

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМ. Г.К. БОРЕСКОВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

На правах рукописи

Воробьева Екатерина Евгеньевна

*Разработка композитных CoMoNi-катализаторов на основе оксида
алюминия с иерархической структурой пор для процессов
гидропереработки высококипящих фракций углеводородного сырья*

1.4.14 «Кинетика и катализ»

Диссертация на соискание степени кандидата
химических наук

Научный руководитель

кандидат химических наук

Пархомчук Екатерина Васильевна

Новосибирск, 2025

Оглавление

Глава 1 Литературный обзор.....	11
1.1 Современные вызовы переработки тяжелых углеводородов	11
1.2 Свойства тяжелых углеводородов	11
1.2.1 Тяжелая нефть и нефтяные остатки	11
1.2.2 Нефтяные спекающие добавки	14
1.2.3 Полимерные отходы	15
1.3 Гидропереработка тяжелых углеводородов в неподвижном слое катализатора	18
1.4 Основные реакции в гидропереработке тяжелых углеводородов	22
1.5 Носители катализаторов гидропереработки тяжелых углеводородов и их роль в каталитическом процессе	31
1.6 Катализаторы гидропереработки тяжелых углеводородов и их роль в каталитическом процессе	35
1.7 Дезактивация катализаторов гидропереработки тяжелых углеводородов.....	38
1.8 Оптимальная пористая текстура катализаторов.....	40
1.9 Синтез катализаторов с иерархической структурой.....	46
1.10 Заключение к литературному обзору	53
Глава 2 Экспериментальная часть	55
2.1 Материалы и реактивы	55
2.2 Синтез материалов	55
2.3 Методы исследования предшественников катализатора и катализаторов.....	59
2.4 Методики каталитических экспериментов	62
2.5 Методы анализа углеводородов.....	64
Глава 3 Исследование формирования иерархической структуры пор носителей при применении различных темплатов.....	66
Глава 4 Синтез и свойства композитных CoMoNi-катализаторов: влияние добавок на активность и стабильность катализаторов.....	78
4.1 Содержащие природные галлуазитные нанотрубки CoMoNi-катализаторы	78
4.2 Содержащие SAPO-5 и SAPO-11 CoMoNi-катализаторы.....	93
Глава 5 Апробация разработанных носителей катализаторов.....	109
5.1 Каталитические испытания пакета катализаторов в процессе гидропереработки гудрона	113

5.2 Гидроочистка нефтяной спекающей добавки с применением растворителей.....	119
5.3 Каталитическая переработка фракции пиролизного масла	123
ВЫВОДЫ	130
БЛАГОДАРНОСТИ	132
Список опубликованных по теме диссертации работ	133
Список сокращений и условных обозначений	134
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	136
Приложение А. Описание экспериментальной установки для переработки НО.....	154
Приложение Б. Описание пилотной установки переработки тяжелой нефти и нефтяных остатков.	156
Приложение В. Описание установки переработки фракции пиролизного масла.....	157
Приложение Г. Распределение пор по размеру.....	158
Приложение Д. Полные данные по текстурным свойствам.	161
Приложение Е. Свойства наработанных партий полистирольной дисперсии.....	163
Приложение Ж. Сведения об апробации работы.....	164
Приложение И. Сведения об апробации работы.....	165

Введение

Актуальность темы исследования. Углеводороды – основа современной экономики, являясь сырьём для полимеров, топлива и другой продукции. В зависимости от температуры их кипения увеличивается размер молекул, их ненасыщенность, а также концентрация гетероатомов, таких как сера (S), азот (N), ванадий (V) и никель (Ni). Вследствие этих факторов ценность высококипящих фракций (с температурой кипения выше 330–350°C) снижается. Однако, учитывая рост потребления углеводородов, снижение качества добываемой нефти, а также ужесточение экологических требований к использованию продукции, полученной из высококипящих углеводородов, целесообразно искать способы увеличения выхода ценных компонентов из высококипящих углеводородов и получения нефтепродуктов, удовлетворяющих техническим и экологическим требованиям, из рассматриваемых в данной работе средней фракции пиролизного масла ($C_{17+} > 59$ мас.%), гудрона и нефтяной спекающей добавки. Эффективным способом извлечения ценных углеводородов и получения нефтепродуктов, удовлетворяющих техническим и экологическим требованиям, является гидропереработка в неподвижном слое катализатора. В зависимости от свойств сырья требуется набор катализаторов, обладающих различными функциями: защитный слой катализатора, гидроочистка (гидрирование, гидрообессеривание и гидродеазотирование) и углубленная гидроочистка с гидрокрекингом и гидроизомеризацией. Преимущественно такие процессы проводят с применением катализаторов – сульфидов переходных металлов, нанесенных на Al_2O_3 или на композитные носители, содержащие кислотные компоненты. В связи с наличием внешне- и внутридиффузионных ограничений, обусловленных свойствами сырья, пористая структура становится ключевым параметром носителя катализатора. Одним из способов снятия ограничений является построение в структуре катализатора микроканалов, позволяющих управлять массопереносом, а также увеличивать поверхность для проникновения жидкости к активным центрам. Катализаторы, обладающие такой системой каналов, называют иерархическими. Их пористая структура сочетает в себе функции, отвечающие за реализацию разных процессов: крупные каналы, макропоры и крупные мезопоры выполняют функцию транспорта реагентов и продуктов, в свою очередь, мелкие мезопоры и микропоры ответственны за протекание химических реакций. Считается, что материалы должны обладать как минимум бимодальным распределением пор по размеру, связанностью пор между собой и долей макропор более 30%. Такие материалы могут выступать в качестве носителей катализаторов при переработке вязких углеводородов, а также в процессах, где одной из главных проблем является зауглероживание – отложение побочных продуктов реакции на поверхности катализатора. Их использование как снимает гидродинамические проблемы, так и увеличивает время жизни катализатора за счет возможности накапливать отложения в крупных каналах.

Материалы, обладающие иерархической структурой пор, преимущественно синтезируют с применением темплатного подхода, который предполагает использование веществ, способных при помощи химического взаимодействия и/или физически разделять частицы материала. Удаление таких веществ проводят при помощи химической или температурной обработки. Среди таких соединений, способных формировать требуемые каналы и макропоры, наиболее предпочтительными являются полимерные микросферы, размер которых можно строго контролировать и, как следствие, контролировать размеры пор и каналов материалов. Приготовление таких материалов требует баланса между определённой структурой пор и прочностью. Таким образом, требуется разработать метод синтеза алюмооксидных материалов, в том числе композитных, обладающих сетью связанных макропор с широкими мезопористыми стенками.

Степень разработанности темы исследования. Приготовление материалов с иерархической структурой пор с применением темплатного подхода, в том числе, с применением полимерных микросфер, достаточно широко и давно известны. Однако в большинстве своем представляют собой осаждение или гидролиз предшественников оксида алюминия (соли и алкоголяты) при последующем осаждении частиц на микросферы темплата. Чаще всего получаемые таким методом материалы относятся к классу 3DOM (3D-ordered materials), однако такие материалы, хоть и обладают высокой степенью связанности макропор и каналов, являются дорогими (высокое содержание темплата, дорогие предшественники оксида алюминия) и непрочными, а их применение и преимущество над мезопористыми материалами показаны только на модельном сырье и/или в реакторах идеального смешения в течение нескольких часов. Таким образом, приготовление катализаторов, в том числе композитных, с иерархической структурой пор, обладающих высокой степенью связанности пор и достаточной прочностью, и исследование их активности и устойчивости к дезактивации, а также принципиальной возможности использования в процессах переработки высококипящего сырья является актуальными вопросами.

Цели и задачи работы

Целью работы является разработка композитных катализаторов на основе оксида алюминия с иерархической структурой пор для процессов гидропереработки высококипящих углеводородов.

В соответствии с целью работы поставлены следующие задачи:

1. Разработка темплатного метода приготовления алюмооксидных носителей, в том числе композитных, обладающих иерархической структурой пор, с применением двух предшественников оксида алюминия: однофазного - бемита $\text{AlOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0,0-0,2$) – с игольчатой морфологией частиц, и смеси фаз – псевдобемита $\text{AlOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0,2-0,7$) и

байерита $\text{Al}(\text{OH})_3$ – с псевдосферической морфологией частиц, и полимерных микросфер (полистирол, полиакрилат) в качестве темплата. Выявление закономерностей формирования иерархической структуры пор при приготовлении алюмооксидных катализаторов.

2. Исследование влияния фазового состава и текстурных свойств композитного алюмооксидного носителя, содержащего природные галлуазитные нанотрубки, на активность и стабильность нанесенного CoMoNi-катализатора в гидроочистке тяжелой нефти.
3. Сравнение композитных алюмооксидных CoMoNi-каталитических систем, содержащих SAPO-5 и SAPO-11 в качестве кислотного компонента, полученных с использованием полимерных микросфер (полистирол, полиакрилат), в процессе гидроочистки тяжелой нефти.
4. Исследование активности и устойчивости к дезактивации CoMoNi-катализаторов на основе оксида алюминия, в том числе композитных с кислотным компонентом, с иерархической структурой пор в следующих процессах:
 - гидрооблагораживание гудрона;
 - гидроочистка нефтяной спекающей добавки;
 - гидропереработка широкой средней фракции пиролизного масла ($\text{C}_{17+} > 59\%$), полученной из пластиковых отходов.

Научная новизна

В ходе работы предложена методика приготовления и сформулированы закономерности формирования связанной мультимодальной пористой структуры алюмооксидных носителей, в том числе композитных с кислотным компонентом, из однофазного материала и смеси фаз предшественника оксида алюминия, имеющих игольчатую и псевдосферическую морфологию частиц соответственно и темплата из полимерных микросфер (полистирол, полиакрилат).

Впервые показаны особенности применения природных галлуазитных нанотрубок в качестве компонента композитного CoMoNi-катализатора и выявлены причины его дезактивации.

Впервые продемонстрированы текстурные отличия композитных алюмооксидных носителей, содержащих SAPO-5 и SAPO-11, в части структуры крупных пор. Показано, что увеличение доли крупных мезопор CoMoNi-катализатора, содержащего SAPO-11, в результате использования полиакрилатного темплата позволяет повысить стабильность катализаторов к дезактивации коксованием.

Впервые проведены ресурсные испытания разработанных темплатных алюмооксидных CoMoNi-катализаторов в гидрооблагораживании гудрона и получен продукт с высокой добавленной стоимостью.

Впервые предложен эффективный способ каталитической гидроочистки нефтяной спекающей добавки, позволяющий сохранить спекающие свойства продукта.

Впервые предложен и исследован процесс каталитической гидропереработки средней фракции пиролизного масла из пластиковых (смесь полиэтилена и полипропилена) отходов для получения углеводородов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Теоретическая и практическая значимость работы

В результате выполнения работы сформулированы основные закономерности получения алюмооксидных, в том числе композитных, катализаторов со связанной системой макропор и высокой прочностью. Предложенные на базе сформулированных закономерностей методы приготовления алюмооксидных, в том числе композитных, катализаторов использованы для наработки партии катализаторов для пилотных испытаний на пилотной установке гидропереработки гудрона проточного типа, сконструированной ООО «ИХТЦ» (г. Томск) по заказу ПАО «Газпром нефть».

По предложенной методике наработаны и испытаны катализаторы в процессах гидроочистки нефтяной спекающей добавки по заказу ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат (НЛМК)», а также фракций пиролизного масла – продукта пиролиза пластиковых отходов по заказу ООО «Ониум +» (г. Москва).

Методология и методы исследования

Синтез полистирольных микросфер проводили методом эмульсионной полимеризации. Полученную суспензию использовали в исходном виде или сушили и использовали в виде порошка. Размер частиц темплата в среднем составлял 250 нм. В качестве коммерчески доступных полимерных частиц использовали акрилатную грунтовку. Размер частиц коммерческого темплата в среднем составлял 100 нм. Размер частиц полимерного темплата анализировали методом лазерного рассеивания света.

Цеолитоподобные материалы SAPO-5 и SAPO-11 синтезировали через стадии приготовления гелей предшественников, их гидротермальной обработки и удаления темплата.

Синтез гранулированных носителей проводили методом смешения предшественников оксида алюминия, темплата, кислотных добавок при необходимости, пептизатора и пластификатора в Z-образном смесителе с последующей экструзией и получением гранул требуемого размера. Материалы сушили и прокаливались. Активный компонент наносили методом пропитки по влагоемкости водным раствором, содержащем соединения Ni, Co и Mo.

Фазовый состав предшественников оксида алюминия, кислотных добавок, носителей и катализаторов определяли методом рентгенофазового анализа. Текстуры и свойства кислотных добавок, носителей и катализаторов определяли методами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота при 77 К и ртутной порометрии. Кислотные свойства кислотных добавок и носителей определяли методом температурно-программируемой десорбции аммиака. Морфологию полимерных микросфер, кислотных добавок, носителей и катализаторов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Состояние активного компонента исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопией комбинационного рассеяния.

Каталитические испытания проводили на экспериментальной лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора объемом 6 см³, 15 см³ и 250 см³, на пилотной трехреакторной установке гидропереработки гудрона проточного типа с неподвижным слоем объемом каждого реактора 1500 см³, сконструированной ООО «ИХТЦ» по заказу ПАО «Газпром нефть». Тяжелые нефти, нефтяные остатки и продукты их переработки анализировали по следующим критериям: плотность, вязкость, элементный состав (CHNS, РФЛА), групповой состав (ASTM D 4124) и фракционный состав методом имитированной дистилляции (ASTM D7169). Нефтяную спекающую добавку и продукты ее гидроочистки анализировали по следующим критериям: зольность (ГОСТ 7846-73), массовая доля летучих веществ (ГОСТ 9951-73), массовая доля общей серы (ГОСТ 32465-2013), массовая доля общего углерода (ГОСТ 32979-2014), индекс спекаемости (1:5) (ГОСТ ISO 15585-2013), индекс спекаемости (1:7) (ГОСТ ISO 15585-2013), тип кокса по Грей-Кингу (ГОСТ 16126-91). Для промежуточных продуктов проводили элементный анализ (C,H,N,S) и определяли фракционный состав методом имитационной дистилляции (ASTM 7169). Исследование средней фракции пиролизного масла и продукта гидрирования проводили с применением методов газовой хромато-масс-спектрометрии и имитированной дистилляции (ASTM D7169). Температуру помутнения, застывания и вспышки определяли по ГОСТ 5066-91 (ИСО 3013-74), ГОСТ 20287-91 и ГОСТ 6356-75 соответственно.

Положения, выносимые на защиту

1. Методы синтеза алюмооксидных катализаторов, в том числе композитных, катализаторов, обладающих иерархической пористостью, в том числе связанной системой каналов, из предшественников оксида алюминия, представляющих собой однофазный материал с игольчатой морфологией частиц и смесь фаз с псевдосферической морфологией частиц, и темплата из полистирольных и полиакрилатных микросфер.
2. Закономерности формирования иерархической структуры пор при приготовлении алюмооксидных катализаторов, в том числе композитных, темплатным методом из предшественников оксида алюминия, представляющих собой однофазный материал с

игольчатой морфологией частиц и смесь фаз с псевдосферической морфологией частиц, и темплата из полистирольных и полиакрилатных микросфер.

3. Зависимость активности и стабильности композитных CoMoNi-катализаторов на основе природных галлуазитных нанотрубок от фазового состава и текстурных свойств носителя в процессе гидроочистки тяжелой нефти.
4. Структура крупных пор композитных носителей на основе Al_2O_3 и силикоалюмофосфатов (SAPO-5, SAPO-11).
5. Зависимость активности и стабильности композитных алюмооксидных CoMoNi-катализаторов, содержащих силикоалюмофосфат (SAPO-5, SAPO-11), полученных с применением темплата (полистирол, полиакрилат), от текстурных свойств носителя в процессе гидроочистки тяжелой нефти.
6. Активность и стабильность разработанных темплатных катализаторов, в том числе композитных с кислотным компонентом, в ресурсных испытаниях гидрооблагораживания гудрона (2000 ч), гидроочистки нефтяной спекающей добавки и гидропереработки средней фракции пиролизного масла, полученного из пластиковых отходов.

Личный вклад автора

Автор диссертационной работы Воробьева Е.Е. принимала участие в постановке цели и задач, решаемых в рамках исследования, синтезировала полимерные микросферы, используемые в качестве темплата для приготовления катализаторов, разрабатывала методы синтеза алюмооксидных катализаторов, в том числе композитных, синтезировала и нарабатывала партии носителей и катализаторов для всех каталитических экспериментов, принимала участие в интерпретации всех полученных результатов физико-химических методов анализа, исследовала физико-химические свойства сырья и продуктов (плотность, вязкость сырья, элементный (CHNS) и групповой (SARA) анализы, температуру помутнения), подготавливала все отработанные образцы катализаторов к физико-химическим анализам, принимала участие в интерпретации всех полученных результатов, занималась публикацией полученных результатов и их представлением на конференциях.

Степень достоверности результатов

Достоверность представленных экспериментальных результатов основывается на использовании современного оборудования и стандартизованных процедур для характеристики исследуемых материалов и проведения каталитических экспериментов. Полученные экспериментальные результаты воспроизводятся и согласуются с литературными данными, а также опубликованы в научных журналах, рецензируемых ведущими специалистами в области катализа, что свидетельствует о признании их научным сообществом.

Апробация работы

Основные результаты работы представлены на 5 российских и международных конференциях:

- 1 V Научно-технологический симпозиум «Гидропроцессы в катализе» (HydroCat-2024) (Сочи, Россия, 2024);
- 2 Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа: X Международная научно-практическая конференция (Томск, Россия, 2023);
- 3 The 8th Asian Symposium on Advanced Materials (ASAM-8) (Новосибирск, Россия, 2023);
- 4 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level» (Новосибирск, Россия, 2021);
- 5 IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Казань, Россия, 2021);

Публикации

По теме диссертации опубликовано 5 работ в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, индексируемых в международных базах данных WOS и Scopus и рекомендованных ВАК, 1 патент РФ, а также 5 тезисов.

Структура и объем работы

Настоящая работа состоит из введения, пяти глав, выводов, заключения, списка сокращений и условных обозначений, благодарностей и библиографического списка. Работа изложена на 153 страницах, содержит 94 рисунка, 32 таблицы, 8 приложений и 227 библиографических ссылок.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Современные вызовы переработки тяжелых углеводородов

В современном мире жизнь человека тесно связана с углеводородами, поскольку большинство материалов, которые нас окружают, являются продуктами их переработки: все виды полимеров, предметы лакокрасочной промышленности, топливо, смазочные материалы и др. Помимо активно потребляемых попутного нефтяного газа, легких и средних фракций нефти, также свое применение находят и тяжелые и сверхтяжелые фракции нефти (тяжелая нефть и нефтяные остатки) [1]. Они, в зависимости от свойств, являются топливом (топочные и судовые), сырьем для веществ, спекающих кокс для металлургической промышленности (нефтяные спекающие добавки, пеки, нефтяные коксы, углеродные волокна, технический углерод), и сырьем для строительных и дорожных материалов (битум). С другой стороны, рост потребления углеводородов вызывает экологические проблемы. Определённую проблематику создает сжигание углеводородов с выбросами CO_2 , NO_x , SO_x и токсичных соединений металлов (V_2O_5), которые находятся в составе нефтей [2]. Существует проблема, связанная с утилизацией уже отработанных углеводородов (масел, пластиков и др.). В текущий момент такие углеводороды захораниваются на свалках твердо-коммунальных отходов, но полное их разложение может занимать десятки лет [3].

Известно, что для снижения выбросов, связанных со сгоранием углеводородов, установлены нормы, регулирующие их состав и предельное содержание примесных атомов [4–6]. Однако нормы ежегодно становятся жестче, а качество добываемой нефти падает, что снижает актуальность существующих технологий по очистке углеводородов.

Учитывая рост потребления углеводородов [1], снижение качества добываемой нефти [7], а также ухудшение экологии ввиду выбросов от сжигания углеводородов [8] и накопления отработанных углеводородов [9], возникает необходимость разрабатывать новые технологии их переработки и улучшать старые, вовлекать в процессы более тяжелые и сверхтяжелые фракции углеводородов и новые источники, а также модернизировать процедуры получения товарных продуктов, которые подвергаются сжиганию. Такие источники как тяжелая нефть, нефтяные остатки и полимерные отходы являются перспективным сырьем для гидрокаталитических процессов получения ценных углеводородов.

1.2 Свойства тяжелых углеводородов

1.2.1 Тяжелая нефть и нефтяные остатки

Согласно ГОСТ [10], нефтяные остатки, тяжелые и сверхтяжелые нефти – это смесь углеводородов с плотностью при 20°C более 870,1 кг/м³. При этом остаток атмосферной перегонки нефти ($T_{\text{кип}} > 350^{\circ}\text{C}$) называется мазутом, а вакуумной ($T_{\text{кип}} > 500^{\circ}\text{C}$) – гудроном.

Полный молекулярный состав нефтяных остатков сложен, а определить его физико-химическими методами анализа практически невозможно. Тем не менее, принято считать, что нефтяные остатки состоят из четырех основных групп углеводородов: насыщенные и ароматические углеводороды, смолы и асфальтены. Насыщенные и ароматические углеводороды имеют относительно низкую молекулярную массу и простое строение. Смолы считаются более сложными по структуре и имеют более высокую молекулярную массу по сравнению с насыщенными и ароматическими соединениями. Смолы играют важную роль в стабилизации асфальтенов в нефти [11]. Благодаря полярным и неполярным частям структуры смол, асфальтены, обладающие высокой полярностью, растворяются в нефти, являющейся по своей природе неполярной [12]. На Рисунке 1.1 (слева) показана типичная структура молекулы смолистого компонента. В свою очередь, асфальтены – сложные полиароматические вещества с $T_{\text{кип}} > 500^{\circ}\text{C}$ и высокой полярностью. Пример простой молекулы асфальтена представлен на Рисунке 1.1 (справа). Асфальтены – компоненты нефти с наивысшей молекулярной массой, нерастворимые в легких n-алканах, таких как n-пентан или n-гептан, и растворимые в ароматических соединениях, таких как толуол или ксилол. Они являются основным источником гетероатомов в нефти – серы, азота и кислорода [13]. Согласно модели Йена-Маллинза [14], структура асфальтенов зависит от типа нефти (Рисунок 1.2). Так, в легких нефтях асфальтены представляют собой небольшие молекулы полиароматических углеводородов со средним диаметром 1,5 нм [15–18]. В этом случае концентрация асфальтенов относительно низкая. В мазутах концентрация асфальтенов выше, и, как следствие, асфальтены находятся в виде наноагрегатов со средним диаметром 2 нм. В сверхтяжелых нефтях высокая концентрация асфальтенов приводит к образованию кластеров, состоящих из наноагрегатов. Эти кластеры увеличены в размерах и достигают среднего диаметра 5 нм.

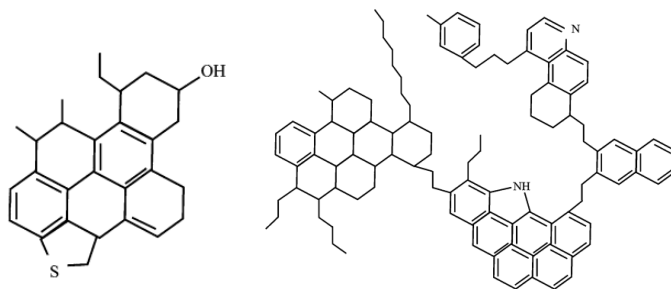


Рисунок 1.1 – Простые структуры молекул тяжелой нефти: смолы (слева) и асфальтена (справа) [19].

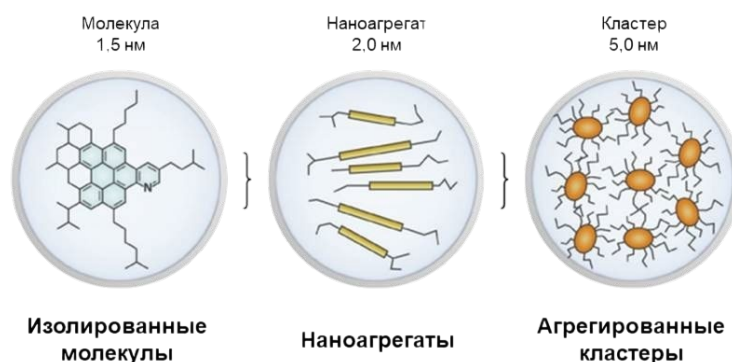


Рисунок 1.2 – Модель структуры асфальтенов по Йёну-Маллину [14].

Химический состав нефтяных остатков достаточно разнообразен. Помимо водорода и углерода, отношение которых низко из-за высокого содержания ароматических и полиароматических веществ, нефть содержит S, N и металлы (преимущественно V, Ni и др.). Сера присутствует в нефти либо в виде сероорганических соединений, либо в виде сульфидов (неорганических). Сульфиды, тиолы, тиюфены, бензотиюфены, дибензотиюфены и алкилзамещенные дибензотиюфены, например, 4,6 диметилдибензотиюфен, (Рисунок 1.3) являются наиболее часто встречающимися видами серосодержащих соединений в тяжелой нефти. Они классифицируются как кислые (тиолы) и некислые соединения серы (тиофены и их производные). Кислые соединения серы реакционноспособны и легко удаляются, в то время как некислые соединения серы стабильны и устойчивы к процессам обессеривания [20]. Обычно содержание серы в тяжелых нефтях значительно выше 0,5 мас.%, а в нефтяных остатках после отгонки легких и средних нефтей достигают обычно 3–3,5 мас.% [21–23].

Азот в нефти присутствует в виде простых гетероциклических органических соединений, таких как пиридин и пиррол, или в виде сложных структур, таких как порфирины. Азотсодержащие соединения делятся на основные и неосновные [24]. Основные азотистые соединения имеют пиридиновое кольцо, например пиридин, хинолин и акридин. К неосновным относятся пиррол и его производные, такие как индол и карбазол (Рисунок 1.3). Содержание азота в большинстве нефтей составляет от 0,1 мас.% до 0,9 мас.%, и больше всего его содержится в тяжелой и сверхтяжелой нефти и остатках нефтепереработки. В отличие от соединений серы, соединения азота более термически стабильны [25, 26].

В свою очередь, самые распространенные металлы – никель и ванадий – находятся в отдельных комплексах порфиринов и непорфиринов. Сочетание порфиринов основано на координационном связывании между гетероатомными макроциклическими соединениями, состоящими из четырех пирролов с мостиковыми α -углеродами, и металлом (Рисунок 1.4). Между тем, металлическая группа непорфиринов является частью скелета асфальтена, но не имеет уникальной структуры. В зависимости от происхождения нефти, до более чем 20 % металлов находятся в составе порфириновых соединений [27].

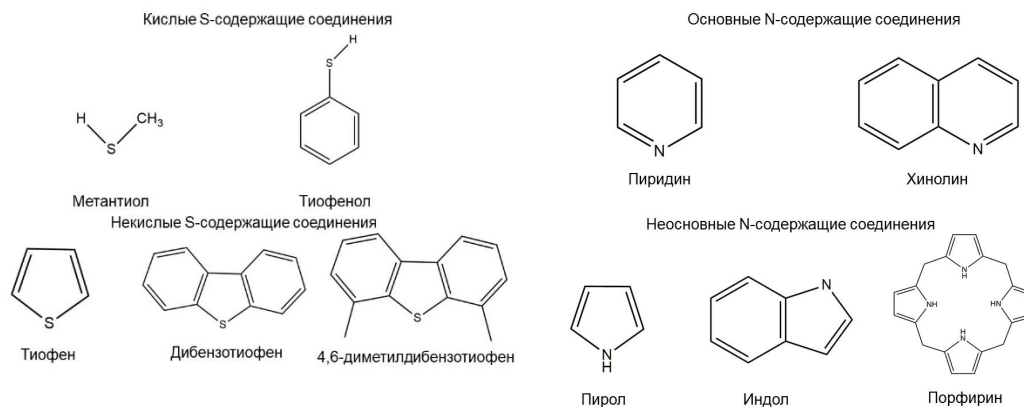


Рисунок 1.3 – Структуры S, N-содержащих соединений [28].

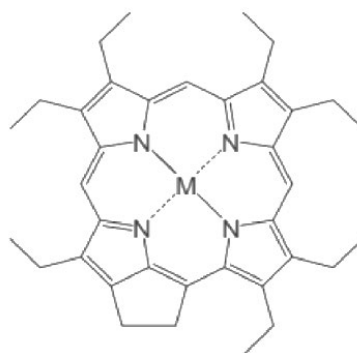


Рисунок 1.4 – Структура металл-порфирина [29].

Также важно отметить, что тяжелые и сверхтяжелые нефти являются коллоидными системами: асфальтены, смолы и другие углеводороды, в том числе в виде мицелл, находятся в равновесном состоянии. Если отношение Н/С смол и углеводородов резко увеличивается, например, во время гидроконверсии, это может привести к ослаблению взаимодействия между асфальтенами и смолами. Следствием этого будет смещение равновесия, в результате которого частицы асфальтенов агрегируют и происходит выпадение осадка [19].

Тяжелая нефть и тяжелые нефтяные остатки являются источником ценных нефтепродуктов: из них могут быть получены смазочные материалы, котельное и судовое топливо, электродный кокс и другие вещества. Каталитическая переработка такого типа сырья позволяет получать ценные углеводороды, поддерживать и соблюдать экологические нормы, снижать нагрузку на катализаторы дальнейших процессов переработки нефтей и удовлетворять требованиям к условиям применения и хранения топлив.

1.2.2 Нефтяные спекающие добавки

Одной из важнейших областей российской промышленности является металлургия, особенно черная металлургия. Около четверти потребляемого в России кокса используется в металлургической промышленности при выплавке чугуна и стали. Кокс в данном случае

преимущественно обеспечивает тепло для доменного процесса и выполняет роль восстановителя [30]. Однако, металлургический кокс должен обладать определёнными свойствами, поскольку именно от него зависят конечные характеристики сплавов. В свою очередь, свойства кокса определяются составом угольной шихты. Ее состав влияет на прочность, зольность, содержание серы, реакционную способность, пористость и гранулометрический размер получаемого кокса [30–32]. Преимущественно угольная шихта состоит из коксующихся углей (жирные угли, отощённо-спекающиеся угли, газовые угли) и добавок (отощающие добавки, связующие добавки). Каждая из добавок влияет на качество получаемого кокса. Так, жирные угли являются основным спекающим компонентом, отощённо-спекающиеся угли – регулируют степень усадки при коксовании, а газовые угли – улучшают пористость кокса. Добавки же позволяют более тонко настраивать конечные свойства кокса [33]. Получаемые из тяжелых нефтей и нефтяных остатков нефтекоксая мелочь, нефтяной кокс и нефтяные спекающие добавки (НСД) могут быть использованы вместо отощающей добавки, коксующей добавки и жирных углей [34, 35].

Одним из продуктов, получаемых из тяжёлых нефтей и нефтяных остатков, является нефтяная спекающая добавка [36–38, 38, 39]. НСД – это пек, позволяющий улучшить спекаемость углей. Благодаря НСД неспекающиеся и некоксующиеся угли нашли свое применение. НСД компенсирует недостаток связующих компонентов и улучшает прочность кокса и интенсивность его окисления. По сравнению с природными спекающими углями, НСД, полученная из высокосернистых гудронов, обладает высокой спекаемостью, низким выходом летучих веществ и небольшой зольностью. Однако наличие значительного количества серы в составе органических компонентов НСД является существенным недостатком [40], из-за которого применение такого кокса в электродной и алюминиевой промышленности ограничено [41]. Для получения низкосернистой НСД необходимо использовать низкосернистые тяжелые нефти и нефтяные остатки, подвергать гидроочистке существующие тяжелые нефти и нефтяные остатки или обессеривать непосредственно НСД.

1.2.3 Полимерные отходы

Пластмассы или пластики являются органическими материалами, основу которых составляют синтетические или природные полимерные соединения. Полимерные соединения пластиков получают из продуктов нефтепереработки и природного газа. На производство пластика в мире уходит почти 4% добываемой нефти [42]. Относительно низкая цена нефти делает производство пластика дешевым, что в совокупности с удобством их использования ведет к росту производства пластмасс (Рисунок 1.5). При этом повышение спроса соответственно увеличивает и количество производимых пластиковых отходов. Естественным образом большинство пластмасс почти не разлагается, материал из них лишь уменьшается в размерах и

накапливается. Поэтому в связи с ростом производства и использования пластмассы, растет и объем пластиковых отходов. В 2019 году в России объем только твердых коммунальных отходов составлял 65 млн тонн, или 450 кг на человека, из которых 6-8% приходится на пластмассы [43–45]. При этом более 90% отходов в России не перерабатывается, а отправляется на свалки, в том числе несанкционированные [43]. Указом президента «О национальных целях развития Российской Федерации на период до 2030 года и на перспективу до 2036 года» установлены целевые показатели по снижению размещения отходов до 2030 год [46]. Снижение должно произойти на 50% до 2030 года, однако без применения экономически целесообразных способов переработки смешанных пластиков данный показатель достигнуть невозможно.

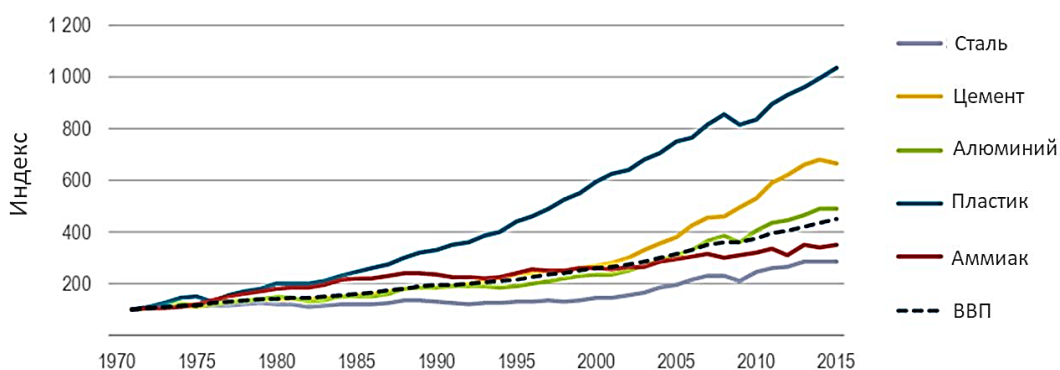


Рисунок 1.5 – Динамика производства химической продукции [9].

Среди способов утилизации различают подходы, направленные на повторное использование пластика, например, механическая обработка (waste to polymer) [47], на получение ценных углеводородов, синтетической нефти или мономеров, например, термохимическая обработка (waste to chemicals) [48], на получение энергии, например, сжигание (waste to energy) [49]. У каждого метода есть свои преимущества и недостатки. Так, повторное использование полимеров, например, рекструзия, не сохраняет исходное качество полимера (прозрачность, прочность и др). Это может происходить либо из-за повышенной температуры в течение длительного времени во время плавления, либо из-за наличия даже небольшого количества примесей, таких как вода. В то время как сжигание полимерных отходов хоть и является самым простым и относительно дешевым, но образование токсичных веществ, диоксинов и фуранов, делает данный подход экологически нецелесообразным [50]. Термохимическая обработка же является одним из наиболее перспективных способов с экономической точки зрения, поскольку позволяет получать мономеры, синтетическую нефть и другие ценные углеводороды [51].

Термохимическая обработка включает в себя пиролиз (бескислородное разложение полимерных отходов при температурах 400-950°C (Рисунок 1.6) [52]), газификацию (парциальное окисление отходов при температуре выше 800°C [53]), гидрокрекинг (обработка отходов в присутствии кислотного катализатора и высокого давления водорода [54]) и

гидротермальное ожижение (гидротермальная обработка при субкритических и сверхкритических условиях воды [55]). Среди указанных процессов пиролиз является наиболее изученным, подходящим для смешанных пластиковых отходов, простым и дешевым способом получения жидких углеводородов, пиролизного масла [52].

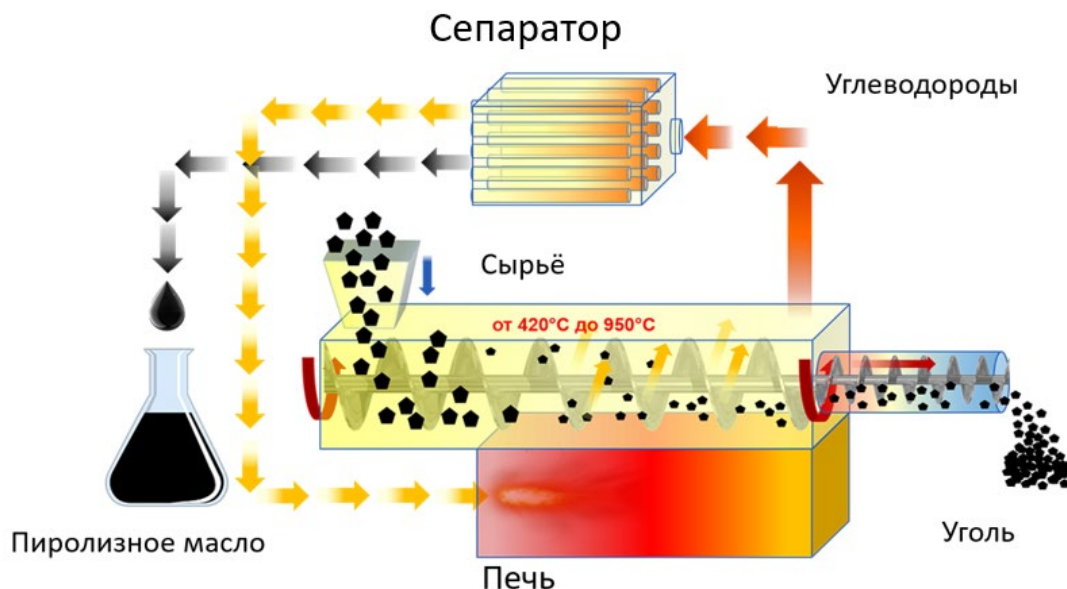


Рисунок 1.6 – Принципиальная схема процесса пиролиза (адаптирована с Интернет-ресурса pirolizeco.com).

Свойства пиролизного масла зависят как от состава полимерных отходов, так и от условий пиролиза (температура, время выдержки). Поскольку пластиковые отходы преимущественно представлены в виде тары и упаковок (42 %), упаковочной ленты (35 %) и подобных компонентов, с точки зрения химического состава пиролизное масло состоит из продуктов деполимеризации полиэтилена низкого и высокого давления, полипропилена и полистирола (алифатические парафины и олефины, ароматические углеводороды и твердые включения) [44] (Рисунок 1.7). Умеренные условия обработки (400°C) приводят к образованию углеводородов C_{16+} , в то время как жесткие условия (800°C) приводят к преимущественному образованию углеводородов C_{10} [56]. Также важно понимать, что в составе пиролизного масла могут быть гетероатомные молекулы, сера-, азот-, металл-, хлорсодержащие углеводороды, как от красителей, так и от непосредственно полимеров (например, поливинилхлорид). При этом большая часть гетероатомов удаляется на этапе пиролиза в виде газов, поглощённых сорбентами [57], или в виде осадка в составе кокса.

Таким образом, пиролизное масло по своему составу является аналогом нефти, источником ценных углеводородов и компонентов топлив. Его можно совместно перерабатывать с традиционными углеводородами, а также выделять ценные фракции и подвергать

каталитическим превращениям вторичной переработки (гидрокрекинг и гидроизомеризация), получая экологически чистое топливо.



Рисунок 1.7 – Потребление пластиков различных типов [9].

В общем, вышеописанные нефтяные остатки, НСД и пиролизное масло содержат крупные молекулярные структуры (асфальтены, смолы, длинноцепочечные парафины) и примесные гетероатомы. Но представляют собой как источник ценных фракций, так и источник снижения качества окружающей среды. В связи с этим, целесообразно искать способы увеличения выхода ценных компонентов из высококипящих углеводородов и получения нефтепродуктов, удовлетворяющих техническим и экологическим требованиям

1.3 Гидропереработка тяжелых углеводородов в неподвижном слое катализатора

Переработка тяжелых углеводородов представляет собой два принципиально разных подхода, направленных на увеличение отношения Н/С. В первом случае переработка заключается в увеличении этого значения за счет внедрения водорода (каталитические гидропроцессы), во втором – происходит удаление избыточного углерода (процессы замедленного коксования, коксования в псевдоожиженном слое, висбрекинг, деасфальтизация). В отличие от технологий удаления избыточного углерода, каталитические гидропроцессы позволяют получать высокие выходы высококачественного топлива и низкие выходы газа и кокса [58].

Большая часть технологий гидропереработки высококипящих углеводородов базируется на неподвижном слое катализатора, поскольку технологическое и аппаратное оформление установок более простое по сравнению с альтернативными видами подвижного слоя

катализатора в реакторах (псевдокипящим, кипящим и суспензионным) [59, 60]. Гидропереработка осуществляется последовательно на нескольких типах катализаторов в одну или несколько стадий (одноступенчатые или многоступенчатые процессы), в зависимости от состава и свойств сырья. Одноступенчатые гидропроцессы (реализация процесса в одном реакторе), несмотря на высокие степени конверсии сырья и гидроочистки, часто претерпевает остановки для перегрузки каталитического слоя, поэтому относится к одним из самых дорогостоящих по операционным затратам. В свою очередь, многоступенчатое проведение процесса (реализация процесса в нескольких реакторах) подразумевает последовательную систему реакторов, например, защитного слоя, дегметаллизации, гидроочистки и гидрокрекинга (Рисунок 1.8). Чаще всего некоторые ступени переработки дублируют, включая в линию параллельные реактора для непрерывной переработки с возможностью перезагрузки отработанного катализатора или его регенерации.

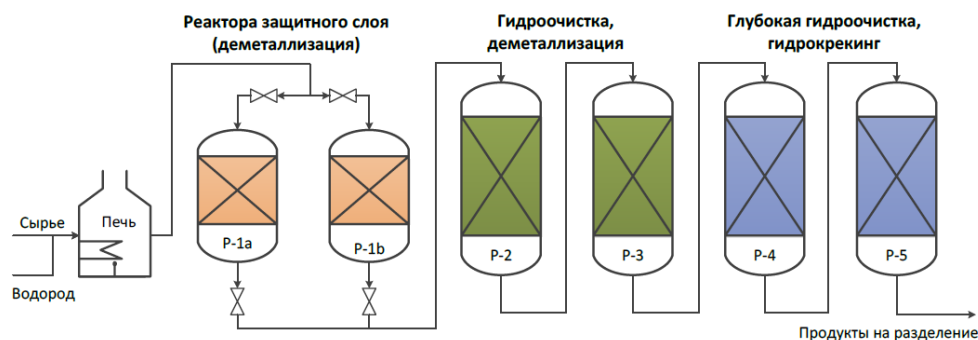


Рисунок 1.8 – Схема многоступенчатого процесса в неподвижном слое катализатора.

Гидропереработка представляет собой два отдельных, но схожих процесса, а именно гидроочистку и гидрокрекинг. Оба используют водород под высоким давлением для каталитического удаления загрязняющих примесей из смеси углеводородов и получения более легких компонентов при различных степенях конверсии. Основная цель гидроочистки – повышение качества нефти за счет снижения примесей, а гидрокрекинга – получение более легких фракций [61, 62]. Также параллельно реакциям гидрокрекинга протекают процессы гидроизомеризации, способствующие улучшению низкотемпературных свойств продукта.

Реализация каталитических процессов по технологической схеме неподвижного слоя является одной из наиболее распространённых. Катализатор, являющийся твердым пористым телом, остается неподвижным, в то время как реагенты подаются с определённой скоростью, создавая объемный поток, течение. Движение реагентов через слой катализатора можно разделить на объемное, протекающее на макроуровне среди частиц катализатора, внешнEDIффузионное, протекающее вдоль частиц катализатора, и внутрIDIффузионное, протекающее внутри частицы катализатора, к активному центру (Рисунок 1.9) [63]. Сложность массопереноса через слой

катализатора обусловлена сложной структурой пористой среды. Случайная укладка частиц формирует сеть извилистых каналов с переменным сечением [64], что приводит к значительному гидродинамическому сопротивлению [65, 66] и сопротивлению переносу массы к поверхности катализатора [67]. В совокупности эти факторы делают массоперенос неравномерным, что приводит к формированию пространственных градиентов концентрации реагентов и, как следствие, градиентов температуры из-за неравномерности протекания экзо- или эндотермических реакций. Так, производительность каталитического процесса определяется не только термодинамикой и кинетикой химической реакции, проходящей на активном центре катализатора, но и процессами массо- и теплопереноса на каждом уровне системы.

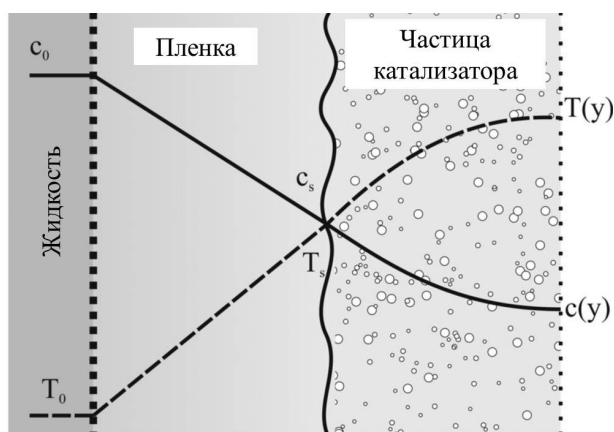


Рисунок 1.9 – Изменение температуры и концентраций в различных областях системы [68].

Для увеличения эффективности процессов, проходящих в неподвижном слое катализатора, необходимо управлять массопереносом. Среди способов управления можно выделить подходы, направленные на дизайн слоя катализатора или пористого пространства частиц катализатора [69]. Первый подход предполагает контроль формы и размера частиц катализатора и, как следствие, их укладки. В зависимости от укладки изменяется порозность (доля пустот в слое катализатора) и, как следствие, характер массопереноса и производительность процесса. Так, среди форм частиц катализатора можно выделить сферы, вариации цилиндров (сплошной, полый и др.), трехлистников, колец и др. (Рисунок 1.10). Форма катализатора оказывает влияние не только на массоперенос, но и на активную площадь поверхности на единицу объема материала, структурную прочность и стоимость производства. Размер же частиц катализатора влияет на трение и сопротивление на границах фаз и внутреннюю диффузию. Так, мелкие частицы имеют высокое гидравлическое сопротивление, но низкие диффузионные ограничения, в то время как крупные частицы – наоборот. По этой причине форму и размер катализаторов стараются выбирать оптимальной относительно данных параметров [63]. Альтернативным и развивающимся подходом является использование блочных катализаторов. Данный подход позволяет жестко зафиксировать важные параметры: порозность и однородность

слоя, размер частиц и их укладку. Сейчас такие катализаторы стараются изготавливать при помощи современных методов, таких как 3D-печать, а также увеличивать их каталитическую активность за счет создания материалов с высокоразвитой поверхностью [70, 71].

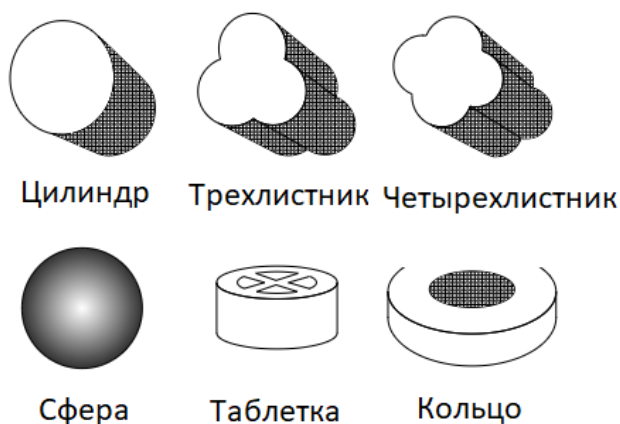


Рисунок 1.10 – Вариация форм катализаторов [72].

Как было указано ранее, другим способом управления массопереносом является проектирование пористой структуры непосредственно частицы носителя катализатора. В данном случае предполагается создание крупных пор и каналов, способствующих более плавному сужению и расширению потока жидкости. Катализаторы и носители, обладающие такими свойствами, называются иерархическими.

Выражение "иерархия" восходит к греческому слову "εραρχα" (hierarchia): «правление первосвященника» и в целом описывает ранжирование чего-либо, например, предметов, идей, ценностей, концепций и организаций. Если система, элементы которой ранжируются или упорядочиваются, приобрела новые уникальные свойства, то такую систему называют иерархической [73]. Среди критериев, которым должна соответствовать система с иерархической структурой, на данный момент выделяют следующие: 1) структурные элементы должны различаться как минимум на порядок величины, 2) каждый элемент должен иметь четкую, но дополняющую функцию [74, 75].

С точки зрения каталитических процессов, протекающих в неподвижном слое, среди различных типов иерархии (структурная, транспортная и композиционная) особое место занимает транспортный тип иерархии. Такая иерархия обеспечивает быструю транспортировку и/или высокую степень распределения потока (например, легкие, дельта реки и информационная система). В данном случае элементами системы, подлежащими ранжированию, являются поры, а точнее их размер, распределение и связанность. В существующем понимании материалы с транспортной иерархией пор должны обладать би- или мультимодальным распределением пор по размеру, различающихся как минимум на порядок, при этом разные уровни пор должны быть связаны между собой.

Таким образом, переработка тяжелых углеводородов с применением гидропроцессов в неподвижном слое катализатора является эффективным способом получения качественных нефтепродуктов и топлив, а также сырья для последующих процессов нефтехимии и нефтепереработки [76, 77]. Однако при переработке высококипящих углеводородов, характеризующихся высокой вязкостью, важно управлять массопереносом, подбирая форму, размер и структуру пористого пространства носителя.

1.4 Основные реакции в гидропереработке тяжелых углеводородов

Гидропереработка высококипящих углеводородов в зависимости от типа сырья и цели включает в себя несколько реакций, среди которых гидродеметаллизация (ГДМ), гидродеасфальтизация (ГДАс), гидроочистка, в том числе гидрообессеривание (ГОС) и гидродеазотирование (ГДА), и гидрокрекинг (ГК) и гидроизомеризация (ГИ) [78, 79]. Так, гидропереработка нефтяных остатков требуют постепенного снижения содержания гетероматов и увеличения выхода ценных фракций, то есть, протекания всех возможных реакций. ГОС способствует повышению экологичности и качества НСД. В то время как, реакции гидрирования, гидрокрекинга и гидроизомеризации способны улучшить технические свойства пиролизного масла.

Гидродеасфальтизация

Конверсия асфальтенов в процессах облагораживания тяжелых углеводородов включает как химические, так и физические изменения асфальтенов. Происходят три типа реакций: термический крекинг, гидрирование и поликонденсация [80]; каждая из этих реакций модифицирует асфальтены по-разному. Процесс превращений асфальтенов в общем смысле выглядит следующим образом. В начале реакции происходит увеличение содержания асфальтенов за счет поликонденсации смол с образованием новых асфальтенов [81, 82]. Постепенно, с ростом конверсии, доминирующей становится реакция деалкилирования, в результате которой образуются высокоароматичные асфальтены. Причем протекание всех вышеописанных процессов приводит к быстрому снижению устойчивости асфальтенов. В итоге это приводит к осаждению асфальтенов и образованию высокомолекулярных соединений. Как правило, осадок представляет собой твердый материал, осевший на поверхности гетерогенных катализаторов. Исследования изменений в составе осадка после реакции выявили тенденцию к увеличению нерастворимой в толуоле или тетрагидрофуране фракции, которая представляет собой так называемый «кокс» [83, 84]. Таким образом, коксообразование включает в себя две стадии: физическое фазовое разделение асфальтена и химическую реакцию асфальтена с образованием кокса. В свою очередь, превращения асфальтенов в условиях гидропереработки

дают три типа соединений: соединения с высококонденсированными и очень стабильными ароматическими ядрами с небольшим количеством алкильных заместителей или без них, которые называются остаточными асфальтенами, кокс и соединения с меньшим количеством двойных связей и числом атомов углерода, чем у исходного асфальтена, которые называются мальтенами [85].

