

На правах рукописи



Голубев Иван Сергеевич

Синтез и исследование NiW катализаторов для второй стадии гидрокрекинга

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: **Дик Павел Петрович**
кандидат химических наук

Официальные оппоненты: **Капустин Владимир Михайлович**
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой технологии переработки нефти
ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ)
имени И.М. Губкина»

Дементьев Константин Игоревич
кандидат химических наук, заместитель директора
ФГБУН Института нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Ведущая организация: ФГБУН Институт химии нефти Сибирского отделения
Российской академии наук

Защита состоится 5 февраля 2025 г. в 14-00 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

" 11 " декабря 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.

Казаков Максим Олегович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В последние десятилетия проблема устойчивого развития и безопасности становится все более актуальной в отечественной энергетической отрасли. В свете этой проблематики возрастает интерес к разработке новых и улучшению существующих технологий переработки нефти, которые могут обеспечить эффективное использование углеводородных ресурсов и снизить экологическую нагрузку на окружающую среду. Гидрокрекинг является одной из важнейших технологий в переработке нефти, позволяющей получать высококачественные моторные топлива, соответствующие современным экологическим стандартам, из различных видов тяжелого нефтяного сырья. Особый интерес представляют процессы гидрокрекинга, направленные на получение керосиновой и дизельной фракций, так как на них наблюдается высокий спрос. На данный момент в России практически все установки гидрокрекинга эксплуатируются с использованием зарубежных катализаторов, что препятствует достижению технологического суверенитета России в такой стратегически важной отрасли. В связи с этим необходимо создание собственных технологий производства катализаторов гидрокрекинга.

Как правило, гидрокрекинг нефтяных фракций проводят в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Наиболее эффективными с точки зрения переработки сырья являются двухстадийные установки гидрокрекинга. Они состоят из двух последовательных стадий, каждая из которых эксплуатируется в своих условиях и выполняет определенные функции. Вторая стадия гидрокрекинга особенно важна для достижения высоких конверсий и увеличения выхода целевых продуктов во всем процессе. Несмотря на значительные мировые достижения в области разработки катализаторов гидрокрекинга, большинство исследований посвящены катализаторам первой стадии. Однако катализаторы первой и второй стадии гидрокрекинга имеют ряд отличий. В литературе имеются немногочисленные публикации,

посвященные разработке катализаторов второй стадии, однако систематические исследования в этой области отсутствуют.

Таким образом, разработка и исследование отечественных высокоселективных к дизельным фракциям NiW катализаторов гидрокрекинга тяжелых нефтяных дистиллятов в условиях высокого спроса на качественные нефтепродукты, увеличения глубины переработки тяжелого сырья и зависимости от импортных технологий, является актуальной задачей, имеющей стратегическое значение.

Степень разработанности темы исследования. Общий интерес к проблемам устойчивого развития, энергетической безопасности и новым технологиям в нефтепереработке высок в научном сообществе и промышленности. Хотя современный процесс гидрокрекинга с неподвижным слоем на цеолитных катализаторах известен с 60-х годов прошлого столетия, до сих пор активно ведутся разработки как в области модификации процесса, так и в области синтеза новых катализаторов. За это время различными компаниями и исследователями было выпущено более 100 000 патентов и более 50 000 публикаций по теме «гидрокрекинг». Цеолиты имеют ключевое значение в катализаторах гидрокрекинга благодаря их уникальным кислотным свойствам и структуре. Наиболее часто в составе промышленных катализаторов гидрокрекинга в составе носителей содержится деалюминированный цеолит Y. Поэтому интерес исследователей к синтезу и модификации данных материалов очень высок. Тем не менее, даже ввиду хорошей изученности процесса двухстадийного гидрокрекинга, исследование катализаторов второй стадии гидрокрекинга в научной литературе освещено слабо. Вследствие отсутствия ингибирования кислотных центров азотсодержащими органическими молекулами и аммиаком и наличия тяжелых полициклических углеводородов в сырье второй стадии гидрокрекинга, эксплуатация катализаторов первой и второй стадии имеет ряд существенных отличий. Поэтому установление взаимосвязи между составом, физико-химическими и каталитическими свойствами катализаторов второй стадии

гидрокрекинга позволит синтезировать высокоэффективные катализаторы, что приведет к более рациональному использованию энергетических ресурсов и снижению экологической нагрузки от нефтеперерабатывающей отрасли.

Цели и задачи работы. Целью работы является синтез и исследование новых высокоселективных по отношению к дизельной фракции NiW сульфидных катализаторов, предназначенных для использования на второй стадии процесса гидрокрекинга вакуумного газойля.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:

1. Разработка эффективной методики тестирования сульфидных NiW катализаторов в реакторе с неподвижным слоем катализатора в лабораторных условиях путем поиска оптимальных условий проведения испытаний.
2. Исследование влияния содержания цеолита Y на активность и селективность по отношению к дизельной фракции сульфидных NiW катализаторов на основе цеолита, аморфного алюмосиликата и оксида алюминия. Выбор оптимального содержания цеолита Y в катализаторе для второй стадии гидрокрекинга.
3. Исследование влияния соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите Y на активность и селективность по отношению к дизельной фракции NiW катализаторов на основе цеолита, аморфного алюмосиликата и оксида алюминия в условиях второй стадии гидрокрекинга.
4. Синтез и исследование физико-химических и каталитических свойств сульфидных NiW бицеолитных катализаторов высокоселективных по отношению к дизельной фракции в условиях второй стадии гидрокрекинга.

Научная новизна диссертационной работы определяется совокупностью полученных результатов:

1. Разработана методика испытаний NiW катализаторов второй стадии гидрокрекинга. Впервые предложено два способа проведения лабораторного тестирования в условиях второй стадии гидрокрекинга: введение дополнительной стадии при увеличенной скорости подачи сырья и

температуре либо использование сульфидирующей смеси без азотсодержащих соединений.

