

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»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2024

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

Научный руководитель:

Надеина Ксения Александровна
кандидат химических наук

Официальные оппоненты:

Никульшин Павел Анатольевич
доктор химических наук
АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти», заместитель генерального директора по науке

Чернышева Елена Александровна
кандидат химических наук, доцент
ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина», заместитель заведующего кафедрой технологии переработки нефти

Ведущая организация:

ФГБУН Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится 15 мая 2024 г. в 16 часов

на заседании диссертационного совета 24.1.222.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

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

Автореферат разослан

"15" марта 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н.

Казаков Максим Олегович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. На территории Российской Федерации действует ГОСТ 32513-2013, который регламентирует характеристики неэтилированного бензина. Товарный бензин представляет собой продукт компаундирования нескольких компонентов. Одним из важных компонентов является бензин каталитического крекинга (БКК), который характеризуется высоким содержанием серы, а также ароматических и непредельных углеводородов. Гидроочистка (ГО) является основным промышленным процессом удаления серы из нефтепродуктов. Однако при превращении БКК происходят побочные реакции гидрирования олефинов, что приводит к заметному снижению октанового числа (ОЧ) получаемого гидроочищенного бензина.

Для очистки БКК от серы в промышленности используются различные варианты процесса ГО. Многие из них являются технологически сложными и энергоёмкими и приводят к снижению ОЧ бензина на несколько пунктов. Основной причиной такого снижения является использование неселективных катализаторов, которые наряду с целевыми реакциями обессеривания интенсифицируют нежелательные реакции. В связи с этим существует потребность в новых катализаторах ГО, характеризующихся повышенной активностью в реакциях удаления серосодержащих соединений и изомеризации углеводородов при минимальной активности в гидрировании высокооктановых соединений. При этом катализаторы должны обладать достаточной механической прочностью, что позволит эксплуатировать их в промышленных реакторах нефтеперерабатывающих заводов.

Степень разработанности темы исследования. Современные катализаторы гидроочистки бензинов чаще всего представляют собой СоМо-системы, нанесенные на Al_2O_3 . В связи с высокой активностью традиционных СоМо/ Al_2O_3 катализаторов в гидрировании высокооктановых олефинов, широко изучается роль модифицирующих добавок и композитных носителей для повышения эффективности катализаторов ГО БКК. Одними из перспективных компонентов являются аморфные алюмосиликаты (ААС) из-за своих кислотных и текстурных свойств. Из-за плохой способности ААС к грануляции распространенной практикой является введение связующего компонента, такого как оксид алюминия. В литературе недостаточно исследований, изучающих влияние количества аморфного алюмосиликата в составе композитного носителя Al_2O_3 +ААС, а также влияние природы алюмооксидного связующего на физико-химические свойства, активность и

селективность таких катализаторов. Кроме того, для алюмосиликат-содержащих катализаторов ГО БКК нет исследований, посвященных улучшению прочностных характеристик образцов.

Ранее в ИК СО РАН были проведены исследования по выбору оптимального состава и условий синтеза аморфного алюмосиликата как компонента композитных носителей катализаторов ГО БКК. 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, высокой селективностью в процессе ГО БКК и достаточной механической прочностью.

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 $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ 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 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 следующие физико-химические методы: низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, термопрограммируемая десорбция аммиака (ТПД- NH_3), атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), ИК-спектроскопия пиридина, рентгено-фазовый анализ (РФА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО), лазерная диффракция, методы определения влагоемкости, объемной механической прочности на раздавливание (ОПР), потерь при прокаливании (ППП) 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.

Публикации по теме работы. 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 различных фракций бензина каталитического крекинга и модельной смеси, полученные результаты представлены на российских и международных 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, описана научная новизна и практическая значимость, сформулированы цель и задачи работы, приведены сведения о методах исследования, вкладе автора в работу и количестве публикаций.

Глава 1 представляет собой обзор научной литературы, где описаны состав и свойства бензина каталитического крекинга; традиционные и композитные носители для катализаторов ГО БКК; состав, свойства и морфология активного компонента катализаторов ГО БКК, а также существующие технологии промышленной гидроочистки БКК. Особое внимание уделено целевым и побочным реакциям процесса ГО БКК и связи свойств носителя и активного компонента с активностью в целевых и побочных процессах. В заключении к Главе 1 на основании проведенного анализа литературных источников обоснован выбор состава носителя и катализатора ГО БКК, выбраны направления исследования, а также сформулированы условия каталитического тестирования необходимые для проведения комплексного исследования влияния параметров композитных алюмосиликат-содержащих катализаторов на активность и селективность в гидроочистке БКК.

В Главе 2 описаны использованные в ходе работы реактивы и материалы. Приведены методики синтеза композитных Al_2O_3 +ААС носителей, методики синтеза, активации и тестирования $CoMo/Al_2O_3$ +ААС катализаторов ГО БКК. Приведены составы модельной смеси и физико-химические характеристики различных фракций БКК. Указаны формулы расчета ИОЧ и активностей в ГДС, ИЗО и ГИД процессах. Описаны методы выполнения определения физико-химических характеристик образцов.

В Главе 3 представлены результаты изучения влияния доли аморфного алюмосиликата в носителе на свойства катализаторов ГО БКК. Содержание ААС в составе композитного носителя варьировалось от 0 до 100 масс. %. При приготовлении носителей пептизация проводилась азотной кислотой с модулем 0,03. Образцы носителей обозначены как Н-х/у, где х/у – массовое

соотношение оксида алюминия и ААС в составе образца. Образцы катализаторов обозначены как СоМо/Н-х/у.

Прочность и насыпной вес катализатора во многом определяются параметрами носителя (Рисунок 1). Носитель, приготовленный из 100% ПБ-1, характеризуется высоким значением ОПР – 1,40 МПа и насыпной плотности – 0,69 г/см³. При увеличении доли ААС-1 до 50 %, прочность носителя снижается и составляет 0,53 МПа. При доле ААС-1 более 50 масс. % значение ОПР носителя не превышает 0,37 МПа. Насыпной вес катализаторов изменяется от 0,75 г/см³ для СоМо/Н-100/0 до 0,22 г/см³ для СоМо/Н-0/100.