Важно отметить, что процесс гидродеасфальтизации протекает по двум механизмам: осаждение асфальтена на поверхности и снижение его молекулярной массы за счет протекания процессов гидрокрекинга. В общем случае, для протекания данного процесса требуется катализатор, обладающий активным компонентом, катализирующим диссоциацию молекул водорода, носитель, обладающий достаточным размером пор для диффузии асфальтенов в зерно катализатора, поверхностью и объемом пор, достаточными для отложений. Концептуально активный металл действует как агент переноса водорода, стабилизируя радикал реакции термического крекинга, тем самым подавляя образование нежелательных продуктов в результате реакций поликонденсации и сверхактивного крекинга (Рисунок 1.11). Они также способствуют удалению гетероатомов и примесей металлов из тяжелой нефти, особенно из асфальтенов [86]. Более того, активные в реакциях гидрирования/ дегидрирования компоненты тяжелых углеводородов – ванадий и никель – после осаждения на поверхности катализатора также способны участвовать в реакциях, способствующих деасфальтизации.

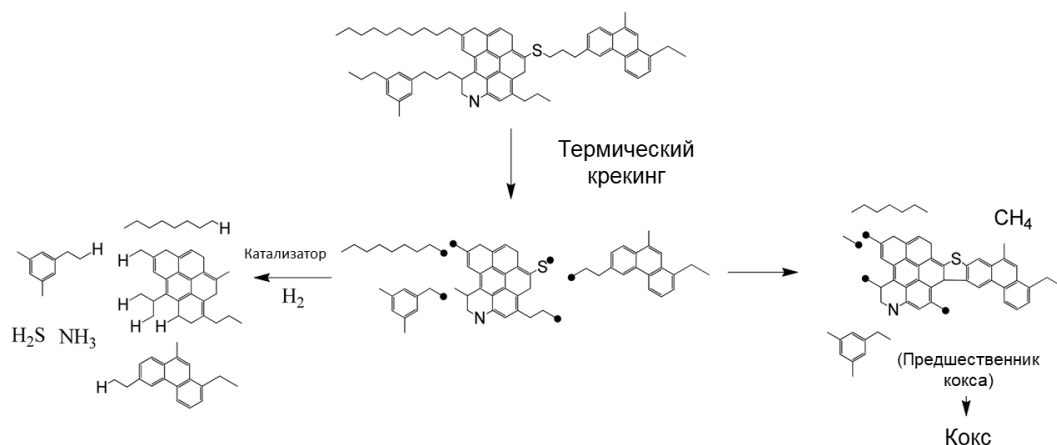


Рисунок 1.11 – Механизм превращения асфальтенов с катализатором и без катализатора.

Гидродеметаллизация

Известно, что металлы (V, Ni) в большинстве своем находятся в молекулах асфальтенов, и один из механизмов деметаллизации является следствием осаждения асфальтенов на поверхности катализатора. При этом протекание процессов термического крекинга под высоким давлением водорода предполагает и другие механизмы деметаллизации. В 1996 году Янссенс и др. [87] предложили механизм реакции ГДМ металлопорфириновых соединений, который

включает насыщение связанных между собой пиррольных соединений и расщепление кольца с разрывом связей углерод-металл (Рисунок 1.12, слева). Этот механизм удаления объясняет химическое и физическое поведение макромолекул нефти; однако игнорирует важность активных центров гидрирования. Другой механизм реакции, вовлекающий в процесс координированные ненасыщенные центры (CUS) сульфидов металлов во время каталитической гидродеметаллизации, предложили Рана с соавторами [88] (Рисунок 1.12, справа). На первой стадии происходит адсорбция металлопорфиринов (Стадия I) на поверхности насыщенных центров катализатора (Бренстедовские центры). Затем следует гидрирование и превращение в металл-хлорины (Стадия II). Последующий разрыв связи Me-N протекает на ненасыщенном центре катализатора (Стадия III) с образованием порфириновых фрагментов и сульфидных форм ванадия и никеля. Поскольку основным этапом деметаллизации по данному механизму является координация, такие особенности как ароматичность, функциональные группы и т.д., существенно влияют на этот процесс [89–91]. Это хорошо видно на примере ванадия. Поскольку ванадий чаще всего находится в составе ванадила, наличие кислорода в координационной сфере изменяет электронную плотность порфиринового комплекса. При этом адсорбция на каталитических центрах и скорость конверсии ванадилпорфиринов увеличиваются. Данных о существовании карбонильной группы в никель-порфириновых комплексах нет, поэтому предполагается, что процесс удаления ванадия проще, чем никеля, независимо от источников сырья [92, 93].

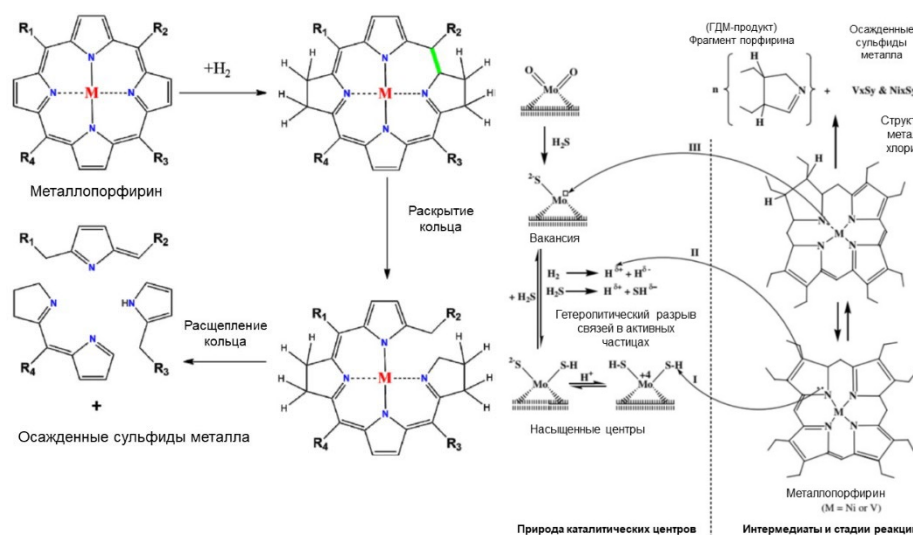
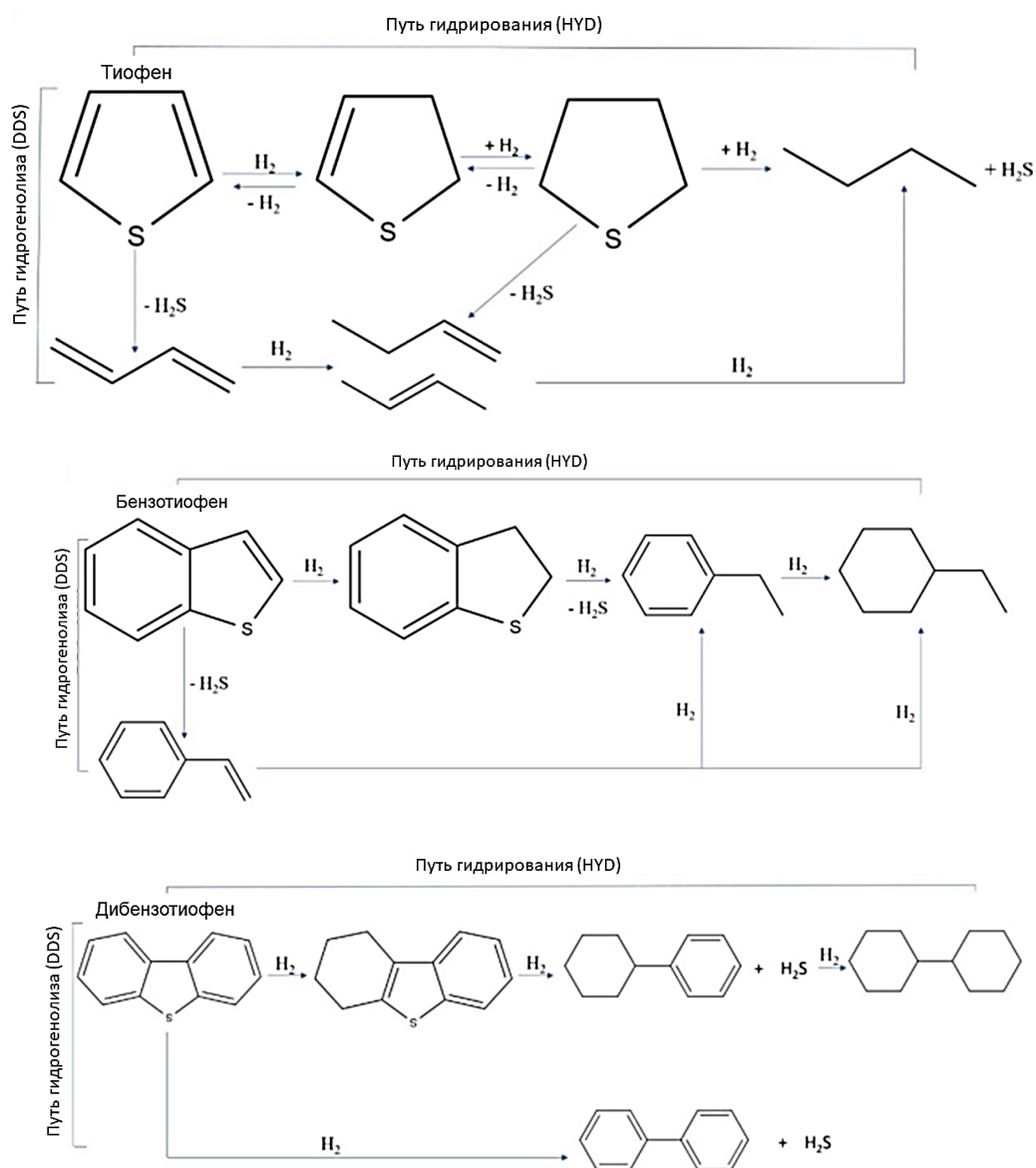


Рисунок 1.12 – Механизм гидродеметаллизации, предложенный Янссеном [87] (слева) и Раном [88] (справа).

Гидрообессеривание

Удаление серы – основная цель процессов гидроочистки, именно ограничения на содержание этого компонента в топливе регулируется и ужесточается ежегодно. При этом процесс удаления серы из тяжелых нефтей – один из самых изученных. Чаще всего процесс гидрообессеривания тяжелых нефтей рассматривают на примере высококипящих молекул бензотиофенов, ДБТ и других сложных соединений. Преимущественно механизм ГОС протекает по двум реакционным путям (Рисунок 1.13): прямому обессериванию (DDS) (гидрогенолиз) и пути гидрирования (HYD). Осложняется данный процесс преимущественно координацией молекул к активным центрам катализатора из-за стерических затруднений, создаваемых алкильными заместителями в гетероциклических соединениях.



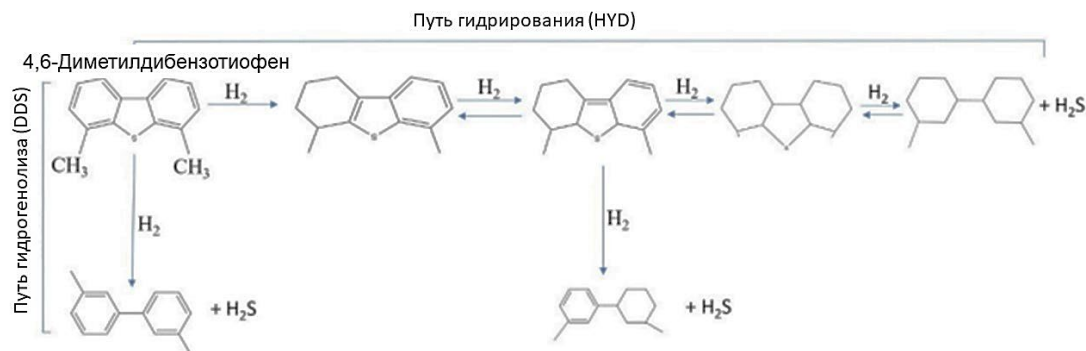


Рисунок 1.13 – Механизм ГОС различных S-содержащих молекул.

Гидродеазотирование

Процесс удаления азота из тяжелых углеводородов является одним из самых сложных и малоизученным. Известно, что азотсодержащие соединения в нефти препятствуют реакциям ГОС, конкурируя за активные центры, а также могут отравлять катализаторы при переработке нефтяного сырья.

Наблюдаются существенные отличия между процессами обессеривания и деазотирования. В отличие от процесса удаления серы, удаление азота требует протекания реакций гидрирования [94]. Было проведено множество исследований с модельными азотсодержащими соединениями, чтобы понять механизм реакции гидродеазотирования. В гетероциклических азотсодержащих соединениях связи C-N не могут быть расщеплены непосредственно путем гидрогенолиза. Деазотирование на катализаторах гидроочистки протекает через раскрытие гетероциклического кольца либо путем нуклеофильного замещения, либо путем элиминирования по Гофману [95]. В обоих случаях разрыв связи C-N с образованием промежуточного соединения с раскрытым кольцом требует, чтобы соседний углерод был sp^3 -гибридизированный, что, в свою очередь, требует насыщения кольца за счет гидрирования.

Раскрытие гетероциклического кольца путем нуклеофильного замещения, или элиминирования по Гофману, облегчается наличием кислотно-основной пары H^+B^- (Рисунок 1.14). Увеличение скорости ГДА в присутствии H_2S , который поставляет H^+ и HS^- в виде кислотно-основной пары, было отмечено во многих исследованиях [95]. Независимо от пути это приводит к раскрытию кольца с образованием тех же продуктов. В свою очередь, деазотирование алкиламинов на сульфидированных катализаторах из неблагородных металлов происходит за счет замещения алкиламина на H_2S с образованием алкантиола и NH_3 [96]. Когда аминогруппа связана с sp^3 -гибридным углеродом и когда H_2S присутствует в виде кислотно-основной пары, удаляется не H_2S , а NH_3 . В результате удаления остается тиоловая группа ($B = SH$),

присоединенная к молекуле, из которой был удален азот в виде аммиака. Это проиллюстрировано на Рисунке 1.15.

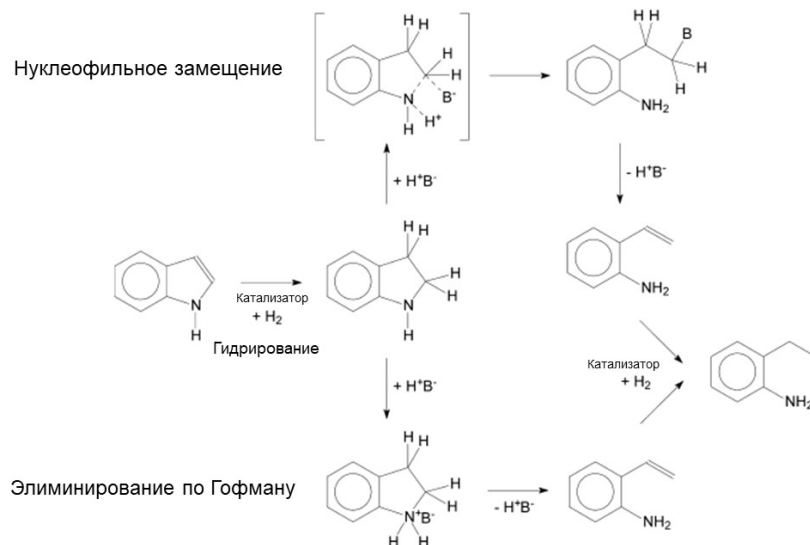


Рисунок 1.14 – Механизм гетероциклического раскрытия кольца в реакции ГДА в присутствии кислотно-основной пары на примере индола.

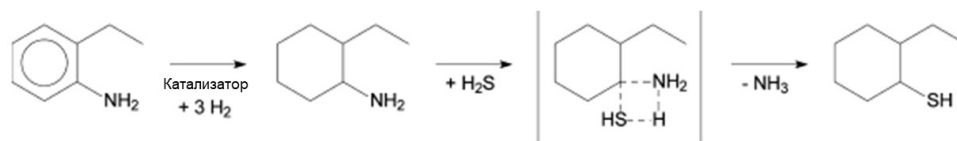


Рисунок 1.15 – Реакция замещения, приводящая к деазотированию, в присутствии H₂S.

Гидрокрекинг и гидроизомеризация

Реакции, направленные на изменение углеродного скелета, а именно, гидрокрекинг и гидроизомеризация, протекают одновременно и предполагают либо разрыв C-C связей, либо перегруппировку атомов с последующим гидрированием. Ключом к протеканию данных процессов является образование карбокатионов (Рисунок 1.16) и радикалов [97].

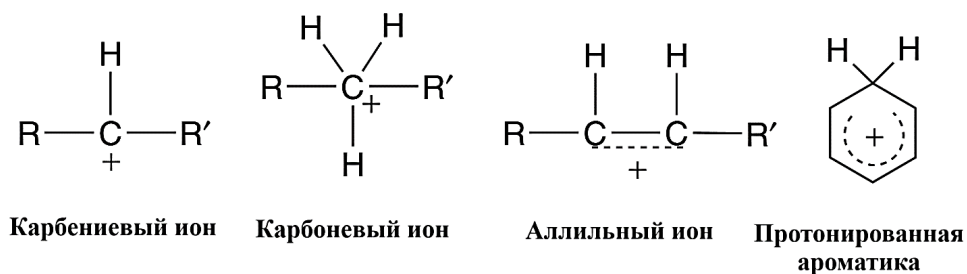


Рисунок 1.16 – Типы карбокатионов.

Образование карбокатионов может происходить через стадию протонирования соответствующих субстратов, при гетеролитическом разрыве связи, отрыве гидрид-иона. В свою очередь, карбокатионы подвергаются дальнейшим реакциям.

В научной литературе принято считать, что классические карбокатионы могут образовывать протонированные диалкилциклопропановые интермедиаты, которые относятся к неклассическим карбокатионам. Образование таких неклассических карбокатионов протекает с относительно низким активационным барьером, благодаря делокализации положительного заряда и возможности резонансной стабилизации. Данные частицы могут быть описаны как гибрид нескольких резонансных структур, что существенно снижает их энергию по сравнению с классическими карбокатионами. Именно протонированные диалкилциклопропановые интермедиаты подвергаются дальнейшим реакциям крекинга и изомеризации (Рисунок 1.17). Согласно предложенной схеме, гидрокрекингу легко подвергаются только парафины C_{7+} [97].

Распад карбокатиона при гидрокрекинге происходит с разрывом связи C–C, лежащей в β -положении относительно заряда. Возможны пять вариантов распада карбокатиона, которые существенно различаются по скорости и изменяются в ряду: распад по варианту А >> изомеризация по механизму А >> распад по варианту Б₁ > распад по варианту Б₂ > изомеризация по механизму Б > распад по варианту В > распад по варианту Г (Рисунок 1.18) [98].

В свою очередь, перегруппировка углеродного скелета, если количество атомов углерода больше четырех, протекает по мономолекулярному механизму (Рисунок 1.19). В рамках представленного механизма различают два типа перегруппировки карбокатионов: А – перегруппировка без изменения степени разветвленности и Б – перегруппировка с изменением степени разветвленности (Рисунок 1.20). Перегруппировка карбокатиона по механизму В образует все более разветвленные структуры: происходит последовательная гидроизомеризация *n*-парафина с образованием моно-, ди- и триметилзамещенных изомеров. Скорость изомеризации по механизму А значительно выше, чем по механизму Б, поэтому распределение монометилзамещенных изомеров зависит от термодинамической устойчивости каждого отдельного изоалкана. Такая же картина наблюдается и для ди- и триметилзамещенных изомеров [98, 99].

Также возможно протекание и других реакций, приводящих к увеличению молекулярной массы углеводородов, олигомеризация (полимеризация) и коксообразование. Олигомеризация происходит в присутствии олефинов в реакционной смеси, которые, взаимодействуя с карбокатионными интермедиатами, образуют более длинные углеродные цепи [100]. В свою очередь, коксообразование представляет собой ряд предшествующих процессов, направленных на промежуточные карбокатионы: дегидрирование, циклизация, ароматизация и полимеризация

(Рисунок 1.21). Исходя из описанной схемы, можно сказать, что предшественниками полиароматических молекул и кокса, являются олефины и ароматические соединения [101].

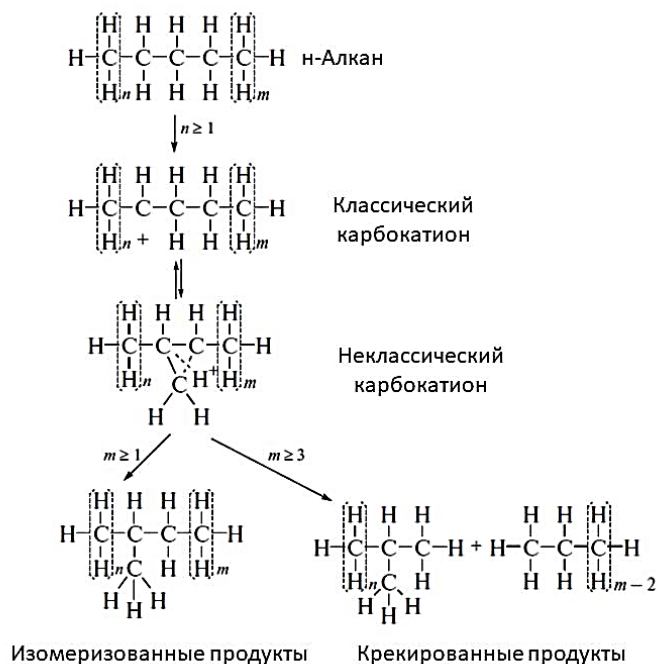


Рисунок 1.17 – Механизм крекинга и изомеризации углеводородов [97].

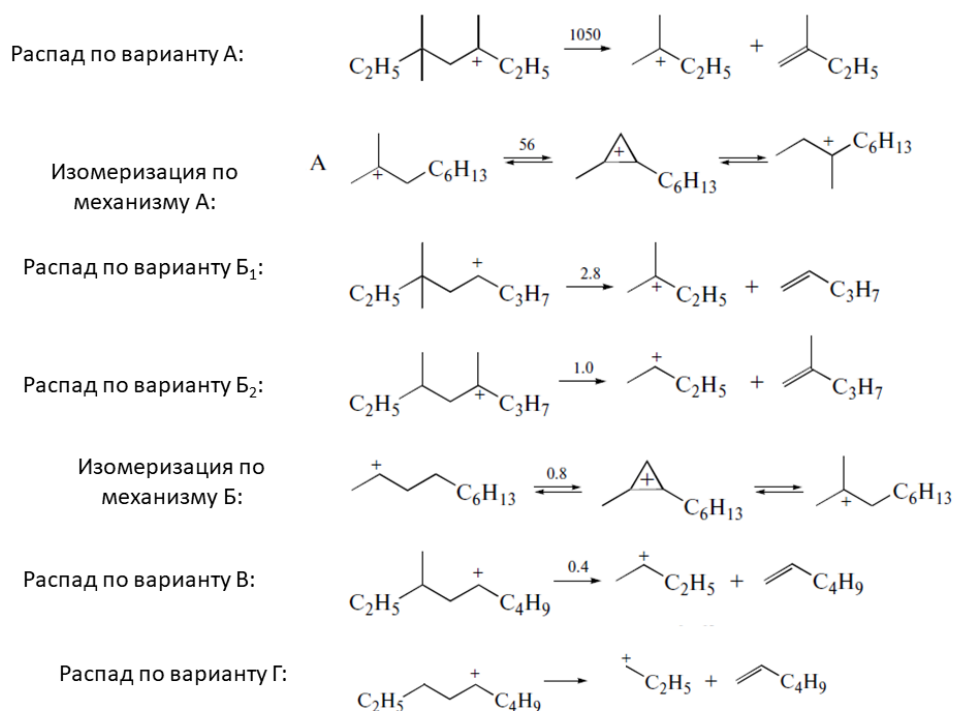
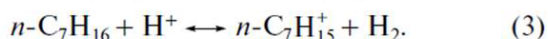
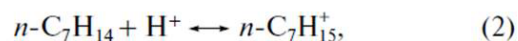
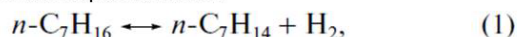
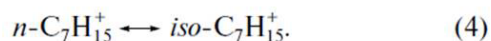


Рисунок 1.18 – Относительные скорости изомеризации и разрыва связи С–С, лежащей в β-положении относительно заряда, карбокатионов С₁₀ [98].

Образование карбокатиона:



Перегруппировка карбокатиона:



Продолжение последовательности реакции:

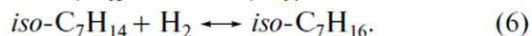
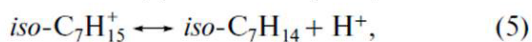


Рисунок 1.19 – Основные стадии процесса гидроизомеризации [98, 99].

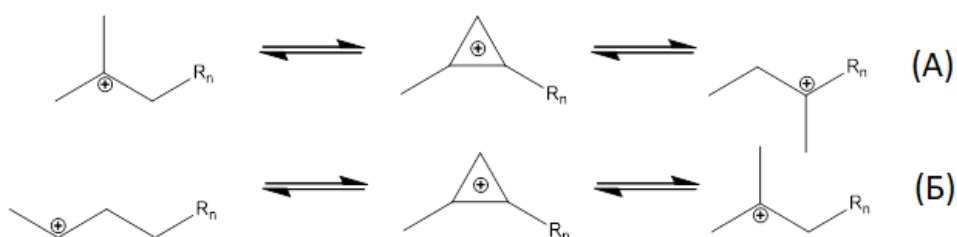


Рисунок 1.20 – Механизм реакции изомеризации углеводородов: А - без изменения степени разветвления, Б – с изменением степени разветвления [98].

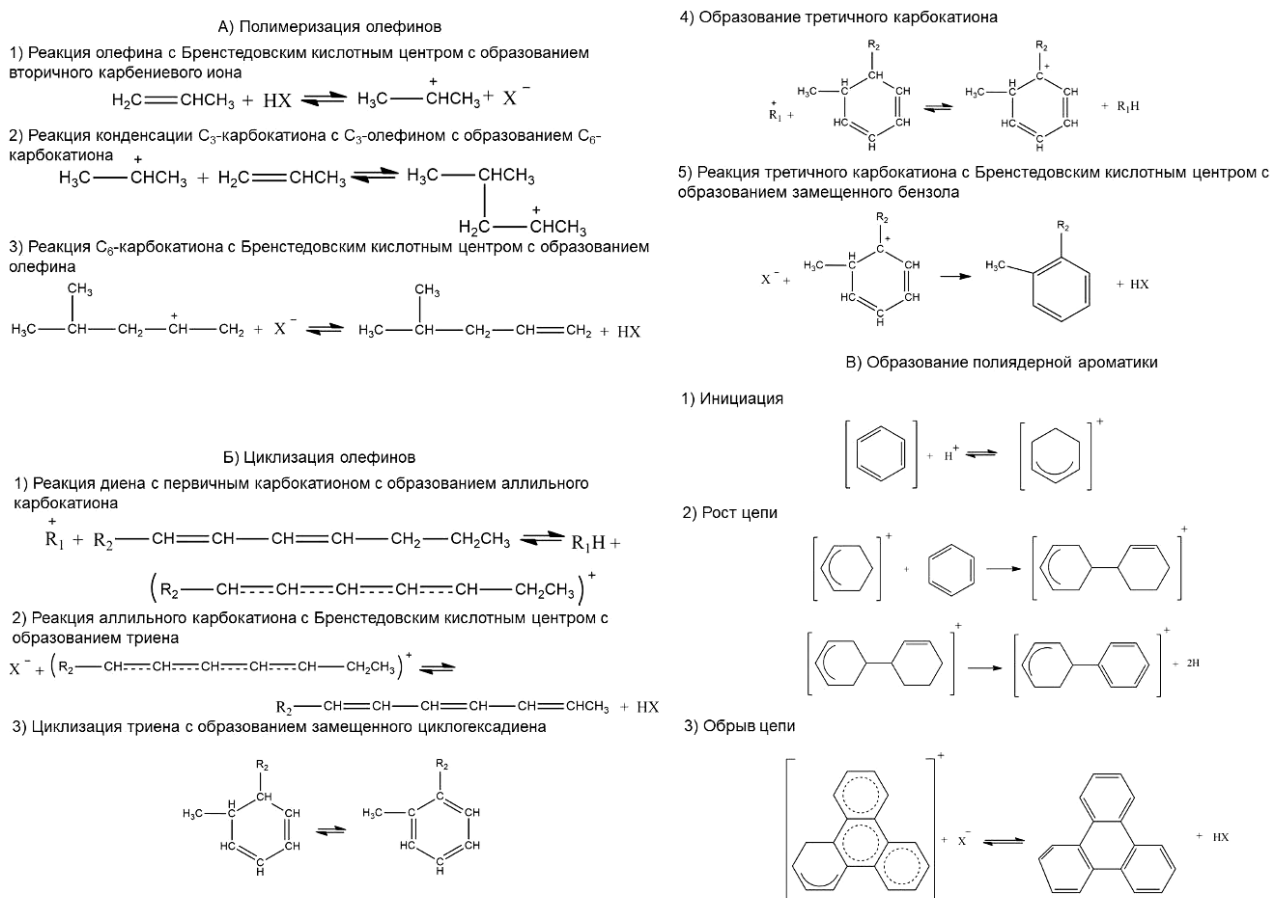


Рисунок 1.21 – Механизм коксообразования [101].

Таким образом, для гидропереработки с получением более ценных и экологически чистых нефтепродуктов из нефтяных остатков требуется ступенчатое протекание всех вышеуказанных реакций (ГДМ, ГДАс, ГОС, ГДА, ГК, ГИ). В свою очередь, получение из НСД экологически чистого нефтепродукта необходимо проведение реакции ГОС. Для получения нефтепродуктов, удовлетворяющих техническим и экологическим требованиям, из фракции пиролизного масла реакции гидрирования, ГК и ГИ являются необходимостью. Протекание реакций обеспечивают катализаторы, представляющие собой активный компонент, нанесенный на носитель. Носитель катализатора должен обладать развитой поверхностью, иметь высокую площадь поверхности и оптимальное распределение пор по размерам, позволяющее молекулам эффективно диффундировать к каталитическим центрам, оптимальные кислотные свойства, а также быть устойчивым к дезактивации коксообразованием. Активный компонент, катализатор, должен способствовать реакциям гидроочистки и активации водорода, а также быть устойчивым к каталитическим ядам.

1.5 Носители катализаторов гидропереработки тяжелых углеводородов и их роль в каталитическом процессе

Носители, используемые при синтезе катализаторов, должны обладать развитой поверхностью, низкой стоимостью, высокой механической прочностью и хорошей термической стабильностью для предотвращения спекания, вызванного высокими температурами, используемыми во время гидропроцессов [102]. Именно такими качествами обладают метастабильные фазы оксида алюминия, в результате чего он является широко применяемым материалом, используемым в качестве адсорбента и носителя для катализатора в различных промышленных процессах, особенно, в переработке углеводородов [103, 104]. Ключевая роль данного материала – предоставление поверхности для активных центров.

Способ приготовления и предшественники Al_2O_3 однозначно определяют его фазовый состав, объемный и поверхностный химический состав, локальную микроструктуру, а также стабильность и текстурные свойства [78, 105]. Известно, что этот материал существует в нескольких переходных фазах: δ -, γ -, θ -, η -, κ -, χ -, α - Al_2O_3 (Рисунок 1.22) [106]. Благодаря развитой текстуре и умеренной кислотности γ - и η - Al_2O_3 широко используются в катализе и сорбции [79]. В данном случае развитая поверхность предполагает высокие значения удельной поверхности ($> 200 \text{ м}^2/\text{г}$) и узкое распределение пор по размеру. В свою очередь, средний размер мезопор варьируется в диапазоне 2-25 нм [103]. Также свое применение имеет χ - Al_2O_3 . Предшественниками γ -, δ -, α -фаз являются оксо-гидроксиды алюминия в фазах бемита или псевдобемита. Предшественником θ -, η -, α -фаз является байерит, а κ -, χ -, α -фаз – гиббсит.

Для получения соответствующих предшественников оксида алюминия (бемит, псевдобемит, байерит, гиббсит) бокситовую руду, неоднородную и содержащую различные примеси, которые могут повлиять на качество и воспроизводимость будущих катализаторов, перерабатывают, получая чистые гидроксиды различного состава, преимущественно гиббсита (процесс Байера), или алюминий [107]. Гиббсит используют для получения предшественников Al_2O_3 методами переосаждения [107] или термической активации с последующей гидратацией [108]. В свою очередь, из алюминия получают алкоголяты [109], гидролиз в определенных условиях (температура, давление, pH, старение) которых позволяет получать необходимые предшественники Al_2O_3 .

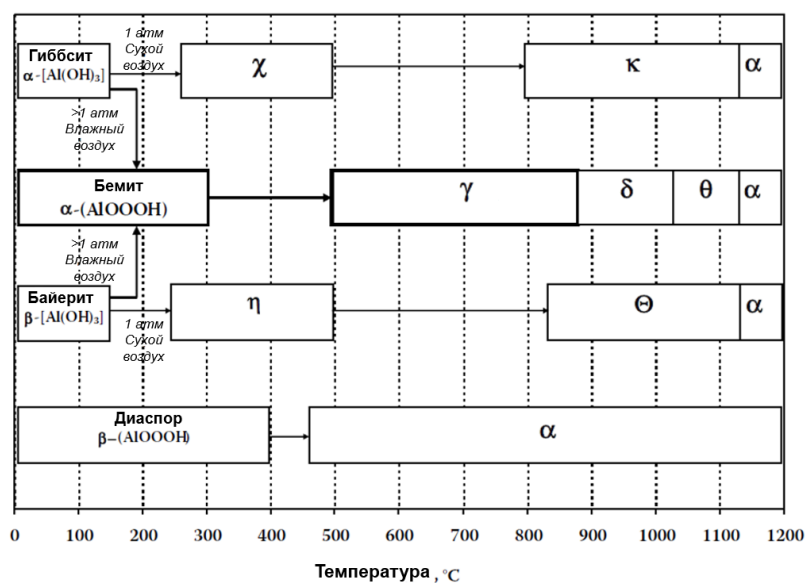


Рисунок 1.22 – Переходные фазы оксида алюминия [110].

Помимо физического носителя для активных центров, для процессов гидропереработки тяжелых углеводородов также необходимы добавки, способствующие снижению стерических затруднений при координации крупных разветвленных углеводородных молекул на активных центрах катализатора [111, 112] и увеличению выхода ценных углеводородов. Добавление материалов в состав носителя, обладающих Бренstedовской и Льюисовской кислотностью, таких как, алюмосиликаты (цеолиты), силикоалюмофосфаты (SAPO-n), аморфный алюмосиликат и природные глины является одним из способов решения этой проблемы. Такие материалы активны в процессах крекинга (включая разрыв связи C-S) и изомеризации молекул, устраняя стерические препятствия и улучшая общую активность катализатора [113]. Альтернативно рассматриваются использование натуральных глин (каолин [114], монтмориллонит [115], галлуазит [116] и др.), чьи поверхностные свойства способны к увеличению глубины гидропереработки углеводородов.

Бренstedовская кислотность в таких материалах возникает вследствие изоморфного замещения (Si^{4+} на Al^{3+} в цеолитах, P^{5+} на Si^{4+} в SAPO и т.д.) в кристаллической или аморфной

структуре, приводящего к появлению отрицательного заряда, который стабилизируется протонами [117, 118]. Помимо Бренstedовских кислотных центров цеолиты также могут содержать Льюисовские кислотные центры, образующиеся путём частичной дегидратации цеолита при высоких температурах (Рисунок 1.23) [118]. Кислотность материалов зависит от количества замещенных атомов в структуре и указывается, как соотношение Si/Al в случае цеолитов и аморфного алюмосиликата или массовое содержание Si в случае SAPO.

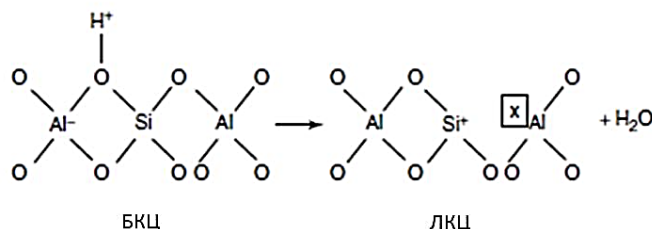


Рисунок 1.23 – Бренstedовский (БКЦ) и Льюисовские (ЛКЦ) кислотные центры алюмосиликатов [118].

Углеводороды, взаимодействуя с кислотными центрами Бренстеда, образуют карботкатионы: олефины образуют катионы карбения (Рисунок 1.24, А), а парафины – карбония (Рисунок 1.24, Б). Затем ион карбония претерпевает изменения: либо путем элиминирования парафина (протолитический крекинг), либо путем элиминирования молекулы водорода, образуется ион карбения. При взаимодействии углеводородов с Льюисовским кислотным центром также образуются ионы карбения. После стадии координации на кислотном центре олефины протонируются за счет переноса водорода (перенос водорода с Бренstedовского центра, металлического центра, алканов), а парафины образуют ион карбения через реакцию отщепления гидрида (Рисунок 1.24, В) [97]. Поскольку реакции протонирования характеризуются относительно низким энергетическим барьером, олефины являются наиболее реакционноспособным сырьем для процессов крекинга и изомеризации.

Вышеперечисленные кислотные добавки также различаются своей структурой. Так, цеолиты и SAPO обладают системой регулярных каналов размером, сравнимым с размерами молекул [118]. Такая микропористость позволяет отнести цеолиты и SAPO к классу молекулярных сит, т.е. адсорбция и каталитические превращения в микропорах цеолитов происходят селективно, в зависимости от размера и формы молекул реагента и продуктов процесса [100]. В свою очередь, аморфный алюмосиликат не обладает молекулярно-ситовыми свойствами и является мезопористым.

В зависимости от цели введения кислотного компонента (гидрокрекинг или гидроизомеризация) добавляют наиболее устойчивые к дезактивации коксованием [119] широкопористые цеолиты с трехмерной структурой каналов (Y, ZSM-5) [120, 121] и аморфные алюмосиликаты [122], активность которых направлена на разрыв связей C-C, или микропористые

материалы с одномерной структурой пор (например, SAPO-11, SAPO-5, ZSM-22, ZSM-23 и др. [123, 124]), активность которых направлена на перегруппировку углеродного скелета.

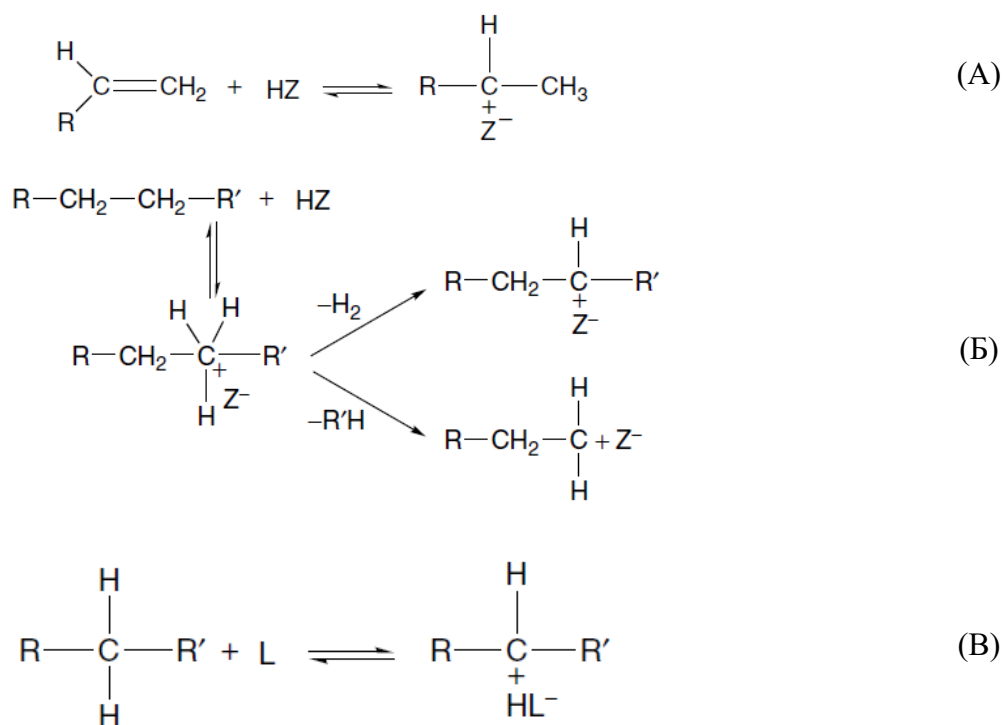


Рисунок 1.24 – Механизм взаимодействия углеводородов с кислотными центрами: А – Активация олефинов на Бренстедовском кислотном центре; Б – Активация парафинов на Бренстедовском кислотном центре; В – Активация парафинов на Льюисовском кислотном центре.

Среди молекулярных сит особое внимание привлекает SAPO. Поскольку его кислотность можно считать умеренной по сравнению с алюмосиликатными цеолитами того же каркасного типа [125–127]. Силикоалюмофосфат SAPO-11 с топологией AEL имеет одномерные 10-членные каналы. Катализатор на основе SAPO-11 используется в нефтепереработке, в частности в процессах гидроизомеризации [128]. SAPO-5 – еще один представитель семейства силикоалюмофосфатов, который также имеет одномерную структуру, но с 12-членными каналами, то есть устья пор у него больше, чем у SAPO-11. SAPO-5 считается менее селективным катализатором гидроизомеризации н-парафинов [129]. Не менее важным является факт, что материалы на основе SAPO проще и дешевле производить, чем традиционно используемые цеолиты, из-за менее дорогих молекулярных темплатов, более того, они имеют высокую гидро- и термостабильность, поэтому могут стать отличной альтернативой цеолитам в сложных процессах нефтепереработки.

Альтернативно рассматривается использование натуральных глин (каолин [114], монтмориллонит [115], галлуазит [116] и др.). Свойства и доступность данных природных материалов относительно молекулярных сит делает их привлекательными источниками

кислотных центров. Так, галлуазит (ГНТ) – глинистый минерал с трубчатой морфологией, уникальность которого заключается в различиях в химии поверхности трубки и внутреннего просвета. Внутренняя поверхность просвета представлена группами Al-OH и имеет положительный заряд, а внешняя – группами Si-O-Si и имеет отрицательный заряд, что позволяет селективно модифицировать поверхность с помощью электростатического притяжения реагентов [130]. Гидроочистка модельных молекул на катализаторах с ГНТ активно изучается, считается, что CoMoS и CoPMoV-катализаторы, нанесенные на ГНТ-содержащие носители активнее таковых, нанесенных на традиционных алюмооксидных носителях, благодаря слабому взаимодействию с носителем [131, 132].

Важно понимать, что ГНТ является кислотным природным компонентом и представляет собой альтернативу молекулярным ситам, чистота добываемых нанотрубок варьируется от месторождения к месторождению [133].

Таким образом, носителем для катализаторов реакций ГДМ, ГДАс, ГОС, ГДА являются метастабильные фазы Al_2O_3 , преимущественно $\gamma-Al_2O_3$. В свою очередь, для увеличения глубины гидроочистки и выхода ценных углеводородов, то есть для протекания реакций ГК и ГИ, в качестве носителя для катализаторов используются композитные материалы, состоящие из метастабильных фаз Al_2O_3 и кислотных компонентов.

1.6 Катализаторы гидропереработки тяжелых углеводородов и их роль в каталитическом процессе

На протяжении более столетия активными компонентами, используемыми в гидроочистке, являются преимущественно сульфиды Mo(W), промотированные Co(Ni). Катализаторы на основе активных частиц MoS_2 широко используются из-за их низкой стоимости, высокой стабильности и образцовой активности [134]. При этом гидрирующая активность этих соединений возрастает в следующем ряду: Co-W < Co-Mo < Ni-Mo < Ni-W. Преимущественно для процессов, требующих стадии гидрирования, в качестве промотора используют Ni; в этом случае реакции протекают преимущественно по пути гидрирования (HYD). Для гидрообессеривания, в свою очередь, применяют кобальт, который способствует протеканию реакций по пути гидрогенолиза (DDS). Использование триметаллических систем, например, CoMoNi, благоприятствует протеканию реакций по обоим путям [135].

Общий принцип работы катализатора (Рисунок 1.25) обычно состоит из четырех шагов: 1) Образование S-вакансии, при удалении H_2S из-за взаимодействия с H_2 ; 2) Адсорбция/взаимодействие сернистого соединения над ненасыщенным атомом металла (образование связи M-S); 3) Гидрогенолиз связи C-S и удаление обессеренного соединения; 4) Регенерация катализатора. Важно отметить, что основная реакция (т.е. разрыв связи) происходит

на шаге 3, который может следовать двум путям реакции: 1) пути прямого обессеривания (DDS) и 2) пути гидрирования (HYD) [136].

Информация о структуре катализаторов часто приближается при помощи некоторых методов ее описания, таких как модель монослойной адсорбции, модель интеркаляции, контактной синергетической модели и модели Co-Mo-S [137]. Модель основана на прямых физико-химических измерениях активного состояния катализаторов гидроочистки *in-situ*. Особым преимуществом данной модели является возможность количественно связать повышение активности с измеренным количеством атомов Co в Co-Mo-S или Ni в Ni-Mo-S.

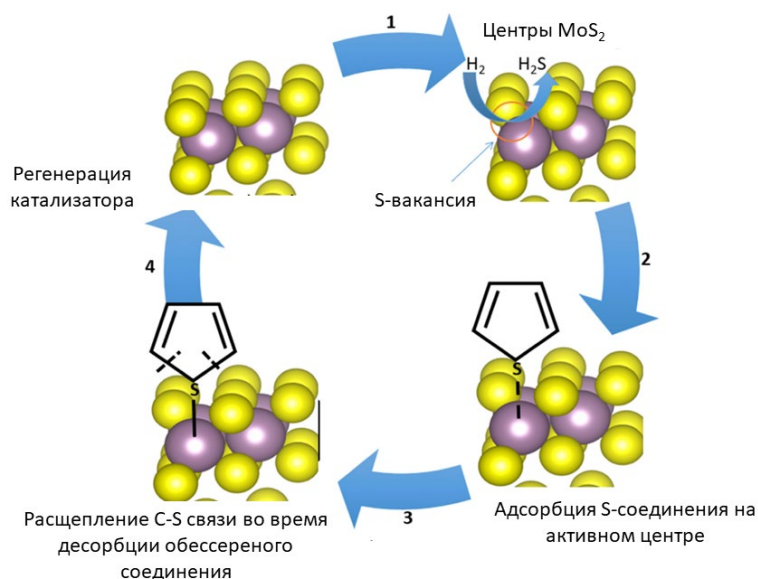


Рисунок 1.25 – Общий принцип работы катализатора [136].

Данная модель была разработана на основе прямых экспериментальных наблюдений за фазой Co-Mo-S в катализаторах CoMo, проведенных методами *in-situ* ИК и рентгеновской спектроскопии. Исследования подтвердили, что фаза Co-Mo-S формирует структуры, аналогичные MoS₂, где атомы-промоторы кобальта локализуются на краевых участках в пятикоординированных позициях (тетрагонально-пирамидальная геометрия) в (1010) краевых плоскостях MoS₂ [138]. Важно понимать, что структура Co-Mo-S не представляет собой единую объемную фазу с фиксированной стехиометрией, ее следует рассматривать как семейство структур с широким диапазоном концентраций Co, варьирующихся от чистого MoS₂ до практически полного покрытия кобальтом краев MoS₂. Более того, атомы Co в Co-Mo-S не обладают одинаковыми свойствами из-за таких различий геометрии краевых участков, взаимодействия Co-Co и изменения в координации серы.

Взаимодействия между Co и соседними атомами Mo были подтверждены измерениями как магнитной восприимчивости, так и электронным парамагнитным резонансом. Расчеты стандартной молярной свободной энтальпии образования пластин из MoS₂ и WS₂ показывают,

что расположение по краям промоторов повышает стабильность этих пластин. Кроме того, исследования *in situ* показали, что причина, по которой катализаторы с похожим общим составом могут иметь очень разную каталитическую активность, связана с тем, что не все атомы промотора после активации могут оказаться в желаемых структурах Co-Mo-S. Наблюдались как одиночные, так и множественные структуры Co-Mo-S в зависимости от параметров приготовления и активации, наличия добавок, состава носителя, загрузки металла и т.д.

Многочисленные исследования позволили выделить два основных типа активных фаз металл-сульфидов с точки зрения морфологии. Тип I представляет собой монослойные структуры с высокой дисперсностью на поверхности носителя и сильным взаимодействием активный компонент-носитель, что в свою очередь приводит к неполному сульфидированию. Тип II, альтернативно, представляет собой многослойные структуры, характеризующиеся слабым взаимодействием активный компонент-носитель, что приводит к полному сульфидированию активной фазы. Относительно слабое взаимодействие с носителем частиц Типа II способствует формированию многослойных структур, которые увеличивают вероятность координации разветвленных ароматических молекул и повышают селективность реакции обессеривания по пути гидрирования. В общем виде модель выглядит так, как показано на Рисунке 1.26 [139].

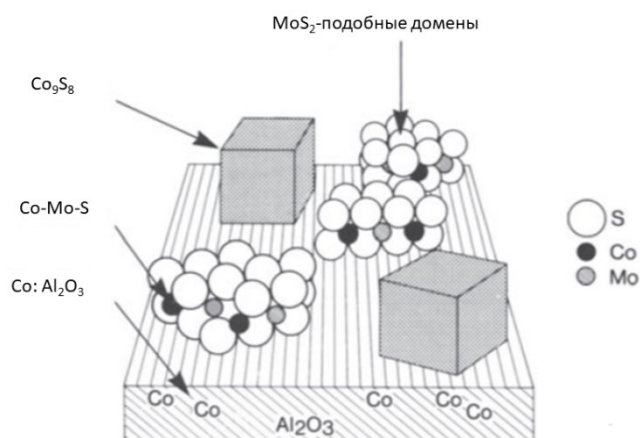


Рисунок 1.26 – Схематический рисунок модели Co-Mo-S [139].

Для объяснения механизмов каталитической активности с учетом морфологии активных частиц были предложены несколько структурных моделей: rim-edge модель, corner-edge модель и другие (Рисунок 1.27) [140].

В начале 1990-х годов Дааж и Чианелли разработали модель rim-edge (обод-ребро), основанную на геометрических соображениях, чтобы объяснить механизм катализа на слоистых сульфидах металлов. Согласно этой модели, на сульфидных частицах существуют два типа активных центров: Rim-центры (краевые, расположенные на внешней стороне слоёв – верх и низ частиц) и Edge-центры (реберные, находящиеся на внутренних сторонах, между слоями). При этом селективность гидрообессеривания на примере молекулы дибензотиофена (ДБТ) зависит от

высоты стопки слоёв сульфида металла. Считается, что Rim-центры катализируют гидрогенолиз и гидрирование, а Edge-центры отвечают только за гидрогенолиз.

Другую модель предложили Жанг и Ли, модель corner-edge (угол-ребро) [86], в которой предполагают существование двух типов активных центров: Corner-центры (угловые), Edge-центры (реберные). Считается, что corner-центры катализируют гидрогенолиз и гидрирование, а Edge-центры только гидрогенолиз. При этом селективность гидрообессеривания зависит от соотношения edge/corner-центров [141].

Обе модели подчёркивают, что гидрирование требует более сложных активных центров (rim/corner), тогда как прямое удаление серы может происходить и на более простых центрах (edge).

