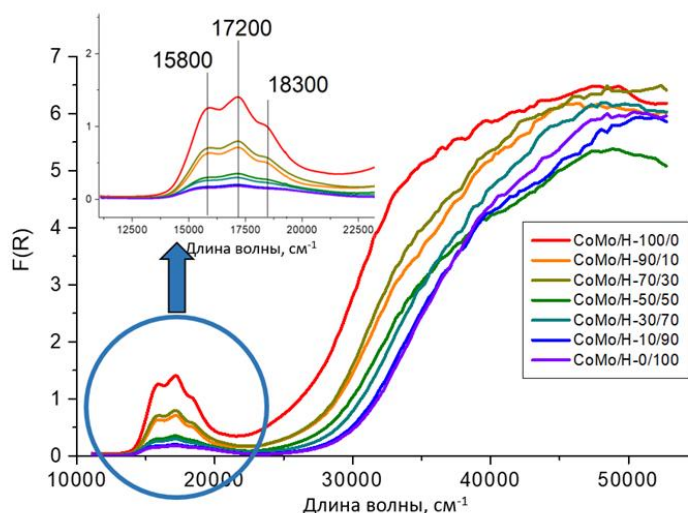


Рисунок 3.5 - Спектры ЭСДО образцов катализаторов с различным содержанием аморфного алюмосиликата

При анализе поглощения в области от 11 000 до 13 000 см^{-1} установлено, что интенсивность полос поглощения растет с увеличением содержания ААС-1 в образцах Al_2O_3 , что указывает на наличие примесных компонентов в исходном ААС-1. Эти результаты согласуются с данными химического анализа.

В области от 13 000 до 22 000-23 000 см^{-1} обычно проявляются полосы поглощения катионов Co^{2+} в тетраэдрической и октаэдрической кислородной координации ($\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ и $\text{Co}^{2+}_{\text{Oh}}$, соответственно). При этом смещение полос поглощения для всех катионов существенно зависит от силы кристаллического поля, создаваемого лигандами первой и второй координационной сферы. Для всех исследуемых образцов в данной области проявляются три полосы поглощения с максимумами при 15 800, 17 200, 18 300 см^{-1} . Известно, что для катионов $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$, стабилизированных в CoAl_2O_4 , проявляется мультиплет полос с положениями 15 800, 17 200, 18 300 см^{-1} , обусловленный проявлением d-d-перехода $^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{P})$. При увеличении содержания аморфного алюмосиликата в образцах наблюдается постепенное уменьшение интенсивности мультиплета полос поглощения в данной области, что свидетельствует об уменьшении искажения тетраэдра вокруг катионов $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ за счет их упорядочения.

В УФ области спектра ЭСДО обычно проявляются только полосы переноса заряда металл-лиганд (ППЗ Л–М) катионов металлов. В области выше 22 000-23 000 см^{-1} могут проявляться ППЗ Л–М как для катионов Co^{2+} , так и для катионов Mo^{6+} . Однозначно разделить ППЗ Л–М для

катионов Co^{2+} и Mo^{6+} невозможно, поскольку наблюдается их взаимное перекрывание. Так как ППЗ Л–М $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ и $\text{Co}^{2+}_{\text{Oh}}$ лежат выше $40\,000\text{ см}^{-1}$ [200], то можно предположить, что в области от $22\,000$ до $40\,000\text{ см}^{-1}$ в спектрах ЭСДО всех исследованных образцов проявляются только ППЗ Л–М катионов Mo^{6+} . При этом видно, что с увеличением содержания ААС-1 в образцах Al_2O_3 наблюдается уменьшение интенсивности ППЗ Л–М катионов Mo^{6+} и их смещение в сторону УФ области спектра, что может свидетельствовать об уменьшении размера частиц образцов в этом ряду.

Образцы исходных порошков ААС-1 и ПБ-1 и сульфидированных катализаторов были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Оксид алюминия на микрофотографиях ПЭМВР обладает большей степенью окристаллизованности (изображения приведены на Рисунке 3.6). Это согласуется с данными, полученными методом дифракции рентгеновского излучения. Также частицы оксида алюминия имеют не только меньший размер частиц, как было показано ранее методом лазерной дифракции, но и значительно меньший размер образующих их кристаллитов. Согласно данным ПЭМВР, частицы алюмосиликата не демонстрируют высокую степень окристаллизованности, что также согласуется с данными РФА.

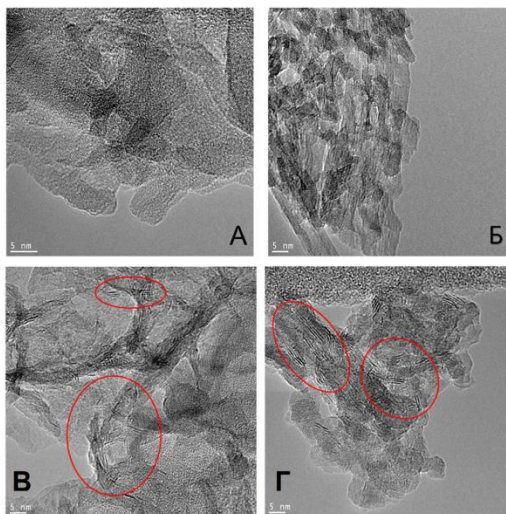


Рисунок 3.6 - Микрофотографии ПЭМВР исходных порошков аморфного алюмосиликата ААС-1 (а) и псевдобемита ПБ-1 (б), а также активного сульфидного компонента катализатора CoMo/H-50/50 , локализованного на (в) аморфном алюмосиликате и (г) оксиде алюминия.

Красными кругами выделены типичные пакеты CoMoS фазы

На Рисунке 3.6, в, г представлены типичные микрофотографии поверхности сульфидированных катализаторов. Из полученных снимков можно заметить существенные различия в локализации активного компонента на поверхности оксида алюминия и аморфного алюмосиликата. Информация о среднем количестве слоёв на 100 нм^2 , средней длине слоя и

среднем числе слоёв в пакете с указанием соотношения между пакетами различной слоистости приведена в Приложении Д.

Из обработки полученных микрофотографий видно, что CoMoS частицы на поверхности оксида алюминия имеют большее число слоев в пакете и большее количество слоев на единицу площади, чем в случае CoMoS частиц на поверхности AAC-1. Однако, локализация активного компонента на поверхности алюмосиликата приводит к образованию более длинных частиц, большая часть которых представляет собой однослойные пакеты – средняя длина слоя составляет около 3,0 нм со средним числом слоёв в пакете 1,6-1,7. В то время как на поверхности оксида алюминия частицы более короткие и полислойные: средняя длина слоя составляет 2,2-2,3 нм и среднее число слоёв в пакете 2,2-2,3. При нанесении активного компонента на поверхность аморфного алюмосиликата с последующим сульфидированием преимущественно образуются однослойные пакеты - 50-60 % от общего числа пакетов CoMoS фазы. Двуслойные и трехслойные пакеты составляют около 30 % и 10 %, доля пакетов с четырьмя слоями не превышает 3 %. В случае локализации активного сульфидного компонента на поверхности оксида алюминия доля однослойных пакетов значительно снижается и составляет 25-35 %, увеличивается доля пакетов с 2 и тремя слоями (30-40 % и 30-35 % соответственно). Пакеты CoMoS частиц с 4 и 5 слоями составляют не более 10 % от общего числа.

Исследование образцов сульфидированных катализаторов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволяет определить валентные состояния и тип окружения активных металлов в образцах катализаторов. РФЭС спектры Mo3d, Co2p, S2s, S2p, AlKLL+Si2p сульфидированных катализаторов приведены в Приложении Е.

В спектрах AlKLL+Si2p кремния и алюминия в составе образцов наблюдается широкий пик с энергией связи ($E_{св}$) 102,5-102,7 эВ, который относится к кремнию в кислородном окружении. Большая ширина пика объясняется различными формами координации кремния и кислорода и возможным образованием связей Si-O-Al. С уменьшением доли AAC в составе носителя интенсивность этого пика уменьшается.

Спектры РФЭС Co2p содержат пик с энергией связи 779,0 эВ, который относится к кобальту II в серо-кислородном окружении [201]. Согласно литературным данным, пик с положением $162,0 \pm 0,2$ эВ является характерным для ионов S^{2-} , находящихся в составе CoMoS фазы [202, 203]. Во всех изученных образцах пик, относящийся к сере, имеет энергию связи 162,2 эВ. Можно заметить, что его интенсивность несколько снижается с увеличением доли аморфного алюмосиликата в составе носителя. Интенсивность этого пика коррелирует с интенсивностью пика S2s с энергией связи 232,2 эВ, что показывает, что сера находится в окружении молибдена.

В Приложении Е приведен общий вид Mo3d спектров РФЭС. Согласно спектрам Mo3d, содержание аморфного алюмосиликата в носителе оказывает заметное влияние на состояние молибдена в составе катализатора. Пик с $E_{св}$ 228,9 эВ характерен для ионов Mo^{4+} в сульфидном окружении. Разложение этого пика на индивидуальные компоненты показала, что молибден в образцах присутствует также в форме Mo^{5+} и Mo^{6+} (Рисунок 3.7).

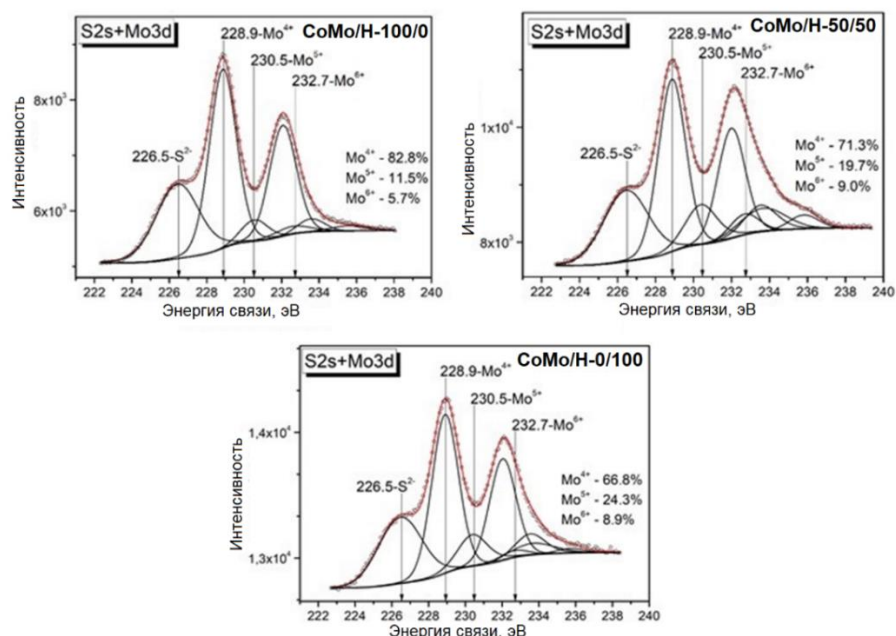


Рисунок 3.7 - Деконволюция спектра РФЭС Mo3d+S2s для сульфидированных катализаторов CoMo/H-100/0, CoMo/H-50/50 и CoMo/H-0/100

Можно заметить, что увеличение доли аморфного алюмосиликата в составе носителя приводит к постепенному снижению содержания Mo^{4+} и увеличению содержания Mo^{5+} (Таблица 3.2). Доля Mo^{6+} для композитных образцов достаточно близка и составляет 8-10 % вне зависимости от содержания ААС в составе носителя.

Таблица 3.2 - Данные исследования CoMoS фазы на поверхности катализаторов с различным содержанием аморфного алюмосиликата по данным РФЭС

Al ₂ O ₃ /ААС соотношение	100/ 0	90/1 0	70/30	50/50	30/70	10/90	0/100
Mo ⁴⁺ , %	82,8	75,9	73,4	71,3	69,5	68,9	66,8
Mo ⁵⁺ , %	11,5	14,1	16,8	19,7	22,9	23,2	24,3
Mo ⁶⁺ , %	5,7	10,0	9,3	9,0	7,7	7,9	8,9

3.5 Исследование влияния доли аморфного алюмосиликата в носителе на каталитические свойства катализаторов

Тестирование катализаторов проводилось в гидроочистке модельной смеси, содержащей 40 масс. % толуола, 40 масс. % циклогексана, 20 масс. % гексена-1 и тиафена, обеспечивающего содержание в смеси 200-250 мг/кг серы. Каталитические тесты проводились в следующих условиях: давление 2,5 МПа, объемная скорость подачи сырья (ОСПС) 10,0 ч⁻¹, объемное соотношение Н₂/сырье 200 Нм³/м³, температура 220 и 240°С.

3.5.1 Гидрообессеривающая активность катализаторов

Активность катализаторов в процессе ГДС оценивалась по конверсии серы в ходе реакции гидрообессеривания тиафена (Приложение Ж). Показано, что при тестировании 1 мл фракции катализатора в гидроочистке модельной смеси значения конверсии для образцов достаточно близки. Разница в конверсиях составляет не более 10-13 % для обеих температур процесса. Можно увидеть, что для двух исследуемых температур 220°С и 240°С катализаторы с меньшим содержанием ААС показывают несколько большую активность, чем катализаторы с долей ААС более 50 масс. %. При температуре 220°С образцы демонстрируют конверсию тиафена около 50-60 %. При повышении температуры до 240°С конверсия серы составляет 70-80 %.

Однако, помимо прямого сравнения активностей загруженного объема катализатора, необходимо учитывать другие факторы. В Приложении Ж приведены массы катализаторов, которые соответствуют 1 мл фракции катализаторов. Можно заметить существенную разницу между навесками образцов – от 0,7563 г для катализатора на оксиде алюминия до 0,2370 г для катализатора на аморфном алюмосиликате. Эта разница обусловлена различиями в насыпном весе образцов. Очевидно, что если гранулы образца имеют низкий насыпной вес, то и фракция этого образца также будет показывать низкое значение насыпной плотности. Для корректного сравнения активности образцов необходимо рассматривать параметр превращения тиафена на 1 г катализатора или на 1 г активных металлов. Поскольку массовое содержание активных металлов (Со+Мо) в образцах близко, то допустимо использовать расчетную активность на 1 г катализатора в сравнении с активностью на 1 мл образца. В случае такого подхода заметна существенная разница в ГДС активности исследуемых образцов (Рисунок 3.8).

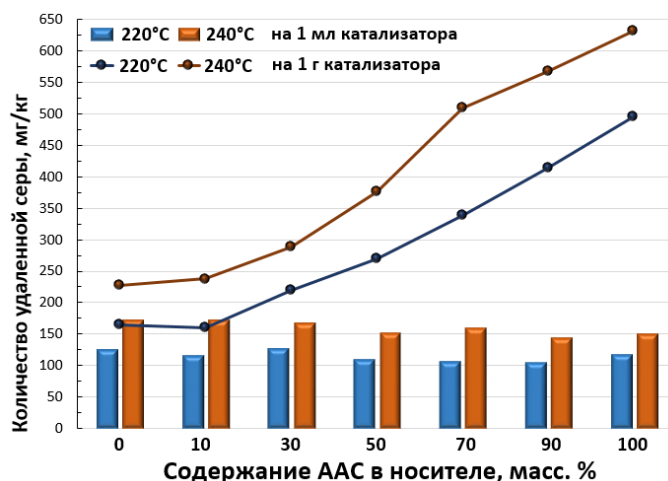


Рисунок 3.8 - Количество удаленной серы при тестировании 1 мл и 1 г (расчетное) катализаторов с различным содержанием аморфного алюмосиликата

Видно, что с увеличением доли ААС в носителе количество превращенной серы на 1 г катализатора значительно возрастает независимо от температуры процесса, тогда как в случае оценки количества удаленной серы на 1 мл катализатора значения достаточно близки для каждого температурного режима.

3.5.2 Изомеризующая и гидрирующая активности катализаторов

Хроматографический анализ жидких и газовых проб продуктов реакции позволил идентифицировать продукты превращения гексена-1. Выход жидкой фракции для всех катализаторов при температурах 220°C и 240°C составил порядка 87-89 % и 86-88 % соответственно. Содержание компонентов в продуктах после реакции рассчитывалось как сумма количества компонента в жидкой и газовой фазах пропорциональная выходу каждой из фаз. По результатам анализа толуол и циклогексан, введенные в состав модельной смеси для имитации реального бензина каталитического крекинга, не подвергались превращению в ходе реакции.

Конверсия гексена-1 для всех катализаторов была достаточно близка, однако наблюдалось некоторое снижение этой величины при увеличении доли ААС в составе носителя. Так, при температурах 220°C и 240°C при превращении модельной смеси на CoMo/H-100/0 конверсия гексена-1 составила 96,0 % и 98,2 % соответственно. В то время как на образце CoMo/H-0/100 степень превращения гексена-1 составила 94,5 % и 95,0 % для двух температурных режимов.

В данных условиях тестирования, гексен-1 превращается в н-гексан, цис/транс-гексен-3 и цис/транс-гексен-2. Количество продуктов изомерии углеродного скелета, например, 2-метилпентена или 3-метилпентена, составляло менее 0,05 масс. %. Исследование соотношения изомеров гексена при превращении на CoMo/H-50/50 при 240°C показало, что общее

количество цис- и транс-гексенов-3 составляет более 72 масс. % от общего количества изогексенов. В наибольшем количестве представлен транс-гексен-3, его доля составляет около 50 масс. % от общего числа продуктов изомеризации. Содержание цис-гексена-2 и цис-гексена-3 достаточно близко и составляет по 22-23 масс. % от общего числа продуктов изомеризации гексена-1. Содержание транс-гексена-2 в продуктах не превышает 6 масс. % от всех изогексенов. Для всех разработанных катализаторов соотношение изомеров гексена достаточно близко и незначительно меняется в зависимости от температуры, однако можно отметить некоторое возрастание доли гексенов-3 при увеличении содержания ААС в составе носителя.

Гидрирующая и изомеризующая активности катализаторов при превращении гексена-1 показаны на Рисунке 3.9.

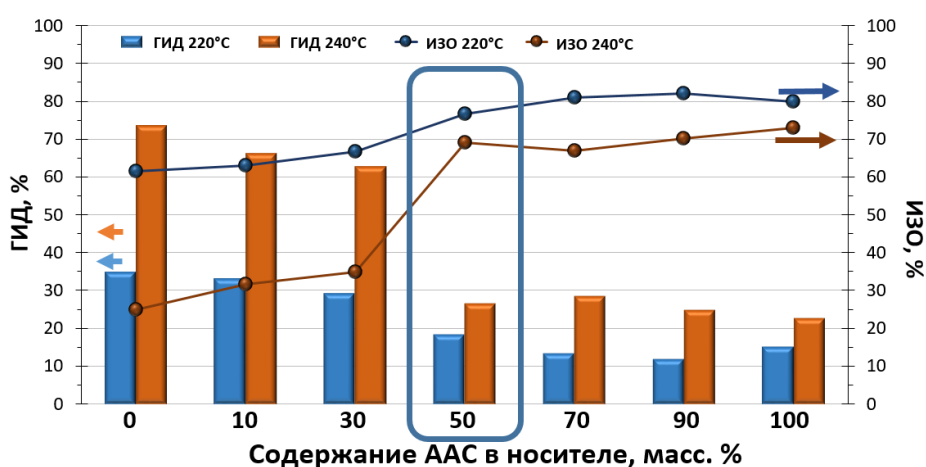


Рисунок 3.9 - Гидрирующая и изомеризующая активности катализаторов с различным содержанием аморфного алюмосиликата

Для катализатора, нанесенного на оксид алюминия, при увеличении температуры процесса гидроочистки на 20°C степень гидрирования возрастает с 35 до 75 %. Введение ААС в состав носителя снижает рост активности ГИД олефинов при повышении температуры. Этот эффект в меньшей степени наблюдается при добавлении 10 масс. % и 30 масс. % аморфного алюмосиликата в носитель — величина возрастания ГИД олефинов способности становится около 30 %. Однако существенные изменения происходят при содержании ААС в носителе более 50 масс. %. Наблюдается резкое снижение гидрирующей активности при превращении на катализаторе СоМо/Н-50/50, при температуре процесса 220°C величина ГИД олефинов составляет всего 18,4 %. Увеличение температуры гидроочистки на 20°C повышает ГИД активность образца всего лишь на 10 %. Для катализаторов с большим содержанием ААС данная тенденция сохраняется, и при увеличении доли алюмосиликата ААС-1 в составе носителя постепенно снижается гидрирующая способность катализаторов.

Существенное снижение активности в ИЗО олефинов с ростом температуры наблюдается для образцов с 10-30 % ААС в составе носителя. Также можно отметить, что образцы с долей

алюмосиликата 0-30 % обладают меньшей способностью к изомеризации, чем катализаторы с большей долей ААС. Заметное изменение изомеризирующих свойств катализаторов наблюдается при доли аморфного алюмосиликата в носителе более 50 масс. %. Для образца СоМо/Н-50/50 отмечена величина ИЗО олефинов около 77 % при температуре 220°C и около 69 % при температуре 240°C. Данная разница при повышении температуры является наименьшей для изученной серии катализаторов. Увеличение содержания ААС-1 в составе носителя приводит к постепенному возрастанию ИЗО олефинов при 220°C, однако с повышением температуры процесса эта тенденция не проявляется и изомеризирующая способность катализаторов остается близка вне зависимости от доли ААС.

При превращении бензинов каталитического крекинга важным параметром является величина снижения октанового числа в результате гидроочистки. Одним из способов определения октанового числа нефтепродуктов является расчетный метод на основании детального хроматографического анализа [11]. Применительно к модельным смесям суть метода заключается в том, что октановое число жидкого продукт представляют, как сумму октановых чисел молекул с учетом массовых долей каждого из веществ. Рисунок 3.10 показывает значения расчетного октанового числа по исследовательскому методу для исходной модельной смеси и продуктов гидроочистки.

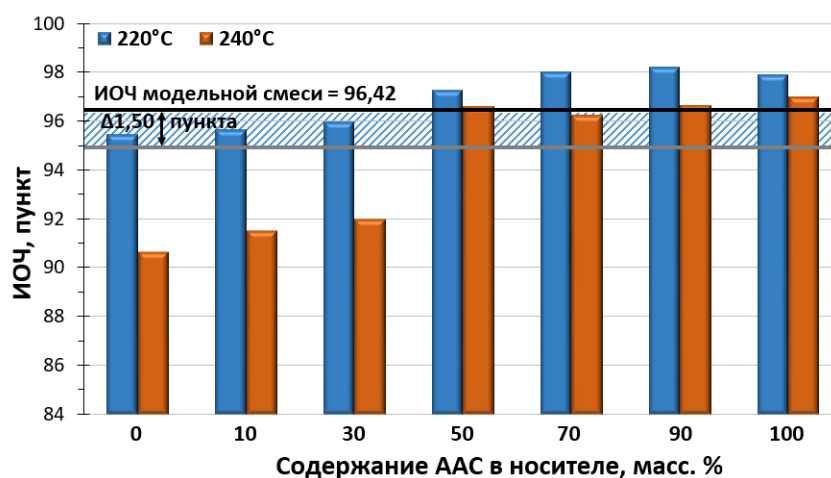


Рисунок 3.10 - Величина ИОЧ исходной модельной смеси и продуктов гидроочистки при превращении на катализаторах с различным содержанием аморфного алюмосиликата.

Заштрихованной областью отмечено максимально допустимое снижение ИОЧ – 1,5 пункта

Использование катализаторов с содержанием ААС в носителе более 50 масс. % позволяет получать гидрогенизаты с более высоким ОЧ в сравнении с исходным сырьем. Превращение модельной смеси на катализаторе СоМо/Н-50/50 позволяет получать продукты с таким же или большим значением ИОЧ, как у исходной модельной смеси. Меньшее содержание ААС в составе носителя снижает значение ИОЧ в продуктах, при этом при температуре гидроочистки 240°C снижение октанового числа превышает означенные 1,5 пункта.

Заключение к главе 3

По результатам исследований, описанных в данной главе, можно сделать следующие выводы. Установлено, что в катализаторе CoMo/H-100/0 частицы CoMoS фазы имеют полислоистую структуру. Значительное количество сильных ЛКЦ является причиной сильного взаимодействия между активными сульфидными частицами и поверхностью носителя, о чем свидетельствует наличие $Al_2(MoO_4)_3$ по данным РФА. Это приводит к относительно невысокой активности катализатора, нанесенного на оксид алюминия, в реакции ГДС, но присутствие ЛКЦ средней и слабой силы компенсируют этот эффект за счет интенсификации процессов удаления серы и гидрирования. При введении в состав носителя аморфного алюмосиликата наблюдается появление БКЦ слабой и средней силы, с участием которых более активно протекают реакции изомеризации положения двойной связи в олефинах. Кроме того, увеличивается количество ЛКЦ слабой и средней силы, что приводит к увеличению активности в ГДС. При этом снижается доля реакций ГИД олефинов за счет конкурентной сорбции олефинов различного типа. Поскольку процесс миграции двойной связи более энергетически выгодный, то процесс ИЗО олефинов на алюмосиликатных катализаторах имеет значительно больший вклад.

Стоит отметить, что при содержании 50 масс. % аморфного алюмосиликата в катализаторе отмечается изменение в активности катализаторов в гидрировании и изомеризации олефинов. Из-за увеличения доли ААС активный компонент становится вынужден в большей степени располагаться на поверхности алюмосиликата, чем на поверхности оксида алюминия. Меньшее взаимодействие поверхности носителя с CoMoS-фазой приводит к изменению морфологии частиц активного компонента, увеличению средней длины слоя и уменьшению числа слоев в пакете. Следовательно, появляется большее количество краевых центров CoMoS-фазы, доступных для превращения целевых молекул. На поверхности ААС присутствуют КЦ различной силы в количествах больших, чем на поверхности оксида алюминия, что приводит к интенсификации процессов ГДС и ИЗО. В совокупности эти факторы могут объяснить резкое изменение соотношения ИЗО и ГИД активностей при содержании ААС в катализаторе более 50 масс. %.

По данным ЭСДО видно, что при введении ААС в состав носителя происходит выход части кобальта из состава CoMoS фазы. Это согласуется также с данными РФЭС, согласно которым содержание CoMoS фазы варьируется 82 до 68 % в зависимости от содержания алюмосиликата в носителе. Очевидно, что кобальт в катализаторах с ААС будет переходить в более выгодное для него состояние, взаимодействуя с алюмосиликатом, причем наибольший эффект наблюдается в катализаторах с более 50 масс. % ААС. Из этого можно сделать вывод, что в катализаторах с содержанием менее 50 масс. % ААС в носителе активный компонент

предпочтительно располагается на оксиде алюминия. Тогда как при содержании ААС более 50 масс. % активный компонент вынужден локализоваться на алюмосиликате в связи с меньшей поверхностью оксида алюминия. Сохранение активности в ГДС при уменьшении доли СоМоS фазы для этих образцов вероятно связано со снижением взаимодействия активного компонента с носителем.

В отношении гидрирования/изомеризации олефинов наблюдаются аналогичные эффекты. С одной стороны, локализация СоМоS фазы на алюмосиликате и выход кобальта в состав носителя приводит к блокировке части активных центров, связанных с изомеризацией и гидрированием. С другой стороны, возрастает доля активных центров за счет увеличения количества алюмосиликата и возрастает поверхность самих носителей. Блокировка активных центров СоМоS фазой может объяснить снижение количества кислых центров различной силы при возрастании доли алюмосиликата. Катализатор, содержащий более 50 масс. % аморфного алюмосиликата в составе носителя, можно представить, как суперпозицию этих двух крайних состояний для катализаторов на основе чистых оксида алюминия и алюмосиликата, при котором достигается оптимальное соотношение между активностями в целевых реакциях.

С точки зрения промышленного использования эффективность катализатора будет также зависеть от его эксплуатационных характеристик. Несмотря на то, что катализаторы на основе алюмосиликатных носителей имеют более высокую селективность в реакциях гидроочистки БКК [42, 43], основная проблема состоит в их низкой объемной механической прочности на раздавливание. Насыпной вес катализатора также является важным параметром, поскольку прямо характеризует количество активного компонента, загруженного в единицу объема в реактор. При увеличении доли ААС более 10 масс. % происходит резкое уменьшение прочности катализатора и его насыпного веса. Очевидно, что катализатор СоМо/Н-0/100, который имеет ОПР менее 0,3 МПа, не пригоден к использованию в промышленных реакторах. Наилучшие характеристики с точки зрения прочности и насыпного веса показывают катализаторы с менее 10 масс. % ААС. Тогда как наилучшими характеристиками по катализу обладают образцы с более 50 масс. % аморфного алюмосиликата.

В совокупности параметров катализатор с 50 масс. % ААС был не оптимален по физическим характеристикам, однако показывал хорошую активность в целевых реакциях [204]. Улучшение его прочностных характеристик может быть достигнуто путем изменения параметров самого оксида алюминия, так как известно, что при изменении морфологии оксида алюминия, существенно изменяются прочностные свойства носителя и катализатора [49]. Также увеличение прочности можно ожидать при изменении способа пептизации носителя. Эти подходы будут исследованы в следующих главах настоящей работы.

Глава 4 Изучение влияния способа синтеза псевдобемита, использованного в качестве связующего в композитном алюмосиликат-содержащем носителе, на свойства катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга

4.1 Исследование влияния способа синтеза псевдобемита, использованного в качестве связующего в композитном алюмосиликат-содержащем носителе, на физические параметры порошков, носителей и катализаторов

При приготовлении носителей для катализаторов гидропроцессов особое внимание уделяют чистоте используемых предшественников. Известно, что щелочные металлы нежелательны в катализаторах гидроочистки, так как они оказывают отравляющий эффект на протекающие процессы [19]. Очевидно, что при приготовлении катализаторов желательно использовать компоненты, содержащие как можно меньше примесных элементов и ионов. Исходные порошки были проанализированы методом ИСП-АЭС на содержание основных и примесных компонентов (Приложение А).

Наименьшее количество примесных металлов содержат ПБ, полученные по алкоголятной технологии. Суммарное содержание примесных металлов не превышает 0,05 масс. %. Образцы ПБ, полученные по технологии осаждения и с помощью гидротермального синтеза, содержат большие количества примесных компонентов. Исключение составляет образец ПБ-Р2, который, согласно информации фирмы-производителя, подвергался дополнительной отмывке от щелочных металлов методом ионного обмена. Исходный порошок аморфного алюмосиликата ААС-2, полученный в промышленных условиях, содержит в своем составе 10,2 масс. % кремния и 40,9 масс. % алюминия, что эквивалентно массовому соотношению $Si/Al = 0,25$, а также 0,02 масс. % натрия, 0,07 масс. % кальция и 0,03 масс. % железа. Такие содержания примесных ионов объясняются чистотой реагентов и воды, использованных при промышленном синтезе порошка аморфного алюмосиликата ААС-2.

При наблюдаемых различиях в параметрах синтеза образцов ПБ, полученных по алкоголятной технологии, технологии осаждения и гидротермального синтеза, можно ожидать отличие в размере и морфологии частиц. Размер частиц исходных порошков псевдобемитов и аморфного алюмосиликата был исследован методом лазерной диффракции. Даже в рамках одной технологии приготовления образцы псевдобемитов достаточно сильно отличаются по среднему размеру частиц (см. Приложение А), что может объясняться различиями как в морфологии исходного сырья, так и в особенностях синтеза в каждом конкретном случае. Наибольшая разница между образцами отмечена для технологии осаждения – средний размер частиц варьируется от 12 до 57 мкм. Значительная разница в размере частиц также наблюдается

для образцов, полученных гидротермальным синтезом – от 24 до 56 мкм. Образцы, полученные по алкоголятной технологии, имеют достаточно близкую величину среднего размера частиц – 30-40 мкм. Величина SPAN для порошков ПБ, характеризующая ширину распределения частиц по размерам, варьируется в очень широких пределах – от 1,4 для ПБ-Н1 до 6,2 для ПБ-Р2. Небольшая величина SPAN (до 2,5) характерна для образцов, полученных с использованием распылительной сушки [205]. Более высокая – для механического измельчения высушенных образцов [206].

Исходные порошки псевдобемитов и аморфного алюмосиликата были исследованы методом СЭМ. Технологические параметры приготовления порошков ПБ оказывают влияние на морфологию получаемых частиц (Рисунок 4.1, Приложение И).

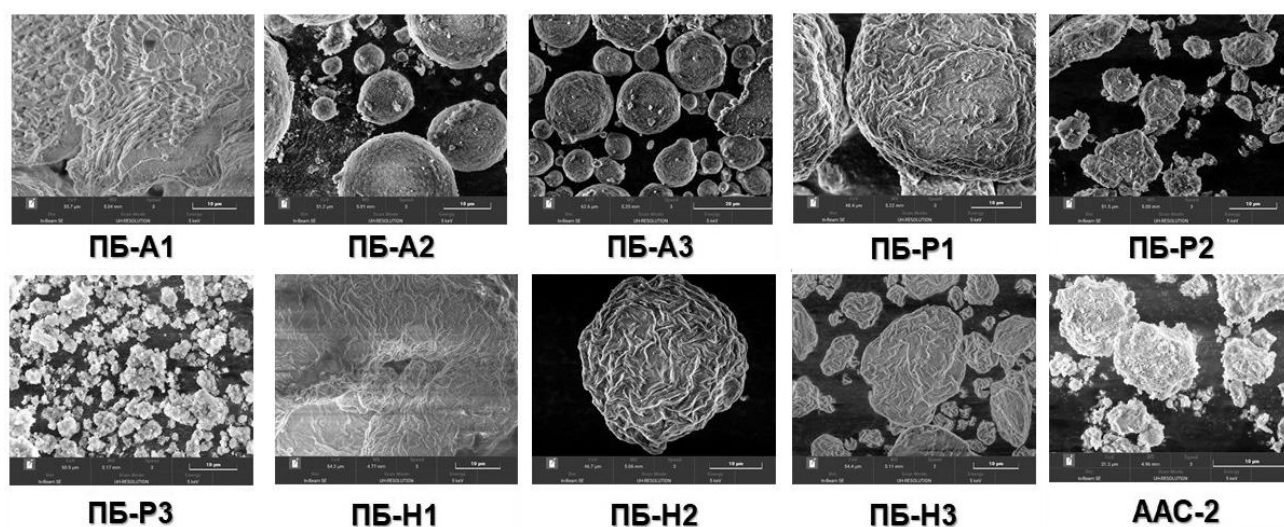


Рисунок 4.1 - Микрофотографии СЭМ исходных порошков аморфного алюмосиликата и псевдобемитов, полученных различными способами синтеза

Вторичные частицы ПБ, полученные по алкоголятной технологии, имеют сферическую форму, что характерно для оксидов алюминия, получаемых с использованием распылительной сушки. Первичные частицы, входящие в состав этих агломератов, имеют форму пластинок различной протяженности, что хорошо видно на микрофотографиях с высоким разрешением (Приложение И). Распределение вторичных частиц по размерам достаточно узкое, что хорошо видно как по данным лазерной дифракции, так и по данным СЭМ. Поверхность сферических агломератов частиц гладкая и ровная, без мелкой крошки и трещин. Для образца ПБ-А1 на микрофотографиях также наблюдались крупные транспортные каналы диаметром 0,5-1,5 мкм, специфичные для данного образца.

Вторичные частицы образца ПБ-Р1, который был приготовлен с использованием технологии осаждения, также имеют сферическую форму. Данный образец характеризуется низким значением $SPAN=2,2$, что указывает на более равномерное распределение частиц по размерам. Поверхность вторичных частиц этого образца имеет слоистую структуру, состоящую

из первичных частиц игольчатой формы. Образцы ПБ-Р2 и ПБ-Р3, синтезированные по аналогичной технологии, имеют широкое распределение частиц по размерам и характеризуются угловатой формой вторичных частиц, что наиболее вероятно связано с применением механического дробления при их приготовлении.