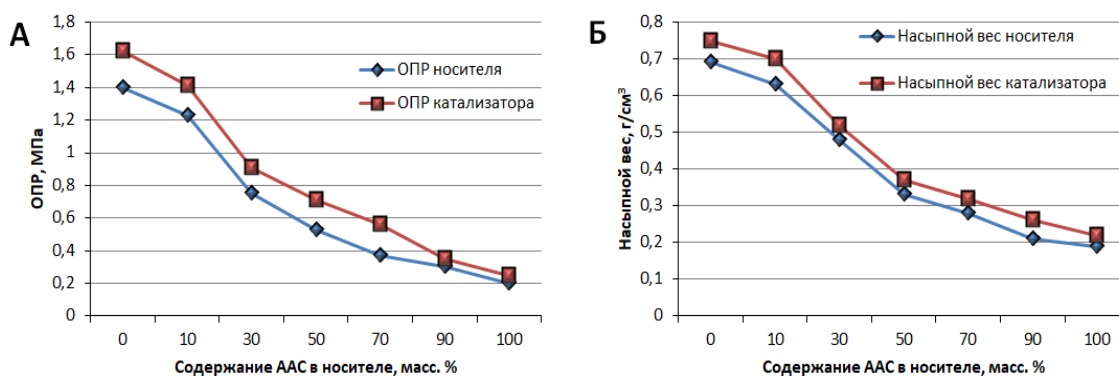


Рисунок 1 – Значения объемной механической прочности (а) и насыпного веса (б) для носителей и катализаторов с различным содержанием ААС

Увеличение доли ААС от 0 до 100 масс. % в составе носителя приводит к увеличению удельной поверхности образцов (с 216 до 443 м²/г), объема пор (с 0,45 до 1,30 см³/г) и среднего диаметра пор (с 84 до 117 Å). В катализаторах активные металлы равномерно распределяются по поверхности носителя и объем пор равномерно снижается во всем диапазоне диаметров.

Суммарное количество КЦ в ААС-1 составляет 621 мкмоль/г, при этом слабых и средних кислотных центров - 183 и 362 мкмоль/г соответственно. Al₂O₃ имеет всего 384 мкмоль/г КЦ, из которых 93 и 237 мкмоль/г слабых и сильных КЦ соответственно. По данным ТПД-NH₃ увеличение доли ААС в составе носителей и катализаторов приводит к планомерному увеличению содержания слабых и средних КЦ (Рисунок 2).

Методом ИК-спектроскопии пиридина установлено, что введение 50 масс. % ААС-1 в состав носителя привносит 11 мкмоль/г Бренстедовских кислотных центров (БКЦ) слабой силы, при этом общее количество БКЦ для Н-50/50 составляет 15 мкмоль/г. Алумосиликатный носитель Н-0/100 имеет 21 мкмоль/г слабых БКЦ, общее количество БКЦ - 25 мкмоль/г. Нанесение активных металлов повышает содержание БКЦ слабой силы на 3-4 мкмоль/г.

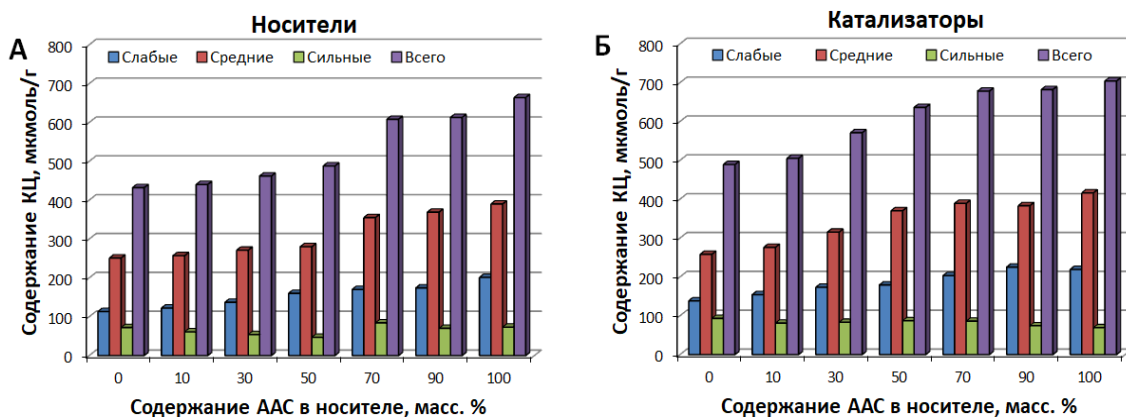


Рисунок 2 – Содержание кислотных центров по данным ТПД-NH₃ в носителях (а) и катализаторах (б) с различным содержанием ААС

По данным РФА на дифракционной картине образцов катализаторов с содержанием Al₂O₃ в носителе 100-70 масс. % наблюдаются дополнительные узкие пики малой интенсивности, которые относятся к фазе Al₂(MoO₄)₃ (PDF#00-023-0764). В случае образцов с долей ААС-1 в носителе 50 и более масс. % образование фазы Al₂(MoO₄)₃ не наблюдается.

Исследование катализаторов методом ЭСДО показало, что при увеличении содержания ААС в катализаторах наблюдается постепенное уменьшение интенсивности мультиплета полос поглощения в области 13000 до 22000 см⁻¹, что свидетельствует об уменьшении степени искажения и количества катионов Co²⁺_{Td}.

По данным ПЭМ установлено, что в сульфидных катализаторах локализация активного компонента на поверхности ААС приводит к образованию более длинных преимущественно однослойных частиц, в то время как на поверхности оксида алюминия частицы более короткие и полислойные. При этом методом РФЭС показано, что увеличение доли аморфного алюмосиликата в составе носителя приводит к постепенному снижению содержания Mo⁴⁺ и увеличению содержания Mo⁵⁺. Доля Mo⁶⁺ достаточно близка вне зависимости от содержания ААС в составе носителя.

При тестировании катализаторов в гидроочистке модельной смеси показано, что активность катализаторов в удалении серы сильно отличается в расчете на 1 г катализатора (Рисунок 3). Однако при пересчете на 1 мл катализатора тиофена достаточно близка (Рисунок 3) и составляет 70-80 % при температуре 240°C.

Конверсия гексена-1 для всех катализаторов была достаточно близка. В процессе реакции гексен-1 изомеризуется в транс-гексен-3, цис-гексен-2, цис-гексен-3 и транс-гексен-2. Для всех катализаторов соотношение

изомеров гексена достаточно близко, однако наблюдалось возрастание доли гексенов-3 при увеличении содержания ААС в составе носителя.