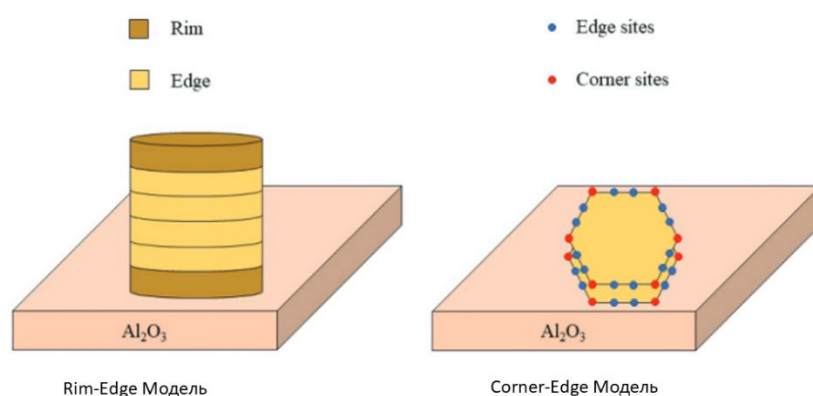


Рисунок 1.27 – Модели сульфидных катализаторов [140].

Таким образом, протекание реакций гидроочистки предполагает использование в качестве активного компонента катализатора сульфиды переходных металлов. Среди них триметаллические CoMoNiS-системы являются достаточно перспективными, благодаря способности поддерживать оба пути реакций (гидрирование и гидрогенолиз). В свою очередь, активность катализатора зависит от степени вовлечения промоторов Co и Ni в структуру MoS₂.

1.7 Дезактивация катализаторов гидропереработки тяжелых углеводородов

Дезактивация катализаторов, используемых при гидропереработке тяжелых углеводородов, происходит главным образом из-за блокирования активных центров сильно адсорбированными веществами, покрытия активных центров отложениями кокса или металлов, сужения и закупорки устьев пор и спекания активной фазы [142, 143].

Первоначально отложение кокса вызывает быструю дезактивацию в течение первых нескольких недель за счет блокировки поверхности носителя более чем на 50%, достигая псевдостабильного состояния. Далее наступает второй период стационарной работы катализатора, продолжающийся в течение нескольких месяцев – года, когда активность медленно, но падает из-за постепенного накопления как кокса, так и сульфидов металлов V, Ni,

Fe, Mg, Ca на поверхности всего катализатора, в том числе на фазе активного компонента. На последней стадии активность катализатора резко падает из-за окончательной блокировки пор и, соответственно, всей удельной поверхности зерна (Рисунок 1.28) [143].

Существует несколько причин образования кокса, основным источником которого служат асфальтены. Их адсорбция на каталитических центрах происходит из-за наличия в соединениях азота, вызывающего реакции конденсации и дегидрирования этих соединений с образованием в конечном итоге кокса. Другая причина – потеря стабильности асфальтенов. Если при гидропереработке количество смол уменьшается, нефть как коллоидная система теряет стабильность, и асфальтены коагулируют, образуя осадки [144]. Также на коксообразование влияют режим эксплуатации катализатора: температура и парциальное давление водорода. Наличие высокой концентрации активного водорода на поверхности может превратить предшественники кокса в стабильные продукты. Однако при высоких рабочих температурах вероятность этого преобразования уменьшается из-за термодинамических ограничений [145].

Таким образом, существует достаточно много причин для образования кокса и отложения металлов, приводящих к закупорке пор и блокировке активных центров. Повысить эффективность катализатора, конечно, можно, модифицируя химический состав катализатора, изменяя параметры проведения процесса (температура, давление, время контакта), но даже небольшие изменения состава нефтяного сырья могут дестабилизировать весь процесс. Однако увеличить стабильность можно, во-первых, внедряя катализаторы защитного слоя, чья роль заключается в накоплении каталитических ядов (V, Ni) и кокса, и, во-вторых, путем создания оптимальной пористой текстуры катализатора.

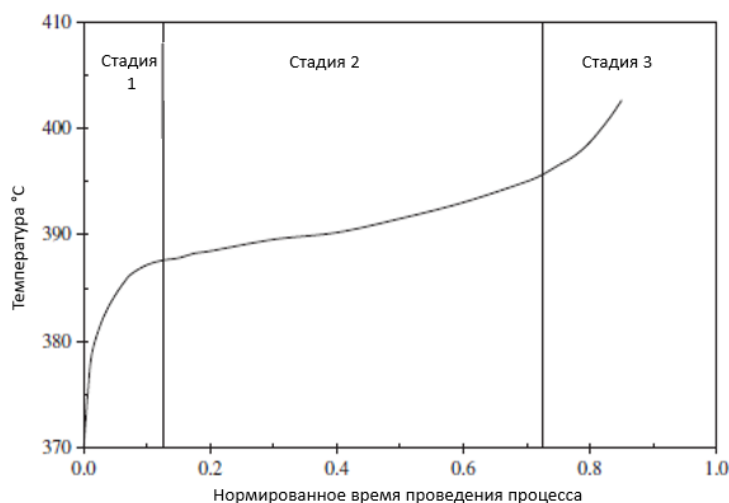


Рисунок 1.28 – Дезактивация катализатора во время проведения процесса гидропереработки тяжелого нефтяного сырья [143].

1.8 Оптимальная пористая текстура катализаторов

Известно, что одно из ключевых требований к катализаторам – это развитые текстурные свойства. Под этим обычно подразумевают высокую удельную поверхность, определённые средний размер пор и распределение пор по размерам. Эти характеристики носителя способствуют достижению и стабилизации высокодисперсного состояния активного компонента, что напрямую влияет на активность катализатора. Выдающимися текстурными свойствами, отвечающими этим требованиям, обладают, например, микропористые материалы с упорядоченной структурой, такие как цеолиты. В реальности такие материалы обладают высокими диффузионными ограничениями, вследствие чего большая часть активных центров остается недоступной для относительно крупных углеводородов. Та часть углеводородов, которая может диффундировать внутрь зерна материала, вероятно, претерпит высокое количество превращений вследствие соразмерности микропор и размера молекул (внутрикристаллическая диффузия) и длинного диффузионного пути, образованного извилистыми и длинными каналами микропор. Это приводит к низкой степени использования катализатора или к низкому значению фактора использования катализатора (η), где η – это отношение фактической скорости реакции к максимально возможной в условиях, когда все активные центры одинаково доступны для реагентов. Это ключевой параметр, показывающий, насколько эффективно работает катализатор, η (1.1):

$$\eta = \frac{r_{\text{набл}}}{r}, \quad (1.1)$$

где $r_{\text{набл}}$ – наблюдаемая скорость реакции, а r – теоретическая скорость реакции. Если $\eta \rightarrow 1$, то катализатор используется полностью в то время, как $\eta \ll 1$ означает, что катализатор практически не используется, вероятно, из-за диффузионных ограничений. Существует еще один способ рассмотрения влияния внутренней диффузии на эффективность используемого катализатора, Модуль Тиле (Ψ) (1.2). Модуль Тиле – это безразмерный параметр, который характеризует соотношение между скоростью химической реакции и скоростью диффузии реагентов внутри пористого катализатора. Если в процессе скорость химической реакции больше, чем скорость диффузии, то считается, что реакция находится в диффузионной области и модуль Тиле большой ($\Psi > 5$), а степень использования катализатора $\ll 1$. В то время, как в обратном случае, процесс лимитирует кинетика реакции и модуль Тиле маленький ($\Psi < 0,5$), а степень использования катализатора $\eta \rightarrow 1$. Существует связь между степенью использования катализатора и модулем Тиле (1.3) и графическое отображение (Рисунок 1.29) [146]:

$$\Psi = L \sqrt{\frac{k * c_s^{n-1}}{D_{eff}}}, \quad (1.2)$$

$$\eta = \frac{\tanh(\Psi)}{\Psi} \quad (1.3)$$

где L – размер, определяющийся геометрией катализатора, k – константа скорости химической реакции, D_{eff} – эффективный коэффициент диффузии, c_s – концентрация на поверхности катализатора, n – порядок реакции.

Разрешение диффузионных ограничений направлено на уменьшение длины диффузионного пути. Также в большинстве случаев укорочение длины диффузионного пути увеличивает срок службы катализатора за счет своевременного эффективного массопереноса продуктов реакции к поверхности катализатора. Ниже показана разница в коэффициентах диффузии между режимами в зависимости от размера пор (микро-, мезо- и макропоры) (Рисунок 1.30) [147].

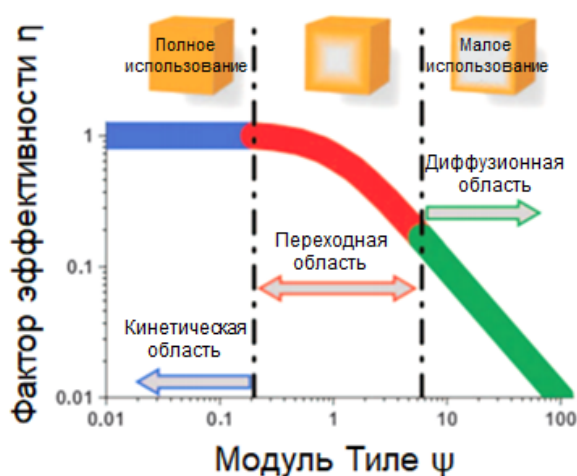


Рисунок 1.29 – Схематическое представление фактора эффективности как функции от модуля Тиле для различных режимов [148].

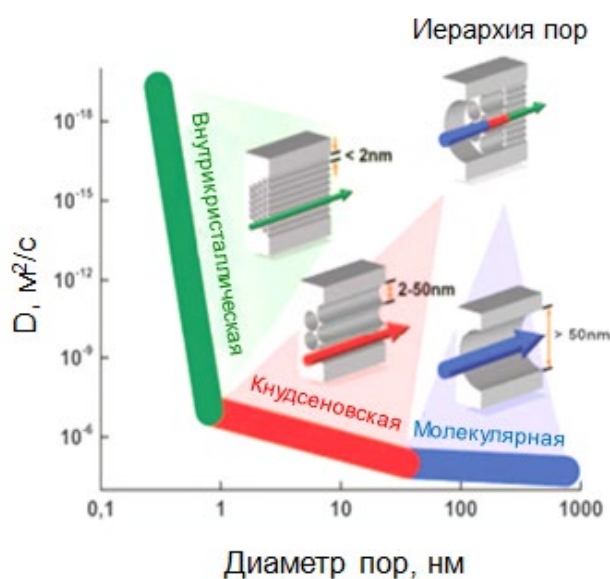


Рисунок 1.30 – Диффузионные режимы, протекающие в порах различного размера [147].

Повышение эффективности массопереноса может быть достигнуто путем уменьшения размера кристаллов цеолита (получение как нанокристаллов, так и нанослоистых цеолитов) или создание дополнительных каналов. Причем решение о создании дополнительных каналов является уместным для всех видов материалов, не только для цеолитов. Материалы, в которых часть пористой системы ответственна за химическую реакцию, а часть – за эффективный массоперенос, называют, как было сказано ранее, иерархическими. Помимо транспортной функции, такая пористая структура также выполняет роль хранилища, накапливая отложения металлов и кокса [73]. Так, в катализаторах поры в зависимости от размера ответственны за разные функции: поры, отвечающие за массоперенос, диффузию и устойчивость к дезактивации – макропоры ($d > 50$ нм) и крупные мезопоры ($d < 50$ нм), и поры, отвечающие за каталитическую активность, – мелкие мезопоры ($d > 2$ нм) и микропоры ($d < 2$ нм). Более того, в катализаторах с иерархической структурой пор все элементы иерархии должны быть взаимосвязанными [149].

Преимущественно выделяют два типа иерархии пор (Рисунок 1.31):

Тип I: система пор, в которой каждый уровень (более крупные/широкие поры) подразделяется на несколько видов следующего уровня (более мелкие/узкие поры).

Тип II: взаимосвязанные системы пор разного размера, в которых более крупные (широкие) поры пересекаются с более мелкими, т.е. мелкие поры ответвляются от непрерывной крупной поры [73].



Рисунок 1.31 – Типы иерархии [73].

Критерии для сравнения пористой структуры, обладающей иерархичностью, в случае алюмооксидных материалов нет. Но для цеолитных материалов, имеющих существенную долю микропор, предложен количественный критерий, позволяющий оценить баланс между внешней поверхностью образца, необходимой для эффективного транспорта реагентов, и поверхностью микропор, необходимой для проявления каталитической активности [148]. Этот критерий называется фактором иерархии (HF). Диапазон $0,05 < HF < 0,1$ характерен для обычных преимущественно микропористых цеолитов, $HF > 0,15$ – для нанокристаллов цеолитов [148]. Считается, что чем выше HF, тем более иерархична пористая структура цеолита. Фактор иерархии рассчитывается следующим образом (1.4):

$$HF = \frac{S_{\text{вн}} \cdot V_{\text{микро}}}{S_{\text{BET}} \cdot V_{\Sigma}}, \quad (1.4)$$

где $S_{\text{вн}}$ – площадь внешней поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$, $S_{\text{вн}} = S_{\text{BET}} - S_{\text{микро}}$, $V_{\text{микро}}$ – объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$, S_{BET} – удельная площадь поверхности, рассчитанная по модели BET, $\text{м}^2/\text{г}$, V_{Σ} – общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$.

Поиск оптимальной текстуры катализатора гидропереработки предполагает создание такой системы пор, учитывающей, что увеличение диаметра и объема пор вызывает уменьшение удельной поверхности и, следовательно, более низкую каталитическую активность для реакций гидроочистки, а также снижение прочностных характеристик катализатора. Также должны учитываться общие тенденции сорбции металлов и кокса, приводящей к блокировке пор и активных центров (Рисунок 1.32) [150, 151].

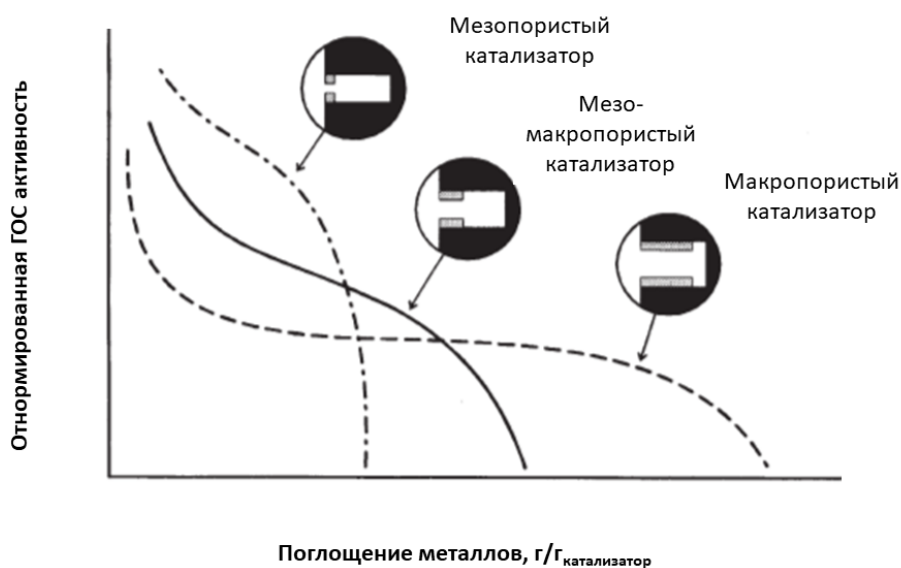


Рисунок 1.32 – Отношение между каталитической активностью и накоплением металлов катализаторов с различной пористостью [150, 151].

Экспериментально и при помощи математического моделирования подтверждены преимущества использования носителей с иерархической структурой пор перед мезопористыми материалами [152, 153]. Показано, что алюмооксидный катализатор с иерархической структурой пор сохраняет свою активность в процессах ГОС и ГДАс после 800 ч испытаний в гидропереработке нефтяных остатков, тогда как мезопористый аналог существенно теряет активность через 200 ч [152] (Рисунок 1.33).

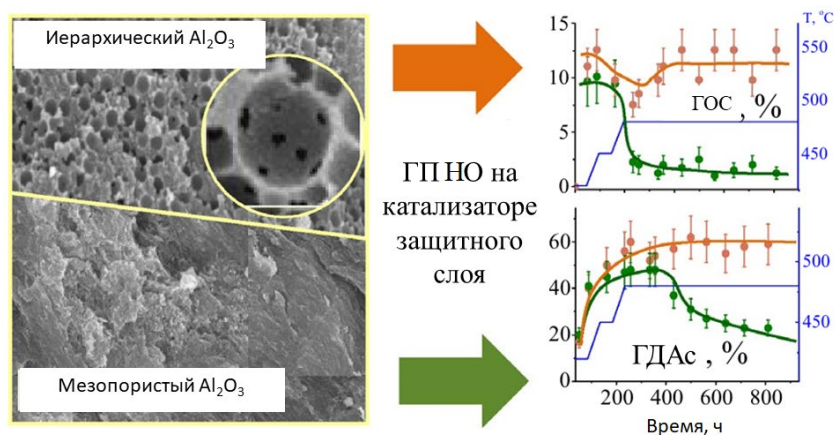


Рисунок 1.33 – Активность и устойчивость к дезактивации мезопористого и иерархически пористого Al_2O_3 [152].

Математическое моделирование дезактивации катализатора $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для гидропереработки тяжелых углеводородов показало, что иерархические мезо-макропористые катализаторы, обладающие 30% макропор с размером 215 нм и 70% мезопор с размером 30 нм, имеют удвоенное время жизни по сравнению с мезопористым аналогом (Рисунок 1.34) [154]. Такая иерархическая структура является более устойчивой к закупорке пор даже по сравнению с оптимизированной мезопористой структурой, которая имеет равномерное распределение пор по размеру с максимумом 30 нм.

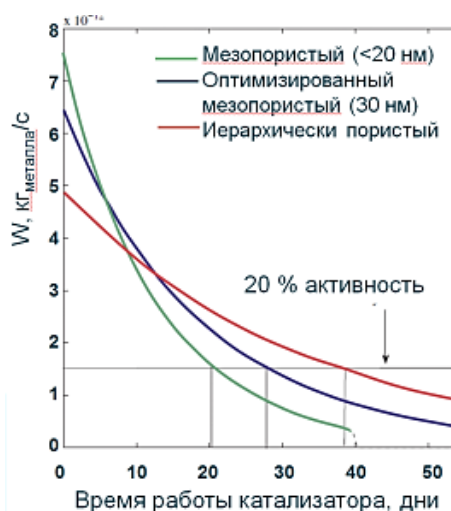


Рисунок 1.34 – Дезактивация катализаторов с различной текстурой [154].

Исследования «защитного» катализатора для гидропереработки тяжелой нефти в условиях, близких к промышленным, также показали, что иерархическая структура обеспечивает улучшенную стабильность катализатора благодаря эффективному переносу продуктов реакции из мелких пор, что предотвращает их закупорку [152].

Экспериментальные испытания в гидроочистке вакуумных остатков кувейтской нефти [155] также показали, что катализаторы, имеющие большую долю дополнительных макропор 100-300 нм (30-60%), были более активными в ГДМ и ГДАс и менее подвержены воздействию образования кокса за счет улучшенного транспорта продуктов и реагентов в порах катализатора (Таблица 1.1, Рисунок 1.35). Эти результаты согласуются с экспериментами по оценке мезо-макропористых катализаторов ГДМ в переработке нефтяных остатков и тяжелой нефти с содержанием металлов Ni и V 212 и 567 мг/кг, соответственно [156]. Катализаторы относились к бимодальному типу и содержали мезо- и макропоры, демонстрируя высокую емкость по металлам и увеличенную активность в ГДМ до 70% по V + Ni, 80% по Fe и 100% по Na. Другой бимодальный NiMoP-катализатор с размерами мезопор 14 нм и макропор 820 нм имел высокую активность в ГДАс (50%) и ГДМ (40%) и высокую адсорбционную емкость по асфальтенам (1,4 мг/м²) по сравнению с мезопористым аналогом при обработке Сафанийских вакуумных остатков. Однако оба типа катализаторов демонстрировали очень низкую диффузию асфальтенов через гранулы [157].

Таблица 1.1 – Текстульные характеристики испытанных катализаторов в [155].

Катализатор	Объем пор, см ³ /г	Распределение мезопор, %			Распределение макропор, %		
		3-10 нм	10-25 нм	25-50 нм	50-100 нм	100-300 нм	>300 нм
PD-M1	0,60	4	11	27	15	43	0
PD-M2	0,53	38	60,5	1,5	0	0	0

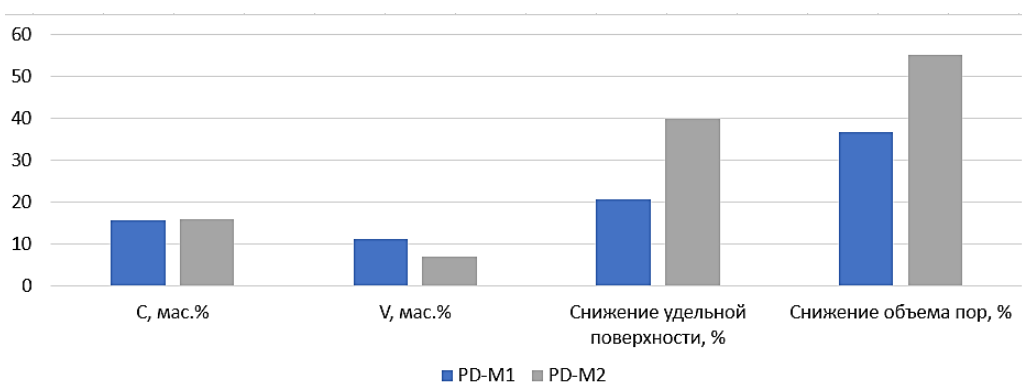


Рисунок 1.35 – Свойства отработанных катализаторов (адаптировано из [155]).

В случае тяжелых и сверхтяжелых нефтей, склонных к коксованию, компромисс между сохранением поверхности (а значит, и качества активных центров) и устойчивостью к дезактивации очевиден. Приоритет отдается устойчивости. Тем не менее, в настоящее время появляются сообщения о переработке модельных молекул, находящихся в облегченных тяжелых нефтях. Так, авторы [158] и [159] отмечают увеличение активности за счет создания доступа к активным центрам для объемных молекул (Рисунок 1.36).

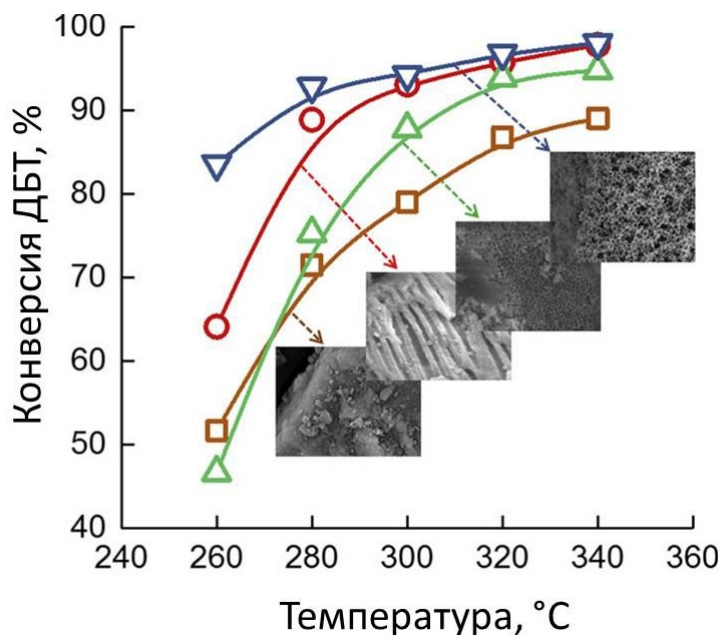


Рисунок 1.36 – Активность катализаторов с различной структурой пор [159].

Исходя из вышеописанного, можно сказать, что для гидропереработки высококипящих углеводородов создание иерархической структуры пор является необходимостью. Такая структура способна не только повышать эффективность массопереноса, но и накапливать отложения, повышая время жизни катализатора, что особенно важно. В случае композитных носителей оптимальная пористая структура является в общем открытым вопросом. С одной стороны, введение кислотных компонентов может оказывать влияние на формирование пористой структуры композитного носителя, а с другой – интенсифицирует процессы образования предшественников кокса, что в общем смысле требует детального изучения.

1.9 Синтез катализаторов с иерархической структурой

Получение носителей на основе пористых фаз оксида алюминия с иерархической структурой пор подразумевает использование нескольких подходов. Известно, что дополнительные объемы мезо- и макропор можно создавать на стадии синтеза или пост-синтетической обработкой путем введения в пасту предшественников органических выжигаемых добавок (темплатов). Введение таких добавок может вызвать образование пор либо за счет

функциональных групп, взаимодействующих с гидроксидом алюминия, либо за счет их размера, вызывающего физическое разделение частиц материала. Порообразующие темплаты подразделяются на мягкие и жесткие, причем первые меняют свою структуру и форму в смеси предшественников, а вторые сохраняют ее до образования конечного неорганического каркаса. Мягкие темплаты, включающие поверхностно-активные вещества, сополимеры [160] и углеводы [161], ответственны за мезопористость материала. Молекулярные соединения, используемые в качестве жестких темплатов, представляют собой полимерные микросферы, например, полистирольные микросферы (ПС) [162], целлюлозу [163, 164], другие углеродсодержащие и некоторые природные соединения [165], которые преимущественно формируют макропористость, но способны также изменять мезопористость неорганического материала. Для использования в качестве жесткого темплата при приготовлении катализаторов полимерные микросферы являются наиболее подходящими, поскольку они недороги и коммерчески доступны, в частности в большом количестве их производят в лакокрасочной промышленности. Кроме того, микросферы характеризуются монодисперсностью, широтой возможных для синтеза размеров – от 50 до 500 нм, контролируемым химическим составом и условиями выжигания [166–168].

Однако несмотря на то, что темплатный подход давно известен, для материалов, используемых в качестве носителей, существует проблема связанности получаемых макропор между собой при сохранении прочности и удельной поверхности. В Таблице 1.2 обобщены имеющиеся к настоящему времени данные по получению макропористого оксида алюминия с широкими мезопористыми стенками с использованием полимерных частиц в качестве жестких темплатов с акцентом на условия синтеза и конечную текстуру материала [123, 152, 159, 168–178]. Проблему со связностью макропор таких материалов некоторые исследователи решили путем двойного темплатирования с использованием мягких темплатов [159, 173, 178]. Другие исследователи обнаружили, что связность может быть достигнута путем добавления минимального количества темплата [176], использования определенных типов полимерных частиц [123] или обеспечения достаточного диспергирования темплата внутри матрицы оксида алюминия [169]. Связность макропор оценивалась на основе изображений СЭМ (Рисунок 1.37) и изменения среднего размера пор и распределения пор по размерам с помощью ртутной порометрии [176]. Лишь в нескольких исследованиях предложен механизм образования мезо- и макропор в оксиде алюминия [169, 176], предполагающий, что предшественник Al_2O_3 адсорбируется на полимерных частицах, а при прокаливании частицы Al_2O_3 укладываются таким образом, что формируются мезопоры, тогда как удаление темплата приводит к формированию макропор.

Несмотря на то, что данные Таблицы 1.2 указывают на широкое использование алколюлятов алюминия, их применение для масштабирования непрактично. Низкое содержание алюминия, дороговизна и обязательный этап гидролиза делают синтез на их основе трудоемким и дорогим. Более технологичными предшественниками являются коммерчески доступные оксигидроксиды и тригидроксиды алюминия. При этом эффективность образования связанных пор убедительно демонстрирует лишь метод ртутной порометрии, согласно которому заполнение пористого пространства происходит от больших пор к меньшим. В результате действительно эффективного связывания макропор между собой перешейками соизмеримого размера будет наблюдаться соответствующая мода на кривых распределения пор по размеру (РПР).

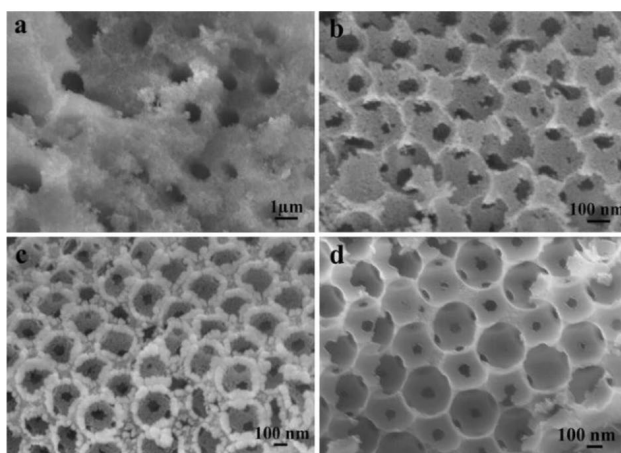


Рисунок 1.37 – Материалы, полученные в работе [169].

Таблица 1.2 – Условия приготовления алюмооксидных материалов и их текстурные свойства.

Источник алюминия (Al)	Темплат (D, нм)	T _{прокаливания} , °C	Соотношение реагентов	V _Σ , см ³ /г	S _{БЭТ} , м ² /г	Размер мезопор, нм (метод)	Размер макропор, нм (метод)	Источник
Алюминия <i>трет</i> -бутилат	ПС (320)	600	10 г Al и X г ПС с разным соотношением V _{EtOH} /V _{H2O}	0,64	311	6,3	-	[169]
				0,60	247	7,7	260	
				0,45	214	6,6	250	
				0,40	193	6,4	290	
Алюминия изопропилат ¹	ПС (400)	700	6,1 г Al + 3,1 г ПС	0,20	171	4,7 (ВН адс)	300 (СЭМ)	[159]
Псевдобемит	ПС порошок	900	150 г Al + 50 г ПС	0,56	187	11,8 (4V/A)	-	[177]
	ПС латекс		-	0,64	274	8,4 (4V/A)		
Псевдобемит	ПС (250)	800	Темплат/Композит = 0,2	0,37 (0,81°)	100	10-15 (ВН) 15, 40 (Hg)	180-200 (СЭМ)	[152]
Алюминия изопропилат	ПС (170)	550	1,7 г Al + 0,5 г ПС	1,12	240	7,8 (ВН дес)	120 (ТЭМ)	[178]

			1,7 г Al + 1,0 г ПС	1,49	316	10 (ВЛН дес)		
			1,7 г Al + 1,5 г ПС	1,22	268	10 (ВЛН дес)		
Алюминия изопропилат ¹	ПС (300)	650	6,12 г Al + 6,2 г ПС с различным временем гидротермальной обработки	0,12	55	4,2 (ВЛН дес)	201 (СЭМ)	[170]
				0,44	182	12,1 (ВЛН дес)	176 (СЭМ)	
Алюминия изопропилат	ПС (300)	600	6,12 г Al + 3,06 г ПС	0,49 ²	249	5,1 (ВЛН дес)	212 (ТЕМ)	[171]
	ПС (400)			0,40 ²	207	4,0 (ВЛН дес)	320 (ТЕМ)	
Алюминия <i>трет</i> -бутилат	ПС (50)	500	20 мл золя (Al:H ₂ O = 1:100) + 0,5 г ПС	0,64	330	5,45 (ВЛН дес)	В диапазоне 20- 100 (ВЛН дес)	[172]
			20 мл золя (Al:H ₂ O = 1:100) + 1 г ПС	0,65	365	4,9 (ВЛН дес)		
Алюминия изопропилат	ПС (380)	600	3 г Al + 1,5 г ПС с различным соотношением H ₂ O/ Al ³⁺	0,94	176	3,4 (ВЛН)	350 (СЭМ)	[170]

	ПС (1500)			1,1	212	3,4 (ВЖ)	1400 (СЭМ)	
Алюминия <i>трет-бутилат</i>	ПС (200)	500	2,5 г Al + 11,9 г ПС	0,21	329	3,9 (ВЖ)	~ 200 (СЭМ)	[173]
		700		0,15	309	6,0 (ВЖ)		
		900		0,08	151	6,5 (ВЖ)		
Алюминия <i>трет-бутилат</i>	ПС (320)	600	10 г Al + X г ПС	0,48	212	7,4	215 (СЭМ)	[174]
Псевдобемит	ПС (250)	900	80 г Al + 20 г ПС	0,36 (0,84 ³)	138 (168 ³)	-	250 (СЭМ) 100 (Hg)	[175]
Псевдобемит	ПС (120)	800	Темплат/Композит = 0,2	0,50 (0,71 ³)	121 (165 ³)	-	100-1000 (Hg)	[176]
	ПС (180)			0,52 (0,79 ³)	111 (140 ³)			
	ПС (250)			0,55 (0,81 ³)	117 (174 ³)			
	ПС (250)		Темплат/Композит = 0,1	0,51 (0,62 ³)	112 (179 ³)			

			Темплат/Композит = 0,2	0,51 (0,73 ³)	93 (149 ³)			
			Темплат/Композит = 0,3	0,50 (0,90 ³)	102 (153 ³)			
			Темплат/Композит = 0,4	0,58 (1,22 ³)	113 (174 ³)			

¹ Данные для катализаторов;

² Объем мезопор;

³ Данные ртутной порометрии.

1.10 Заключение к литературному обзору

На сегодняшний день существует ряд высококипящих углеводородов (гудрон, НСД, пиролизное масло), которые можно и нужно гидрооблагораживать, получая экологически более чистые и ценные нефтепродукты. Переработка такого типа сырья осложнена его составом, а именно, высоким содержанием гетероатомов (S, N, V, Ni и др.), ненасыщенных углеводородов (ароматика, смолы и асфальтены) и размером перерабатываемых молекул. В зависимости от сырья необходим определенный набор реакций. Для гидропереработки с получением более ценных и экологически чистых нефтепродуктов из нефтяных остатков требуется ступенчатое протекание реакций ГДМ, ГДАс, ГОС, ГДА, ГК, ГИ. В свою очередь, получение из НСД экологически чистого нефтепродукта необходимо проведение реакции ГОС. Для получения нефтепродуктов, удовлетворяющих техническим и экологическим требованиям, из фракции пиролизного масла реакции гидрирования, ГК и ГИ являются необходимостью. Протекание подобных реакций могут обеспечить три типа катализаторов. Так, для удаления металлов и избыточного содержания асфальтенов требуется защитный слой катализатора (Al_2O_3), для удаления S и N – катализатор с гидроочищающей функцией (например, $\text{CoMoNiS}/\text{Al}_2\text{O}_3$), а для увеличения выхода ценных углеводородов и качества нефтепродуктов – кислотные катализаторы с гидроочищающей функцией (например, $\text{CoMoNiS}/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{кислотная добавка})$). Однако, эффективность данных катализаторов будет зависеть от их устойчивости к дезактивации.

Устойчивость катализаторов к дезактивации формируется за счет создания условий для эффективной диффузии к активным центрам и от них, а также за счет создания поверхности и объема для накопления отложений. Повысить устойчивость можно, создавая дополнительные каналы определенного размера, создавая иерархию, в структуре носителя катализатора. В иерархии микро- и мезопоры отвечают за поверхность, как следствие, за качество активного компонента и, в конечном счете, за активность катализатора, а крупные мезопоры и макропоры – за устойчивость катализатора к дезактивации. Считается, что мезо-макропористые материалы обладают иерархической структурой пор, если система пор имеет как минимум бимодальное распределение пор по размеру, является связанной и имеет долю макропор более 30%.

В свою очередь, синтез материалов с дополнительными каналами, в частности, макропорами, можно проводить с применением темплатного синтеза. Но свойства получаемых материалов должны быть сбалансированы относительно параметров объема макропор, связанности пор между собой и прочности.

При переходе от обычных алюмооксидных носителей к носителям, содержащим кислотных добавки, оптимальная пористая структура является в общем открытым вопросом. С одной стороны, введение кислотных компонентов может оказывать влияние на формирование

пористой структуры композитного носителя, а с другой – интенсифицирует процессы образования предшественников кокса, что в общем смысле требует детального изучения.

Таким образом, для получения более ценных и экологически чистых нефтепродуктов из высококипящих углеводородов требуется разработать методы темплатного синтеза и изучить закономерности формирования пористой структуры алюмооксидных и алюмооксидных композитных носителей для катализаторов гидропереработки.

Глава 2 Экспериментальная часть

2.1 Материалы и реактивы

Для получения иерархически пористых носителей катализаторов, в том числе композитных, использовали различные предшественники оксида алюминия (ЗАО «ПРОМКАТАЛИЗ», г. Рязань, потеря массы при сушке 63%, при прокаливании (ППП) при 800°C 73%; ИСХЗК, г. Ишимбай, PPP при 800°C 24%; ИСХЗК, г. Ишимбай, PPP при 800°C 26,6%); глины, содержащие галлуазитные нанотрубки различной чистоты (Глина и NTN90, Галлуазит-РФ, Россия), азотную кислоту (59%, ХЧ, РЕАХИМ), этиленгликоль (ЧДА, «ЭКОС-1»), этиловый спирт, дистиллированную воду, полистирольные микросферы в качестве жесткого темплата: синтезированные в лаборатории (ПС) и коммерческий акрилатный полимер (АП) («Tikkurila», Россия), и цеолитоподобные материалы (SAPO-5 и SAPO-11).

Для получения лабораторных полистирольных микросфер использовали стирол (Ч, 1% гидрохинона, ООО «Ангара-реактив» и «Реахим»), персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (ХЧ, «Реахим»), гидроксид натрия NaOH (ЧДА, Реахим), азот и дистиллированную воду. Цеолитоподобные силикоалюмофосфаты были синтезированы Шаманаевой И.А. (SAPO-5 и SAPO-11) по методикам, описанным в [123].

Для приготовления предшественника активного компонента катализаторов использовали оксид молибдена (VI), основной карбонат кобальта (II) $\text{Co}(\text{CO}_3) \cdot m\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, основной карбонат никеля (II) $\text{Ni}(\text{CO}_3) \cdot m\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, фосфорную кислоту (85%, ЧДА, ООО «ТК СПЕКТР-ХИМ»), лимонную кислоту моногидрат $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ЧДА, «Реахим»), дистиллированную воду. Из перечисленных компонентов также были синтезированы никеля (II) фосфорномолибдат тетрадекагидрат $\text{Ni}_{3/2}\text{Mo}_{12}\text{PO}_{40} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ и кобальта (II) фосфорномолибдат тетрадекагидрат $\text{Co}_{3/2}\text{Mo}_{12}\text{PO}_{40} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ м.н.с. Полухиным А.В. Для сульфидирования предшественника активного компонента использовали смесь углеводородов и диметилдисульфида (Ч, «Компонент-реактив»).

В качестве сырья для гидропереработки использовали нефтяной остаток, гудрон (ПАО «Газпром нефть»), НСД (ПАО АНК «БАШНЕФТЬ»), фракцию пиролизного масла (ООО «Ониум +»).

2.2 Синтез материалов

Синтез полистирольных микросфер

Темплат для катализаторов получали методом эмульсионной полимеризации по описанной ранее методике [92]. Предварительно стирол очищали от гидрохинона путем

промывания в делительной воронке 0,1 М раствором NaOH до прекращения изменения цвета, затем водой до нейтрального pH, при необходимости стирол перегоняли. Синтез микросфер размером 200-350 нм проводили в реакторе объемом 4 л, снабженным обратным холодильником, верхнеприводной мешалкой и капилляром для продувания азотом с целью удаления растворенного в воде кислорода. В реакторе термостатировали 3,2 л воды при 90°C. Затем добавляли 0,16 л стирола, спустя 10 минут 2,5 г инициатора (персульфат аммония). Синтез проводился в течение 24 часов, скорость перемешивания 400 об/мин. Полученный латекс содержал 0,05 мас.% полистирола с размером частиц 250 нм. Перед применением в процедурах приготовления носителей латекс высушивали при 50°C.

Синтез носителей

Для получения 100 г носителя в смеситель объемом 0,5 л загружали необходимое количество предшественника Al_2O_3 и кислотной добавки (SAPO-5, SAPO-11, галлузитные нанотрубки), азотную кислоту (5 мл) и различные добавки при необходимости: этиленгликоль, дистиллированную воду (количества, достаточные для создания гомогенной пасты), этиловый спирт (количества, достаточные для создания гомогенной пасты) и темплат. Смесь перемешивали до достижения оптимальных реологических свойств композитной пасты предшественников, затем экструдировали и сушили. Полученные алюмооксидные носители прокаливали при 800°C, а композитные – при 700°C в токе воздуха. Материалы представляли собой цилиндры 3-5 мм. Список исследуемых в работе катализаторов представлен в Таблице 2.1. Таблица 2.1 – Список и состав носителей, исследуемых в работе по Главам и разделам.

Темплат	Предшественник Al ₂ O ₃	Содержание компонента ¹ , мас.%			Состав носителя	Маркировка носителя
		Темплат	Спирт	Этиленгликоль		
Глава 3 Исследование формирования иерархической структуры пор носителей при применении различных темплатов						
ПС	ЗАО «ПРОМКАТАЛИЗ», г. Рязань	0, 5, 10, 15, 18, 19, 20, 21, 23, 25 и 30	0	4	100% Al ₂ O ₃	П-ПС-Х, где Х – содержание темплата

¹ Массовые проценты компонентов приводятся на массу предшественника Al_2O_3 .

Продолжение Таблицы 2.1

Темплат	Предшественник Al_2O_3	Содержание компонента ¹ , мас.%			Состав носителя	Маркировка носителя
		Темплат	Спирт	Этиленгликоль		
АП	ИСХЗК, г. Ишимбай (ППП 24%)	0, 5, 9, 13, 17, 20, 28	<50	0	100% Al_2O_3	И-АП-Х где Х – содержание темплата
Глава 4 Синтез и свойства композитных CoMoNi-катализаторов: влияние добавок на активность и стабильность катализаторов						
4.1 Содержащие природные галлуазитные нанотрубки CoMoNi-катализаторы						
–	ИСХЗК, г. Ишимбай (ППП 26,6%)	0	0	4	100% Al_2O_3	Al_2O_3
–	ИСХЗК, г. Ишимбай (ППП 26,6%)	0	0	4	40% Al_2O_3 + 60% NTH90	Композит
–	–	0	0	4	100% Глина	Глина
4.2 Содержащие SAPO-5 и SAPO-11 CoMoNi-катализаторы						
АП	ЗАО «ПРОМКАТАЛИЗ», г. Рязань	30	<50	0	85% Al_2O_3 + 15 % SAPO-5	5-АП-Н
ПС	ЗАО «ПРОМКАТАЛИЗ», г. Рязань	30	0	4	85% Al_2O_3 + 15 % SAPO-5	5-ПС-Н
АП	ЗАО «ПРОМКАТАЛИЗ», г. Рязань	30	<50	0	85% Al_2O_3 + 15% SAPO-11	11-АП-Н

Продолжение Таблицы 2.1

Темплат	Предшественник Al_2O_3	Содержание компонента ¹ , мас.%			Состав носителя	Маркировка носителя
		Темплат	Спирт	Этиленгликоль		
ПС	ЗАО «ПРОМКАТАЛИЗ», г. Рязань	30	0	4	85% Al_2O_3 + 15% SAPO-11	11-ПС-Н
Глава 5 Апробация разработанных носителей катализаторов						
ПС	ЗАО «ПРОМКАТАЛИЗ», г. Рязань	20-40	<50	4-7	100% Al_2O_3	Катализатор №1/ Носитель Катализатора №2
ПС	ЗАО «ПРОМКАТАЛИЗ», г. Рязань	20-40	<50	4-7	Al_2O_3 + 10-50% SAPO-11	Носитель Катализатора №3

Синтез катализаторов

Для получения катализаторов носители предварительно термостатировали при 150°C для удаления физически адсорбированной воды. Нанесение активного компонента проводили при пониженном давлении и температуре 60°C. Раствор предшественников кобальта, никеля и молибдена готовили, растворяя необходимое количество соответствующих компонентов в воде при 60°C и фильтруя раствор на бумажном фильтре «синяя лента». После нанесения катализаторы высушивались при комнатной температуре в течение суток. Для процесса гидропереработки фракции пиролизного масла катализаторы подвергали дроблению и фракционированию, получая частицы размером 0,2-0,25 мм, которые затем обеспыливали спиртом. Список исследуемых в работе катализаторов представлен в Таблице

Таблица 2.2 – Список катализаторов, исследуемых в работе по Главам и разделам.

Катализатор	Теоретическое содержание компонентов, мас.%			Маркировка катализатора
	Co	Mo	Ni	
Глава 4 Синтез и свойства композитных CoMoNi-катализаторов: влияние добавок на активность и стабильность катализаторов				
4.1 Содержащие природные галлуазитные нанотрубки CoMoNi-катализаторы				

Продолжение Таблицы 2.2

Катализатор	Теоретическое содержание компонентов, мас.%			Маркировка катализатора
	Co	Mo	Ni	
CoMoNi/Al ₂ O ₃	2	6	0,8	CoMoNi/Al ₂ O ₃
CoMoNi/ (NTH90+Al ₂ O ₃)	2	6	0,8	CoMoNi/Композит
CoMoNi Глина				CoMoNi/Глина
4.2 Содержащие SAPO-5 и SAPO-11 CoMoNi-катализаторы				
CoMoNi/ (Al ₂ O ₃ +SAPO-5)	4	12	1,5	5-АП
CoMoNi/ (Al ₂ O ₃ +SAPO-5)				5-ПС
CoMoNi/ (Al ₂ O ₃ + SAPO-11)				11-АП
CoMoNi/ (Al ₂ O ₃ + SAPO-11)				11-ПС
Глава 5 Апробация разработанных носителей катализаторов				
Al ₂ O ₃	0	0	0	Катализатор №1
CoMoNi/Al ₂ O ₃	4	12	1,5	Катализатор №2
CoMoNi/ (Al ₂ O ₃ + SAPO-11)	4	12	1,5	Катализатор №3

2.3 Методы исследования предшественников катализатора и катализаторов

Размер полистирольных микросфер определяли при помощи динамического лазерного рассеяния, используя прибор PhotocorCompactZ с параметрами: $\lambda = 638$ нм, $P = 13,37$ мВ. Углы рассеяния - 90° и 160°.

Изучение морфологии цеолитоподобных материалов проводилось с помощью оптического микроскопа Biomed-5 (Biomed, Россия), оснащенного камерой Levenhuk M1000 PLUS (Levenhuk, Россия).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводила инженер Алексеева Н.А. Дифрактограммы исследуемых образцов снимались на рентгеновском дифрактометре

ARLX'TRA (Швейцария) с Cu-K α излучением в интервале углов 5° – 40° (2 θ), шаг – 0,02, время – 4°/мин, детектор - Mgthen2 R10 (Dektris, Швейцария). Для идентификации фазового состава использовали порошковую дифракционную базу данных ICDD PDF и Базу данных Международной цеолитной ассоциации. Размер области когерентного рассеяния гидроксидов и оксидов алюминия определяли по формуле Шеррера (2.1):

$$D = \frac{0.9\lambda}{FWHM_{sample} \cdot \cos\theta}, \quad (2.1)$$

где $FWHM_{sample}$ – ширина рефлекса на половине высоты при определённом угле 2 θ – определялась как разница наблюдаемого уширения и уширения стандартного образца. Для оценки выбирались хорошо разрешённые рефлексы, которые соответствуют одному значению hkl. Для сложных смесей выбирались свободные от влияния других гидроксидов рефлексы.

Морфологию и размер кристаллов цеолитоподобных материалов и пористую структуру материалов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM-6460LV (JEOL) с ускоряющим напряжением 15–20 кВ. Изображения СЭМ получены инженером Рудиной Н.А. Часть образцов была исследована научным сотрудником Супруном Е.А. на двухлучевом сканирующем электронном микроскопе TESCAN SOLARIS FE-SEM (TESCAN, Чехия) с ускоряющим напряжением 20 кВ в режимах вторичных электронов. Прибор оснащен энергодисперсионным спектрометром рентгеновского характеристического излучения (ЭДА) AztecLive (Oxford Instruments, Англия) с полупроводниковым Si-детектором с разрешением по энергии 128 эВ.

Изотермы сорбции азота при -196°С получены инженером Аюповым А.Б. на приборе Autosorb-6B-Kr (Quantachrome Instruments, США). Предварительно образцы дегазировали при 150 °С в течение 3 часов. Расчет удельной площади поверхности проводили на основании уравнений Brunauer-Emmett-Teller (BET), распределение мезопор по размерам построено по методу Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Кривые интрузии ртути в образец катализатора (гранулы) (контактный угол – 130° [179], поверхностное натяжение – 485 мН/м, плотность ртути – 13,5335 г/мл) получены с помощью AutoPore IV 9500 (Micromeritics, США). Предварительно образец дегазировали при 110 °С в течение 24 часов. Объём макропор определён по кумулятивной кривой интрузии, а дифференциальное распределение объёма пор по их размерам построено в программе MicroActive AutoPore. Анализ проводила лаборант Атаманова Л.Н. на приборе AutoPore IV 9500 (“Micromeritics”, США).

Объемный элементный состав цеолитоподобных материалов, носителей и катализаторов определялся инженерами Яцко Н.П. и Сергеевой Л.А. с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Optima 4300 DV (Perkin Elmer). Предварительно

образцы подвергали кислотному растворению в смеси HNO_3 и HF в микроволновой системе MARS 6 при нагревании (20 мин при 180°C и 20 мин при 200°C).

Объемный элементный состав катализаторов определялся методом РФЛА к.х.н. н.с. Ждановым А.А. и к.х.н. Зверевой В.В. на приборах спектрометрах ARL Perform'X (Thermo Scientific, США) и M1 Mistral (Bruker, США), соответственно.

Механическую прочность гранул образцов на раздавливание определяла Детцель А.И. путем измерения усилия разрушения образца между двумя параллельными плоскостями при сжатии на приборе МП-9С. При определении механической прочности на раздавливание «по образующей» площадь сечения гранулы вычисляли по формуле: $S = D \cdot H$, где D – диаметр гранулы, см; H – длина гранулы, см. При определении механической прочности на раздавливание «по торцу» площадь сечения гранулы вычисляли по формуле: $S = \pi D^2/4$. Прочность характеризовали средним арифметическим тридцати параллельных определений, расхождение между наиболее отличающимися значениями которых не превышало значения допускаемого расхождения, равного $0,6 \text{ кг/см}^2$ при доверительной вероятности 0,95.

Рамановские спектры образцов катализаторов были измерены в геометрии обратного рассеяния с использованием спектрометра Horiba Jobin Yvon Lab-Ram HR, оборудованного детектором CCD-2048×512 с азотным охлаждением и микроскопом Olympus BX41. Возбуждение осуществлялось ионным аргоновым лазером ($\lambda = 488 \text{ нм}$) со спектральным разрешением 2 см^{-1} . Исследование проводил к.х.н., с.н.с. Чесалов Ю.А.

Сульфидированные катализаторы исследовались методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Эксперименты были выполнены на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS с использованием излучения $\text{AlK}\alpha$ ($h\nu = 1486,6 \text{ эВ}$) и $\text{MgK}\alpha$ KRATOS ES-300 ($h\nu = 1256,6 \text{ эВ}$). Исследования проводили к.х.н., н.с. Панафидин М.А и м.н.с. Метальникова В.М.

К.х.н., с.н.с. Лысыковым А.И. и м.н.с. Вдовиченко В.А. проведены измерения удельной кислотности образцов методом температурно-программируемой десорбции аммиака (ТПД- NH_3) с использованием лабораторного стенда, оборудованного масс-спектрометром RGA100 (Stanford Research System) в качестве датчика. Для проведения анализа навеску образца 0,2-1 г помещали в реактор и подвергали тренировке при 600°C , после чего образец охлаждался в токе гелия до $95-100^\circ\text{C}$ и насыщался аммиаком в смеси с гелием (33 об.% NH_3) при постоянном потоке 90 мл/мин в течение 30 минут (насыщение определяли по выходу концентрации аммиака на стационар по масс-спектрометру). Слабосвязанный аммиак удаляли продувкой в потоке гелия в течение 30 минут. Далее производился линейный нагрев образца до 600°C со скоростью 10°C/мин и с помощью масс-спектрометра регистрировался сигнал десорбированного аммиака. Силу кислотных центров оценивали по температуре десорбции, отвечающей максимуму, а

концентрация кислотных центров определялась по интегральной интенсивности сигнала от десорбированного при данной температуре аммиака.