Образцы псевдобемитов, синтезированные гидротермальным способом, содержат вторичные частицы сферической формы и также характеризуются низкой величиной $SPAN=1,4...2,2$. Агломераты частиц имеют рельефную форму. На микрофотографиях с высоким разрешением видно, что первичные частицы в образцах ПБ-Н1 и ПБ-Н2 имеют игольчатую морфологию аналогично образцам, полученным методом осаждения. Исходный аморфный алюмосиликат ААС-2, полученный на промышленном оборудовании и измельченный способом дробления, имеет характерную угловатую форму частиц. Порошок ААС-2 характеризуется средним размером вторичных частиц 42 мкм и величиной $SPAN=4,1$, что связано с большим диапазоном размеров частиц. Это объясняется механическим измельчением образца на промышленной мельнице.

Для всех образцов носителей перед нанесением активных металлов был определен параметр влагопоглощения. Влагоемкость носителя определяет предельно-допустимую вязкость пропиточного раствора и возможность безпроблемного нанесения активных металлов в одну стадию. При достаточно высокой влагоемкости можно существенно снизить вязкость пропиточного раствора. Значения влагоемкости для образцов носителей варьируется в пределах от 0,69 до 0,77 см³/г (Приложение К). Носители, приготовленные с использованием псевдобемитов, полученных по алкоголятной технологии, отличаются несколько меньшим значением влагоемкости, чем остальные образцы.

Для всех образцов носителей и катализаторов была определена объемная механическая прочность на раздавливание. Высокая прочность носителя требуется для того, чтобы гранулы получающегося катализатора не разрушались при загрузке в реактор и при длительной эксплуатации при высоком давлении. В данной работе полученные образцы носителей и катализаторов демонстрируют относительно невысокие значения ОНР: для носителей – от 0,40 до 0,57 МПа, для катализаторов – от 0,57 до 0,79 МПа. При нанесении активных металлов на поверхность носителя значение объемной механической прочности на раздавливание возрастает во всех случаях в среднем на 0,2 МПа. С точки зрения прочности лучшие параметры достигнуты для образцов катализаторов СоМо/Н-Н2 и СоМо/Н-Н3, полученных из псевдобемитов по гидротермальному синтезу, и образца СоМо/Н-А3, полученного по алкоголятной технологии.

Еще одним параметром, который необходимо учитывать для оценки свойств носителей и катализаторов, является насыпной вес. Данная характеристика определяет массу катализатора,

загружаемого в реактор гидропереработки. При одинаковом загружаемом объеме реактора загрузка катализатора по весу будет выше для катализатора с более высоким насыпным весом.

Насыпной вес носителей составляет от 0,50 до 0,62 г/см³. Нанесение 6,0 масс. % молибдена и 2,2 масс. % кобальта с последующим прокаливанием катализатора при 550°C увеличивает значение насыпного веса на 0,08-0,09 г/см³. Наибольшим значением насыпного веса обладают образцы катализаторов, приготовленных с использованием алкоголятных псевдобемитов. Стоит отметить, что высокие значения влагоемкости ожидаемо приводят к получению образцов с низким насыпным весом.

4.2 Исследование влияния способа синтеза псевдобемита, использованного в качестве связующего в композитном алюмосиликат-содержащем носителе, на текстурные свойства носителей и катализаторов

Исходные порошки псевдобемитов и алюмосиликата, гранулы носителей и катализаторов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (Приложение К). Показано, что порошок аморфного алюмосиликата имеет гораздо более развитую удельную поверхность в сравнении с представленными псевдобемитами. Очевидно, что порошок ААС-2 будет вносить большой вклад в текстурные характеристики носителей, учитывая его массовую долю в составе носителя 50 %.

Порошки псевдобемитов сильно различаются по текстурным характеристикам не только в зависимости от метода их приготовления, но и в рамках одного метода. Алкоголятная технология позволяет получать образцы ПБ с относительно невысокими значениями удельной площади поверхности (169-214 м²/г). При этом величины объема и среднего диаметра пор варьируются в широких пределах. Так, порошок псевдобемита с удельной поверхностью 214 м²/г имеет общий объем пор 0,6 см³/г, тогда как порошок ПБ с удельной поверхностью 182 м²/г характеризуется общим объемом пор 1,1 см³/г. Однако, при приготовлении носителей разница в объеме пор нивелируется, вероятно в результате отличий в упаковке частиц при приготовлении формовочной пасты и особенностей процесса пептизации. Нанесение активного компонента в еще большей степени нивелирует разницу в текстурных характеристиках образцов: катализаторы СоМо/Н-А1, СоМо/Н-А2 и СоМо/Н-А3 обладают удельной площадью поверхности 210-220 м²/г и объемом пор 0,4-0,5 см³/г, при этом средний диаметр пор составляет 75-100 Å. Нанесение активных металлов на поверхность таких носителей уменьшает объем пор образца на 15-20 % относительно исходного значения, в то время как удельная поверхность снижается на 5-25 % в зависимости от марки псевдобемита.

Технология осаждения также позволяет получать псевдобемиты, текстурные характеристики которых варьируются в широких пределах: удельная поверхность – 159-216 м²/г, объем пор – 0,6-1,1 см³/г, средний диаметр пор 144-207 Å. Приготовление композитных носителей с порошками этой группы позволяет получать образцы с удельной площадью поверхности от 220 до 285 м²/г, относительно высоким объемом пор – более 0,6 см³/г и средним диаметром пор от 85 до 115 Å. Нанесение активных металлов на поверхность снижает объем пор образцов в среднем на 15 %, в то время как величина удельной поверхности снижается для различных образцов на 2-25 % относительно исходного значения в зависимости от марки используемого псевдобемита.

В отличие от порошков псевдобемитов, полученных по алкоголятной технологии и технологии осаждения, порошки ПБ, приготовленные с использованием гидротермального синтеза, обладают близкими текстурными параметрами: удельная поверхность – 190-235 м²/г, объем пор – 0,5-0,6 см³/г, средний диаметр пор – 91-120 Å. Приготовление композитных носителей с ААС-2 и такими ПБ позволяет получать образцы с удельной площадью поверхности 250-300 м²/г, объемом пор 0,5 см³/г и величиной среднего диаметра пор от 70 до 80 Å. Нанесение активных металлов оказывает различное влияние на изменение текстурных характеристик в зависимости от марки используемого псевдобемита. Наибольшую величину уменьшения площади поверхности демонстрирует образец СоМо/Н-Н1 – значение площади поверхности снижается на 37 %. Для этого же образца наблюдается наибольшее снижение объема пор – 28 % относительно исходного значения. Для остальных катализаторов этой группы нанесение активных металлов приводит к снижению величины площади поверхности на 10-25 % и величины объема пор на 15 %.

Вид изотерм адсорбции исходных порошков, носителей и катализаторов (Приложение Л) позволяет оценить форму пор, присутствующих в образце [196]. Исходный аморфный алюмосиликат ААС-2 содержит щелевидные поры. Исходные порошки псевдобемитов преимущественно содержат бутылкообразные поры, однако некоторые образцы содержат щелевидные (ПБ-Р3, ПБ-Р2) или цилиндрические (ПБ-А1) поры. В носителях и катализаторах сохраняется форма пор исходных порошков ААС-2 и ПБ.

Исходный порошок ААС-2 имеет мономодальное распределение пор по размерам с максимумом в районе 37 Å с широким плечом в области 40-50 Å (Рисунок 4.2). Этот характерный пик относится к явлению кавитации в щелевидных порах до 40 Å и присутствует в распределении пор по размерам для всех носителей и катализаторов, приготовленных с использованием ААС-2. Основная доля пор имеет диаметр до 100 Å, на долю пор более 200 Å приходится 13 % общего объема (Рисунок 4.2).

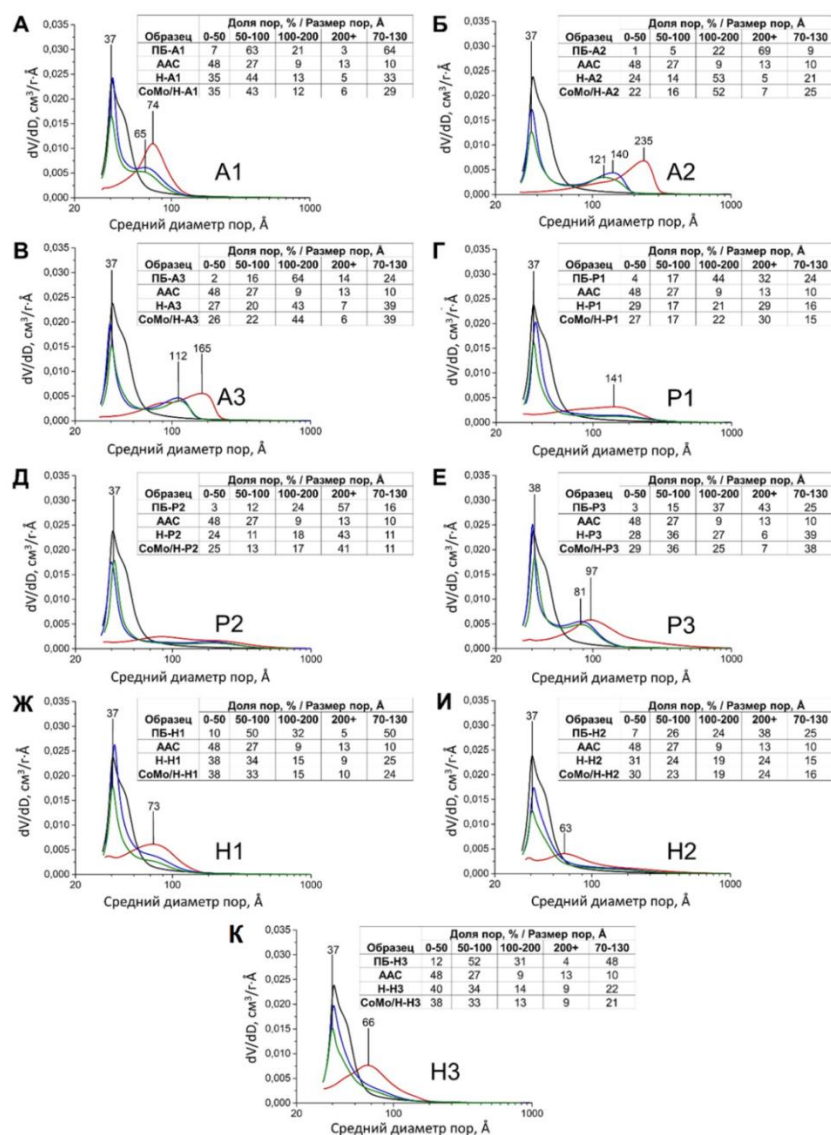


Рисунок 4.2 - Вид распределения пор по размерам и доля пор разного диаметра для исходных порошков псевдобемита, аморфного алюмосиликата, носителей и катализаторов, отличающихся методом синтеза псевдобемита, использованного в качестве связующего. Черная линия – аморфный алюмосиликат, красная линия – порошок псевдобемита, синяя линия – носитель, зеленая линия – катализатор.

Вид распределения пор по размерам для различных порошков псевдобемитов существенно отличается. Большинство порошков ПБ имеют широкое распределение с четко выраженным максимумом. При этом положение максимума может варьироваться от 60 Å до 235 Å. Можно отметить, что для образцов, приготовленных по алкоголятной технологии, распределение пор по размерам достаточно узкое по сравнению с ПБ, полученными другими способами. Псевдобемиты, полученные по технологии осаждения, характеризуются наличием широкого распределения пор без четко выраженного максимума. Все исследованные порошки псевдобемитов содержат от 1 до 12 % пор с диаметром менее 50 Å, причем меньше всего таких пор в образцах ПБ, приготовленных по алкоголятной технологии и методом осаждения. Доля

пор размером 50-100 Å в алкоголятных порошках варьируется в широких пределах: от 5 % для ПБ-А2 до 63 % для ПБ-А1. Доля пор такого диаметра в образцах псевдобемитов, полученных по технологии осаждения составляет 12-15 %, а для образцов, полученных гидротермальным методом синтеза – 25-50 %.

Из представленных на Рисунке 4.2 данных видно, что доля пор разного размера в носителе не является суперпозицией исходных порошков, использованных при их приготовлении. Использование азотной кислоты для пептизации смеси псевдобемита и аморфного алюмосиликата привело к увеличению доли пор диаметром менее 50 и более 150 Å в носителях по сравнению с исходными порошками. Для некоторых образцов носителей, например, Н-А2, Н-А3, Н-Р3, отмечается существенное возрастание доли пор размером 70-130 Å. Для остальных носителей доля таких пор практически соответствует теоретически-ожидаемой. Нанесение активного компонента для исследованной серии носителей происходит равномерно, о чем свидетельствует сохранение значений доли пор различного диаметра и вид распределения пор по размерам (Рисунок 4.2).

4.3 Исследование влияния способа синтеза псевдобемита, использованного в качестве связующего в композитном алюмосиликат-содержащем носителе, на кислотные свойства носителей и катализаторов

Все образцы исходных порошков, носителей и катализаторов исследовали методом ТПД аммиака (Приложение М). Концентрацию кислотных центров различной силы оценивали по трем диапазонам температур десорбции аммиака: слабые (до 200°C), средние (200...350°C) и сильные (более 350°C) [62, 86, 197].

Исходный аморфный алюмосиликат характеризуется достаточно высокой концентрацией кислотных центров различной силы – общее содержание составляет 522 мкмоль/г. В основном они представлены центрами слабой и средней силы. Доля центров слабой и средней силы от общего количества составляет около 30 % и 55 % соответственно.

Исходные порошки псевдобемитов существенно различаются по содержанию кислотных центров на своей поверхности. Общая кислотность ПБ варьируется в широком диапазоне от 167 до 348 мкмоль/г. Отмечено, что образцы псевдобемитов, полученные методом осаждения, в среднем характеризуются меньшей концентрацией кислотных центров, тогда как образцы, полученные по гидротермальному синтезу, демонстрируют большее количество КЦ. Стоит отметить, что для всех порошков ПБ общая кислотность в основном определяется долей центров средней силы, содержание которых составляет 55-60 % от общей кислотности

образцов. Доля слабых кислотных центров варьируется в пределах 27-32 %, за исключением образца ПБ-Р1, для которого это значение составляет около 40 %.

Для носителей можно отметить, что наибольшее количество КЦ и концентрацию кислотных центров различной силы имеют образцы Н-А1, Н-Р2, Н-Н1 и Н-Н3. Наименьшие значения демонстрируют образцы Н-Р1 и Н-Р2, полученные методом осаждения. Известно, что пептизация азотной кислотой существенно меняет кислотные свойства получающегося носителя в сравнении с исходными порошками [207]. Если представить себе кислотность готового носителя как сумму кислотных центров исходных порошков, пропорциональную их массовой доле, и сравнить с реально измеренными значениями, то можно заметить, что количество КЦ готовых носителей существенно выше теоретически ожидаемого. Наибольшую разницу демонстрируют образцы носителей, приготовленные с использованием осажденных ПБ, общее количество КЦ которых выше расчетного на 100-165 мкмоль/г. Для носителей, приготовленных с использованием алкоголятных ПБ, общая кислотность выше теоретической на 75-90 мкмоль/г. В то время как образцы с гидротермальными ПБ в наименьшей степени изменяют свои кислотные свойства после пептизации азотной кислотой – разница составляет 70-75 мкмоль/г. Стоит отметить, что для всех образцов носителей наблюдается близкое соотношение слабых, средних и сильных кислотных центров – 30-35 % : 50-55 % : 15-20 %.

Общая кислотность катализаторов, приготовленных с использованием различных псевдобемитов, варьируется от 500 до 610 мкмоль/г. При этом наименьшее количество кислотных центров демонстрируют катализаторы СоМо/Н-А1, СоМо/Н-Н2, СоМо/Н-Р1 и СоМо/Н-Р2, а наибольшее – СоМо/Н-Н1 и СоМо/Н-Р3. Доля слабых кислотных центров от общего количества КЦ в катализаторах составляет 28-32 % в зависимости от образца. Доля средних и сильных кислотных центров – 56-60 % и 10-13 % соответственно. Нанесение 6,0 масс. % молибдена и 2,2 масс. % кобальта в среднем увеличивает общую кислотность на 50-85 мкмоль/г по сравнению с исходными носителями. Однако есть образцы, у которых количество КЦ увеличивается незначительно или даже вовсе уменьшается. Концентрация слабых и средних кислотных центров возрастает на 10-30 и 5-67 мкмоль/г соответственно, при этом в связи с сорбцией активных металлов содержание сильных кислотных центров снижается на 5-20 мкмоль/г, что согласуется с литературными данными [41].

Учитывая участие кислотных центров носителя в реакциях изомеризации и гидрирования, как показано в Главе 3, можно ожидать, что изменение концентрации кислотных центров носителей и катализаторов в дальнейшем окажет влияние на активность и селективность катализаторов.

4.4 Исследование влияния способа синтеза псевдобемита, использованного в качестве связующего в композитном алюмосиликат-содержащем носителе, на свойства активного компонента катализаторов

Можно ожидать, что изменение в кислотных и текстурных характеристиках носителей будет оказывать влияние на взаимодействие активных металлов с носителем и далее на формирование активного компонента и активность катализаторов. Для изучения данного аспекта катализаторы исследовали методом ЭСДО для определения состояния кобальта и молибдена.

Полученные в видимой области спектров ЭСДО энергии полос поглощения катионов Со и Мо d металлов были соотнесены со значениями энергий d-d-переходов, характерных для соответствующих катионов этих d металлов. В УФ области спектров ЭСДО обычно проявляются только полосы переноса заряда лиганд-металл катионов d металлов.

Для всех катализаторов в спектрах ЭСДО четко выделяется две области поглощения: менее интенсивная от 13000 см^{-1} до 23000 см^{-1} и выше 25000 см^{-1} (Рисунок 4.3).

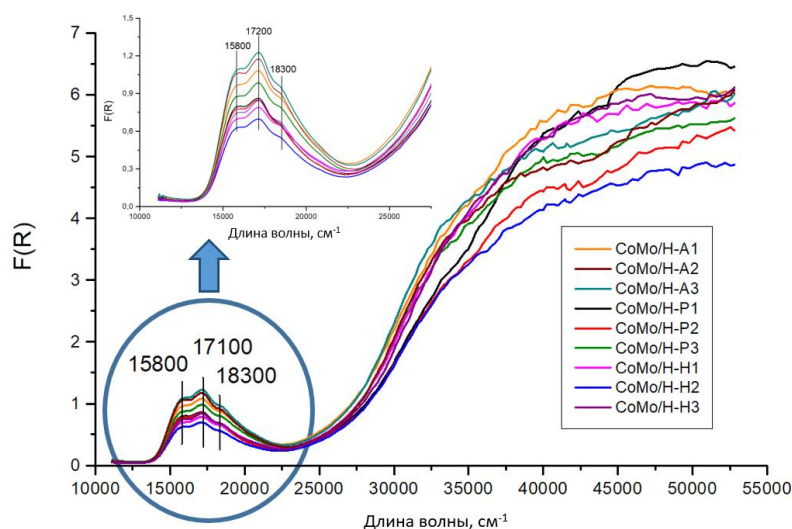


Рисунок 4.3 - Спектры ЭСДО образцов катализаторов, отличающихся методом синтеза псевдобемита

В видимой области спектров ЭСДО от $13\ 000$ до $23\ 000\text{ см}^{-1}$ обычно проявляются полосы поглощения, обусловленные проявлением d-d-переходов катионов Co^{2+} в тетраэдрической и октаэдрической кислородной координации ($\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ и $\text{Co}^{2+}_{\text{Oh}}$, соответственно). При этом смещение полос поглощения для всех катионов d металлов существенно зависит от силы кристаллического поля, создаваемого лигандами первой и второй координационной сферы. Для всех исследуемых образцов в данной области спектров ЭСДО проявляется три полосы поглощения с максимумами при $15\ 800$, $17\ 200$ и $18\ 300\text{ см}^{-1}$. Для катионов $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$, стабилизированных в CoAl_2O_4 в алюмосиликат-содержащих системах, проявляется мультиплет

полос с положениями поглощения 15 800, 17 200 и 18 300 см^{-1} , обусловленных проявлением d-d-перехода $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)$ катионов $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$. При варьировании порошка псевдобемита в образцах катализатора наблюдается постепенное снижение интенсивности мультиплета полос поглощения в данной видимой области спектров ЭСДО, что свидетельствует об уменьшении количества катионов $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ и появлении, вероятно, катионов $\text{Co}^{2+}_{\text{Oh}}$, которые проявляются в области 21000 см^{-1} при их стабилизации в составе частично обращенного CoAl_2O_4 . Данные изменения наблюдаются в ряду:

$\text{CoMo/H-A3} > \text{CoMo/H-A2} > \text{CoMo/H-A1} > \text{CoMo/H-P3} > \text{CoMo/H-P1} > \text{CoMo/H-P2} > \text{CoMo/H-H3} > \text{CoMo/H-H1} > \text{CoMo/H-H2}$.

То есть наибольшее количество кобальта в тетраэдрическом окружении имеют катализаторы, приготовленные с использованием алкоголятных ПБ, и наименьшее – гидротермальных ПБ.

Согласно литературным данным [208] в области выше 23 000 см^{-1} могут проявляться ППЗ Л–М как для катионов Co^{2+} , так и для катионов Mo^{6+} в различных кислородных координациях. Однозначно разделить ППЗ Л–М для катионов Co^{2+} и Mo^{6+} невозможно, поскольку почти всегда наблюдается их взаимное перекрывание. Поскольку ППЗ Л–М катионов $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ и $\text{Co}^{2+}_{\text{Oh}}$, согласно [200], лежат выше 40 000 см^{-1} , то можно предположить, что в области от 22 000 см^{-1} до 40 000 см^{-1} в спектрах ЭСДО всех наших образцов проявляются только ППЗ Л–М катионов Mo^{6+} . Наибольшей интенсивностью ППЗ Л–М катионов Mo^{6+} обладают катализаторы, приготовленные с использованием алкоголятных псевдобемитов. При этом четкой зависимости между типом ПБ в составе катализаторов (технология осаждения или гидротермальный синтез) и интенсивностью ППЗ Л–М катионов Mo^{6+} в УФ области спектров ЭСДО не наблюдается.

Расчет значений ширины запрещенной зоны различных соединений, содержащих в своей структуре Mo^{6+} , показал совпадение с представленной выше зависимостью интенсивности катионов $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$:

$\text{CoMo/H-A3} (3,59 \text{ эВ}) > \text{CoMo/H-A2} (3,63 \text{ эВ}) > \text{CoMo/H-A1} (3,63 \text{ эВ}) > \text{CoMo/H-P3} (3,62 \text{ эВ}) > \text{CoMo/H-P1} (3,67 \text{ эВ}) > \text{CoMo/H-P2} (3,66 \text{ эВ}) > \text{CoMo/H-H3} (3,67 \text{ эВ}) \approx \text{CoMo/H-H1} (3,67 \text{ эВ}) > \text{CoMo/H-H2} (3,68 \text{ эВ})$.

Значение ширины запрещенной зоны позволяет рассчитать количество ближайших соседей атомов молибдена по формуле, представленной в работе [209]. Из полученных данных видно, что наименьшим количеством соседних атомов и соответственно наибольшей дисперсностью активных частиц обладают катализаторы, приготовленные с использованием гидротермальных псевдобемитов.

Микрофотографии сульфидных катализаторов, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, позволяют оценить локализацию активного сульфидного компонента на поверхности носителя (Таблица 4.1).

Таблица 4.1 - Характеристики частиц CoMoS-фазы на поверхности аморфного алюмосиликата и оксида алюминия по данным ПЭМВР для катализаторов, отличающихся методом синтеза псевдобемита

Алкоголятная технология						
Параметр	CoMo/H-A1		CoMo/H-A2		CoMo/H-A3	
	Al ₂ O ₃	AAC	Al ₂ O ₃	AAC	Al ₂ O ₃	AAC
Среднее число слоев на 1000 нм ²	20	15	21	14	24	15
Среднее число слоев в пакете	1,8	1,6	2,0	1,7	1,9	1,7
Средняя длина слоя, нм	3,0	2,8	3,3	2,8	3,3	2,7
Технология осаждения						
Параметр	CoMo/H-P1		CoMo/H-P2		CoMo/H-P3	
	Al ₂ O ₃	AAC	Al ₂ O ₃	AAC	Al ₂ O ₃	AAC
Среднее число слоев на 1000 нм ²	22	13	24	14	22	14
Среднее число слоев в пакете	2,2	1,8	2,0	1,7	2,1	1,8
Средняя длина слоя, нм	2,8	2,9	2,7	2,8	2,9	2,9
Гидротермальная технология						
Параметр	CoMo/H-H1		CoMo/H-H2		CoMo/H-H3	
	Al ₂ O ₃	AAC	Al ₂ O ₃	AAC	Al ₂ O ₃	AAC
Среднее число слоев на 1000 нм ²	23	15	23	15	26	15
Среднее число слоев в пакете	1,8	1,6	1,8	1,6	2,0	1,8
Средняя длина слоя, нм	2,6	2,8	2,4	2,7	2,7	2,6

CoMoS фаза, расположенная на поверхности алюмосиликата, во всех случаях имеет близкие характеристики. Частицы активного компонента имеют среднюю длину 2,6-2,9 нм. Среднее число слоев в пакете составляет 1,6-1,8, при этом частицы преимущественно монослойные (45-55 % от общего количества частиц). Доля двухслойных и трехслойных частиц равна 30-35 % и 10-15 % соответственно, среднее число слоев на 1000 нм² относительно невелико.

В Приложении Н приведено соотношение частиц с разным числом слоёв в пакете активного компонента на поверхности оксида алюминия для катализаторов. Морфология активного компонента, расположенного на поверхности Al₂O₃, зависит от способа синтеза предшественника оксида алюминия. Для катализаторов, приготовленных с использованием

алкоголятных и гидротермальных ПБ, характерно образование преимущественно монослойных частиц (35-50 % от общего количества), при этом среднее число слоев в пакете составляет 1,8-2,0. Образцы с алкоголятными ПБ демонстрируют большую длину слоя, но меньшее число слоев на 1000 нм^2 , чем образцы с гидротермальными псевдобемитами. В катализаторах, приготовленных с использованием осажденных псевдобемитов, приблизительно в равных долях представлены частицы с 1, 2 и 3 слоями. За счет этого среднее число слоев в пакете достаточно высокое и составляет 2,0-2,2. Частицы имеют длину в среднем 2,7-2,9 нм, но число слоев на 1000 нм^2 ожидаемо ниже – 22-24 частицы. Также в таких образцах катализаторов заметно выше доля пакетов с 4 и более слоями. Для катализаторов, приготовленных из псевдобемитов, полученных гидротермальным способом, наблюдаются более высокие значения дисперсности активного компонента, что согласуется с данными ЭСДО.

4.5 Исследование влияния способа синтеза псевдобемита, использованного в качестве связующего в композитном алюмосиликат-содержащем носителе, на каталитические свойства катализаторов

4.5.1 Гидрообессеривающая активность катализаторов, отличающихся методом синтеза псевдобемита

Тестирование катализаторов в сульфидной форме проводили в гидроочистке модельной смеси, содержащей 250 мг/кг S. Гидроочистку проводили при двух температурных режимах – 220 и 240 °С. Полученные значения конверсии серы на 1 мл катализаторов приведены в Приложении П. Из полученных результатов видны различия в активности катализаторов в зависимости от типа используемого псевдобемита. Для первой и второй серии катализаторов, приготовленных из псевдобемитов по алкоголятной технологии и технологии осаждения, конверсия серы увеличивается от первого образца к последнему. В то время как в третьей серии катализаторов наименьшую активность проявил катализатор CoMo/H-H₂. Наибольшую активность демонстрируют образцы CoMo/H-A3 и CoMo/H-P3, приготовленные с использованием алкоголятной технологии и технологии осаждения соответственно. С увеличением температуры данные тенденции сохраняются.

Однако необходимо учитывать, что катализаторы тестировали в количестве 1 мл, и навески катализаторов различаются по массе вследствие различий в насыпной плотности. Если рассчитать количество превращенной серы на 1 г катализатора (Приложение П), то активность катализаторов в гидрообессеривании будет увеличиваться в следующем ряду:

$\text{CoMo/H-A1} < \text{CoMo/H-A3} < \text{CoMo/H-A2} < \text{CoMo/H-P3} < \text{CoMo/H-P2} < \text{CoMo/H-P1} < \text{CoMo/H-H3} < \text{CoMo/H-H1} < \text{CoMo/H-H2}$.

Таким образом, более активными с точки зрения каталитических свойств на единицу массы образца являются катализаторы на основе алюмооксидных носителей, полученных по гидротермальной технологии. Возвращаясь к результатам исследования оксидных и сульфидных предшественников активных металлов, можно провести корреляцию между содержанием тетраэдрического кобальта в образцах и дисперсностью активной фазы. Наибольшую активность в удалении серы демонстрируют образцы катализаторов, имеющие большее количество $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ и меньший размер частиц предшественника активного компонента.

4.5.2 Изомеризующая и гидрирующая активности катализаторов, отличающихся методом синтеза псевдобемита

Для оценки гидрирующих и гидроизомеризующих свойств катализаторов проводили анализ жидких и газовых проб, полученных в результате превращения модельного сырья на 1 мл катализатора.

Общая конверсия гексена-1 составляет 95-97 % при 220°C и 96-98 % при 240°C. Гексен-1 преимущественно превращается в цис-гексен-3, цис-гексен-2, транс-гексен-3, транс-гексен-2 и н-гексан в данных условиях гидроочистки. Отмечено, что скелетная изомеризация гексена-1 практически не протекала. Процентное соотношение вышеперечисленных изо-гексенов между собой крайне близко для всех исследованных катализаторов и при температуре 240°C составляет соответственно 22 % : 23 % : 6 % : 49 % от общего количества изомеров.

В Приложении II приведены значения гидрирующей и изомеризующей активности катализаторов в зависимости от марки исходного ПБ, использованного при приготовлении носителей. На Рисунке 4.4 показано соотношение ИЗО/ГИД активностей, характеризующее селективность изученных катализаторов. Образец считается селективным в случае, если изомеризующий вклад больше гидрирующего, т.е. отношение ИЗО/ГИД больше единицы.

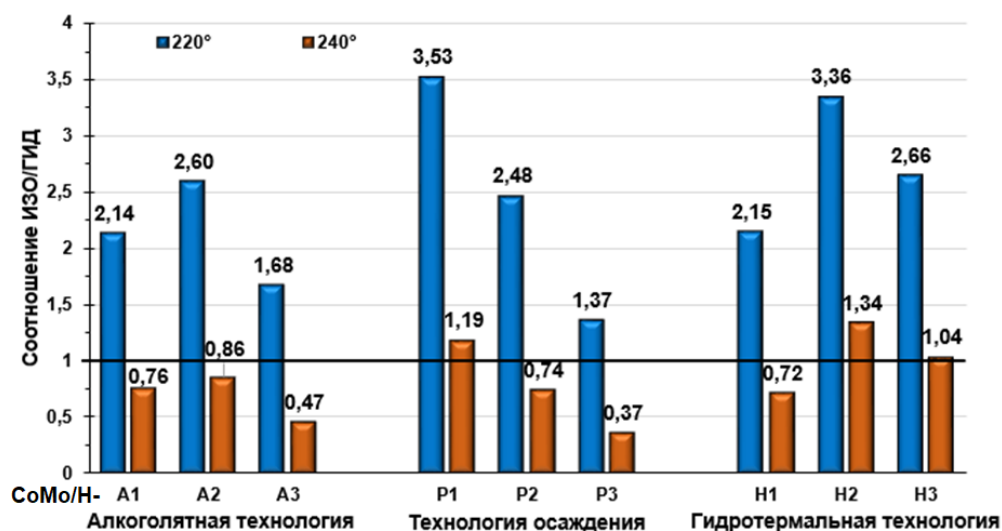


Рисунок 4.4 - Соотношение изомеризующей и гидрирующей активностей для катализаторов, отличающихся методом синтеза псевдобемита

При температуре процесса 220°C для всех образцов наблюдается преобладание изомеризующей активности над гидрирующей. Повышение температуры процесса на 20°C приводит к снижению параметра ИЗО на 20-30 %, при этом наибольшее уменьшение наблюдается для образцов CoMo/H-A3 и CoMo/H-P3, а наименьшее – для образцов CoMo/H-A1, CoMo/H-P1 и CoMo/H-H3.

При температуре 240°C наблюдается преобладание процесса гидрирования над процессом изомеризации для всех образцов, кроме CoMo/H-H2, CoMo/H-P1 и CoMo/H-H3. Для этих трех катализаторов при температуре процесса 240°C изомеризующая активность составляет соответственно 57 %, 54 % и 51 %. Образцы катализаторов, приготовленные с использованием псевдобемитов, полученных по алкоголятной технологии, демонстрируют в среднем наименьшую селективность в процессе гидроочистки.

При температуре гидроочистки 220°C для всех образцов соотношение ИЗО/ГИД значительно превышает значение 1,0. Наибольшие соотношения ИЗО/ГИД при 220°C демонстрируют образцы CoMo/H-P1 и CoMo/H-H2 – 3,53 и 3,36 соответственно. Для остальных образцов этот показатель варьируется в пределах 2,66-1,37. Увеличение температуры процесса на 20°C оказывает существенное влияние на соотношение изомеризующей и гидрирующей активностей. Только образцы CoMo/H-P1, CoMo/H-H3 и CoMo/H-H2 при этих условиях имеют значение ИЗО/ГИД больше 1,0.

Так как состав изомеров гексена в продуктах реакции для всех катализаторов близок или совпадает, то изменение октанового числа в ходе процесса гидроочистки прямо пропорционально изомеризующей способности образцов. В Приложении II приведены значения ИОЧ продуктов ГО и величина снижения этого параметра (Δ ИОЧ) относительно значения октанового числа исходной модельной смеси (ИОЧ модельной смеси 96,42 пункта).

Однако из полученных результатов видно, что наименьшее снижение октанового числа демонстрируют образцы CoMo/H-P1 и CoMo/H-H2, ΔИОЧ составляет 1,51 и 2,31 пункта соответственно при температуре 220°C, а при 240°C – 4,76 и 4,67 пункта соответственно. Остальные катализаторы демонстрируют еще большее снижение величины ИОЧ. Во всех случаях это значение превышает рекомендованные 1,50 пункта, что может быть обусловлено не оптимизированным составом катализатора или особенностями использованного аморфного алюмосиликата. Также можно предположить, что при тестировании реального БКК, которое имеет более сложный компонентный состав, данные значения будут отличаться, однако можно ожидать сохранения общей тенденции.

4.6 Взаимосвязь характеристик алюмооксидного связующего в композитном алюмосиликат-содержащем носителе и физико-химических характеристик катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга

Физико-химические параметры используемых порошков псевдобемитов и аморфного алюмосиликата оказывают существенное влияние на свойства получающихся носителей и катализаторов. Размер и морфология частиц порошков псевдобемитов, определяемые условиями синтеза и условиями сушки, влияют на такие параметры, как объемная механическая прочность и насыпной вес. Текстуальные характеристики образцов носителей также в основном зависят от свойств исходных псевдобемитов. При пептизации, формовании и дальнейшей термообработке формируются текстурные характеристики и структура гранул носителя, связанные как с химическими превращениями при пептизации, так и с физическими размерами частиц исходных порошков и их поверхностными свойствами.

Гидрирующая и изомеризирующая активность катализаторов будет в основном зависеть от кислотных характеристик катализаторов при достаточно близкой морфологии активной CoMoS фазы. Поскольку количество ААС во всех образцах одинаково и составляет 50 масс. %, а γ - Al_2O_3 не содержит в своем составе БКЦ, то количество БКЦ во всех образцах катализаторов будет близко из-за одинакового содержания ААС. Следовательно, разница в изомеризирующей и гидрирующей активности может быть объяснена количеством или соотношением между собой ЛКЦ от оксида алюминия. Соотношения кислотных центров различной силы по данным ТПД аммиака в катализаторах приведены в Таблице 4.2. Количество средних кислотных центров в 1.72-2.12 раз превышает количество кислотных центров слабой силы и в 4.38-5.35 раз превышает количество сильных кислотных центров. Соответственно, количество слабых КЦ в 2.40-3.04 раза выше, чем количество сильных КЦ.