2. Установлено влияние содержания цеолита Y в носителе на активность и селективность по отношению к дизельной фракции NiW катализаторов в условиях второй стадии гидрокрекинга. Впервые показано, что оптимальное содержание цеолита Y в катализаторе снижается по мере уменьшения содержания азота в сырье: при содержании азота 65 ppm оно составляет около 20 масс. %, а при 11 ppm — около 5 масс. %.

3. Впервые продемонстрированы зависимости активности и селективности к дизельной фракции NiW катализаторов в условиях второй стадии гидрокрекинга от соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите Y в диапазоне 36÷197. Показано, что изменение соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите Y с 36 до 152 приводит к снижению активности и увеличению селективности к дизельной фракции NiW катализаторов за счет уменьшения концентрации Бренstedовских кислотных центров цеолита Y. Установлено, что активность и селективность по отношению к дизельным фракциям NiW катализаторов на основе цеолитов с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 81 до 197 зависит не только от концентрации кислотных центров цеолита Y, но и его текстурных характеристик, кристалличности и присутствия внекаркасных форм кремния и алюминия.

4. Впервые синтезированы бичеолитные NiW катализаторы на основе высокомодульных цеолитов Y с различной концентрацией кислотных центров и изучены их каталитические свойства в условиях второй стадии гидрокрекинга. Показано увеличение выхода дизельных фракций на бичеолитных катализаторах более чем на 1 масс. % по сравнению с моноцеолитными катализаторами без потери их активности.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость работы заключается в получении систематизированных данных о влиянии содержания и соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ цеолита Y на активность и селективность по отношению к

дизельной фракции NiW катализаторов в условиях второй стадии гидрокрекинга сырья с различным содержанием азота. Полученные зависимости могут использоваться при выборе состава катализаторов второй стадии гидрокрекинга в зависимости от условий процесса и целевых продуктов.

Практическая значимость работы заключается в разработке методики испытаний катализаторов второй стадии гидрокрекинга в условиях высокой чувствительности цеолитного компонента катализаторов к азотсодержащим молекулам. Предложена оптимальная методика тестирования катализаторов второй стадии гидрокрекинга при проведении как ресурсных, так и скрининговых испытаний. Кроме того, были предложены и запатентованы на территории РФ составы и способы получения высокоэффективных NiW катализаторов второй стадии гидрокрекинга. Синтез носителей и катализаторов производился методами доступными для масштабирования на существующем технологическом оборудовании российских катализаторных фабрик.

Методология и методы исследования

Синтез гранулированных носителей производился путём экструзии пластичной пасты смеси псевдобемита, аморфного алюмосиликата и цеолита через фильеру в форме трилистника с последующей термообработкой полученных экструдатов. Для приготовления NiW катализаторов использовали метод пропитки по влагоемкости носителя водным раствором, содержащим соединения активных металлов и хелатирующий агент.

Химический состав катализаторов и цеолитов определяли методом ИСП–АЭС. Текстурные характеристики образцов катализаторов и цеолитов были изучены методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К. Параметры структуры цеолитов определялись методом порошковой рентгеновской дифракции. Кислотные характеристики цеолитов и катализаторов были изучены методами ТПД-NH₃ и ИК–спектроскопии с использованием пиридина в качестве молекулы-зонда. Морфологию и

состояние активного сульфидного компонента изучали методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Тестирование катализаторов проводили в проточном трёхфазном реакторе высокого давления с неподвижным слоем катализатора в условиях, типичных для второй стадии промышленного процесса гидрокрекинга. Качественный и количественный анализ жидких и газообразных продуктов проводился методом газовой хроматографии.

Положения, выносимые на защиту

1. Способ тестирования катализаторов второй стадии гидрокрекинга в реакторе с неподвижным слоем катализатора при условиях сульфидирования смесью прямогонной дизельной фракции и диметилдисульфида или раствором диметилдисульфида в н-декане.
2. Влияние содержания цеолита Y в носителе на активность и селективность по отношению к дизельной фракции NiW катализаторов в условиях второй стадии гидрокрекинга сырья.
3. Влияние модуля цеолита Y в диапазоне соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ – $36\div 197$ на активность и селективность к дизельной фракции NiW катализаторов в условиях второй стадии гидрокрекинга.
4. Совместное влияние двух высокомодульных цеолитов Y на активность и селективность по отношению к дизельной фракции NiW катализаторов в условиях второй стадии гидрокрекинга.

Личный вклад автора

Автор диссертационной работы участвовал в постановке цели и задач, решаемых в рамках исследования, принимал непосредственное участие в синтезе образцов NiW катализаторов и измерении их каталитической активности, самостоятельно анализировал продукты каталитических испытаний с использованием метода газожидкостной хроматографии, принимал участие в обработке и интерпретации данных физико-химических

методов исследования, представлял полученные результаты на научных конференциях и готовил к публикации научные статьи.

Степень достоверности результатов

Достоверность полученных экспериментальных результатов подтверждается проведением измерений в соответствии со стандартами ASTM и ГОСТ с использованием современных стандартных приборов, аналитического и технологического оборудования и методик. Экспериментальные результаты являются воспроизводимыми и согласуются с данными, представленными в литературе. Результаты работы были опубликованы в научных журналах, рецензируемых ведущими специалистами в области катализа, что свидетельствует о признании их научным сообществом.

Апробация работы

Основные результаты работы представлены на 6 российских и международных конференциях:

1. Студент и научно-технический прогресс: 56-я Международная научная студенческая конференция (Новосибирск, Россия, 2018).
2. Химия нефти и газа: X Международная конференция (Томск, Россия, 2018).
3. Catalyst Design: 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists (Москва, Россия, 2018);
4. 8th Symposium Congress on Molecular Aspects of Sulfide Catalysis (Нормандия, Франция, 2019).
5. IV Scientific-Technological Symposium «Catalytic Hydroprocessing in Oil Refining» (Новосибирск, Россия, 2021).
6. VI Школа молодых ученых "Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы" (Красноярск, Россия, 2022).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 3 работы в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, индексируемых в

международных базах данных WOS и Scopus и рекомендованных ВАК, 3 патента РФ, а также 6 тезисов.