Содержание углерода на поверхности катализаторов было определено м.н.с. В.А. Вдовиченко методом температурно-программируемого окисления (ТПО). Для проведения ТПО использовался лабораторный стенд, оснащенный масс-спектрометром RGA100 (Stanford Research System, США) и печью, подключенной к ПИД-регулятору температуры (Термодат-13К6). Образец линейно нагревали в реакторе при постоянном потоке 95 мл/мин смеси гелия с воздухом (содержание $O_2 = 7,3\%$) и с помощью масс-спектрометра регистрировали сигналы, из которых впоследствии производился расчет содержания углерода.

2.4 Методики каталитических экспериментов

Тестирование катализаторов гидропереработки тяжелых углеводородов (нефтей и НСД) было проведено м.н.с. Полухиным А.В. Для проведения процесса каталитической гидропереработки использовалась экспериментальная лабораторная установка проточного типа (схема установки представлена в приложении А, Рисунок А.1). Установка позволяет проводить исследования процесса каталитической гидропереработки при следующих условиях: давлении 1–200 атм, температуре 25–650°C, нагрузке на катализатор 350–11700 ч⁻¹ по газу и 0,018–3580 ч⁻¹ по жидкости. Перед испытаниями катализатор сульфидировали в реакторе гидропереработки (реактор Берти проточного типа) с использованием 0,7 вес. % раствора диметилдисульфида в смеси углеводородов в следующих условиях: 340°C, 40 атм, объемное отношение H_2 /сырье = 1000, объемная скорость подачи сырья (ОСПС) 1 ч⁻¹, скорость нагрева 10°C/мин, длительность процедуры 48–50 ч. Условия каталитических экспериментов представлены в Таблице 2.3.

Испытания пакета из трех катализаторов в технологии гидропереработки гудрона (ГПГ) [180–193] проходили на пилотной установке (схема пилотной установки представлены в приложении Б, Рисунок Б.1) проточного типа, сконструированной ООО «ИХТЦ» (г. Томск) по заказу ПАО «Газпром нефть».

Объем каждого из трех реакторов пилотной установки ГПГ составлял 1,5 л. Объем загруженного катализатора – 0,5 – 1,0 л, разбавление катализатора карбидом кремния SiC составило 1:3. Условия проведения ГПГ варьировались: температура процесса 340–460°C, давление H_2 составило 60–200 атм, объемное отношение H_2 /сырье = 500–2000, ОСПС = 0,16–1,0 ч⁻¹. Эксперименты проводились сотрудниками ООО «ИХТЦ». Отличительными особенностями пилотной установки от лабораторной являются: увеличенные объемы реакторов, проведение процесса в непрерывном режиме без накопления и охлаждения нефтепродукта 1-ой и 2-ой стадий и потерь легкокипящих компонентов, проведение процесса гидрооблагораживания без возможности удаления сероводорода и аммиака, выделяемого во время протекания

гидрообессеривания (ГОС) и поступающего на 2-ую и 3-ую стадии ГПГ после предыдущих. Условия каталитических экспериментов представлены в Таблице 2.3.

Тестирование катализаторов гидропереработки фракции пиролизного масла проводили на установке проточного типа (схема установки представлена в приложении В, Рисунок В.1). Испытания проводились к.х.н. с.н.с. Лысыковым А.И. Условия каталитических экспериментов представлены в Таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Условия каталитических экспериментов.

Катализатор	Сырье	Условия		
		Т, °С	Р _{Н₂} , атм	ОСПС, ч ⁻¹
Глава 4 Синтез и свойства композитных CoMoNi-катализаторов: влияние добавок на активность и стабильность катализаторов				
4.1 Содержащие природные галлузитные нанотрубки CoMoNi-катализаторы				
CoMoNi/Al ₂ O ₃ CoMoNi/Композит CoMoNi/Глина	Тяжелая нефть	390, 400	70	0,25
4.2 Содержащие SAPO-5 и SAPO-11 CoMoNi-катализаторы				
5-АП 5-ПС 11-АП 11-ПС	Тяжелая нефть	350, 360	120	0,5
Глава 5 Апробация разработанных носителей катализаторов				
5.1 Каталитические испытания пакета катализаторов в процессе гидропереработки гудрона				
Катализатор №1	Гудрон	350-420	40-120	0,25-1
Катализатор №2	Продукт 1 стадии ГПГ			
Катализатор №3	Продукт 2 стадии ГПГ			
5.2 Гидроочистка нефтяной спекающей добавки с применением растворителей				
Катализатор №1	НСД	380	80	0,5
Катализатор №2	НСД	390	100	0,5
5.3 Каталитическая переработка фракции пиролизного масла				

Продолжение Таблицы 2.3

Катализатор	Сырье	Условия		
		T, °C	P _{H2} , атм	ОСПС, ч ⁻¹
Катализатор №2	НСД	390	100	0,5
<i>5.3 Каталитическая переработка фракции пиролизного масла</i>				
Катализатор №2	Фракция пиролизного масла	310-390	80	1
Катализатор №3				

2.5 Методы анализа углеводородов

Содержание серы в сырье и нефтепродуктах определяли автор работы – м.н.с. Воробьева Е.Е. и Шаманаева И.А. методом CHNS-O с использованием приборов VARIO EL CUBE производства фирмы Elementar Analysensysteme GmbH, (Германия), а также FlashSmart 2000 производства фирмы Thermo Scientific (США). Проводился анализ не менее двух проб с последующим усреднением полученных результатов. Содержание серы нормировалось относительно стандартного образца нефти SRM 1634с (2 мас. % серы).

Определение металлов (Ni, V) в сырье и нефтепродуктах проводила к.х.н., н.с. Почтарь А.А. на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent серии 7700 (США), обеспечивающем проведение измерений на длине волны 318,4 нм (для V) и 232 нм (для Ni) с воздушно-ацетиленовой горелкой, пригодной для использования в работе с органическими растворами. Перед выполнением измерения образцы подвергали микроволновой минерализации. Условия минерализации: навеску пробы массой ~ 0,100 г нагревали в закрытых тefлоновых емкостях общее время нагревания образцов в автоклавах - 3 ч (1 ч – 180°C, 1 ч – 200°C, 1 ч – 220°C) с 7 мл HNO₃ и 2 мл H₂O₂, затем охлаждали и разбавляли деионизированной водой до 50 мл. Для построения градуировочной зависимости использовались растворы, содержащие 1,0; 2,0 мг/кг Ni, V.

Фракционный состав определялись к.х.н., н.с. Диком П.П. с помощью метода имитированной дистилляции согласно ASTM D7169. Метод имитированной дистилляции использует газохроматографическую технику для получения информации об истинном распределении по температурам кипения нефти и нефтяных фракций в диапазоне от 125 до 720°C. Для описания тяжелых фракций пробы использовали газовый хроматограф-анализатор имитированной дистилляции, модель 3022 (PerkinElmer, США).

Плотность сырья и нефтепродуктов определяли м.н.с. Полухин А.В., автор работы – м.н.с. Воробьева Е.Е., к.х.н., с.н.с. Лысиков А.И., м.н.с. Вдовиченко В.А. и Хорешкова А.А. согласно

ASTM D5002 на вибрационном анализаторе плотности ВИП-2МР. Образец помещают в осцилляционную ячейку под давлением до полного заполнения ячейки, давление сбрасывают до 1 атм. Ячейку термостатируют, стабилизируют в течение 15 мин и проводят измерение при заданной температуре в автоматическом режиме. Проводится нормирование измерений относительно двух стандартных образцов с известной плотностью.

Определение кинематической вязкости сырья и нефтепродуктов проводилось м.н.с. Полухиным А.В., автором работы – Воробьевой Е.Е., м.н.с. Вдовиченко В.А. и Хорешковой А.А. Измерения динамической вязкости проведены на ротационном вискозиметре ROTAVISK lo-vi (ИКА, Германия) с применением шпинделей DIN-SP-5, DIN-SP-6, или DIN-SP-7. Относительная точность составляет 2% от измеренного значения.

Определение группового состава нефти и нефтепродуктов проводила автор работы – м.н.с. Воробьева Е.Е., согласно ASTM D 4124. Метод включает использование хроматографической колонки, заполненной нейтральным Al_2O_3 , и соответствующих растворителей. Из нефти сначала осаждают асфальтены гексаном, а оставшиеся компоненты разделяют на хроматографической колонке и элюируют растворителями. Насыщенные углеводороды извлекали при помощи гексана, ароматические углеводороды – толуолом и смолы – смесью толуола и этилового спирта (1:1).

Компонентный состав средней фракции пиролизного масла и полученных продуктов проанализирован качественно и полуколичественно д.х.н. Шуваевой О.В. методом газовой хромато-масс-спектрометрии на приборе МАЭСТРО-АЛЬФА-МС (Россия). Использовалась колонка SCI-5-MS 0,25 мм-30 м, диапазон детектируемых масс m/z составил от 40 до 550 Да. Состав образца был определён по интенсивности в процентах по отношению к полному ионному току.

Температуру помутнения углеводородов определяли по ГОСТ 5066-91 (ИСО 3013-74) автор работы – Воробьева Е.Е.

Свойства НСД и гидроочищенной НСД изучали сотрудники АО «Алтай кокс» по следующим показателям: зольность (ГОСТ 7846-73), массовая доля летучих веществ (ГОСТ 9951-73), массовая доля общей серы (ГОСТ 32465-2013), массовая доля общего углерода (ГОСТ 32979-2014), индекс спекаемости (1:5) (ГОСТ ISO 15585-2013), индекс спекаемости (1:7) (ГОСТ ISO 15585-2013), тип кокса по Грей-Кингу (ГОСТ 16126-91).

Глава 3 Исследование формирования иерархической структуры пор носителей при применении различных темплатов

Согласно литературным данным, свойства получаемых материалов с иерархической системой пор должны быть сбалансированы относительно параметров объема макропор, связанности пор между собой и прочности. То есть получаемые материалы должны иметь сеть макропор, но стенки этих макропор должны быть широкими и мезопористыми. При этом, чтобы система пор была эффективной, она должна иметь как минимум бимодальное распределение пор по размеру, должна быть связанной и должна иметь долю макропор более 30%. Синтез таких материалов позволяет проводить темплатный подход, где жесткий темплат (полимерные микросферы) вводят в пасту предшественников, а затем выжигают. Ключевыми параметрами являются размер частиц и их содержание, поскольку размер частиц определяет размер будущих макропор, а их содержание – объем. При этом важно понимать, что в среднем в литературе при переработке тяжелых углеводородов используют частицы размером более 100 нм, а чаще 100-500 нм, поскольку они имеют достаточный размер и не оказывают сильного влияния на сокращение активной поверхности материалов. В свою очередь, массовое количество темплата может оказывать влияние на различные свойства пористой структуры.

В рамках исследования формирования иерархической структуры пор носителей были синтезированы две серии носителей: серия П-ПС-Х, синтезированная из предшественника Al_2O_3 от ЗАО «ПРОМКАТАЛИЗ», с применением порошка полимерных микросфер, и серия И-АП-Х, синтезированная из предшественника Al_2O_3 от Ишимбайского специализированного химического завода катализаторов, с применением акрилатного полимера. Х – массовое содержание темплата.

Используемые темплаты отличались размером частиц и свойствами. Так, согласно данным метода динамического рассеяния света (Рисунок 3.1), средний размер синтезированных полистирольных микросфер составляет 244 ± 14 нм (Таблица 3.1), распределение частиц по размерам моодисперсное (Рисунок 3.1, слева, Рисунок 3.2, слева). В свою очередь, размер частиц акрилатного полимера в основном составляет 103 ± 12 нм (90 %), но также содержит частицы размером 20 ± 2 нм (9 %), при этом распределение частиц по размерам более сложное из-за многокомпонентного неопределяемого состава, включающего стабилизаторы и ПАВ (Рисунок 3.1, справа). Этот факт также подтверждают изображения СЭМ (Рисунок 3.2, слева): в смеси стабилизаторов и ПАВ в объемной фазе присутствуют частицы размером около 100 нм (на увеличенном изображении частицы отмечены пунктирным кружком).

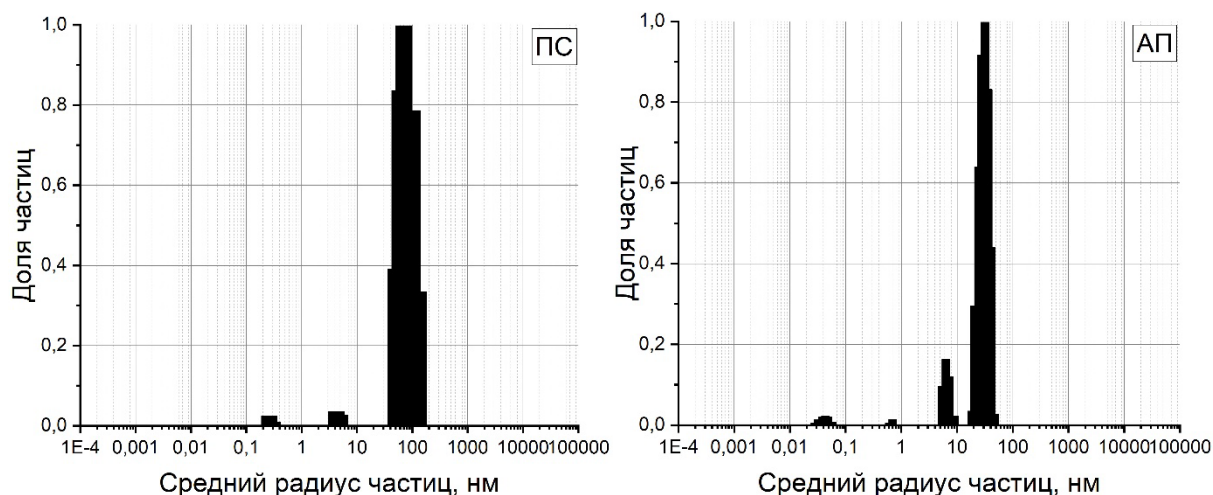


Рисунок 3.1 – Распределение частиц по размеру полимерных темплатов: ПС (слева) и АП (справа).

Таблица 3.1 – Свойства полимерных темплатов.

Темплат	Средний размер частиц, нм	Дзета потенциал, мВ	Средняя концентрация, мас, %
ПС	244	$-28,3 \pm 0,2$	4,8
АП	103	$-33,4 \pm 0,5$	14,8

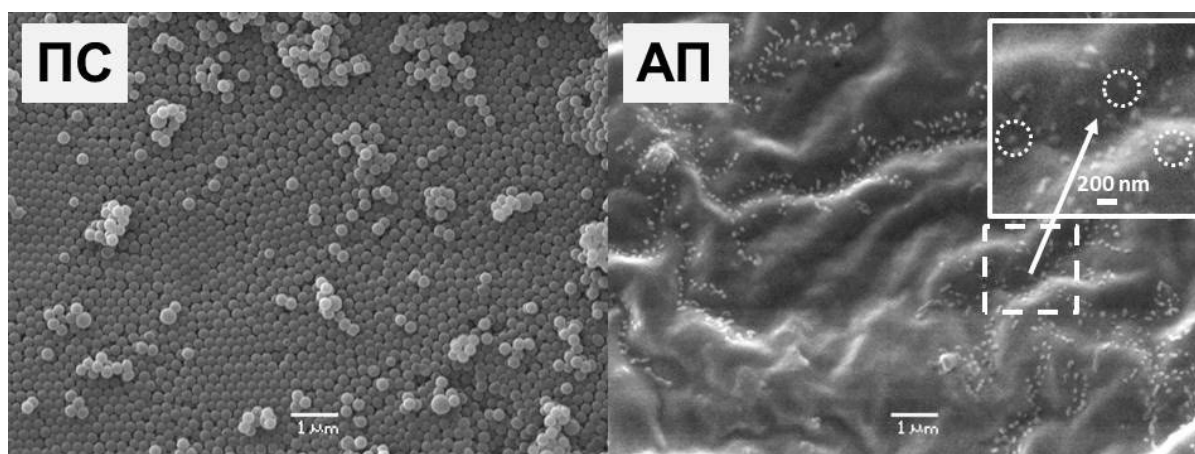


Рисунок 3.2 – Изображения СЭМ полистирольных микросфер (слева) и акрилатного полимера (справа).

Согласно полученным дифрактограммам (Рисунок 3.3), алюмооксидные предшественники представляют собой смесь байерита с ОКР 36,4 нм и псевдобемита с ОКР 4,2 нм для образцов серии П-ПС-Х и бемит с ОКР 13 нм – для образцов серии И-АП-Х. Следует отметить, что дифрактограммы псевдобемита и бемита в основном отличаются шириной рефлексов, а также размером ОКР [194, 195]. Рентгенограммы прокаленных материалов в области 20° показывают, что среди образцов П-ПС-Х преобладает фаза $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Рисунок 3.4,

слева), а среди образцов И-АП-Х – γ - Al_2O_3 (Рисунок 3.4, справа). Наличие рефлексов в области $30\text{--}35^\circ$ демонстрирует, что η - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 являются не единственными фазами материалов. Вероятно, фазовое состояние алюмооксидных материалов выражено смесью переходных фаз: $(\gamma, \eta\text{-Al}_2\text{O}_3) \rightarrow (\delta, \theta\text{-Al}_2\text{O}_3)$ – в серии П-ПС-Х и $(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3)$ – в серии И-АП-Х. Анализ дифрактограмм в области $65\text{--}70^\circ$ (пик 440) позволил вычислить средний размер кристаллитов в зависимости от содержания темплата (Таблица 3.2). Полученные данные свидетельствуют о незначительном увеличении значений ОКР в пределах погрешности измерений в обеих сериях при содержании темплата менее 15 мас.%. Предполагая, что изменения ОКР достоверны, это увеличение может быть вызвано спеканием частиц Al_2O_3 . Вероятно, концентрирование перегретого газа, создающего избыточное давление при неэффективном его удалении, может вызвать спекание частиц. С увеличением содержания темплата и, соответственно, появлением связности пор, размер ОКР уменьшается в результате эффективного удаления газов.

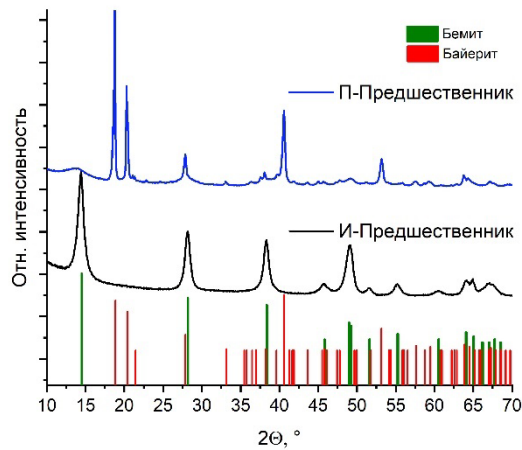


Рисунок 3.3 – Дифрактограмма предшественников Al_2O_3 .

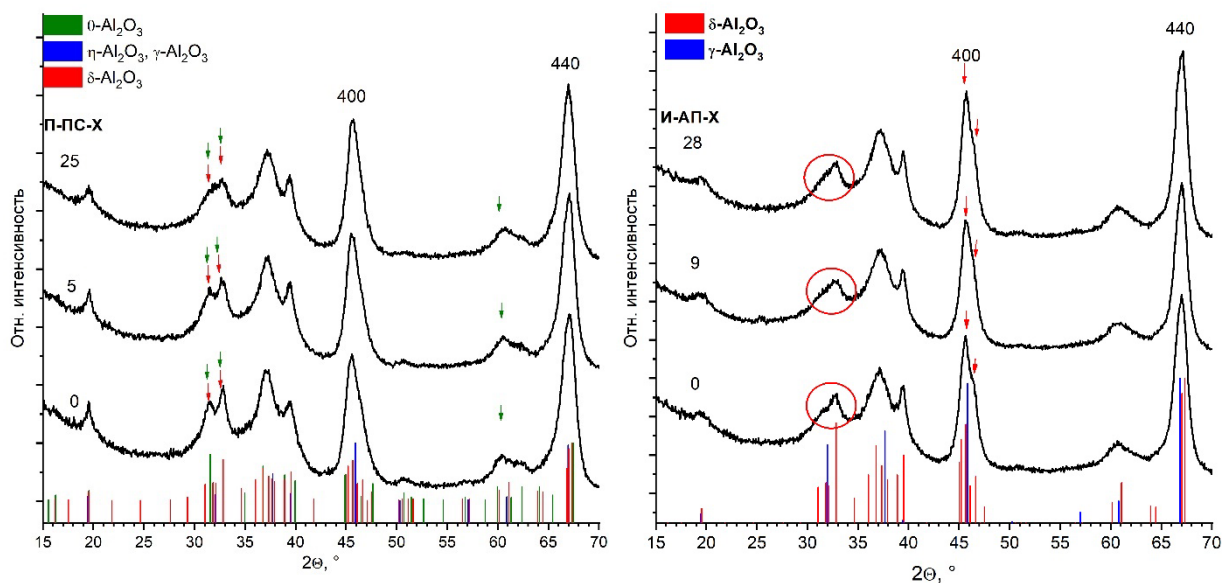


Рисунок 3.4 – Дифрактограммы Al_2O_3 серии П-ПС-Х (слева) и Al_2O_3 серии И-АП-Х (справа).

Таблица 3.2 – Значения ОКР для некоторых алюмооксидных образцов, полученных из данных РФА.

	П-ПС-Х			И-АП-Х		
Х, мас. %	0	5	25	0	9	28
ОКР, нм	7,0	7,3	7,1	7,5	7,9	7,8

Для полного описания иерархической структуры пор с мезо- ($2 \text{ нм} < D < 50 \text{ нм}$) и макропорами ($D > 50 \text{ нм}$) требуется сочетание методов адсорбции азота при 77 К и ртутной порометрии. Первый метод ограничен диаметром пор до 100 нм, а второй позволяет исследовать поры размером более 3 нм. Поэтому важно, чтобы методы давали сходящиеся результаты для одних и тех же объектов. На Рисунке 3.5 и Приложении Г показаны распределения пор по размеру для серий, полученных как методом адсорбции азота при 77 К, так и методом ртутной порометрии. В Таблице 3.3 приведены текстурные данные по объему пор и площади поверхности.

Согласно данным из Таблицы 3.3, общий объем пор V_{Σ} образцов обеих серий, полученный из данных адсорбции азота при 77 К, ниже по сравнению с V_{Σ} , определенным с помощью Нг-порометрии, которая, в отличие от первого метода, фиксирует наличие макропор. Небольшие пики при 10 и 300 мкм являются артефактами и учтены при анализе общего объема пор. Важно отметить, что во всех образцах отсутствуют микропоры, поэтому общий объем пор данных образцов может быть корректно оценен только методом ртутной порометрии, и именно эти значения далее используются в расчетах. Пористость ε (%), указанная в Таблице 3.3, рассчитывалась по Уравнению (3.1).

$$\varepsilon = 100 \% \cdot \frac{V_{\Sigma}(Hg)}{V_{\Sigma}(Hg) + 1/\rho_{Al_2O_3}}, \quad (3.1)$$

где $V_{\Sigma}(Hg)$ – общий объем пор материала согласно данным ртутной порометрии, $\rho_{Al_2O_3}$ – истинная плотность материала, т.е. Al_2O_3 .

Согласно полученным и обработанным данным (Таблица 3.3, Рисунок 3.6, Рисунок 3.7, слева, Рисунок 3.8, слева), бестемплатный Al_2O_3 , полученный из смеси байерита и псевдобемита, имеет бутылочную структуру пор с размером около 6 нм. Кристаллиты Al_2O_3 представляют собой псевдосферические частицы. П-ПС-0 содержит собственные макропоры размером 250 нм, составляющие 25% от общего объема пор. При добавлении темплата $V_{\Sigma}(N_2)$ и $S_{БЭТ}$ практически не отличаются от образцов без темплата и составляют в среднем $0,31 \text{ см}^3/\text{г}$ и $146 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. Отсутствие значительных изменений в мезопористой структуре объясняется тем, что жесткие темплаты влияют преимущественно на макропористую структуру материала,

то есть область, недоступную для метода низкотемпературной адсорбции азота. В данном случае, мезопористая структура материалов определяется свойствами предшественника. Однако средний размер мезопор имеет тенденцию к уменьшению при добавлении темплата (Рисунок 3.7, слева). В свою очередь, при добавлении темплата наблюдается естественное увеличение $V_{\Sigma}(\text{Hg})$ за счет увеличения $V_{\text{макропор}}$. Однако на кривых распределения пор по размерам (Рисунок 3.9, слева) отсутствует пик, соответствующий размеру пор 250 нм, что связано с особенностями метода ртутной порометрии. Тем не менее, на изображениях СЭМ (Рисунок 3.10) можно увидеть макропоры соответствующих размеров. Существующие пики на кривых распределения пор по размеру, соответствующие трещинам и каналам размером более 1 мкм, также присутствуют на изображениях СЭМ. В свою очередь, при добавлении темплата более 15 мас.% наблюдается появление дополнительных макропор в области 50-60 нм (Рисунок 3.7, слева, Рисунок 3.9, слева). Подробные распределения пор по размерам и более полные текстурные данные приведены в Приложении Г и Д (Таблица Д.1) соответственно.

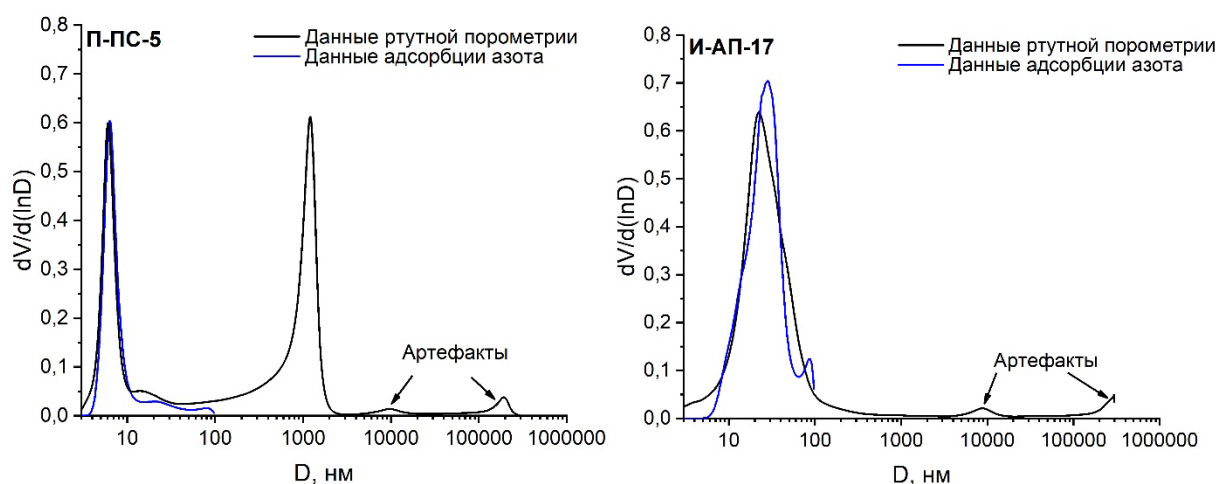


Рисунок 3.5 – Распределение пор по размерам, построенное из данных адсорбции азота и ртутной порометрии, для образцов П-ПС-5 (слева) и И-АП-17.

Таблица 3.3 – Текстурные свойства алюмооксидных образцов.

Серия	Темплат	X, мас.%	Пористость ϵ , %	V_{Σ}^1 , см ³ /г	V_{Σ}^2 , см ³ /г	$V_{\text{макропор}}^2$, см ³ /г	$S_{\text{БЭГ}}^1$, м ² /г
П-ПС- X	ПС (250 нм)	0	65,2	0,33	0,51	0,20	139
		5	73,5	0,31	0,75	0,46	145
		10	74,9	0,32	0,81	0,49	148
		15	75,8	0,32	0,85	0,53	147

¹ Адсорбция азота при 77К;

² Ртутная порометрия.

Продолжение Таблицы 3.3

Серия	Темплат	X, мас. %	Пористость ε , %	V_{Σ}^1 , см ³ /г	V_{Σ}^2 , см ³ /г	$V_{\text{макропор}}^2$, см ³ /г	$S_{\text{БЭТ}}^1$, м ² /г
П-ПС- Х	ПС (250 нм)	18	77,6	0,32	0,94	0,66	148
		19	77,6	0,34	0,94	0,63	151
		20	78,2	0,30	0,98	0,70	141
		21	77,5	0,30	0,94	0,63	156
		23	76,5	0,32	0,88	0,58	161
		25	78,0	0,30	0,96	0,64	149
		30	78,6	0,25	1,00	0,68	113
И-АП- Х	АП (100 нм)	0	70,0	0,64	0,62	0,03	138
		5	71,9	0,63	0,69	0,07	118
		9	73,6	0,64	0,76	0,12	133
		13	73,8	0,81	0,76	0,08	151
		17	76,4	0,78	0,88	0,17	126
		20	77,1	0,68	0,92	0,33	121

Согласно данным (Таблица 3.3, Рисунок 3.6, Рисунок 3.7, справа, Рисунок 3.8, справа), бестемплатный Al_2O_3 , полученный из бемита, имеет щелевидную структуру пор с размером около 20 нм. Кристаллиты Al_2O_3 представляют собой игольчатые частицы. Аналогично серии П-ПС-Х, добавление темплата не оказало существенного влияния на $V_{\Sigma}(\text{N}_2)$ и $S_{\text{БЭТ}}$, которые остались практически такими же, как и в образце без темплата, и составили в среднем 0,71 см³/г и 128 м²/г соответственно. Тем не менее, при добавлении темплата наблюдается увеличение среднего размера мезопор (Рисунок 3.7, справа). В свою очередь, $V_{\Sigma}(\text{Hg})$ закономерно увеличивается с ростом содержания темплата из-за увеличения $V_{\text{макропор}}$. На кривых распределения пор по размерам (Рисунок 3.9, справа) можно наблюдать расщепление пика в области 20 нм. С увеличением содержания темплата наблюдается уширение второго пика, а затем его смещение в область 100 нм. На кривых также отсутствует пик, соответствующий размеру добавленного темплата (100 нм). Тем не менее, на изображениях СЭМ (Рисунок 3.10) видны поры соответствующих размеров (20, 70 и 100 нм). Подробные распределения пор по размерам и более полные текстурные данные приведены в Приложении Г и Д (Таблица Д.1) соответственно.

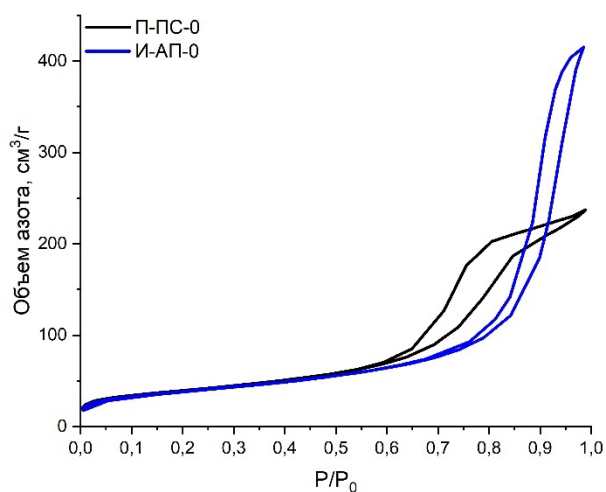


Рисунок 3.6 – Изотермы адсорбции азота бестемплатных образцов П-ПС-0 и И-АП-0.

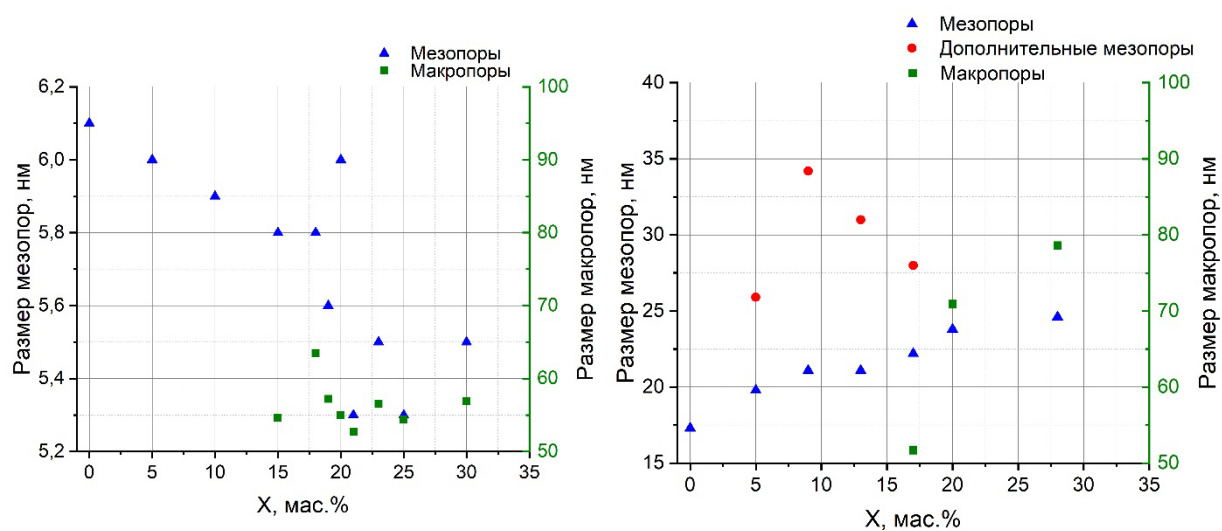


Рисунок 3.7 – Изменение среднего размера пор в зависимости от содержания темплата для серии П-ПС-Х (слева) и И-АП-Х (справа).

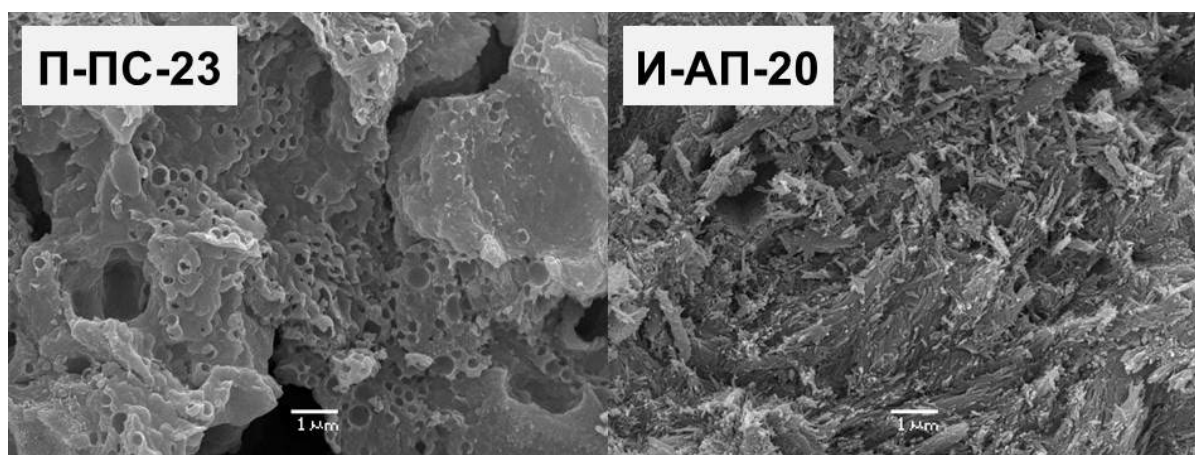


Рисунок 3.8 – Изображения СЭМ образцов, демонстрирующие форму алюмооксидных частиц: псевдосферические (слева) и игольчатые (справа).

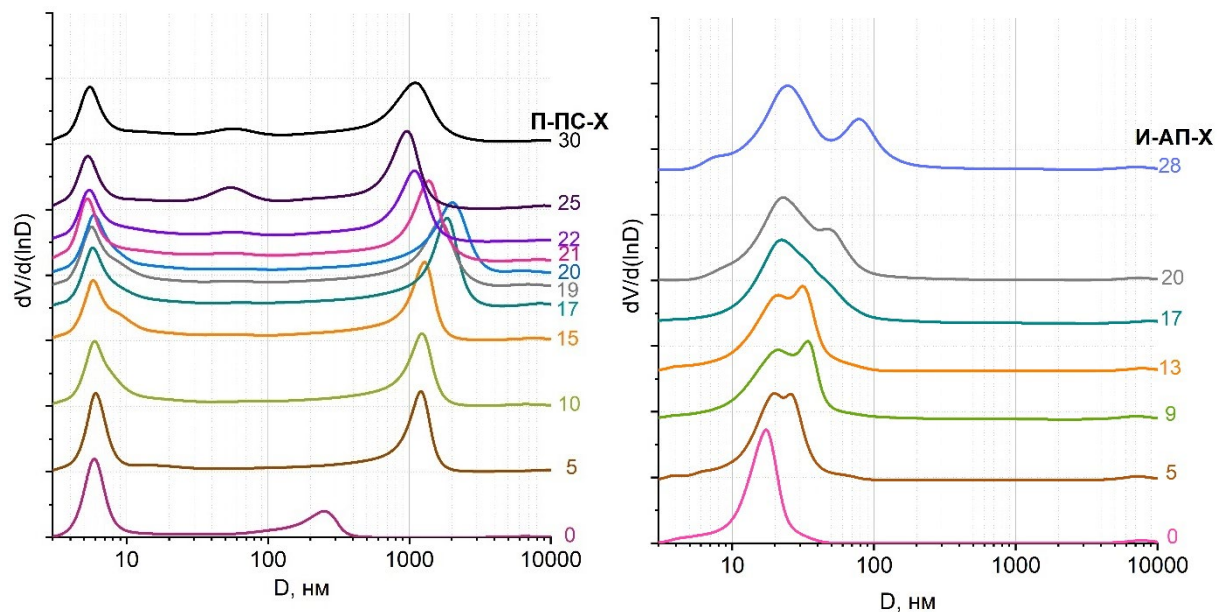


Рисунок 3.9 – Распределение пор по размерам серий П-ПС-X (слева) и И-АП-X (справа).

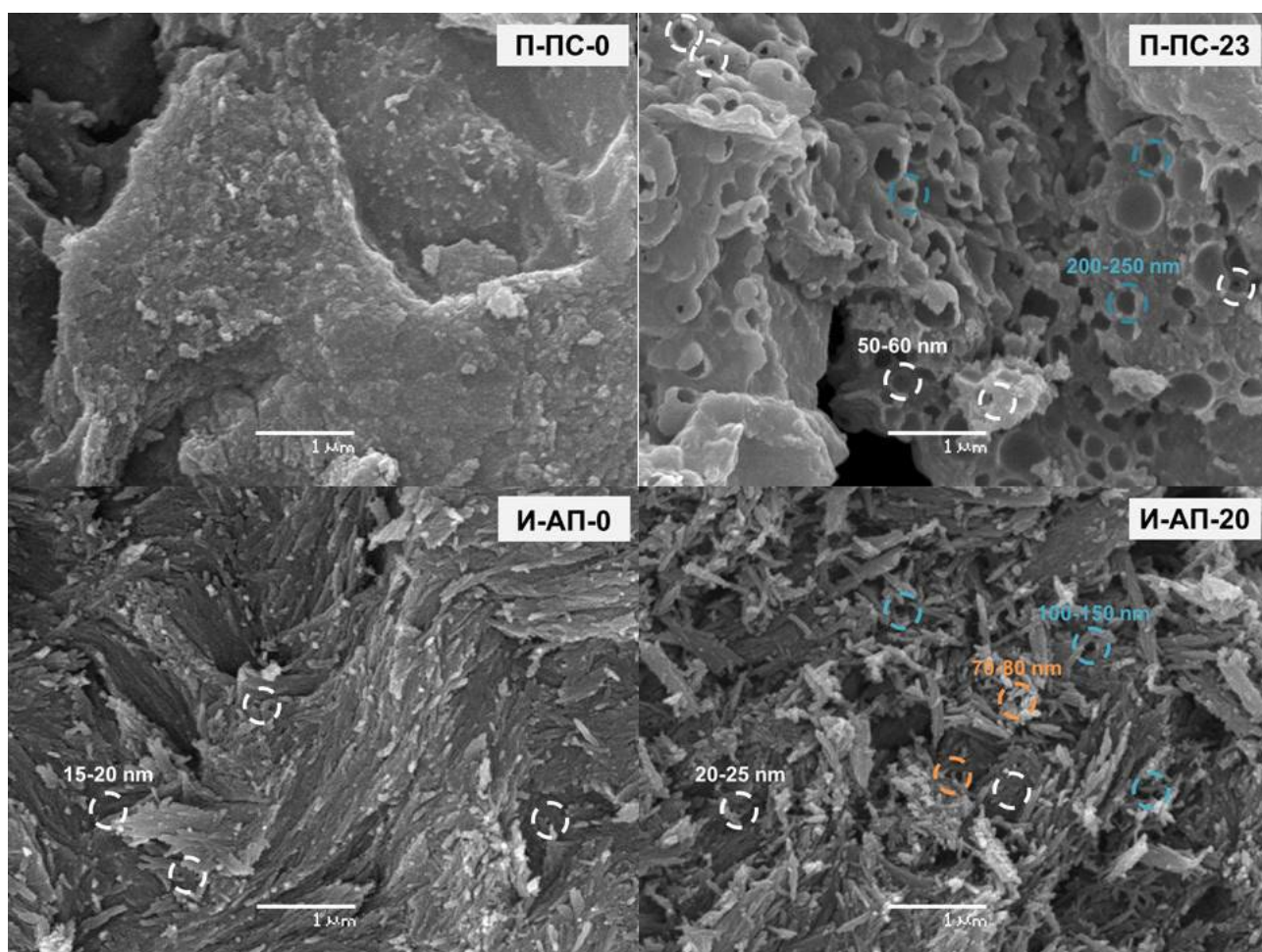


Рисунок 3.10 – Изображения СЭМ образцов П-ПС-0, П-ПС-23, И-АП-0, И-АП-20.

Можно предположить, что удельный объем пор темплатных образцов состоит из собственного объема бестемплатного Al_2O_3 ($X = 0$) и объема, занимаемого полимерным

темплатом в композите. Тогда теоретический удельный объем пор темплатных материалов можно рассчитывать исходя из следующего уравнения (3.2):

$$V_{\text{теор}} = V_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 + \frac{m_{\text{T}}}{\rho_{\text{T}} * m_{\text{Al}_2\text{O}_3}}, \quad (3.2)$$

где $V_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0$ – это общий объем пор бестемплатного Al_2O_3 ($X = 0$), m_{T} и ρ_{T} – масса и плотность полимера ($\rho_{\text{ПС}} = 1,10 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{АП}} = 1,05 \text{ г/см}^3$) соответственно, $m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – это масса Al_2O_3 в композите.

Однако экспериментальные данные показывают, что значения удельного объема пор $V_{\Sigma}(\text{Hg})$, измеренные методом Hg-порометрии, и теоретическое значение $V_{\text{теор}}$ значительно отличаются для обеих серий. В большинстве случаев $V_{\Sigma}(\text{Hg})$ больше, чем $V_{\text{теор}}$ (Таблица 3.4). Пористое пространство в темплатных образцах образуется от собственной пористости бестемплатного Al_2O_3 , от полостей, трещин и крупных каналов, образующихся в результате сгорания крупных частиц темплата и дополнительных пор, сформированных под действием образующегося газа на материал при прокаливании.

Учитывая аддитивность различной пористости, можно оценить вклад каждого в зависимости от содержания темплата и газа ($\bar{V}_{\text{T}}$), образующегося при его удалении (Уравнения 3.3 – 3.5):

$$\bar{V}_{\text{T}} = \frac{m_{\text{T}}}{\rho_{\text{T}} * m_{\text{Al}_2\text{O}_3} * V_{\Sigma}(\text{Hg})} * 100\% \quad (3.3)$$

$$\bar{V}_{\text{Г}} = 100\% - \bar{V}_{\text{T}} - \overline{V_{\text{Al}_2\text{O}_3}}, \quad (3.4)$$

$$\overline{V_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{V_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0}{V_{\Sigma}} * 100\%, \quad (3.5)$$

где $\bar{V}_{\text{T}}$ – часть объема пор, образованная непосредственно темплатом, V_{T} – часть объема пор, образованная выделяющимися при горении темплата газами, $V_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – часть объема пор, образующаяся от собственной пористости бестемплатного Al_2O_3 .

Таблица 3.4 – Количественный анализ полученных данных.

X, %	$V_{\Sigma}(\text{Hg})$, см ³ /г	$V_{\text{теор}}$, см ³ /г	$\bar{V}_{\text{T}}$, %	$\overline{V_{\text{Al}_2\text{O}_3}}$, %	$\bar{V}_{\text{Г}}$, %
П-ПС-X					
0	0,51	0,51	0,0	100,0	0,0
5	0,75	0,57	8,2	67,6	24,2
10	0,81	0,63	15,2	63,0	21,8
15	0,85	0,69	21,3	59,9	18,8
18	0,94	0,73	23,2	54,3	22,5

Продолжение Таблицы 3.4

X, %	$V_{\Sigma}(\text{Hg}), \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{теор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$\bar{V}_T, \%$	$\bar{V}_{\text{Al}_2\text{O}_3}, \%$	$\bar{V}_r, \%$
19	0,94	0,75	25,0	54,0	20,9
20	0,98	0,76	25,2	52,3	22,5
21	0,94	0,77	27,5	54,4	18,1
23	0,88	0,78	30,9	57,7	11,5
25	0,96	0,82	32,1	53,0	14,9
30	1,00	0,88	36,9	51,1	12,1
И-АП-Х					
0	0,62	0,62	0,0	100,0	0,0
5	0,69	0,68	8,0	89,3	2,7
9	0,76	0,73	14,3	81,7	4,1
13	0,76	0,77	19,7	81,2	0,0
17	0,88	0,81	21,8	70,4	7,8
20	0,92	0,85	24,9	67,7	7,4
28	1,00	0,95	32,6	61,8	5,6

Таким образом, анализ полученных и рассчитанных данных относительно серии П-ПС-Х выявил следующий ряд эффектов при увеличении содержания полимерного темплата: тенденция к увеличению ОКР, уменьшение размера мезопор с 6,1 до 5,3 нм, дополнительное образование макропор в области 50-60 нм при добавлении более 15 мас.% темплата, уменьшение вклада V_r при добавлении более 20 мас.% темплата, образование трещин и каналов размером более 1 мкм. В заключение следует отметить, что применение жесткого темплата к данному предшественнику является сложной задачей. Можно предполагать, что выжигание частиц полистирола размером 250 нм протекает неэффективно, поскольку они окружены узкопористыми алюмооксидными стенками. Вероятно, это также способствует спеканию кристаллитов и, как следствие, к уменьшению среднего размера мезопор. Этот факт также подтверждается наличием переходных фаз (γ -, η - Al_2O_3) $\rightarrow$ (δ -, θ - Al_2O_3), при этом δ -, θ - Al_2O_3 являются высокотемпературными. Кроме того, состояние темплата (порошка) также может негативно влиять на формирование пористой структуры. Газ, образующийся из агрегатов частиц полистирола, окруженных узкопористыми алюмооксидными стенками, оказывает большое напряжение на стенки материала во время прокаливании, в результате чего образуются трещины и крупные каналы. Однако добавление более 15 мас.% темплата снижает эффекты спекания и разрушения материалов, а также приводит к появлению дополнительных макропор в диапазоне 50-60 нм. В совокупности эти факторы

указывают на увеличение связности макропор из-за расслоения и разрыхления плотно упакованных частиц Al_2O_3 . При увеличении содержания темплата стенки Al_2O_3 , разделяющие области скопления темплата, становятся тоньше, что повышает вероятность образования связывающих пор. Плавление темплата при прокаливании также может вызывать подобный эффект. Механизм формирования пористой структуры подробно показан на Рисунке 3.11, слева.

В свою очередь, при анализе данных, полученных для серии И-АП-Х, также наблюдался ряд эффектов: тенденция к увеличению ОКР, увеличение размера мезопор с 17,3 до 34 нм, появление дополнительных макропор в области 70-80 нм при добавлении более 15 мас.%, практически полное отсутствие вклада V_T и отсутствие трещин или каналов размером более 1 мкм. Из-за собственных свойств пористой структуры данного предшественника Al_2O_3 эффекты, наблюдаемые в этой серии, почти полностью противоположны эффектам предыдущей серии. Большой средний размер мезопор делает удаление темплата более эффективным. Тем не менее, спекание первичных частиц также происходит, о чем свидетельствует наличие переходных фаз ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$), причем $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ является высокотемпературной. Образующийся при горении темплата газ также воздействует на плотно упакованные частицы Al_2O_3 , следствием чего является расщепление пика в области 20-30 нм из-за большей вариативности упаковки игольчатых частиц. Кроме того, частицы темплата размером 20 нм также оказывают влияние на структуру пор. Однако добавление более 15 мас.% темплата делает структуру пор связанной за счет дополнительных пор, образующихся в диапазоне 70-80 нм по вышеуказанному механизму. Механизм формирования пористой структуры подробно проиллюстрирован на Рисунке 3.11, справа.

В итоге, стоит отметить, что полимерные частицы выполняют роль не только жесткого темплата, фиксирующего размер и форму пор. В процессе прокаливания полимерные частицы плавятся и диффундируют в существующие поры материала, влияя на формирование системы пор. Газ, образующий при сгорании полимера, также влияет на пористость. При условии, что собственная система пор Al_2O_3 имеет узкие мезопоры, а темплат представляет собой агломерат частиц, выделяющийся газ будет оказывать дополнительное влияние на пористую структуру материала. Таким образом, высокая степень пористости и крупные мезопоры в Al_2O_3 , наряду с равномерным распределением темплата, могут создать объем пор, зависящий только от содержания темплата.

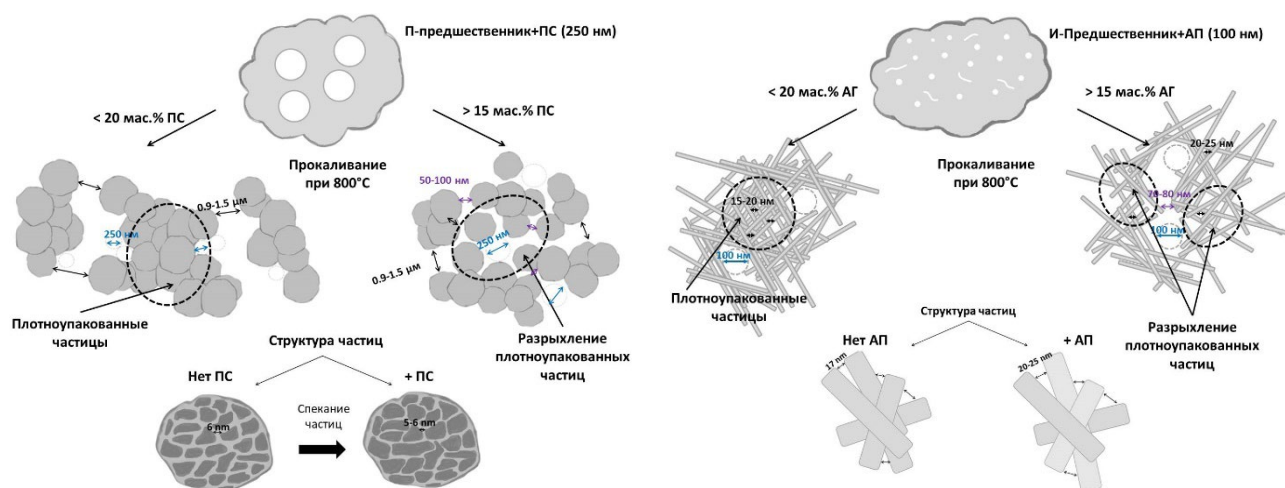


Рисунок 3.11 – Механизм формирования пористого пространства темплатных алюмооксидных материалов серии П-ПС-Х (слева) и И-АП-Х (справа)

Заключение к Главе 3

В работе изучены ключевые аспекты формирования поровой структуры алюмооксидных материалов при использовании темплатного подхода. Исследовано влияние фазового состава и морфологии частиц предшественников на конечные характеристики материала. В результате синтезированы материалы, отвечающие ключевым требованиям: обладающие высокой долей макропор и связанной поровой структурой. Установлено, что количественная оценка текстурных свойств мезо-макропористых материалов требует использования не только метода низкотемпературной адсорбции азота, но и ртутной порометрии. Согласованность получаемых данных между собой позволяет достоверно определить как размеры пор, так и их связность. Показано, что жесткий темплат, в частности, полимерные микросферы, отвечают не только за размер макропор, но и другие параметры текстуры. Так, присутствие темплата в материалах может вызывать локальные перегревы при прокаливании и, при неэффективном удалении газа – избыточное давление, что в совокупности приводит к спеканию мелких пор материала, увеличивая ОКР кристаллитов Al_2O_3 . В свою очередь, выделяющийся при прокаливании газ приводит к разрыхлению плотно упакованных частиц материала, а также к увеличению пор или образованию дополнительных каналов, соединяющих макропоры. При этом для создания эффективного связывания макропор между собой необходимо добавлять, независимо от типа полимерного темплата и предшественника Al_2O_3 , более 20 мас.% темплата. Таким образом, полученные результаты в Главе 3 являются основой для приготовления алюмооксидных носителей с иерархической структурой пор для катализаторов гидропереработки высококипящих углеводородов.