Таблица 4.2 - Соотношение кислых центров различной силы по данным ТПД аммиака для катализаторов, отличающихся методом синтеза псевдобемита

Параметр		Средние/ слабые центры	Средние/ сильные	Слабые/ сильные
Алкоголятная технология	CoMo/H-A1	1,84	4,95	2,69
	CoMo/H-A2	1,88	4,80	2,55
	CoMo/H-A3	2,07	4,92	2,78
Технология осаждения	CoMo/H-P1	1,77	5,30	3,04
	CoMo/H-P2	1,97	5,25	2,66
	CoMo/H-P3	2,12	4,99	2,36
Гидротермальная технология	CoMo/H-H1	1,98	5,22	2,64
	CoMo/H-H2	1,72	5,35	3,02
	CoMo/H-H3	1,82	4,38	2,40

В данной главе не наблюдается прямой зависимости между количеством КЦ той или иной силы и селективностью катализаторов. Однако, если упрощенно представить, что слабые КЦ участвуют в процессе изомеризации, а средние КЦ активизируют процесс гидрирования, то соотношение этих центров между собой может объяснить соотношение изомеризирующей и гидрирующей способности катализаторов. При построении графика в этих координатах наблюдается линейная зависимость соотношения ИЗО/ГИД от соотношения средних и слабых кислотных центров (Рисунок 4.5). Из линейного уравнения, описывающего эту зависимость с величиной $R^2=0,986$, можно рассчитать, что для данной каталитической системы изомеризирующая способность выше гидрирующей при соотношении слабых и средних кислотных центров в катализаторе менее 1,85.

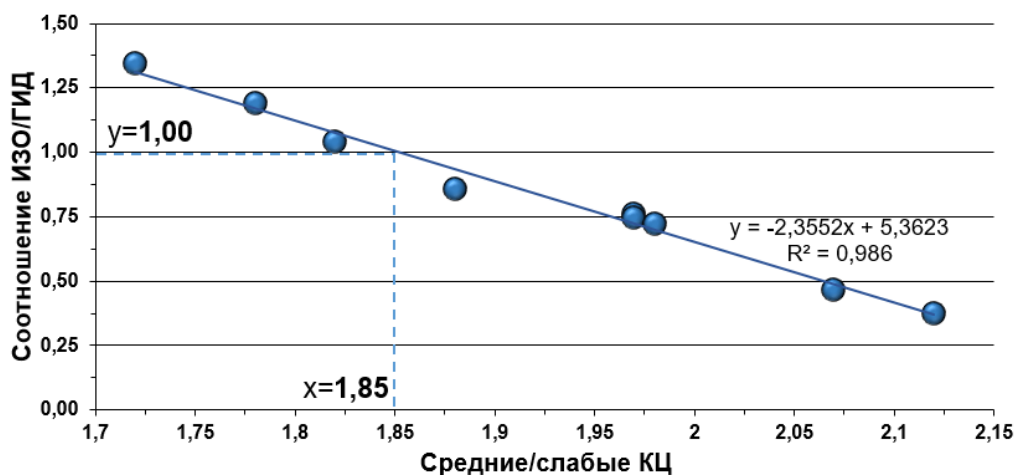


Рисунок 4.5 - Зависимость соотношения изомеризирующей и гидрирующей активностей при 240°C от соотношения слабых и средних кислотных центров для катализаторов, отличающихся методом синтеза псевдобемита

Таким образом, количество КЦ в образце не влияет напрямую на селективность используемого катализатора, однако наблюдается зависимость между соотношением слабых и средних КЦ и соотношением изомеризующей и гидрирующей активностей. При одинаковом содержании ААС в носителе можно спрогнозировать более высокую или низкую активность при выборе алюмооксидной составляющей путем исследования его кислых центров. Стоит отметить, что среди всех исследованных образцов наилучшие характеристики в отношении активности, селективности и прочностных характеристик показали образцы катализаторов, в состав которых входят псевдобемиты, полученные гидротермальным методом.

Заключение к главе 4

По результатам исследований, проведенных в данной главе, можно сделать следующие выводы.

Показано, что исходный псевдобемит оказывает заметное влияние на текстурные, прочностные и кислотные свойства получающихся носителей и катализаторов. Также параметры выбранного связующего оказывают заметное влияние на активность получающихся катализаторов.

Исследованные образцы псевдобемита, полученные гидротермальным способом, обладают близким объемом пор и близкой величиной удельной поверхности, в то время как для серий порошков, приготовленных по алкоголятной технологии и методом осаждения, текстурные параметры варьируются в широких пределах. Исходные порошки псевдобемитов в зависимости от способа их получения существенно различаются по содержанию кислотных центров на своей поверхности. Образцы ПБ, приготовленные с помощью гидротермальной обработки, имеют значительно более высокие значения общей кислотности. В то время как технология осаждения в основном позволяет получать порошки с более низким количеством кислотных центров.

Текстурные, прочностные и кислотные свойства композитных носителей во многом определяются параметрами псевдобемита, использованного в качестве связующего. Кроме того, свойства псевдобемита оказывают влияние на параметры активного компонента, нанесенного на поверхность носителей. Показано, что наибольшее количество кобальта в тетраэдрическом окружении имеют катализаторы, приготовленные с использованием алкоголятных псевдобемитов, и наименьшее – гидротермальных псевдобемитов. Расчет ширины запрещенной зоны и анализ микрофотографий ПЭМВР показывает, что наибольшей дисперсностью активных частиц обладают катализаторы, приготовленные с использованием гидротермальных псевдобемитов.

Каталитическая активность в процессах гидрообессеривания, изомеризации и гидрирования не зависит от способа синтеза псевдобемита, входящего в состав образца [210]. Однако впервые установлена зависимость между соотношением изомеризующей и гидрирующей активностей от отношения слабых и средних центров в составе композитных носителей. Данный параметр позволяет оперативно и эффективно оценить сравнительную каталитическую активность в превращении углеводородного сырья, моделирующего бензин каталитического крекинга. Полученная закономерность показала, что превалирование изомеризующей активности над гидрированием возможно для катализаторов с большим соотношением слабых к средним кислотных центров по данным ТПД аммиака.

Глава 5 Оптимизация эксплуатационных характеристик и исследование каталитических свойств разработанного промышленного катализатора в селективной гидроочистке бензина каталитического крекинга

5.1 Исследование влияния способа пептизации композитного алюмосиликат-содержащего носителя на эксплуатационные характеристики катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга

5.1.1 Исследование влияния способа пептизации композитного алюмосиликат-содержащего носителя на физико-химические параметры катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга

Химический состав носителей определяется химическим составом использованных исходных порошков. Массовые содержания металлов в приготовленных катализаторах, полученные по данным ИСП-АЭС, соответствуют заложенным и составляют $6 \pm 0,2$ масс. % Мо и $2 \pm 0,1$ масс. % Со.

Физические и кислотные свойства носителей и катализаторов, приготовленных с использованием различных пептизирующих агентов приведены в Приложении Р.

Влагоемкость носителей варьируется от 0,72 до 0,82 см³/г. Данный параметр снижается при увеличении кислотного модуля носителей, пептизированных азотной или лимонной кислотой, и возрастает при увеличении аммиачного модуля. Пептизация с азотной кислотой приводит к наименьшим значениям влагоемкости носителей.

Насыпной вес носителей составляет 0,45-0,54 г/см³, наибольшие значения демонстрируют образцы с азотной кислотой. Нанесение активных металлов увеличивает насыпной вес образцов на 0,08-0,10 г/см³. Высокие значения влагоемкости ожидаемо приводят к получению образцов с низким насыпным весом.

Наименьшие значения объемной механической прочности на раздавливание демонстрируют образцы носителей, приготовленные с аммиачной пептизацией. Этот параметр линейно снижается при увеличении аммиачного модуля. Для образцов носителей, пептизированных азотной и лимонной кислотой зависимость ОПР от кислотного модуля не является линейной, и наблюдается перегиб для образцов Н-АК-0,09 и Н-ЛК-0,06. Повышенные кислотные модули могут приводить к более низкой ОПР вследствие перерастворения псевдобемита. Носители, приготовленные с использованием лимонной кислоты, демонстрируют большие значения ОПР, чем образцы с азотной кислотой. Нанесение активного компонента увеличивает значение механической прочности на 0,13-0,18 МПа. Тенденции

изменения ОНР от молярного соотношения ПА/ Al_2O_3 сохраняются. Наибольшую прочность среди всех образцов демонстрирует катализатор СоМо/Н-ЛК-0,06, величина ОНР для этого образца составляет 0,85 МПа.

Концентрацию кислотных центров различной силы оценивали по трем диапазонам температур десорбции аммиака: слабые (до 200°C), средние (200...350°C) и сильные (более 350°C). Подробная информация по наличию в образцах КЦ различной силы приведены в Приложении Р. По данным ТПД аммиака, суммарное содержание КЦ в образце ПБ-Р1 – 167 мкмоль/г. Аморфный алюмосиликат имеет суммарно 552 мкмоль/г кислотных центров. Введение пептизирующего агента оказывает влияние на содержание кислотных центров различной силы. При этом стоит отметить, что суммарная кислотность для всех образцов носителей варьируется в пределах 421-452 мкмоль/г, меньшую кислотность демонстрирует серия носителей Н-АК – 421-432 мкмоль/г. Варьирование кислотного или аммиачного модуля в диапазоне от 0,03 до 0,12 не оказывает существенного влияния на общее количество КЦ, так как в каждой из серий носителей эти значения близки. При этом соотношение КЦ разной силы для этих серий также сохраняются.

При нанесении активных металлов на поверхность носителя более отчетливо наблюдается разница в кислотных свойствах получающихся образцов катализаторов. Введение в состав образцов активных металлов приводит к увеличению общей кислотности на 53-91 мкмоль/г для серии СоМо/Н-АК, при этом с ростом кислотного модуля носителя эта разница увеличивается. Преимущественно появляются средние и слабые КЦ. Изменение количества сильных КЦ в этой серии образцов варьируется без четкой закономерности от кислотного модуля. Нанесение активных металлов на носители, пептизированные лимонной кислотой, приводит к увеличению общего содержания КЦ на 64-81 мкмоль/г, при этом с ростом кислотного модуля это значение планомерно снижается. Можно заметить появление большего количества слабых КЦ для серии СоМо/Н-ЛК, чем для серии с азотной кислотой (Приложение Р). При приготовлении катализаторов с использованием аммиачных носителей наблюдается увеличение общей кислотности на 74-84 мкмоль/г. Это значение снижается с ростом аммиачного модуля. При этом привносятся как средние, так и слабые КЦ в достаточно близком соотношении.

Образцы носителей и катализаторов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (Приложение Р). Доля пор различного размера для образцов носителей и катализаторов приведена в Приложении Р.

С увеличением кислотного модуля можно заметить некоторое снижение среднего диаметра пор и увеличение удельной площади поверхности образцов носителей. Распределение пор по размерам (Приложение С) имеет два максимума с положением 35-37 Å и 140-150 Å. Первый пик является характерным для алюмосиликатных носителей и катализаторов и

присутствует во всех образцах, исследованных в данной главе. Положение второго пика практически не меняется в зависимости от кислотного модуля носителя. Вид изотерм адсорбции-десорбции (Приложение С) свидетельствует о наличии в образцах щелевидных и бутылочных пор. Носители преимущественно содержат в своем составе поры диаметром 100-200 Å (Приложение Р), количество пор остальных диапазонов приблизительно одинаковое. Увеличение кислотного модуля АК/Al₂O₃ не оказывает существенного влияния на изменение соотношения пор различных размеров. Нанесение активных металлов на носители, пептизированные азотной кислотой, снижает величину площади поверхности и значение среднего объема пор. Средний диаметр пор значительно увеличивается для образцов с низкими кислотными модулями. В образцах CoMo/H-AK-0,09 и CoMo/H-AK-0,12 наблюдается частичное закупоривание щелевидных мезопор, о чем можно судить по форме изотерм.

Пептизация лимонной кислотой позволяет получать носители с меньшими текстурными параметрами, чем пептизация азотной кислотой. В образцах Н-ЛК-0,03 и Н-ЛК-0,06 преимущественно присутствуют поры диаметром 100-200 Å, в то время как в носителях Н-ЛК-0,09 и Н-ЛК-0,12 преобладают поры диаметром более 200 Å. Нанесение активных металлов на носители, пептизированные азотной кислотой, снижает величину удельной площади поверхности и значение среднего объема пор, для всех носителей средний диаметр пор увеличивается на 6 Å. Доли пор различного диаметра преимущественно сохраняются, что свидетельствует о локализации активного компонента равномерно по всей поверхности образца. Вид изотерм адсорбции (Приложение С) для всех катализаторов достаточно близок, в образцах присутствуют щелевидные и бутылочные мезопоры от исходных порошков.

Носители, пептизированные аммиаком, обладают более развитой текстурой, чем пептизированные кислотами. Величина удельной площади поверхности у образцов серии Н-А плавно увеличивается с ростом аммиачного модуля. Также эти носители отличаются большим объемом пор и большим средним диаметром пор, чем в случае носителей, пептизированных кислотами. С ростом количества аммиака при пептизации наблюдается увеличение доли пор диаметром более 200 Å, доля пор диаметром 100-200 Å плавно снижается. В образцах присутствуют щелевидные и бутылочные мезопоры.

5.1.2 Исследование влияния способа пептизации композитного алюмосиликат-содержащего носителя на свойства активного компонента катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга

Морфология частиц активного сульфидного компонента была изучена методом ПЭМВР. В данной главе для всех катализаторов вне зависимости от способа пептизации наблюдались

близкие параметры частиц активного компонента, локализованного на поверхности аморфного алюмосиликата. Среднее число слоев в пакете составило 1,7-1,9, средняя длина слоя – 1,8-2,0 нм, среднее число частиц на 1000 нм^2 – 12-15. Частицы локализуются преимущественно на краях кристаллитов. При этом частицы преимущественно монослойные (45-55 % от общего количества частиц), доля двухслойных и трехслойных частиц равна 30-35 % и 10-15 % соответственно.

Для частиц, локализованных на поверхности оксида алюминия, наблюдались различия в морфологии (Таблица 5.1, Приложение Т).

Таблица 5.1 - Параметры CoMoS-фазы на поверхности оксида алюминия по данным ПЭМВР для катализаторов, приготовленных с использованием различных пептизирующих агентов

Пептизирующий агент - азотная кислота				
Модуль	0,03	0,06	0,09	0,12
Среднее число слоев в пакете	2,2	2,1	2,1	2,0
Средняя длина слоя, нм	2,8	2,6	2,5	2,3
Среднее число слоев на 1000 нм^2	22	25	27	28
Пептизирующий агент - лимонная кислота				
Модуль	0,03	0,06	0,09	0,12
Среднее число слоев в пакете	2,3	2,4	2,3	2,3
Средняя длина слоя, нм	2,7	2,7	2,7	2,6
Среднее число слоев на 1000 нм^2	23	23	23	2,2
Пептизирующий агент - аммиак				
Модуль	0,03	0,06	0,09	0,12
Среднее число слоев в пакете	2,4	2,5	2,6	2,8
Средняя длина слоя, нм	2,4	2,5	2,6	2,6
Среднее число слоев на 1000 нм^2	23	21	20	19

Морфология активного компонента, локализованного на поверхности Al_2O_3 , зависит от типа и количества пептизирующего агента. В случае образцов, приготовленных с использованием азотной кислоты, наблюдается небольшое снижение числа слоев в пакете и средней длины слоя с ростом кислотного модуля. Увеличение доли монослойных частиц приводит к увеличению среднего числа частиц на 1000 нм^2 . Также для катализаторов серии CoMo/H-AK можно отметить большее количество трехслойных частиц и снижение доли частиц

с двумя и четырьмя слоями по сравнению с другими сериями (Приложение Т). Использование лимонной кислоты в качестве пептизирующего агента оказывает незначительное влияние на морфологию активных сульфидных частиц. Вне зависимости от кислотного модуля, значения среднего числа слоев в пакете, средней длины слоя и числа слоев на 1000 нм^2 достаточно близки. Распределение частиц по слоям также сохраняется вне зависимости от количества лимонной кислоты при приготовлении носителя. Пептизация носителя аммиаком приводит к увеличению среднего числа слоев с ростом аммиачного модуля. Среднее число слоев на 1000 нм^2 снижается при сохранении значения средней длины слоя. В случае серии катализаторов СоМо/Н-А можно отметить значительный рост доли частиц с 3 и более слоями, а также соответственное снижение доли одно- и двухслойных частиц.

Приготовленные катализаторы были исследованы методом ЭСДО. В Приложении У представлены полученные спектры ЭСДО. Для всех исследуемых образцов в видимой области спектров ЭСДО проявляется три полосы поглощения с положениями максимумов при 16000, 17100 и 18300 см^{-1} . Для катионов $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$, стабилизированных в CoAl_2O_4 , проявляется мультиплет полос с положениями поглощения 15800, 17200 и 18300 см^{-1} , обусловленных проявлением d-d-перехода $4A_2(F) \rightarrow 4T_1(P)$ катионов $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$. Смещение полос поглощения для всех катионов d металлов существенно зависит от силы кристаллического поля, создаваемого лигандами первой и второй координационных сфер.

При варьировании типа пептизирующего агента и соотношения ПА/ Al_2O_3 в образцах катализатора наблюдается изменение интенсивности мультиплета полос поглощения в видимой области спектров ЭСДО, что свидетельствует о различном количестве катионов $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$. Сравнивая количество $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ в образцах катализаторов с различными пептизирующими агентами, можно заметить, что наименьшей интенсивностью полос в видимой области спектра обладают катализаторы, пептизированные лимонной кислотой. Соотношение ПА/ Al_2O_3 в носителе также влияет на количество кобальта в тетраэдрическом окружении. Для носителей, приготовленных с аммиаком, интенсивность полос $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ снижается в ряду аммиачного модуля: $0,09 > 0,06 > 0,12 > 0,03$. Для образцов серии СоМо/Н-АК все катализаторы демонстрируют близкую интенсивность полос поглощения. Для образцов с лимонной кислотой интенсивность снижается в ряду соотношения ЛК/ Al_2O_3 : $0,06 \approx 0,12 > 0,09 > 0,03$. Таким образом, не наблюдается линейной зависимости количества $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ от количества взятого пептизирующего агента.

Расчет значений ширины запрещенной зоны различных соединений, содержащих в своей структуре Mo^{6+} , позволяет оценить количество связей атомов молибдена с ближайшими соседями [211]. В случае высокой дисперсности активного компонента это значение будет ниже. Для образцов, пептизированных азотной кислотой, наблюдается планомерное снижение

числа соседних атомов с ростом кислотного модуля. Это согласуется с данными ПЭМВР, согласно которым увеличение соотношения АК/ Al_2O_3 ведет к уменьшению средней длины слоя сульфидных частиц. При пептизации носителя лимонной кислотой можно отметить достаточно близкие значения числа ближайших соседей атома молибдена вне зависимости от кислотного модуля. Рост аммиачного модуля приводит к увеличению числа ближайших соседей, что подтверждается данными ПЭМ, по которым увеличение количества аммиака при пептизации носителя вызывает формирование более полислоистых частиц.

5.1.3 Исследование влияния способа пептизации композитного алюмосиликат-содержащего носителя на каталитические свойства катализаторов

5.1.3.1 Гидрообессеривающая активность

Тестирование катализаторов в сульфидной форме проводили в гидроочистке модельной смеси, содержащей 250 мг/кг S. Гидроочистку проводили при двух температурных режимах – 220 и 240 °С. Полученные значения конверсии серы на 1 мл катализаторов приведены в Приложении Ф.

Из полученных результатов видно, что для всех серий образцов с ростом молярного соотношения ПА/ Al_2O_3 увеличивается активность катализаторов в реакции удаления серы. При температуре процесса 220°С увеличение модуля на 0,03 приводит к возрастанию конверсии серы на 3-5 % для каждой серии. При температуре гидроочистки 240°С увеличение модуля на 0,03 приводит к увеличению конверсии на 0,5-3 %, при этом наибольшие изменения демонстрирует серия СоМо/Н-АК, а наименьшие – СоМо/Н-А.

Также стоит отметить, что катализаторы, приготовленные с использованием аммиака в качестве пептизирующего агента, демонстрируют значительно большую активность в процессе гидрообессеривания. При температуре 220°С степень удаления серы составляет 62-68 %, при температуре 240°С – 80-84 %. Серия катализаторов СоМо/Н-АК демонстрирует наименьшую гидрообессеривающую активность, величина конверсии при 220°С составляет 51-61 %, при 240°С – 75-80 %. Серия катализаторов, приготовленная с лимонной кислотой в качестве пептизирующего агента, показывает промежуточные значения.

Учитывая насыпной вес катализаторов, было рассчитано количество серы, превращенной на 1 г катализатора (Приложение Ф). Поскольку содержание металлов во всех исследованных катализаторах было крайне близко, то каталитическая активность на 1 масс. % активных металлов для всех образцов пропорциональна конверсии серы на 1 г катализатора. Также наблюдается линейная зависимость ГДС активности от молярного соотношения ПА/ Al_2O_3 .

Образцы серии СоМо/Н-А преимущественно демонстрируют большую гидрообессеривающую способность, чем образцы серии СоМо/Н-ЛК и СоМо/Н-АК.

5.1.3.2 Изомеризующая и гидрирующая активности

Гексен-1, выбранный в качестве модельного олефина, в ходе процесса гидроочистки преимущественно превращается в н-гексан, цис-гексен-3, транс-гексен-2, транс-гексен-3 и цис-гексен-2. Количество других изомеров гексена-1 крайне мало и не превышает 0,05 масс. %. Для всех катализаторов при температурах процесса 220°C и 240°C процентное соотношение изомеров гексена-1 между собой было близко и составляло 20-22 % цис-гексена-3, 5-7 % транс-гексена-2, 49-50 % транс-гексена-3 и 21-23 % цис-гексена-2.

В Приложении Ф приведены значения изомеризующей и гидрирующей активностей катализаторов при различных температурах процесса. На Рисунке 5.1 приведено в графическом виде соотношение изомеризующей и гидрирующей активностей при тестировании катализаторов. При 220°C для всех образцов величина ИЗО значительно превосходит ГИД (соотношение ИЗО/ГИД больше 1,0). При температуре гидроочистки 240°C это сохраняется для всех катализаторов, кроме образца СоМо/Н-АК-0,12.

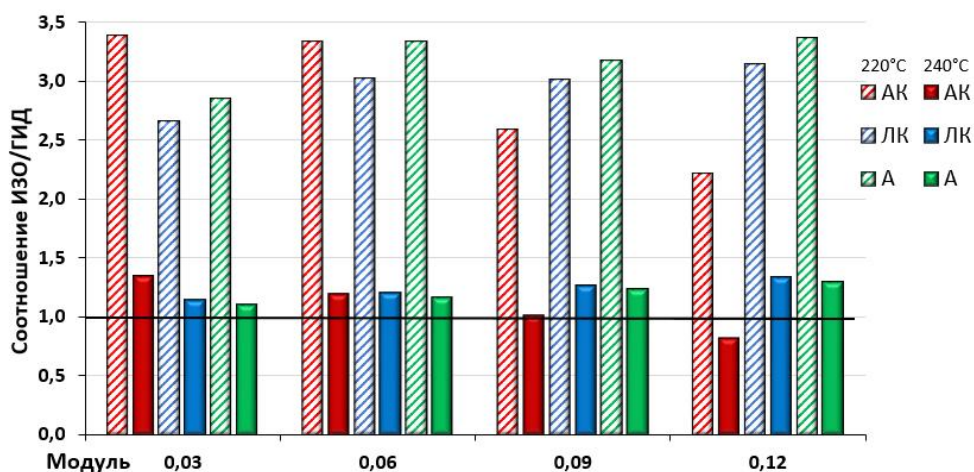


Рисунок 5.1 - Соотношение изомеризующей и гидрирующей активностей при тестировании 1 мл катализаторов, приготовленных с использованием различных пептизирующих агентов

Увеличение количества азотной кислоты в составе носителя приводит к снижению изомеризующей активности в катализаторах. Так, при температуре гидроочистки 220°C значение ИЗО снижается с 77 до 69 % для образцов с кислотными модулями 0,03 и 0,12 соответственно, а при 240°C для образца СоМо/Н-АК-0,03 величина ИЗО составляет 57,2 %, в то время как для образца СоМо/Н-АК-0,12 – 45,0 %. Гидрирующая способность образцов увеличивается с ростом количества азотной кислоты.

Для катализаторов, приготовленных с аммиаком или лимонной кислотой, увеличение количества пептизирующего агента приводит к возрастанию изомеризирующей способности. Также стоит отметить, что для обеих серий катализаторов СоМо/Н-ЛК и СоМо/Н-А доля ИЗО близка при одинаковых значениях соотношения ПА/ Al_2O_3 . При 220°C величина ИЗО составляет 73-76 % для СоМо/Н-ЛК серии и 74-77 % для СоМо/Н-А серии. При температуре процесса 240°C значение ИЗО составляет 53-57 % и 52-56 % для образцов с лимонной кислотой и аммиаком соответственно.

Рост модуля пептизирующего агента на величину 0,03 для серий СоМо/Н-ЛК и СоМо/Н-А увеличивает изомеризирующую активность и снижает гидрирующую в среднем на 2-3 % при температуре 220°C и на 1-2 % при 240°C. Для серии катализаторов СоМо/Н-АК эти значения выше и изменения составляют 3-5 % при обоих температурных режимах.

Очевидно, что величина снижения ИОЧ продукта обратно пропорциональна доле изомеризационных процессов в ходе гидроочистки, так как в результате получают более высокооктановые компоненты и соотношение продуктов изомеризации гексена-1 во всех случаях близко. В Приложении Ф приведены значения ИОЧ жидких продуктов гидроочистки и разница октанового числа продуктов со значением ОЧ исходной модельной смеси. Согласно полученным данным, ИОЧ возрастает с ростом молярного соотношения ПА/ Al_2O_3 для катализаторов, приготовленных с пептизацией лимонной кислотой или аммиаком, и снижается для катализаторов серии СоМо/Н-АК.

При выборе типа и количества пептизирующего агента необходимо учитывать комплекс параметров. Оптимальный катализатор должен демонстрировать высокие активность и селективность в процессах гидрообессеривания и изомеризации, а также иметь высокие механические характеристики, которые бы позволили эксплуатировать катализатор в гидроочистке реального сырья бензина каталитического крекинга. На Рисунке 5.2 графически изображены соотношение ИЗО/ГИД активностей при 240 °C и величина объемной механической прочности на раздавливание катализаторов, приготовленных с использованием различных пептизирующих агентов.

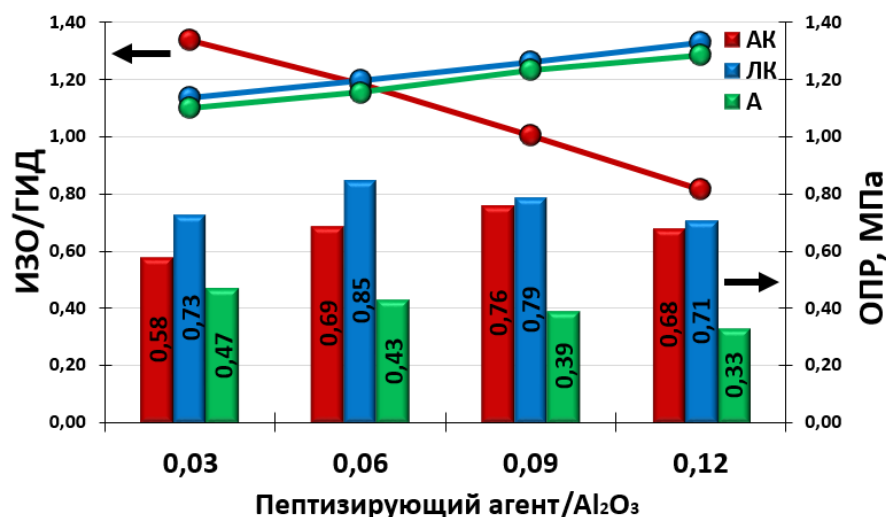


Рисунок 5.2 - Соотношение ИЗО/ГИД активностей при 240 °С и величина объемной механической прочности на раздавливание для катализаторов, приготовленных с использованием различных пептизирующих агентов

Из представленных данных видно, что хотя образец CoMo/H-AK-0,03 имеет наибольшую селективность, значение ОПР 0,58 МПа не является оптимальным. Значительно большие величины механической прочности демонстрирует серия образцов с лимонной кислотой. Максимальную ОПР демонстрирует катализатор CoMo/H-ЛК-0,06 – 0,85 МПа. Однако он имеет соотношение активностей ИЗО/ГИД около 1,20, в то время как катализаторы с большим модулем ПА/ Al_2O_3 в серии CoMo/H-ЛК и CoMo/H-A обладают и большей селективностью. Катализаторы серии CoMo/H-A не могут рассматриваться в качестве образцов, применимым к тестированию в промышленных реакторах. Крайне низкие значения ОПР приведут к разрушению гранул в процессе загрузки в реактор и эксплуатации. Образцы CoMo/H-ЛК-0,09 и CoMo/H-ЛК-0,12, хоть и имеют большую селективность, демонстрируют меньшую механическую прочность.

5.2 Исследование влияния размера частиц исходных порошков псевдобемита и алюмосиликата на эксплуатационные характеристики алюмосиликат-содержащих катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга

Образцы носителей и катализаторов, приготовленные с использованием порошков псевдобемита ПБ-Р1 с размером частиц 17 мкм и 12 мкм и порошков алюмосиликата ААС-2 с размером частиц 29, 18 и 13 мкм, были исследованы комплексом физико-химических методов. Результаты представлены в Таблице 5.2.

Таблица 5.2 - Физические и каталитические свойства носителей и катализаторов, приготовленных с использованием порошков с различным размером частиц

Соотношение размеров частиц порошков ПБ-Р1 и ААС-2	17/29		17/18		17/13		12/29		12/18		12/13	
Образец	Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор
Удельная площадь поверхности, м ² /г	156	136	207	182	213	189	181	159	183	165	189	163
Объем пор, см ³ /г	0,45	0,41	0,59	0,55	0,60	0,55	0,54	0,50	0,55	0,51	0,57	0,53
Средний диаметр пор, Å	116	119	114	121	113	116	119	126	120	124	121	130
Влагоемкость, см ³ /г	0,85	-	0,87	-	0,88	-	0,86	-	0,86	-	0,87	-
ОПР, МПа	0,70	0,85	0,72	0,87	0,78	0,92	0,72	0,86	0,85	0,99	0,95	1,09
Конверсия серы при 240°C, %	-	78,8	-	79,0	-	79,2	-	78,7	-	78,8	-	78,9
Соотношение ИЗО/ГИД при 240°C	-	1,20	-	1,21	-	1,22	-	1,19	-	1,20	-	1,21

Исходные порошки псевдобемита ПБ-Р1 и аморфного алюмосиликата ААС-2 имели величины среднего размера частиц 17 и 29 мкм соответственно. Дополнительное измельчение порошков с помощью лабораторного дезинтегратора позволило получить образцы порошков алюмосиликата с размером частиц 18 и 13 мкм и образец псевдобемита с размером частиц 12 мкм. Дальнейшее измельчение с получением меньших фракций не проводилось вследствие технических ограничений используемого оборудования.

Уменьшение среднего размера частиц порошков, используемых при приготовлении носителей, оказало существенное влияние на текстурные свойства и эксплуатационные характеристики получающихся носителей. Дезинтеграция порошка алюмосиликата с 29 до 18 и 12 мкм привела к значительному росту величин удельной площади поверхности, объема пор и в меньшей степени среднего диаметра пор по данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Измельчение порошка псевдобемита с 17 до 12 мкм оказало влияние на текстурные характеристики носителей в меньшей степени, однако можно отметить некоторое увеличение текстурных параметров. Нанесение активных металлов снизило значение удельной площади поверхности на 20-25 см³/г и величину объема пор на 0,04-0,05 см³/г. Нанесение металлов на поверхность носителя происходило равномерно.

Влагоемкость носителей, приготовленных с измельченными порошками, изменялась в меньшей степени в зависимости от размера частиц. Значение этого параметра для всех носителей составило 0,85-0,88 см³/г.

Изменение размера частиц порошков псевдобемита и аморфного алюмосиликата оказало существенное влияние на прочностные характеристики получающихся носителей и катализаторов. Так, измельчение порошка ААС-2 с 29 до 13 мкм позволило увеличить объемную механическую прочность на раздавливание на 0,07-0,08 МПа для носителей и катализаторов. Измельчение порошка псевдобемита ПБ-Р1 с 17 до 12 мкм в меньшей степени повлияло на этот параметр – прирост прочности составил 0,02 МПа. Однако использование при приготовлении носителя порошка ААС-2 с размером частиц 13 мкм и порошка ПБ-Р1 с размером частиц 12 мкм позволило получить носитель и катализатор с величиной ОНР 0,95 и 1,09 МПа соответственно.

Тестирование катализаторов в гидроочистке модельной смеси позволило оценить влияние размера частиц исходных порошков на каталитические свойства образцов катализаторов. Значения конверсии серы и соотношение величин ИЗО-ГИД при температуре гидроочистки 240°C приведены в Таблице 5.2. Получено, что конверсия серы для всех образцов катализаторов достаточно близка вне зависимости от размера частиц исходных порошков при приготовлении носителя. Значения конверсии серы находятся в диапазоне 78,7-79,2 %. Можно заметить некоторое увеличение конверсии серы при росте степени измельчения исходных

порошков, что может быть объяснено некоторым увеличением насыпного веса получающихся катализаторов.

Селективность катализаторов, определяемая как соотношение изомеризующей активности к гидрирующей, была определена при температуре процесса гидроочистки 240°C. Получено, что отношение величин ИЗО/ГИД для всех образцов катализаторов достаточно близко и составляет 1,19-1,22. Степень измельчения частиц исходных порошков аморфного алюмосиликата ААС-2 и псевдобемита ПБ-Р1 оказывает незначительное влияние на селективность получающихся катализаторов. Это позволяет сохранять достаточно высокую селективность образцов при увеличении прочностных характеристик.

5.3 Исследование каталитических свойств разработанного промышленного катализатора в селективной гидроочистке бензина каталитического крекинга

На промышленном оборудовании ЗАО «Нижегородские сорбенты» был синтезирован образец катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ААС}$ с оптимальным составом, выбранным на основании результатов, полученных в Главах 3-5 настоящей диссертации. Носитель имел массовое соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ААС} = 50/50$. При приготовлении носителя использовался порошок псевдобемита ПБ-Р1 и аморфного алюмосиликата ААС-2, в качестве пептизирующего агента была выбрана лимонная кислота, молярное соотношение $\text{ЛК}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,06$. Катализатор содержал в своем составе 6,0 масс. % молибдена и 2,2 масс. % кобальта.

5.3.1 Исследование физико-химических параметров разработанного промышленного катализатора

Отобранная представительная проба катализатора была исследована комплексом физико-химических методов (Таблица 5.3).