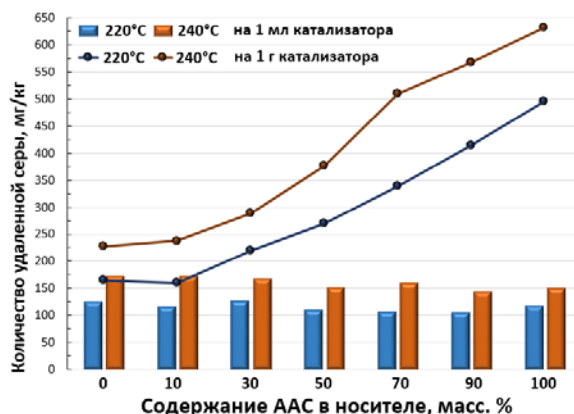


Рисунок 3 - Количество удаленной серы при тестировании 1 мл и 1 г (расчетное) катализаторов с различным содержанием ААС

Введение ААС в состав носителя и увеличение его количества приводит к уменьшению активности в реакциях ГИД олефинов при повышении температуры процесса ГО (Рисунок 4, а). Кроме того, с увеличением доли ААС в составе носителя возрастает изомеризирующая активность катализаторов. При достижении содержания ААС в носителе 50 масс.% (катализатор СоМо/Н-50/50) наблюдается резкое снижение гидрирующей активности. При этом введение более 50 масс. % ААС в состав катализатора позволяет получать продукты гидроочистки с более высоким ОЧ в сравнении с исходным модельным сырьем (Рисунок 4, б).

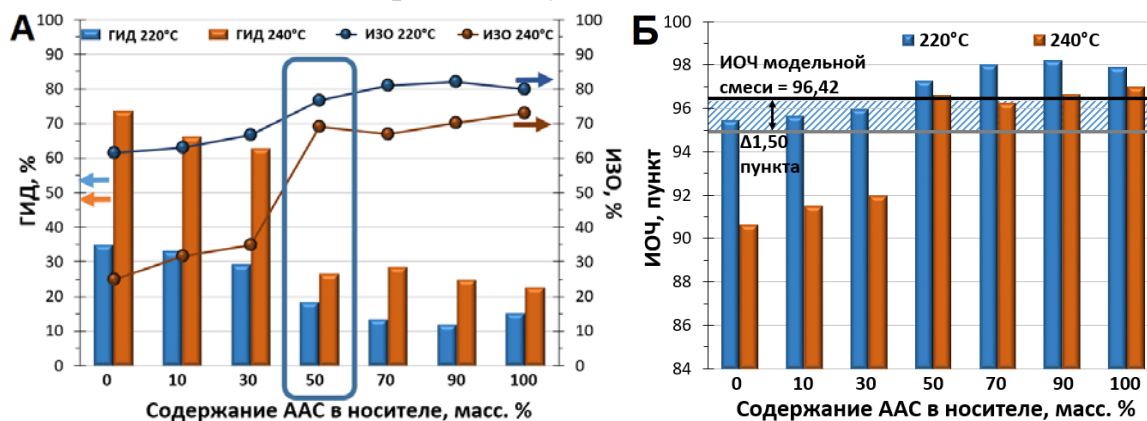


Рисунок 4 – (а) Гидрирующая и изомеризирующая активности и (б) величина ИОЧ исходной модельной смеси и продуктов гидроочистки при превращении на катализаторах с различным содержанием ААС

Значительное количество сильных ЛКЦ в СоМо/Н-100/0 является причиной сильного взаимодействия между активным компонентом и поверхностью носителя. Это приводит к 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 ААС наблюдается появление БКЦ, 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. Поскольку процесс миграции двойной связи более энергетически выгодный, то процесс ИЗО олефинов на образцах с ААС имеет значительно больший вклад, чем ГИД.

При содержании 50 масс. % ААС в катализаторе отмечается резкое изменение в активности катализаторов в ГИД и ИЗО олефинов. Из-за увеличения доли ААС активный компонент становится вынужден в большей степени располагаться на поверхности ААС, чем на поверхности Al_2O_3 . Меньшее взаимодействие поверхности носителя с активным компонентом приводит к изменению морфологии частиц активного компонента, 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 Al_2O_3 , 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 образце более 50 масс. %.

По совокупности параметров катализатор с 50 масс. % ААС показывает высокую активность в целевых реакциях удаления серы и изомеризации, однако обладают недостаточной прочностью. Оптимизация прочностных характеристик позволит использовать эти активные и селективные образцы в реакторах ГО БКК. На основании полученных результатов был сделан вывод об использовании в составе носителя 50 масс. % аморфного алюмосиликата в дальнейших исследованиях.

В Главе 4 представлены результаты изучения влияния способа синтеза псевдобемита, использованного в качестве связующего в композитном алюмосиликат-содержащем носителе, на свойства катализаторов ГО БКК. В качестве связующего были выбраны по 3 образца коммерчески-доступных ПБ, приготовленных по алкоголятной технологии (А), методом осаждения (Р) и гидротермальным синтезом (Н). Аморфный алюмосиликат ААС-2 был синтезирован на промышленном оборудовании. Образцы псевдобемитов обозначены как ПБ-ХУ, где Х – шифр способа синтеза псевдобемита; У – номер образца. При приготовлении носителей (Н-ХУ) использовалось массовое соотношение $Al_2O_3/ААС-2=50/50$, мольное отношение $HNO_3/Al_2O_3=0,03$. Образцы катализаторов обозначены как $CoMo/Н-ХУ$.

Измеренные величины ОНР носителей варьируются от 0,40 до 0,57 МПа, а катализаторов – от 0,57 до 0,79 МПа. Наибольшую механическую прочность демонстрируют катализаторы, полученные из гидротермальных и алкоголятных ПБ. При этом наибольшим значением насыпного веса обладают образцы катализаторов, приготовленных с использованием алкоголятных псевдобемитов.