Глава 4 Синтез и свойства композитных CoMoNi-катализаторов: влияние добавок на активность и стабильность катализаторов

Существующие подходы к гидропереработке высококипящих углеводородов основаны на проведении процесса ступенчато. При этом считается, что чем выше ступень, тем вероятнее выбор в пользу развития поверхности носителя (удельная поверхность, мономодальное распределение пор по размеру и т.д.) и, как следствие, активности катализатора. Среди способов увеличения активности рассматривают композитные составы носителей, полученные введением функциональных добавок (цеолиты, аморфные алюмосиликаты, силикоалюмофосфаты, глины и др.) [151]. В рамках данной Главы рассматривается приготовление композитных носителей катализаторов, а также влияние введения добавок на свойства и, как следствие, активность и стабильность катализаторов.

4.1 Содержащие природные галлуазитные нанотрубки CoMoNi-катализаторы

Использование натуральных глин, чьи поверхностные свойства могут увеличивать глубину гидропереработки углеводородов, является перспективным направлением. Натуральные глины способны улучшать активность катализатора благодаря своим кислотным свойствам и особенностям взаимодействия активного компонента с поверхностью глин. Более того, природные глины являются более доступными относительно многих функциональных добавок.

Исследование о влиянии добавок на активность и стабильность катализаторов проведено на примере галлуазит-содержащих компонентов из одного месторождения [196]. Один источник (Глина) представляет собой необработанную глину, а другой (коммерческая глина) – коммерческий продукт, полученный из сырой глины. Для получения коммерческого продукта (NTH) сырую глину подвергали производственной обработке (процедура неизвестна) для увеличения содержания нанотрубок галлуазита. Для определения свойств природных материалов и фазовой чистоты источников ГНТ были проведены РФА и ТГ-анализ.

Результаты ТГ-анализа (Рисунок 4.1) типичны и соответствуют данным литературы. Дегидратация галлуазита (с межслоевым расстоянием 10 Å) происходит в диапазоне температур от 30°C до 280°C [197]. Эти пики соответствуют потере физически адсорбированной воды и межслоевой воды. Полное удаление молекул воды из галлуазита и каолинита происходит при высоких температурах (400–600°C).

Дифрактограммы глины (Глина) демонстрируют рефлексы, соответствующие фазам галлуазита, каолинита, мусковита и кварца, что типично для природных глин (Рисунок 4.2, слева; референсные штрих-диаграммы взяты из базы данных PDF). В то же время коммерческая глина (NTH) дополнительно содержит микроклин. Учитывая, что глины из одного месторождения

содержат различные фазы (в частности, микроклин, обнаруженный только в коммерческой глине), исходный материал может обладать участками фазовой неоднородности. Это указывает на возможные расхождения между реальным фазовым составом и данными, полученными методом РФА. Подобная неоднородность может влиять на каталитическую активность получаемых материалов.

Судя по интенсивностям полученных дифрактограмм, можно заключить, что содержание нанотрубок галлуазита в коммерческой глине действительно выше. Однако достоверно количественно оценить эту разницу не представляется возможным.

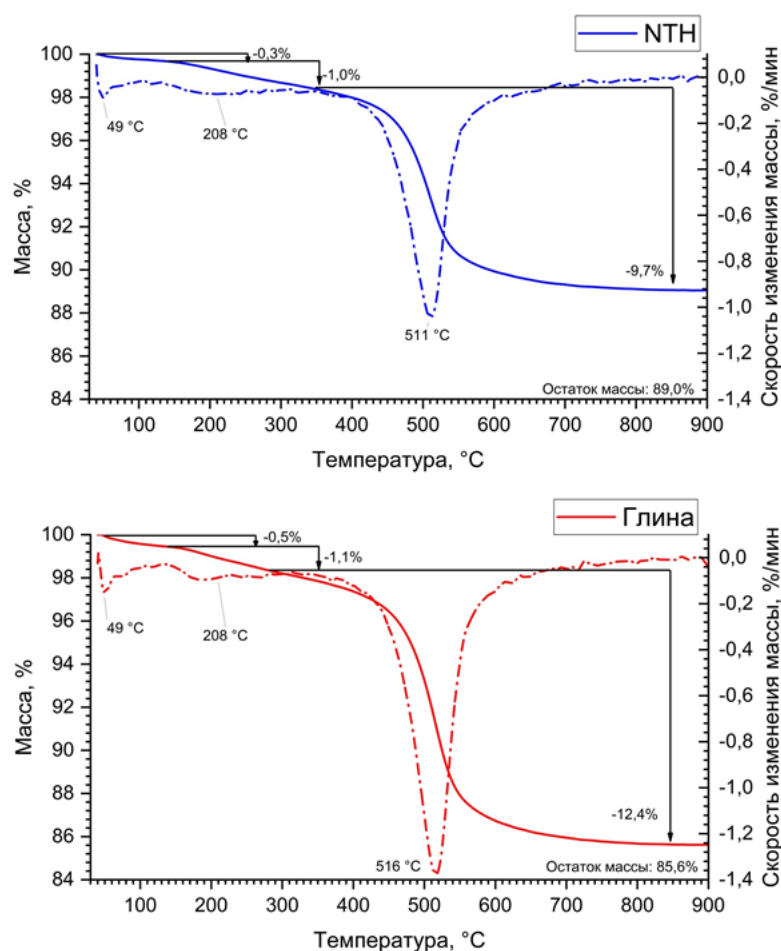


Рисунок 4.1 – Кривые ТГА исследуемых ГНТ-содержащих материалов: NTH (сверху) и Глина (снизу).

Для приготовления катализатора сравнения (традиционный $\text{CoMoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор) псевдобемит использовали в качестве предшественника оксида алюминия (Рисунок 4.2, справа).

Согласно литературным данным [198], одним из преимуществ ГНТ является их термическая стабильность. Для исследования влияния именно ГНТ на каталитическую активность, исключив воздействие других факторов, на основании ТГ-анализа образец Глины был прокален при 400°C (начало фазового превращения) и при 800°C, поскольку эта температура считается достаточной для перехода метастабильных фаз глины в стабильные. Действительно,

термическая обработка при 400°C привела к изменению соотношения рефлексов, что свидетельствует о частичном дегидроксилировании и фазовых превращениях минералов. При температуре 800°C часть минералов разлагается с образованием кварца, однако фаза галлуазита сохраняется (Рисунок 4.3, слева). На дифрактограммах также присутствует фаза мусковита (практически непористый минерал [199]). В свою очередь, текстурные характеристики глины практически не изменяются в зависимости от температуры прокаливания (Рисунок 4.3, справа, Таблица 4.1). Это может быть связано с тем, что присутствующие фазы были непористыми и при переходе в кварц также сохранили эту особенность.

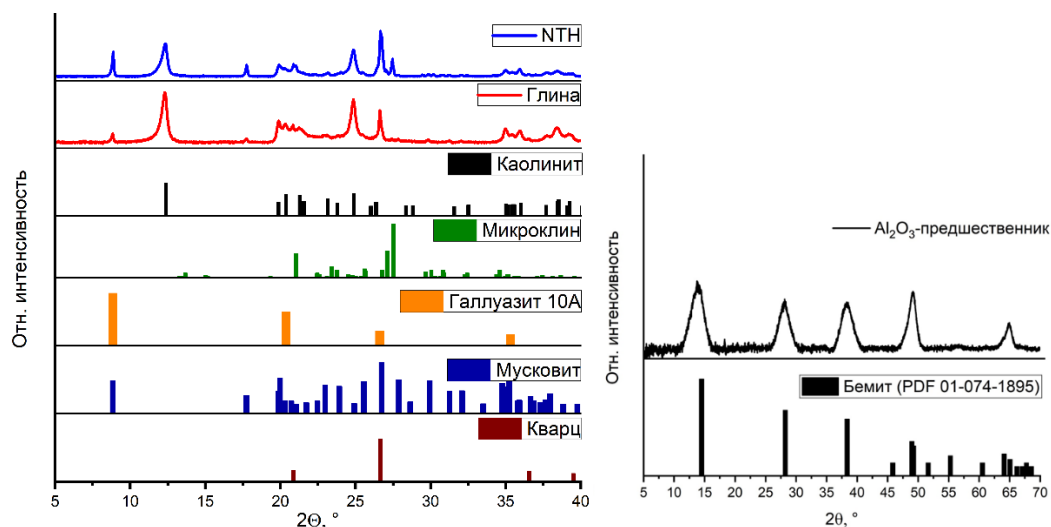


Рисунок 4.2 – Дифрактограммы используемых в качестве предшественников носителя материалов: Глина и NTH (слева) и предшественник Al_2O_3 (справа).

Полученные результаты позволяют предположить, что активный компонент катализатора, полученного из Глины, будет располагаться непосредственно на поверхности ГНТ (CoMoNi/Глина). В свою очередь, активный компонент катализатора CoMoNi/Композит , синтезированного по существующим методикам (с использованием связующего [132]), предположительно также будет располагаться непосредственно на поверхности ГНТ и Al_2O_3 .

Таблица 4.1 – Текстурные свойства Глины, прокаленной при 400°C и 800°C.

Температура обработки, °C	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	D, нм
400	25	0,17	3,5
800	26	0,18	3,3

В данной работе в качестве предшественников активного компонента использовались $\text{Co}_{3/2}\text{Mo}_{12}\text{PO}_{40} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}_{3/2}\text{Mo}_{12}\text{PO}_{40} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ во всех частях диссертации. Поскольку данные соединения обладают низкими температурами разложения [200] что позволяет их сульфидировать без предварительного прокаливания. Кроме того, известно, что такие соединения разлагаются при взаимодействии с носителями, например, с оксидом алюминия,

образуя различные полианионы и объемные частицы [201]. Учитывая оба фактора, необходимо исследовать катализаторы, принимая во внимание состояния предшественников активного компонента на поверхности носителей различной природы. Активный компонент может сохранять структуру гетерополисоединений или трансформироваться при взаимодействии с лимонной кислотой и поверхностью носителя с образованием полианионов, комплексов и оксидов. Для изучения состояния предшественников активного компонента были проведены исследования методом РФА и Рамановской спектроскопии.

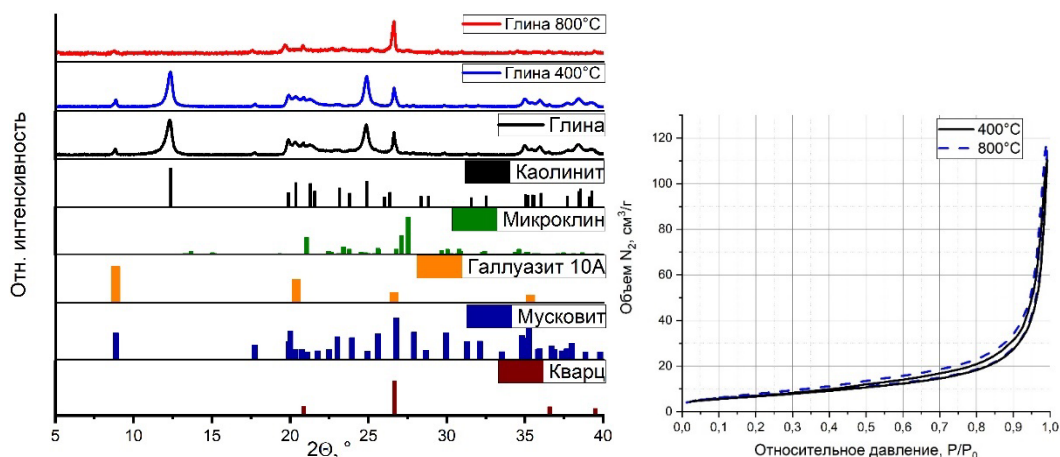


Рисунок 4.3 – Свойства Глины, прокаленной при 400 и 800°C: дифрактограммы (слева) и изотермы адсорбции азота при 77К (справа).

Рентгенограммы катализаторов представлены на Рисунке 4.4. Для катализатора $\text{CoMoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ наблюдается типичная картина $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Отсутствие рефлексов, соответствующих предшественнику активного компонента, может быть обусловлено как высокой дисперсностью частиц, так и разнообразием форм, в которых он может находиться. Рентгенограммы материалов, содержащих ГНТ, носят скорее ознакомительный характер. Вследствие фазовой неоднородности и нанесения предшественников активного компонента (содержание оксидов металлов более 10 мас.%) фазы ГНТ наблюдаются либо на уровне фона, либо не обнаруживаются вовсе. При этом в областях рефлексов других минералов дифрактограммы практически не изменяются по сравнению с рентгенограммами исходных веществ (Рисунок 4.2). По вышеуказанной причине также отсутствуют рефлексы, связанные с предшественником активного компонента.

Фазовая неоднородность материалов также отражается на элементном составе катализаторов (Таблица 4.2). Нанесение раствора предшественников проводили методом пропитки по влагоемкости при пониженном давлении, что предполагает полное внедрение компонентов в поры носителя. Теоретически, это должно обеспечить одинаковое содержание металлов во всех катализаторах. Однако наблюдаемые различия в концентрации металлов для катализаторов на основе ГНТ по сравнению с алюмооксидными системами свидетельствуют о неравномерном распределении предшественников активного компонента.

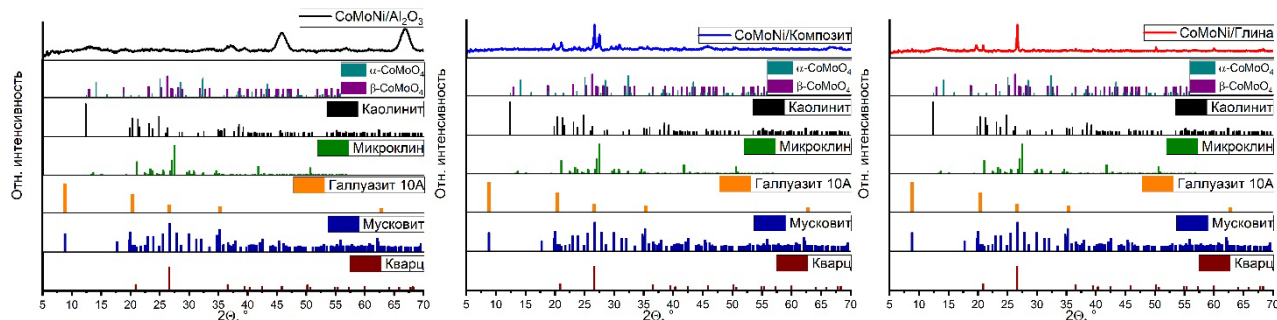


Рисунок 4.4 – Дифрактограммы синтезированных катализаторов: CoMoNi/Al₂O₃ (слева), CoMoNi/Композит (в центре) и CoMoNi/Глина (справа).

На Рисунке 4.5 представлены изотермы адсорбции азота для носителей и катализаторов. Все образцы демонстрируют изотермы IV типа, характерные для мезопористых материалов. Катализатор на основе Al₂O₃ имеет петлю гистерезиса типа H₂, что указывает на бутылочную структуру пор. Для катализатора на основе Глины наблюдается петля гистерезиса типа H₃. Гибридный характер петель гистерезиса (типы H₂ и H₃) в случае Композита свидетельствует о сложной структуре мезопор и присутствии щелевидных пор. Удельная поверхность традиционного мезопористого оксида алюминия существенно выше (205 м²/г, Таблица 4.2), чем у других носителей. Носитель из Глины имеет значительно меньшую удельную поверхность, что связано с наличием непористых фаз. Композитный носитель сочетает мезо- и макропоры благодаря использованию Al₂O₃ в качестве связующего и наличию непористых фаз. Кривая интрузии ртути (Рисунок 4.6, слева) также представляет собой суперпозицию характеристик носителей Al₂O₃ и Глины. Предполагая аддитивность текстурных свойств материалов, а наличие непористых фаз, можно определить удельную поверхность ГНТ как $S_{уд} = 38 \text{ м}^2/\text{г}$. С учетом наличия непористых фаз и связующего можно предположить, что содержание ГНТ в Композите и Глине практически одинаково и составляет 60-68%.

Анализ распределения пор по размерам (РПР) катализаторов проводился методами низкотемпературной адсорбции азота и ртутной порометрии. Критически важно отметить, что данные интрузии ртути отражают размеры наиболее узких частей поровой системы (горл), которые могут отличаться от результатов адсорбционных измерений азота. Анализ РПР (Рисунок 4.5, справа и Рисунок 4.7) показывает что: CoMoNi/Al₂O₃ содержит поры 4 нм (обнаружены обоими методами) и 10 нм (выявлены только методом N₂/77K); CoMoNi/Композит содержит поры размером меньше 3 нм (N₂/77K), 4 нм (Hg), 10 нм (N₂/77K) и больше 50 нм (Hg). CoMoNi/Глина содержит преимущественно поры меньше 3 нм (N₂/77K) и более 50 нм (Hg). Поры размером ~3 нм и менее, вероятно, обусловлены текстурой ГНТ, а поры размером более 50 нм – присутствием примесных фаз и вариациями их упаковки в структуре носителя. При этом содержащие ГНТ катализаторы имеют мультимодальное распределение пор по размеру, а доля

макропор в них 50% и выше. Так, важно отметить, что введение добавки оказывает влияние на текстурные свойства композитных материалов, в частности, в области макропор.

Анализ распределения пор по размерам не выявил изменений после нанесения предшественников активного компонента (Рисунок 4.5, справа, Рисунок 4.6, справа и Рисунок 4.7).

Общая кислотность носителей и катализаторов была охарактеризована методом ТПД-NH₃ (Рисунок 4.8, Таблица 4.2). Общая кислотность материалов на основе Al₂O₃ больше, чем у других носителей и катализаторов. Однако, учитывая наличие непористых фаз, целесообразно для сравнения реакционной способности сравнивать не удельную кислотность на 1 г катализатора, а кислотность 1 м² поверхности, т.е. плотность кислотных центров. Она действительно имеет другую зависимость и уменьшается в следующем порядке: Глина > Композит > Al₂O₃ среди носителей и CoMoNi/Композит > CoMoNi/Глина > CoMoNi/Al₂O₃ среди катализаторов.

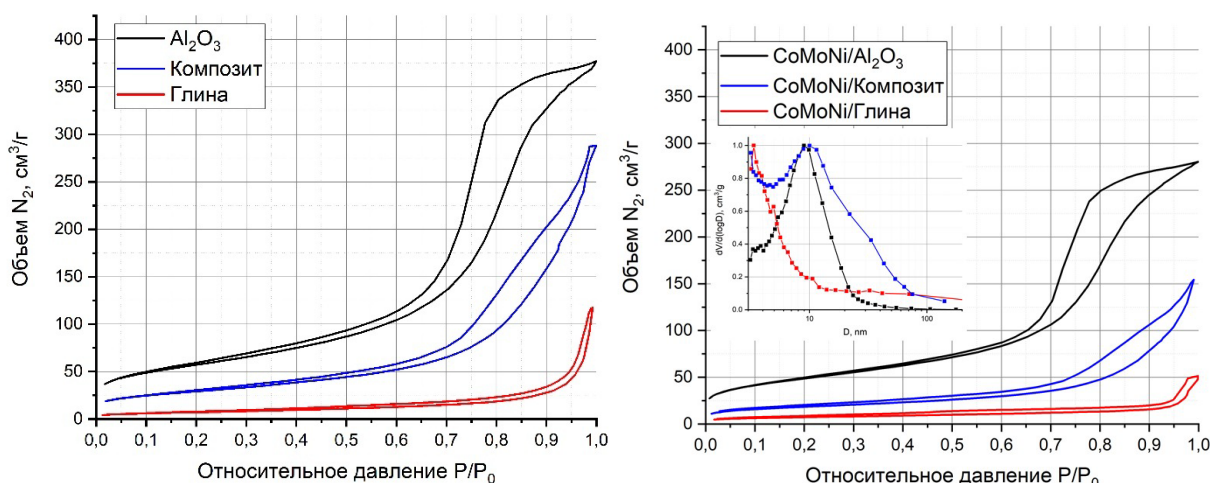


Рисунок 4.5 – Изотермы адсорбции N₂/77K носителей (слева) и катализаторов (справа) и отнормированное РПР, полученное методом ВЖН по адсорбционной ветке (справа).

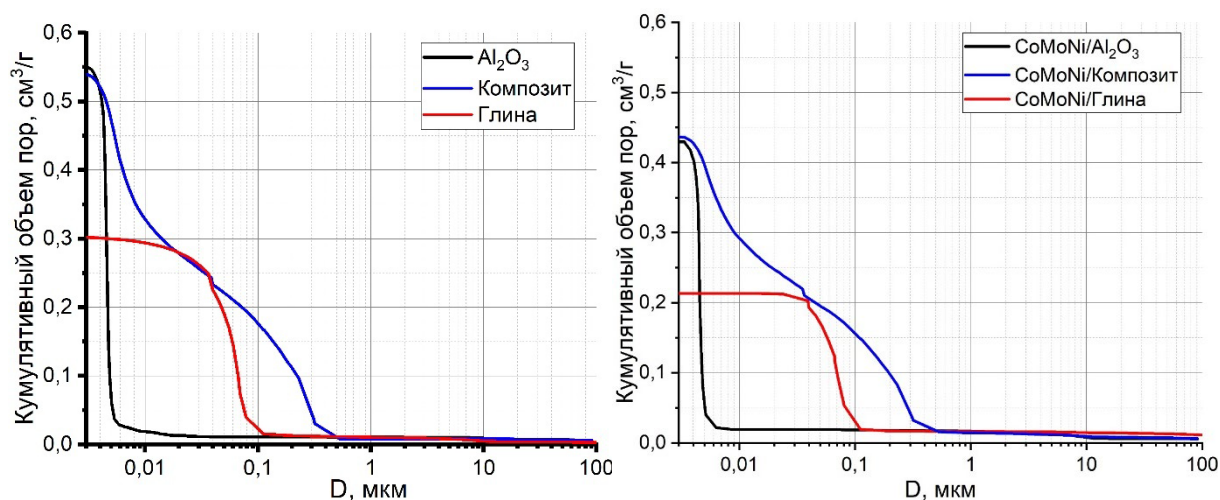


Рисунок 4.6 – Кривые интрузии носителей (слева) и предкатализаторов (справа).

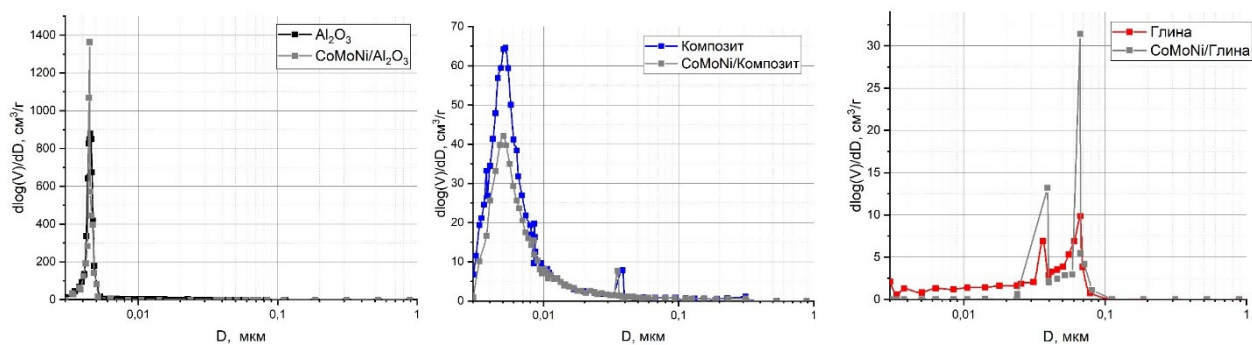


Рисунок 4.7 – Распределение пор по размеру, полученное из данных ртутной порометрии, носителей и катализаторов: Al_2O_3 (сверху), Композит (посередине) и Глина (снизу).

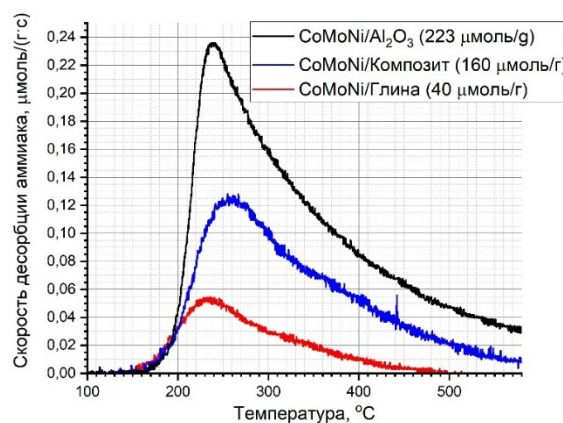


Рисунок 4.8 – Кривые ТПД- NH_3 катализаторов.

Таблица 4.2 – Текстуальные, кислотные свойства и химический состав носителей и катализаторов.

	$S_{\text{ВЕТ}}^1$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}^1$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{макро}}^2$, $\text{см}^3/\text{г}$	V_{Σ}^2 , $\text{см}^3/\text{г}$	Содержание металла ³ , %			Общая кислотность ⁴ , $\mu\text{моль}/\text{г}$	Удельная кислотность, $\mu\text{моль}/\text{м}^2$
					Mo	Co	Ni		
Al_2O_3	205	0,58	0,01	0,55				186	0,91
CoMoNi/ Al_2O_3	176	0,43	0,02	0,43	5,6	1,8	0,2	223	1,27
Композит	105	0,45	0,22	0,54				109	1,0
CoMoNi/ Композит	66	0,24	0,20	0,44	6,7	2,0	0,2	160	2,42
Глина	26	0,18	0,19	0,30				55	2,11
CoMoNi/ Глина	27	0,08	0,17	0,21	4,1	1,3	0,2	40	1,48

¹ Адсорбция азота при 77К;

² Ртутная порометрия;

³ ИСП-АЭС.

⁴ ТПД- NH_3

Для детального изучения состояния предшественника активного компонента образцы катализаторов были исследованы методом Рамановской спектроскопии. Спектры катализаторов являются сложными и характеризуются широкими полосами в области $700\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ (Рисунок 4.9). Наложение полос, обусловленное взаимным влиянием и искажением Мо-содержащих ионов, затрудняет корректную интерпретацию спектров. Тем не менее, можно выделить следующие характерные полосы: $820\text{--}900$, 940 , $990\text{--}995\text{ см}^{-1}$. В этих областях расположены колебания терминальных связей ($\text{Mo}=\text{O}$) структур типа MoO_3 , а диапазон $520\text{--}750\text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям мостиковых связей (Mo-O-Mo) [202]. На основании полученных спектров можно сделать вывод, что предшественник активного компонента представлен преимущественно в виде: цитратных комплексов Мо [203], Мо-полианионов [204] и объемных частиц MoO_3 [205]. Однако между катализаторами наблюдаются существенные различия. Спектр катализатора CoMoNi/Глина характеризуется асимметрией наиболее интенсивного пика, что свидетельствует о наличии двух полос при 930 и 940 см^{-1} . Вероятно, помимо вышеупомянутых соединений, на поверхности катализатора присутствуют соединения-предшественники активной фазы $\beta\text{-CoMoO}_4$ [206].

В целом, наблюдается типичное поведение при нанесении гетерополисоединений на носители [201]. Подобные вещества теряют исходную структуру Кеггина и разлагаются с образованием различных соединений молибдена. Однако при нанесении предшественника активного компонента на Глину разложение гетерополисоединений протекает иным образом – с образованием $\beta\text{-CoMoO}_4$. Вероятно, это связано со слабым взаимодействием активного компонента с носителем и малой удельной поверхностью Глины. Данные факторы могут приводить к повышению поверхностной плотности нанесенного вещества и его взаимодействию между собой, что в итоге может способствовать формированию фазы $\beta\text{-CoMoO}_4$.

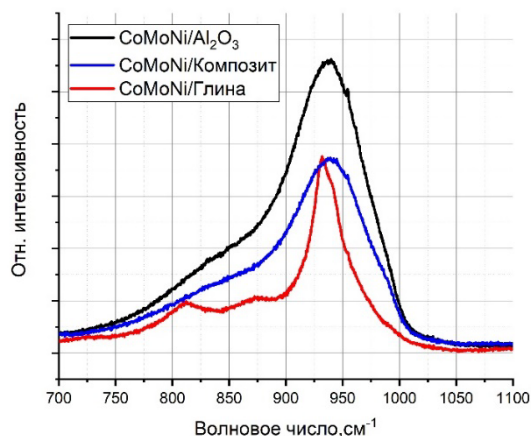


Рисунок 4.9 – Спектры КРС катализаторов.

Согласно данным СЭМ (Рисунок 4.10), катализатор CoMoNi/ Al_2O_3 обладает типичной морфологией, характерной для мезопористых алюмооксидных катализаторов. В свою очередь,

CoMoNi/Композит представляет собой смесь частиц трубчатой морфологии, массы, аналогичной оксиду алюминия, и комплекса примесных фаз. Катализатор CoMoNi/Глина содержит частицы различной морфологии (пластины, стержни, сферы), вероятно, соответствующие разным минералам.



Рисунок 4.10 – Изображения СЭМ катализаторов.

Согласно данным СЭМ-ЭДА (Рисунок 4.11), предшественник активного компонента в CoMoNi/Al₂O₃ распределен равномерно. В то же время в материалах, содержащих ГНТ, наблюдается неоднородное распределение молибдена: области, обогащенные кремнием (вероятно, кварц), не содержат атомы молибдена на поверхности, тогда как на других участках наблюдается его накопление.

Сульфидированные катализаторы были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Во всех катализаторах наблюдаются два дублета с энергиями связи Mo3d_{5/2} 229,3 ± 0,2 эВ и 232,8 ± 0,1 эВ, характерные для Mo⁴⁺ и Mo⁶⁺ соответственно (Рисунок 4.12, слева) [207–209]. Также регистрируются два синглета с энергиями связи ≈ 227 эВ и ≈ 234 эВ, что свидетельствует о перекрытии областей Mo3d и S2s и соответствует сере в форме сульфидов и сульфатов соответственно [210, 211]. Согласно полученным данным (Таблица 4.3), молибден преимущественно находится в активной форме Mo⁴⁺ во всех катализаторах, что позволяет проводить корректное сравнение результатов между собой.

В свою очередь, согласно данным РФЭС в области Co2p (Рисунок 4.12, справа) наблюдаются пики с энергиями связи 781,5 эВ и 779,3 эВ, а также сателлитные пики при ~786 эВ, что свидетельствует о присутствии кобальта как в форме Co²⁺, так и в виде CoMoS-фазы [211–213]. Анализ полученных образцов (Таблица 4.3) показывает, что кобальт преимущественно находится в составе активной CoMoS фазы. При этом степень вовлечения кобальта в данную фазу выше в катализаторе CoMoNi/Композит, что может быть связано с присутствием непористых фаз, которые, вероятно, могут способствовать повышению поверхностной плотности

нанесенного вещества и его взаимодействию между собой. Данные РФЭС для области Co2р катализатора CoMoNi/Глина отсутствуют из-за локально низкого содержания кобальта. Аналогично, спектры Ni2р не были получены вследствие недостаточной концентрации никеля в катализаторах.

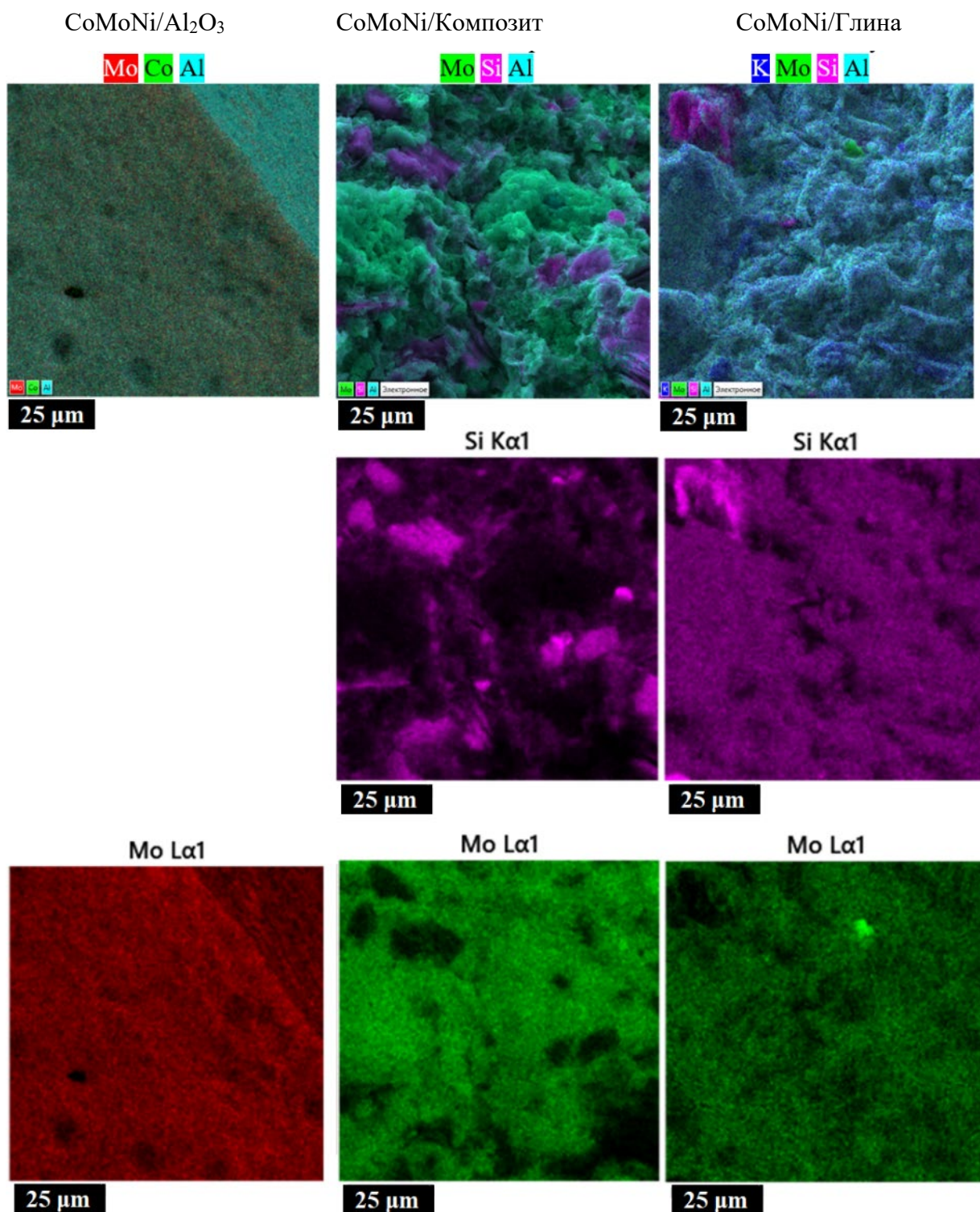


Рисунок 4.11 – Изображения СЭМ-ЭДА катализаторов.

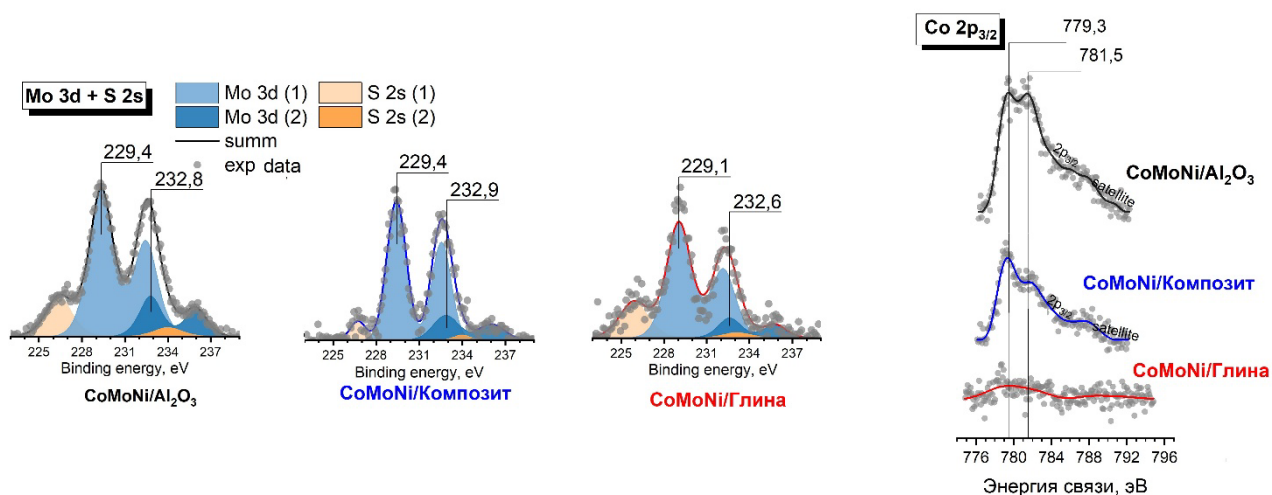


Рисунок 4.12 – РФЭ-спектры Mo3d (слева) and Co2p (справа) сульфидированных катализаторов.

Таблица 4.3 – Данные РФЭС сульфидированных катализаторов.

Состояние катиона металла	Энергия связи, эВ	Атомное содержание формы в катализаторе, %		
		CoMoNi/Al ₂ O ₃	CoMoNi/Композит	CoMoNi/Глина
Mo ⁴⁺	229,3±0,2	79	82	85
Mo ⁶⁺	232,8±0,1	21	18	15
Доля активного Мо		79	82	85
Co ²⁺	~781,5	50	41	—
CoMoS	~779,3	50	59	—

Таким образом, были приготовлены три катализатора: катализатор сравнения (CoMoNi/Al₂O₃) и два катализатора, содержащие ГНТ (CoMoNi/Композит и CoMoNi/Глина). CoMoNi/Al₂O₃ представляет собой типичный мезопористый катализатор с равномерным распределением предшественников активного компонента на поверхности. Предшественник активного компонента существует в различных полианионных состояниях и комплексах. Степень сульфидирования катализатора достигла 79%, а вовлеченность кобальта в CoMoS-фазу составила 50%. Носители катализаторов CoMoNi/Композит CoMoNi/Глина состоят из ГНТ и кварца, а также из Al₂O₃ в случае композитного носителя и обладают мезо-макропористой текстурой. Распределение молибдена на поверхности носителей неравномерное. Предшественник активного компонента CoMoNi/Композит представляет собой различные полианионные состояния и комплексы, а CoMoNi/Глина – β-CoMoO₄. Степень сульфидирования молибдена в CoMoNi/Композит составила 82% при вовлеченности кобальта в CoMoS-фазу – 59%, тогда как степень сульфидирования молибдена в CoMoNi/Глина – 85%. Плотность

кислотных центров в катализаторах уменьшается в следующем порядке: CoMoNi/Композит > CoMoNi/Глина > CoMoNi/Al₂O₃. Таким образом, катализаторы содержат как кислотные, так и CoMoNiS активные сайты. Эти катализаторы были испытаны в гидроочистке тяжелых нефтей при температурах 390 и 400°C, давлении водорода 70 атм и ОСПС 0,25 ч⁻¹. Проанализированы промежуточные и кумулятивные продукты. Удельная активность в момент времени рассчитана по формуле ниже:

$$A \left[\frac{\text{моль } S}{\text{ч} \cdot \text{м}^2_{\text{катализатор}}} \right]_{11 \text{ ч}} = \frac{(C_S^0 - C_S)}{M_S \cdot 100\%} \cdot \frac{u_{\text{сырье}} \cdot \rho_{\text{сырье}}}{V_{\text{реактор}} \cdot \Delta_{\text{катализатор}} \cdot S_{\text{БЭТ}}} \cdot \frac{X_{\text{ЖУВ}}\%}{100\%}, \quad (4.1)$$

где $u_{\text{сырье}}$ – объемная скорость потока сырья (мл·ч⁻¹); $\rho_{\text{сырье}}$ – плотность сырья (г·мл⁻¹); M_S – молярная масса серы (г·моль⁻¹); $V_{\text{реактор}}$ – объём реактора (мл); $\Delta_{\text{катализатор}}$ – насыпная плотность катализатора (г·мл⁻¹); $S_{\text{БЭТ}}$ – удельная площадь поверхности катализатора (м²·г⁻¹), $X_{\text{ЖУВ}}\%$ – выход жидких углеводородов (ЖУВ). Начальная активность, $A_{11 \text{ ч}}$, определена для продукта, отобранного через 11 ч пробега катализатора при 390°C.

Поскольку большинство исследований на тему активности ГНТ-содержащих катализаторов сосредоточено на ГОС, именно активность в ГОС будет рассмотрена далее. Согласно полученным данным (Таблица 4.4), каталитическая активность в реакции ГОС спустя 11 ч соответствует существующим трендам в литературе [132] и снижается в следующем порядке: CoMoNi/Композит > CoMoNi/Глина > CoMoNi/Al₂O₃. Более того, изменение активности также коррелирует с плотностью кислотных центров. Это указывает на влияние вклад кислотных центров на активность катализаторов. Не менее важным является факт, что особенная природа Композитного катализатора привела к увеличенному включению кобальта в CoMoNiS-активные центры, что также могло повлиять на активность.

Анализ накопленного общего продукта показывает значительно более высокую ГОС-активность традиционного катализатора по сравнению с катализаторами, содержащими ГНТ (Таблица 4.4). Степень ГОС при 390°C для CoMoNi/Al₂O₃, CoMoNi/Композит и CoMoNi/Глина составляет 85, 70 и 30% соответственно. Для проверки стабильности катализаторов температура процесса была повышена на 10°. Ожидается, что активность катализатора увеличится с повышением температуры, но ее снижение будет указывать на неэффективность массопереноса. Действительно, при повышении температуры наблюдается снижение активности: степень ГОС при 400°C составляет 78, 48 и 19% соответственно. Вероятно, это связано с дезактивацией катализаторов за счёт коксования при более высокой температуре.

Более выраженная дезактивация катализатора CoMoNi/Композит по сравнению с CoMoNi/Al₂O₃ при повышенных температурах, вероятно, обусловлена отложением кокса в пористой структуре. Интенсивное коксообразование может быть вызвано как высокой

плотностью кислотных центров, так и присутствующими в катализаторе непористыми фазами. В свою очередь, катализатор CoMoNi/Глина, состоящий из нанотрубок галлуазита (ГНТ) и непористых фаз, демонстрирует наименьшую активность. Снижение плотности и вязкости продуктов в данном случае, вероятно, происходит преимущественно за счет термической обработки сырья, а не каталитических реакций. При повышении температуры снижение активности данного катализатора также оказывается наиболее значительным, что, вероятно, связано с дезактивацией пористой структуры вследствие коксообразования. Несмотря на наличие макропор в структуре, присутствие непористых фаз в сочетании с высокой плотностью кислотных центров оказывает негативное влияние.

Согласно литературным данным [24], реакция ГДА протекает через предварительное насыщение гетероцикла с последующим удалением гетероатома или его замещением (например, на серу). В данном случае (Таблица 4.4) наибольшая степень ГДА коррелирует с увеличением соотношения Н/С, что свидетельствует о гидрировании углеводородов. При 390°C степень ГДА для катализаторов CoMoNi/Al₂O₃, CoMoNi/Композит и CoMoNi/Глина составила 26%, 22% и ~0% соответственно. Аналогично ГОС, при повышении температуры наблюдается снижение каталитической активности: при 400°C степень ГДА для этих систем уменьшается до 19%, 15% и ~0%.

Следует также отметить, что качество кумулятивного продукта, полученного с каждым катализатором, снижается в следующем порядке: CoMoNi/Al₂O₃ > CoMoNi/Композит > CoMoNi/Глина. Данный порядок коррелирует с содержанием непористых фаз в катализаторах. Таблица 4.4 – Свойства сырья и продуктов, полученных при разных температурах, и начальная активность катализаторов.

Катализатор	Нефть	390°C			400°C		
	-	CoMoNi/ Al ₂ O ₃	CoMoNi/ Композит	CoMoNi/ Глина	CoMoNi/ Al ₂ O ₃	CoMoNi/ Композит	CoMoNi/ Глины
ρ_{25} , кг/м ³	925,4	902,0	903,0	914,4	912,2	916,7	919,3
η_{25} , мПа·с	498	7	84	147	12	185	234
C _S , мас.%	0,27	0,04	0,08	0,19	0,06	0,14	0,22
C _N , мас.%	0,27	0,20	0,21	0,27	0,22	0,23	0,27
Н/С, ат./ат.	1,63	1,82	1,79	1,62	1,79	1,65	1,65
$A_{11} \cdot 10^7$, МОЛЬС/(Ч·М ² _{cat})		1,3	3,5	2,7	—	—	—

Для исследования причин дезактивации отработанные катализаторы были проанализированы методами ТПО, ТПД-NH₃ и РФЭС (Таблица 4.5). На основании результатов ТПО можно наблюдать, что общее содержание углерода в отработанных катализаторах уменьшается в ряду CoMoNi/Al₂O₃ > CoMoNi/Композит > CoMoNi/Глина в соответствии с величинами удельной поверхности, что в присутствии непористых фаз является недостаточно информативным. В свою очередь, удельное содержание углерода на поверхности имеет иную зависимость и уменьшается в ряду CoMoNi/Композит > CoMoNi/Глина > CoMoNi/Al₂O₃ в соответствии с удельной кислотностью. Степень зауглероживания поверхности также была определена с помощью метода РФЭС. Полученные данные также согласуются с данными ТПО, наблюдается более высокое зауглероживание поверхности катализаторов, содержащих ГНТ.

Анализ кислотности отработанных катализаторов (Рисунок 4.13, Таблица 4.5) указывает, что количество дезактивированных кислотных центров катализаторов, содержащих ГНТ, выше, чем в катализаторе CoMoNi/Al₂O₃. Это согласуется с данными ТПО и РФЭС отработанных образцов: поверхность катализаторов, содержащих ГНТ, была более закоксованной, чем поверхность традиционного катализатора на основе оксида алюминия.

Таким образом, катализаторы, содержащие ГНТ, демонстрируют более высокую степень дезактивации по сравнению с традиционным катализатором на основе оксида алюминия. Вероятно, это связано как с присутствием кислотных центров, так и с наличием непористых фаз в составе. Отсутствие эффективного массопереноса приводит к тому, что адсорбированные молекулы (в частности, высококипящие углеводороды) испытывают затруднения при десорбции с активных центров. Это может приводить к увеличению времени контакта, что способствует протеканию побочных реакций поликонденсации и полимеризации, приводящих к образованию кокса и дезактивации катализатора. Процесс дезактивации схематически представлен на Рисунке 4.14.

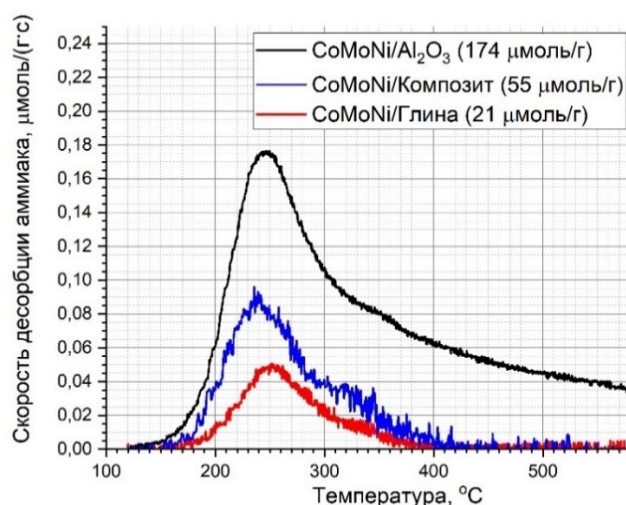


Рисунок 4.13 – Кривые ТПД-NH₃ отработанных катализаторов.

Таблица 4.5 – Данные о дезактивации катализаторов коксованием.

	CoMoNi/ Al ₂ O ₃	CoMoNi/ Композит	CoMoNi/ Глина
Потеря массы при прокаливании ¹ , мас. %	22,9	18,8	8,6
Содержание углерода ¹ , мас. %	6,0	4,2	1,5
Удельное содержание углерода ¹ , мг/м ²	0,38	0,68	0,58
Общая кислотность ² , μмоль/г	174	55	24
Доля дезактивированных кислотных центров ² , %	22	65	48
Соотношение ³ $\frac{C}{\frac{Al}{2} + Si}$, ат./ат.	4,2	11,7	5,1

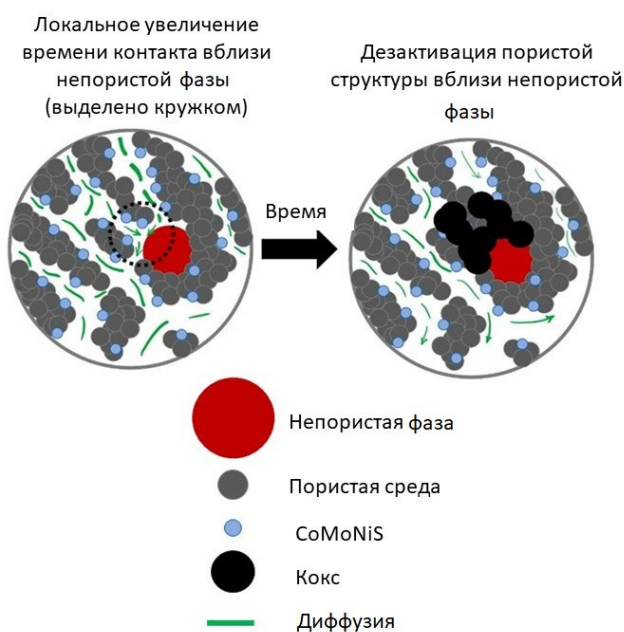


Рисунок 4.14 – Демонстрация процесса дезактивации катализатора CoMoNi/Композит.

Таким образом, показано, что введение добавок оказывает влияние на формирование пористой структуры композитных катализаторов. В свою очередь, наличие кислотных центров и непористых фаз может приводить к снижению стабильности катализаторов в процессе гидропереработки высококипящих углеводородов. Для повышения устойчивости катализаторов к дезактивации следует целенаправленно организовывать пористую структуру, которая будет предоставлять поверхность для активных центров, а также способствовать эффективной диффузии.