Таблица 5.3 - Физико-химические параметры разработанного промышленного катализатора CoMo/Al₂O₃+AAC

Параметр	CoMo/Al ₂ O ₃ +AAC
Внешний вид	Гранулы розово-фиолетового цвета в поперечном сечении в форме трилистника с диаметром описанной окружности 1,4-1,5 мм
Химический состав, масс. %:	
- Al	38,8
- Si	4,8
- Mo	6,1
- Co	2,2
- Na	0,015
- Fe	0,01
Текстурные характеристики:	
- Удельная площадь поверхности, м ² /г	243
- Объем пор, см ³ /г	0,73
- Средний диаметр пор, Å	118
ОПР, МПа	1,23
Насыпной вес, г/см ³	0,69
Содержание КЦ по данным ТПД аммиака, мкмоль/г:	
- Слабые КЦ	166
- Средние КЦ	274
- Сильные КЦ	49
- Всего	489
Морфология активного сульфидного компонента по данным ПЭМВР на поверхности Al ₂ O ₃ / на поверхности AAC:	
- Среднее число слоёв на 1000 нм ²	57 / 35
- Средняя длина слоя, нм	3,6 / 3,6
- Среднее число слоёв в пакете	2,4 / 1,9

Катализатор представлял собой гранулы длиной 8-12 мм светлого розово-фиолетового цвета с сечением в форме трилистника с диаметром описанной окружности 1,4-1,5 мм.

Исследование химического состава катализатора методом ИСП-АЭС показало присутствие оксидов алюминия, кремния, кобальта, молибдена, натрия, железа, кальция и магния. Присутствие железа, кальция и магния обусловлено использованием хозяйственно-питьевой воды при приготовлении исходного порошка аморфного алюмосиликата. Натрий в катализаторе присутствует из аморфного алюмосиликата, при синтезе которого используется жидкое стекло в качестве источника кремния. Содержание кремния 4,8 масс. % обусловлено присутствием аморфного алюмосиликата в составе носителя. Содержание активных металлов соответствует теоретически ожидаемому (6,0 масс. % молибдена и 2,2 масс. % кобальта) с допустимой погрешностью.

Катализатор $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ имеет удельную площадь поверхности $243 \text{ м}^2/\text{г}$, средний объем пор $0,73 \text{ см}^3/\text{г}$ и средний диаметр пор 118 Å . Распределение пор по размерам и изотерма адсорбции приведены на Рисунке 5.3.

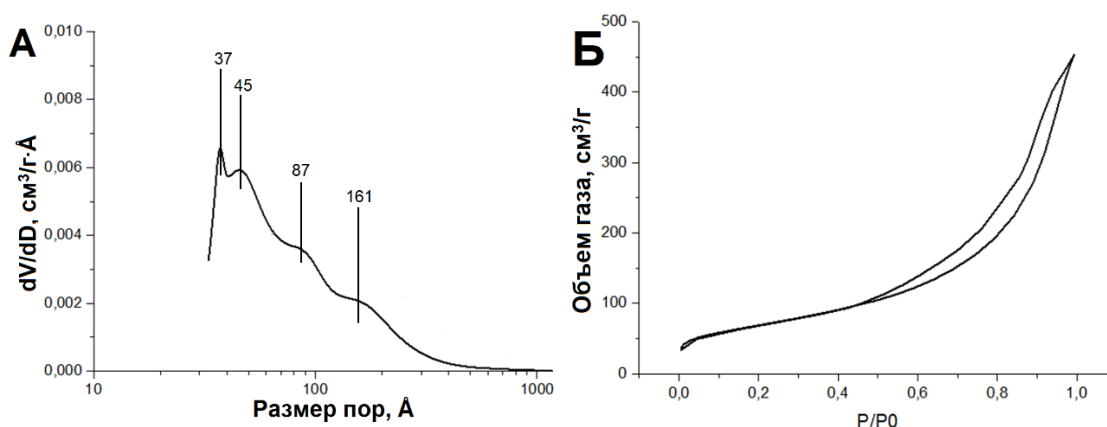


Рисунок 5.3 - Распределение пор по размерам (а) и изотерма адсорбции-десорбции (б) для разработанного промышленного катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$

Из данных, представленных на рисунке 5.3, видно, что распределение пор по размерам имеет широкий полимодальный вид с положениями максимумов 37 Å , 45 Å и максимумами на плечах 87 Å и 161 Å . Пик с положением 37 Å характерен для алюмосиликатных носителей из-за явления кавитации в тонких мезопорах, пик на 45 Å привнесен в состав катализатора также от аморфного алюмосиликата. Пики с положениями 87 и 161 Å привнесены в состав образца от псевдобемита ПБ-Р1, использованного при приготовлении катализатора, и имеющего максимум в распределении пор по размерам в этой области. Изотерма адсорбции-десорбции относится в IV типу. Вид петли гистерезиса свидетельствует о присутствии в катализаторе щелевидных и бутылкообразных пор.

Объемная механическая прочность на раздавливание для данного образца составила $1,23 \text{ МПа}$. Насыпной вес полученного катализатора составил $0,69 \text{ г}/\text{см}^3$.

Общая кислотность катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ по данным ТПД аммиака составила 489 мкмоль/г, содержание слабых, средних и сильных КЦ – 166, 274 и 49 мкмоль/г соответственно.

Методом ПЭМВР был изучен сульфидированный катализатор $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$. Локализация активного компонента происходит преимущественно на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазы. Однако сульфидные частицы активного компонента также были видны на поверхности алюмосиликата, хотя и в меньшем количестве. Среднее число слоёв активного компонента на 1000 нм^2 на поверхности оксида алюминия в составе носителя составляет 57 частиц, на алюмосиликате – около 35 частиц. Средняя длина слоя активного компонента на различных подложках близка и составляет около 3,6 нм. Среднее число слоев в пакете частиц на оксиде алюминия составляет 2,4, на алюмосиликате – около 1,9 слоёв. Данные результаты являются характерными для алюмосиликат-содержащих катализаторов и согласуются в ранее полученными данными о морфологии активного сульфидного компонента методом ПЭМВР.

Катализатор $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ был протестирован в различных фракциях бензина каталитического крекинга для установления активности и стабильности в превращении реального сырья.

5.3.2 Исследование каталитических свойств разработанного промышленного катализатора в селективной гидроочистке бензина каталитического крекинга

5.3.2.1 Гидрообессеривающая активность в превращении сырья с различным содержанием серы в бензине каталитического крекинга

Важной задачей является разработка катализаторов, позволяющих получать продукт гидроочистки бензина каталитического крекинга с содержанием серы менее 10 мг/кг и минимальным уменьшением октанового числа. Современные импортные катализаторы гидроочистки БКК снижают октановое число по исследовательскому методу не более чем на 1,5 пункта. Следовательно, желаемыми параметрами при гидроочистке БКК являются содержание серы в продукте менее 10 мг/кг и снижение ИОЧ менее чем на 1,5 пункта.

С целью установления влияния содержания серы в сырье на активность и селективность, катализатор $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ был протестирован в гидроочистке БКК с различными содержаниями серы для установления максимального содержания серы в сырье, при котором возможно достижение заданных параметров. Чем больше серосодержащих соединений в исходном сырье, тем жёстче требуются условия, чтобы их удалить. В результате наблюдается большее снижение октанового числа за счет интенсивных процессов гидрирования.

Тестирование проводилось в превращении БКК с содержанием серы 656, 870, 1240 и 2170 мг/кг. Для жидких продуктов гидроочистки контролировались остаточное содержание серы и снижение октанового числа по расчетному исследовательскому методу [11]. Для каждого типа сырья подбирались температурные режимы, позволяющие достичь остаточного содержания менее 10 мг/кг серы. Графически результаты представлены на рисунке 5.4.

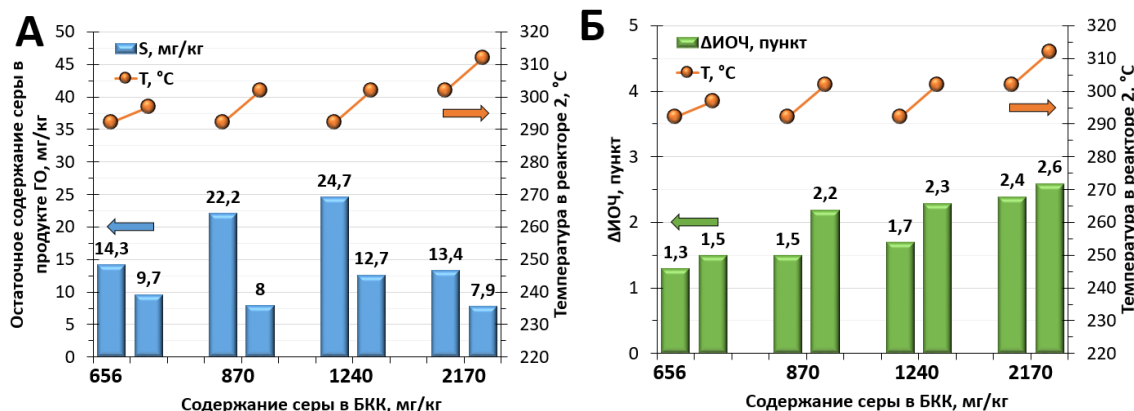


Рисунок 5.4 - Остаточное содержание серы (а) и ΔИОЧ (б) для сырья с различным содержанием серы при превращении на катализаторе $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ при различных температурных режимах

При гидроочистке БКК с различными содержаниями серы на катализаторе $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ начальная температура составляла 259°C в реакторе 1 и 282°C в реакторе 2 при ОСПС 2,00 ч⁻¹. В указанных условиях возможно получение продукта гидроочистки, по содержанию серы близкого к экологическому классу 4. Для достижения содержания серы, соответствующего классу 5, температуру проведения процесса потребовалось увеличить до 279°C в реакторе 1 и 302°C в реакторе 2. В этих условиях был получен продукт с содержанием серы менее 10 мг/кг, однако при этом снижение ИОЧ составляло 2,2 пункта.

При гидроочистке ТФ БКК с добавками серы на катализаторе $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ продукт с содержанием серы не более 10 мг/кг при снижении ИОЧ не более 1,5 пункта был получен при гидроочистке фракции БКК, содержащей 656 мг/кг серы. При гидроочистке широкой фракции БКК с близким содержанием серы наблюдалось более значительное снижение октанового числа. Гидроочистка тяжелой фракции БКК с добавлением 1000 и 2000 мг/кг серы до уровня не более 10 мг/кг требует увеличения температуры проведения процесса и сопровождается снижением ИОЧ более 1,5 пункта.

Таким образом, получение гидроочищенного продукта на катализаторе $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ с содержанием серы не более 10 мг/кг при снижении ИОЧ не более 1,5 пункта возможно при содержании серы в сырье до 600-700 мг/кг серы.

5.3.2.2 Стабильность работы в присутствии различного содержания диолефинов в бензине каталитического крекинга

Для изучения влияния содержания диолефинов на активность и селективность катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AAC}$ в ТФ БКК было добавлено 0,5 мас. % и 1,0 мас. % изопрена. Тестирование проводилось при условиях, обеспечивающих получение менее 10 мг/кг серы в продукте, при фиксировании величины снижения ИОЧ. Результаты тестирования катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AAC}$ в гидроочистке БКК с различным содержанием изопрена графически приведены на Рисунке 5.5.

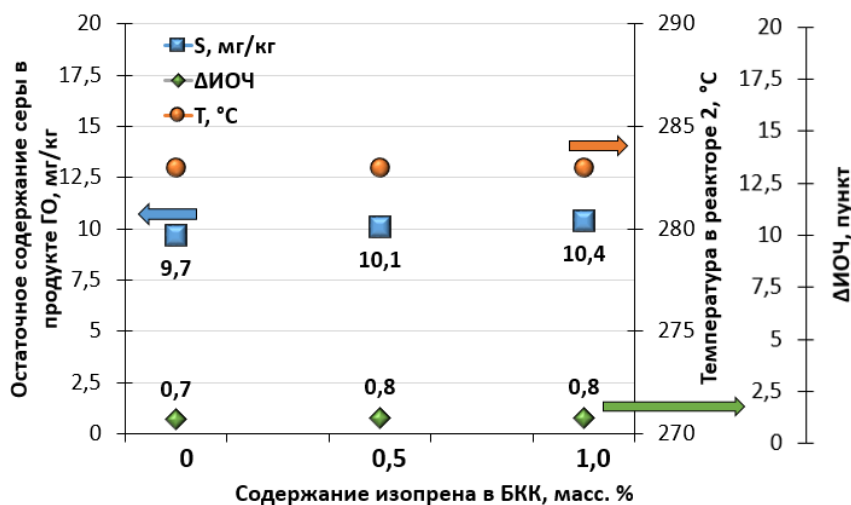


Рисунок 5.5 - Остаточное содержание серы и ΔИОЧ для сырья с различным содержанием изопрена при превращении на катализаторе $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AAC}$

Согласно полученным данным, содержание в составе сырья до 1 масс. % изопрена не оказывает значительного влияния на активность и селективность разработанного катализатора в течение выбранного времени тестирования. Можно предположить, что в ресурсных испытаниях катализатор будет иметь меньшую стабильность в превращении сырья с высоким содержанием диолефинов, однако для оценки стабильности работы требуются более длительные каталитические испытания.

Несмотря на то, что проведенные испытания не показали явного эффекта от диолефинов на каталитические характеристики катализатора ГО БКК, ограничение содержания диолефинов в сырье представляется необходимым. Это требование обусловлено тем, что диолефины могут способствовать формированию углеродных отложений на защитном слое и в верхних слоях основного катализатора, приводя к увеличению перепада давления и снижению срока эксплуатации катализатора. В ходе выгрузки катализатора после проведения ресурсных испытаний в слое карбида кремния, находящемся выше слоя катализатора, отмечено формирование агломератов, содержащих углерод и карбид кремния, образующихся в

результате термически инициируемой полимеризации диолефинов с образованием смолоподобных веществ и углеродных отложений. Для минимизации рисков, связанных с негативным влиянием диолефинов, содержание диолефинов при гидроочистке БКК желательно ограничивать уровнем менее 0,1 мас. %, что соответствует малеиновому числу 0,8-1,0 мг/г.

5.3.2.3 Стабильность работы в течение более 1000 часов при гидроочистке широкой и тяжелой фракций бензина каталитического крекинга

Для определения стабильности работы катализатор $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ был протестирован в гидроочистке различных фракций БКК в ресурсных испытаниях длительностью 1056 часов.

На протяжении всего времени работы режимы выбирались таким образом, чтобы остаточное содержание серы в жидком продукте гидроочистки не превышало 10 мг/кг. Для продукта гидроочистки фиксировалась величина снижения октанового числа по исследовательскому методу. При необходимости температурный режим корректировался.

На Рисунке 5.6 графически приведены результаты тестирования разработанного катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ в гидроочистке тяжелой фракции БКК в течение 312 часов (13 суток). На оси абсцисс отложено время в сутках с момента начала испытания, включающее 2 суток сульфидирования и приработки катализатора.

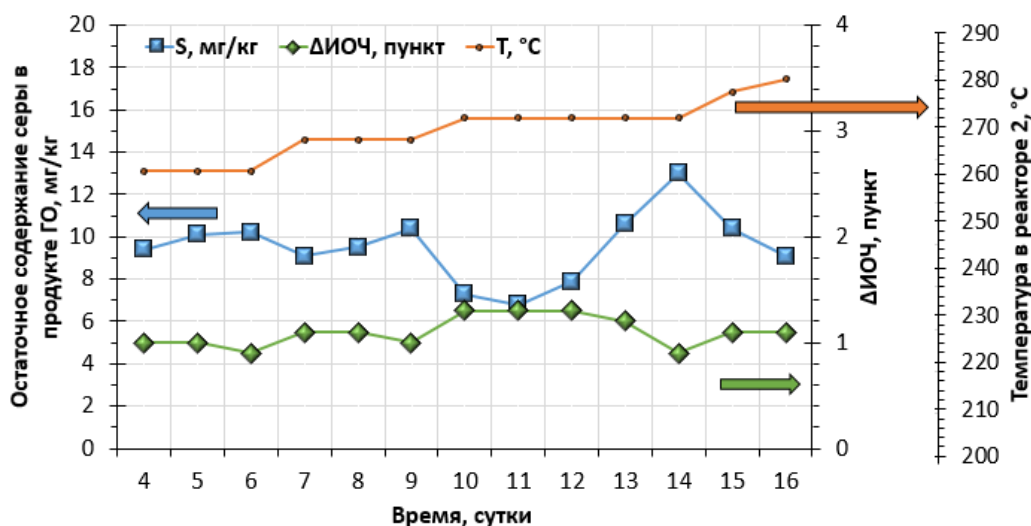


Рисунок 5.6 - Результаты тестирования катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ в гидроочистке тяжелой фракции БКК в течение 312 часов

Исходная тяжелая фракция БКК содержала 286 мг/кг серы и имела значение октанового числа по исследовательскому методу 88,1. Для того, чтобы добиться содержания серы менее 10 мг/кг, конверсия должна превышать 96,5 %. Для достижения остаточного содержания серы менее заданного значения требовалась периодическая коррекция температуры. В начале каталитического тестирования температура в реакторах 1 и 2 составляла 239 и 262 °C

соответственно. При тестировании катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ в первые 96 часов испытаний наблюдалось планомерное повышение количества серы в объединенной суточной пробе жидкого продукта гидроочистки с 9,4 на третьи сутки до 10,2 мг/кг на четвертые сутки с момента запуска испытаний. При этом снижение величины ИОЧ отмечалось на уровне 0,9-1,0 пункта. После превышения допустимой концентрации серы в продукте, температура процесса была повышена на 5 °С в обоих реакторах.

После изменения температурного режима в реакторах 1 и 2 на 244 и 267 °С соответственно, остаточное содержание серы в продукте гидроочистки снизилось до 9,1 мг/кг, ДИОЧ составило 1,1 пункта. Тестирование при этих температурах проводилось в течение 72 часов. После получения в продукте 10,4 мг/кг серы, температура процесса была повышена на 5 °С в обоих реакторах.

Тестирование при температурах 249 и 272 °С в реакторах 1 и 2 соответственно проводилось в течение 5 суток. Остаточное содержание серы планомерно повышалось с 7,3 до 13,0 мг/кг. Величина снижения ИОЧ составила 1,0-1,3 пункта.

Последовательный подъем температуры процесса на 5 °С на 15 сутки и на 2 °С на 16 сутки с момента начала испытаний позволил получить 9,1 мг/кг серы в продукте гидроочистки и снижение октанового числа относительно исходной ТФ БКК на 1,1 пункта.

Можно предположить, что приработка катализатора происходила на протяжении всего обозначенного временного интервала. Корректировки температурного режима происходили таким образом, чтобы поддерживать остаточное содержание серы менее 10 мг/кг. На протяжении всех 312 часов тестирования снижение октанового числа по исследовательскому методу не превышало 1,3 пункта, что позволяет говорить о высокой селективности катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ в гидроочистке тяжелой фракции бензина каталитического крекинга.

Для более детального понимания происходящих процессов жидкий продукт гидроочистки, отобранный на 12 сутки тестирования в ГО ТФ БКК, был охарактеризован комплексом методов (Приложение X).

В результате процесса гидроочистки по сравнению с исходным сырьем значительно снизилось содержание серы с 286 мг/кг в исходной ТФ БКК до 7,9 мг/кг в жидком продукте ГО. Степень гидрообессеривания составила 97,2 %.

Плотность жидкого продукта гидроочистки снизилась на 1,1 кг/м³. В процессе гидрирования доля олефинов уменьшилась на 1,7 масс. %, доля н-парафинов увеличилась на 1,2 масс. %, доля ароматических углеводородов уменьшилась на 0,9 масс. %. Протекающие процессы изомеризации позволили повысить содержание изо-парафинов с 23,3 до 24,1 масс. %. Также несколько возросла доля циклоалканов с 15,9 масс. % в исходной ТФ БКК до 16,4 масс. %.

% в жидком продукте ГО. Диеновые углеводороды подверглись гидрированию, о чем свидетельствует то, что малеиновое число после процесса гидроочистки было ниже предела обнаружения метода, доля диеновых углеводородов стала меньше 0,07 масс. %. В процессе тестирования процессы крекинга и образования легкокипящих компонентов были незначительны – выход жидкой фракции составил 99,5 %.

Расчетное октановое число по исследовательскому методу тяжелой фракции БКК составило 88,1 пунктов. При гидроочистке на разработанном катализаторе $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ ИОЧ продукта составило 86,8 пунктов. Снижение ИОЧ на 1,3 пункта объясняется происходящими изменениями в групповом составе нефтепродуктов. Таким образом, при гидроочистке на разработанном катализаторе $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ удалось избежать сильного снижения октанового числа.

После проведения 312 часов тестирования катализатора в гидроочистке ТФ БКК, в реактор подали другое сырье, не прерывая испытания. На Рисунке 5.7 графически приведены результаты тестирования разработанного катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ в гидроочистке широкой фракции БКК в течение 312 часов (13 суток).

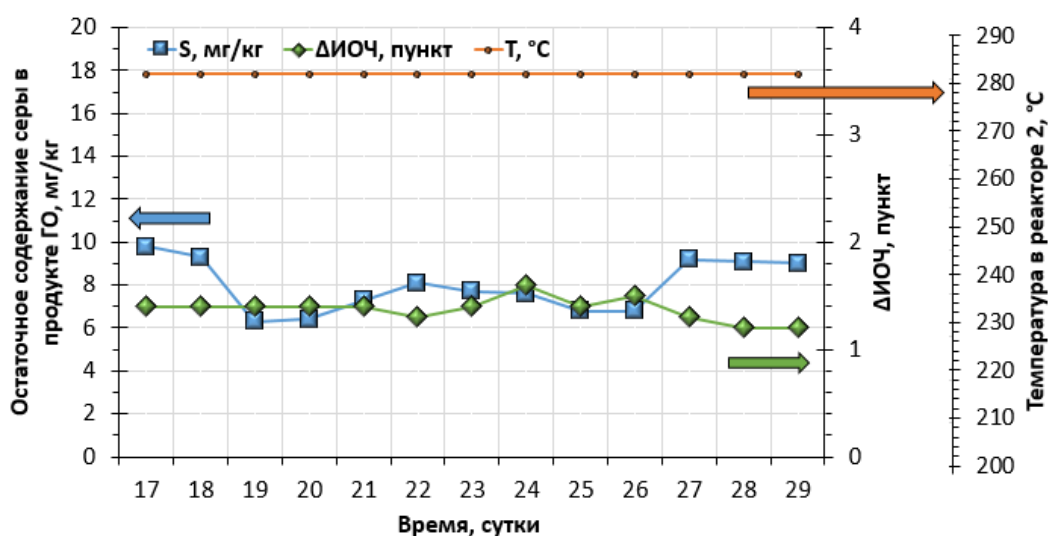


Рисунок 5.7 - Результаты тестирования катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ в гидроочистке широкой фракции БКК в течение 312 часов

Исходная широкая фракция БКК имела 224 мг/кг серы и значение октанового числа по исследовательскому методу 90,9. Для того, чтобы добиться содержания серы менее 10 мг/кг в продуктах гидроочистки, конверсия серы должна превышать 95,5 %. В начале каталитического тестирования температура в реакторах 1 и 2 составляла 259 и 282 °C соответственно. Данный температурный режим, выбранный на основании ранее проведенных исследований, показал возможность получения жидкого продукта гидроочистки с требуемым содержанием серы. На протяжении всех 312 часов тестирования температурный режим не корректировался,

температура в реакторах 1 и 2 составляла 259 и 282 °С соответственно. Остаточное содержание серы в продуктах составляло 6,3-9,8 мг/кг. Из данных, представленных на Рисунке 5.7, можно заметить, что в первые 2 суток тестирования в ГО широкой фракции содержание серы несколько выше (9,3-9,8 мг/кг), чем в следующие 8 суток (6,3-8,1 мг/кг). Данное явление может быть объяснено приработкой катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AAC}$ при тестировании на новом виде сырья. Планомерное повышение содержания серы на 11-13 сутки тестирования в гидроочистке широкой фракции БКК до 9,0-9,2 мг/кг свидетельствует о происходящих процессах дезактивации катализатора. Можно предположить, что при тестировании в данных условиях в течение большего количества времени потребовалась бы коррекция температурного режима через несколько суток испытаний. На протяжении всех 312 часов тестирования снижение октанового числа по исследовательскому методу на протяжении всего времени тестирования, за исключением суточной пробы продуктов ГО на 8 сутки испытаний, не превышало 1,5 пунктов, что позволяет говорить о достаточной селективности катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AAC}$ в гидроочистке широкой фракции бензина каталитического крекинга.

Для более детального понимания происходящих процессов, жидкий продукт гидроочистки, отобранный на 28 сутки тестирования (12 сутки тестирования в ГО ШФ БКК), был охарактеризован комплексом методов (Приложение X).

В результате процесса гидроочистки по сравнению с исходным сырьем значительно снизилось содержание серы с 224 мг/кг в исходной ШФ БКК до 9,1 мг/кг в жидком продукте ГО. Степень гидрообессеривания составила 95,9 %.

Плотность жидкого продукта гидроочистки незначительно снизилась на 1 кг/м^3 , что может быть объяснено изменением в углеводородном составе. В процессе гидрирования доля олефинов уменьшилась на 3,5 масс. %, доля н-парафинов увеличилась на 2,5 масс. %, доля ароматических углеводородов уменьшилась на 1,2 масс. %. Протекающие процессы изомеризации позволили повысить содержание изо-парафинов с 27,4 до 29,4 масс. %. Также несколько возросла доля циклоалканов с 11,8 масс. % в исходной ШФ БКК до 13,0 масс. % в жидком продукте ГО. Диеновые углеводороды подверглись гидрированию, о чем свидетельствует то, что малеиновое число после процесса гидроочистки было ниже предела обнаружения метода, так как доля диеновых углеводородов стала меньше 0,07 масс. %. В процессе тестирования процессы крекинга и образования легкокипящих компонентов были незначительны – выход жидкой фракции составил 99,1 %.

Расчетное октановое число по исследовательскому методу широкой фракции БКК составляло 90,9 пунктов. При гидроочистке на разработанном катализаторе $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AAC}$ ИОЧ продукта составило 89,7 пунктов. Снижение ИОЧ в 1,2 пункта можно объяснить происходящими изменениями в групповом составе нефтепродуктов. Увеличение доли н-

парафинов, снижение доли олефинов и ароматических углеводородов было частично скомпенсировано увеличением количества наftenов и изо-парафинов. В результате при гидроочистке на разработанном катализаторе $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ удалось избежать снижения октанового числа более чем на 1,5 пункта.

Для определения стабильности работы разработанного катализатора в длительных испытаниях по завершению тестирования катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ в ГО широкой фракции, каталитические испытания были продолжены в гидроочистке тяжелой фракции БКК. В установку тестирования подавали другое сырье, не прерывая испытания. Данный переход был направлен на изучение стабильности катализатора в течение длительного времени в превращении тяжелого сырья, которое может оказывать более отравляющее действие на катализатор. Длительность данного фрагмента испытаний составила 408 часов. На Рисунке 5.8 графически приведены результаты тестирования разработанного катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ в гидроочистке тяжелой фракции БКК в течение 408 часов (16 суток).

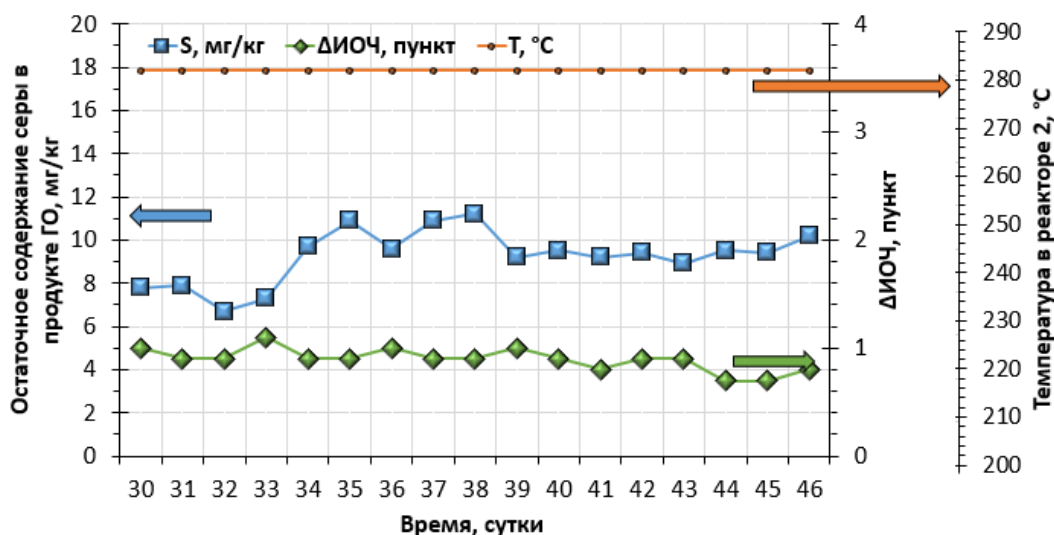


Рисунок 5.8 - Результаты тестирования катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ в гидроочистке тяжелой фракции БКК в течение 408 часов

Исходная тяжелая фракция БКК имела 286 мг/кг серы и значение октанового числа по исследовательскому методу 88,1. Для того, чтобы добиться содержания серы менее 10 мг/кг в продуктах гидроочистки, конверсия должна превышать 96,5 %. В начале каталитического тестирования температура в реакторах 1 и 2 составляла 259 и 282 °C соответственно, температурный режим не корректировался после гидроочистки широкой фракции БКК.

На протяжении всех 408 часов тестирования температурный режим не корректировался, температура в реакторах 1 и 2 составляла 259 и 282 °C соответственно. Остаточное содержание серы в продуктах составляло 6,7-11,2 мг/кг. Из данных, представленных на Рисунке 5.8, можно заметить, что в первые 2 суток тестирования в ГО тяжелой фракции содержание серы

несколько выше (7,8-7,9 мг/кг), чем в следующие 2 суток (6,7-7,3 мг/кг). Данное явление может быть также объяснено приработкой катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ при тестировании на новом виде сырья. Повышение и относительно высокие остаточные количества серы на 5-9 сутки тестирования в гидроочистке тяжелой фракции БКК до 9,7-11,2 мг/кг свидетельствует о происходящих процессах дезактивации катализатора. Поскольку не отмечалось устойчивое планомерное повышение количества серы в продукте, было решено продолжить тестирование без корректировки температурного режима. На 10 сутки остаточное содержание серы в жидком продукте ГО стабилизировалось и составило 8,9-9,5 мг/кг, на протяжении 10-16 суток тестирования в гидроочистке тяжелой фракции количество серы не превышало 10 мг/кг. Описанное явление на 5-9 сутки может быть объяснено процессом дезактивации, происходящей на $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$, однако приработка видоизменившегося катализатора позволила выровнять режим работы образца и получать продукт с требуемым содержанием серы.

На протяжении всех 408 часов тестирования снижение октанового числа по исследовательскому методу на протяжении всего времени тестирования не превышало 1,1 пункта. Более того, в большинстве суточных проб при тестировании в ГО ТФ БКК снижение величины ИОЧ составило менее 0,9 пункта. Это позволяет говорить о достаточной селективности катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ в длительной гидроочистке тяжелой фракции бензина каталитического крекинга.

Для более детального понимания происходящих процессов, жидкий продукт гидроочистки, отобранный на 41 сутки тестирования (12 сутки тестирования в ГО ТФ БКК), был охарактеризован комплексом методов (Приложение X). Таким образом, в результате процесса гидроочистки по сравнению с исходным сырьем значительно снизилось содержание серы с 286 мг/кг в исходной ТФ БКК до 9,2 мг/кг в жидком продукте ГО. Степень гидрообессеривания составила 96,8 %.

Плотность жидкого продукта гидроочистки незначительно снизилась – на $0,9 \text{ кг/м}^3$. Стоит отметить, что при превращении в ходе процесса гидроочистки, содержания различных классов углеводородов изменялись незначительно. В процессе гидрирования доля олефинов уменьшилась на 1,5 масс. %, доля н-парафинов увеличилась на 0,3 масс. %, доля ароматических углеводородов уменьшилась на 0,5 масс. %. Протекающие процессы изомеризации позволили повысить содержание изо-парафинов с 23,3 до 24,1 масс. %. Также несколько возросла доля циклоалканов с 15,9 масс. % в исходной ТФ БКК до 16,6 масс. % в жидком продукте ГО. Диеновые углеводороды подверглись гидрированию, о чем свидетельствует то, что малеиновое число после процесса гидроочистки было ниже предела обнаружения метода, так как доля диеновых углеводородов стала меньше 0,07 масс. %. В

процессе тестирования процессы крекинга и образования легкокипящих компонентов практически отсутствовали – выход жидкой фракции составил 99,8 %.

Расчетное октановое число по исследовательскому методу ШФ БКК составляло 88,1 пунктов. При гидроочистке на разработанном катализаторе $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAS}$ ИОЧ продукта составило 87,3 пунктов. Небольшое снижение ИОЧ в 0,8 пункта можно объяснить происходящими изменениями в групповом составе нефтепродуктов, хотя соотношение различных классов УВ значительно не изменилось. В результате при гидроочистке на разработанном катализаторе $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAS}$ удалось избежать сильного снижения ОЧ.

Таким образом, разработанный промышленно синтезированный катализатор $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAS}$ был протестирован в ресурсных испытаниях длительностью 1056 часов в гидроочистке тяжелой и широкой фракций бензина каталитического крекинга. Остаточное содержание серы менее 10 мг/кг достигалось практически во всех образцах суточных проб. На протяжении всего времени тестирования катализатор позволял получать жидкие продукты ГО, имеющие величину $\Delta\text{ИОЧ}$ менее 1,5 пункта. В случае гидроочистки ТФ БКК, данный параметр практически во всех случаях не превышал 1,1 пункта. В случае гидроочистки ШФ БКК, данный параметр практически во всех случаях не превышал 1,4 пункта.

Полученные результаты позволяют говорить о том, что разработанный катализатор $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAS}$ является стабильным при длительной работе в гидроочистке различных фракций бензина каталитического крекинга. Незначительные корректировки температурного режима позволяют достигать заданных показателей на протяжении всех 1056 часов тестирования. Кроме того, коррекция температуры тестирования после выхода катализатора на стационарный режим работы не требовалась, что позволяет говорить об устойчивости катализатора к дезактивации в течение длительного пробега.

Разработанный катализатор $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAS}$ является активным в процессе удаления серы из тяжелой фракции бензина каталитического крекинга, а также является достаточно селективным, так как позволяет получать продукт со снижением октанового числа по исследовательскому методу менее чем на 1,1 пункта.

Полученные результаты позволяют говорить о том, что разработанный катализатор $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAS}$ является активным в процессе удаления серы из ШФ БКК, а также является достаточно селективным, так как позволяет получать продукт со снижением ИОЧ менее чем на 1,5 пункта. Данный катализатор является перспективным в процессе ГО ШФ БКК, позволяя в достаточной степени удалять серу без сильного снижения ИОЧ. Это может позволить оптимизировать процесс ГО широкой фракции бензина каталитического крекинга, исключив стадию предварительного фракционирования БКК, тем самым снизив экономические затраты.

Заключение к главе 5

Выбор пептизирующего агента и его модуля оказывает значительное влияние на параметры получающихся катализаторов. Использование азотной и лимонной кислоты в качестве пептизирующего агента приводит к получению носителей и катализаторов с большими значениями насыпного веса и ОПР, чем в случае аммиачной пластификации. Более развитая текстура образуется в случае серии носителей и катализаторов с аммиаком. Из-за того, что все исследованные ПА полностью удаляются на стадии термообработки носителей, их влияние на кислотные свойства носителей и катализаторов обуславливаются только процессами химического взаимодействия при пептизации. Для носителей с различными ПА и различными модулями не отмечалось существенных различий в кислотности поверхности по данным ТПД аммиака. СоМоS фаза, локализованная на поверхности аморфного алюмосиликата и на поверхности оксида алюминия, имеет различную морфологию. Для всех катализаторов вне зависимости от способа пептизации наблюдались близкие параметры частиц активного компонента, локализованного на поверхности аморфного алюмосиликата. Морфология активного компонента, локализованного на поверхности Al_2O_3 , зависит от типа и количества пептизирующего агента. В случае образцов, приготовленных с использованием азотной кислоты, с увеличением кислотного модуля наблюдается небольшое снижение числа слоев в пакете и средней длины слоя. С увеличением аммиачного модуля наблюдается формирование большего количества полислоистых частиц активного компонента. Использование лимонной кислоты в качестве ПА оказывает незначительно влияние на морфологию активных сульфидных частиц вне зависимости от кислотного модуля.