Структура и объем работы

Настоящая работа состоит из введения, шести глав, выводов, заключения, списка сокращений и условных обозначений и библиографического списка. Работа изложена на 131 странице, содержит 50 рисунков, 23 таблицы, 5 приложений и 207 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, в соответствии с которой сформулированы цели и задачи работы. Приведены основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Глава 1 представляет собой обзор научной литературы, посвященный катализаторам гидрокрекинга и их применению. Рассматривается история развития катализаторов, включая ключевые этапы и достижения, которые привели к современным технологическим решениям и подходам. Подробно описывается процесс гидрокрекинга, его основные параметры и особенности переработки углеводородного сырья для получения различных продуктов. Рассматривается состав нанесенных катализаторов гидрокрекинга, включая строение гидрирующих и крекирующих компонентов, таких как цеолиты и аморфные алюмосиликаты, анализируются особенности функционирования катализаторов гидрокрекинга и основные факторы, влияющие на их каталитические свойства. Также обсуждаются методы повышения эффективности катализаторов, включая увеличение доступности и уменьшение кислотности цеолитов. В конце главы рассматриваются методы приготовления катализаторов и подводятся выводы из обзора литературы, подчеркивающие актуальность дальнейших исследований.

В Главе 2 описан метод приготовления катализаторов гидрокрекинга, включающий в себя использованные в ходе работы реактивы и материалы, методику синтеза носителей и катализаторов. Название катализаторов имеет

единую формулу $NiW/YX(Z)$, где X – модуль используемого цеолита, Z – массовое содержание цеолита в носителе. Приведены методики тестирования катализаторов гидрокрекинга. Описаны используемые методы для определения физико-химических характеристик цеолитов и катализаторов.

Глава 3 посвящена разработке методики испытаний катализаторов в условиях второй стадии гидрокрекинга. В качестве объекта испытаний использовался цеолитсодержащий NiW образец промышленного катализатора второй стадии гидрокрекинга (КГК). На первом этапе проведения испытаний в условиях второй стадии гидрокрекинга ($T=360^{\circ}C$, $ОСПС=1,4\text{ ч}^{-1}$, $P=16,0\text{ МПа}$) наблюдался долгий выход катализатора на стационарный уровень активности. Было предположено, что наблюдаемое увеличение активности катализатора со временем вероятнее всего связано с постепенной десорбцией азотсодержащих органических молекул с кислотных центров катализатора, которые сорбировались из прямогонной дизельной фракции в процессе сульфидирования катализатора. Поэтому с целью уменьшения времени выхода катализатора на стационарный режим путем ускорения десорбции азотсодержащих молекул было произведено увеличение $ОСПС$ до $2,8\text{ ч}^{-1}$ и повышение температуры до $400^{\circ}C$ с дальнейшим выдерживанием при этой температуре в течении 168 часов. Последующее снижение температуры до $360^{\circ}C$ показало, что конверсия сырья установилась на уровне 55 масс. % и не менялась в течение следующих 168 часов. В дальнейшем температура $360^{\circ}C$ и конверсия 55 масс. % будут опорными точками измерения активности катализатора второй стадии гидрокрекинга, а стадия при увеличенной температуре ($400^{\circ}C$) и $ОСПС$ ($2,8\text{ ч}^{-1}$) обозначена как «приработка». Дальнейшие работы по оптимизации программы испытаний катализаторов второй стадии гидрокрекинга включали в себя изучение влияния времени и температуры стадии «приработки», а также условий сульфидирования.

Исследование влияния температуры «приработки», приведенное в **разделе 3.1**, заключалось в проведении трех экспериментов: при температуре $390^{\circ}C$ в течение 216 часов (ГК-3), при температуре $400^{\circ}C$ (ГК-4) и $410^{\circ}C$ (ГК-

5) в течение 132 часов. После завершения стадии «приработки» при исследуемых температурах процесс проводили при 360°C. Результаты представлены на рисунке 1. В эксперименте ГК-3 на стадии «приработки» при температуре 390°C наблюдается рост активности катализатора со временем до уровня конверсии 75%. При переходе к условиям второй стадии гидрокрекинга ($T = 360^\circ\text{C}$ и $\text{ОСПС} = 1,4 \text{ ч}^{-1}$), конверсия сырья устанавливается на уровне 55 масс. % и не меняется в течение 168 часов. В эксперименте ГК-4 на стадии «приработки» при температуре 400°C также наблюдается рост конверсии со временем до 95%. При последующем переходе к условиям второй стадии гидрокрекинга конверсия сырья достигает уровня 55 масс. %. При температуре «приработки» 410°C стационарная конверсия сырья устанавливается на уровне 95 масс. % и не меняется со временем. При переходе ко второй стадии гидрокрекинга начальная конверсия сырья составляет 43 масс. %, однако продолжает снижаться со временем. Таким образом, было установлено, что температура 400°C является оптимальной для стадии «приработки» катализатора второй стадии гидрокрекинга.

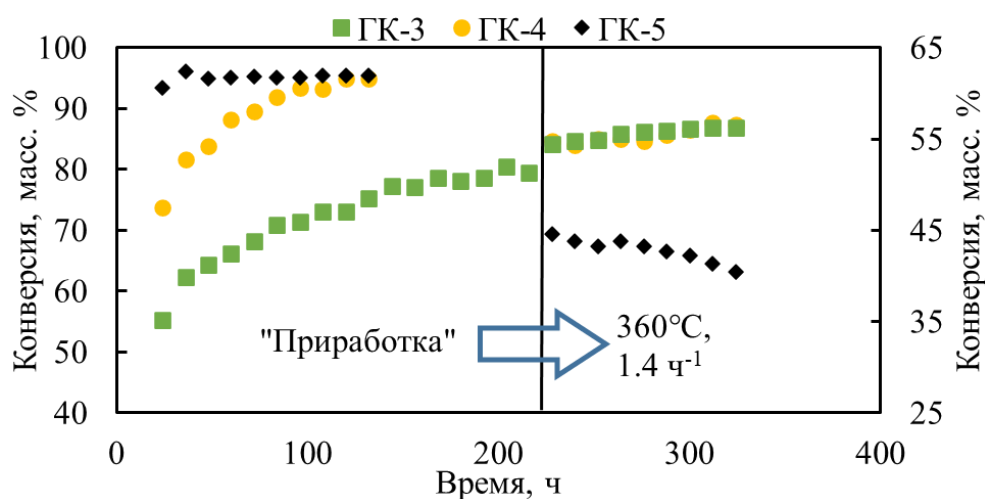


Рисунок 1 – Влияние температуры стадии «приработки»

Исследование влияния времени стадии «приработки», описанное в разделе 3.2 заключалось в проведении трех экспериментов различной длительности при температуре 400°C (Рисунок 2).