¹ ТПО² ТПД-NH₃³ РФЭС

4.2 Содержащие SAPO-5 и SAPO-11 CoMoNi-катализаторы

На глубину реакций ГОС и выход ценных углеводородов можно повлиять использованием цеолитов или цеолитоподобных материалов, синтез которых предполагает отсутствие непористых фаз и контролируемую кислотность. Так, силикоалюмофосфаты, обладая относительно алюмосиликатов умеренной кислотностью, являются перспективными компонентами для композитных катализаторов гидропереработки высококипящих углеводородов. Наличие кислотных центров способно ускорить образование предшественников кокса, что требует обеспечения эффективного массопереноса в структуре катализатора. Построение структуры пор, увеличивающей стабильность композитных катализаторов с данными кислотными добавками, рассматривается в данном разделе.

В рамках исследования активности и стабильности композитных катализаторов синтезированные силикоалюмофосфаты, композитные носители и катализаторы исследованы рядом физико-химических методов анализа. Свойства предшественника Al_2O_3 представлены также в Главе 3 на Рисунке 3.3 (П-Предшественник).

Согласно полученным дифрактограммам (Рисунок 4.15), синтезированные SAPO представляют собой фазово чистые структуры без примесных кристаллических или аморфных фаз. SAPO-11 имеет структуру AEL, а SAPO-5 – AFI.

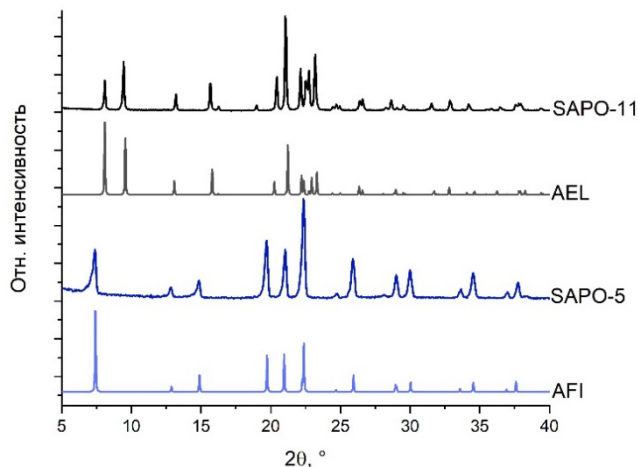


Рисунок 4.15 – Дифрактограммы синтезированных образцов SAPO. Референсные дифрактограммы взяты с iza-structure.org.

Из-за разной структуры пор (размера устьев пор и их геометрии) SAPO отличаются по текстуре и кислотности. Основные текстурные и кислотные свойства полученных силикоалюмофосфатов приведены в Таблице 4.6. Согласно текстурным данным, SAPO-5 представляет собой преимущественно микропористое молекулярное сито (доля объема мезопор 31%), а SAPO-11 – микро-мезопористое молекулярное сито с долей объема мезопор 58 % (т.е. иерархически пористое). Чтобы оценить иерархичность SAPO, для обоих силикоалюмофосфатов

рассчитан фактор иерархии (HF). Коэффициент иерархии для SAPO-11 составляет 0,17, а HF для SAPO-5 – 0,09.

Удельная кислотность на грамм SAPO-5 выше, чем у SAPO-11, хотя исходное содержание кремния в реакционной смеси было одинаковым (ок. 1 мас.%). Такое различие в кислотности связано с разной каркасной структурой и кристаллографическим положением кислотных участков [214].

Как видно из изображений оптической микроскопии (Рисунок 4.16), SAPO-5 и SAPO-11 представляют собой гексагональные и псевдосферические частицы размером 5-10 мкм соответственно.

Таблица 4.6 – Текстурные и кислотные свойства синтезированных образцов SAPO.

	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{\text{микропор}}$, см ³ /г	$V_{\text{мезопор}}$, см ³ /г	V_{Σ} , см ³ /г	HF	T, °C	a_{NH_3} , ммоль/г	Общая кислотность, ммоль/г
SAPO-5	377	0,125	0,04	0,17	0,09	148	0,115	0,466
						193	0,198	
						295	0,153	
SAPO-11	197	0,064	0,09	0,15	0,17	159	0,118	0,350
						207	0,159	
						346	0,079	

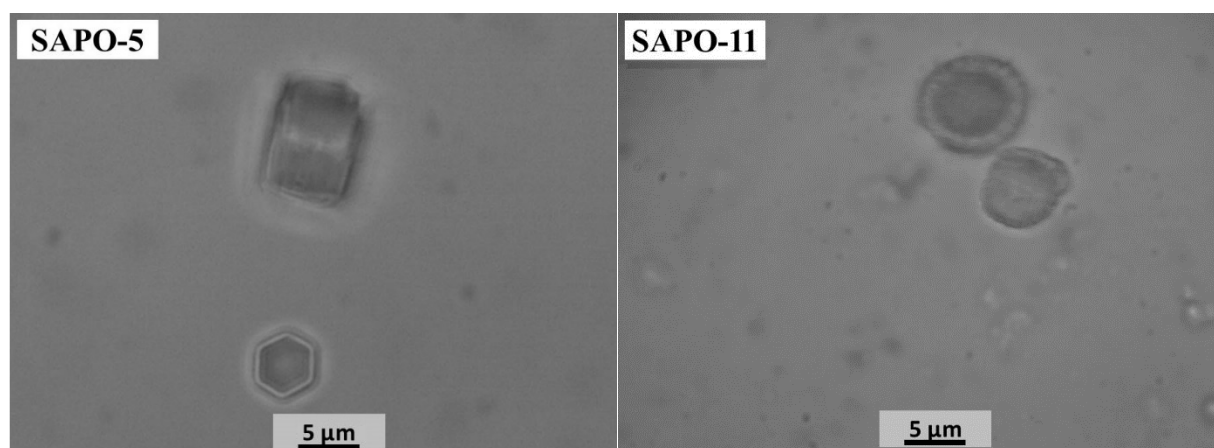


Рисунок 4.16 – Изображения оптической микроскопии частиц SAPO-5 (слева) и SAPO-11 (справа)

Для формирования связанной системы макропор в матрице Al_2O_3 использовались два типа полимерных микросфер: коммерческий акрилатный полимер (АП) и синтезированные в лаборатории полистирольные микросферы (ПС). Свойства использованных темплатов приведены в Таблице 4.7 и на Рисунке 4.17. Размер частиц акрилатного полимера составляет 103 ± 14 нм. Распределение частиц по размерам АП является сложным (Рисунок 4.17, слева) из-за содержания в латексе поверхностно-активных веществ и стабилизаторов. По данным элементного анализа, примеси, которые могли бы остаться от сжигания АП (Na или S), в

алюмооксидных композитных носителях отсутствуют или находятся ниже предела обнаружения ($< 0,01$ мас.%). В свою очередь, средний размер микросфер ПС составляет 276 ± 20 нм. Согласно Рисунку 4.17, справа, латекс обладает монодисперсным распределением частиц по размеру.

Таблица 4.7 – Свойства полимерных темплатов.

Темплат	Средний размер частиц, нм	Дзета-потенциал, мВ	Средняя концентрация, мас. %
Акрилатный полимер (АП)	103 ± 14	$-33,4 \pm 0,5$	14,8
Полистирол (ПС)	276 ± 20	$-28,3 \pm 0,2$	4,8

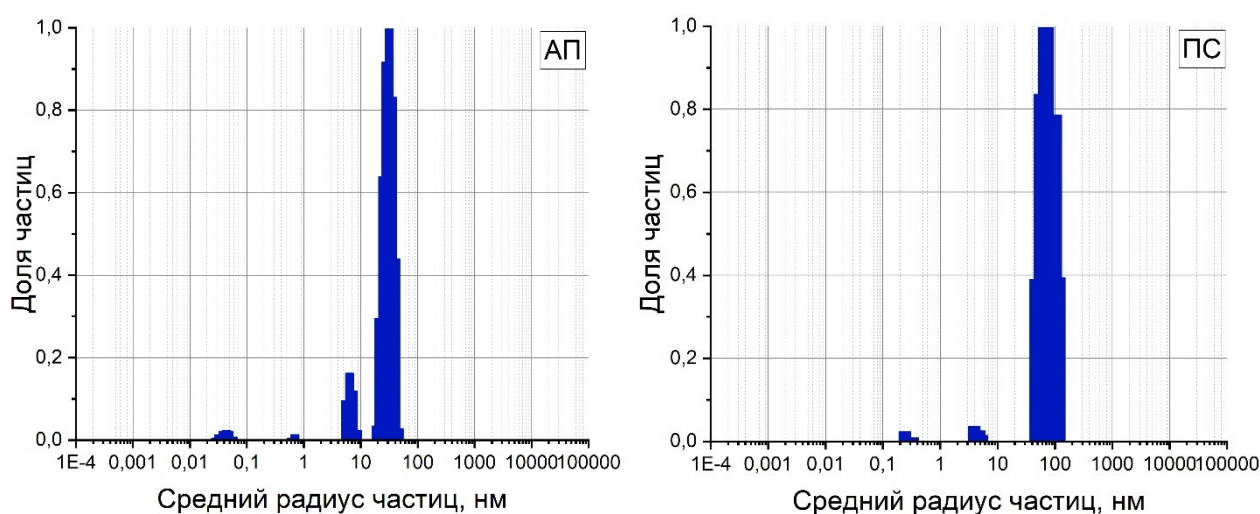


Рисунок 4.17 – Распределение частиц по размеру полимерных темплатов: АП (слева) и ПС (справа).

На основе вышеописанных материалов были синтезированы композитные носители и катализаторы. Согласно полученным данным рентгенофазового анализа (Рисунок 4.18), алюмооксидная матрица композитных носителей представляет собой смесь переходных фаз γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta$ - Al_2O_3 . Об этом свидетельствует появление рефлексов при $2\theta = 31,9$ и $32,7^\circ$. На дифрактограммах также присутствуют рефлексы, характерные для фаз AFI (SAPO-5) и AEL (SAPO-11). Важно отметить, что кристаллическая решетка SAPO-n не изменилась после прокаливания носителей при 700°C . Дифрактограммы CoMoNi-катализаторов не содержат дополнительных рефлексов. Вероятно, активный компонент находится в высокодисперсном состоянии. Элементный состав катализаторов представлен в Таблице 4.9.

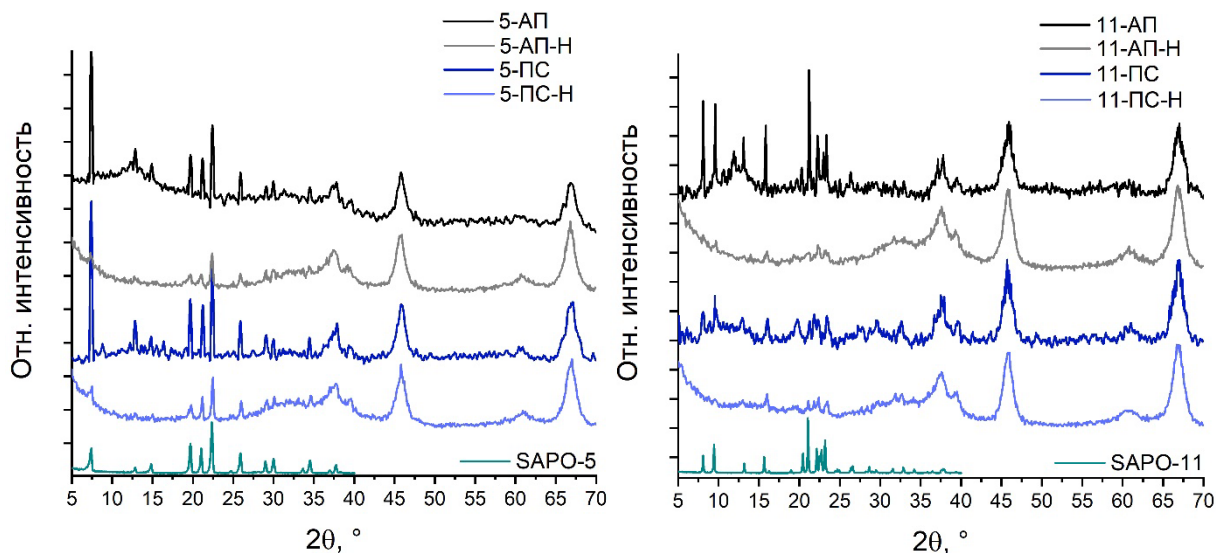


Рисунок 4.18 – Дифрактограммы носителей (5-АП-Н, 5-ПС-Н, 11-АП-Н, 11-ПС-Н) и катализаторов (5-АП, 5-ПС, 11-АП, 11-ПС).

На Рисунке 4.19, слева приведены изотермы адсорбции азота для CoMoNi-катализаторов, полученных с различными кислотными добавками. Все изотермы адсорбции азота относятся к IV типу, характерному для мезопористых структур. Кроме того, изотермы катализаторов, полученных с использованием одного и того же полимерного темплата (5-ПС и 11-ПС; 5-АП и 11-АП), схожи. Это показывает, что структура мезопор также специфична и зависит от типа темплата. Гибридные петли гистерезиса типа H2 и H3 указывают на сложность устройства мезопор и наличие крупных щелевидных пор. Объем мезопор у катализаторов типа АП больше, чем у катализаторов типа ПС (0,3 против 0,2 см³/г) (Таблица 4.8); это обусловлено увеличением доли мезопор в диапазоне 20-60 нм при одновременном уменьшении доли узких мезопор в диапазоне 2-6 нм. Такое перераспределение объема мезопор в случае катализаторов типа АП, вероятно, приводит к улучшению связности пор.

На Рисунке 4.19, справа, представлены кривые интрузии ртути для CoMoNi-катализаторов. Примечательно, что в случае макропор их распределение варьируется в зависимости от структур используемого силикоалюмофосфата, а не от типа полимерного темплата. Доля макропор для катализаторов, содержащих SAPO-5 и SAPO-11, составляет около 80 и 60 % соответственно (Таблица 4.8). При этом разница в объеме макропор составляет ~ 0,3 см³/г.

Явление изменения мезо- и макропористой структуры в зависимости от типа структуры цеолита или цеолитоподобного материала ранее не наблюдалось и не обсуждалось в доступных литературных данных. На СЭМ-изображениях хорошо видно, что Al₂O₃ и SAPO-n по-разному взаимодействуют друг с другом в зависимости от типа SAPO-n (Рисунок 4.20): гексагональные частицы SAPO-5 лишь частично погружены в алюмооксидную матрицу (Рисунок 4.20, слева), а

псевдосферические агрегаты SAPO-11 полностью покрыты алюмооксидной матрицей (Рисунок 4.20, справа). Макропористый слой Al_2O_3 наблюдается и над псевдосферической частицей SAPO-11.

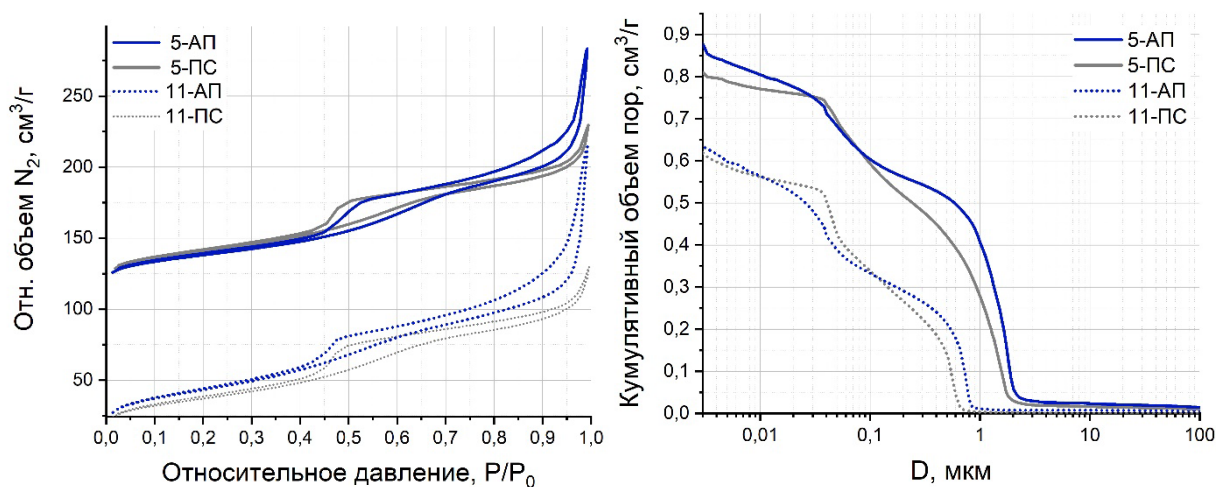


Рисунок 4.19 – Изотермы адсорбции азота при 77 К (слева) и кривые интрузии ртути (справа) катализаторов.

Таблица 4.8 – Текстуальные свойства CoMoNi-катализаторов.

Образец	$S_{\text{БЭТ}}^1$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микропор}}^1$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезопор}}^1$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{макропор}}^2$, $\text{см}^3/\text{г}$	V_{Σ}^2 , $\text{см}^3/\text{г}$	Доля объема пор, %				
						2- 6 ³ нм	6- 10 ³ нм	10- 20 ³ нм	20- 60 ³ нм	60- ∞^2 нм
5-АП	139	0,014	0,28	0,67	0,88	38	9	11	19	75
5-ПС	148	0,015	0,18	0,69	0,81	55	9	7	13	82
11-АП	155	0,004	0,32	0,39	0,63	31	9	12	26	58
11-ПС	141	0,004	0,20	0,43	0,58	58	9	8	12	63

Можно предположить, что зарядовое состояние частиц SAPO-5 не позволяет SAPO-5 и предшественнику Al_2O_3 взаимодействовать, происходит отталкивание частиц, что способствует образованию дополнительной пористости. В свою очередь, макропоры также видны на СЭМ-изображениях катализаторов (Рисунок 4.21). Так, катализаторы, синтезированные с использованием АП в качестве темплата, содержат макропоры в диапазоне 100-250 нм (разница в размерах пор выделена белым пунктиром), а катализаторы, синтезированные с использованием ПС в качестве темплата, содержат макропоры размером не менее 250 нм.

¹ Адсорбция азота при 77К;

² Ртутная порометрия;

³ Вычислено по модели ВЖН по десорбционной ветке из данных адсорбции азота при 77К.

Таким образом, иерархия пор ПС-катализаторов является бимодальной, а иерархия пор АП-катализаторов - высокоразрешенной. Термин "высокое разрешение" подчеркивает, что распределение пор больше, чем бимодальное, но меньше, чем широкое.

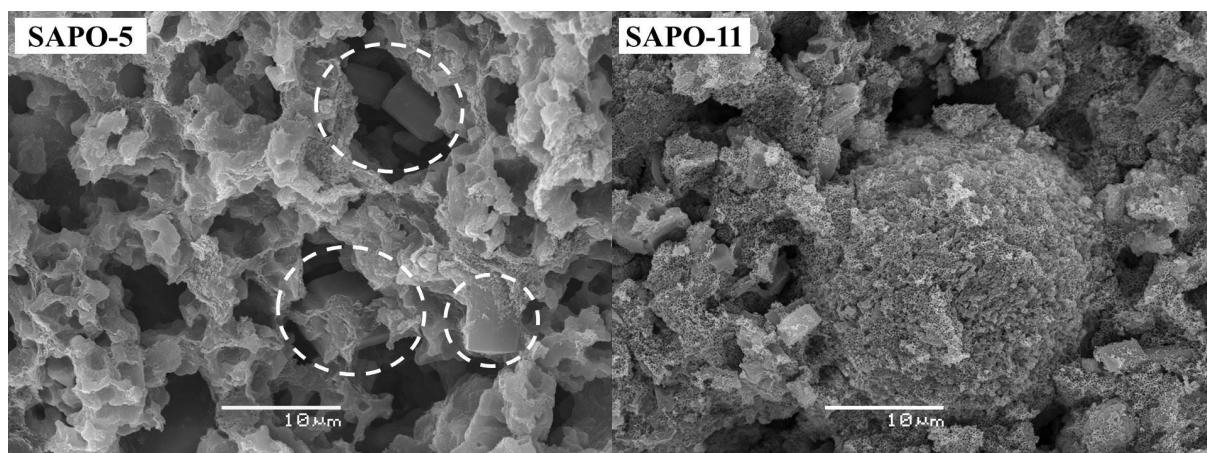


Рисунок 4.20 – Изображения СЭМ частиц SAPO-5 (слева) и SAPO-11 (справа), погруженных в алюмооксидную матрицу.

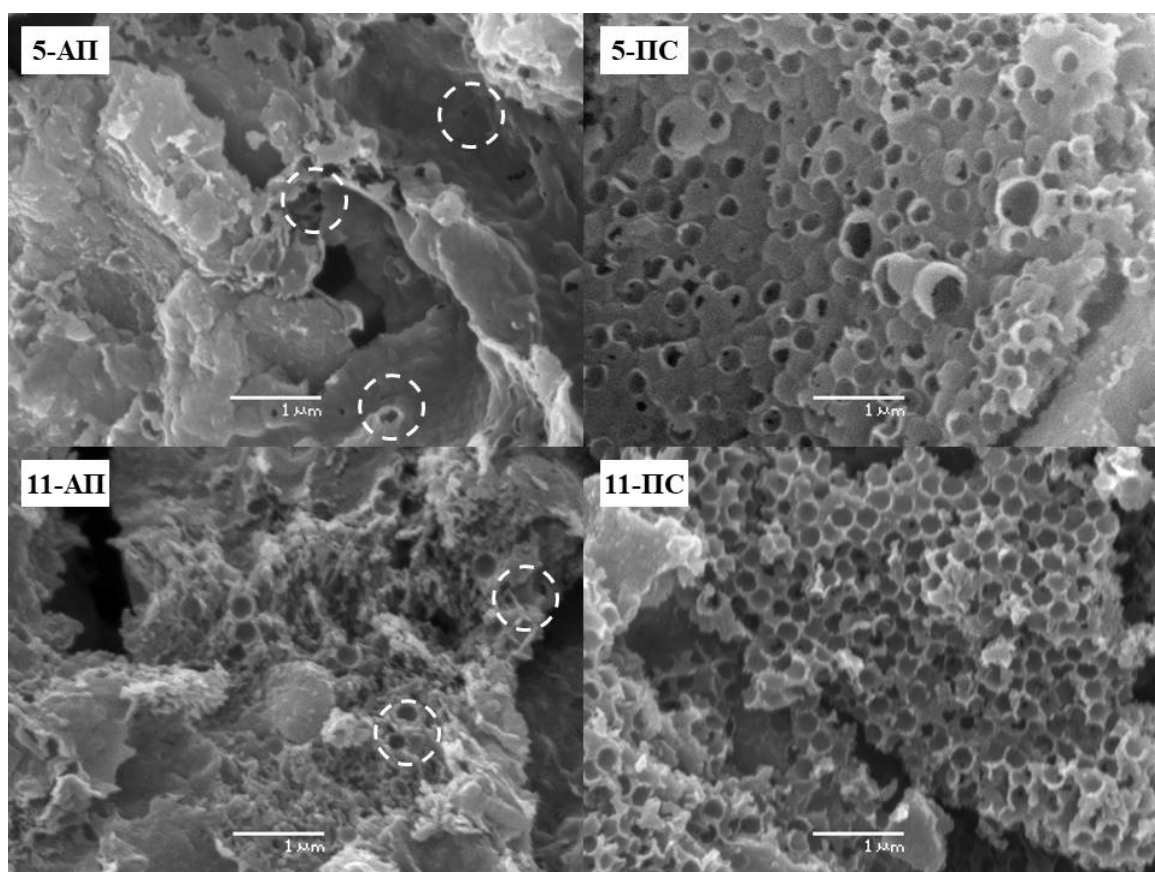


Рисунок 4.21 – Изображения СЭМ, демонстрирующие структуру пор катализаторов.

Для исследования пропиточного раствора и состояния активных компонентов в катализаторах использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). На Рисунке 4.22, слева представлены спектр КРС пропиточного раствора; полосы 895 и 945 см^{-1} соответствуют Мо-содержащим цитратным комплексам [203], а полоса при 972 см^{-1} связана с

остатками исходного гетерополисоединения [215, 216]. Рамановские спектры катализаторов более сложны и представлены широкими полосами в области $700\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ (Рисунок 4.22, справа). Наложение полос, в том числе из-за взаимного влияния и искажения Мо-содержащих ионов, мешает корректной интерпретации спектров. Тем не менее, можно выделить несколько полос: $820\text{--}860\text{ см}^{-1}$, 930 см^{-1} и 995 см^{-1} . В соответствии с этим активный компонент можно рассматривать как смесь частиц MoO_3 (820 и 995 см^{-1}) [205], цитратных комплексов Мо и Со (930 см^{-1}) [217], а также полианионов Мо (полосы в диапазоне $840\text{--}950\text{ см}^{-1}$) [204]. Таким образом, гетерополианионные соли типа Кеггина при взаимодействии с композитным носителем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SAPO-n}$ неконтролируемо распадаются на смесь различных Мо-содержащих соединений, не сохраняя исходной структуры, что согласуется с литературными данными [201].

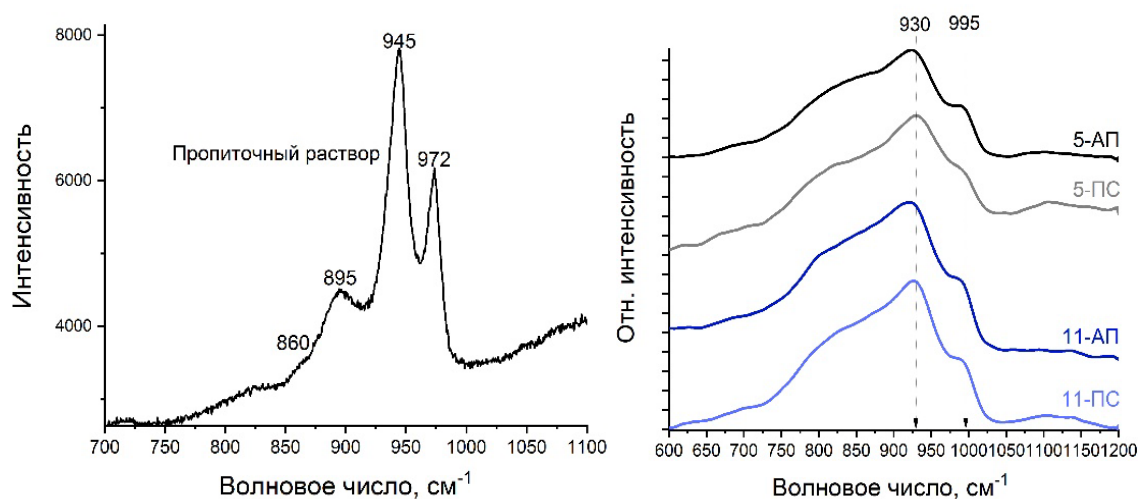


Рисунок 4.22 – Спектры комбинационного рассеивания света пропиточного раствора (слева) и катализаторов (справа).

После сульфидирования образцы катализаторов исследовали методом РФЭС. На (Рисунок 4.23, слева) представлены РФЭС-спектры региона Mo3d . Во всех измеренных образцах присутствует три дублета с энергиями связи $\text{Mo3d}_{5/2}$ $232,3 \pm 0,1$, $230,7 \pm 0,1$ и $228,9 \pm 0,1$ эВ, которые характерны для Mo^{6+} , Mo^{5+} и Mo^{4+} соответственно [210, 218–223]. Также, в спектрах присутствуют два синглета с энергиями связи $226,4 \pm 0,2$ и $233,2 \pm 0,1$ эВ, что является следствием перекрывания регионов Mo3d и S2s и характерно для серы в составе сульфидов и сульфатов, соответственно [210, 211].

Содержание Мо в различном состоянии приведено в Таблице 4.9. Зная, что содержание Mo^{5+} вызвано окислением катализатора при измерении, стоит рассматривать содержание Мо в активной фазе как смесь Mo^{5+} и Mo^{4+} . Доля активной формы молибдена в катализаторах составляет 40–55%. В свою очередь, содержание неактивного Mo^{6+} варьируется в диапазоне 45–60%. Вероятно, это те самые объемные частицы MoO_3 , обнаруженные на спектрах КРС.

Более того, мы можем заметить, что частицы прекурсора активного компонента по-разному мигрируют по поверхности носителя в процессе сушки в зависимости от распределения мезопор (размеры мезопор 2-6 и 20-60 нм), различие которых обусловлено типом используемого полимерного темплата. Чем больше размер мезопор, тем легче происходит миграция и агломерация частиц. В свою очередь, увеличение размера агломератов прекурсора активного компонента вызывает затруднения при сульфидировании и снижает активность полученного катализатора. Таким образом, соотношение каталитически активных и неактивных частиц меняется в зависимости от типа используемого полимера независимо от типа SAPO.

Согласно РФЭ-спектру региона Co2p (Рисунок 4.23, справа), имеются пики с энергиями связи 781,9 и 778,9 эВ, а также сателлиты при ~786 эВ. Это указывает на то, что кобальт находится в двух состояниях: Co^{2+} и CoMoS [211–213]. В данном случае мы также наблюдаем влияние мелких и крупных пор на подвижность частиц предшественника активного компонента и, как следствие, на образование активной фазы (Таблица 4.9).

Данные РФЭС для Ni2p недоступны из-за его низкого содержания в катализаторах.

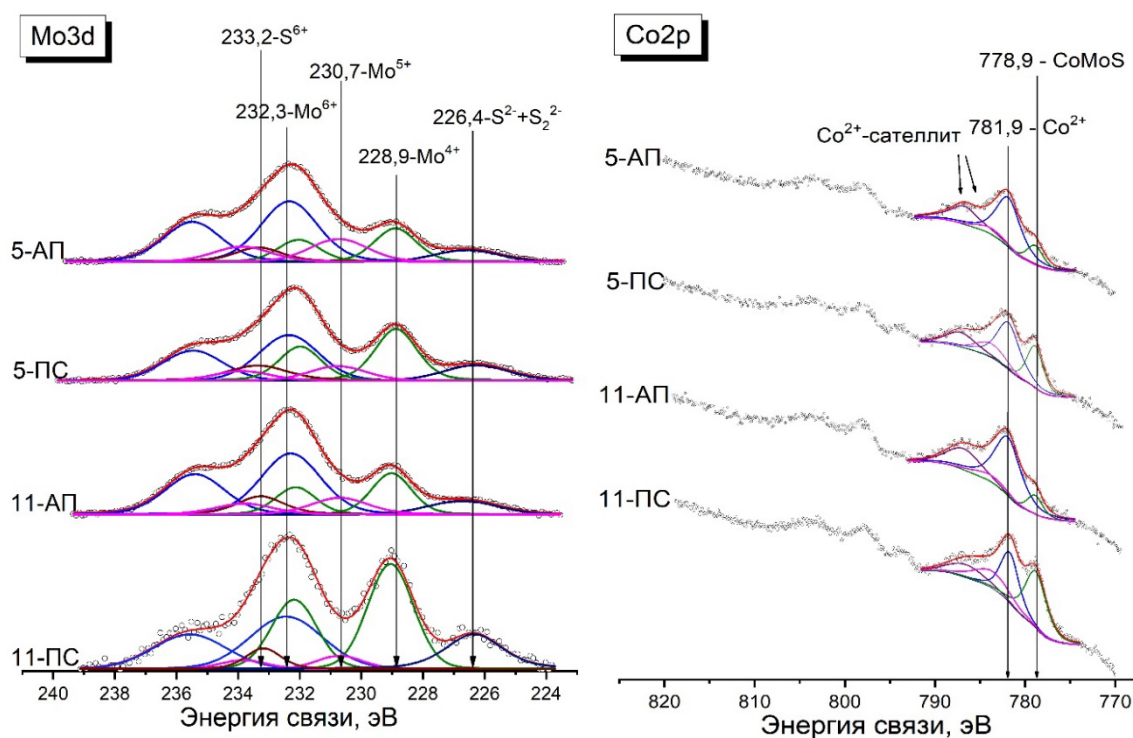


Рисунок 4.23 – РФЭ-спектры регионов Mo3d (слева) and Co2p (справа) сульфидированных катализаторов.

Таблица 4.9 – Данные о РФЭС сульфидированных CoMoNi-катализаторов и об элементном составе CoMoNi-катализаторов.

Состояние катиона металла	Энергия связи, эВ	Атомное содержание формы в катализаторе, %			
		5-АП	5-ПС	11-АП	11-ПС
Mo ⁴⁺	228,9 ± 0,1	22,4	40,6	26,8	51,6
Mo ⁵⁺	230,7 ± 0,1	20,7	14,0	15,5	6,5
Mo ⁶⁺	232,3 ± 0,1	56,9	45,4	57,7	42,2
Доля активного Mo, %		43,1	54,6	42,3	58,1
Co ²⁺	781,9 ± 0,1	81,8	63,2	84,0	61,1
CoMoS	778,9 ± 0,1	18,2	36,8	16,0	38,9
Компонент		Содержание компонента в катализаторе, мас. %			
Mo		9,9	10,6	11,0	11,2
Co		2,0	2,1	2,2	2,3
Ni		0,3	0,3	0,3	0,3

Исследования каталитической активности SAPO-содержащих CoMoNi-алюмооксидных катализаторов в гидропереработке тяжелой нефти проводились при 350°C и 360°C, давлении водорода 120 атм и ОСПС 0,5 ч⁻¹. Выбор температурных режимов обусловлен сложностью переработки тяжелой нефти, даже незначительный перегрев может привести к конденсации нестабильных молекул и, как следствие, к деактивации катализатора. Следует отметить, что, согласно данным рентгенофазового анализа отработанных CoMoNi-катализаторов, цеолитоподобные добавки сохраняют соответствующие структурные типы после 100 часов гидропереработки при 360°C (Рисунок 4.24). Согласно полученным результатам, катализаторы увеличили свою массу на 30% для SAPO-11-содержащего катализатора и на 25% для SAPO-5 за 100 часов гидропереработки, что указывает на конверсию углеводородов в кокс около 1,0 и 0,9 % на SAPO-11 и SAPO-5-содержащем катализаторе соответственно.

Активность цеолитоподобных SAPO-n в процессах гидрокрекинга рассматривалась по изменению плотности, вязкости и фракционного состава нефтепродуктов по сравнению с исходной нефтью. В свою очередь, активность CoMoNi-частиц в процессах гидроочистки исследовалась по содержанию серы и азота в нефтепродуктах по сравнению с исходной нефтью.

Следует отметить, что каталитическая функция цеолитоподобных силикоалюмофосфатов заключается не только в крекинге, но и в изомеризации, которая способствует координации объемных молекул к CoMoNiS-центрам. Поскольку кислотные центры цеолита также способствуют расщеплению связи C-S, эффективность изомеризации молекул на CoMoNiS-центрах следует оценивать по конверсии в реакции гидродеазотирования (ГДА). Поскольку процесс ГДА протекает только при гидрировании молекул, которые предварительно должны быть координированы к активному CoMoNiS-центру [24], что невозможно без дополнительной изомеризирующей активности катализатора. Таким образом, сравнение активности SAPO-5 и SAPO-11 в процессах изомеризации может быть изучено с помощью ГДА и группового SARA-анализа.

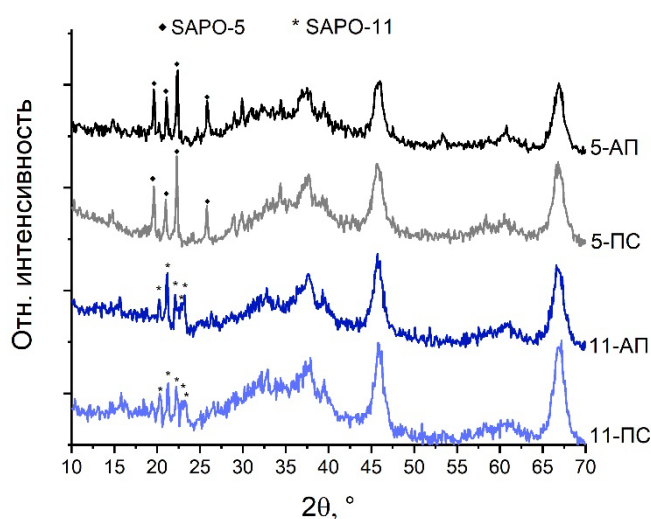


Рисунок 4.24 – Дифрактограммы отработанных CoMoNi-катализаторов.

Крекирующая активность катализаторов 5-АП и 5-ПС при 350°C незначительна. Плотность, вязкость и фракционный состав практически не изменились по сравнению с исходной нефтью (Таблица 4.10). Однако CoMoNiS-центры уже проявляют активность в ГОС и ГДА при 350°C, причем несколько лучшая активность наблюдается на катализаторе 5-ПС. При повышении температуры до 360°C активность катализаторов возрастает. Гидрокрекинг протекает гораздо лучше на катализаторах 5-АП. Помимо снижения плотности на 0,3 г·см⁻³ и вязкости на 30 мПа·с, существенно изменяется фракционный состав, в частности, доля бензина (фракция с температурой кипения 0-180°C) увеличивается до 7 мас. % (Таблица 4.10). В свою очередь, ГОС эффективно протекает на катализаторе 5-ПС, достигая конверсии 42%. При этом содержание азота в нефтепродукте не снижается. Во всех случаях соотношение Н/С изменяется в пределах погрешности измерений. Учитывая мягкие условия процессов, преобладание кобальта в качестве промотора и наличие кислотных компонентов, вызывающих реакции коксования, такие активности можно считать ожидаемыми. Таким образом, активность катализатора с бимодальной иерархией пор (ПС) выше в ГОС. Но изменения плотности и

вязкости нефтепродукта незначительны. В свою очередь, катализатор с высокоразрешенной иерархией пор (АП) позволяет получить нефтепродукт с более низкой плотностью и вязкостью, однако содержание гетероатомов (S, N) в нем выше.

В целом, различия в каталитической активности могут быть объяснены текстурными свойствами катализаторов. На Рисунке 4.25 представлены основные свойства SAPO-5-содержащих катализаторов. Разница в ГОС активности обусловлена различной долей активных CoMoNi-частиц. Как было сказано выше, количество каталитически активных CoMoNi-частиц зависит от преобладания мезопор определенного размера, крупных (АП) или мелких (ПС), так как при сушке макропористых гранул происходит миграция CoMoNi-предшественника, а количество активных частиц CoMoNi влияет на ГОС-активность катализаторов. В свою очередь, разница в крекирующей активности может быть объяснена со следующей точки зрения. Эффективный массоперенос является ключевым параметром для цеолитов. Хорошо известно, что плохая диффузия приводит к увеличению времени контакта субстратов с активным центром, что приводит к закоксовыванию и деактивации цеолита. Кроме того, время контакта с субстратом может увеличиваться локально. Известно, что скорость расширения канала является важным параметром для процессов массопереноса. Из-за быстрого расширения пор на границе образуются застойные зоны, локально увеличивающие время контакта. Как следствие, это приводит к блокировке пор. В катализаторе 5-ПС мезопоры SAPO-5 связаны с макропорами алюмооксидной матрицы и дополнительным поровым пространством. Это может являться дополнительной причиной блокировки пор вследствие коксования. В свою очередь, в катализаторе 5-АП мезопоры SAPO-5 связаны не только с макропорами алюмооксидной матрицы, но и с ее крупными мезопорами. Это способствует более эффективному массопереносу и, как следствие, снижению коксования SAPO-5. И несмотря на неизбежную первичную дезактивацию центров SAPO-5, активность катализатора остается стабильной, включая активность в крекинге. Таким образом, высокоразрешенная иерархия пор стабилизирует катализатор и увеличивает его время жизни. В данном случае высокоразрешенная иерархия пор играет роль эффективного регулятора массопереноса.

Таблица 4.10 – Плотность, вязкость и фракционный состав сырья и нефтепродуктов, полученных при разных температурах процесса на SAPO-5 содержащем CoMoNi-катализаторе.

		Сырье	350°C		360°C	
			5-АП	5-ПС	5-АП	5-ПС
Плотность, см ³ /г	25°C	0,93	0,91	0,92	0,90	0,92
	50°C	0,90	0,89	0,89	0,87	0,89

Продолжение Таблицы 4.10

		Сырье	350°C		360°C	
			5-АП	5-ПС	5-АП	5-ПС
Вязкость, мПа·с	25°C	51,6	38,2	38,4	20,3	40,5
	50°C	17,6	14,9	14,0	10,1	14,3
S, мас.%		2,14	1,45	1,37	1,36	1,22
N, мас.%		0,67	0,56	0,63	0,59	0,60
H/C		1,68	1,71	1,73	1,67	1,63
Фракционный состав, мас.%	0-180°C	0,0	3,1	1,2	6,5	0,8
	180-360°C	43,7	44,9	44,6	46,5	44,9
	360-550°C	44,6	41,8	43,7	38,1	45,4
	550-720°C	5,6	5,5	6,2	4,8	5,2
	>720°C	6,1	4,5	4,3	4,2	3,8

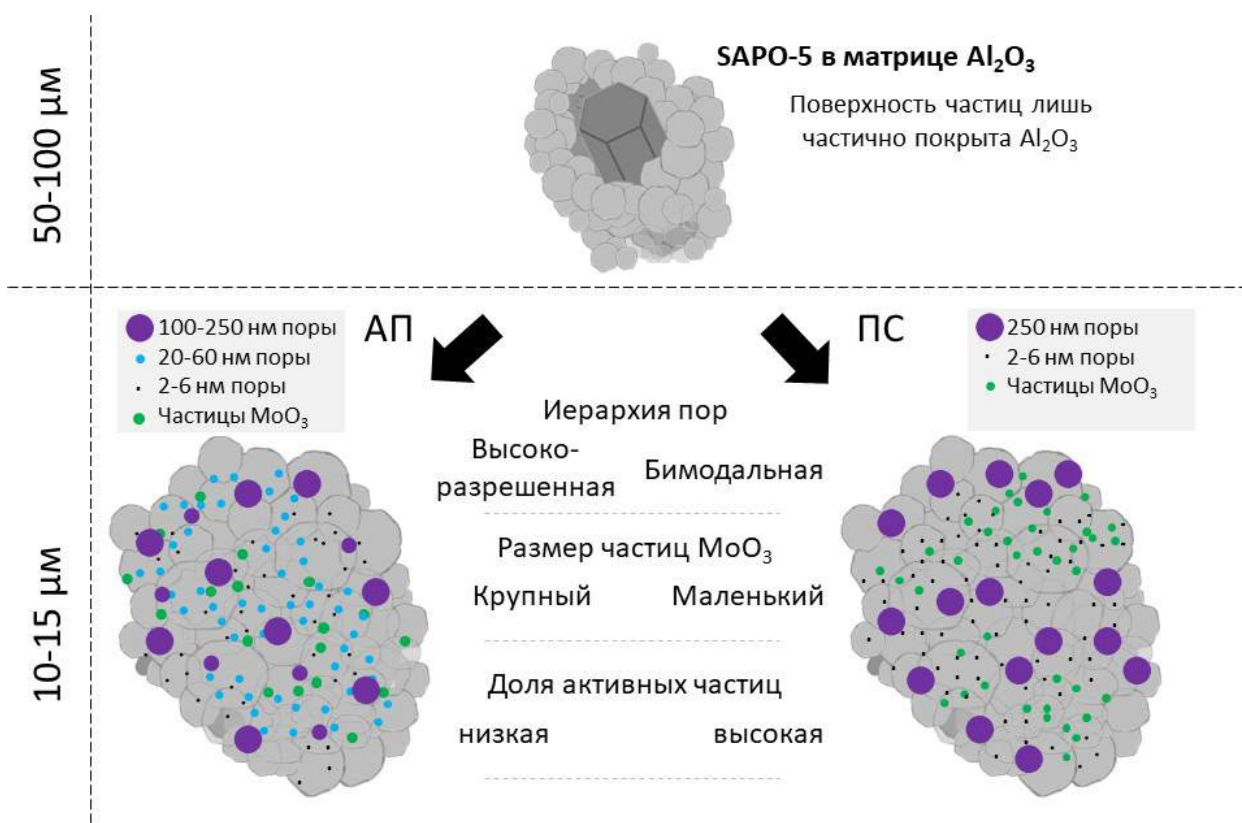


Рисунок 4.25 – Ключевые свойства CoMoNi-катализаторов, содержащих SAPO-5.

В отличие от SAPO-5-содержащих катализаторов, катализаторы с SAPO-11 (11-АП и 11-ПС) демонстрируют достаточно высокую активность при 350°C (Таблица 4.11). 11-ПС проявляет высокую активность в ГОС и ГК – степень ГОС достигает 57%, а также значительно улучшаются

плотность и вязкость нефтепродукта: плотность снижается до $0,86 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, а вязкость при 50°C уменьшается почти в 4 раза. Существенно меняется и фракционный состав: содержание бензина увеличивается с 0 до 15 мас.%, содержание более тяжелых фракций снижается. В случае катализатора 11-АП ГОС достигает 43%, но плотность и вязкость выше, чем у нефтепродукта, полученного на катализаторе 11-ПС. Содержание бензина составляет всего 8 мас.%. При повышении температуры гидропереработки до 360°C плотность и вязкость нефтепродуктов на 11-ПС и 11-АП становятся одинаковыми, однако содержание S и N, а также фракционный состав отличаются. Степень ГОС достигает 66% на катализаторе 11-АП против 44% на катализаторе 11-ПС. Катализатор 11-АП демонстрирует стабильную активность ГК – при повышении температуры содержание легких фракций увеличивается, а тяжелых – уменьшается. В свою очередь, при повышении температуры активность катализатора 11-ПС снижается – наблюдается заметный сдвиг в сторону более тяжелых фракций. Аналогично для катализаторов, содержащих SAPO-5, соотношение Н/С изменяется в пределах погрешности измерений. Таким образом, активность катализатора с бимодальной иерархией пор выше в ГОС, ГДА и ГК при 350°C , но при повышении температуры качество нефтепродуктов ухудшается. В свою очередь, катализатор с высокоразрешенной иерархией пор (АП) позволяет стабильно получать нефтепродукты с меньшей плотностью, вязкостью и остаточной фракцией.

Те же различия в ключевых параметрах SAPO-11-содержащих CoMoNi-катализаторов (Рисунок 4.26) приводят к точному воспроизведению результатов, полученных для серии с SAPO-5, относительно ГОС и ГДА активностей при 350°C . При 350°C активность гидроочистки выше для катализатора, содержащего большее количество активных CoMoNi-частиц (ПС).

Согласно фракционному составу, SAPO-11 обладает высокой крекирующей активностью. Однако благодаря высокому фактору иерархии и морфологии частиц SAPO-11 массоперенос протекает эффективно и стабильно, не вызывая излишней дезактивации коксованием кислотных центров. Тем не менее, высокая активность кислотной добавки может вызывать снижение коллоидной стабильности нефти, что приводит к отложению кокса на поверхности катализатора и значительному снижению доступности активных центров. В таких условиях бимодальная иерархия пор (11-ПС) не эффективна. Неэффективность диффузии проявляется в ухудшении плотности, вязкости нефтепродукта и увеличении содержания гетероатомов. В свою очередь, несмотря на высокую активность SAPO-11, высокоразрешенная иерархия пор катализатора 11-АП позволяет всем компонентам катализатора оставаться стабильными благодаря эффективному массопереносу и высокой взаимосвязанности пор алюмооксидной матрицы и частиц SAPO-11, что сохраняет доступность активных центров.

Таблица 4.11 – Плотность, вязкость и фракционный состав сырья и нефтепродуктов, полученных при разных температурах процесса на SAPO-11 содержащем CoMoNi-катализаторе.

		Сырье	350°C		360°C	
			11-АП	11-ПС	11-АП	11-ПС
Плотность, см ³ /г	25°C	0,93	0,90	0,89	0,89	0,89
	50°C	0,90	0,87	0,86	0,86	0,87
Вязкость, мПа·с	25°C	51,6	19,9	7,8	16,1	13,9
	50°C	17,6	9,4	4,6	8,0	6,1
S, мас.%		2,14	1,17	0,92	0,72	1,20
N, мас.%		0,67	0,56	0,53	0,48	0,54
H/C		1,68	1,69	1,66	1,72	1,64
Фракционный состав, мас.%	0-180°C	0,0	7,1	14,8	7,8	9,7
	180-360°C	43,7	45,1	40,5	50,5	43,0
	360-550°C	44,6	37,7	34,3	35,0	36,5
	550-720°C	5,6	4,8	4,1	4,1	4,1
	>720°C	6,1	5,4	6,3	2,9	6,7

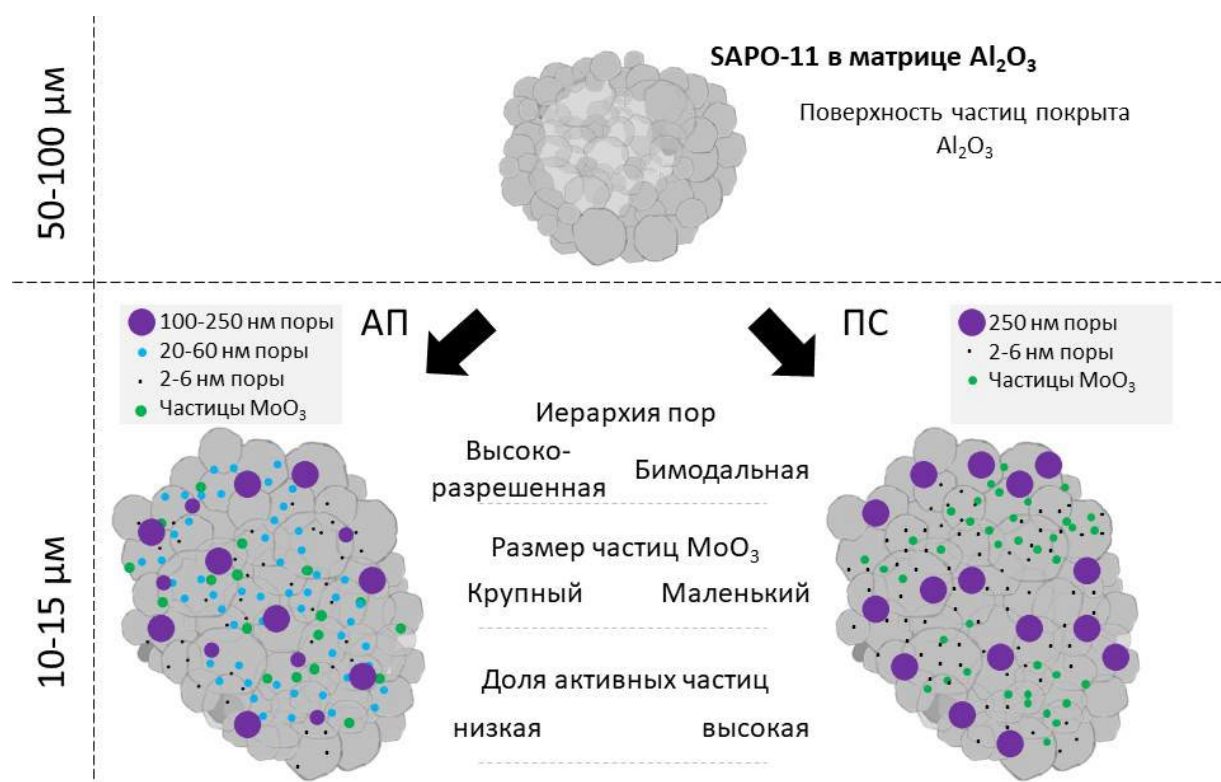


Рисунок 4.26 – Ключевые свойства CoMoNi-катализаторов, содержащих SAPO-11.

Определение влияния типа кислотной добавки (SAPO-5 и SAPO-11) на активность CoMoNi-катализаторов проводили сравнением данных по плотности, вязкости, фракционному и групповому составу, полученных на стабильных катализаторах – 5-АП и 11-АП.