Для всех серий образцов с увеличением модуля ПА/ Al_2O_3 увеличивается активность катализаторов в гидрообессеривании. Катализаторы, приготовленные с использованием аммиака в качестве пептизирующего агента, демонстрируют значительно большую активность в гидрообессеривании. Серия катализаторов СоМо/Н-АК демонстрирует наименьшую гидрообессеривающую активность. При температуре гидроочистки $240^\circ C$ величина ИЗО превосходит ГИД практически для всех катализаторов. Увеличение количества азотной кислоты в составе носителя приводит к снижению изомеризирующей активности в катализаторах, в то время как для катализаторов, приготовленных с аммиаком или лимонной кислотой, увеличение количества пептизирующего агента приводит к возрастанию изомеризирующей способности.

Можно предположить, что разница в изменении соотношения ИЗО/ГИД с увеличением модуля связана с поведением пептизирующего агента на стадии смешения, пластификации и формовки. Несмотря на то, что псевдобемит имеет амфотерную природу, лимонная кислота и

аммиак являются слабыми кислотой и основанием соответственно. В то время как HNO_3 – сильная кислота, которая обладает высокой реакционной способностью. Можно предположить, что при добавлении к исходным порошкам ААС и ПБ азотной кислоты наблюдается более сильное химическое взаимодействие псевдобемита и АК. В результате происходит перерастворение поверхностных участков частиц псевдобемита, изменяется химия и физическая форма поверхности. Лимонная кислота и аммиак либо взаимодействуют с поверхностью ПБ в меньшей степени, либо выступают в качестве пластифицирующего, а не пептизирующего агента. В результате химия поверхности меняется не так кардинально, как в случае обработки АК. Однако исследование образцов носителей и катализаторов не показало столь существенную разницу в исследовании химии поверхности, хотя изменения текстурных свойств в большей степени зависят от природы и количества пептизирующего агента. Вероятно, чувствительности используемых методов недостаточно для детального исследования столь тонких взаимодействий и превращений, происходящих при пептизации смеси ААС и ПБ.

При учете совокупности физических и каталитических свойств, оптимальным пептизирующим агентом может быть выбрана лимонная кислота при молярном соотношении $\text{ЛК}/\text{Al}_2\text{O}_3$ равном 0,06. Данный образец демонстрирует наибольшую конверсию серы 78,8 % при 240 °С, изомеризирующая активность превышает гидрирующую в 1,20 раз при 240 °С процесса гидроочистки сырья, моделирующего БКК. Кроме того, величина ОПР данного катализатора составляет 0,85 МПа.

Уменьшение среднего размера частиц порошков, используемых при приготовлении носителей, позволило достичь больших значений удельной площади поверхности и среднего объема пор. Использование меньших по размеру частиц порошков псевдобемита ПБ-Р1 и аморфного алюмосиликата ААС-2 позволило увеличить значение ОПР катализатора на 0,24 МПа по сравнению с образцом с неизмельченными порошками. Такая существенная разница может быть объяснена геометрическими представлениями и более легким процессом окружения и связывания частиц не пептизируемого алюмосиликата пептизируемым псевдобемитом. Тестирование катализаторов в гидроочистке модельной смеси показало, что размер частиц исходных порошков в незначительной степени влияет на активность и селективность катализаторов. Такой подход оптимизации эксплуатационных характеристик позволяет сохранять достаточно высокую селективность образцов при увеличении прочности.

По результатам исследований, проведенных в главах 3-5 настоящей диссертации, на промышленном оборудовании ЗАО «Нижегородские сорбенты» был наработан образец катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ААС}$. Характеристики промышленно-синтезированного образца согласуются с ранее приведенными результатами исследований лабораторно-приготовленных катализаторов.

Катализатор $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ был протестирован в гидроочистке БКК с различными содержаниями серы. Показано, что получение гидроочищенного продукта с содержанием серы не более 10 мг/кг при снижении ИОЧ не более 1,5 пункта возможно при гидроочистке на катализаторе $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ фракции БКК, содержащей не более 600-700 мг/кг серы.

Катализатор $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ был протестирован в гидроочистке БКК с различными содержаниями изопрена. Показано, что содержание в составе сырья до 1 масс. % изопрена не оказывает значительного влияния на активность и селективность разработанного катализатора в течение выбранного времени тестирования.

Для определения стабильности работы катализатор $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ был протестирован в гидроочистке различных фракций БКК в ресурсных испытаниях длительностью 1056 часов. На протяжении всего времени работы режимы выбирались таким образом, чтобы остаточное содержание серы в жидком продукте гидроочистки не превышало 10 мг/кг, и фиксировалась величина $\Delta\text{ИОЧ}$. При получении $\Delta\text{ИОЧ}$ менее 1,5 пункта делали вывод о высокой селективности катализатора.

На протяжении первых 312 часов тестирования в гидроочистке тяжелой фракции БКК снижение октанового числа по исследовательскому методу не превышало 1,3 пункта. Дальнейший переход на широкую фракцию БКК и тестирование в течение 312 часов показало, что остаточное содержание серы в продуктах составляло 6,3-9,8 мг/кг без коррекции температурного режима. Снижение ИОЧ на протяжении практически всего времени тестирования не превышало 1,5 пункта.

Дальнейшее тестирование образца в ГО ТФ БКК в течение 408 часов показало, что остаточное содержание серы в продуктах составляло 6,7-11,2 мг/кг без коррекции температурного режима. Превышение заданных значений по количеству серы имело единичный характер вследствие процессов дезактивации и приработки катализатора. На протяжении всех 408 часов тестирования снижение ИОЧ не превышало 1,1 пункта.

Полученные результаты [212-214] позволяют говорить о том, что разработанный катализатор $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ является стабильным при длительной работе в гидроочистке различных фракций БКК. Разработанный катализатор $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ является активным в процессе удаления серы из тяжелой и широкой фракции бензина каталитического крекинга, а также является достаточно селективным, так как позволяет получать продукт со снижением октанового числа по исследовательскому методу менее чем на 1,5 пункта.

Выводы

1. Изучено влияние соотношения аморфного алюмосиликата и оксида алюминия в композитном носителе на свойства $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга. Установлено, что с ростом концентрации AAC уменьшается прочность и насыпной вес катализатора, и возрастает удельная поверхность и концентрация Льюисовских и Бренстедовских кислотных центров. При концентрации AAC 50 % и более, активность катализаторов в гидрировании олефинов снижается в 2-2,5 раза, а в их изомеризации увеличивается в 1,3-2,8 раз в сравнении с $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатором.

2. Изучено влияние способа синтеза и свойств псевдобемита, использованного в качестве связующего в композитном алюмосиликат-содержащем носителе, на свойства $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга. Катализаторы, приготовленные из псевдобемитов, синтезированных по гидротермальной технологии, содержат более 500 мкмоль/г средних и слабых кислотных центров, и вследствие этого обладают большей активностью в гидрообессеривании и изомеризации олефинов, чем катализаторы, приготовленные из псевдобемитов, полученных по алкоголятной технологии или методом осаждения. Установлена зависимость между соотношением изомеризующей и гидрирующей активностей от отношения слабых и средних центров в составе композитных носителей по данным ТПД аммиака. Показано, что для системы $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ изомеризующая способность превышает гидрирующую при соотношении слабых и средних кислотных центров в катализаторе менее 1,85.

3. Изучено влияние природы и количества пептизирующего агента (азотная кислота, лимонная кислота, аммиак) на физико-химические и каталитические свойства получающихся образцов носителей и катализаторов. Показано, что тип пептизатора не оказывает влияния на гидрообессеривающую активность. Однако пептизация носителя лимонной кислотой при молярном соотношении ЛК/ Al_2O_3 позволяет получать катализаторы с высокой механической прочностью (0,85 МПа) при соотношении активностей ИЗО/ГИД около 1,20 при 240 °С. Совокупность физико-химических признаков делает лимонную кислоту более перспективным пептизирующим агентом для синтеза катализаторов.

4. Показано, что уменьшение среднего размера частиц порошков псевдобемита с 17 до 12 мкм и аморфного алюмосиликата с 29 до 13 мкм, используемых при приготовлении композитного носителя в составе $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализаторов, приводит к увеличению прочности и удельной поверхности на 20 % и практически не оказывает влияния на каталитическую активность и селективность в гидроочистке сырья, моделирующего бензин каталитического крекинга.

5. На основании полученных результаты об оптимальном содержании аморфного алюмосиликата в составе композитного носителя, о влиянии способа приготовления псевдобемита, о влиянии пластифицирующего агента и формы, и размера частиц псевдобемита и аморфного алюмосиликата разработан и произведен на промышленном оборудовании $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ катализатор гидроочистки бензина каталитического крекинга. Катализатор позволяет гидроочищать широкую и тяжёлую фракции БКК с содержанием серы до 600-700 мг/кг серы и до 1,0 масс. % диолефинов с получением бензина с содержанием серы не более 10 мг/кг при снижении ИОЧ не более чем на 1,5 пункта. При ресурсных испытаниях в течении более 1000 часов катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ в гидроочистке широкой и тяжелой фракций бензина каталитического крекинга было показано, что разработанный катализатор сохраняет свою активность и селективность.

Список сокращений и условных обозначений

ААС	– аморфный алюмосиликат
АК	– азотная кислота
БКК	– бензин каталитического крекинга
БКЦ	– Бренстедовский кислотный центр
ГДС	– гидрообессеривание
ГИД	– гидрирование
ГО	– гидроочистка
ИЗО	– изомеризация
ИК	– инфракрасная
ИОЧ	– октановое число по исследовательскому методу
ИСП-АЭС	– атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой
КК	– каталитический крекинг
КЦ	– кислотный центр
ЛК	– лимонная кислота
ЛКЦ	– Льюисовский кислотный центр
ЛФ	– легкая фракция
МОЧ	– октановое число по моторному методу
ОПР	– объемная механическая прочность на раздавливание
ОСПС	– объемная скорость подачи сырья
ОЧ	– октановое число
ПА	– пептизирующий агент
ПБ	– псевдобемит
ППП	– потери при прокаливании
ПЭМВР	– просвечивающая электронная спектроскопия высокого разрешения
РФЭС	– рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СГД	– селективное гидрирование диенов
СФ	– средняя фракция
СЭМ	– сканирующая электронная спектроскопия
ТПД	– термопрограммируемая десорбция
ТФ	– тяжелая фракция
УВ	– углеводород
ШФ	– широкая фракция
ЭСДО	– электронная спектроскопия диффузного отражения

Список опубликованных по теме диссертации работ

1. Avdeenko E.A., Nadeina K.A., Klimov O.V., Larina T.V., Gerasimov E.Y., Golubev I.S., Noskov A.S. Influence of Pseudoboehmite Properties on Characteristics of CoMo/ASA-Al₂O₃ Catalysts for Selective Hydrotreating of FCC Gasoline // **Materials Today Chemistry**. - 2023. - V.33. – №101717. – P.1-15.
2. Avdeenko E.A., Nadeina K.A., Larina T.V., Pakharukova V.P., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Gabrienko A.A., Vatutina Y.V., Klimov O.V., Noskov A.S. Advances of Isomerizing-hydrogenating Properties of CoMo Catalysts Supported on ASA-Al₂O₃ // **Journal of the Korean Chemical Society**. - 2022. - V.66. - №5. - P.349-361.
3. Stolyarova E.A., Danilevich V.V., Klimov O.V., Gerasimov E.Y., Ushakov V.A., Chetyrin I.A., Lushchikova A.E., Saiko A.V., Kondrashev D.O., Kleimenov A.V., Noskov A.S. Comparison of Alumina Supports and Catalytic Activity of CoMoP/γ-Al₂O₃ Hydrotreating Catalysts Obtained Using Flash Calcination of Gibbsite and Precipitation Method // **Catalysis Today**. - 2020. - V.353. - P.88-98.
4. Danilevich V.V., Stolyarova E.A., Vatutina Y.V., Gerasimov E.Y., Ushakov V.A., Saiko A.V., Klimov O.V., Noskov A.S. Optimizing the Properties of an Alumina Support of Hydrotreating Catalysts by Introducing Boron and Sulfur at the Stage of Obtaining Pseudoboehmite by Hydrothermal Treatment of the Product Produced by Flash Calcination of Gibbsite // **Catalysis in Industry**. - 2019. - V.11. - №4. - P.301-312.
5. Пат. 2687734 Российская Федерация, МПК⁷ B01J 37/02, B01J 23/882, B01J 21/04, B01J 31/04, C10G 45/08. Способ приготовления катализатора гидроочистки бензина каталитического крекинга [Текст] / Климов О.В., Столярова Е.А., Перейма В.Ю., Надеина К.А., Залесский С.А., Носков А.С. Заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Газпромнефть - Московский НПЗ". - №2018144678; заявл. 17.12.2018; опубл. 16.05.2019. – 12 с.
6. Пат. 2688155 Российская Федерация, МПК⁷ C10G 45/08, B01J 21/02. Способ гидроочистки бензина каталитического крекинга [Текст] / Климов О.В., Столярова Е.А., Перейма В.Ю., Надеина К.А., Сайко А.В., Носков А.С. Заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Газпромнефть - Московский НПЗ". - №2018144679; заявл. 17.12.2018; опубл. 20.05.2019. – 11 с.
7. Пат. 2691065 Российская Федерация, МПК⁷ B01J 23/85, B01J 31/26, B01J 21/02, B01J 21/12, B01J 35/00, C10G 45/08. Катализатор гидроочистки бензина каталитического крекинга [Текст] / Климов О.В., Столярова Е.А., Перейма В.Ю., Надеина К.А., Залесский С.А., Носков А.С. Заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Газпромнефть - Московский НПЗ". - №2018144677; заявл. 17.12.2018; опубл. 10.06.2019. – 11 с.

Список литературы

1. Капустин, В. М. Технология переработки нефти. В 2-х частях. Часть вторая. Деструктивные процессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – КолосС. – Москва, 2007. – 334 с.
2. Devers, E. Selective desulphurisation of catalytic cracking gasolines / E. Devers, S. Brunet // Catalysis by transition metal sulphides / ed. H. Toulhoat, P. Raybaud. – Paris, 2013. – P. 579-608.
3. Siddiqui, M. A. B. Sulfur reduction in FCC gasoline using catalyst additives / M. A. B. Siddiqui, S. Ahmed, A. M. Aitani, C. F. Dean // Applied Catalysis A: General. – 2006. – V. 303. – № 1. – P. 116-120.
4. Melpolder, F. W. Composition of Naphtha from Fluid Catalytic Cracking / F. W. Melpolder, R. A. Brown, W. S. Young, C. E. Headington // Industrial & Engineering Chemistry. – 1952. – V. 44. – № 5. – P. 1142-1146.
5. Ramnäs, O. Characterization of sixty alkenes in a cat-cracked gasoline naphtha by gas chromatography / O. Ramnäs, U. Östermark, G. Petersson // Chromatographia. – 1994. – V. 38. – № 3-4. – P. 222-226.
6. Наметкин, С. С. Химия нефти / С. С. Наметкин. – АН СССР. – Москва, 1955. – 799 с.
7. Nurmukhametova, E. R. Research of catalytic cracking gasoline / E. R. Nurmukhametova, A. F. Akhmetov, A. R. Rakhmatullin // Oil and Gas Business. – 2014. – № 2. – P. 181-193.
8. ГОСТ 32513-2013. Топлива Моторные. Бензин Неэтилированный : Межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 ноября 2013 г. № 1864-ст : введен впервые : дата введения 2015-01-01 / подготовлен Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (ОАО «ВНИИ НП»). - Москва : Стандартинформ, 2014. - V, 40 с. ; 29 см. - Текст : непосредственный.
9. ГОСТ 32339-2013. Нефтепродукты. Определение детонационных характеристик моторных топлив. Исследовательский метод : Межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 ноября 2013 г. № 726-ст : введен впервые : дата введения 2015-01-01 / подготовлен Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ» (ФГУП «ВНИЦСМВ»). - Москва :

Стандартинформ, 2014. - V, 24 с. ; 29 см. - Текст : непосредственный.

10. ГОСТ 32340-2013. Нефтепродукты. Определение Детонационных Характеристики Моторных и Авиационных Топлив . Моторный Метод : Межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 ноября 2013 г. № 725-ст : введен впервые : дата введения 2015-01-01 / подготовлен Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ» (ФГУП «ВНИЦСМВ»). - Москва : Стандартинформ, 2014. - V, 23 с. ; 29 см. - Текст : непосредственный.

11. Ghosh, P. Development of a detailed gasoline composition-based octane model / P. Ghosh, K. J. Hickey, S. B. Jaffe // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2006. – V. 45. – № 1. – P. 337-345.

12. Rock, K. L. FCC gasoline Treating Issues and Experience / K. L. Rock, R. M. Foley, H. M. Putman, A. S. Bakshi, M. Som // *Digital Refining*. – 1998. – V. 4. – P. 1-8.

13. Magyar, S. Reactivity of several olefins in the HDS of full boiling range FCC gasoline over PtPd/USY / S. Magyar, J. Hancsók, D. Kalló // *Fuel Processing Technology*. – 2008. – V. 89. – № 8. – P. 736-739.

14. Lovell, W. G. Knocking Characteristics of Pure Hydrocarbons / W. G. Lovell // *Industrial & Engineering Chemistry*. - 1948. - V.40. - №12. - P.2388-2438.

15. Ouyang, F. Effect of operating conditions on olefin distribution in FCC gasoline as part of an olefin reduction process / F. Ouyang, X. Pei, X. Zhao, X. Liu, H. Weng // *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*. – 2010. – V. 12. – № 4. – P. 34-42.

16. Toba, M. Reactivity of olefins in the hydrodesulfurization of FCC gasoline over CoMo sulfide catalyst / M. Toba, Y. Miki, T. Matsui, M. Harada, Y. Yoshimura // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2007. – V. 70. – № 1-4. – P. 542-547.

17. Vrinat, M. L. The kinetics of the hydrodesulfurization process - a review / M. L. Vrinat // *Applied Catalysis*. – 1983. – V. 6. – № 2. – P. 137-158.

18. Dunning, H. N. Review of Olefin Isomerization / H. N. Dunning // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1953. – V. 45. – № 3. – P. 551-564.

19. Brunet, S. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: A review / S. Brunet, D. Mey, G. Pérot, C. Bouchy, F. Diehl // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – V. 278. – № 2. – P. 143-172.

20. ТР ТС 013/2011. О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту : Технический регламент таможенного союза : издание официальное : утвержден решением комиссии Таможенного союза от 18 октября 2011 года №826 : введен впервые : дата введения 2012-01-01 /

Москва : Стандартинформ, 2011. - V, 72 с. ; 29 см. - Текст : непосредственный.

21. Lappas, A. A. Sulfur reduction in FCC gasoline / A. A. Lappas, J. Valla, I. A. Vasalos, C. W. Kuehler, J. Francis, P. O'Connor, N. J. Gudde // ACS Division of Petroleum Chemistry, Inc. Preprints. – 2002. – V. 47. – № 1. – P. 50-52.
22. Yin, C. Determination of Organic Sulfur Compounds in Naphtha. Part I. Identification and Quantitative Analysis of Sulfides in FCC and RFCC Naphthas / C. Yin, G. Zhu, D. Xia // ACS Division of Petroleum Chemistry, Inc. Preprints. – 2002. – V. 47. – № 4. – P. 391-395.
23. Huo, Q. Synthesis and application of a novel mesoporous zeolite L in the catalyst for the HDS of FCC gasoline / Q. Huo, T. Dou, Z. Zhao, H. Pan // Applied Catalysis A: General. – 2010. – V. 381. – № 1-2. – P. 101-108.
24. Hancsók, J. Selective desulphurization and denitrogenation of hydrocarbon mixtures rich in olefins / J. Hancsók, Z. Szoboszlai, T. Kasza // Catalysis Today. – 2011. – V. 176. – № 1. – P. 177-181.
25. Magyar, S. Hydrodesulfurization and hydroconversion of heavy FCC gasoline on PtPd/H-USY zeolite / S. Magyar, J. Hancsók, D. Kalló // Fuel Processing Technology. – 2005. – V. 86. – № 11. – P. 1151-1164.
26. Duan, A. Synthesis of a novel zeolite W and application in the catalyst for FCC gasoline hydro-upgrading / A. Duan, T. Li, H. Niu, X. Yang, Z. Wang, Z. Zhao, G. Jiang, J. Liu, Y. Wei, H. Pan // Catalysis Today. – 2015. – V. 245. – P. 163-171.
27. Yin, C. Hydrotreating of cracked naphtha over Ni/HZSM-5 catalyst / C. Yin, R. Zhao, C. Liu // Energy and Fuels. – 2003. – V. 17. – № 5. – P. 1356-1359.
28. Fan, Y. Selectivity enhancement of Co-Mo/Al₂O₃ FCC gasoline hydrodesulfurization catalysts via incorporation of mesoporous Si-SBA-15 / Y. Fan, G. Shi, H. Liu, X. Bao // Fuel. – 2011. – V. 90. – № 5. – P. 1717-1722.
29. Jaimes, L. FCC gasoline desulfurization using a ZSM-5 catalyst: Interactive effects of sulfur containing species and gasoline components / L. Jaimes, M. Badillo, H. De Lasa // Fuel. – 2011. – V. 90. – № 5. – P. 2016-2025.
30. Yin, C. Hydrodesulfurization of cracked naphtha over zeolite-supported Ni-Mo-S catalysts / C. Yin, C. Liu // Applied Catalysis A: General. – 2004. – V. 273. – № 1-2. – P. 177-184.
31. Yin, C. Transformation of olefin over Ni/HZSM-5 catalyst / C. Yin, R. Zhao, C. Liu // Fuel. – 2005. – V. 84. – № 6. – P. 701-706.
32. Jaimes, L. Desulfurization of FCC Gasoline: Novel Catalytic Processes with Zeolites / L. Jaimes, G. M. Tonetto, M. L. Ferreira, H. de Lasa // International Journal of Chemical Reactor Engineering. – 2008. – V. 6. – № 1.
33. Zhao, X. Effect of hydrothermal treatment temperature on FCC gasoline upgrading

properties of the modified nanoscale ZSM-5 catalyst / X. Zhao, X. Guo, X. Wang // Fuel Processing Technology. – 2007. – V. 88. – № 3. – P. 237-241.

34. Zhao, X. Characterization of modified nanoscale ZSM-5 catalyst and its application in FCC gasoline upgrading process / X. Zhao, X. Guo, X. Wang // Energy and Fuels. – 2006. – V. 20. – № 4. – P. 1388-1391.

35. Jaimes, L. Catalytic conversion of thiophene under mild conditions over a ZSM-5 catalyst. A kinetic model / L. Jaimes, H. De Lasa // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2009. – V. 48. – № 16. – P. 7505-7516.

36. Fan, J. Hierarchically Ordered Micro-/Mesoporous Material Assembled by a Zeolite W Nanocrystal and Its Hydro-Upgrading Performance for FCC Gasoline / J. Fan, A. Duan, X. Wang // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2020. – V. 59. – № 3. – P. 1101-1112.

37. Zhang, R. Efficiently reducing olefin content of FCC gasoline over ZSM-5 zeolite based catalyst via hydro-upgrading / R. Zhang, Y. Ju, P. Wu // Catalysis Today. – 2022. – V. 405-406. – P. 57-65.

38. Zhao, R. Synthesis, characterization, and application of hydrotalcites in hydrodesulfurization of FCC gasoline / R. Zhao, C. Yin, H. Zhao, C. Liu // Fuel Processing Technology. – 2003. – V. 81. – № 3. – P. 201-209.

39. Klimova, T. New selective Mo and NiMo HDS catalysts supported on Al₂O₃-MgO(x) mixed oxides / T. Klimova, D. A. Solís-Casados, J. Ramírez // Catalysis Today. – 1998. – V. 43. – № 1-2. – P. 135-146.

40. Flego, C. Mixed oxides as a support for new CoMo catalysts / C. Flego, V. Arrigoni, M. Ferrari, R. Riva, L. Zanibelli // Catalysis Today. – 2001. – V. 65. – № 2-4. – P. 265-270.

41. Pérez-Martínez, D. J. Interpretation of the catalytic functionalities of CoMo/ASA FCC-naphtha-HDT catalysts based on its acid properties / D. J. Pérez-Martínez, E. M. Gaigneaux, S. A. Giraldo, A. Centeno // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2011. – V. 335. – № 1-2. – P. 112-120.

42. Nadeina, K. A. Catalysts based on amorphous aluminosilicates for selective hydrotreating of FCC gasoline to produce Euro-5 gasoline with minimum octane number loss / K. A. Nadeina, O. V. Klimov, V. Y. Pereima, G. I. Koryakina, I. G. Danilova, I. P. Prosvirin, E. Yu. Gerasimov, A. M. Yegizariyan, A. S. Noskov // Catalysis Today. – 2016. – V. 271. – P. 4-15.

43. Nadeina, K. A. Amorphous silica-alumina – perspective supports for selective hydrotreating of FCC gasoline: Influence of Mg / K. A. Nadeina, O. V. Klimov, I. G. Danilova, V. Yu. Pereyma, E. Yu. Gerasimov, I. P. Prosvirin, A. S. Noskov // Applied Catalysis B: Environmental. – 2018. – V. 223. – P. 22-35.

44. Zheng, X. D. Study on olefin alkylation of thiophenic sulfur in FCC gasoline using

La₂O₃-modified HY zeolite / X. D. Zheng, H. J. Dong, X. Wang, L. Shi // *Catalysis Letters*. – 2009.

45. Xia, B. Effects of the Active Phase of CoMo/ γ -Al₂O₃ Catalysts Modified Using Cerium and Phosphorus on the HDS Performance for FCC Gasoline / B. Xia, L. Cao, K. Luo // *Energy and Fuels*. – 2019. – V. 33. – № 5. – P. 4462-4473.

46. Botin, A. A. Effect of Surface Concentration of Nickel on the Activity and Selectivity of Ni/ZnO-Al₂O₃ Sorbents in Reactive-Adsorption Desulfurization of Olefin-Containing Feedstock / A. A. Botin, A. V. Mozhaev, R. E. Boldushevskii, Yu. A. Khamzin, P. A. Nikulshin // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2022. – V. 58. – № 2. – P. 275-282.

47. Botin, A. A. Reactive Adsorption Desulfurization of Olefin-Containing Feedstocks over Ni/ZnO-Al₂O₃ Adsorbents: Effects of ZnO-Al₂O₃ Support Composition / A. A. Botin, A. V. Mozhaev, Y. A. Khamzin, Yu. A. Khamzin, P. A. Nikulshin // *Petroleum Chemistry*. – 2022. – V. 62. – № 6. – P. 621-627.

48. Дзисько, В. А. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов / В. А. Дзисько, А. П. Карнаухов, Д. В. Тарасова. – Наука. – Новосибирск, 1978. – 384 с.

49. Klimov, O.V. Supported on alumina Co-Mo hydrotreating catalysts: Dependence of catalytic and strength characteristics on the initial AlOOH particle morphology / O. V. Klimov, K. A. Leonova, G. I. Koryakina, E. Yu. Gerasimov, I. P. Prosvirin, S. V. Cherepanova, S. V. Budukva, V. Y. Pereyma, P. P. Dik, O. A. Parakhin, A. S. Noskov // *Catalysis Today*. – 2014. – V. 220-222. – P. 66-77.

50. Stolyarova, E. A. Comparison of alumina supports and catalytic activity of CoMoP/ γ -Al₂O₃ hydrotreating catalysts obtained using flash calcination of gibbsite and precipitation method / E. A. Stolyarova, V. V. Danilevich, O. V. Klimov, E. Yu. Gerasimov, V.A. Ushakov, I. A. Chetyrin, A. E. Lushchikova, A. V. Saiko, D. O. Kondrashev, A. V. Kleimenov, A. S. Noskov // *Catalysis Today*. – 2020. – V. 353. – P. 88-98.

51. Dik, P. P. Influence of zeolite content in NiW/Y-ASA-Al₂O₃ catalyst for second stage hydrocracking / P. P. Dik, I. S. Golubev, M. O. Kazakov, V. Y. Pereyma, M. Y. Smirnova, I. P. Prosvirin, E. Yu. Gerasimov, D. O. Kondrashev, V. A. Golovachev, A. V. Kleimenov, O. S. Vedernikov, O. V. Klimov, A. S. Noskov // *Catalysis Today*. – 2021. – V. 377. – P. 50-58.

52. Leonova, K. A. Hydroprocessing of hydrocracker bottom on Pd containing bifunctional catalysts / P. P. Dik, O. V. Klimov, I. G. Danilova, K. A. Leonova, V. Yu. Pereyma, S. V. Budukva, D. D. Uvarkina, M. O. Kazakov, A. S. Noskov // *Catalysis Today*. – 2016. – V. 271. – P. 154-162.

53. Dik, P. P. Composition of stacked bed for VGO hydrocracking with maximum diesel yield / P.P. Dik, O.V. Klimov, G.I. Koryakina, K.A. Leonova, V.Yu. Pereyma, S.V. Budukva, E.Yu. Gerasimov, A.S. Noskov // *Catalysis Today*. – 2014. – V. 220-222. – P. 124-132.

54. Hocheplid, J. F. Influence of precipitation conditions (pH and temperature) on the

morphology and porosity of boehmite particles / J. F. Hochepied, P. Nortier // *Powder Technology*. – 2002. – V. 128. – № 2-3. – P. 268-275.

55. Yoldas, B. E. Hydrolysis of aluminium alkoxides and bayerite conversion / B. E. Yoldas // *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*. – 1973. – V. 23. – № 11. – P. 803-809.

56. Danilevich, V. V. Optimizing the Properties of an Alumina Support of Hydrotreating Catalysts by Introducing Boron and Sulfur at the Stage of Obtaining Pseudoboehmite by Hydrothermal Treatment of the Product Produced by Flash Calcination of Gibbsite / V. V. Danilevich, E. A. Stolyarova, Yu. V. Vatutina, E. Yu. Gerasimov, V. A. Ushakov, A. V. Saiko, O. V. Klimov, A. S. Noskov // *Catalysis in Industry*. – 2019. – V. 11. – № 4. – P. 301-312.

57. Safaei, M. Effect of temperature on the synthesis of active alumina by flash calcination of gibbsite / M. Safaei // *Journal of the Australian Ceramic Society*. – 2017. – V. 53. – № 2. – P. 485-490.

58. Rayo, P. Different alumina precursors in the preparation of supports for HDT and HDC of Maya crude oil / P. Rayo, A. Rodríguez-Hernández, P. Torres-Mancera // *Catalysis Today*. – 2018. – V. 305. – P. 2-12.

59. Karouia, F. Control of the textural properties of nanocrystalline boehmite (γ -AlOOH) regarding its peptization ability / F. Karouia, M. Boualleg, M. Digne, P. Alphonse // *Powder Technology*. – 2013. – V. 237. – P. 602-609.

60. Danner, A. The relevance of kneading and extrusion parameters in the manufacture of active porous aluminas from pseudo-boehmites / A. Danner, K. K. Unger // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1987. – V. 31. – P. 343-351.

61. Jong, K. P. De. Synthesis of Solid Catalysts. *Synth. Solid Catal.* / K. P. De Jong; ed. K. P. de Jong. – Wiley, 2009. – 401p.

62. Badoga, S. Synthesis and characterization of mesoporous aluminas with different pore sizes: Application in NiMo supported catalyst for hydrotreating of heavy gas oil / S. Badoga, R. V. Sharma, A. K. Dalai, J. Adjaye // *Applied Catalysis A: General*. – 2015. – V. 489. – P. 86-97.

63. Wu, W. A facile synthesis strategy for structural property control of mesoporous alumina and its effect on catalysis for biodiesel production / W. Wu, Z. Wan, W. Chen // *Advanced Powder Technology*. – 2014. – V. 25. – P. 1220-1226.

64. Jirátová, K. Influence of aluminium hydroxide peptization on physical properties of alumina extrudates / K. Jirátová, L. Janáček, P. Schneider // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1983. – V. 16. – P. 653-663.

65. Mitchell, S. From powder to technical body: The undervalued science of catalyst scale up / S. Mitchell, N. L. Michels, J. Pérez-Ramírez // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – V. 42. –

№ 14. – P. 6094-6112.

66. Morgado, E. Characterization of Peptized Boehmite Systems: An²⁷Al Nuclear Magnetic Resonance Study / E. Morgado, Y. L. Lam, S. M. C. Menezes, L. F. Nazar // *Journal of Colloid And Interface Science*. – 1995. – V. 176. – № 2. – P. 432-441.

67. Levin, O. V. Effect of acid peptization on characteristics of aluminum oxide as a support / O. V. Levin, V. G. Sidel'kovskaya, R. R. Aliev, E. A. Leshcheva // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 1997. – V. 33. – № 2. – P. 97-100.

68. Drouin, J. M. Rheology and structure of peptized boehmite pastes / J. M. Drouin, T. Chopin, P. Nortier, H. Van Damme // *Journal of Colloid And Interface Science*. – 1988. – V. 125. – № 1. – P. 314-326.

69. Wu, D. Effects of process factors on extrusion of hierarchically porous ZSM-5 zeolite / D. Wu, M. Tang // *Powder Technology*. – 2019. – V. 352. – P. 79-90.

70. Occelli, M. L. Hydrotreating catalysts containing pillared clays / M. L. Occelli, R. J. Rennard // *Catalysis Today*. – 1988. – V. 2. – № 2-3. – P. 309-319.

71. Grzechowiak, J. R. Effect of MCM-41 on the physicochemical properties of Mo and NiMo catalysts and their performance in DBT conversion / J. R. Grzechowiak, K. Mrozińska, A. Masalska // *Catalysis Today*. – 2006. – V. 114. – № 2-3. – P. 272-280.

72. Wunderlich, W. TEM characterization of sol-gel-processed alumina-silica and alumina-titania nano-hybrid oxide catalysts / W. Wunderlich, P. Padmaja, K. G. K. Warriar // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2004. – V. 24. – № 2. – P. 313-317.

73. Singh, U. Method for Peptization of Aluminum Oxide for Fluidized Catalysts / U. Singh, S. Krishnamoorthy, M. S. Ziebarth, W.-C. Cheng. – 2021.

74. Wassermann, M. Process for making extrudates from aluminum oxyhydrates / M. Wassermann, A. Meyer // *Catalysis Today*. – 2007. – V. 121. – P. 261-270.

75. Ovchinnikova, E. V. Study of acid-modified aluminum oxides produced by centrifugal thermal activation in dehydration of ethanol / E. V. Ovchinnikova, L. A. Isupova, I. G. Danilova, V. V. Danilevich, B. A. Chumachenko // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2016. – V. 89. – № 5. – P. 683-689.

76. Danilevich, V. V. Effect of modifying alumina desiccants with sulfuric acid on their physicochemical properties / V. V. Danilevich, L. A. Isupova, E. A. Paukshtis, V. A. Ushakov // *Kinetics and Catalysis*. – 2014. – V. 55. – № 3. – P. 372-379.

77. Lamberov, A. A. Effect of Peptization on Texture and Physicomechanical Properties of Aluminum Hydroxides / A. A. Lamberov, O. V. Levin, S. R. Egorova // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2003. – V. 76. – № 3. – P. 351-357.

78. Tregubenko, V. Y. Effect of pseudoboehmite peptization by organic acids on texture

characteristics of obtained aluminum oxides / V. Y. Tregubenko, I. E. Udras, V. A. Drozdov, A. S. Belyi // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2011. – V. 84. – № 1. – P. 9-16.