Порошок ААС-2 имеет гораздо более развитую удельную поверхность в сравнении с представленными ПБ. 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. Катализаторы с алкоголятными псевдобемитами обладают удельной площадью поверхности 206–224 м²/г и объемом пор 0,41–0,52 см³/г. Технология осаждения позволяет получать псевдобемиты, текстурные характеристики которых варьируются в широких пределах. Как следствие, катализаторы с такими псевдобемитами имеют площадь поверхности 188–278 м²/г и объем пор 0,52–0,56 см³/г. Порошки ПБ, приготовленные с использованием гидротермального синтеза, обладают близкими текстурными параметрами, однако нанесение активных металлов на поверхность носителей с такими ПБ оказывает различное влияние на изменение текстурных характеристик в зависимости от марки используемого псевдобемита. Удельная площадь поверхности таких катализаторов составляет 189–235 м²/г, объем пор – 0,38–0,46 см³/г.

Исследование методом ТПД-NH₃ показало, что исходные порошки псевдобемитов существенно различаются по содержанию кислотных центров на своей поверхности. Общая кислотность ПБ варьируется от 167 до 348 мкмоль/г. Отмечено, что образцы псевдобемитов, полученные методом осаждения, характеризуются меньшей концентрацией КЦ, тогда как образцы, полученные по гидротермальному методу, демонстрируют большее количество КЦ. Общая кислотность катализаторов, приготовленных с использованием различных псевдобемитов, варьируется от 500 до 610 мкмоль/г. Доля слабых и средних кислотных центров от общего количества КЦ в катализаторах составляет 28–32 и 56–60 % соответственно. Однако явной зависимости количества КЦ различной силы от способа синтеза псевдобемита не наблюдается в исходных порошках ПБ, носителях и катализаторах.

Исследование образцов катализаторов методом ЭСДО показало, что наибольшее количество кобальта в тетраэдрическом окружении имеют катализаторы, приготовленные с использованием алкоголятных ПБ, а

наименьшее – с использованием гидротермальных ПБ. Кроме того, показано, что наименьшим количеством соседних атомов и, как следствие, наибольшей дисперсностью активных частиц обладают катализаторы, приготовленные с использованием гидротермальных псевдобемитов.

Для сульфидных катализаторов методом ПЭМ было показано, что расположенная на поверхности алюмосиликата CoMoS фаза вне зависимости от способа синтеза ПБ в образце имеет близкие характеристики. В то время как морфология частиц активного компонента, локализованных на поверхности Al_2O_3 , значительно зависит от способа синтеза ПБ. Для катализаторов, приготовленных с использованием алкоголятных и гидротермальных ПБ, характерно образование преимущественно монослойных частиц. При этом 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 ПБ, приблизительно в равных долях представлены частицы с 1, 2 и 3 слоями.

При тестировании в гидроочистке модельной смеси показано, что наибольшую ГДС активность демонстрируют образцы, приготовленные с использованием алкоголятных и осажденных ПБ. Конверсия серы при 240°C для этих образцов достигает 84 %. С точки зрения ГДС способности на 1 г образца более активными являются катализаторы на основе гидротермальных ПБ.

Общая конверсия гексена-1 составила 96–98 % при 240°C для всех катализаторов. Процентное соотношение продуктов изомеризации гексена-1 цис-гексена-3, цис-гексена-2, транс-гексена-3 и транс-гексена-2 между собой одинакова для всех исследованных катализаторов и при температуре 240°C составляет соответственно 22 % : 23 % : 6 % : 49 % соответственно. При температуре процесса 220°C для всех образцов наблюдается преобладание изомеризирующей активности над гидрирующей (Рисунок 5). При температуре 240°C наблюдается преобладание ИЗО над ГИД только для образцов CoMo/H-H2, CoMo/H-P1 и CoMo/H-H3. Образцы катализаторов, приготовленные с использованием псевдобемитов, полученных по алкоголятной технологии, демонстрируют в среднем меньшую селективность в процессе гидроочистки. Наименьшее снижение ОЧ демонстрируют образцы CoMo/H-P1 и CoMo/H-H2.

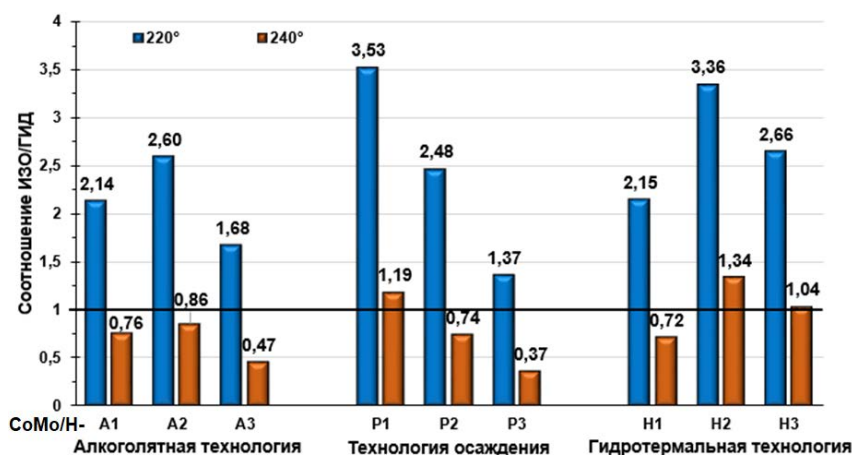


Рисунок 5 - Соотношение изомеризующей и гидрирующей активностей для катализаторов, отличающихся методом синтеза псевдобемита

Гидрирующая и изомеризующая активности катализаторов будут в основном зависеть от их кислотных характеристик при достаточно близкой морфологии активной CoMoS фазы. Разница в ИЗО и ГИД активностях может быть объяснена соотношением между собой КЦ различной силы, поскольку слабые КЦ преимущественно влияют на процесс изомеризации, а средние КЦ активизируют процесс гидрирования. Для CoMo/Al₂O₃+AAC систем ранее в литературе не была показана связь кислотности образцов и селективности в превращении БКК. При построении зависимости в этих координатах, наблюдается линейная зависимость соотношения ИЗО/ГИД от соотношения средних и слабых КЦ (Рисунок 6). Для данной каталитической системы ИЗО способность выше ГИД при соотношении слабых и средних КЦ в катализаторе менее 1,85.