Катализаторы 5-АП и 11-АП обладают одинаковой мезопористой структурой и долей активных частиц CoMoNi, но отличаются типом используемого SAPO. Доступность граней частиц SAPO-5, расположенных в алюмооксидной матрице (Рисунок 4.20, слева), и образованное дополнительное крупнопористое пространство (Рисунок 4.19, справа) способствуют коксованию SAPO-5 в начале пробега. Таким образом, часть активных кислотных участков становится недоступной. Это является причиной более высокой вязкости, плотности и меньшего содержания легких фракций нефтепродукта, полученного на катализаторе 5-АП (Таблица 4.10). Катализатор 11-АП содержит кристаллы SAPO-11 с высоким фактором иерархии (Таблица 4.6). Кроме того, частицы SAPO-11 покрыты Al_2O_3 , который предохраняет кристаллы SAPO-11 от сверхбыстрого коксования кислотных центров. Именно поэтому, несмотря на более низкую кислотность SAPO-11 по сравнению с SAPO-5, реакции крекинга протекают более интенсивно (Таблица 4.11).

Активность гидроизомеризации в этом сложном гидропроцессе может быть оценена с помощью комбинации данных по ГДА и групповому составу. Как упоминалось выше, изомеризация способствует координации объемных молекул к CoMoNiS-центрам. Так, ГДА составляет 12% на катализаторе 5-АП (Таблица 4.10) и 28% на катализаторе 11-АП (Таблица 4.11) при 360°C. Групповой состав нефтепродуктов представлены в Таблице 4.12. Нефтепродукт, полученный на 5-АП, содержит большое количество ароматических углеводородов, что свидетельствует о более слабой гидрирующей активности катализатора 5-АП. Учитывая одинаковые свойства активных CoMoNiS-центров в обоих катализаторах, можно сделать вывод, что гидрирование не протекает из-за слабой изомеризации, которая приводит к сохранению стерических препятствий для координации азотсодержащих молекул. Вероятно, это связано с низкой концентрацией доступных кислотных центров SAPO-5 из-за частичного коксования частиц, непокрытых Al_2O_3 , и низкой иерархии пор.

Таблица 4.12 – Групповой состав сырья и нефтепродуктов, полученных при 360°C.

	Групповой состав, мас.%			
	Насыщенные УВ	Ароматические УВ	Смолы	Асфальтены
Сырье	70,6	9,0	17,9	2,5
5-АП	66,1	19,1	13,1	1,7
11-АП	76,1	8,3	14,2	1,4

Таким образом, исследованы активность и стабильность CoMoNi-катализаторов, содержащих одномерные SAPO структурного типа AEL и AFI, в процессах гидропереработки

высококипящих углеводородов. Особое внимание уделено иерархии пор SAPO и носителей катализатора.

Показано, что тип жесткого темплата влияет на иерархию пор носителя, в частности, на структуру мезопор. Получены два типа структуры: структура, содержащая узкие и крупные мезопоры и макропоры (высокоразрешенная иерархия пор), и структура, содержащая узкие мезопоры и макропоры (бимодальная иерархия пор).

Впервые показано, что цеолитоподобные материалы влияют на формирование пористой структуры алюмооксидного носителя. Так, гексагональные частицы SAPO-5 взаимодействуют с предшественником Al_2O_3 слабее, чем псевдосферические кристаллы SAPO-11, создавая дополнительное мезо- и макропористое пространство вокруг частиц SAPO-5.

Особая структура пор Al_2O_3 -SAPO-n оказывает влияние на формирование активных CoMoNi-частиц. Чем крупнее поры, тем интенсивнее миграция предшественника CoMoNi-частиц при сушке и термической обработке композитного катализатора, приводящая к увеличению размера активных частиц с последующим ухудшением каталитической активности в гидропроцессах.

Заключение к Главе 4

В рамках проведенных исследований показано, что введение добавок в состав носителя способно оказывать влияние на пористую структуру, формируя дополнительную макропористость. Также выявлено, что в зависимости от типа жесткого темплата возможно изменение распределения пор по размеру в области мезопор. Установлено, что для введения добавок, содержащих кислотные центры, необходимо разрабатывать структуру пор, способствующую эффективному массопереносу, однако это может оказывать обратное действие на каталитическую активность, способствуя увеличению размера активных частиц во время приготовления катализатора и последующей его эксплуатации.

Глава 5 Апробация разработанных носителей катализаторов

На основании исследований, проведенных из Глав 3 и 4, предложены носители для катализаторов гидропереработки высококипящих углеводородов, а именно алюмооксидный и композитный носители с иерархической структурой пор. Свойства и области применения описаны в Таблице 5.1. Эти материалы были наработаны, проанализированы набором методов физико-химического анализа и испытаны в различных процессах переработки тяжелых и сверхтяжелых углеводородов.

Таблица 5.1 – Типы катализаторов

	Катализатор №1	Катализатор №2	Катализатор №3
Состав	Al_2O_3	$\text{CoMoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CoMoNi}/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SAPO-11})$
Свойства	Защитный слой катализатора	Гидроочистка	Углубленная гидроочистка
Реакции	ГДМ, ГДАс	Гидрирование, ГОС, ГДА	Гидрирование, ГОС, ГДА, ГК и ГИ
Процесс	ГПГ, ГО НСД	ГПГ, ГО НСД, ГП средней фракции пиролизного масла	ГПГ, ГП средней фракции пиролизного масла

Свойства наработанных партий компонентов катализаторов

В рамках наработки партий катализаторов было синтезировано более 60 л полистирольной суспензии. Содержание полистирольных микросфер в наработанных партиях дисперсии составляло $3,8 \pm 0,5$ мас.%. Размер частиц составил 238 ± 80 нм. Свойства наработанных партий полистирола представлены в Приложении Е Е.

Также для получения достаточного количества цеолитоподобного SAPO-11 для носителя Катализатора №3 было проведено масштабирование синтеза, процесс масштабирования более подробно описан в Диссертации Шаманаевой И.А. [224]. Полученный образец SAPO-11 соответствует топологии AEL и представляет собой частицы игольчатой или стержневидной морфологии размером 0,2-1,5 мкм (Рисунок 5.1). Данный образец имеет большее количество микропор (Таблица 5.2) и, как следствие, большие удельную поверхность и кислотность относительно образца, синтезированного в Главе 4.

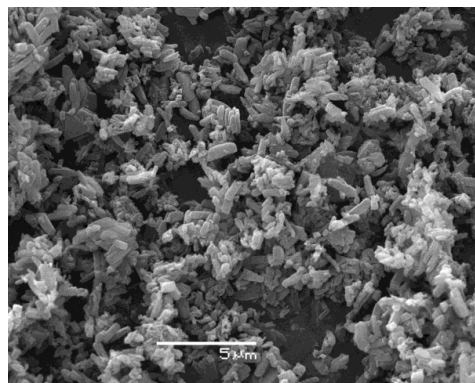
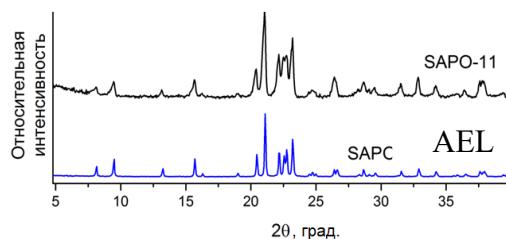


Рисунок 5.1 – Дифрактограмма (слева) и изображение СЭМ (справа) полученного образца.

Таблица 5.2 – Текстульные и кислотные свойства образца SAPO-11.

	$S_{БЭТ}$, m^2/g	$V_{\text{микропор}}$, cm^3/g	$V_{\text{мезопор}}$, cm^3/g	V_{Σ} , cm^3/g	HF	T, °C	a_{NH_3} , ммоль/г	Общая кислотность, ммоль/г
SAPO-11	262	0,09	0,08	0,17	0,12	143	0,22	0,49
						196	0,17	
						338	0,10	

Свойства носителей и катализаторов

Фазовый состав и текстульные свойства используемого предшественника оксида алюминия соответствуют бестемплатному образцу серии П-ПС-0 из Главы 3 (П-Предшественник).

В рамках наработки партии катализаторов и носителей получено около 3 кг темплатного Al_2O_3 (Катализатор №1 и носитель Катализатора №2). Для наработки носителя Катализатора №3 получено около 1,5 кг SAPO-содержащего носителя. Для получения необходимого количества катализатора было приготовлено более 4 л пропиточного раствора, содержащего предшественники активного компонента.

Согласно полученным данным (Таблица 5.3, Рисунок 5.2, Рисунок 5.3), носители обладают мезо-макропористой структурой пор. При этом носители имеют поры со средним размером около 5 нм, 54 нм и более 350 нм. На изображениях СЭМ видно, что размер макропор варьируется в диапазоне 230-500 нм, при этом в сферических областях можно наблюдать дополнительные поры размером 50-100 нм, что подтверждает связанность макропор между собой. При нанесении раствора предшественников активного компонента на носители катализаторов №2 и №3 можно заметить примерно одинаковые изменения объема пор, при этом изменяется как объем мезопор, так и макропор. В свою очередь, удельная площадь поверхности и доля пор в области 5 нм изменяются значительно только для носителя катализатора №3.

Вероятно, это связано с адсорбцией предшественников активного компонента на поверхности частиц SAPO-11.

Прочность носителей Катализатора №2 (Катализатор №1) по «торцу» и «образующей» составляет 8,2 и 2,0 МПа, а Катализатора №3 – 13,5 и 3,0 соответственно.

Таблица 5.3 – Текстульные свойства синтезированных носителей и катализаторов и содержание нанесенных металлов.

Катализатор	$S_{БЭТ}^1$, м ² /г	$V_{\text{микропор}}^1$, см ³ /г	$V_{\text{мезопор}}^1$, см ³ /г	$V_{\text{макропор}}^2$, см ³ /г	V_{Σ}^2 , см ³ /г	Содержание элементов ³ , мас. %		
						Ni	Co	Mo
Катализатор №1	126	0,006	0,34	0,62	0,98	-	-	-
Катализатор №2	114	0,003	0,22	0,52	0,74	0,4	2,2	11,7
Катализатор №2 Фракция	131	-	0,22	-	0,26 ¹	0,35	2,25	10,3
Носитель Катализатора №3	211	0,011	0,33	0,53	0,77	-	-	-
Катализатор №3	141	0,004	0,20	0,43	0,58	0,36	2,1	11,2

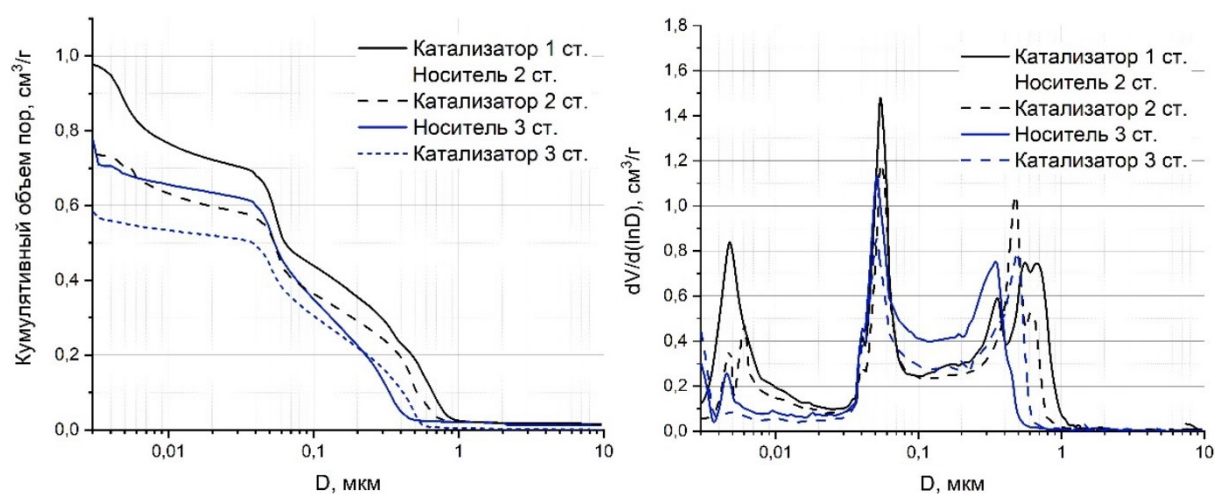


Рисунок 5.2 – Кривые интрузии ртути (слева) и распределение пор по размеру (справа) носителей и катализаторов.

¹ Адсорбция азота при 77К;

² Ртутная порометрия;

³ Рентгенофлуоресцентный анализ.

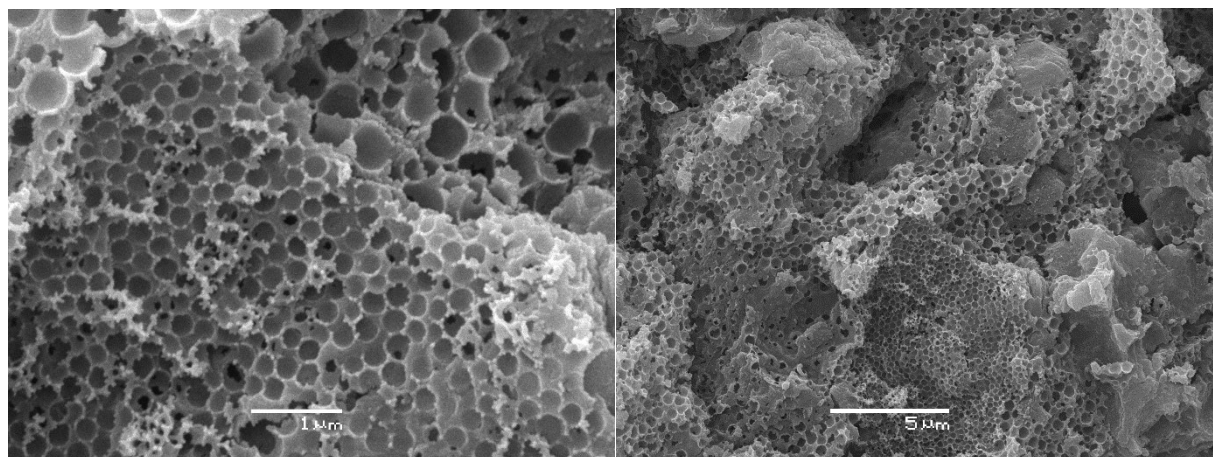


Рисунок 5.3 – Изображения СЭМ пористого пространства образца Катализатора №2.

Для фракции Катализатора №2 200-250 мкм исследовано изменение пористости при разрушении. Согласно данным азотной порометрии (Таблица 5.3 и Рисунок 5.4) мезопористая структура образца сохраняется. В то время как методом ртутной порометрии оценить изменения макропористой структуры невозможно, однако, согласно полученным изображениям СЭМ, структура сохраняется при измельчении катализатора (Рисунок 5.5). Можно сказать, что фракционирование не приводит к значительным изменениям текстурных свойств катализатора.

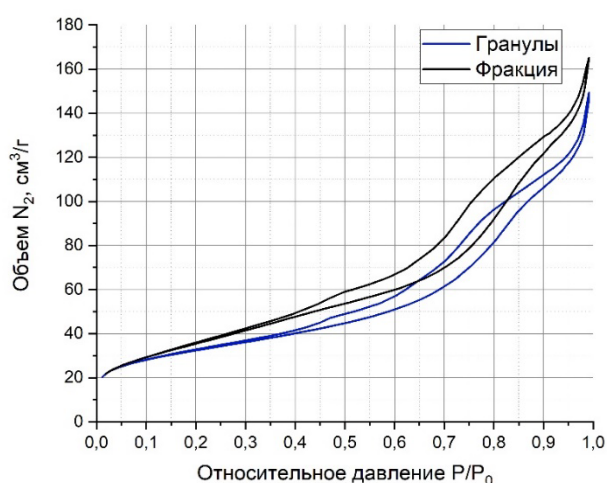


Рисунок 5.4 – Изотермы адсорбции $N_2/77K$. На вставке изображено распределение объёма пор по их размерам, рассчитанное методом ВЖН.

Согласно данным рентгенофазового анализа (Рисунок 5.6, слева), при нанесении активного компонента на дифрактограммах не появляются дополнительные рефлексы. Вероятно, это связано либо с размером частиц предшественника активного компонента, либо с тем, что предшественник активного компонента представляет собой доли форм молибденовых соединений с массовым содержанием на поверхности катализатора менее 5%. В свою очередь, на спектрах КРС присутствует наложение полос, в том числе из-за взаимного влияния и искажения Мо-содержащих ионов, что мешает корректной интерпретации спектров. Тем не

менее, можно выделить несколько полос: $820\text{--}860\text{ см}^{-1}$, 930 см^{-1} и 945 см^{-1} (Рисунок 5.6, справа). В соответствии с этим активный компонент можно рассматривать как смесь цитратных комплексов Mo и Co (930 см^{-1}) [217], а также полианионов Mo (полосы в диапазоне $840\text{--}950\text{ см}^{-1}$) [204].

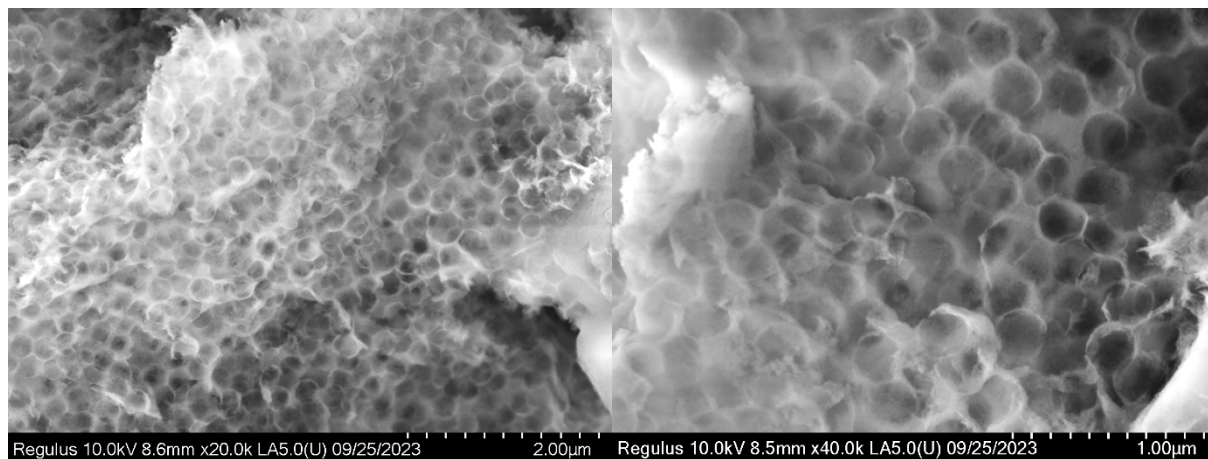


Рисунок 5.5 – Изображения СЭМ фракции использованного Катализатора №2.

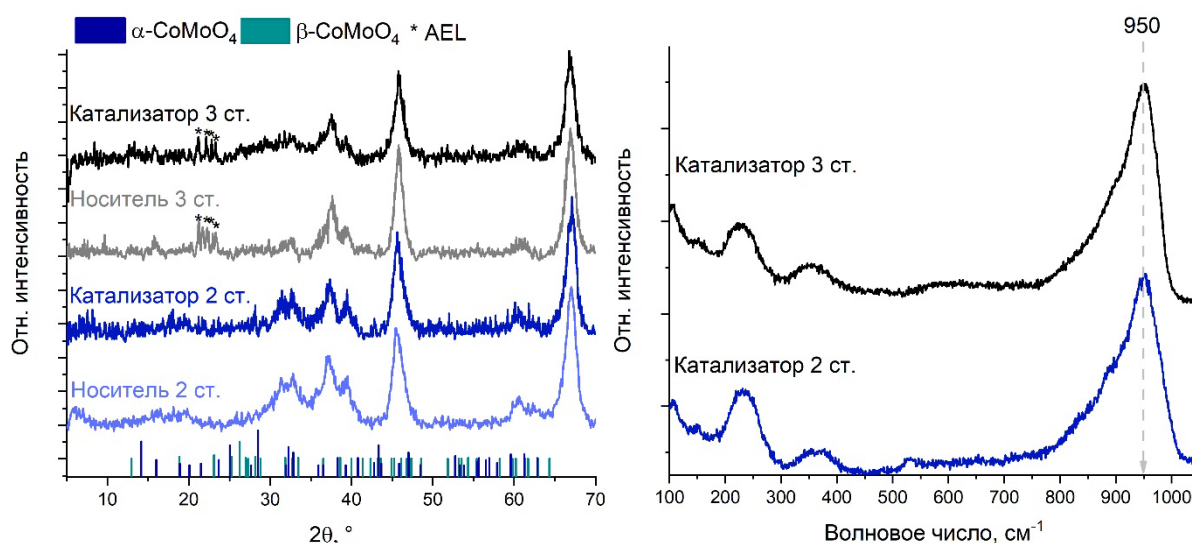


Рисунок 5.6 – Дифрактограммы (слева) носителей и катализаторов и спектры КРС (справа) катализаторов.

5.1 Каталитические испытания пакета катализаторов в процессе гидропереработки гудрона

Катализаторы №1, №2 и №3 были испытаны в процессе ГПГ [180–193]. Данная технология предполагает последовательное подключение трех реакторов, каждый из которых заполнен одним из катализаторов, обладающих определенной функцией. Так, в первом реакторе находится защитный слой катализатора (Катализатор №1), во втором – катализатор гидроочистки (Катализатор №2) и в третьем – катализатор углубленной гидроочистки (Катализатор №3) (Рисунок 5.3). Основной задачей данной работы было получение продукта ГПГ с содержанием

серы ниже 0,5 мас.%. Сведения об апробации разработанных носителей представлены в Приложении Ж.

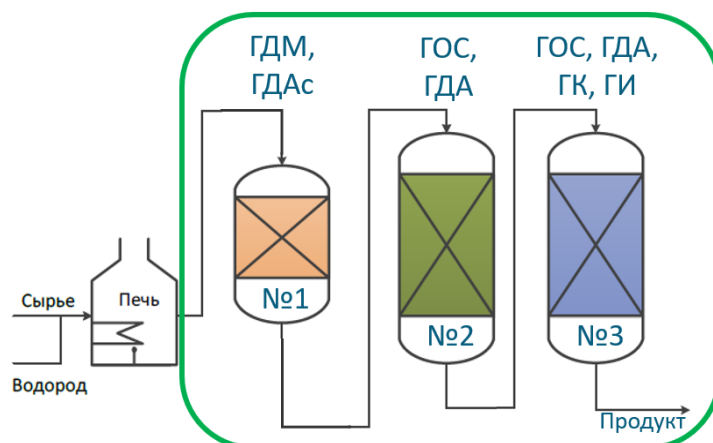


Рисунок 5.7 – Схема процесса ГПГ.

С целью получения ценных продуктов из гудрона был проведен подбор оптимальных условий, в частности температуры, для каждой стадии. Для первой стадии температуры процесса варьировались в диапазоне 350-410°C. Как видно из данных, расположенных на Рисунках 5.8 и 5.9, только при температуре выше 400°C можно наблюдать значительные изменения в свойствах нефтепродукта относительно исходного сырья, что может быть связано с переходом компонентов гудрона в более стабильные и устойчивые вещества из-за протекания процессов конденсации, крекинга и др. Однако, конверсия металлов при заданной температуре менее 3%. Поднятие температуры процесса на 10°C повышает конверсию металлов, то есть деметаллизацию, до 42%. Вероятно, при 410°C реакция переходит в область термического крекинга, что видно по снижению вязкости продукта практически на два порядка и снижению содержания фракций с $T_{кип} > 550^\circ\text{C}$ на 36%. Возможно, групповой состав продукта также изменяется, в результате чего наблюдается осаждение асфальтенов на поверхности катализатора и высокая степень деметаллизации. При подключении второго реактора к процессу ГПГ наблюдаются значительные изменения связанных с содержанием гетероатомов свойств продукта даже при 350°C. Так, степень ГОС относительно продукта 1 стадии составляет 44%. При повышении температуры до 400°C степень ГОС поднимается до 74% относительно продукта 1 стадии и 79% относительно сырья. В свою очередь, степень ГДМ достигает 86% относительно сырья. Высокие степени гидроочистки во всем диапазоне температур явно демонстрируют высокую активность катализатора по отношению к сырью, продукту 1 стадии ГПГ. При подключении третьего реактора ГПГ уже при 350°C достигается целевой показатель – содержание серы в продукте менее 0,5 мас.%. В свою очередь, степень ГДМ стремится к 100%, т.к. содержание металлов в продукте находится на пределе и ниже обнаружения. При увеличении температуры до 390°C можно заметить, что степень ГОС выросла на 30% относительно продукта

2 стадии. При этом свойства, демонстрирующие активность в процессах крекинга, изменяются незначительно.

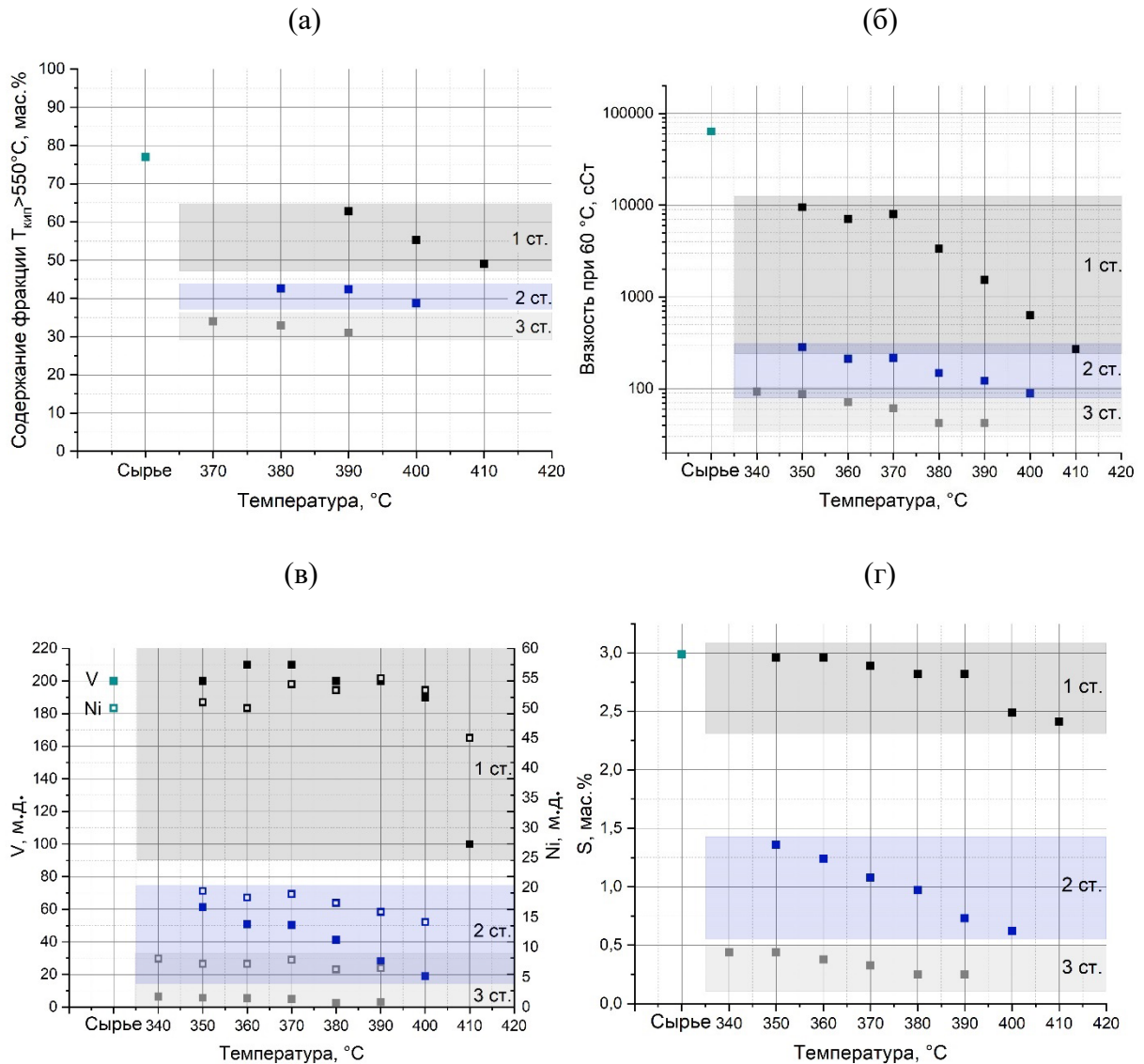


Рисунок 5.8 – Свойства нефтепродуктов на разных стадиях при различных температурах: содержание фракции с $T_{кип} > 550^{\circ}\text{C}$ (а), вязкость при 60°C (б), содержание металлов (в) и серы и (г).

Надо понимать, что температурная обработка нефтяных остатков на первой стадии ГПГ стимулирует процессы деконструкции, конденсации и осаждения. Катализатор в данном процессе выполняет роль накопителя отложений. Протекающие процессы значительно облегчают сырье, а реакции гидроочистки происходят за счет термического гидрогенолиза. Однако, продукт первой стадии все еще является тяжелым остатком. На второй стадии углеводороды подвергаются как термической, так и каталитической обработке. При этом реакции гидроочистки протекают и при относительно низких температурах, рост конверсии ГОС при увеличении температуры связан не только с ускорением реакций гидроочистки, но и также с протекающими реакциями гидрокрекинга, облегчающими молекулы и способствующим их

координации к активным центрам. На данной стадии нефть претерпевает все возможные простейшие процессы превращений такие как крекинг насыщенных молекул, отщепление боковых цепей ароматических молекул и др. В результате, углеводороды становятся более сложными для дальнейшей переработки, поскольку основная масса остаточных гетероатомов находится в сконденсированных полиароматических соединениях. Более того, вследствие протекания ГДМ катализатор второй стадии может терять активность из-за адсорбции металлов на активных центрах катализатора. Таким образом, работа катализатора третьей стадии направлена на селективное ГОС посредством реакций изомеризации при отсутствии отравления катализатора металлами.

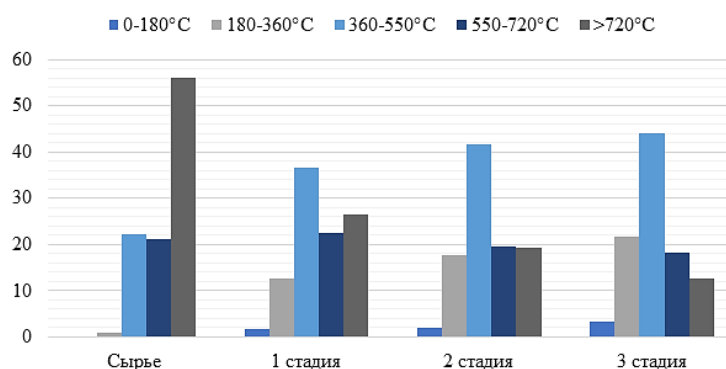


Рисунок 5.9 – Фракционный состав сырья и продуктов ГПГ.

В общем итоге, в результате пилотирования процесса ГПГ на разработанных носителях катализаторов удалось достичь следующих показателей: снижение плотности при 20°C с 1030,3 кг/м³ до 931,0 кг/м³, вязкости при 60°C с 63734 сСт до 39 сСт, степень ГОС 92%, степень ГДМ 96%, конверсия фракции с $T_{кип} > 550^\circ\text{C}$ 68%. В рамках оптимизации режимов катализатор 1 стадии проработал более 1700 часов, катализатор второй стадии более 1300 часов, а катализатор третьей стадии более 1000 часов, сохраняя активность. Свойства продукта, наработанного спустя 1000 ч пробега трех катализаторов, и материальный баланс процесса представлены на Рисунке 5.10.

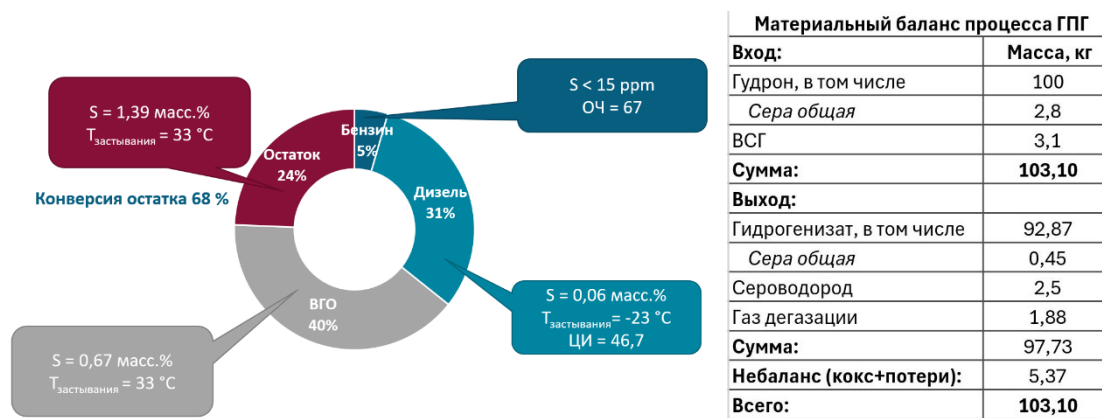


Рисунок 5.10 – Свойства продукта, наработанного спустя 1000 ч пробега трех катализаторов, (слева) и материальный баланс процесса (справа).

Свойства отработанного Катализатора №1

После процесса ГПГ Катализатор №1, выступающий защитным слоем катализаторов, отвечающий за функции ГДМ и ГДАс, отработавший на различных режимах более 1700 ч, был проанализирован с точки зрения элементного и фазового состава, а также методом СЭМ и СЭМ-ЭДА для оценки состояния пористой структуры.

Согласно элементному анализу, Катализатор №1 накопил около 14 мас.% металлов (V 11,5 мас.%, Ni 2,4 мас.%), что также отразилось на фазовом составе. На дифрактограмме на Рисунке 5.11 видны заметные рефлексы, относящиеся к V_2O_5 .

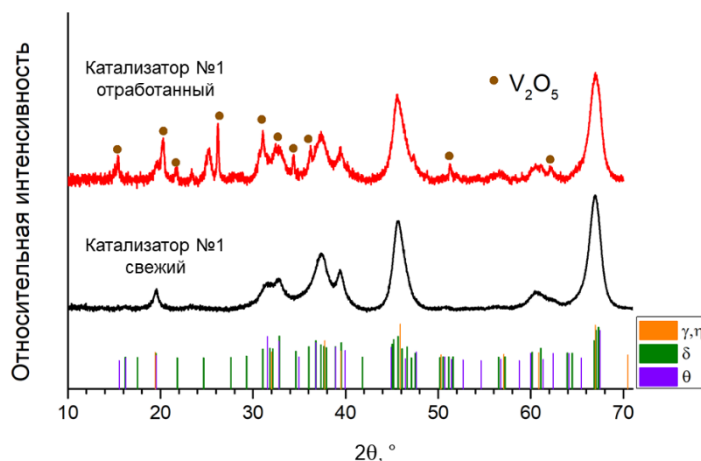


Рисунок 5.11 – Дифрактограмма отработанного Катализатора №1.

На изображениях СЭМ среза гранулы (Рисунок 5.12, слева) видно корочковое распределение сорбированных металлов по поверхности катализатора. Энергодисперсионный анализ пяти областей (Рисунок 5.13, Таблица 5.4) показывает, что их концентрация снижается с 30 мас.% на поверхности гранулы до 1,5 мас.% в центре гранулы. При этом можно заметить, что металлы на поверхности образуют стреловидные и пластинчатые частицы (Рисунок 5.12, справа), которые растут сквозь пористую структуру. Более того, полученная сетка макропор сохранилась несмотря на жесткие условия каталитического эксперимента.

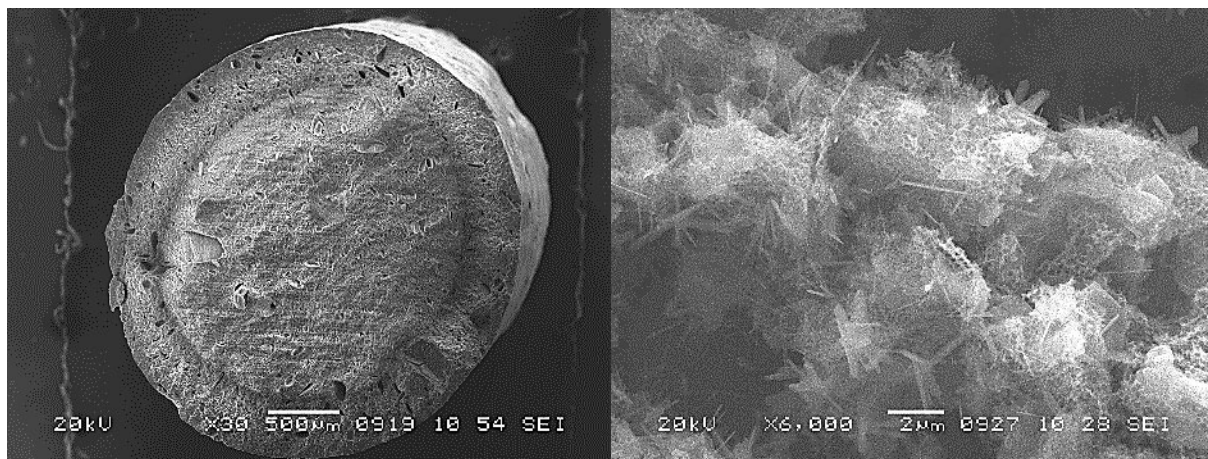


Рисунок 5.12 – Изображения СЭМ среза гранулы (слева) и пористой структуры (справа) отработанного Катализатора №1.

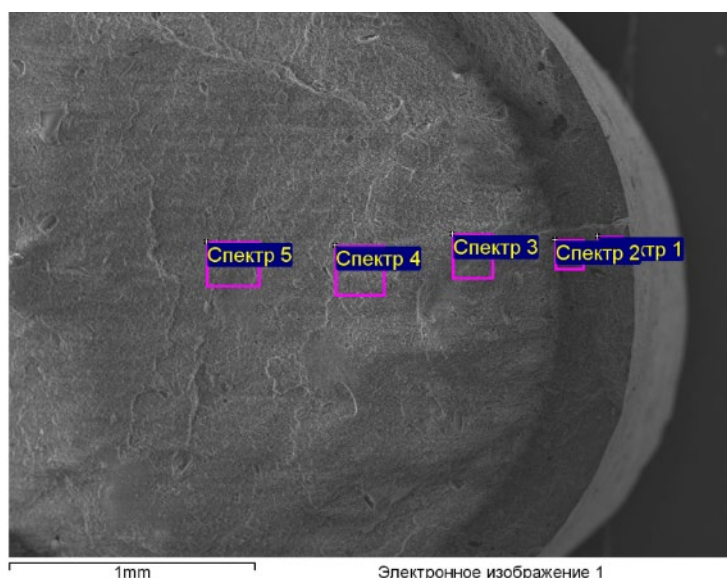


Рисунок 5.13 – СЭМ-ЭДА отработанного Катализатора №1.

Таблица 5.4 – Содержание элементов в различных спектрах Рисунка 5.13.

Содержание	Спектр				
	1	2	3	4	5
V, мас. %	25,3	17,5	3,9	0,9	0,9
Ni, мас. %	4,7	3,2	1,1	0,4	0,5

Фото отработанных, отмытых от остатков углеводородов и прокаленных при 550°C катализаторов представлено ниже (Рисунок 5.14). Катализаторы №1 и №2 изменили цвет из-за сорбции металлов на поверхности.



Катализатор №1 Катализатор №2 Катализатор №3

Рисунок 5.14 – Фотография прокаленных при 550°C отработанных катализаторов.

Таким образом, можно сказать, что разработанный метод синтеза алюмооксидных носителей, в том числе композитных, позволяет получать мезо-макропористую структуру пор со связанными каналами, сохраняя прочностные свойства материала. Получаемая структура пор способна накапливать высокие концентрации отложений (кокс и металлы), увеличивая время жизни катализаторов.

5.2 Гидроочистка нефтяной спекающей добавки с применением растворителей

Подготовка НСД

НСД – это твердый материал, получаемый из нефтяных остатков в результате различных химических и термических обработок. Существуют различные подходы к ГОС НСД, среди которых термические, экстракционные, окислительные, а также гидропереработка в отсутствие катализатора [32]. Однако данные подходы либо не дают необходимой степени ГОС, либо не сохраняют спекающую способность НСД. Гидропереработка в присутствии катализатора осложнена тем, что, в отличие от нефтяных остатков, НСД не разжижается при нагревании до температур, необходимых для гидроочистки. В связи с этим предложено растворение НСД в каком-либо растворителе с последующей подачей смеси в каталитический реактор гидроочистки [225]. НСД представляет собой смесь конденсированных полиароматических молекул различного состава и строения, молекулы содержат как полярные, так и неполярные части, диспергирование которых в жидкости может потребовать различные по химической природе растворители в определённых соотношениях. Наиболее простым решением для получения жидкой смеси НСД является применение толуола в качестве растворителя. При использовании массового соотношения НСД:толуол = 1:3 при комнатной температуре получается относительно устойчивая однородная смесь [НСД+толуол], пригодная для подачи в каталитический реактор гидроочистки.

Соотношение Н/С и фракционный состав исходной НСД, смеси [НСД+толуол] для гидроочистки и НСД, получаемой в результате вакуумной сушки при 130°C смеси [НСД+толуол], представлены в Таблице 5.5. Необходимо отметить, что выбранное соотношение НСД:толуол позволяет сохранить исходный химический и фракционный состав НСД, что демонстрируют свойства высушенной НСД после отгонки растворителя ([НСД+толуол] после сушки). Наблюдается наличие небольшого количества неотгоняемого толуола в использованных условиях сушки, что приводит к некоторому снижению концентрации гетероатомов (N, S) в НСД. Около 5-6% серы и азота удаляется из НСД в результате растворения НСД и последующей сушки. Таблица 5.5 – Фракционный и элементный состав НСД: исходной, растворенной в толуоле, выделенной из смеси с толуолом, а также продукта гидропереработки после сушки от толуола.

	Температура кипения, °C	Исходное сырьё			Продукт ГП
		НСД	[НСД+толуол]	[НСД+толуол] после сушки	[НСД+толуол] после сушки
Массовое соотношение, %	0-180	0,0	54,0	7,1	0,2

Продолжение Таблицы 5.5

	Температура кипения, °С	Исходное сырье			Продукт ГП
		НСД	[НСД+толуол]	[НСД+толуол] после сушки	[НСД+толуол] после сушки
Массовое соотношение, %	180-360	0,4	0,6	0,9	22,8
	360-550	23,6	7,3	21,6	34,7
	550-720	20,0	7,6	17,8	14,2
	>720	55,2	30,0	51,9	27,8
Содержание элементов	N, мас. %	1,51	1,0 ¹	1,33	0,92
	S, мас. %	5,42	2,8 ¹	4,71	3,38
	H/C, ат./ат.	1,09	1,0 ¹	1,10	1,41

Каталитические эксперименты

Проведение процесса в условиях, близких к границе термического крекинга (380°C, давление водорода 80 атм, ОСПС_[НСД+толуол] 0,5 ч⁻¹), позволяет реакциям гидрогенолиза C-S связей протекать без использования активного компонента (СоМо и др.). Для протекания реакций, во время которых происходит накопление коксовых отложений, требуется развитая поверхность, поэтому мезо-макропористый Катализатор №1, предоставляющий такую поверхность, без нанесенного активного компонента показывает активность в реакции гидроочистки НСД (Таблица 5.5, Таблица 5.6). Степень ГОС сырья, представляющего собой растворенную в толуоле НСД, на Катализаторе №1 составила 23,8%, при этом соотношение Н/С увеличилось с 1,0 до 1,2. Продукт гидропереработки после отгонки растворителя содержит 3,38 мас.% серы согласно данным CHNS-анализа. С учетом неотгоняемого толуола степень ГОС, определяемая методом CHNS, составила около 33%, немного меньшее значение – 27% дает анализ по общей сере методом ГОСТ 32465-2013. Соотношение Н/С увеличилось до 1,4, вероятно, в результате добавления продуктов термического крекинга с большей степенью гидрирования, чем сырье, и имеющих относительно сильное взаимодействие с частицами НСД. Это также подтверждается сдвигом фракционного состава в сторону легких углеводородов (Таблица 5.5) и увеличением доли летучих веществ на 26% (Таблица 5.6). С другой стороны, спекающая способность НСД, гидроочищенной на Катализаторе №1, упала на 32 единицы.

С целью увеличения значений степени ГОС и спекающей способности гидроочищенной НСД процесс был проведен в более жестких условиях в присутствии катализатора с нанесенным

¹ Анализ носит оценочный характер, так как проба образца, состоящая из легколетучего толуола, перед анализом обдувается гелием, что может приводить к некорректным результатам.

СоМоNi-компонентом. Использование нанесенного катализатора увеличивает глубину ГОС, а более жесткие условия, особенно повышенная температура, увеличивают скорость не только реакций ГОС и гидрокрекинга, но и конденсации молекул. Таким образом, балансируя активностью катализатора и условиями процесса, можно регулировать содержание летучих углеводородов и конденсированной полиароматики.

Таблица 5.6 – Свойства НСД, сырья и продукта гидроочистки на Катализаторе №1.

	Сырье		Продукт ГП	
	НСД	[НСД+толуол]	[НСД+толуол]	[НСД+толуол] после сушки
N, мас. %	1,51	1,0 ¹	1,0 ¹	0,92
S, мас. %	5,42	2,8 ¹	2,1 ¹	3,38
H/C, ат./ат.	1,09	1,0 ¹	1,2 ¹	1,41
Зольность, %	0,23	—	—	0,19
Массовая доля летучих веществ, %	63,1	—	—	79,4
Массовая доля общей серы, %	4,79	—	—	3,48
Массовая доля общего углерода, %	86,1	—	—	87,9
Индекс спекаемости (1:5)	81	—	—	49

Эксперимент №2 был проведен с использованием мезо-макропористого Катализатора №2 с нанесенным активным компонентом, при этом были изменены условия процесса: температура увеличена на 10°C, давление водорода – на 20 атм (390°C, 100 атм, 0,5 ч-1). В результате высокой активности катализатора наблюдалось расслоение продукта: более плотный продукт с высоким содержанием кокса накапливался в реакторе (остаток в реакторе), а более легкий выходил из него. Относительно введенного количества НСД (365 г) общее количество полученного продукта (после сушки) составило 79 мас.%, в котором было около 80% плотного продукта. В Таблице 5.7 представлены параметры сырья и полученных продуктов на Катализаторе №2. Наблюдается существенное снижение содержания серы во всех фазах продукта гидропереработки и увеличение соотношения H/C относительно сырья. Остаток в реакторе после отгонки

¹ Анализ носит оценочный характер, так как проба образца, состоящая из легколетучего толуола, перед анализом обдувается гелием, что может приводить к некорректным результатам.

растворителя содержал 1,6 мас.% серы (степень ГОС 74% относительно исходной НСД) и соотношение Н/С равное 1,1 (Рисунок 5.15). Свойства остатка, который можно назвать гидроочищенной НСД, близки к свойствам исходной НСД, за исключением содержания гетероатомов и небольшим ухудшением спекающей способности. Полученная гидроочищенная НСД относится к коксу G15 по Грей-Кингу и имеет относительно высокий индекс спекаемости. Таблица 5.7 – Свойства НСД, сырья и продуктов ГП на Катализаторе №2.

	НСД	[НСД+толуол]	Легкий продукт ГП	Легкий продукт ГП после сушки	Остаток в реакторе после сушки
N, мас. %	1,89	1,2 ¹	0,5 ¹	1,21	1,40
S, мас. %	6,02	3,7 ¹	0,5 ¹	1,90	1,58
Н/С, ат./ат.	0,9	0,9 ¹	1,7 ¹	1,35	1,08
Зольность, %	0,27	—	—	—	0,30
Массовая доля летучих веществ, %	64,0	—	—	—	69,2
Массовая доля общей серы, %	4,60	—	—	—	1,72
Массовая доля общего углерода, %	86,1	—	—	—	90,6
Индекс спекаемости (1:5)	97	—	—	—	80
Индекс спекаемости (1:7)	86	—	—	—	73
Тип кокса по Грей- Кингу	G14	—	—	—	G15

Таким образом, результатом данной работы является не только принципиальная возможность гидроочистки НСД, но и выявление способов коррекции глубины гидрообессеривания НСД при поддержании ее спекающих свойств. Показано, что эффективно извлекать серу из крупных полиароматических молекул без активного CoMoNi-компонента невозможно: спекающая способность НСД падает. Но ее можно сохранить, если использовать активный в гидроочистке катализатор и дополнительно поддерживать процессы

¹ Анализ носит оценочный характер, так как проба образца, состоящая из легколетучего толуола, перед анализом обдувается гелием, что может приводить к некорректным результатам.

поликонденсации, ужесточая условия: в частности, увеличивая температуру и/или кислотность катализатора.



Рисунок 5.15 – Фотография гидроочищенной НСД.

В отличие от существующих методов и подходов к обессериванию (термические, экстракционные, окислительные) НСД [32], применение каталитического процесса в присутствии водорода позволяет сохранять спекающие свойства НСД. Однако, данный процесс требует оптимизации и подбора растворителя НСД, состава катализатора и условий его эксплуатации (температура, давление, ОСПС), а также способа удаления растворителя.

5.3 Каталитическая переработка фракции пиролизного масла

Прогресс в области сортировки пластиковых отходов, а также потребление определённых видов пластмасс предполагает полиэтилены и полипропилены, как основное сырьё для пиролизного масла [226]. Процесс переработки может состоять из выделения наиболее ценных фракций пиролизного масла с последующим облагораживанием и получением углеводородов с высокой добавленной стоимостью. Катализаторами для таких процессов могут быть материалы, обладающие функциями гидрирования, ГК и ГИ. Для поддержания экономической целесообразности процесса, необходимо вовлечь большее количество фракций, в том числе высококипящих, а катализаторы должны иметь высокий срок эксплуатации, то есть, быть устойчивыми к дезактивации. Срок службы таких катализаторов может быть повышен за счёт создания иерархической мезо-макропористой структуры [227]. Сведения об апробации разработанных носителей представлены в Приложении И.

Свойства используемой фракции пиролизного масла, полученного из смеси полиэтилена и полипропилена, представлены в Таблицах 5.8 и 5.9. Фракция представляет собой желто-коричневую жидкость с ароматом жженной пластмассы. С химической точки зрения, сырьё

содержит более 90 мас. % углеводородов с $T_{\text{кип}} < 360^{\circ}\text{C}$, а также высокое содержание углеводородов C_{17+} (58,2 мас.%).

Для исследования и получения опыта гидропереработки фракции пиролизного масла использовали фракцию (200-250 мкм) Катализатора №2, обладающего развитой структурой макро- и мезопор и умеренной Льюисовской кислотностью. Каталитический эксперимент проводился до появления перепада давления более 10 атм, в течение 144 ч.

Качественный и полуколичественный анализ методом ГХ-МС сырья и продуктов, отобранных в первые 12 ч и последние 144 ч, а также их плотность и вязкость (Таблица 5.8) подтверждают незначительные изменения свойств получаемого продукта. Действительно, в изученных условиях с течением времени не наблюдается существенных изменений свойств получаемых продуктов. Используемый катализатор проявляет активность в процессе гидрирования, при этом дезактивации катализатора не наблюдается.

Таблица 5.8 – Плотность, вязкость и групповой состав (мас. %) сырья и продуктов, наработанных в начале и конце пробега катализатора.