79. Rhee, Y. W. Preparation of alumina catalyst supports and NiMo/Al₂O₃ catalysts / Y. W. Rhee, J. A. Guin // Korean Journal of Chemical Engineering. – 1993. – V. 10. – № 2. – P. 112-123.

80. Krasij, B. V. Catalyst for reforming of gasoline fractions, and method of its preparation / B. V. Krasij, E. G. Kozlova, I. I. Sorokin // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2011. – V. 74. – P. 1152-1159.

81. Belyi, A. S. Method of preparing catalyst for reforming of gasoline fractions / A. S. Belyi, D. I. Kirianov, I. E. Udras, E. V. Zatulkina // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2012. – V. 81. – P. 1511-1522.

82. Tregubenko, V. Y. Preparation of Mesoporous Al₂O₃ from Aluminum Hydroxide Peptized with Organic Acids / V. Y. Tregubenko, I. E. Udras, A. S. Belyi // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – V. 90. – № 12. – P. 1961-1968.

83. Danilevich, V. V. Characteristics optimization of activated alumina desiccants based on product of a centrifugal thermal activation of gibbsite / V. V. Danilevich, L. A. Isupova, I. G. Danilova, R. A. Zotov, V. A. Ushakov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2016. – V. 89. – № 3. – P. 343-353.

84. Zotov, R. Influence of the composition, structure, and physical and chemical properties of aluminium-oxide-based sorbents on water adsorption ability / R. Zotov, E. Meshcheryakov, A. Livanova // Materials. – 2018. – V. 11. – № 1.

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

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

87. Nadeina, K. A. Guard bed catalysts for silicon removal during hydrotreating of middle distillates / K. A. Nadeina, M. O. Kazakov, A. A. Kovalskaya, V. V. Danilevich, O. V. Klimov, I. G. Danilova, D. F. Khabibulin, E. Yu. Gerasimov, I. P. Prosvirin, V. A. Ushakov, K. V. Fedotov, D. O. Kondrashev, A. V. Kleimenov, A. S. Noskov // Catalysis Today. – 2019. – V. 329. – P. 53-62.

88. Vatutina, Y. V. Influence of the phosphorus addition ways on properties of CoMo-catalysts of hydrotreating / Y. V. Vatutina, O. V. Klimov, E. A. Stolyarova, K. A. Nadeina, M. O.

Kazakov, E. Yu. Gerasimov, I.P. Prosvirin, T.V. Larina, A.S. Noskov // *Catalysis Today*. – 2019. – V. 329. – P. 13-23.

89. Shepeleva, M. N. Preparation of Strong Alumina Supports for Fluidized Bed Catalysts / M. N. Shepeleva, R. A. Shkrabina, Z. R. Ismagilov, V. B. Fenelonov // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1991. – V. 63. – P. 583-590.

90. Qiherima, X. Investigation on the active phase of CoMo catalyst for selective HDS by low temperature in situ FT-IR / X. Qiherima, H. Yuan, H. F. Li // *Chinese Chemical Letters*. – 2011. – V. 22. – № 3. – P. 366-369.

91. Topsøe, H. In situ Mössbauer emission spectroscopy studies of unsupported and supported sulfided CoMo hydrodesulfurization catalysts: Evidence for and nature of a CoMoS phase / H. Topsøe, B. S. Clausen, R. Candia // *Journal of Catalysis*. – 1981. – V. 68. – № 2. – P. 433-452.

92. Krebs, E. A DFT study of the origin of the HDS/HydO selectivity on Co(Ni)MoS active phases / E. Krebs, B. Silvi, A. Daudin, P. Raybaud // *Journal of Catalysis*. – 2008. – V. 260. – № 2. – P. 276-287.

93. Topsøe, H. The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts / H. Topsøe // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – V. 322. – P. 3-8.

94. Lauritsen, J. V. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS₂-based hydrotreating catalysts / J. V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G. H. Olesen // *Journal of Catalysis*. – 2007. – V. 249. – № 2. – P. 220-233.

95. Okamoto, Y. Effect of sulfidation temperature on the intrinsic activity of Co-MoS₂ and Co-WS₂ hydrodesulfurization catalysts / Y. Okamoto, A. Kato, K. Usman // *Journal of Catalysis*. – 2009. – V. 265. – № 2. – P. 216-228.

96. Okamoto, Y. Effect of sulfidation atmosphere on the hydrodesulfurization activity of SiO₂-supported Co-Mo sulfide catalysts: Local structure and intrinsic activity of the active sites / Y. Okamoto, K. Hioka, K. Arakawa // *Journal of Catalysis*. – 2009. – V. 268. – № 1. – P. 49-59.

97. Glasson, C. Sulfidation of an alumina supported CoMo hydrotreating catalyst: Variation of the S/(Co+Mo) ratio with the sulfiding temperature / C. Glasson, C. Geantet // *Catalysis Today*. – 1998. – V. 45. – № 1-4. – P. 341-346.

98. Garcia de Castro, R. Surface-dependent activity of model CoMoS hydrotreating catalysts / R. Garcia de Castro, E. Devers, M. Digne // *Journal of Catalysis*. – 2021. – V. 403. – P. 16-31.

99. Eijssbouts, S. MoS₂ morphology and promoter segregation in commercial Type 2 Ni-Mo/Al₂O₃ and Co-Mo/Al₂O₃ hydroprocessing catalysts / S. Eijssbouts, L. C. A. Van Den Oetelaar, R. R. Van Puijenbroek // *Journal of Catalysis*. – 2005. – V. 229. – № 2. – P. 352-364.

100. Leonova, K. A. Optimal pretreatment conditions for Co-Mo hydrotreatment catalysts

prepared using ethylenediamine as a chelating agent / K. A. Leonova, O. V. Klimov, D. I. Kochubey, Yu. A. Chesalov, E. Yu. Gerasimov, I. P. Prosvirin, A. S. Noskov // *Catalysis Today*. – 2014. – V. 220-222. – P. 327-336.

101. Vatutina, Y. V. Is it possible to reactivate hydrotreating catalyst poisoned by silicon? / Y. V. Vatutina, M. O. Kazakov, K. A. Nadeina, S. V. Budukva, I. G. Danilova, E. Yu. Gerasimov, E. A. Suprun, I. P. Prosvirin, O. A. Nikolaeva, A. A. Gabrienko, O. V. Klimov, A. S. Noskov // *Catalysis Today*. – 2021. – V. 378. – P. 43-56.

102. Tuxen, A. An atomic-scale investigation of carbon in MoS₂ hydrotreating catalysts sulfided by organosulfur compounds / A. Tuxen, H. Gøbel, B. Hinnemann // *Journal of Catalysis*. – 2011. – V. 281. – № 2. – P. 345-351.

103. Texier, S. Activation of alumina-supported hydrotreating catalysts by organosulfides: Comparison with H₂S and effect of different solvents / S. Texier, G. Berhault // *Journal of Catalysis*. – 2004. – V. 223. – № 2. – P. 404-418.

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

105. Oliviero, L. Organic additives for hydrotreating catalysts: A review of main families and action mechanisms / L. Oliviero, F. Maugé, P. Afanasiev // *Catalysis Today*. – 2021. – V. 377. – P. 3-16.

106. Gestel, J. Van. Catalytic Properties of a CoMo/Al₂O₃ Catalyst Presulfided with Alkyl Polysulfides: Comparison with Conventional Sulfiding / J. Van Gestel, J. Leglise, J. C. Duchet // *Journal of Catalysis*. – 1994. – V. 145. – № 2. – P. 429-436.

107. Dufresne, P. Activation of off site presulfided cobalt-molybdenum catalysts / P. Dufresne, N. Brahma, F. Labruière // *Catalysis Today*. – 1996. – V. 29. – № 1-4. – P. 251-254.

108. Labruière, F. Ex situ sulfidation by alkylpolysulfides: A route for the preparation of highly dispersed supported sulfides / F. Labruière, P. Dufresne, M. Lacroix, M. Breyse // *Catalysis Today*. – 1998. – V. 43. – № 1-2. – P. 111-116.

109. Berhault, G. The Role of Structural Carbon in Transition Metal Sulfides Hydrotreating Catalysts / G. Berhault, A. Mehta, A. C. Pavel, J. Yang, L. Rendon, M. J. Yácaman, L. C. Araiza, A. D. Moller, R. R. Chianelli // *Journal of Catalysis*. – 2001. – V. 198. – № 1. – P. 9-19.

110. Pashigreva, A. V. Activity and sulfidation behavior of the CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalyst: The effect of drying conditions / A. V. Pashigreva, G. A. Bukhtiyarova, O. V. Klimov, Yu. A. Chesalov, G. S. Litvak, A. S. Noskov // *Catalysis Today*. – 2010. – V. 149. – № 1-2. – P. 19-27.

111. Raybaud, P. Atomic Scale Structures of Mixed Lamellar Sulphides / P. Raybaud //

Catalysis by transition metal sulphides / ed. H. Toulhoat, P. Raybaud. – Paris, 1981. – P. 25-45.

112. Botin, A. A. Reactive adsorption desulfurization of model FCC gasoline on Ni-based adsorbents: Effect of active phase dispersion on activity and HDS/HYD selectivity / A. A. Botin, R. E. Boldushevskii, A. V. Mozhaev, M. Ghambarian, M. Balar, M. Ghashghaee, P. A. Nikulshin // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2023. – V. 337. – P. 122946.

113. Chainelli, R. R. Structure/Function Relations in Transition Metal Sulfide Catalysts / R. R. Chainelli, M. Daage // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1991. – V. 67. – № C. – P. 137-146.

114. Shimada, H. Morphology and orientation of MoS₂ clusters on Al₂O₃ and TiO₂ supports and their effect on catalytic performance / H. Shimada // *Catalysis Today*. – 2003. – V. 86. – № 1-4. – P. 17-29.

115. Kolboe, S. Catalytic hydrodesulfurization of thiophene. VII. Comparison between thiophene, tetrahydrothiophene, and n-butanethiol / S. Kolboe // *Canadian journal of chemistry*. – 1969. – V. 47. – № 1. – P. 352.

116. Leflaive, P. On the origin of sulfur impurities in fluid catalytic cracking gasoline - Reactivity of thiophene derivatives and of their possible precursors under FCC conditions / P. Leflaive, J. L. Lemberon, G. Pérot // *Applied Catalysis A: General*. – 2002. – V. 227. – № 1-2. – P. 201-215.

117. Harding, R. H. Reaction Kinetics of Gasoline Sulfur Compounds / R. H. Harding, R. R. Gatte, J. A. Whitecavage, R. F. Wormsbecher. – W&G.Co. - Berlin. - 1994. – 296p.

118. Cheng, W. C. Environmental fluid catalytic cracking technology / W. C. Cheng, G. Kim, A. W. Peters // *Catalysis Reviews - Science and Engineering*. – 1998. – V. 40. – № 1-2. – P. 39-79.

119. Corma, A. On the mechanism of sulfur removal during catalytic cracking / A. Corma, C. Martínez, G. Ketley, G. Blair // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – V. 208. – № 1-2. – P. 135-152.

120. Nikulshina, M. Enhancing the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene through the use of mixed MoWS₂ phase evidenced by HAADF / M. Nikulshina, A. Mozhaev, C. Lancelot, P. Blanchard, M. Marinova, C. Lamonier, P. Nikulshin // *Catalysis Today*. – 2019. – V. 329. – P. 24-34.

121. Song, C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel / C. Song // *Catalysis Today*. – 2003. – V. 86. – № 1-4. – P. 211-263.

122. Satterfield, C. N. Simultaneous Catalytic Hydrodenitrogenation of Pyridine and Hydrodesulfurization of Thiophene / C. N. Satterfield, M. Modell, J. A. Wilkens // *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*. – 1980. – V. 19. – № 1. – P. 154-160.

123. Kwart, H. Hydrodesulfurization of thiophenic compounds: The reaction mechanism /

- H. Kwart, G. C. A. Schuit, B. C. Gates // *Journal of Catalysis*. – 1980. – V. 61. – № 1. – P. 128-134.
124. Satterfield, C. N. Kinetics of thiophene hydrogenolysis on a cobalt molybdate catalyst / C. N. Satterfield, G. W. Roberts // *AIChE Journal*. – 1968. – V. 14. – № 1. – P. 159-164.
125. Daudin, A. Transformation of a model FCC gasoline olefin over transition monometallic sulfide catalysts / A. Daudin, S. Brunet, G. Perot // *Journal of Catalysis*. – 2007. – V. 248. – № 1. – P. 111-119.
126. Vogelaar, B.M. Catalyst deactivation during thiophene HDS: The role of structural sulfur / B. M. Vogelaar, P. Steiner, T. F. van der Zijden // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – V. 318. – P. 28-36.
127. Topsøe, H. *Hydrotreating Catalysis* / H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massoth. – Springer. – Berlin, New York, 1996. – 269p.
128. Saintigny, X. A theoretical study of the solid acid catalyzed desulfurization of thiophene / X. Saintigny, R. A. Van Santen, S. Clémendot, F. Hutschka // *Journal of Catalysis*. – 1999. – V. 183. – № 1. – P. 107-118.
129. Badawi, M. Kinetic study of olefin hydrogenation on hydrotreating catalysts / M. Badawi, L. Vivier, D. Duprez // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2010. – V. 320. – № 1-2. – P. 34-39.
130. Dos Santos, N. New insight on competitive reactions during deep HDS of FCC gasoline / N. Dos Santos, H. Dulot, N. Marchal, M. Vrinat // *Applied Catalysis A: General*. – 2009. – V. 352. – № 1-2. – P. 114-123.
131. Dorneles de Mello, M. Kinetic modeling of deep hydrodesulfurization of dibenzothiophenes on NiMo/alumina catalysts modified by phosphorus / M. Dorneles de Mello, F. de Almeida Braggio, B. da Costa Magalhães // *Fuel Processing Technology*. – 2018. – V. 177. – P. 66-74.
132. Badawi, M. Promoting effect of cobalt and nickel on the activity of hydrotreating catalysts in hydrogenation and isomerization of olefins / M. Badawi, L. Vivier, G. Pérot, D. Duprez // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2008. – V. 293. – № 1-2. – P. 53-58.
133. Mey, D. HDS of a model FCC gasoline over a sulfided CoMo/Al₂O₃ catalyst: Effect of the addition of potassium / D. Mey, S. Brunet, C. Canaff // *Journal of Catalysis*. – 2004. – V. 227. – № 2. – P. 436-447.
134. Tanaka, K. Molecular mechanisms of catalytic isomerization and hydrogen exchange of olefins over the MoS₂ single crystal catalysts: Regulation of catalytic processes by the conformation of active sites / K. Tanaka, T. Okuhara // *Journal of Catalysis*. – 1982. – V. 78. – № 1. – P. 155-164.
135. Левин, И. А. Определение октановых чисел бензинов прямой перегонки по их физико-химическим показателям / И. А. Левин, А. А. Попов, Б. . Энглин // *Нефтепереработка и*

нефтехимия. – 1985. – Т. 5. – С. 10-12.

136. Жоров, Ю. М. Производство высокооктановых бензинов / Ю. М. Жоров, А. А. Гуреев, Е. В. Смидович. – Химия. – Москва, 1981. – 219 с.

137. Гошкин, В.П. Моделирование смешения нефтепродуктов / В. П. Гошкин, В. В. Поздьяев, С. В. Дрогов, Н. В. Кузичкин // Химическая промышленность. – 2001. – Т. 7. – С. 49-52.

138. Рао, П. Исследование зависимости между детонацией и физическими свойствами / П. Рао // Нефтегазовые технологии. – 2007. – Т. 7. – С. 103-109.

139. Physical Constants of Organic Compounds // CRC Handbook of Chemistry and Physics / ed. J. Rumble. – 2019. – P. 576.

140. Wambeke, A. The active site for isoprene hydrogenation on MoS₂ γ-Al₂O₃ catalysts / A. Wambeke, L. Jalowiecki, S. Kasztelan // Journal of Catalysis. – 1988. – V. 109. – № 2. – P. 320-328.

141. Berhault, G. Metal Sulfides: Novel Synthesis Methods and Recent Developments / G. Berhault. – Elsevier B.V., 2016. – 360p.

142. Drescher, T. Sulfide Catalysis without Coordinatively Unsaturated Sites: Hydrogenation, Cis–Trans Isomerization, and H₂/D₂ Scrambling over MoS₂ and WS₂ / T. Drescher, F. Niefind, W. Bensch, W. Grünert // Journal of the American Chemical Society. – 2012. – V. 134. – № 46. – P. 18896-18899.

143. Bekx-Schürmann, S. Morphology, microstructure, coordinative unsaturation, and hydrogenation activity of unsupported MoS₂: How idealized models fail to describe a real sulfide material / S. Bekx-Schürmann, S. Mangelsen, P. Breuninger // Applied Catalysis B: Environmental. – 2020. – V. 266. – P. 118623.

144. Kokes, R. J. Hydrogenation and Isomerization over Zinc Oxide / R. J. Kokes, A. L. Dent // Advances in Catalysis. – 1972. – V. 22. – № C. – P. 1-50.

145. Brouwer, D. M. The mechanism of double-bond isomerization of olefins on solid acids / D. M. Brouwer // Journal of Catalysis. – 1962. – V. 1. – № 1. – P. 22-31.

146. Haag, W. O. Alumina: Catalyst and Support. III.la The Kinetics and Mechanisms of Olefin Isomerizationlb. T. 82 / W. O. Haag, H. Pines. – 1960. – P.2488-2494.

147. Pérez-Luna, M. 1-Hexene double bond isomerization reaction over SO₄= promoted NiO, Al₂O₃ and ZrO₂ acid catalysts / M. Pérez-Luna, A. Cosultchi, J. A. Toledo-Antonio, L. Díaz-García // Catalysis Letters. – 2009. – V. 128. – № 3-4. – P. 290-296.

148. Corma, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions / A. Corma // Chemical Reviews. – 1995. – V. 95. – № 3. – P. 559-614.

149. Knazdtgelit, H. Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface

Sites / H. Knazdtgelit, P. Ratnasamy // *Catalysis Reviews*. – 1978. – V. 17. – № 1. – P. 31-70.

150. Романова, П. Е. Кислотно-Основные Свойства Поверхности Оксидов Алюминия / П. Е. Романова // *Вестник Казанского Технологического Университета*. – 2006. – С. 73-90.

151. Kul'ko, E. V. Acid-base properties of alumina prepared from a hydrated product of centrifugal thermal activation of hydrargillite (cta-product) / E. V. Kul'ko, A. S. Ivanova, A. A. Budneva, E. A. Paukshtis // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 2006. – V. 88. – № 2. – P. 381-390.

152. Busca, G. Silica-alumina catalytic materials: A critical review / G. Busca // *Catalysis Today*. – 2020. - V.357. - P.621-629.

153. Busca, G. Catalytic materials based on silica and alumina: Structural features and generation of surface acidity / G. Busca // *Progress in Materials Science*. – 2019. – V. 104. – P. 215-249.

154. Sandoval-Díaz, L. E. General aspects of zeolite acidity characterization / L. E. Sandoval-Díaz, J. A. González-Amaya, C. A. Trujillo // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2015. – V. 215. – P. 229-243.

155. Said, S. Recent progress in preparations and applications of meso-porous alumina / S. Said, S. Mikhail, M. Riad // *Materials Science for Energy Technologies*. – 2019. – V. 2. – № 2. – P. 288-297.

156. Zhu, G. Study on the transformation mechanism of thiophene during FCC process / G. Zhu, D. Xia, G. Que // *American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, Preprints*. – 2001. – V. 46. – № 4. – P. 329-332.

157. Zhou, Q. Development and catalytic mechanism of a highly efficient Pt/K β catalyst for n-Heptane aromatization / Q. Zhou, Y. Chen, S. Fan // *Fuel*. – 2023. – V. 337. – P. 126874.

158. Muralidhar, G. Catalytic functionalities of supported sulfides I. Effect of support and additives on the CoMo catalyst / G. Muralidhar // *Journal of Catalysis*. – 1984. – V. 85. – № 1. – P. 44-52.

159. Busca, G. Acid catalysts in industrial hydrocarbon chemistry / G. Busca // *Catalysis Today*. – 2007. - T. 107 - P.169-180.

160. Buchanan, J. S. Mechanistic considerations in acid-catalyzed cracking of olefins / J. S. Buchanan, J. G. Santiesteban, W. O. Haag // *Journal of Catalysis*. – 1996. – V. 158. – № 1. – P. 279-287.

161. Mochizuki, T. Effects of acidic properties on the catalytic performance of CoMo sulfide catalysts in selective hydrodesulfurization of gasoline fractions / T. Mochizuki, H. Itou, M. Toba // *Energy and Fuels*. – 2008. – V. 22. – № 3. – P. 1456-1462.

162. Pu, M. AM1 study on the catalytical isomerization of 1-hexene to 2-hexene on the

surface of aluminosilicate molecular sieves / M. Pu, Z. H. Li, S. R. Zhai // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2003. – V. 146. – P. 737-740.

163. Li, Y. F. Theoretical investigation of double-bond isomerization of 1-hexene to trans-2-hexene on H-ZSM-5 zeolite / Y. F. Li, P. He, J. Q. Zhu // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. – 2010. – V. 940. – № 1-3. – P. 135-139.

164. Talukdar, A. K. 1-Hexene isomerization and n-hexane cracking over HMCM-22 / A. K. Talukdar, K. G. Bhattacharyya, T. Baba, Y. Ono // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – V. 213. – № 2. – P. 239-245.

165. Eijssbouts, S. Hydrotreating Catalysts / S. Eijssbouts // *Synthesis of Solid Catalysts*. – Weinheim, Germany : Wiley, 2009. – P. 301-328.

166. Tahmasebi, K. The effect of starch addition on solution combustion synthesis of Al₂O₃-ZrO₂ nanocomposite powder using urea as fuel / K. Tahmasebi, M. H. Paydar // *Materials Chemistry and Physics*. – 2008. – V. 109. – № 1. – P. 156-163.

167. Cao, J. Influence of the alumina crystal phase on the performance of CoMo/Al₂O₃ catalysts for the selective hydrodesulfurization of fluid catalytic cracking naphtha / J. Cao, J. Xia, Y. Zhang // *Fuel*. – 2021. – V. 289. – P. 119843.

168. Bouwens, S. M. A. M. On the Structural Differences Between Alumina-Supported CoMoS Type I and Alumina-, Silica-, and Carbon-Supported CoMoS Type II Phases Studied by XAFS, MES, and XPS / S. M. A. M. Bouwens, F. B. M. Van Zon, M. P. Vandijk // *Journal of Catalysis*. – 1994. – V. 146. – № 2. – P. 375-393.

169. Lee, H. C. Kinetics of the desulfurization of thiophene: Reactions of thiophene and butene / H. C. Lee, J. B. Butt // *Journal of Catalysis*. – 1977. – V. 49. – № 3. – P. 320-331.

170. Lipsch, J. M. J. G. The CoOMoO₃Al₂O₃ catalyst. III. Catalytic properties / J. M. J. G. Lipsch, G. C. A. Schuit // *Journal of Catalysis*. – 1969. – V. 15. – № 2. – P. 179-189.

171. Kwak, C. Poisoning effect of nitrogen compounds on the performance of CoMoS/Al₂O₃ catalyst in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene, and 4,6-dimethyldibenzothiophene / C. Kwak, Jung Joon Lee, Jun Sang Bae, Sang Heup Moon // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2001. – V. 35. – № 1. – P. 59-68.

172. García-Martínez, J. C. Kinetics of HDS and of the inhibitory effect of quinoline on HDS of 4,6-DMDBT over a Ni-Mo-P/Al₂O₃ catalyst: Part I / J. C. García-Martínez, C. O. Castillo-Araiza, J. A. De los Reyes Heredia // *Chemical Engineering Journal*. – 2012. – V. 210. – P. 53-62.

173. Rana, M. S. Competitive effects of nitrogen and sulfur content on activity of hydrotreating CoMo/Al₂O₃ catalysts: A batch reactor study / M. S. Rana, R. Navarro, J. Leglise // *Catalysis Today*. – 2004. – V. 98. – P. 67-74.

174. Ho, T. C. Competitive adsorption of nitrogen species in HDS: Kinetic characterization

of hydrogenation and hydrogenolysis sites / T. C. Ho, L. Qiao // *Journal of Catalysis*. – 2010. – V. 269. – № 2. – P. 291-301.

175. Zeuthen, P. Organic nitrogen compounds in gas oil blends, their hydrotreated products and the importance to hydrotreatment / P. Zeuthen, K. G. Knudsen, D. D. Whitehurst // *Catalysis Today*. – 2001. – V. 65. – № 2-4. – P. 307-314.

176. Rabarihoela-Rakotovao, V. Deep HDS of diesel fuel: Inhibiting eff of nitrogen compounds on the transformation of the refractory 4,6-dimethyldibenzothiophene over a NiMoP/Al₂O₃ catalyst / V. Rabarihoela-Rakotovao, F. Diehl, S. Brunet // *Catalysis Letters*. – 2009. – V. 129. – № 1-2. – P. 50-60.

177. Rabarihoela-Rakotovao, V. Effect of acridine and of octahydroacridine on the HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene catalyzed by sulfided NiMoP/Al₂O₃ / V. Rabarihoela-Rakotovao, S. Brunet, G. Berhault, F. Diehl // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – V. 267. – № 1-2. – P. 17-25.

178. Chen, J. HDS reactivities of dibenzothiophenic compounds in a LC-finer LGO and H₂S/NH₃ inhibition effect / J. Chen, Z. Ring // *Fuel*. – 2004. – V. 83. – № 3. – P. 305-313.

179. Hatanaka, S. Hydrodesulfurization of Catalytic Cracked Gasoline. 2. The Difference between HDS Active Site and Olefin Hydrogenation Active Site / S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadakane // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 1997. – V. 36. – № 12. – P. 5110-5117.

180. Albersberger, S. On the enhanced catalytic activity of acid-treated, trimetallic Ni-Mo-W sulfides for quinoline hydrodenitrogenation / S. Albersberger, H. Shi, M. Wagenhofer // *Journal of Catalysis*. – 2019. – V. 380. – P. 332-342.

181. Sánchez-Minero, F. Analysis of the HDS of 4,6-DMDBT in the presence of naphthalene and carbazole over NiMo/Al₂O₃-SiO₂(x) catalysts / F. Sánchez-Minero, J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre // *Catalysis Today*. – 2008. – V. 133-135. – № 1-4. – P. 267-276.

182. Sal'Nikov, V. A. The catalytic properties of transition metal sulfides synthesized from Anderson-type heteropoly compounds in hydrogenation, hydrodesulfurization, and hydrodenitrogenation reactions / V. A. Sal'Nikov, P. A. Nikul'Shin, A. A. Pimerzin // *Petroleum Chemistry*. – 2013. – V. 53. – № 4. – P. 233-244.

183. Perot, G. Deep hydrodesulfurization of gasoils - Mechanism of alkylidibenzothiophenes transformation on bifunctional catalysts / G. Perot, P. Michaud, J. L. Lemberon // *ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints*. – 1998. – V. 43. – № 3. – P. 547-549.

184. Tominaga, H. Reaction mechanism for hydrodenitrogenation of carbazole on molybdenum nitride based on DFT study / H. Tominaga, M. Nagai // *Applied Catalysis A: General*. – 2010. – V. 389. – № 1-2. – P. 195-204.

185. Lamic, A. F. Effect of H₂S partial pressure on the transformation of a model FCC gasoline olefin over unsupported molybdenum sulfide-based catalysts / A. F. Lamic, A. Daudin, S. Brunet // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – V. 344. – № 1-2. – P. 198-204.
186. Miller, J. T. Selective hydrodesulfurization of FCC naphtha with supported MoS₂ catalysts: The role of cobalt / J. T. Miller, W. J. Reagan, J. A. Kaduk // *Journal of Catalysis*. – 2000. – V. 193. – № 1. – P. 123-131.
187. Li, Y. W. Modelling of hydrotreating catalysis based on the remote control: HYD and HDS / Y. W. Li, B. Delmon // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 1997. – V. 127. – № 1-3. – P. 163-190.
188. Plantenga, F. L. Sulfur in fuels: More stringent sulfur specifications for fuels are driving innovation / F. L. Plantenga, R. G. Leliveld // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – V. 248. – № 1-2. – P. 1-7.
189. Kaufmann, T. G. Catalysis science and technology for cleaner transportation fuels / T. G. Kaufmann, A. Kaldor, G. F. Stuntz // *Catalysis Today*. – 2000. – V. 62. – № 1. – P. 77-90.
190. Babich, I. V. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review / I. V. Babich, J. A. Moulijn // *Fuel*. – 2003. – V. 82. – № 6. – P. 607-631.
191. Shen, H. Desulfurization of fluid catalytic cracking gasoline by extractive distillation coupled with hydrodesulfurization of heavy fraction / H. Shen, B. Shen, H. Ling // *Energy and Fuels*. – 2013. – V. 27. – № 9. – P. 5153-5160.
192. Emeis, C. A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts / C. A. Emeis // *Journal of Catalysis*. – 1993. – V. 141. – № 2. – P. 347-354.
193. Massoth, F.E. Catalytic functionalities of supported sulfides: II. Effect of support on Mo dispersion / F.E. Massoth, G. Muralidhar, J. Shabtai // *Journal of Catalysis*. – 1984. – V. 85. – № 1. – P. 53-62.
194. Li, T. Synthesis and characterization of amorphous silica-alumina with enhanced acidity and its application in hydro-isomerization/cracking / T. Li, L. Zhang, Z. Tao // *Fuel*. – 2020. – V. 279. – P. 118487.
195. Alnajjar, M. Silica-alumina composite as an effective adsorbent for the removal of metformin from water / M. Alnajjar, A. Hethnawi, G. Nafie // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2019. – V. 7. – № 3.
196. Thommes, M. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark // *Pure and Applied Chemistry*. – 2015. – V. 87. – № 9-10. – P. 1051-1069.
197. Berteau, P. Modified Aluminas : Relationship between activity in 1-butanol dehydration

and acidity measured by NH₃ TPD / P. Berteau, B. Delmon // *Catalysis Today*. – 1989. – V. 5. – № 2. – P. 121-137.

198. Giraldo, S. A. Isomerization and cracking under HDS conditions using γ -alumina modified with boron as catalysts support / S. A. Giraldo, A. Centeno // *Catalysis Today*. – 2008. – V. 133-135. – № 1-4. – P. 255-260.

199. Hensen, E. J. M. Acidity characterization of amorphous silica-alumina / E. J. M. Hensen, D. G. Poduval, V. Degirmenci // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – № 40. – P. 21416-21429.

200. Krivoruchko, O. P. Distribution of the cobalt-containing component in the pore space of HZSM-5 upon a postsynthetic modification of the zeolite with hydroxo compounds of Co²⁺ / O. P. Krivoruchko, V. Y. Gavrilov, I. Y. Molina, T. V. Larina // *Kinetics and Catalysis*. – 2008. – V. 49. – № 2. – P. 285-290.

201. Swami, S. K. Investigation of electrodeposited cobalt sulphide counter electrodes and their application in next-generation dye sensitized solar cells featuring organic dyes and cobalt-based redox electrolytes / S. K. Swami, N. Chaturvedi, A. Kumar // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 275. – P. 80-89.

202. Frizi, N. Genesis of new gas oil HDS catalysts: Study of their liquid phase sulfidation / N. Frizi, P. Blanchard, E. Payen // *Catalysis Today*. – 2008. – V. 130. – № 1. – P. 32-40.

203. Gandubert, A. D. Optimal promoter edge decoration of CoMoS catalysts: A combined theoretical and experimental study / A. D. Gandubert, E. Krebs, C. Legens // *Catalysis Today*. – 2008. – V. 130. – № 1. – P. 149-159.

204. Avdeenko, E. A. Advances of Isomerizing-hydrogenating Properties of CoMo Catalysts Supported on ASA-Al₂O₃ / E. A. Avdeenko, K. A. Nadeina, T. V. Larina, V. P. Pakharukova, E. Yu. Gerasimov, I. P. Prosvirin, A. A. Gabrienko, Yu. V. Vatutina, O. V. Klimov, A. S. Noskov // *Journal of the Korean Chemical Society*. – 2022. – V. 66. – № 5. – P. 349-361.

205. Nikolova, Y. Impact of Spray-Drying Process Parameters on Dairy Powder Surface Composition and Properties / Y. Nikolova, J. Petit, A. Gianfrancesco // *Drying Technology*. – 2015. – V. 33. – № 13. – P. 1654-1661.

206. Nakach, M. Comparison of various milling technologies for grinding pharmaceutical powders / M. Nakach, J. R. Authelin, A. Chamayou, J. Dodds // *International Journal of Mineral Processing*. – 2004. – V. 74.

207. Shao, G. N. Peptization technique in the synthesis of titania-silica composites and their photocatalytic properties / G. N. Shao, A. Hilonga, Y. N. Kim // *Chemical Engineering Journal*. – 2012. – V. 198-199. – P. 122-129.

208. Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy* / A. B. P. Lever, S. A. Rice //

Physics Today. – 1969. – V. 22. – № 10. – P. 77-77.

209. Tian, H. Molecular structural determination of molybdena in different environments: Aqueous solutions, bulk mixed oxides, and supported MoO₃ catalysts / H. Tian, C. A. Roberts, I. E. Wachs // Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – V. 114. – № 33. – P. 14110-14120.

210. Avdeenko, E. A. Influence of pseudoboehmite properties on characteristics of CoMo/ASA-Al₂O₃ catalysts for selective hydrotreating of FCC gasoline / E. A. Avdeenko, K. A. Nadeina, O. V. Klimov, T.V. Larina, E.Yu. Gerasimov, I. S. Golubev, A. S. Noskov // Materials Today Chemistry. – 2023. – V. 33. – P. 101717.

211. Weber, R. S. Effect of local structure on the UV-visible absorption edges of molybdenum oxide clusters and supported molybdenum oxides / R. S. Weber // Journal of Catalysis. – 1995. – V. 151. – № 2. – P. 470-474.

212. Пат. 2687734 Российская Федерация, МПК⁷ B01J 37/02, B01J 23/882, B01J 21/04, B01J 31/04, C10G 45/08. Способ приготовления катализатора гидроочистки бензина каталитического крекинга [Текст] / Климов О.В. , Столярова Е.А. , Перейма В.Ю. , Надеина К.А. , Залесский С.А. , Носков А.С. Заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Газпромнефть - Московский НПЗ". - №2018144678; заявл. 17.12.2018; опубл. 16.05.2019. – 12 с.

213. Пат. 2688155 Российская Федерация, МПК⁷ C10G 45/08, B01J 21/02. Способ гидроочистки бензина каталитического крекинга [Текст] / Климов О.В. , Столярова Е.А. , Перейма В.Ю. , Надеина К.А. , Сайко А.В. , Носков А.С. Заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Газпромнефть - Московский НПЗ". - №2018144679; заявл. 17.12.2018; опубл. 20.05.2019. – 11 с.

214. Пат. 2691065 Российская Федерация, МПК⁷ B01J 23/85, B01J 31/26, B01J 21/02, B01J 21/12, B01J 35/00, C10G 45/08. Катализатор гидроочистки бензина каталитического крекинга [Текст] / Климов О.В. , Столярова Е.А. , Перейма В.Ю. , Надеина К.А. , Залесский С.А. , Носков А.С. Заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Газпромнефть - Московский НПЗ". - №2018144677; заявл. 17.12.2018; опубл. 10.06.2019. – 11 с.