Результаты показали, что 72 часа недостаточно для установления стационарной конверсии в гидрокрекинге при 360°C предположительно из-за

того, что с поверхности катализатора не успевает десорбироваться достаточное количество азотсодержащих молекул. Стадия «приработки» в течение 216 часов сказывается негативно на последующей активности катализатора, вероятно, вследствие дезактивации отложениями кокса. Установлено, что оптимальное время проведения стадии «приработки» составляет 132 часа.

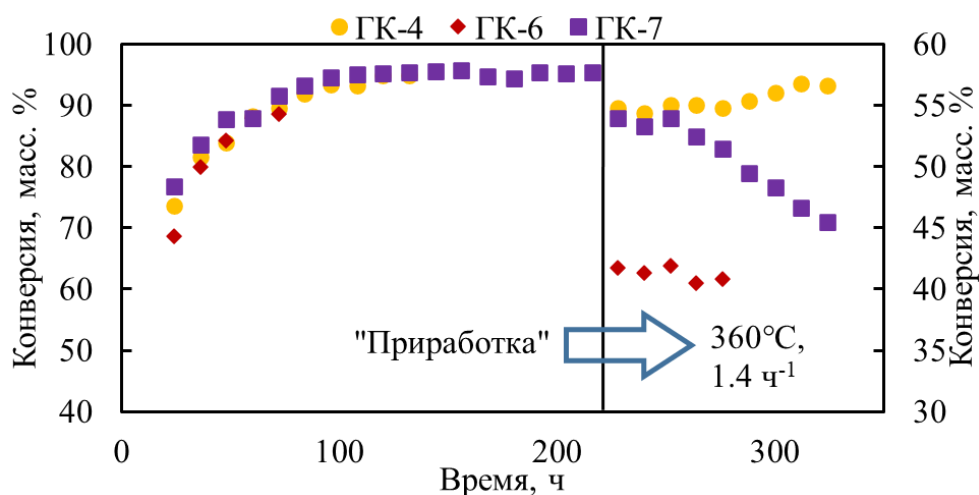


Рисунок 2 – Влияние времени стадии «приработки»

Следующим этапом (**раздел 3.3**) разработки методики испытаний катализаторов второй стадии гидрокрекинга было исследовано влияние условий сульфидирования на показатели активности КГК. Было показано, что сульфидирование при повышенном давлении (16,0 МПа) не приводит к более быстрому выходу катализатора на стационарный режим. При сульфидировании с использованием н-декана в качестве растворителя для ДМДС или потоком H_2S/H_2 катализатор достигает стационарной активности менее чем через 72 часа после перехода к гидрокрекингу ввиду отсутствия азотсодержащих молекул в сульфидирующей смеси. Также было установлено (**раздел 3.4**), что селективность катализаторов оставалась постоянной при всех способах сульфидирования в которых достигалась конверсия 55 масс. % в условиях второй стадии гидрокрекинга. Таким образом, для лабораторных условий целесообразно использовать смесь н-декан + ДМДС или ПДФ + ДМДС на этапе сульфидирования. При этом при использовании ПДФ для сульфидирования обязательно введение стадии «приработки».

В Главе 4 было проведено исследование влияния содержания цеолита Y на активность и селективность NiW катализаторов второй стадии гидрокрекинга. Для выполнения данной работы были синтезированы образцы NiW катализаторов, содержащих в носителе от 5 до 30 масс. % цеолита Y с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ равным 36 (Y36). **Раздел 4.1** посвящен исследованию текстурных свойств полученных носителей и катализаторов. Установлено, что увеличение содержания цеолита Y с 5 до 30 масс. % приводит к увеличению удельной поверхности носителя (с 345 до 398 м²/г) и объема микропор (с 0,029 до 0,083 см³/г). Данная тенденция сохраняется также для катализаторов до и после испытаний. Отмечается, что после нанесения металлов уменьшения объема микропор не происходит.

В разделе 4.2 представлены результаты исследований катализаторов методом ИКС адсорбированного пиридина. Увеличение содержания цеолита Y в катализаторах приводит к росту как общей концентрации Бренстедовских кислотных центров (БКЦ), так и концентрации сильных БКЦ (таблица 1). Содержание БКЦ составляет 51, 78 и 96 мкмоль/г при доли сильных БКЦ 43, 58 и 74% для NiW/Y36(5), NiW/Y36(15) и NiW/Y36(30) соответственно.

Таблица 1 – Концентрации БКЦ и ЛКЦ исследуемых образцов по данным ИКС адсорбированного пиридина

Образец	Концентрация КЦ при 150°С, мкмоль/г		Концентрация КЦ при 350°С, мкмоль/г	
	БКЦ ₁₅₀	ЛКЦ ₁₅₀	БКЦ ₃₅₀	ЛКЦ ₃₅₀
NiW/Y36(5)	51	182	22	93
NiW/Y36(15)	78	231	45	132
NiW/Y36(30)	96	200	71	89
Цеолит Y	290	82	163	44
ААС	38	134	6	63

В разделе 4.3 обсуждаются результаты исследования активного сульфидного компонента катализаторов гидрокрекинга методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) и

рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). С помощью метода ПЭМВР исследовалась морфология активного компонента. Было обнаружено, что частицы WS_2 расположены преимущественно на поверхности $\gamma-Al_2O_3$, а не на цеолите или аморфном алюмосиликате. Для исследования состояния активного сульфидного компонента на поверхности катализатора применялся метод РФЭС. Было установлено, что активный сульфидный компонент, отвечающий за гидрирующе-дегидрирующую функцию, представлен однослойными частицами WS_2 с содержанием NiWS фазы на уровне $60\pm 2\%$. Данные результаты позволяют предположить, что изменение содержания цеолита в катализаторах не приводит к изменениям активного компонента и, следовательно, исследуемые катализаторы имеют близкую гидрирующе-дегидрирующую функцию.