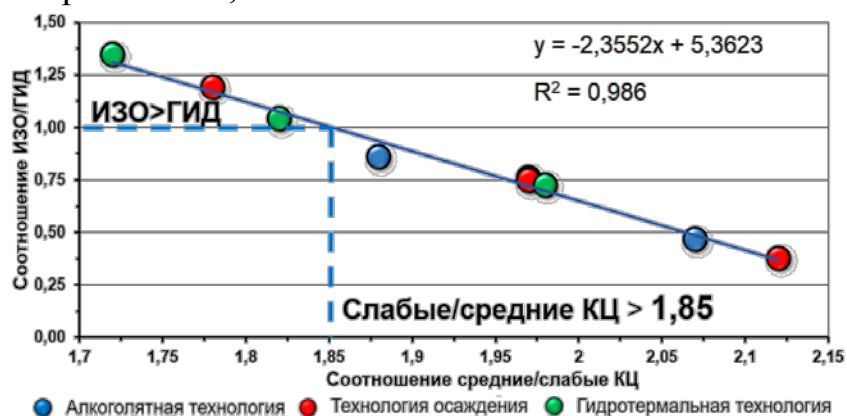


Рисунок 6 - Зависимость соотношения ИЗО и ГИД активностей при 240°C от соотношения слабых и средних КЦ для катализаторов, отличающихся методом синтеза псевдобемита

Таким образом, для CoMo/Al₂O₃+AAC катализаторов ГО БКК впервые показана зависимость между соотношением слабых и средних КЦ и соотношением ИЗО и ГИД активностей. Данный параметр позволяет

оперативно и эффективно оценить сравнительную каталитическую активность в превращении углеводородного сырья, моделирующего бензин каталитического крекинга. При одинаковом содержании ААС в носителе можно спрогнозировать более высокую или низкую активность при выборе алюмооксидной составляющей путем исследования кислых центров, что является более простым и экспрессным методом прогнозирования каталитических свойств по сравнению с проведением каталитических испытаний.

По совокупности параметров среди всех исследованных образцов наилучшие характеристики в отношении активности, селективности и прочностных характеристик показали образцы катализаторов, в состав которых входят псевдобемиты, полученные гидротермальным методом. Однако они имеют достаточно высокую стоимость, в связи с чем для многотоннажного промышленного применения могут быть рассмотрены образцы псевдобемитов, синтезированных по технологии осаждения. Они также позволяют получать катализаторы с достаточной каталитической активностью и относительно небольшой стоимостью, однако для них требуется проведение оптимизации прочностных характеристик. На основании полученных результатов был сделан вывод об использовании в дальнейших исследованиях в составе композитного носителя в качестве связующего образца псевдобемита ПБ-Р2, синтезированного по технологии осаждения, поскольку он является перспективным для промышленной наработки разрабатываемого катализатора.

В Главе 5 описаны подходы для оптимизации эксплуатационных характеристик и проведено исследование каталитических свойств разработанного промышленного катализатора в селективной ГО БКК.

Для проведенного исследования влияния способа пептизации композитного алюмосиликат-содержащего носителя на эксплуатационные характеристики катализаторов ГО БКК в качестве пептизирующего агента (ПА) были выбраны азотная кислота (АК), лимонная кислота (ЛК) и аммиак (А). Модуль пептизирующего агента определялся как молярное отношение количества ПА к количеству Al_2O_3 , полученному из псевдобемита в композитном алюмосиликат-содержащем носителе. Модуль варьировался в диапазоне от 0,03 до 0,12 для всех типов ПА. При приготовлении носителей использовалось массовое соотношение $Al_2O_3/ААС=50/50$, в качестве псевдобемита был выбран ПБ-Р2. Образцы носителей были обозначены как Н-Х-У, где Х – шифр используемого пептизирующего агента, а У – значение модуля. Образцы катализаторов были обозначены как СоМо/Н-Х-У.

Наименьшие значения ОПР демонстрируют образцы носителей и катализаторов, приготовленных с аммиачной пептизацией. Этот параметр линейно снижается при увеличении аммиачного модуля. Для образцов носителей и катализаторов, пептизированных азотной и лимонной кислотой зависимость ОПР от кислотного модуля не является линейной, и наблюдается перегиб для образцов АК-0,09 и ЛК-0,06 (Рисунок 7). Носители и катализаторы, приготовленные с использованием лимонной кислоты, демонстрируют большие значения ОПР, чем образцы с азотной кислотой. Наибольшую прочность среди всех образцов демонстрирует катализатор СоМо/Н-ЛК-0,06, величина ОПР для него составляет 0,85 МПа.

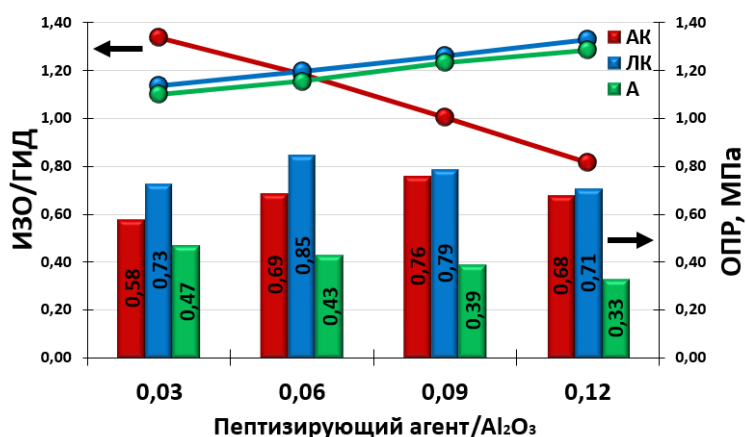


Рисунок 7 - Соотношение ИЗО/ГИД активностей при 240 °С и величина объемной механической прочности на раздавливание для катализаторов, приготовленных с использованием различных пептизирующих агентов

Пептизация лимонной кислотой позволяет получать носители и катализаторы с меньшими текстурными параметрами, чем пептизация азотной кислотой. Носители, пептизированные аммиаком, обладают более развитой пористой структурой, чем пептизированные кислотами. Величина удельной площади поверхности у образцов с аммиаком планомерно увеличивается с ростом аммиачного модуля. Также эти носители отличает больший объем пор и больший средний диаметр пор, чем в случае носителей, пептизированных кислотами. С ростом количества аммиака при пептизации наблюдается увеличение доли пор диаметром более 200 Å.