Приложение А. Характеристики порошков псевдобемитов и аморфных алюмосиликатов, использованных для приготовления носителей катализаторов

Таблица А1 - Характеристики порошков псевдобемитов и аморфных алюмосиликатов, использованных для приготовления носителей катализаторов гидроочистки бензина каталитического крекинга

Шифр образца	ПБ-1	ПБ-А1	ПБ-А2	ПБ-А3	ПБ-Р1	ПБ-Р2	ПБ-Р3	ПБ-Н1	ПБ-Н2	ПБ-Н3	АА С-1	АА С-2
Кристаллическая структура по данным РФА	Псевдобемит										Рентгеноа морфный	
Средний размер кристалла по данным РФА, нм	5,5	5,1	10,3	8,0	7,9	8,0	4,3	17,1	10,4	5,5	-	-
Массовая доля $Al_2O_3^1$, %	95,9	94,8	93,9	95,3	96,1	95,9	94,7	95,2	95,9	95,7	74,3	74,9
Массовая доля SiO_2^1 , %	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20,8	21,9
Массовая доля Na_2O^1 , %	0,04	0,04	< 0,01	< 0,01	0,08	< 0,01	0,07	0,07	0,07	0,04	0,11	0,03
Массовая доля потерь при прокаливании при 550°C, %	20,6	23,5	19,8	20,4	24,7	25,7	23,8	26,4	22,8	23,3	22,0	20,1
Средний размер частиц порошка, мкм	14	42	35	29	57	22	12	56	45	24	22	42
Значение параметра SPAN $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$	2,1	2,1	2,0	2,3	2,0	2,2	3,9	1,4	1,9	2,2	3,4	4,1

¹⁾ для предварительно прокаленного при 550°C образца

Приложение Б. Химический состав, физические параметры и текстурные характеристики носителей и катализаторов с различным содержанием аморфного алюмосиликата

Таблица Б1 - Химический состав, физические параметры и текстурные характеристики носителей и катализаторов с различным содержанием аморфного алюмосиликата

Al ₂ O ₃ /ААС-1 соотношение	Образец	Химический состав, масс. %				Влаго-емкость, см ³ /г	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, Å	Доля пор различного размера, %			
		Si	Al	Co	Mo					<50 Å	50-100 Å	100-200 Å	>200 Å
ААС-1		20,8	74,3	-	-	-	479	1,60	134	12	42	23	22
ПБ-1		-	95,9	-	-	-	227	0,55	97	11	53	31	3
100/0	Носитель	-	52,9	-	-	0,54	216	0,45	84	20	58	19	2
	Катализатор	-	46,7	2,1	6,1	-	184	0,42	73	21	56	19	2
90/10	Носитель	1,1	51,8	-	-	0,61	271	0,55	81	18	50	25	5
	Катализатор	0,9	45,6	2,1	6,1	-	231	0,46	80	18	47	28	5
70/30	Носитель	2,9	49,7	-	-	0,95	328	0,78	95	14	42	32	10
	Катализатор	2,6	43,7	2,1	6,0	-	271	0,66	98	13	38	34	12
50/50	Носитель	4,8	47,8	-	-	1,70	397	1,08	109	12	36	31	20
	Катализатор	4,2	42,2	2,0	6,1	-	323	0,88	109	11	32	34	21
30/70	Носитель	6,7	46,0	-	-	1,98	417	1,17	112	12	35	28	23
	Катализатор	5,6	40,4	2,1	6,1	-	345	0,96	116	10	34	32	22
10/90	Носитель	8,6	43,6	-	-	2,75	429	1,26	121	11	34	26	28
	Катализатор	7,5	38,5	2,1	6,0	-	364	1,06	126	11	35	30	22
0/100	Носитель	9,9	41,8	-	-	2,50	443	1,30	117	15	36	25	22
	Катализатор	8,8	36,9	2,1	6,1	-	381	0,94	124	12	34	28	23

Приложение В. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции и распределение пор по размерам для носителей и катализаторов, приготовленных с различным количеством аморфного алюмосиликата

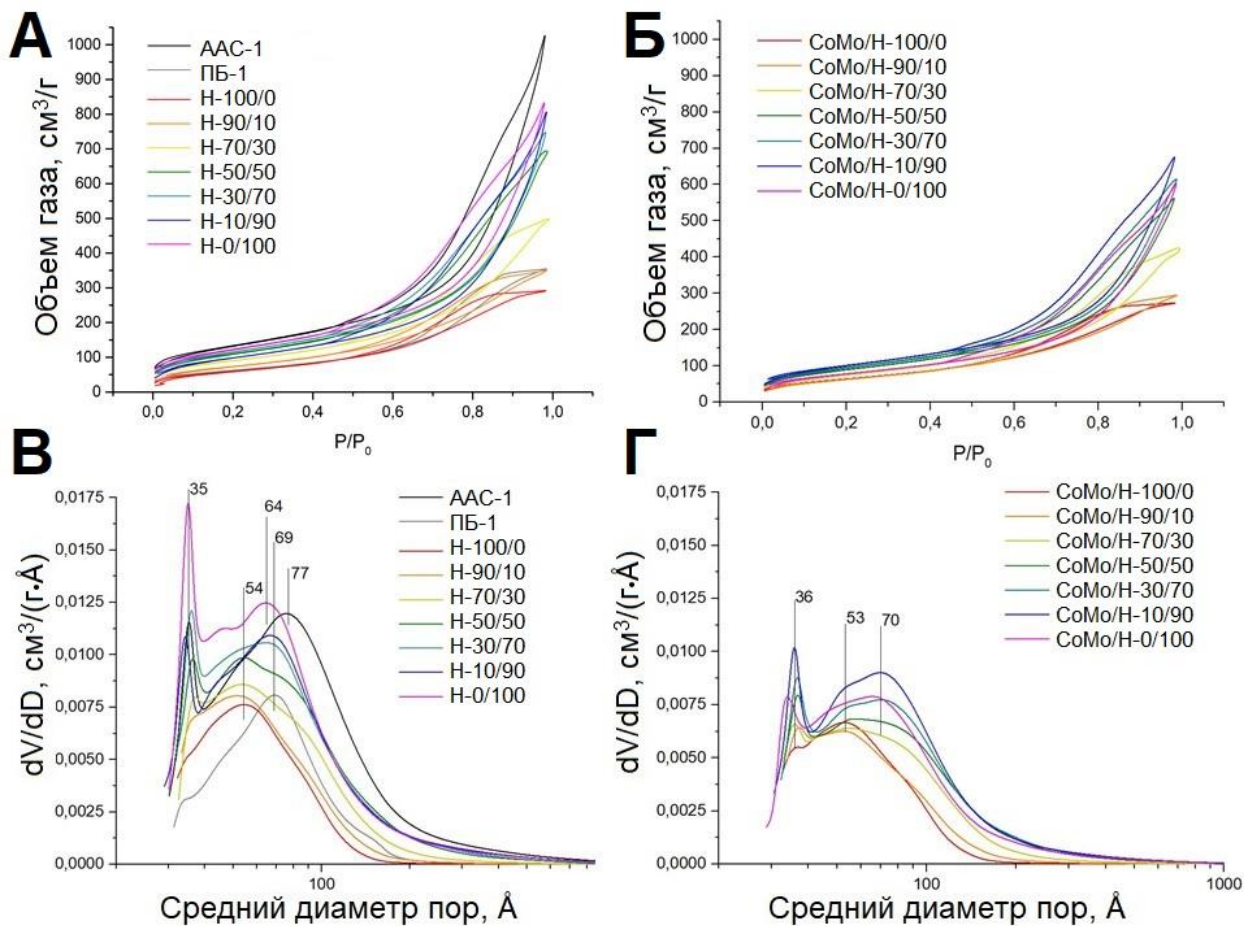


Рисунок В1 – Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции для носителей (а) и катализаторов (б), приготовленных с различным количеством аморфного алюмосиликата. Распределение пор по размерам для носителей (в) и катализаторов (г), приготовленных с различным количеством аморфного алюмосиликата

Приложение Г. Рентгенограммы носителей и катализаторов, приготовленных с различным количеством аморфного алюмосиликата

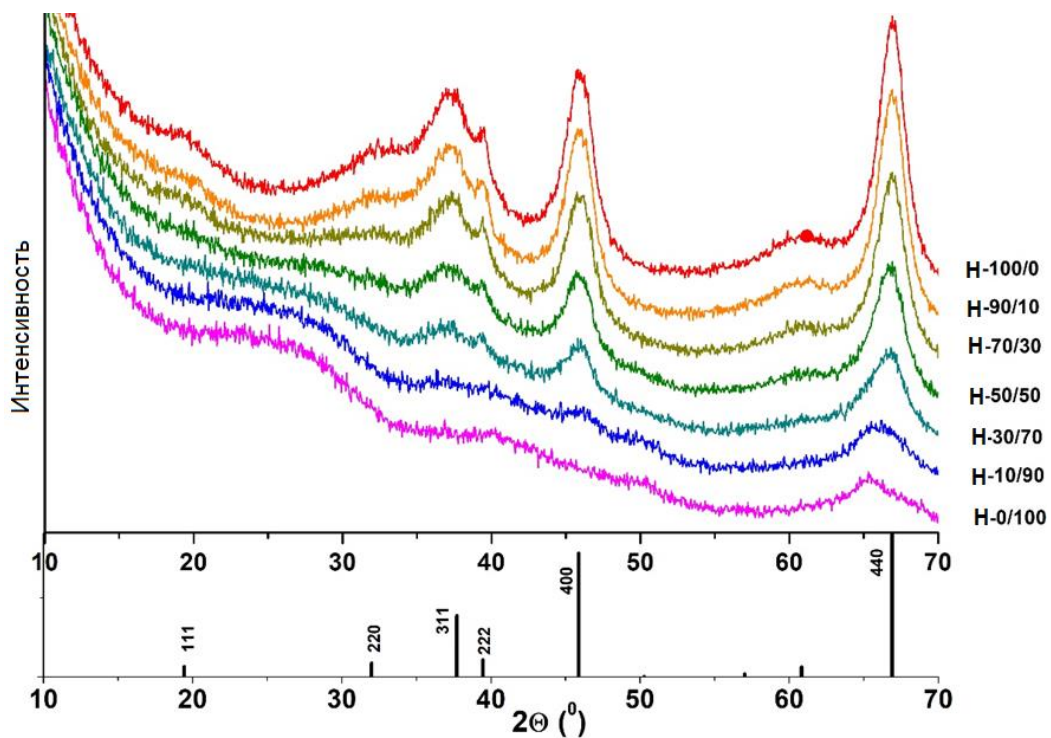


Рисунок Г1 – Рентгенограммы носителей, приготовленных с различным количеством аморфного алюмосиликата. Характеристические положения γ - Al_2O_3 фазы

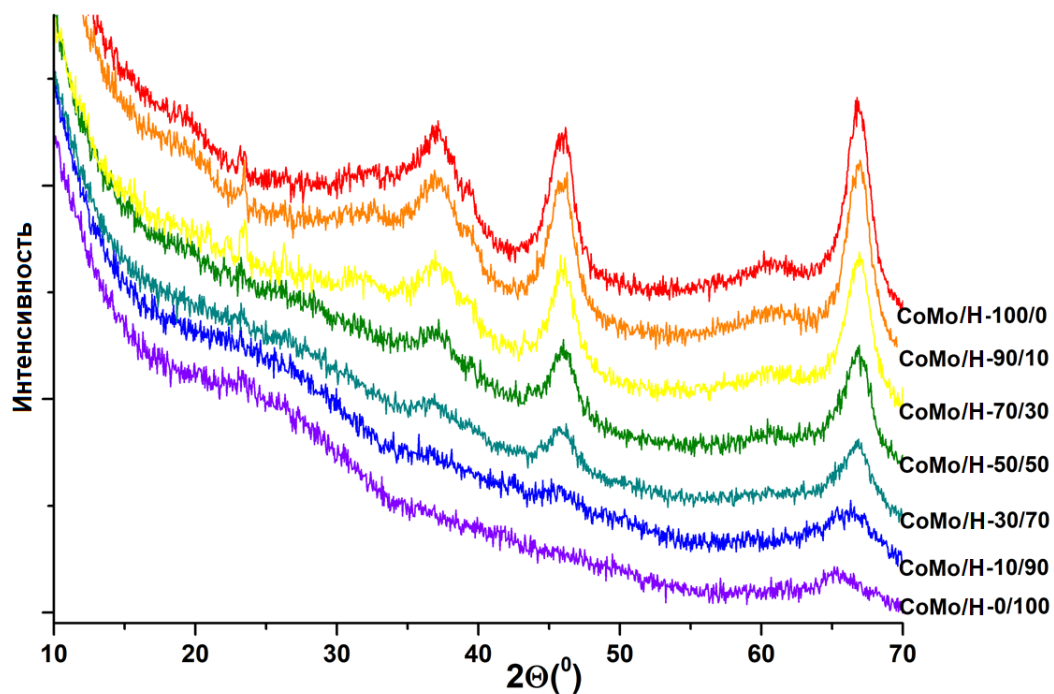


Рисунок Г2 – Рентгенограммы катализаторов, приготовленных с различным количеством аморфного алюмосиликата.

Приложение Д. Характеристики активного сульфидного компонента на поверхности катализаторов, приготовленных с различным количеством аморфного алюмосиликата

Таблица Д1 - Характеристики активного сульфидного компонента на поверхности катализаторов, приготовленных с различным количеством аморфного алюмосиликата

Образец	Расположение АК	Среднее число слоёв на 1000 нм ²	Среднее число слоёв в пакете	Средняя длина слоя, нм	Доля пакетов с различным числом слоёв, % от общего количества			
					1 слой	2 слоя	3 слоя	4+ слоёв
CoMo/H-100/0	Al ₂ O ₃	33	2,2	2,2	35	30	25	10
	AAC	-	-	-	-	-	-	-
CoMo/H - 90/10	Al ₂ O ₃	27	2,3	2,3	27	33	29	11
	AAC	12	1,6	2,8	54	31	12	3
CoMo/H - 70/30	Al ₂ O ₃	26	2,3	2,3	25	35	30	10
	AAC	13	1,6	2,9	54	32	11	3
CoMo/H - 50/50	Al ₂ O ₃	25	2,3	2,4	22	34	33	11
	AAC	14	1,7	2,8	50	33	14	3
CoMo/H - 30/70	Al ₂ O ₃	26	2,3	2,3	24	37	29	10
	AAC	14	1,7	2,9	49	35	12	4
CoMo/H - 10/90	Al ₂ O ₃	27	2,4	2,3	24	38	28	10
	AAC	13	1,6	3,0	52	33	12	3
CoMo/H - 0/100	Al ₂ O ₃	-		-	-	-	-	-
	AAC	19	1,7	3,0	48	34	15	3

Приложение Е. РФЭС спектры катализаторов, приготовленных с различным количеством аморфного алюмосиликата

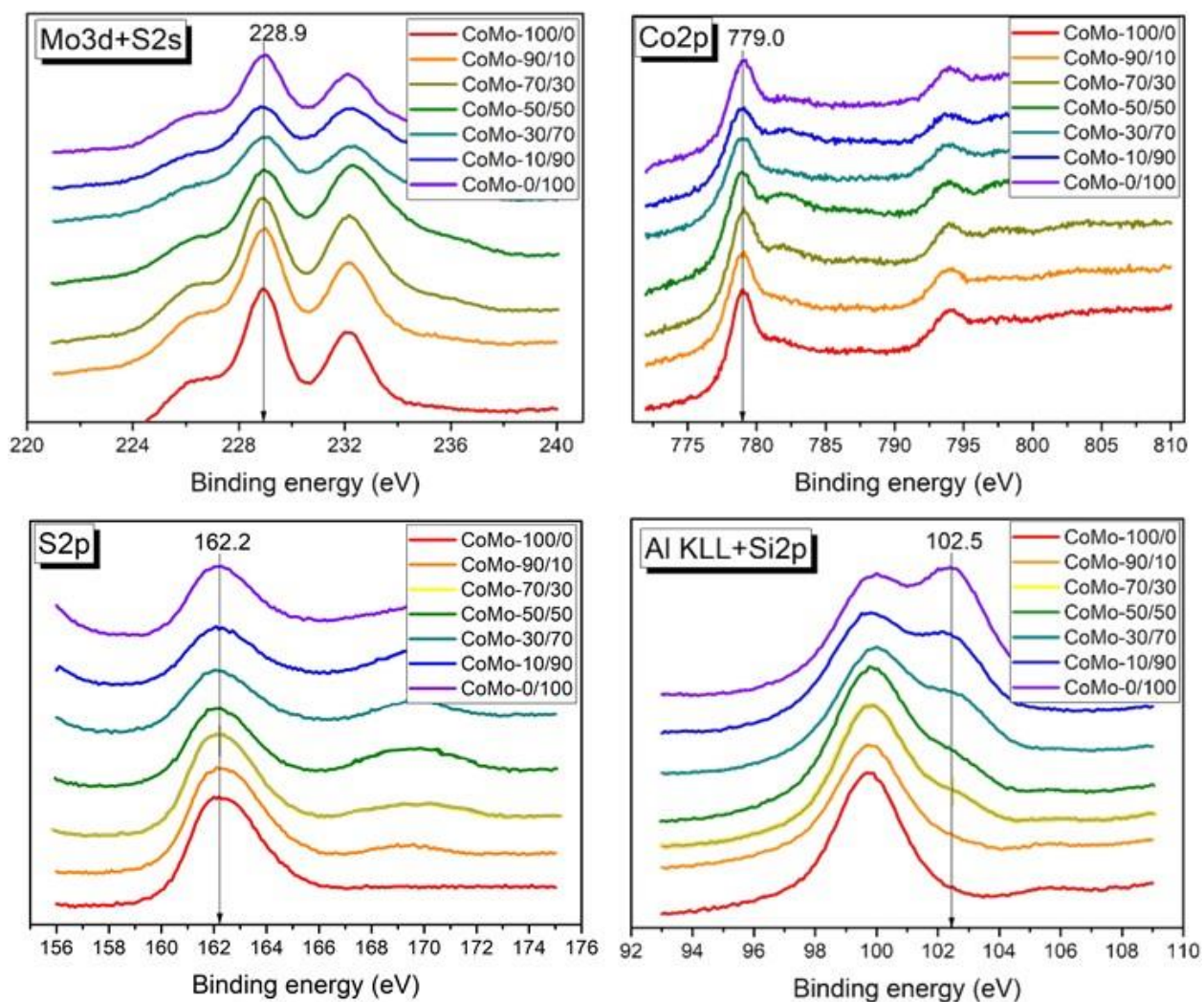


Рисунок Е1 – РФЭС спектры Mo3d, Co2p, S2s, S2p, Al KLL и Si2p катализаторов, приготовленных с различным количеством аморфного алюмосиликата

Приложение Ж. Конверсия серы в процессе гидроочистки тиофена на катализаторах с различным содержанием аморфного алюмосиликата

Таблица Ж1 - Конверсия серы в процессе гидроочистки тиофена на катализаторах с различным содержанием аморфного алюмосиликата

Образец	Конверсия серы на 1 мл катализатора при различных температурах процесса, %		Масса 1 мл катализатора при тестировании, г
	220°C	240°C	
CoMo/H-100/0	58,9	81,3	0,7563
CoMo/H -90/10	54,7	81,2	0,7228
CoMo/H -70/30	60,1	79,1	0,5804
CoMo/H -50/50	51,4	71,8	0,4041
CoMo/H -30/70	50,4	75,6	0,3145
CoMo/H -10/90	49,4	67,8	0,2528
CoMo/H -0/100	55,4	70,7	0,2370

Приложение И. Микрофотографии СЭМ порошков аморфного алюмосиликата ААС-2 и псевдобемита, использованных в качестве связующего

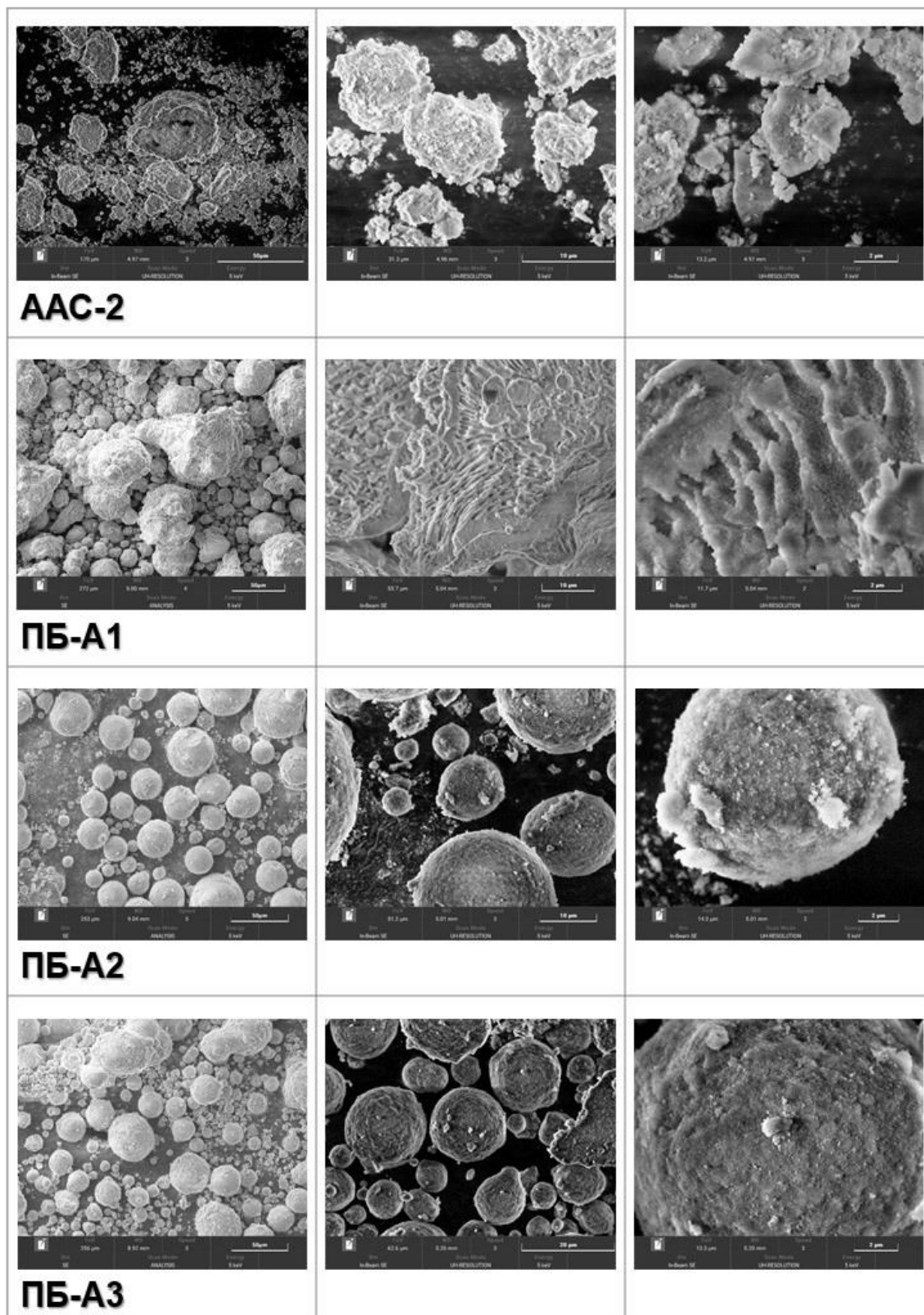


Рисунок И1 – Микрофотографии СЭМ порошков аморфного алюмосиликата ААС-2 и псевдобемитов ПБ-А1, ПБ-А2 и ПБ-А3, использованных в качестве связующего

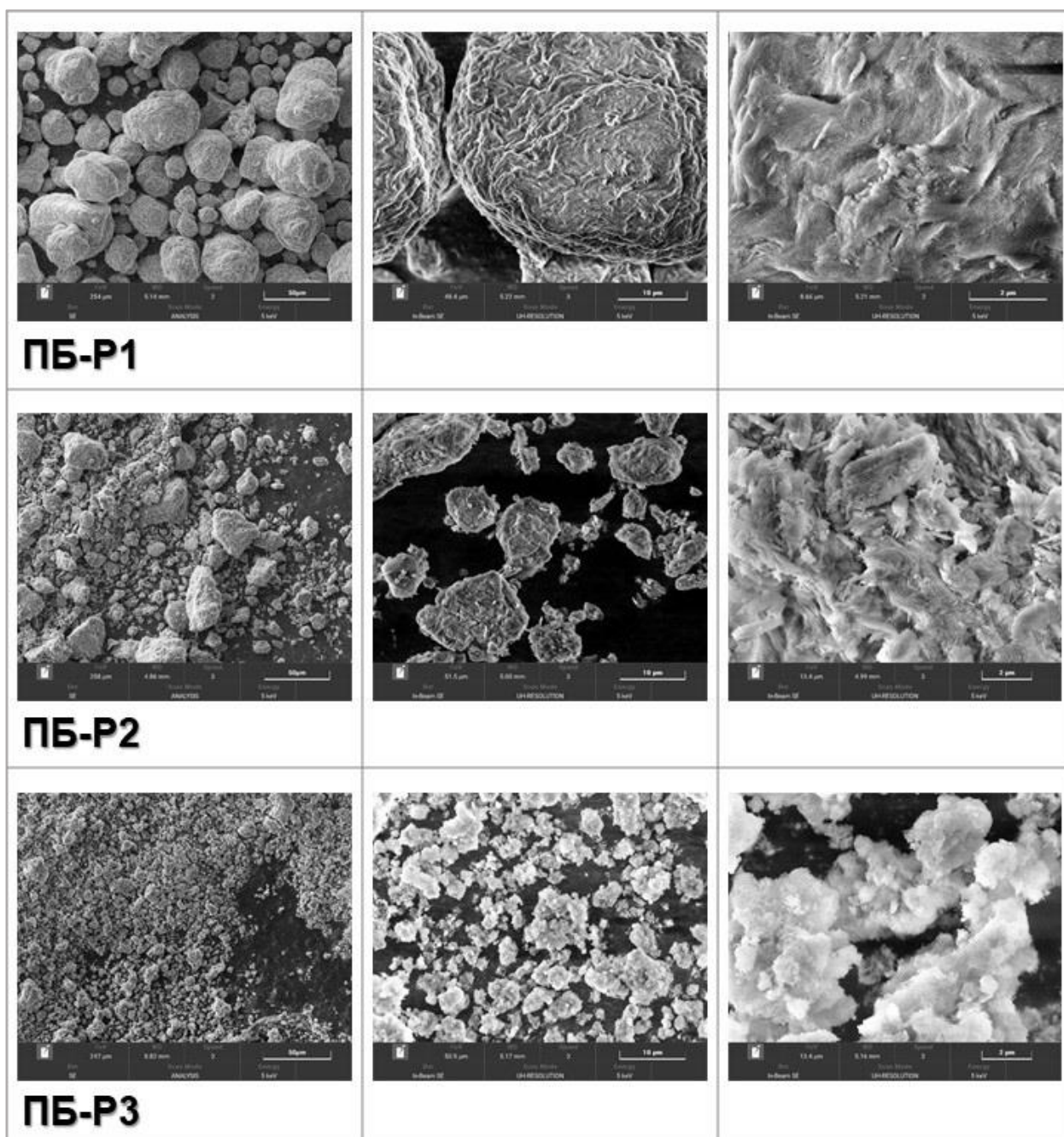


Рисунок И2 – Микрофотографии СЭМ порошков псевдобемита ПБ-Р1, ПБ-Р2 и ПБ-Р3, использованных в качестве связующего

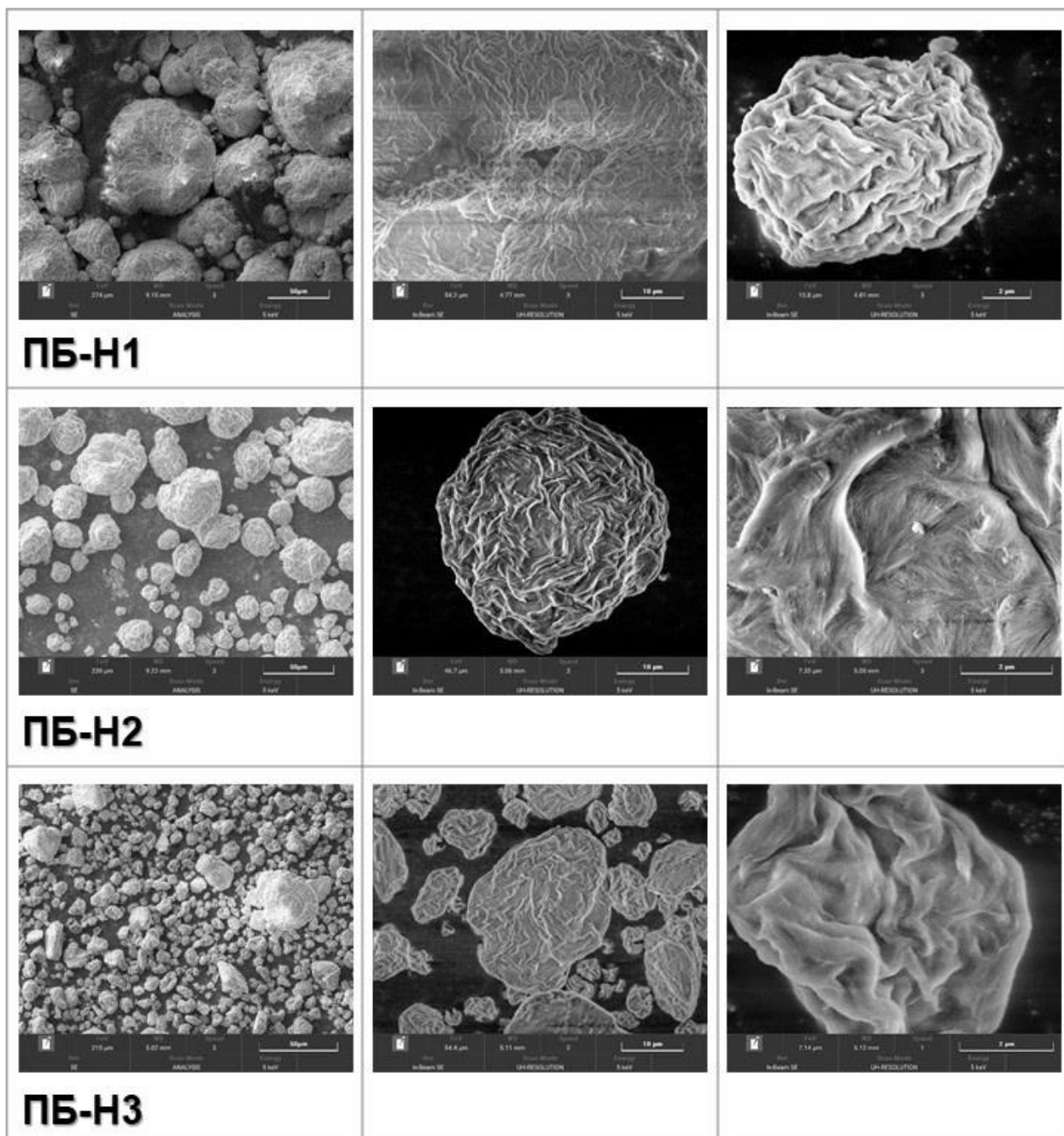


Рисунок И3 – Микрофотографии СЭМ порошков псевдобемита ПБ-Н1, ПБ-Н2 и ПБ-Н3, использованных в качестве связующего

Приложение К. Физические параметры и текстурные свойства исходных порошков, носителей и катализаторов, отличающихся методом синтеза псевдобемита, использованного в качестве связующего

Таблица К1 – Физические параметры и текстурные свойства исходных порошков псевдобемитов, аморфного алюмосиликата ААС-2, носителей и катализаторов, отличающихся методом синтеза псевдобемита, использованного в качестве связующего

Щ – щелевидные поры, Ц – цилиндрические поры, Б – бутылкообразные поры

Алкоголятная технология										
Параметр	ААС-2	А1			А2			А3		
		ПБ	Носитель	Катализатор	ПБ	Носитель	Катализатор	ПБ	Носитель	Катализатор
Влагоемкость, см ³ /г	-	-	0,70	-	-	0,73	-	-	0,69	-
Насыпной вес, г/см ³	-	-	0,61	0,69	-	0,57	0,65	-	0,62	0,70
ОПР, МПа	-	-	0,50	0,67	-	0,40	0,60	-	0,54	0,75
Удельная площадь поверхности, м ² /г	291	214	294	224	182	232	206	169	228	214
Объем пор, см ³ /г	0,52	0,57	0,51	0,41	1,09	0,62	0,52	0,74	0,56	0,49
Средний диаметр пор, Å	71	107	70	74	240	106	101	175	98	91
Форма пор	Щ	Ц	Ц, Щ	Ц, Щ	Б	Б, Щ	Б, Щ	Б	Б, Щ	Б, Щ

Продолжение таблицы К1

Технология осаждения										
Параметр	ААС-2	Р1			Р2			Р3		
		ПБ	Носитель	Катализатор	ПБ	Носитель	Катализатор	ПБ	Носитель	Катализатор
Влагоемкость, см ³ /г	-	-	0,75	-	-	0,77	-	-	0,78	-
Насыпной вес, г/см ³	-	-	0,52	0,60	-	0,53	0,61	-	0,50	0,59
ОПР, МПа	-	-	0,40	0,58	-	0,40	0,57	-	0,50	0,69
Удельная площадь поверхности, м ² /г	291	171	253	188	159	220	196	216	284	278
Объем пор, см ³ /г	0,52	0,62	0,56	0,46	0,73	0,61	0,52	1,12	0,60	0,53
Средний диаметр пор, Å	71	144	88	99	185	116	103	207	84	76
Форма пор	Щ	Б	Б, Щ	Б, Щ	Щ	Щ	Щ	Щ	Щ	Щ

Продолжение таблицы К1

Гидротермальная технология										
Параметр	ААС-2	Н1			Н2			Н3		
		ПБ	Носитель	Катализатор	ПБ	Носитель	Катализатор	ПБ	Носитель	Катализатор
Влагоемкость, см ³ /г	-	-	0,74	-	-	0,76	-	-	0,74	-
Насыпной вес, г/см ³	-	-	0,53	0,62	-	0,51	0,59	-	0,56	0,64
ОПР, МПа	-	-	0,52	0,69	-	0,53	0,75	-	0,57	0,79
Удельная площадь поверхности, м ² /г	291	216	302	190	194	256	235	227	252	189
Объем пор, см ³ /г	0,52	0,49	0,53	0,38	0,58	0,53	0,46	0,55	0,48	0,40
Средний диаметр пор, Å	71	91	71	79	120	82	78	97	76	84
Форма пор	Щ	Б	Б, Щ	Б, Щ	Б	Б, Щ	Б, Щ	Б	Б, Щ	Б, Щ

Приложение Л. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции для исходных порошков аморфного алюмосиликата, псевдобемитов, носителей и катализаторов, приготовленных с использованием различных псевдобемитов в качестве связующего