В разделе 4.4 представлены результаты каталитических испытаний катализаторов с различным содержанием цеолита Y в гидрокрекинге остатка, полученного после первой стадии гидрокрекинга вакуумного газойля (ВГО) с содержанием азота 65 ppm (Рисунок 3).

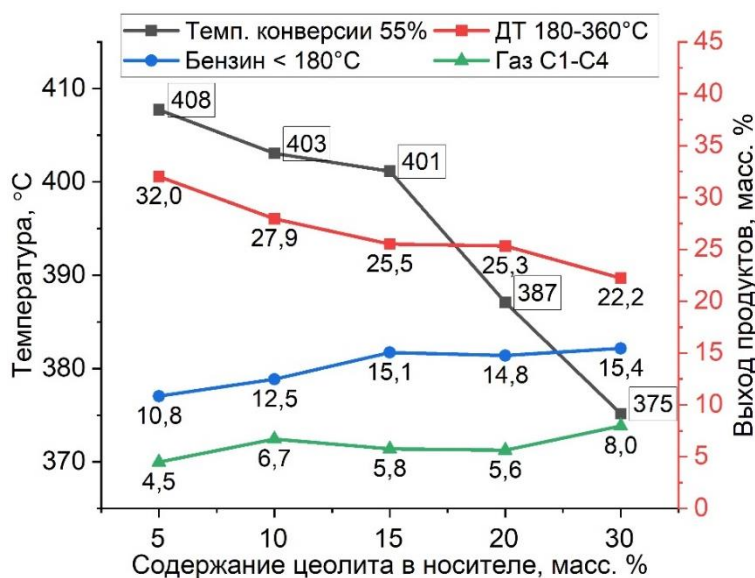


Рисунок 3 –
Зависимость выхода
различных фракций от
содержания цеолита Y
в носителе при
конверсии 55%

Было установлено, что активность катализаторов увеличивается, а выход дизельной фракции падает с увеличением содержания цеолита Y. Повышение активности катализаторов с увеличением содержания цеолита связано с увеличением концентрации БКЦ. Уменьшение выхода дизельной

фракции можно объяснить смещением баланса между кислотной и гидрирующей функциями катализатора в сторону роста крекирующей функции, связанного с изменением доли сильных БКЦ. Ввиду того, что на второй стадии гидрокрекинга температура процесса, как правило, ниже, чем для первой стадии и должна находиться на уровне не выше 390°C, наиболее оптимальным является катализатор NiW/Y36(20), так как обладает наибольшей селективностью по отношению к дизельной фракции. Ввиду того, что содержание азота в сырье составляло 65 ppm, что могло привести к отравлению цеолитов из-за их высокой чувствительности к азотсодержащим молекулам, NiW/Y36(20) был протестирован на сырье с пониженным содержанием азота (11 ppm). Установлено, что уменьшение содержания азота в сырье с 65 ppm до 11 ppm приводит к снижению температуры достижения одной и той же конверсии примерно на 40°C на катализаторе NiW/Y36(20) и практически не влияет на выход дизельной фракции. Учитывая минимальное содержание азота в сырье и с целью дальнейшего повышения выхода дизельной фракции катализаторов второй стадии гидрокрекинга, было установлено, что для последующих экспериментов содержание цеолита Y в носителе не должно превышать 5 масс. %.

В Главе 5 было проведено исследование влияния $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ цеолита Y на активность и селективность катализаторов второй стадии гидрокрекинга. В качестве объектов исследования использовались цеолиты с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ фирмы Zeolyst. Первая серия цеолитов является коммерчески доступной, цеолиты из второй серии представлены как экспериментальные. **Раздел 5.1** посвящен исследованиям физико-химических характеристик цеолитов Y методами низкотемпературной адсорбции N_2 , рентгенофазового анализа (РФА), ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^{27}Al и ^{29}Si (Таблица 2) и их кислотным свойствам (Таблица 3).

Примечательно, что исследуемые образцы коммерческой серии цеолитов содержат 36÷45% внещелочного алюминия (ВНАI) за исключением образца Y66, для которого содержание ВНАI составляет более

80%. Такое высокое содержание внеклеточного алюминия обуславливает низкую удельную поверхность и объем микропор для Y66 и говорит о значительном разрушении каркаса цеолита. Содержание внеклеточного кремния (BHSi) для коммерческих цеолитов варьируется в пределах 7÷11%, а для экспериментальной серии цеолитов составляет 2÷5%.

Таблица 2 – Физико-химические характеристики цеолитов Y

Цеолит	χ , %	a_0 , Å	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	V _{общ} , см ³ /г	V _{микро} , см ³ /г	S _{ВЕТ} , м ² /г	BHAl, ат. %	BHSi, ат. %
Коммерческая серия								
Y36	82	24,31	36	0,61	0,27	1008	45	7
Y65	74	24,26	65	0,63	0,26	1026	36	8
Y81	69	24,24	81	0,59	0,23	884	43	7
Y152	63	24,25	152	0,59	0,24	823	38	11
Y66	66	24,23	65	0,53	0,22	801	80	11
Экспериментальная серия								
Y131	100	24,28	131	0,59	0,32	947	35	2
Y162	98	24,27	162	0,59	0,33	960	35	3
Y197	88	24,26	197	0,61	0,34	990	47	5