По данным ТПД аммиака варьирование кислотного или аммиачного модуля в диапазоне от 0,03 до 0,12 не оказывает существенного влияния на общее количество КЦ в носителях. Однако введение в состав образцов активных металлов приводит к увеличению общей кислотности на 53–91 мкмоль/г для серии СоМо/Н-АК, появляются средние и слабые КЦ. Нанесение активных металлов на носители, пептизированные ЛК, приводит к

увеличению общего содержания КЦ на 64–81 мкмоль/г, при этом с ростом модуля это значение планомерно снижается. Отмечается появление большего количества слабых КЦ для серии СоМо/Н-ЛК, чем для серии СоМо/Н-АК. При приготовлении катализаторов с использованием аммиачных носителей наблюдается увеличение общей кислотности на 74–84 мкмоль/г.

Изучение сульфидированных катализаторов методом ПЭМ показало, что 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. Для образцов, приготовленных с использованием АК, наблюдается снижение числа слоев в пакете и средней длины слоя с ростом кислотного модуля. Для катализаторов серии СоМо/Н-АК можно отметить большее количество трехслойных частиц по сравнению с другими сериями. При использовании лимонной кислоты вне зависимости от кислотного модуля значения среднего числа слоев в пакете, средней длины слоя и числа слоев на 1000 nm^2 достаточно близки, распределение частиц по слоям также сохраняется. Пептизация носителя аммиаком приводит к увеличению среднего числа слоев в пакете с ростом аммиачного модуля при сохранении значения средней длины слоя.

Тестирование катализаторов в гидроочистке модельной смеси показало, что для всех серий образцов с ростом молярного соотношения ПА/ Al_2O_3 увеличивается активность катализаторов в реакции удаления серы. Катализаторы, приготовленные с использованием аммиака в качестве ПА, демонстрируют значительно большую активность в процессе гидрообессеривания: при температуре 240°C степень удаления серы составляет 80–84 %. Серия катализаторов СоМо/Н-АК демонстрирует наименьшую гидрообессеривающую активность, величина конверсии при 240°C – 75–80 %. Серия катализаторов, приготовленная с ЛК в качестве ПА, показывает промежуточные значения.

При 220°C для всех образцов катализаторов величина ИЗО значительно превосходит ГИД (Рисунок 7). При температуре гидроочистки 240°C это сохраняется для всех катализаторов, кроме образца СоМо/Н-АК-0,12. Увеличение количества азотной кислоты в составе носителя приводит к снижению ИЗО и росту ГИД активностей катализаторов. 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/Al₂O₃.

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. Можно предположить, что разница в изменении соотношения ИЗО/ГИД с увеличением модуля связана с поведением ПА 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 HNO₃ – 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, вероятно, чувствительности используемых методов недостаточно для детального исследования столь тонких взаимодействий и превращений, происходящих при пептизации смеси ААС и ПБ. Изменения текстурных свойств в большей степени зависят от природы и количества ПА за счет геометрических эффектов при пептизации и формовании носителей с ААС и ПБ.

На основании полученных результатов был сделан вывод об использовании лимонной кислоты со значением кислотного модуля 0,06 при пептизации композитного носителя, поскольку данный способ пептизации обеспечивает получение активного и селективного катализатора ГО БКК с наибольшей механической прочностью.

При исследовании влияния размера частиц исходных порошков псевдобемита и алюмосиликата на эксплуатационные характеристики алюмосиликат-содержащих катализаторов ГО БКК, образцы носителей и катализаторов были приготовлены 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. Измельчение частиц исходных порошков осуществлялось с помощью лабораторного дезинтегратора. При

приготовлении носителей использовалось массовое соотношение $Al_2O_3/AAC-2=50/50$, пептизация проводилась лимонной кислотой с модулем 0,06.

Дезинтеграция порошка AAC-2 привела к значительному росту величин удельной площади поверхности, объема пор и в меньшей степени среднего диаметра пор. Измельчение порошка ПБ оказало влияние на текстурные характеристики носителей в меньшей степени.

Изменение размера частиц порошков ПБ и AAC оказало существенное влияние на прочностные характеристики носителей и катализаторов. Так, измельчение порошка AAC 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 в меньшей степени повлияло на этот параметр. Однако использование при приготовлении носителя порошка AAC с размером частиц 13 мкм и порошка ПБ с размером частиц 12 мкм позволило получить носитель и катализатор с величинами ОПР 0,95 и 1,09 МПа соответственно. Такая существенная разница может быть объяснена геометрическими представлениями и более легким процессом окружения и связывания частиц не пептизируемого алюмосиликата пептизируемым псевдобемитом.

При тестировании катализаторов в гидроочистке модельной смеси было получено, что конверсия серы для всех образцов катализаторов достаточно близка (78,7-79,2 % при 240°C) вне зависимости от размера частиц исходных порошков при приготовлении носителя. При этом степень измельчения частиц исходных порошков аморфного алюмосиликата и псевдобемита оказывает незначительное влияние на селективность получающихся катализаторов. Отношение величин ИЗО/ГИД для катализаторов достаточно близко и составляет 1,19–1,22.

Таким образом, измельчение частиц исходных порошков AAC и ПБ позволяет сохранять высокую активность и селективность катализаторов при увеличении их прочностных характеристик.

На промышленном оборудовании ЗАО «Нижегородские сорбенты» был синтезирован образец катализатора $CoMo/Al_2O_3+AAC$ с оптимальным составом, выбранным на основании результатов, полученных в Главах 3–5 настоящей диссертации. Носитель имел массовое соотношение $Al_2O_3/AAC = 50/50$. При приготовлении носителя использовались измельченные порошки псевдобемита ПБ-Р1 и аморфного алюмосиликата AAC-2, в качестве пептизирующего агента была выбрана лимонная кислота, молярное соотношение $ЛК/Al_2O_3 = 0,06$. Катализатор содержит в своем составе 6,0 масс. % молибдена и 2,2 масс. % кобальта.

Промышленный катализатор $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ имел удельную площадь поверхности $243 \text{ м}^2/\text{г}$, средний объем пор $0,73 \text{ см}^3/\text{г}$ и средний диаметр пор 118 \AA . Объемная механическая прочность на раздавливание составляла $1,23 \text{ МПа}$. Насыпной вес полученного катализатора - $0,69 \text{ г}/\text{см}^3$. Общая кислотность по данным ТПД- NH_3 – $489 \text{ мкмоль}/\text{г}$, содержание слабых и средних КЦ – 166 и $274 \text{ мкмоль}/\text{г}$ соответственно.