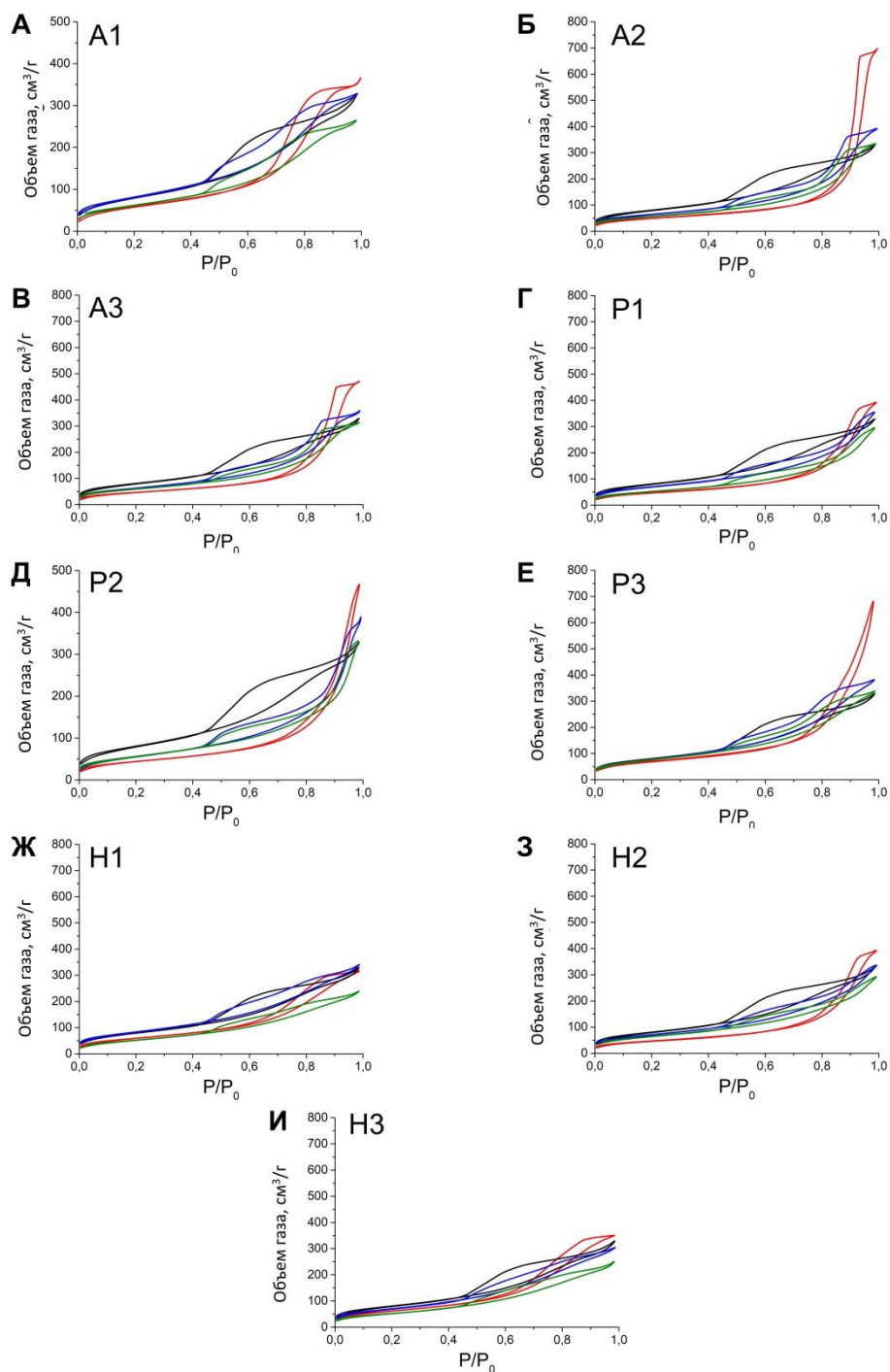


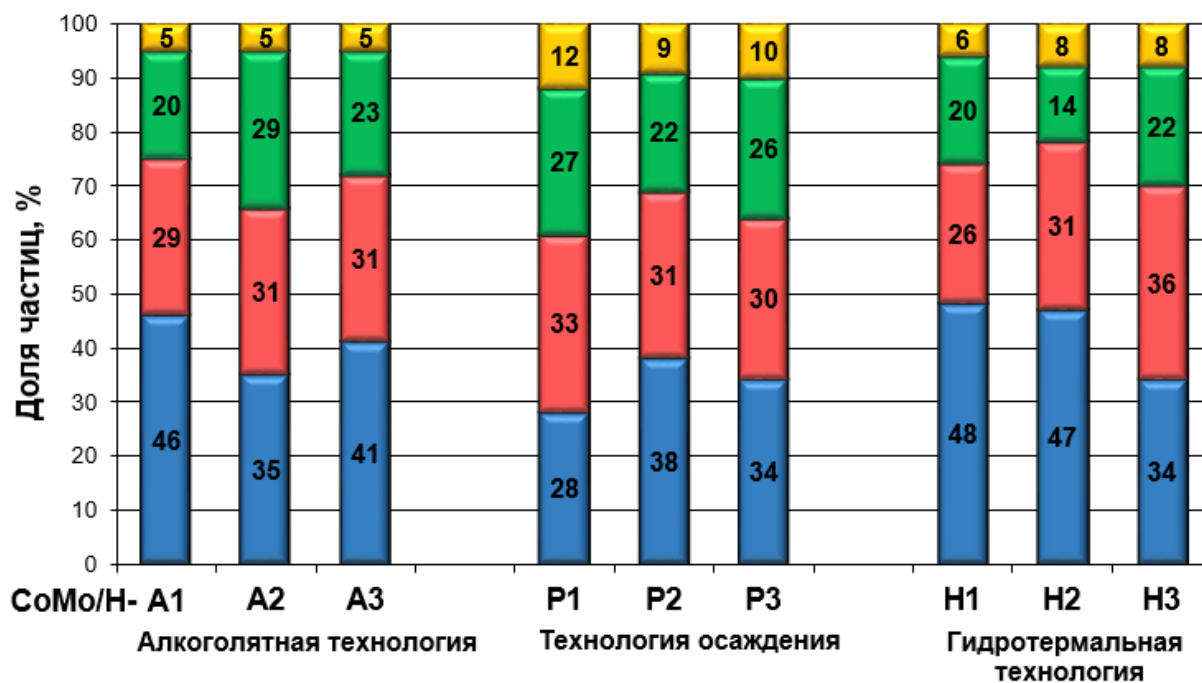
Рисунок Л1 – Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции для исходных порошков аморфного алюмосиликата, псевдобемитов, носителей и катализаторов, приготовленных с использованием различных псевдобемитов в качестве связующего. Черная линия – аморфный алюмосиликат, красная линия – порошок псевдобемита, синяя линия – носитель, зеленая линия – катализатор.

Приложение М. Кислотные характеристики исходных порошков, носителей и катализаторов, отличающихся методом синтеза псевдобемита, использованного в качестве связующего

Таблица М1 - Кислотные характеристики по данным ТПД аммиака исходных порошков, носителей и катализаторов, отличающихся методом синтеза псевдобемита, использованного в качестве связующего

Алкоголятная технология										
КЦ, мкмол ь/г	ААС-2	А1			А2			А3		
		ПБ	Носит ель	Катал изатор	ПБ	Носит ель	Катал изатор	ПБ	Носит ель	Катал изатор
Слабы е	168	88	146	156	81	140	166	84	139	164
Средн ие	295	197	282	287	155	273	312	176	273	340
Сильн ые	59	46	79	58	38	75	65	48	78	59
Всего	522	331	507	501	275	488	544	309	490	563
Технология осаждения										
КЦ, мкмол ь/г	ААС-2	Р1			Р2			Р3		
		ПБ	Носит ель	Катал изатор	ПБ	Носит ель	Катал изатор	ПБ	Носит ель	Катал изатор
Слабы е	168	66	135	164	71	136	149	107	153	172
Средн ие	295	96	251	290	130	242	294	194	300	364
Сильн ые	59	4	68	54	26	54	56	34	78	73
Всего	522	167	454	508	227	431	499	336	531	610
Гидротермальная технология										
КЦ, мкмол ь/г	ААС-2	Н1			Н2			Н3		
		ПБ	Носит ель	Катал изатор	ПБ	Носит ель	Катал изатор	ПБ	Носит ель	Катал изатор
Слабы е	168	100	147	177	100	141	163	100	147	173
Средн ие	295	198	283	350	166	268	281	205	281	315
Сильн ые	59	46	81	67	44	76	54	44	78	72
Всего	522	344	510	595	310	485	498	348	506	560

Приложение Н. Распределение частиц CoMoS фазы по данным ПЭМВР по числу слоев в пакете на поверхности Al_2O_3 в катализаторах, приготовленных с использованием различных псевдобемитов в качестве связующего



Риснок Н1 – Доля частиц с разным числом слоёв в пакете, локализованных на поверхности Al_2O_3 . Синий – однослойные частицы, красный – двухслойные частицы, зеленый – трехслойные частицы, желтый – четырехслойные частицы

Приложение П. Гидрообессеривающая, гидрирующая и изомеризующая активности катализаторов, приготовленных с использованием различных псевдобемитов в качестве связующего

Таблица П1 - Конверсия серы, количество удаленной серы на 1 г и 1 мл катализаторов, гидрирующая и изомеризующая активности, величина ИОЧ и изменение ИОЧ при превращении на катализаторах, приготовленных с использованием различных псевдобемитов в качестве связующего

Параметр			Масса 1 мл катализатора при тестировании, г	Конверсия серы, %	Количество удаленной серы на 1 мл катализатора, мг/кг	Количество удаленной серы на 1 г катализатора, мг/кг	Гидрирующая активность, %	Изомеризующая активность, %	ИОЧ, пункт	ΔИОЧ, пункт
Алкоголятная технология	CoMo/H-A1	220°	0,6039	61,0	143	236	31,9	68,1	91,85	4,57
		240°		79,3	185	307	56,9	43,1	89,00	7,42
	CoMo/H-A2	220°	0,5701	64,0	153	269	27,8	72,2	91,37	5,05
		240°		81,1	188	330	53,8	46,2	88,74	7,68
	CoMo/H-A3	220°	0,6139	67,8	158	258	37,3	62,7	88,73	7,69
		240°		84,0	196	320	68,2	31,8	86,29	10,13
Технология осаждения	CoMo/H-P1	220°	0,5277	57,2	134	258	22,1	77,9	94,91	1,51
		240°		78,2	183	352	45,7	54,3	91,66	4,76
	CoMo/H-P2	220°	0,5362	59,5	139	259	28,8	71,2	92,90	3,52
		240°		79,0	185	345	57,3	42,7	89,26	7,16
	CoMo/H-P3	220°	0,5717	67,9	159	277	42,2	57,8	91,05	5,37
		240°		84,3	197	344	72,8	27,2	87,45	8,97

Продолжение таблицы П1

Параметр			Масса 1 мл катализатора при тестировании, г	Конверсия серы, %	Количество удаленной серы на 1 мл катализатора, мг/кг	Количество удаленной серы на 1 г катализатора, мг/кг	Гидрирующая активность, %	Изомеризующая активность, %	ИОЧ, пункт	ΔИОЧ, пункт
Гидротермальная технология	CoMo/H-N1	220°	0,5487	61,1	143	270	31,7	68,3	93,19	3,23
		240°		79,1	185	357	58,1	41,9	89,65	6,77
	CoMo/H-N2	220°	0,4506	56,8	133	295	23,0	77,0	94,11	2,31
		240°		74,3	174	385	42,7	57,3	91,75	4,67
	CoMo/H-N3	220°	0,5150	65,6	143	277	27,3	72,7	92,75	3,67
		240°		80,6	181	353	49,0	51,0	90,11	6,31

Приложение Р. Физические параметры, текстурные и кислотные свойства носителей и катализаторов, приготовленных с использованием различных пептизирующих агентов

Таблица Р1 – Физические параметры, текстурные и кислотные свойства носителей и катализаторов, приготовленных с использованием различных пептизирующих агентов

Пептизирующий агент - азотная кислота								
Модуль	0,03		0,06		0,09		0,12	
Параметр	Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор
Влагоемкость, см ³ /г	0,75	-	0,74	-	0,73	-	0,72	-
Насыпной вес, г/см ³	0,52	0,60	0,53	0,62	0,53	0,63	0,54	0,64
ОПР, МПа	0,40	0,58	0,56	0,69	0,61	0,76	0,54	0,68
Слабые КЦ, мкмоль/г	121	147	124	129	125	150	133	152
Средние КЦ, мкмоль/г	244	277	238	293	238	288	237	297
Сильные КЦ, мкмоль/г	62	57	66	66	58	56	62	73
Всего КЦ, мкмоль/г	427	481	429	489	421	494	432	523
Удельная площадь поверхности, м ² /г	159	131	173	150	175	145	177	149
Объем пор, см ³ /г	0,48	0,40	0,48	0,41	0,48	0,40	0,48	0,41
Средний диаметр пор, Å	114	121	113	127	112	113	108	108
Доля пор, % <50 Å	22	23	21	19	25	21	21	20
50-100 Å	19	17	18	17	19	20	21	21
100-200 Å	37	35	36	32	33	39	35	37
>200 Å	22	25	25	32	23	21	22	22

Продолжение таблицы Р1

Пептизирующий агент – лимонная кислота								
Модуль	0,03		0,06		0,09		0,12	
Параметр	Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор
Влагоемкость, см ³ /г	0,79	-	0,78	-	0,77	-	0,76	-
Насыпной вес, г/см ³	0,50	0,59	0,52	0,60	0,52	0,61	0,53	0,61
ОПР, МПа	0,60	0,73	0,70	0,85	0,65	0,79	0,59	0,71
Слабые КЦ, мкмоль/г	102	143	126	155	135	157	99	152
Средние КЦ, мкмоль/г	234	280	250	291	251	299	263	292
Сильные КЦ, мкмоль/г	65	59	67	62	56	52	80	63
Всего КЦ, мкмоль/г	401	482	443	508	442	509	443	507
Удельная площадь поверхности, м ² /г	157	133	156	136	169	140	171	145
Объем пор, см ³ /г	0,44	0,41	0,45	0,41	0,48	0,42	0,47	0,44
Средний диаметр пор, Å	113	122	116	119	114	116	111	122
Доля пор, % <50 Å	22	23	21	19	25	21	21	20
50-100 Å	19	17	18	17	19	20	21	21
100-200 Å	37	35	36	32	33	39	35	37
>200 Å	22	25	25	32	23	21	22	22

Продолжение таблицы Р1

Пептизирующий агент - аммиак								
Модуль	0,03		0,06		0,09		0,12	
Параметр	Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор
Влагоемкость, см ³ /г	0,79	-	0,80	-	0,81	-	0,82	-
Насыпной вес, г/см ³	0,49	0,58	0,48	0,56	0,46	0,54	0,44	0,52
ОПР, МПа	0,32	0,47	0,30	0,43	<0,30	0,39	<0,30	0,33
Слабые КЦ, мкмоль/г	129	155	124	156	125	157	122	154
Средние КЦ, мкмоль/г	255	306	250	305	246	302	251	296
Сильные КЦ, мкмоль/г	68	73	65	66	65	61	66	64
Всего КЦ, мкмоль/г	452	533	440	527	436	520	440	514
Удельная площадь поверхности, м ² /г	171	160	178	167	182	167	185	170
Объем пор, см ³ /г	0,51	0,47	0,51	0,47	0,52	0,48	0,54	0,50
Средний диаметр пор, Å	111	115	113	120	115	111	117	110
Доля пор, % <50 Å	23	22	25	24	24	24	22	24
50-100 Å	19	18	17	16	17	15	16	15
100-200 Å	33	31	31	27	28	27	25	25
>200 Å	25	29	27	33	30	34	38	36

Приложение С. Распределение пор по размерам и изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для носителей и катализаторов, приготовленных с использованием различных пептизирующих агентов

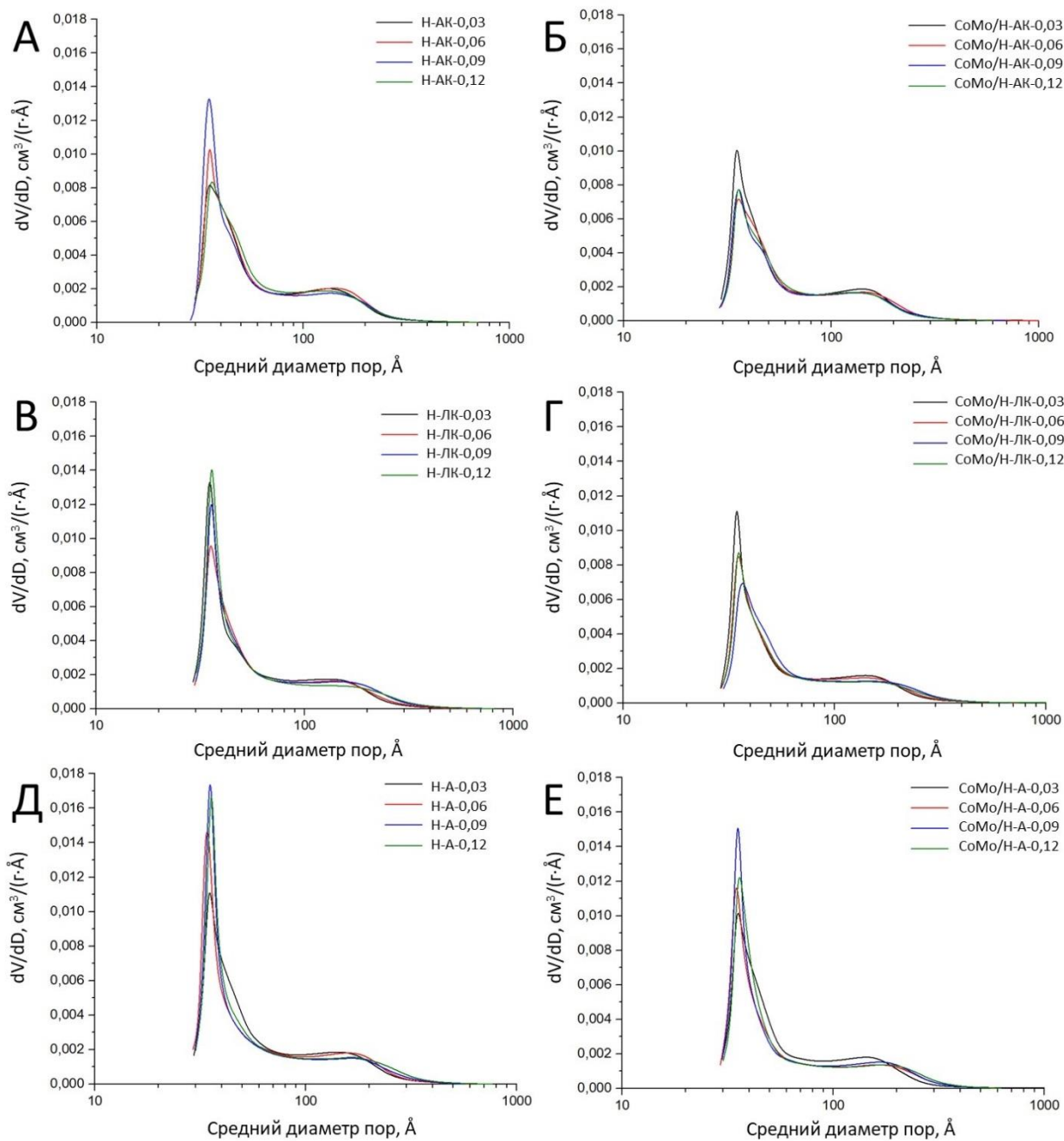


Рисунок С1 - Вид распределения пор по размерам для носителей и катализаторов, приготовленных с использованием различных пептизирующих агентов: приготовленных с азотной кислотой носителей (а) и катализаторов (б); приготовленных с лимонной кислотой носителей (в) и катализаторов (г); приготовленных с аммиаком носителей (д) и катализаторов (е).

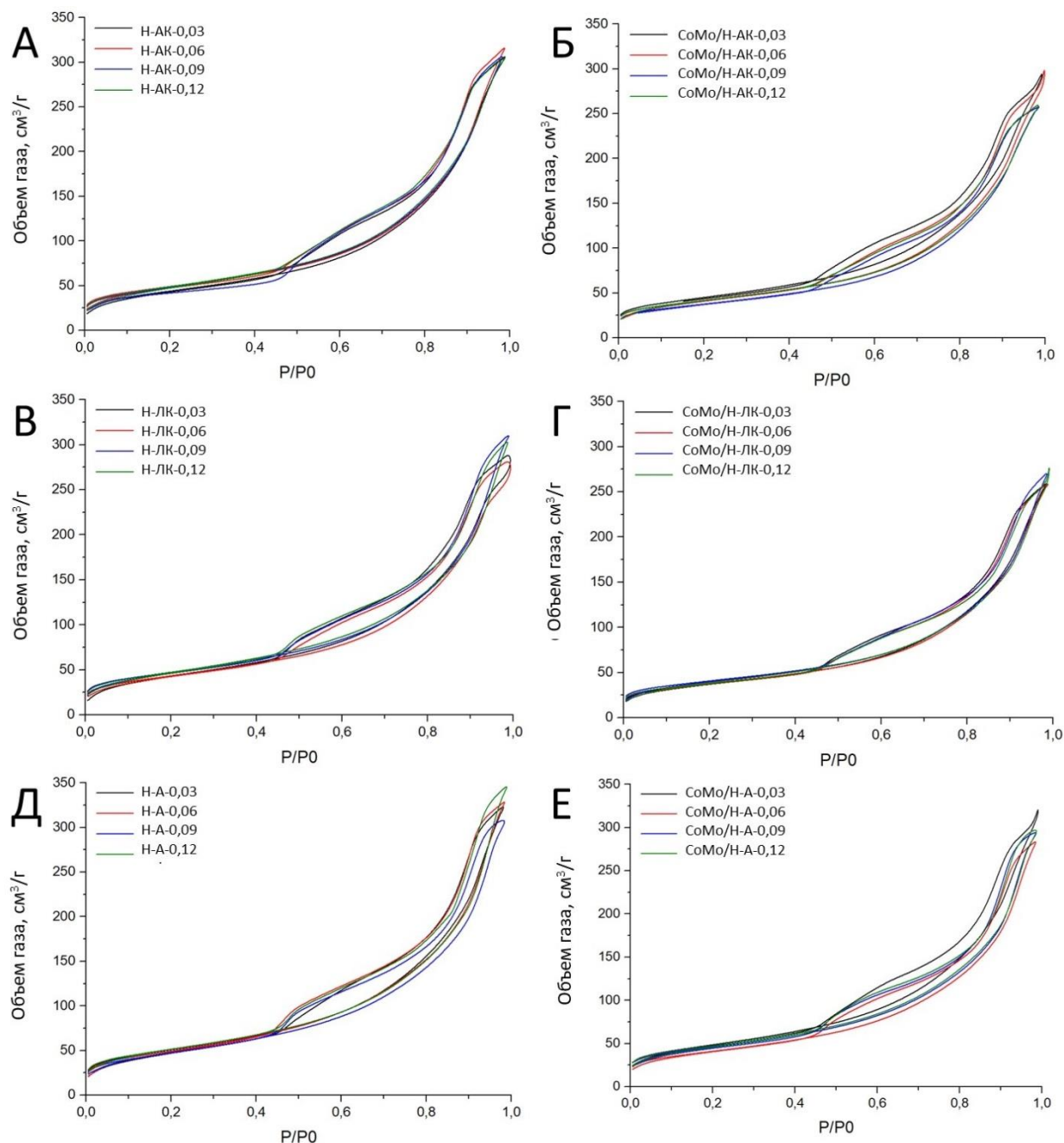


Рисунок С2 – Вид изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для носителей и катализаторов, приготовленных с использованием различных пептизирующих агентов: приготовленных с азотной кислотой носителей (а) и катализаторов (б); приготовленных с лимонной кислотой носителей (в) и катализаторов (г); приготовленных с аммиаком носителей (д) и катализаторов (е).

Приложение Т. Распределение частиц CoMoS фазы по данным ПЭМВР по числу слоёв в пакете на поверхности Al_2O_3 в катализаторах, приготовленных с использованием различных пептизирующих агентов

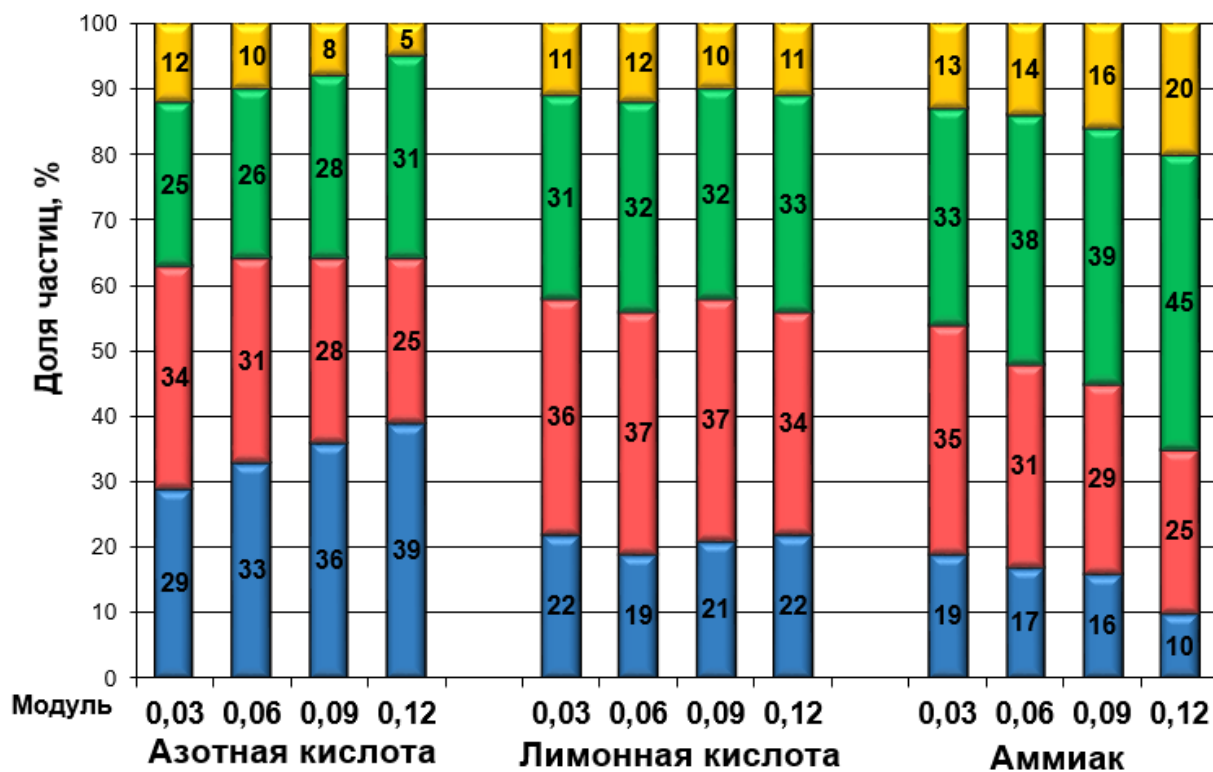


Рисунок Т1 – Доля частиц с разным числом слоёв в пакете, локализованных на поверхности Al_2O_3 . Синий – однослойные частицы, красный – двухслойные частицы, зеленый – трехслойные частицы, желтый – четырехслойные частицы

Приложение У. Спектры ЭСДО образцов катализаторов, приготовленных с использованием различных пептизирующих агентов

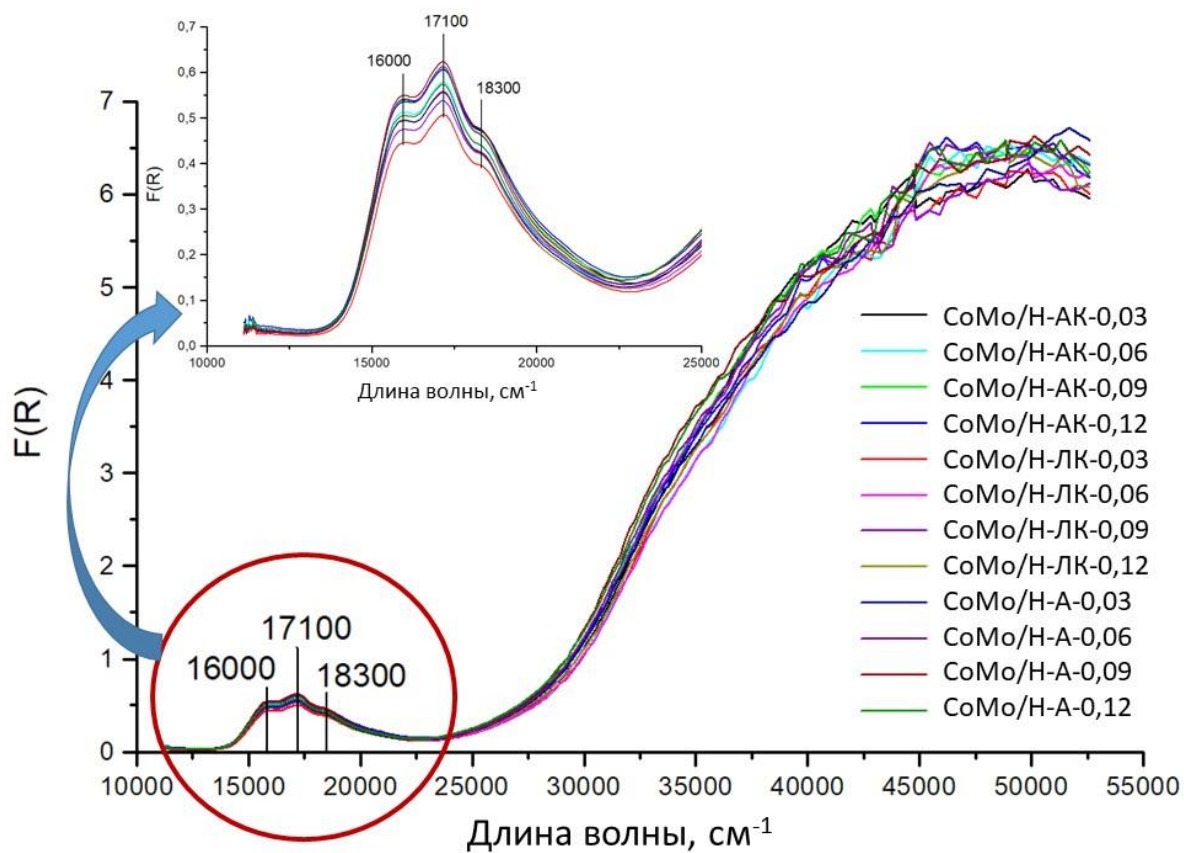


Рисунок У1 – Спектры ЭСДО образцов катализаторов, приготовленных с использованием различных пептизирующих агентов

Приложение Ф. Гидрообессеривающая, гидрирующая и изомеризирующая активности при тестировании катализаторов, приготовленных с использованием различных пептизирующих агентов

Таблица Ф1 - Конверсия серы, количество удаленной серы на 1 г и 1 мл катализаторов, гидрирующая и изомеризирующая активности, величина ИОЧ и изменение ИОЧ при превращении на катализаторах, приготовленных с использованием различных пептизирующих агентов

Параметр			Масса 1 мл фракции катализатора при тестировании, г	Конверсия серы, %	Количество удаленной серы на 1 мл катализатора, мг/кг	Количество удаленной серы на 1 г катализатора, мг/кг	Гидрирующая активность, %	Изомеризирующая активность, %	ИОЧ, пункт	ΔИОЧ, пункт
Пептизирующий агент – азотная кислота	CoMo/H-AK-0,03	220°	0,5532	51,3	141	255	22,8	77,2	94,69	1,73
		240°		75,3	187	339	42,8	57,2	92,17	4,25
	CoMo/H-AK-0,06	220°	0,5502	54,0	131	238	25,0	75,0	94,37	2,05
		240°		76,4	185	337	45,8	54,2	91,8	4,62
	CoMo/H-AK-0,09	220°	0,5268	55,4	134	255	27,8	72,2	94,37	2,05
		240°		78,1	189	360	49,9	50,1	91,02	5,40
	CoMo/H-AK-0,12	220°	0,5793	60,9	148	255	31,1	68,9	92,58	3,84
		240°		80,0	194	335	55,0	45,0	89,58	6,84

Продолжение таблицы Ф1

Параметр			Масса 1 мл фракции катализатора при тестировании, г	Конверсия серы, %	Количество удаленной серы на 1 мл катализатора, мг/кг	Количество удаленной серы на 1 г катализатора, мг/кг	Гидрирующая активность, %	Изомеризующая активность, %	ИОЧ, пункт	ΔИОЧ, пункт
Пептизирующий агент – лимонная кислота	CoMo/H-ЛК-0,03	220°	0,5575	56,0	136	244	27,3	72,7	92,24	4,18
		240°		77,7	189	338	46,8	53,2	86,79	9,63
	CoMo/H-ЛК-0,06	220°	0,5787	55,4	134	232	24,8	75,2	92,66	3,76
		240°		78,8	191	330	45,5	54,5	90,12	6,30
	CoMo/H-ЛК-0,09	220°	0,5643	59,3	144	255	24,9	75,1	92,99	3,43
		240°		79,0	192	340	44,2	55,8	90,48	5,94
	CoMo/H-ЛК-0,12	220°	0,5448	63,1	153	281	24,1	75,9	93,03	3,39
		240°		80,9	196	360	42,9	57,1	90,74	5,68
Пептизирующий агент – аммиак	CoMo/H-A-0,03	220°	0,5602	62,2	151	269	25,9	74,1	92,38	4,04
		240°		80,0	196	349	47,6	52,4	90,39	6,03
	CoMo/H-A-0,06	220°	0,5136	63,1	148	289	23,1	76,9	92,97	3,45
		240°		80,6	192	373	46,4	53,6	91,13	5,29
	CoMo/H-A-0,09	220°	0,5306	64,3	156	294	23,9	76,1	92,97	3,45
		240°		81,6	198	373	44,8	55,2	90,77	5,65
	CoMo/H-A-0,12	220°	0,5421	67,9	165	304	22,9	77,1	93,36	3,06
		240°		84,3	204	377	43,8	56,2	90,32	6,10

**Приложение X. Физико-химические свойства сырья и продукта при гидроочистке
широкой и тяжелой фракций БКК на катализаторе CoMo/Al₂O₃+AAC**

Таблица X1 - Физико-химические свойства сырья и продукта при гидроочистке тяжелой фракции БКК на катализаторе CoMo/Al₂O₃+AAC на 12 сутки тестирования

Характеристика	ТФ БКК	Продукт гидроочистки
Плотность, кг/м ³	780,4	779,3
Содержание S, мг/кг	286	7,9
Групповой состав, масс. %		
н-парафины	4,40	5,2
изо-парафины	23,3	24,1
олефины	12,9	11,2
нафтены	15,9	16,4
ароматика	40,9	40,0
C ₁₄₊	0,6	0,6
Малеиновое число	1,0	<0,6
Содержание диеновых УВ, масс. %	0,12	<0,07
Расчетное ИОЧ	88,1	86,8
ΔИОЧ	-	1,3
Расчетное МОЧ	78,7	78,4
ΔМОЧ стадии ГО	-	0,3
Выход фракции C ₅₊	-	99,5

Таблица Х2 - Физико-химические свойства сырья и продукта при гидроочистке на катализаторе $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AAS}$ широкой фракции БКК на 28 сутки тестирования

Характеристика	ШФ БКК	Продукт гидроочистки
Плотность, кг/м^3	743,9	742,9
Содержание S, мг/кг	224	9,1
Групповой состав, масс. %		
н-парафины	4,3	6,7
изо-парафины	27,4	29,4
олефины	22,7	19,2
нафтены	11,8	13,0
ароматические углеводороды	30,9	29,7
C_{14+}	0,4	0,5
Малеиновое число	0,7	<0,6
Содержание диеновых УВ (расчет), масс. %	0,07	<0,07
Расчетное ИОЧ	90,9	89,7
ΔИОЧ	-	1,2
Расчетное МОЧ	79,9	79,7
ΔМОЧ	-	0,2
Выход фракции C_{5+} (на сырье)	-	99,1

Таблица ХЗ - Физико-химические свойства сырья и продукта при гидроочистке на катализаторе $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AAS}$ тяжелой фракции БКК на 41 сутки тестирования

Характеристика	ТФ БКК	Продукт гидроочистки
Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	780,4	779,5
Содержание S, $\text{мг}/\text{кг}$	286	9,2
Групповой состав, масс. %		
н-парафины	4,0	4,8
изо-парафины	23,3	24,1
олефины	12,9	11,4
нафтены	15,9	16,6
ароматика	40,9	40,4
C_{14+}	0,6	0,6
Малеиновое число	1,0	<0,6
Содержание диеновых УВ, масс. %	0,12	<0,07
Расчетное ИОЧ	88,1	87,3
ΔИОЧ	-	0,8
Расчетное МОЧ	78,7	78,5
ΔМОЧ стадии ГО	-	0,2
Выход фракции C_{5+}	-	99,8