Таблица 3 – Кислотные характеристики цеолитов Y

Цеолит	Концентрация КЦ по ТПД-NH ₃ , мкмоль/г			Концентрация КЦ при 150°C, мкмоль/г		Концентрация КЦ при 350°C, мкмоль/г	
	I	II	Общее	БКЦ ₁₅₀	ЛКЦ ₁₅₀	БКЦ ₃₅₀	ЛКЦ ₃₅₀
Y36	181	319	500	290	82	163	44
Y65	87	168	255	153	27	98	19
Y81	49	131	180	121	37	75	5
Y152	41	104	145	62	16	37	5
Y66	41	23	64	29	30	13	12
Y131	54	95	148	83	16	47	9
Y162	33	70	103	45	13	27	2
Y197	22	65	87	35	32	23	2

Согласно таблице 3 для всех исследуемых цеолитов за исключением образца Y66 наблюдается уменьшение содержания как кислотных центров, определенное методом ТПД-NH₃, так и концентрации БКЦ с увеличением соотношения SiO₂/Al₂O₃. Уменьшение концентрации БКЦ является следствием увеличения степени деалюминирования.

В разделе 5.2 описываются физико-химические характеристики NiW катализаторов, полученных на основе исследуемых цеолитов. Было синтезировано две серии катализаторов гидрокрекинга с содержанием цеолита в носителе 5,0 и 2,5 масс. %, соответственно. Кроме того, был синтезирован и исследован катализатор, не содержащий цеолит, а только аморфный алюмосиликат и γ -Al₂O₃ (NiW/AAC). Для первой серии цеолитных катализаторов удельная площадь поверхности и объем пор полученных катализаторов находятся в пределах 287-295 м²/г и 0,52-0,62 см³/г соответственно. Удельная поверхность NiW/AAC (270 м²/г) ниже, чем у катализаторов, содержащих 5 масс. % цеолита Y. Для второй серии цеолитных катализаторов удельная поверхность и общий объем пор катализаторов близки для всех катализаторов: 194-226 м²/г и 0,53-0,55 см³/г соответственно. Сульфидные катализаторы с содержанием цеолита 5 масс. % содержат 45-53% от общего содержания никеля в форме фазы NiWS, 16-20% в форме сульфида никеля и 29-39% в виде оксидов никеля. Степень сульфидирования катализаторов (содержание WS₂) изменяется от 60 до 81% и ниже для NiW/Y65(5) и NiW/AAC по сравнению с другими катализаторами. Катализаторы с содержанием цеолита 2,5 масс. % содержат 55-62% от общего содержания Ni в виде фазы NiWS, 18-24% в виде NiS и 18-28% в виде оксидов никеля. Катализаторы содержат 71-76% вольфрама в форме W⁴⁺, 5-6% в форме W⁵⁺, 19-24% в виде оксидов вольфрама. Для всех катализаторов отмечается, что относительное содержание фазы NiWS и степень сульфидирования не связаны с наличием цеолита в катализаторах и его соотношением SiO₂/Al₂O₃, что можно объяснить низким содержанием цеолита в катализаторах и

присутствием активного сульфидного компонента преимущественно на оксиде алюминия, а не на цеолитах.

В разделе 5.3 представлены результаты испытаний катализаторов на основе образцов коммерческих цеолитов с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 36-152$ в режиме второй стадии гидрокрекинга (Рисунок 4). Установлено, что активность катализаторов снижается в следующем порядке: $\text{NiW/Y36(5)} > \text{NiW/Y65(5)} > \text{NiW/Y81(5)} > \text{NiW/Y152(5)} > \text{NiW/Y66(5)} > \text{NiW/AAC}$, что хорошо коррелирует с уменьшением концентрации БКЦ в цеолитах при увеличении соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Выход дизельной фракции изменяется при этом в обратном порядке.

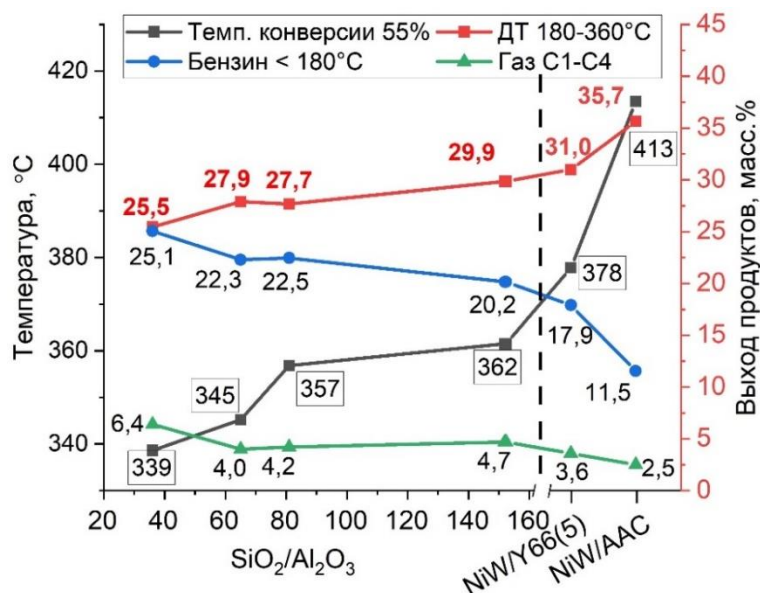


Рисунок 4 –
Зависимость выхода различных фракций для катализаторов с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите при конверсии 55%

В разделе 5.4 представлены результаты исследования каталитических свойств катализаторов гидрокрекинга на основе экспериментальных цеолитов (образцы Y131, Y162 и Y197) (Рисунок 5). Установлено, что для экспериментальной серии цеолитов несмотря на снижение кислотности исходных цеолитов, увеличение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ после 131 не приводит к изменению активности NiW катализаторов и выхода дизельной фракции. Образцы цеолитов Y81 и Y152 из коммерческой серии имеют большее количество внерешеточных форм кремния и алюминия, а также более низкий объем микропор по сравнению с образцами из экспериментальной серии. Поэтому их более низкая кристалличность может быть обусловлена