Катализатор $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ был протестирован в ГО различных фракций БКК для определения активности и стабильности в превращении реального сырья. При гидроочистке БКК содержание серы в продукте должно составлять менее $10 \text{ мг}/\text{кг}$, снижение ИОЧ не должно превышать $1,5$ пункта. Для каждого типа сырья подбирались температурные режимы, позволяющие достичь остаточного содержания менее $10 \text{ мг}/\text{кг}$ серы, и фиксировалось $\Delta\text{ИОЧ}$.

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 (Рисунок 8). Содержание серы в различных фракциях БКК варьировалось от 656 до $2170 \text{ мг}/\text{кг}$. Получение гидроочищенного продукта на катализаторе $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ с содержанием серы не более $10 \text{ мг}/\text{кг}$ при снижении ИОЧ не более $1,5$ пункта возможно при содержании серы в сырье до $600\text{--}700 \text{ мг}/\text{кг}$ серы.

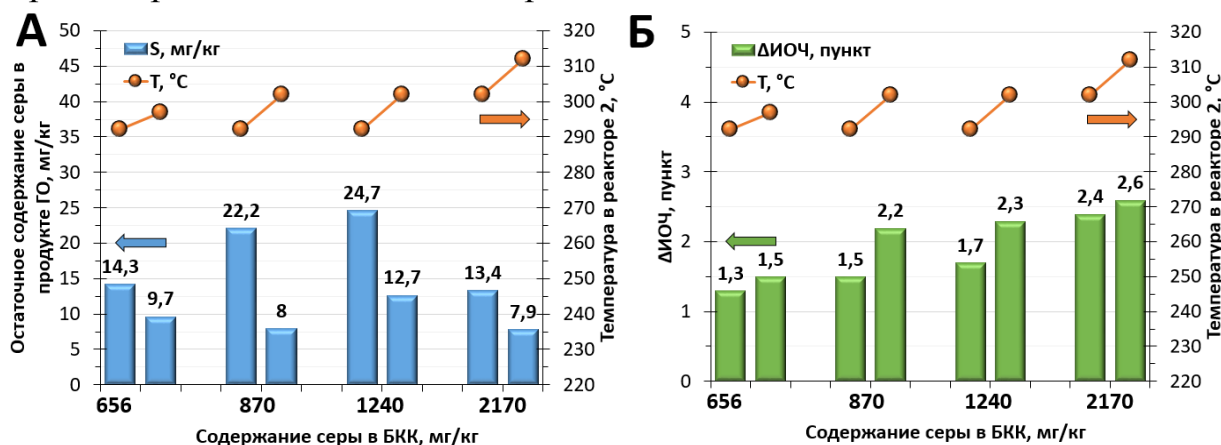


Рисунок 8 - Остаточное содержание серы (а) и $\Delta\text{ИОЧ}$ (б) для сырья с различным содержанием серы при превращении на катализаторе $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$

С целью установления влияния содержания диолефинов 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 изопрена для установления максимального содержания диолефинов в сырье, при

котором возможно достижение заданных параметров (Рисунок 9). Содержание изопрена в различных фракциях БКК варьировалось от 0 до 1,0 масс. %. Получено, что содержание в составе сырья до 1 масс. % изопрена не оказывает значительного влияния на активность и селективность разработанного катализатора в течение выбранного времени тестирования.

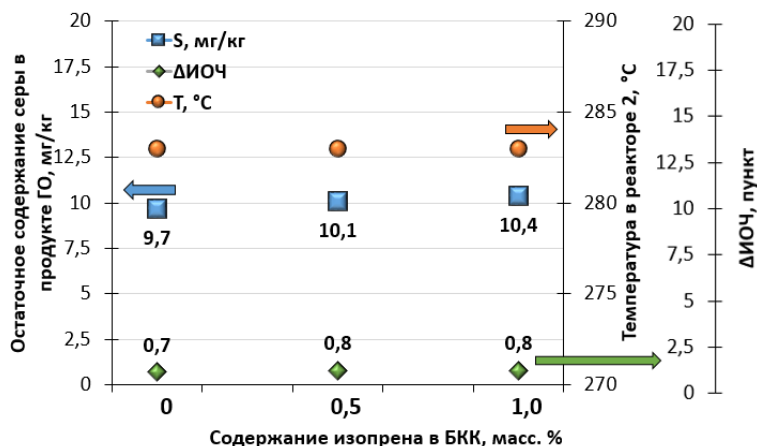


Рисунок 9 - Остаточное содержание серы и ΔИОЧ для сырья с различным содержанием изопрена при превращении на катализаторе $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$. Для определения стабильности работы катализатор $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ был протестирован в гидроочистке различных фракций БКК в ресурсных испытаниях длительностью более 1000 часов.

Результаты тестирования катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ в гидроочистке тяжелой фракции БКК в течение 312 часов (Рисунок 10) показали, что для достижения остаточного содержания серы менее 10 мг/кг требуется периодическая коррекция температуры процесса. При этом снижение величины ИОЧ составляет 0,9–1,3 пункта.

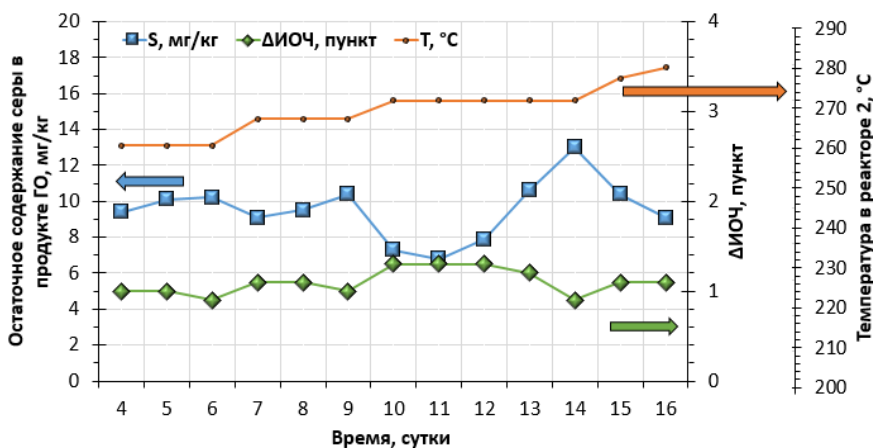


Рисунок 10 - Результаты тестирования катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ в гидроочистке тяжелой фракции БКК в течение 312 часов. Жидкий продукт гидроочистки, отобранный на 12 сутки тестирования в ГО ТФ БКК, был охарактеризован комплексом методов. В процессе

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 выросла доля циклоалканов с 15,9 масс. % в исходной ТФ БКК до 16,4 масс. % в жидком продукте ГО. Расчетное ИОЧ исходной тяжелой фракции БКК составляло 88,1 пунктов. После гидроочистки с использованием разработанного катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAS}$ ИОЧ продукта составило 86,8 пунктов.