содержанием внерешеточных форм в полостях и каналах кристаллов цеолита, что оказывает негативный эффект на доступ молекул сырья к кислотным центрам. Следовательно, несмотря на высокое соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, высокая кристалличность, меньшее количество внерешеточных неактивных форм алюминия и кремния компенсируют более низкую измеренную кислотность цеолитов Y131, Y162 и Y197. Это обеспечивает катализаторам на основе экспериментальных цеолитов более высокую активность и селективность в реакциях второй стадии гидрокрекинга по сравнению с катализаторами на основе коммерческих цеолитов с низким соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

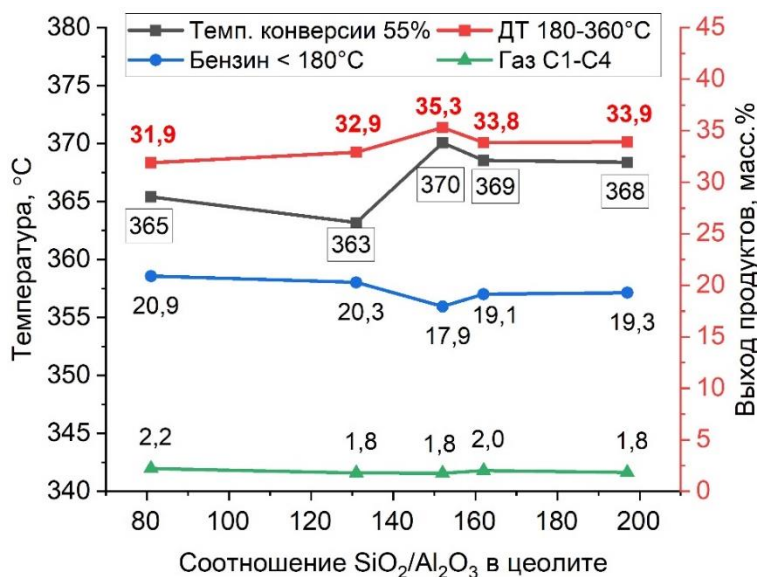


Рисунок 5 –
Зависимость выхода различных фракций для катализаторов на основе цеолитов с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 81-197$ при конверсии 55%

В Главе 6 были проведены синтез и исследование каталитических свойств бицеолитных катализаторов гидрокрекинга на основе цеолитов Y131 и Y66 как наиболее селективных к дизельным фракциям кислотных компонентов. Массовое содержание цеолитов подбиралось таким образом, чтобы концентрация БКЦ в катализаторах составляла приблизительно 2,1 мкмоль/г, что соответствует кислотности моноцеолитного образца NiW/Y131(2,5). В разделе 6.1 приведено описание физико-химических характеристик синтезированных катализаторов. Полученные результаты демонстрируют практически одинаковое содержание активных металлов (Ni и W). При увеличении общего содержания цеолитов отмечается незначительное

увеличение удельной площади поверхности (с 205 до 230 м²/г) и объема микропор (с 0,011 до 0,020 см³/г). Ввиду того, что при увеличении содержания цеолита, содержание аморфного алюмосиликата снижается (их сумма составляет 50 масс. %), общий объем пор имеет тенденцию к уменьшению. Установлено, что в сульфидных катализаторах, содержание оксисульфида вольфрама составляет 5-6%, а содержание вольфрама в оксидной форме 16-23%. Количество активной фазы NiWS варьируется от 61 до 67%, что довольно близко к полученным ранее результатам. Установлено, что WS₂ представлен в основном однослойными частицами диаметром 2,5-2,6 нм. Причем для всех катализаторов отмечается одинаковая морфология частиц гидрирующего компонента.

В разделе 6.2 приведены результаты каталитических испытаний бицеолитных катализаторов гидрокрекинга в условиях второй стадии гидрокрекинга (Рисунок 6).

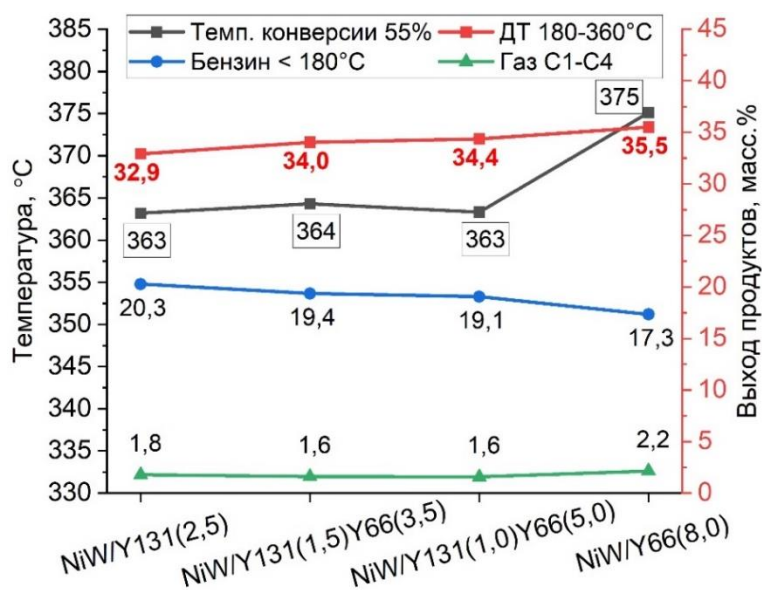


Рисунок 6 –
Зависимость выхода различных фракций для бицеолитных катализаторов гидрокрекинга при конверсии 55%

Точное сравнение катализаторов при одинаковой конверсии сырья демонстрирует разницу в температуре достижения конверсии 55% между моноцеолитными катализаторами, которая составляет 10°C. Оба бицеолитных катализатора имеют близкую температуру, необходимую для достижения 55% конверсии, и дают одинаковое распределение продуктов гидрокрекинга. Выход газа, нефти и дизельного топлива составляет $1,6 \pm 0,1$, $19,2 \pm 0,2$ и $34,2$

$\pm 0,2$ масс. % соответственно. Тем не менее существуют различия в каталитических характеристиках моноцеолитных катализаторов и биеолитных катализаторов. Катализатор NiW/Y131(2,5) дает более чем на 1 масс. % меньше дизельного топлива при аналогичной температуре процесса. Такой результат можно объяснить сочетанием относительно высокой активности цеолита Y131 и повышенной селективности к дизельному топливу цеолита Y66. С одной стороны, высокая концентрация БКЦ цеолита Y131 позволяет крекировать труднопревращаемые, циклические углеводороды с образованием лёгких продуктов крекинга, таких как газ и бензин. С другой стороны, катализаторы на основе цеолита Y66 проявляют селективность по отношению к дизельным фракциям из-за высокой мезопористости и слабых кислотных свойств цеолита Y66, которые предотвращают вторичный крекинг промежуточных продуктов.

Выводы

1. Разработана методика испытаний NiW катализаторов второй стадии гидрокрекинга, позволяющая сократить время достижения стационарной активности катализатора. Установлено, что использование для сульфидирования раствора диметилдисульфида (ДМДС) в прямогонной дизельной фракции приводит к длительному выходу на стационарную активность. Для ускорения тестирования предложено два способа проведения лабораторных испытаний: введение дополнительной стадии продолжительностью 132 часа при увеличенной скорости подачи сырья и температуре 400°C и использование в качестве сульфидирующей смеси раствора ДМДС в н-декане.

2. Показано, что увеличение содержания цеолита Y в носителе от 5 до 30 масс. % приводит к увеличению активности и уменьшению селективности по отношению к дизельным фракциям NiW катализаторов второй стадии гидрокрекинга за счет увеличения концентрации Бренstedовских кислотных центров. Установлено, что по мере уменьшения содержания азота в сырье снижается оптимальное содержание цеолита Y в катализаторе: при

содержании азота 65 ppm оно составляет около 20 масс. %, а при 11 ppm — около 5 масс. %.

3. Установлено, что повышение соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите Y с 36 до 152 приводит к снижению активности NiW катализаторов и увеличению селективности по отношению к дизельной фракции в условиях второй стадии гидрокрекинга преимущественно за счет уменьшения концентрации Бренstedовских кислотных центров цеолита Y. В диапазоне соотношений $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ цеолита Y от 81 до 197 активность и селективность по отношению к дизельным фракциям NiW катализаторов предположительно зависит не только от концентрации Бренstedовских кислотных центров цеолита Y, но и от доступности данных центров, определяемой текстурными характеристиками, кристалличностью и наличием внекаркасных форм кремния и алюминия в цеолите.

4. Установлено, что совместное использование для синтеза бицеолитных NiW катализаторов двух высокомодульных цеолитов Y, имеющих различную концентрацию Бренstedовских кислотных центров (83 и 29 мкмоль/г), позволяет увеличить выход дизельных фракций более чем на 1 масс. % по сравнению с моноцеолитными катализаторами без потери активности в процессе второй стадии гидрокрекинга.

Список опубликованных по теме диссертации работ

1. Golubev I.S., Dik P.P., Kazakov M.O., Pereyma V.Yu., Klimov O.V., Smirnova M.Yu, Prosvirin I.P., Gerasimov E.Yu., Kondrashev D.O., Golovachev V.A., Vedernikov O.S., Kleimenov A.V., Noskov A.S. The effect of Si/Al ratio of zeolite Y in NiW catalyst for second stage hydrocracking // **Catalysis Today**. – 2021. – V. 378. – P. – 65-74.
2. Dik P.P., Golubev I.S., Kazakov M.O., Pereyma V.Y., Smirnova M.Yu., Prosvirin I.P., Gerasimov E.Yu., Kondrashev D.O., Golovachev V.A., Kleimenov A.V., Vedernikov O.S., Klimov O.V., Noskov A.S. Influence of zeolite content in NiW/Y-ASA-Al₂O₃ catalyst for second stage hydrocracking // **Catalysis Today**. – 2021. – V. 377. – P. – 50-58.

3. Golubev I.S., Dik P.P., Kazakov M.O., Klimov O.V., Noskov A.S. The Influence of Test Conditions for the Second Hydrocracking Stage Catalysts on the Time to Reach Steady-State Activity. // **Catalysis in Industry**. - 2023. - V.15. - P. – 434-442.
4. Пат. 2786516 Российская Федерация, МПК⁷ C10G 47/20, B01J 21/04, B01J 29/06, B01J 23/30, B01J 23/755. Способ гидрокрекинга углеводородного сырья / Дик П.П., Голубев И.С., Казаков М.О., Парфенов М.В., Климов О.В., Носков А.С. Заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Газпромнефть - Омский НПЗ". - № 2022109389; заявл. 08.04.2022; опубл. 21.12.2022. –12 с.
5. Пат. 2788742 Российская Федерация, МПК⁷ B01J 21/04, B01J 21/12, B01J 23/652, B01J 23/755, B01J 29/08, B01J 29/89, B01J 35/10, C10G 47/16. Катализатор гидрокрекинга углеводородного сырья / Дик П.П., Голубев И.С., Казаков М.О., Парфенов М.В., Климов О.В., Носков А.С. Заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Газпромнефть - Омский НПЗ". - № 2022109381; заявл. 08.04.2022; опубл. 24.01.2023. –13 с.
6. Пат. 2794727 Российская Федерация, МПК⁷ B01J 29/08, B01J 23/888, B01J 35/10, B01J 37/02, B01J 32/00. Способ приготовления катализатора гидрокрекинга углеводородного сырья / Дик П.П., Голубев И.С., Казаков М.О., Парфенов М.В., Климов О.В., Носков А.С. Заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Газпромнефть - Омский НПЗ". - № 022109386; заявл. 08.04.2022; опубл. 24.04.2023. –14 с.

ГОЛУБЕВ Иван Сергеевич
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ NiW КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ВТОРОЙ
СТАДИИ ГИДРОКРЕКИНГА

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.
Подписано в печать 07.11.2024. Заказ № 58. 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