Таким образом, проведенные испытания позволяют говорить о высокой селективности разработанного катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAS}$ в ГО ТФ БКК.

После тестирования катализатора в гидроочистке ТФ БКК испытания продолжили в ГО широкой фракции БКК в течение 312 часов (Рисунок 11). Показано, что для достижения остаточного содержания серы менее 10 мг/кг не требовалась коррекция температуры процесса. При этом снижение величины ИОЧ не превышало 1,5 пункта.

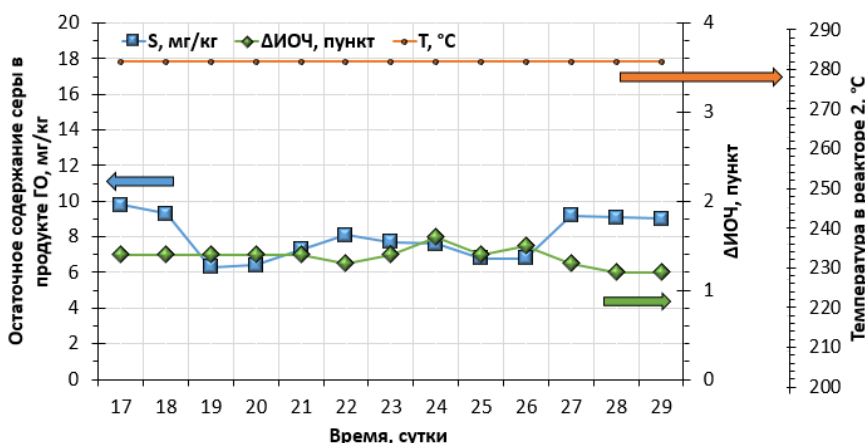


Рисунок 11 - Результаты тестирования катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAS}$ в гидроочистке широкой фракции БКК в течение 312 часов

Анализ жидкого продукта гидроочистки, отобранного на 28 сутки тестирования (12 сутки тестирования в ГО ШФ БКК), показал, что 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. Расчетное октановое число по исследовательскому методу ШФ БКК составляло 90,9 пунктов. После гидроочистки с использованием разработанного катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAS}$ ИОЧ продукта составило

89,7 пунктов. Таким образом, проведенные испытания позволяют говорить о высокой селективности катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAS}$ в ГО ШФ БКК.

Каталитические испытания были продолжены в гидроочистке тяжелой фракции БКК в течение 408 часов (Рисунок 12). Показано, что для достижения остаточного содержания серы менее 10 мг/кг не требуется коррекция температуры процесса. При этом снижение величины ИОЧ не превышает 1,1 пункта.

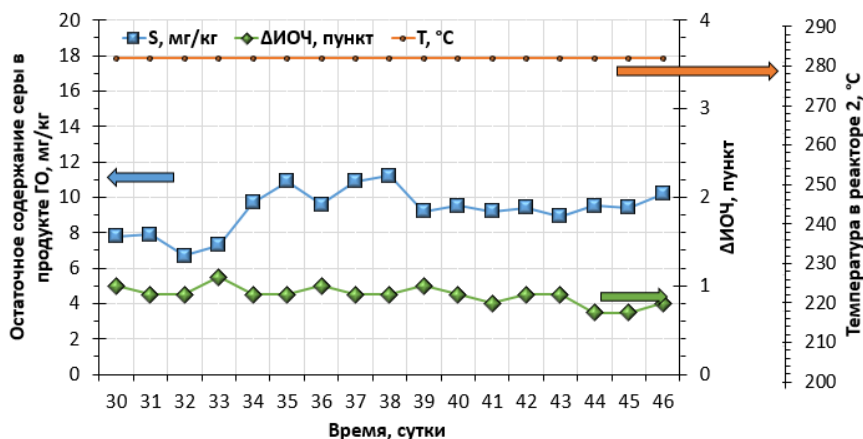


Рисунок 12 - Результаты тестирования катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAS}$ в гидроочистке тяжелой фракции БКК в течение 408 часов

Анализ жидкого продукта гидроочистки, отобранного на 41 сутки тестирования (12 сутки тестирования в ГО ТФ БКК), показал, что 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. После гидроочистки с использованием разработанного катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAS}$ ИОЧ продукта составило 87,3 пунктов, ДИОЧ равна 0,8 пунктов.

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 ТФ и ШФ БКК. На протяжении всего времени тестирования катализатор позволял получать жидкие продукты ГО, имеющие величину ДИОЧ менее 1,5 пункта и остаточное содержание серы менее 10 мг/кг. 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, в том числе и широкой фракции БКК. Это

может позволить оптимизировать процесс ГО широкой фракции бензина каталитического крекинга, исключив стадию предварительного фракционирования БКК, тем самым снизив экономические затраты процесса гидроочистки.

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 Бренstedовских 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 изомеризирующей и гидрирующей активностей от отношения слабых и средних центров в составе композитных носителей по данным ТПД аммиака. Показано, что для системы $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AAC}$ изомеризирующая 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 $\text{LK}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 CoMo/Al₂O₃+ААС 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 CoMo/Al₂O₃+ААС 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 течение более 1000 часов катализатора CoMo/Al₂O₃+ААС в гидроочистке широкой и тяжелой фракций бензина каталитического крекинга было показано, что разработанный катализатор сохраняет свою активность и селективность.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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. Патент **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. Патент **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. Патент **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.

АВДЕЕНКО Елена Александровна
РАЗРАБОТКА КОБАЛЬТ-МОЛИБДЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА
ОСНОВЕ КОМПОЗИТНЫХ НОСИТЕЛЕЙ С АМОРФНЫМИ
АЛЮМОСИЛИКАТАМИ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ ГИДРООЧИСТКИ
БЕНЗИНОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.
Подписано в печать 11.03.2024. Заказ № 20. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.

Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5