Свойство		Сырьё		Продукт			
				12 ч		144 ч	
ρ_{20} , кг/м ³		796,0		785,0		787,9	
ν_{20} , сСт		3,9		4,0		5,3	
Ненасыщенные и циклические	$\text{C}_5\text{-C}_{10}$	6,8%	28,3%	4,2%	5,6%	4,1%	8,0%
	$\text{C}_{11}\text{-C}_{16}$	9,3%		0,7%		1,5%	
	C_{17+}	12,2%		0,7%		2,4%	
О-содержащие	$\text{C}_3\text{-C}_{10}$	0,3%	6,4%	0,2%	3,9%	0,6%	4,0%
	$\text{C}_{11}\text{-C}_{16}$	1,8%		0,3%		0,8%	
	C_{17+}	4,2%		3,4%		2,6%	
Парафины	$\text{C}_5\text{-C}_{10}$	3,0%	65,3%	9,6%	90,5%	10,5%	88,0%
	$\text{C}_{11}\text{-C}_{16}$	20,9%		29,8%		30,6%	
	C_{17+}	41,4%		51,1%		46,9%	

Полученные пробы углеводородов были смешаны в единый продукт (Таблица 5.9). Полученный продукт имеет практически идентичный фракционный состав и повышенную температуру помутнения и застывания, что, вероятно, связано с гидрированием большей части ненасыщенных соединений.

По полученным результатам можно сказать, что на данном режиме работы катализатора и его типе перепад давления, возникший в процессе переработки, вероятно, не связаны с

коксованием. Это подтверждают данные низкотемпературной адсорбции азота и термогравиметрического анализа, проведенные для отработанных и отмытых катализаторов в начале и в конце слоя (Рисунок 5.16, Таблица 5.9). Текстуальные свойства образцов катализатора в начале насыпного слоя реактора и в конце его не отличается, что говорит об устойчивости порового пространства катализатора к дезактивации. Уменьшение удельной поверхности относительно свежего катализатора может свидетельствовать о формировании более грубодисперсных фаз активного компонента. Потери при прокаливании до 800°C (Таблица 5.10) отличаются незначительно, что говорит о равномерности использования каталитического слоя.

Таблица 5.9 – Свойства сырья и продуктов гидропереработки средней фракции пиролизного масла.

Свойство		Сырье	Продукт
ρ_{20} , кг/м ³		796,0	786,3
v_{20} , сСт		3,9	4,7
$T_{\text{помутнения}}$, °C		-4,8	+5,0
$T_{\text{застывания}}$, °C		-10,3	-3,4
$T_{\text{вспышки}}$, °C		< +25	< +25
Фракционный состав, мас. %	0-180°C	10,0	11,3
	180-360°C	81,0	79,1
	360-540°C	8,9	9,6
	540-720°C	0,1	0,0

Согласно проанализированным данным, остановка каталитического эксперимента вследствие перепада давления не связана с блокировкой поверхности катализатора и его коксованием. Переработка при 310°C жирных олефинов и парафинов в сырье и продуктах с $T_{\text{кип}} > 300^\circ\text{C}$ (C_{17+}) сопровождается расслоением углеводородов на газ и жидкость. Учитывая, что реактор имеет необогреваемую зону на входе и выходе (около 15 см), жидкость может оставаться в этой части реактора, формируя воск, жирный парафин, который, накапливаясь в реакторе, вызывает перепад давления и впоследствии остановку процесса.

Таблица 5.10 – Физико-химические свойства образцов отработанного Катализатора №2.

Образец	Адсорбция-десорбция азота при 77 К			ППП, %
	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г	$V_{\text{общий}}$, см ³ /г	
Начало слоя	82	0,18	0,20	7,3
Конец слоя	83	0,15	0,24	6,1

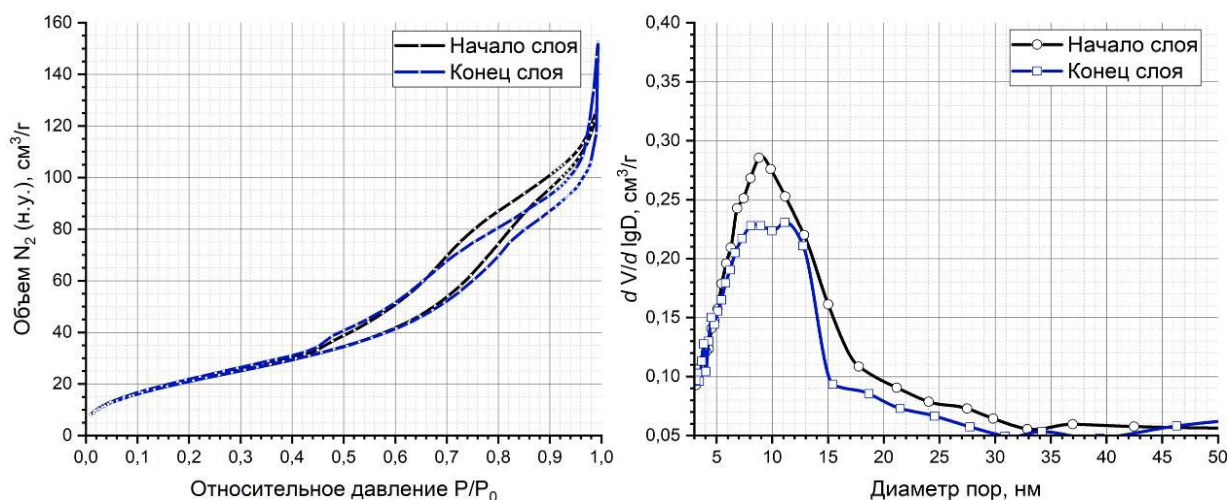


Рисунок 5.16 – Изотермы адсорбции $N_2/77K$ (слева) и распределение пор по размеру, рассчитанное методом ВЖН.

Таким образом, можно сказать, что переработка пиролизного масла и его фракций является перспективным направлением получения ценных углеводородных продуктов. Однако для обеспечения продолжительного пробега катализатора необходимо учитывать размер перерабатываемых молекул и использовать катализатор с соответствующей пористостью. В отличие от «традиционного» сырья, где главной проблемой является коксование, при переработке пластиковых отходов одной из главных проблем является «воскование» реактора. Для решения данной задачи необходимо обеспечивать функцию крекинга и изомеризации в катализаторе, подбирая температуру процесса и добавляя в него кислотные добавки, такие как цеолиты или цеолитоподобные материалы.

Для проверки данной теории был использован Катализатор №3. Катализатор был фракционирован для переработки сырья такого же состава. Процесс проводили при температурах 300 и 360-390°C. Получаемый продукт анализировали по температуре помутнения углеводородов. Однако, температура помутнения изменялась незначительно (Рисунок 5.17), что указывает на низкое содержание активных, кислотных центров в катализаторе. Выход жидких углеводородов составил 100%, что также указывает на инертность перерабатываемых молекул.

С целью повышения количества кислотных центров в носителе Катализатора №3 было повышено содержание SAPO-11 в три раза. Данный катализатор был испытан на фракции пиролизного масла с диапазоном кипения 170-410°C при температурах 340-390°C. Исходя из данных, представленных на Рисунке 5.18, процесс гидрокрекинга и изомеризации запускается при 370°C. При этом выход жидких углеводородов составляет практически 100% при температурах процесса 340-380°C, только при достижении температуры 385°C выход снижается и составляет 95%, а при 390°C – 90%.

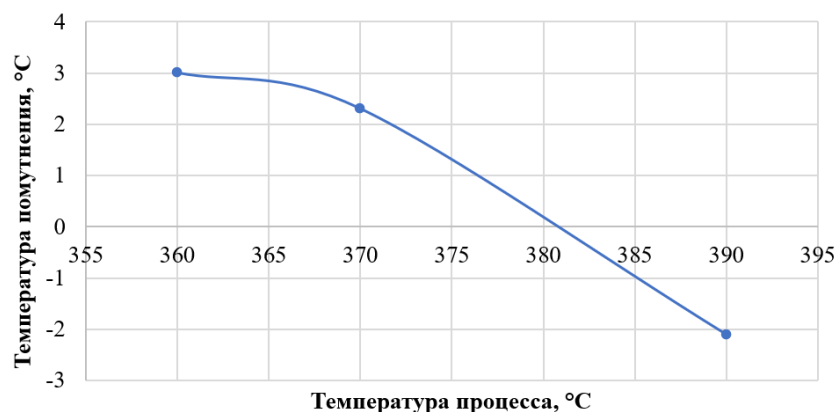


Рисунок 5.17 – Изменение температуры помутнения углеводородов в зависимости от температуры процесса на Катализаторе №3.

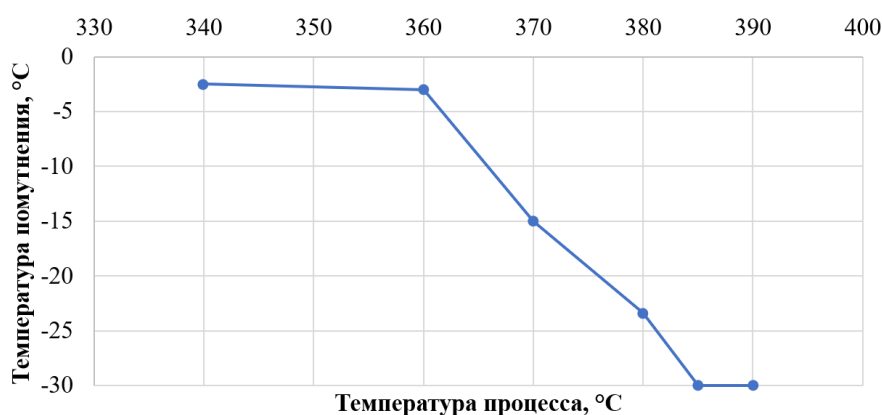


Рисунок 5.18 – Изменение температуры помутнения углеводородов в зависимости от температуры процесса на Катализаторе №3 с увеличенным содержанием кислотных центров.

Температура 385°C была выбрана как оптимальная, позволяющая получать продукт с низкой температурой помутнения (-30°C) при низких потерях жидких углеводородов. На данной температуре были проведены полу-ресурсные испытания в течение 450 часов. Как видно из графика косвенной активности катализатора с точки зрения температуры помутнения (Рисунок 5.19), катализатор через 100 ч выходит на стационарную активность. Изменение активности, а точнее, ее снижение начинается спустя 300 ч работы катализатора, что может быть связано с последствиями ширины перерабатываемой фракции.

Согласно данным ГХ-МС анализа (Таблица 5.11), наработанный продукт представляет собой преимущественно смесь парафинов. Можно наблюдать перераспределение по количеству атомов углерода в скелете, а именно, сдвиг от более крупных молекул (C_{17+}) к более мелким ($C_{12}-C_{16}$), что указывает на активное протекание процессов крекинга. Согласно данным фракционного анализа (Рисунок 5.20), также наблюдается небольшое перераспределение веществ по температурам кипения, количество высокотемпературных компонентов снижается, а легких – увеличивается на 8,1 мас.%. В свою очередь, самая ценная часть, фракция с температурами

кипения 180-360°C, сохраняется. С точки зрения изомеризации, можно отметить, рост содержания изомеров с 7,1 мол.% до 31,2 мол.% во всем диапазоне длины углеводородного скелета.

Можно сказать, что баланс крекинга/изомеризации сдвинут в область крекинга за счет высокой температуры и высокой концентрации кислотных центров, что также могло стать причиной дезактивации катализатора. Учитывая данный опыт, для переработки фракций пиролизного масла следует подбирать условия и концентрацию кислотных центров таким образом, чтобы перерабатываемые крупные молекулы (C_{17+}) уменьшались, сохраняя фракционный состав в пределах ценности получаемого продукта.

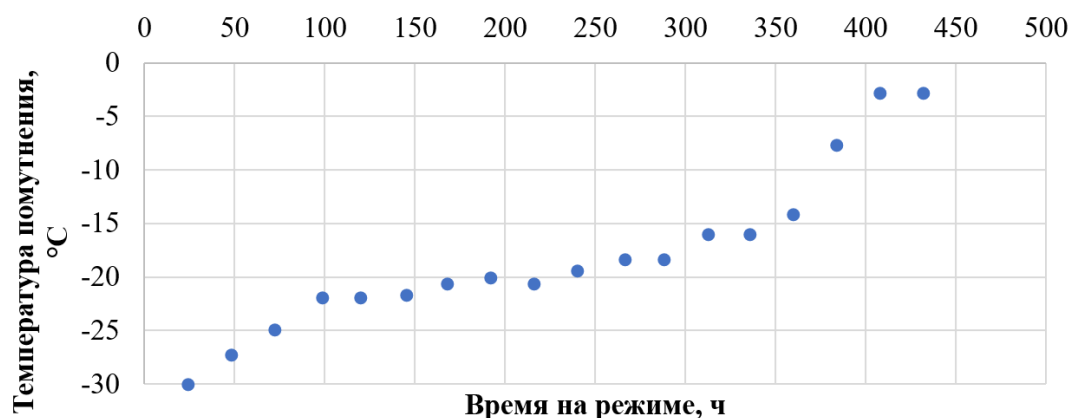


Рисунок 5.19 – Изменение активности Катализатора №3 с увеличенным содержанием кислотных центров со временем.

Таблица 5.11 – Компонентный состав сырья и продукта, наработанного при стационарной активности Катализатора №3 с увеличенным содержанием кислотных центров.

Содержание компонентов, мол.%		Сырьё		Продукт	
Ненасыщенные и циклические	C_3-C_{11}	5,6%	27,7%	4,2%	7,1%
	$C_{12}-C_{16}$	13,5%		1,4%	
	C_{17+}	8,6%		1,5%	
О-содержащие	C_3-C_{11}	0,2%	6,0%	0,1%	2,5%
	$C_{12}-C_{16}$	0,6%		0,4%	
	C_{17+}	5,2%		2,0%	
Н-парафины	C_3-C_{11}	3,9%	88,9%	13,3%	58,9%
	$C_{12}-C_{16}$	15,6%		28,9%	
	C_{17+}	45,8%		16,7%	
Изо-парафины	C_3-C_{11}	0,1%	7,4%	10,8%	31,2%
	$C_{12}-C_{16}$	0,6%		11,7%	
	C_{17+}	6,7%		8,6%	

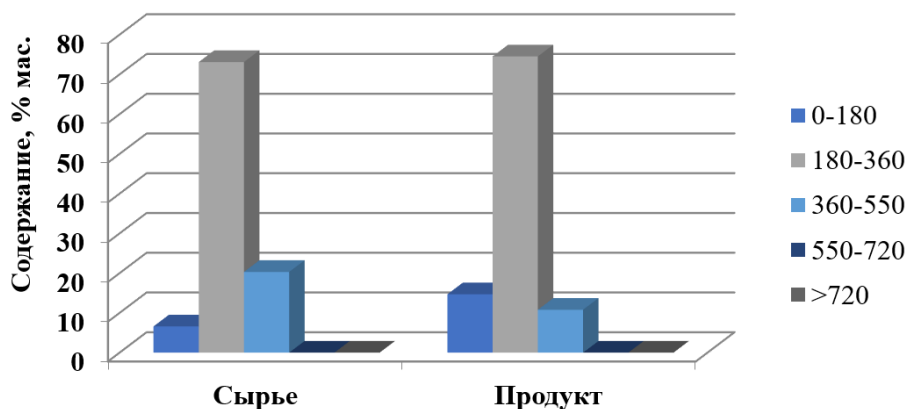


Рисунок 5.20 – Фракционный состав сырья и продукта, наработанного при стационарной активности.

Заключение к Главе 5

На примере процессов гидропереработки высококипящих фракций углеводородов показано, что разработанные основы приготовления алюмооксидных и алюмооксидных композитных носителей эффективны, а улучшенные текстурные свойства получаемых материалов, а именно, достаточная доля макропор в общем объеме пор, а также связанность пор между собой, делают катализаторы устойчивыми к дезактивации коксованием.

ВЫВОДЫ

1. Разработан темплатный метод приготовления алюмооксидных носителей, в том числе композитных, обладающих иерархической структурой пор, из бемита с ОКР 13 нм с игольчатой морфологией частиц, а также из смеси байерита с ОКР 36,4 нм и псевдобемита с ОКР 4,2 нм с псевдосферической морфологией частиц, на основе полимерных микросфер. Различия в фазовом составе предшественников метастабильного оксида алюминия приводят к формированию мезопор разного размера: 17 и 6 нм, соответственно. Большой размер мезопор способствует эффективному выходу газа при выжигании полимерного темплата, в отличие от материала с узкими мезопорами, в котором образуются трещины и каналы размером более 1 мкм. В обоих случаях гранулированный оксид алюминия имеет мультимодальную пористую структуру с долей макропор $> 35\%$ в общем удельном объеме пор. Показано, что связанная система пор оксида алюминия формируется при добавлении более 20 мас.% полимерного темплата.
2. Исследовано влияние фазового состава композитного алюмооксидного носителя, включающего галлуазитные нанотрубки, на активность и стабильность гранулированных CoMoNi-катализаторов в гидроочистке тяжелой нефти. Показано, что катализаторы, имеющие высокую удельную поверхностную плотность кислотных центров и непористые фазы в своем составе, склонны к более быстрому формированию углеродистых отложений по сравнению с мезопористым катализатором с относительно равномерно распределенными кислотными центрами по поверхности носителя.
3. Впервые установлено, что присутствие SAPO-5 в алюмооксидном композитном носителе приводит к формированию дополнительных крупных пор, в отличие от SAPO-11. Общий объем пор составляет в среднем $0,85 \text{ см}^3/\text{г}$ при 80% вклада макропор и $0,61 \text{ см}^3/\text{г}$ при 60% вклада макропор для материалов на основе SAPO-5 и SAPO-11 соответственно.
4. Показано, что CoMoNi-катализатор, нанесенный на композитный SAPO-5-алюмооксидный носитель, демонстрирует большую скорость дезактивации в процессе гидрооблагораживания нефтяных остатков по сравнению с SAPO-11-содержащим катализатором. Увеличение доли крупных мезопор CoMoNi-катализатора, содержащего SAPO-11, в результате использования полиакрилатного темплата может повысить стабильность катализаторов к дезактивации коксованием.
5. Ресурсные испытания в течение более 2000 ч подтвердили эффективность применения разработанных темплатных алюмооксидных CoMoNi-катализаторов в процессе гидрооблагораживания гудрона ($\rho_{20} = 1030,3 \text{ кг/м}^3$, $C_s = 2,99 \text{ мас.}\%$, содержание фракции с $T_{\text{кип}} > 550^\circ\text{C} = 77 \text{ мас.}\%$, $C_{V+Ni} = 250 \text{ м.д.}$), в том числе высокую активность в гидродеметаллизации и гидроочистке. В результате трехстадийного процесса достигнуто

снижение следующих показателей: плотности ρ_{20} на 99 кг/м³, содержания серы на 92 %, содержания фракций с $T_{\text{кип}} > 550^\circ\text{C}$ на 68 %, содержания металлов на 96%.

6. Предложен и экспериментально протестирован новый каталитический способ гидроочистки нефтяной спекающей добавки (НСД). Показано, что при использовании толуола в качестве растворителя НСД с содержанием серы 6 мас.% с последующей гидроочисткой на неподвижном слое CoMoNi-катализатора позволяет получить коксовый продукт с выходом 63 мас.%, сохраняющий спекающие свойства, и степенью обессеривания 74%. Гидроочищенная НСД относится к коксу G15 по Грей-Кингу и имеет высокий индекс спекаемости 1:5 (80). Показано, что увеличение доли легких углеводородов при снижении доли конденсированных полиароматических соединений может приводить к ухудшению спекающих свойств НСД.
7. Выявлена возможность каталитической гидропереработки средней фракции пиролизного масла из пластиковых отходов с получением смеси углеводородов с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Показано, что катализаторы, используемые для гидрооблагораживания тяжелого нефтяного углеводородного сырья, эффективны для гидропереработки пиролизного масла и его фракций. Установлено, что гидропереработка пиролизного масла, полученного из пластиковых отходов полиэтилена и полипропилена, с высоким содержанием C_{17+} парафинов, в присутствии катализаторов без кислотных добавок приводит «воскованию» реактора и остановке процесса. Введение кислотных компонентов в состав носителя увеличивает стабильность CoMoNi-катализатора, в результате проведения процесса в течение 300 ч получена смесь углеводородов, состоящую из 31,2 мол.% изопарафинов и 74,5 мас.% фракции с температурой кипения 180-360°C, и температурой помутнения -25°C.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю к.х.н. в.н.с. Пархомчук Е.В. за возможность развиваться во всех направлениях в рамках и вне рамок научной работы. Особая благодарность сотруднику НТК «Темплатный синтез» м.н.с. Полухину А.В. за каталитические испытания в лабораторном масштабе, бывшим сотрудникам НТК Шаманаевой И.А., Шестаковой Д.О., Саньковой Н.Н. и Лузиной Е.В. за поддержку и помощь в выполнении работы на разных ее этапах. Сотрудникам НТК Вдовиченко В.А., Лысикову А.И., Бабиной К.А. и Брагиной А.А. за поддержку и помощь в выполнении работы на текущем ее этапе. Автор выражает признательность студентам ФЕН НГУ Селезневой Д.А. и Прусову Г.С. за участие в продолжении изучения затронутых автором вопросов.

Автор благодарит сотрудников Института катализа им. Г.К. Борескова за проведение физико-химических анализов: Атаманову Л.Н., Мельгунова М.С., Аюпова А.Б., Алексееву Н.А., Рудину Н.А, Супруна Е.А., Панафидина М.А. и Метальникову В.М.

Список опубликованных по теме диссертации работ

1. Vorobyeva E.E., Mel'gunov M.S., Luzina E.V., Parkhomchuk E.V. Hard-templated macroporous alumina with thick mesoporous walls: The key factors of pore formation // *Ceramics International*. – V. 49. – № 22, Part A. – P. 34880-34889.
2. Vorobyeva E.E., Shamanaeva I.A., Polukhin A.V., Lysikov A.I., Parkhomchuk E.V. SAPO-containing alumina CoMoNi-catalysts for hydrotreatment of heavy oil: Pore hierarchy as a key parameter for catalyst stabilization // *Fuel*. – 2023. – V. 334. – P. 126676.
3. Воробьева Е.Е., Полухин А.В., Лысиков А.И., Пархомчук Е.В. Каталитическое гидрообессеривание нефтяной спекающей добавки // *Химия твердого топлива*. – 2025. – №2. С. 34-41.
4. Воробьева Е.Е., Вдовиченко В.А., Полухин А.В., Лысиков А.И., Шуваева О.В., Троицкий Д.Ю., Климов А.А., Королев П.Н., Сесин В.М., Архаров Д.И., Пархомчук Е.В. Каталитическая гидропереработка пластиковых отходов в ценные углеводороды // *Катализ в промышленности*. – 2025. – Т. 25. – № 3. – С. 62-75.
5. Vorobyeva E.E., Khoreshkova A.A., Polukhin A.V., Vdovichenko V.A., Metalnikova V.M., Lysikov A.I., Selezneva D.A., Parkhomchuk E.V. Investigation on halloysite nanotube catalysts for heavy oil hydrotreatment // *Fuel*. – 2025. – V. 401. – P. 135563.
6. Патент № 2734235 РФ. Катализатор, способ его приготовления и способ переработки тяжелого углеводородного сырья / Пархомчук Е.В., Лысиков А.И., Полухин А.В., Шаманаева И.А., Санькова Н.Н., Воробьева Е.Е., Федотов К.В., Клейменов А.В. Заявитель: Акционерное общество «Газпромнефть - Московский НПЗ». -№ 2020109728; заявл. 05.03.2020; опубл. 13.10.2020. – 20 стр.

Список сокращений и условных обозначений

3DOM – трехмерные упорядоченные материалы (3D ordered materials)

BJH – метод расчёта распределения пор по размерам, предложенный Барреттом, Джойнером и Халендой

DDS – гидрогенолиз C-S связи

HYD – гидрирование

HF – фактор иерархии

ГНТ – галлуазитные нанотрубки

SAPO – силикоалюмофосфат

SARA – групповой анализ насыщенных, ароматических веществ, смол и асфальтенов (saturates, aromatics, resins, asphaltenes)

АП – акрилатный полимер

БЭТ – модель описания физической адсорбции, предложенная Брунауэром, Эмметом и Теллером

ГДА – гидродеазотирование

ГДАс – гидродеасфальтизация

ГДМ – гидродеметаллизация

ГИ – гидроизомеризация

ГК – гидрокрекинг

ГОС – гидрообессеривание

ГП – гидроперарработка

ДБТ – дибензотиофен

ЖУВ – жидкие углеводороды

ИК – инфракрасная спектроскопия

ИСХЗК – ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов»

НСД – нефтяная спекающая добавка

НО – нефтяные остатки

ОКР – область когерентного рассеяния

ОСПС – объемная скорость подачи сырья

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ПС – полистирол

РПР – распределение пор по размеру

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЛА – рентгенофлуоресцентный анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТПД – термопрограммируемая десорбция

ТПО – термопрограммируемое окисление

ЭДА – энергодисперсионный анализ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Birol F. The future of petrochemicals: towards more sustainable plastics and fertilizers // International energy agency, Paris. – 2018.
2. Emissions and exposure assessments of SO_x, NO_x, PM_{10/2.5} and trace metals from oil industries: A review study (2000–2018) / P. Amoatey, H. Omidvarborna, M.S. Baawain, A. Al-Mamun // Process safety and environmental protection. – 2019. – V. 123. – P. 215-228.
3. Рзаев К. В. Российский рынок вторичной переработки пластмасс: состояние, тенденции, перспективы / К.В. Рзаев // Полимерные материалы. – 2018.
4. Sloss L.L. Trends in emission standards. – London : IEA Coal Research, 2003. 64 pp.
5. Fitzmaurice M. The international convention for the prevention of pollution from ships (MARPOL) // Research handbook on ocean governance law. – Edward Elgar publishing, 2023. – P. 91-108.
6. Sloss L.L. Nitrogen oxides control technology fact book. – New Jersey : Noyes Data Corporation, 1992. – 657 pp.
7. Gross M. The Future of the Organization of the Petroleum Exporting Countries. – Nebraska-Lincoln : University of Nebraska, 2024. – 27 pp.
8. IEA. Energy and Air Pollution. Special report. – Paris : IEA, 2016. 266 с.
9. OECD. Global plastics outlook: economic drivers, environmental impacts and policy options. Special report. – Paris : OECD, 2022. 201 pp.
10. ГОСТ 31378-2009 Нефть. Общие технические условия (Переиздание) - docs.cntd.ru.
11. Insights into the preparation of supported catalysts: a spatially resolved Raman and UV-Vis spectroscopic study into the drying process of CoMo/ γ -Al₂O₃ catalyst bodies / L.G.A. Van De Water, J.A. Bergwerff, B.G. Leliveld [et al.] // Journal of physical chemistry B. – 2005. – V. 109. – № 30. – P. 14513-14522.
12. Miadonye A. The solubility of asphaltenes in different hydrocarbon liquids / A. Miadonye, L. Evans // Petroleum science and technology. – 2010. – V. 28. – № 14. – P. 1407-1414.
13. Seifried C.M. Kinetics of asphaltene aggregation in crude oil studied by confocal laser-scanning microscopy / C.M. Seifried, J. Crawshaw, E.S. Boek // Energy and fuels. – 2013. – V. 27. – № 4. – P. 1865-1872.
14. Mullins O.C. The asphaltenes / O.C. Mullins // Annual review of analytical chemistry. – 2011. – V. 4. – P. 393-418.
15. Forte E. Thermodynamic modelling of asphaltene precipitation and related phenomena / E. Forte, S.E. Taylor // Advances in colloid and interface science. – 2015. – V. 217. – P. 1-12.

16. Downhole fluid analysis and asphaltene nanoscience coupled with VIT for risk reduction in black oil production / V.K. Mishra, C. Skinner, D. MacDonald [et al.] // Proceedings - SPE annual technical conference and exhibition. – 2012. – V. 5. – P. 3633-3641.
17. Black oil, heavy oil and tar in one oil column understood by simple asphaltene nanoscience / D.J. Seifert, M. Zeybek, C. Dong [et al.] // Society of petroleum engineers - Abu Dhabi International petroleum exhibition and conference 2012, ADIPEC 2012 – sustainable energy growth: people, responsibility, and innovation. – 2012. – V. 2. – P. 918-928.
18. Asphaltene nanoscience and reservoir fluid gradients, tar mat formation, and the oil-water interface / O.C. Mullins, A.E. Pomerantz, J.Y. Zuo [et al.] // Proceedings - SPE annual technical conference and exhibition. – 2013. – V. 3. – P. 2387-2400.
19. Critical review of asphaltene properties and factors impacting its stability in crude oil / S. Fakher, M. Ahdaya, Mukhtar Elturki, A. Imqam // Journal of petroleum exploration and production technology. – 2020. – V. 10. – P. 1183-1200.
20. Clark P.D. Chemistry of organosulphur compound types occurring in heavy oil sands: 3. Reaction of thiophene and tetrahydrothiophene with vanadyl and nickel salts / P.D. Clark, J.B. Hyne // Fuel. – 1984. – V. 63. – № 12. – P. 1649-1654.
21. Petroleum in view of its classification, assay and analysis / A.Y. El-Naggar, A.E.A. Mustafa El-Fadly, Y.M. Mustafa [et al.] // International science congress association. – Indore, India, 2014. – P. 50-55.
22. Oxidative desulfurization of heavy oils with high sulfur content: a review / S. Houada, C. Lancelot, P. Blanchard [et al.] // Catalysts. – 2018. – V. 8. – № 9. – P. 344.
23. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: A review / S. Brunet, D. Mey, G. Pérot [et al.] // Applied catalysis A: General. – 2005. – V. 278. – № 2. – P. 143-172.
24. Prado G.H.C. Nitrogen removal from oil: A review / G.H.C. Prado, Y. Rao, A. De Klerk // Energy and fuels. – 2017. – T. 31. – № 1. – C. 14-36.
25. Bej S.K. Comparison of hydrodenitrogenation of basic and nonbasic nitrogen compounds present in oil sands derived heavy gas oil / S.K. Bej, A.K. Dalai, J. Adjaye // Energy and fuels. – 2001. – V. 15. – № 2. – P. 377-383.
26. Composition and transformation of sulfur-, oxygen-, and nitrogen-containing compounds in the hydrotreating process of a low-temperature coal tar / H. Ni, C. Xu, R. Wang [et al.] // Energy and fuels. – 2018. – V. 32. – № 3. – P. 3077-3084.
27. Reynolds J. G. et al. Characterization of nickel and vanadium compounds in tar sand bitumen by UV-Vis spectroscopy and size exclusion chromatography coupled with element specific detection // Fuel science & technology international. – 1989. – V. 7. – №. 5-6. – P. 625-642.

28. A review on the reaction mechanism of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation in heavy oil upgrading / S.S. Bello, C. Wang, M. Zhang [et al.] // *Energy and fuels*. – 2021. – V. 35. – № 14. – P. 10998-11016.
29. Characterization of nickel and vanadium compounds in tar sand bitumen by UV-Vis spectroscopy and size exclusion chromatography coupled with element specific detection / J.G. Reynolds, E.L. Jones, J.A. Bennett, W.R. Biggs // *Fuel science and technology international*. – 1989. – V. 7. – № 5-6. – P. 625-642.
30. Бабарыкин Н. Н. Теория и технология доменного процесса. – Магнитогорск: МГТУ, 2009. – 257 с.
31. ГОСТ 3340-2023. Кокс литейный каменноугольный. Технические условия. – 2024.
32. Al-Haj-Ibrahim H. Desulfurization of petroleum coke: a review / H. Al-Haj-Ibrahim, B.I. Morsi // *Industrial & engineering chemistry research*. – 1992. – V. 31. – № 8. – P. 1835-1840.
33. Лейбович Р.Е. Технология коксохимического производства / Лейбович Р.Е., Яковлева Е.И., Филатов А.Б. – Москва: Металлургия, 1982. 463 с.
34. Получение нефтяных спекающих добавок / Р.Р. Валинуров, А.Ш. Фазылов, Д.Ф. Осипенко [и др.] // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2022. – Т. 30. – С. 152-157.
35. Страхов В.М. Эффективный способ улучшения качества литейного и металлургического кокса / В.М. Страхов // *Bulletin «ferrous metallurgy»*. – 2019. – Т. 75. – № 2. – С. 147-153.
36. Долматов Л.В. Электродные пеки из тяжелых смол пиролиза газойлей / Л.В. Долматов // *Химия и технология топлив и масел*. – 2005. – № 5 (531). – С. 54-57.
37. Состав и переработка тяжелых смол пиролиза. Тематический обзор: Нефтехимия и сланцепереработка. / Т.Н. Мухина, Г.Ф. Лесохина, Т.А. Колесникова, М.С. Цеханович. – Москва : ЦНИИТЭнефтехим., 1979.
38. Долматов Л.В. Получение нефтяных пеков по схеме совмещенной технологии / Л.В. Долматов, И.Р. Хайрудинов, Р.Г. Галеев // *Химия и технология топлив и масел*. – 1988. – № 1. – С. 4-6.
39. Долматов Л.В. Нефтяные связующие и спекающие материалы для коксобрикетного топлива / Л.В. Долматов // *Кокс и химия*. – 1989. – № 6. – С. 29-31.
40. Фаткуллин М.Р. Получение спекающих добавок в процессе жидкофазного термолитиза гудрона западно-сибирской нефти : ... канд. тех. наук: 05.17.07 / М.Р. Фаткуллин. – Уфа, 2012. – 113 с.
41. Нефтяной кокс для алюминиевой промышленности. Технология и свойства / В.П. Твердохлебов, С.А. Храменко, Ф.А. Бурюкин [и др.] // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. – 2010. – Т. 3. – № 4. – С. 369-386.

42. Gourmelon G. Global plastic production rises, recycling lags // Gourmelon G. [et al.] // – Vital Signs. – 2015. – V. 22. – P. 91-95.
43. Пластик и пластиковые отходы в России: ситуация, проблемы и рекомендации / О. Сперанская, О. Понизова, О. Цитцер, Я. Гурский // Согласие. – 2021. – С. 703-11.
44. Рзаев К. Переработка отходов пластмасс в России / К. Рзаев // Твердые бытовые отходы. – 2017. – № 1. – С. 7-9.
45. Саркисов В. А. Снижение уровня производства и потребления пластмассовых изделий как один из факторов обеспечения экономической безопасности национального проекта «Экология» / В. А. Саркисов // Современная экономика: проблемы и решения. – 2022. – Т. 2. – С. 149-155.
46. Указ Президента РФ. О национальных целях развития Российской Федерации на период до 2030 года и на перспективу до 2036 года. // URL: kremlin. ru/events/president/news/63728. – 2020.
47. Plastic waste elimination by co-gasification with coal and biomass in fluidized bed with air in pilot plant / M.P. Aznar, M.A. Caballero, J.A. Sancho, E. Francés // Fuel processing technology. – 2006. – V. 87. – № 5. – P. 409-420.
48. From trash to treasure: chemical recycling and upcycling of commodity plastic waste to fuels, high-valued chemicals and advanced materials / F. Zhang, F. Wang, X. Wei [et al.] // Journal of energy chemistry. – 2022. – V. 69. – P. 369-388.
49. Al-Salem S.M. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review / S. M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens // Waste management. – 2009. – V. 29. – № 10. – P. 2625-2643.
50. Brems A. Recycling and recovery of post-consumer plastic solid waste in a European context / A. Brems, J. Baeyens, R. Dewil // Thermal science. – 2012. – V. 16. – № 3. – P. 669-685.
51. How plastics waste recycling could transform the chemical industry / T. Hundertmark, M. Mayer, C. McNally [et al.] // McKinsey & Company. – 2018.
52. Ragaert K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste / K. Ragaert, L. Delva, K. Van Geem // Waste management. – 2017. – V. 69. – P. 24-58.
53. Solis M. Technologies for chemical recycling of household plastics – A technical review and TRL assessment / M. Solis, S. Silveira // Waste management. – 2020. – V. 105. – P. 128-138.
54. Ding W. Hydrocracking and hydroisomerization of high-density polyethylene and waste plastic over zeolite and silica–alumina-supported Ni and Ni–Mo sulfides / W. Ding, J. Liang, L. L. Anderson // Energy and fuels. – 1997. – V. 11. – № 6. – P. 1219-1224.
55. Laredo G.C. Hydrothermal liquefaction processes for plastics recycling: A review / G.C. Laredo, J. Reza, E. Meneses Ruiz // Cleaner chemical engineering. – 2023. – V. 5. – P. 100094.

56. Study of high density polyethylene (HDPE) pyrolysis with reactive molecular dynamics / X. Liu, X. Li, J. Liu [et al.] // Polymer degradation and stability. – 2014. – V. 104. – P. 62-70.
57. Dechlorination of waste polyvinyl chloride (PVC) via its co-pyrolysis with $\text{Ca}(\text{OH})_2$: A TG-IR-GCMS investigation / M.S. Kuttiyathil, L.Ali, W.Y. Teoh, M. Altarawneh // Case studies in chemical and environmental engineering. – 2025. – V. 11. – P. 101162.
58. Recent advances in asphaltene transformation in heavy oil hydroprocessing: progress, challenges, and future perspectives / M.T. Nguyen, D.L.T. Nguyen, C. Xia [et al.] // Fuel processing technology. – 2021. – V. 213. – P. 106681.
59. Гэри Дж. Х. Технологии и экономика нефтепереработки / Дж.Х. Гэри, Г.Е. Хэндверк, М.Дж. Кайзер; ред. О.Ф. Глаголева. – 5. – Санкт-Петербург : Профессия, 2013. – 439 с.
60. F. Morel. Processes and catalysts for hydrocracking of heavy oil and residues / F. Morel, S. Kressmann, V. Harle, S. Kasztelan // Studies in surface science and catalysis. – 1997. – V. 106. – P. 1-16.
61. Robinson P. R. Hydrotreating and hydrocracking: fundamentals / P.R. Robinson, G.E. Dolbear // Practical advances in petroleum processing. – Springer, New York, NY, 2006. – 218 pp.
62. Bricker M. Handbook of petroleum processing / M. Bricker, V. Thakkar, J. Petri. – Cham, Switzerland : Springer, 2015. – 359 pp.
63. Fogler H.S. Elements of chemical reaction engineering. – Pearson Education, 1999. – 957 pp.
64. Bağcı Ö. Flow regimes in packed beds of spheres from pre-Darcy to turbulent / Ö. Bağcı, N. Dukhan, M. Özdemir // Transport in porous media. – 2014. – V. 104. – PC. 501-520.
65. Hicks R.E. Pressure drop in packed beds of spheres / R.E. Hicks // Industrial and engineering chemistry fundamentals. – 1970. – V. 9. – № 3. – P. 500-502.
66. Xie L. 3D random pore structure modeling and simulation of pressure drop characteristics in fixed-bed contactors / L. Xie, C. Jiang // Powder technology. – 2020. – V. 372. – P. 448-454.
67. Allen K.G. Packed bed pressure drop dependence on particle shape, size distribution, packing arrangement and roughness / K.G. Allen, T.W. von Backström, D.G. Kröger // Powder technology. – 2013. – V. 246. – P. 590-600.
68. Salmi T.O. Chemical reaction engineering and reactor technology, second edition / T.O. Salmi, J.P. Mikkola, J.P. Wärnå. – CRC Press, 2019. – 683 pp.
69. Satterfield C.N. Mass transfer in heterogeneous catalysis / C.N. Satterfield. – M.I.T. Press, 1970. – 298 pp.
70. 3D printing synthesis of catalysts / X. Zhao, C. Karakaya, M. Qian [et al.] // Materials today sustainability. – 2024. – V. 26. – P. 100746.

71. Новые блочные алюмооксидные катализаторы, приготовленные методом 3D-печати, для процесса гидропереработки гудрона / А.И. Лысиков, Е.Е. Воробьева, А.В. Полухин [и др.] // Нефтехимия. – 2022. – Т. 62. – № 6. – С. 816-824.
72. Afandizadeh S. Design of packed bed reactors: guides to catalyst shape, size, and loading selection / S. Afandizadeh, E.A. Foumeny // Applied thermal engineering. – 2001. – V. 21. – № 6. – P. 669-682.
73. Hierarchy concepts: classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity / W. Schwieger, A.G. Machoke, T. Weissenberger [et al.] // Chemical society reviews. – 2016. – V. 45. – № 12. – P. 3353-3376.
74. Brinker C.J. Porous inorganic materials // Current opinion in solid state and materials science. – 1996. – V. 1. – № 6. – P. 798-805.
75. Lakes R. Materials with structural hierarchy // Nature. – 1993. – V. 361. – № 6412. – P. 511-515.
76. Bridg A.G. Chevron hydroprocesses for upgrading petroleum residue / A.G. Bridg, G.D. Gould, J.F. Berkman // Oil and gas journal. – 1981. – V. 85.
77. Upgrading residuum to finished products in integrated hydroprocessing platforms: solutions and challenges // National petrochemical and refiners association. – Salt Lake City, 2006.
78. Furimsky E. Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing / E. Furimsky // Applied catalysis A: General. – 1998. – V. 171. – № 2. – P. 177-206.
79. Comparison between refinery processes for heavy oil upgrading: a future fuel demand / M. S. Rana, J. Ancheyta, S.K. Maity, G. Marroquin // International journal of oil, gas and coal technology. – 2008. – V. 1. – № 3. – P. 250-282.
80. Catalytic properties of single layers of transition metal sulfide catalytic materials / R.R. Chianelli, M.H. Siadati, M.P. De la Rosa [et al.] // Catalysis reviews. – 2006. – V. 48. – № 1. – P. 1-41.
81. Wiehe I.A. A phase-separation kinetic model for coke formation / I.A. Wiehe // Industrial and engineering chemistry research. – 1993. – V. 32. – № 11. – P. 2447-2454.
82. Stability change of asphaltene in the residue during slurry-phase hydrocracking / W. Deng, H. Luo, J. Gao, G. Que // Energy and fuels. – 2011. – V. 25. – № 11. – P. 5360-5365.
83. Stanislaus A. Investigation of the mechanism of sediment formation in residual oil hydrocracking process through characterization of sediment deposits / A. Stanislaus, A. Hauser, M. Marafi // Catalysis today. – 2005. – V. 109. – № 1-4. – P. 167-177.
84. Absi-Halabi M. Coke formation on catalysts during the hydroprocessing of heavy oils / M. Absi-Halabi, A. Stanislaus, D.L. Trimm // Applied catalysis. – 1991. – V. 72. – № 2. – P. 193-215.

85. Tracing the compositional changes of asphaltenes after hydroconversion and thermal cracking processes by high-resolution mass spectrometry / M.L. Chacón-Patiño, C. Blanco-Tirado, J.A. Orrego-Ruiz [et al.] // *Energy and fuels*. – 2015. – V. 29. – № 10. – P. 6330-6341.
86. Daage M. Structure-function relations in molybdenum sulfide catalysts: The “Rim-Edge” Model / M. Daage, R.R. Chianelli // *Journal of catalysis*. – 1994. – V. 149. – № 2. – P. 414-427.
87. Development of a mechanistic picture of the hydrodemetallization reaction of metallo-tetraphenylporphyrin on a molecular level / J.P. Janssens, G. Elst, E.G. Schrikema [et al.] // *Recueil des travaux chimiques des pays-bas*. – 1996. – V. 115. – № 11-12. – P. 465-473.
88. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua / M.S. Rana, V. Sámano, J. Ancheyta, J.A.I. Diaz // *Fuel*. – 2007. – V. 86. – № 9. – P. 1216-1231.
89. Residual-oil hydrotreating kinetics for graded catalyst systems: effect of original and treated feedstocks / A. Marafi, H. Al-Bazzaz, M. Al-Marri [et al.] // *Energy and fuels*. – 2003. – V. 17. – № 5. – P. 1191-1197.
90. Choudhary T.V. Understanding the hydrodenitrogenation chemistry of heavy oils / T.V. Choudhary, S. Parrott, B. Johnson // *Catalysis communications*. – 2008. – V. 9. – № 9. – P. 1853-1857.
91. Korre S.C. Polynuclear aromatic hydrocarbons hydrogenation. 1. Experimental reaction pathways and kinetics / S.C. Korre, M.T. Klein, R.J. Quann // *Industrial and engineering chemistry research*. – 1995. – V. 34. – № 1. – P. 101-117.
92. Assessment of selected apparent kinetic parameters of the HDM and HDS reactions of two Kuwaiti residual oils, using two types of commercial ARDS catalysts / D. Bahzad, J. Al-Fadhli, A. Al-Dhafeeri, A. Abdal // *Energy and fuels*. – 2010. – V. 24. – № 3. – P. 1495-1501.
93. Callejas M.A. Hydroprocessing of a Maya residue. Intrinsic kinetics of sulfur-, nitrogen-, nickel-, and vanadium-removal reactions / M.A. Callejas, M.T. Martínez // *Energy and fuels*. – 1999. – V. 13. – № 3. – P. 629-636.
94. Gray M.R. Upgrading oilsands bitumen and heavy oil / M.R. Gray. – Illustrated edition. – Edmonton, Alberta : University of Alberta Press, 2021. – 512 pp.
95. Nelson N., Levy R.B. Organic chemistry of hydrodenitrogenation // *Journal of catalysis*. – 1979. – V. 58. – № 3.
96. Mechanism of CN bond breaking in hydrodenitrogenation / R. Prins, Y. Zhao, N. Sivasankar, P. Kukula // *Journal of catalysis*. – 2005. – V. 234. – № 2. – P. 509-512.
97. Handbook of heterogeneous catalysis / G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp. – Weinheim : Wiley-VCH, 2008. 4270 pp.

98. Jacobs P.A. Chapter 12 Introduction to acid catalysis with zeolites in hydrocarbon reactions / P.A. Jacobs, J.A. Martens // *Studies in surface science and catalysis : introduction to zeolite science and practice.* – Elsevier, 1991. – V. 58. – P. 445-496.
99. Ono Y. A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes: acid-catalyzed transformation of alkanes, post conference TOCAT / Y. Ono // *Catalysis today.* – 2003. – V. 81. – № 1. – P. 3-16.
100. Hydroisomerization of long-chain paraffins: mechanism and catalysts. Part I / D.N. Gerasimov, V.V. Fadeev, A.N. Loginova, S.V. Lysenko // *Catalysis in Industry.* – 2015. – V. 7. – P. 128-154.
101. Bartholomew C.H. Mechanisms of catalyst deactivation: Catalyst deactivation / C.H. Bartholomew // *Applied catalysis A: General.* – 2001. – V. 212. – № 1. – P. 17-60.
102. Review of current advances in hydrotreating catalyst support / S. Kwao, S. Vedachalam, A.K. Dalai, J. Adjaye // *Journal of industrial and engineering chemistry.* – 2024. – V. 135. – P. 1-16.
103. Maciver D.S. Catalytic aluminas I. Surface chemistry of eta and gamma alumina / D.S. Maciver, H.H. Tobin, R.T. Barth // *Journal of Catalysis.* – 1963. – V. 2. – № 6. – P. 485-497.
104. Oberlander K. Applied industrial catalysis / K. Oberlander. – Academic Press: Orlando, Florida, 1984. 305 pp.
105. Busca G. Structural, surface, and catalytic properties of aluminas // *Advances in catalysis.* – Academic Press, 2014. – V. 57. – P. 319-404.
106. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций / Г.Д. Чукин. – 2010. – 288 с.
107. Ирисова К.Н. Носители катализаторов гидроочистки на основе активной окиси алюминия / К.Н. Ирисова, Т.С. Костромина, Б.К. Нефедов. – Москва : ЦНИИТЭнефтехим, 1983. – 49 с.
108. Катализаторы и носители на основе оксида алюминия по технологии термоактивации / Л.А. Исупова, О.Н. Коваленко, А.В. Андреева [и др.] // *Катализ в промышленности.* – 2021. – Т. 21. – № 6. – С. 368-381.
109. Mole T. Organoaluminium compounds, / T. Mole, E. A. Jeffery. – Amsterdam : Elsevier Pub. Co, 1972. – 465 pp.
110. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику / Н.А. Пахомов; ред. В.А. Садыков. – Новосибирск : Издательство СО РАН, 2011. 262 с.
111. Song C. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization / C. Song, X. Ma // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2003. – V. 41. – № 1-2. – P. 207-238.

112. Bachrach M., Marks T.J., Notestein J.M. Understanding the hydrodenitrogenation of heteroaromatics on a molecular level // ACS catalysis. – 2016. – V. 6. – № 3. – P. 1455-1476.
113. Pérot G. Hydrotreating catalysts containing zeolites and related materials – mechanistic aspects related to deep desulfurization / G. Pérot // Catalysis today. – 2003. – V. 86. – № 1-4. – P. 111-128.
114. Comparison between conventional and metakaolin bi-functional catalyst in the hydrodesulfurization operation / K.S. AlKhafaji, B.Y. Al-Zaidi, Z.M. Shakor, S.J. Hussein // Journal of Petroleum Research and Studies. – 2022. – V. 12. – № 2. – P. 64-80.
115. New NiMo catalysts supported on sulfuric acid modified halloysite nanotubes for quinoline hydrodenitrogenation / C. Liu, C. Tu, L. Liu [et al.] // Fuel. – 2025. – V. 381. – P. 133407.
116. Novel NiMoW-clay hybrid catalyst for highly efficient hydrodesulfurization reaction / Y. Liu, B. Xu, B. Qin [et al.] // Catalysis Communications. – 2020. – V. 144. – P. 106086.
117. Martens J.A. Crystalline microporous phosphates: a family of versatile catalysts and adsorbents / J. A. Martens, P. A. Jacobs // Studies in surface science and catalysis : advanced zeolite science and applications. – Elsevier, 1994. – V. 85. – P. 653-685.
118. Жданов С.П. Химия цеолитов / С.П. Жданов, Е.Н. Егорова. – Наука. Ленингр. отд-ние, 1968. 158 с.
119. Guisnet M. Coking and deactivation of zeolites: Influence of the pore structure / M. Guisnet, P. Magnoux // Applied catalysis. – 1989. – V. 54. – № 1. – P. 1-27.
120. A technology for multifunctional hydroprocessing of oil residues (vacuum residue and atmospheric residue) on the catalysts with hierarchical porosity / E.V. Parkhomchuk, K.V. Fedotov, A.I. Lysikov [et al.] // Kataliz v promyshlennosti. – 2021. – V. 21. – № 5. – P. 331-360.
121. On the use of acid-base-supported catalysts for hydroprocessing of heavy petroleum / C. Leyva, M.S. Rana, F. Trejo, J. Ancheyta // Industrial and engineering chemistry research. – 2007. – V. 46. – № 23. – P. 7448-7466.
122. Гидрокрекинг вакуумного газойля на NiMo/ААС-Al₂O₃ катализаторах, приготовленных с использованием лимонной кислоты: влияние температуры термообработки катализатора / П.П. Дик, К.А. Надеина, М.О. Казаков [и др.] // Катализ в промышленности. – 2017. – V. 17. – № 5. – P. 359-372.
123. SAPO-containing alumina CoMoNi-catalysts for hydrotreatment of heavy oil: Pore hierarchy as a key parameter for catalyst stabilization / E.E. Vorobyeva, I.A. Shamanaeva, A.V. Polukhin [et al.] // Fuel. – 2023. – V. 334. – P. 126676.
124. Combining USY and ZSM-23 in Pt/zeolite hydrocracking catalyst to produce diesel and lube base oil with improved cold flow properties / M.O. Kazakov, M.Yu. Smirnova, M.E. Dubinin [et al.] // Fuel. – 2023. – V. 344. – P. 128085.

125. Acidic properties of cage-based, small-pore zeolites with different framework topologies and their silicoaluminophosphate analogues / N. Katada, K. Nouno, J. K. Lee [et al.] // *Journal of physical chemistry C*. – 2011. – V. 115. – № 45. – P. 22505-22513.
126. Sastre G. Modelling of Brønsted acidity in AFI and CHA zeotypes / G. Sastre, D.W. Lewis // *Journal of the chemical society - Faraday transactions*. – 1998. – V. 94. – № 19. – P. 3049-3058.
127. Shah R., Gale J.D., Payne M.C. Comparing the acidities of zeolites and SAPOs from first principles // *Chemical communications*. – 1997. – № 1. – P. 131-132.
128. Synthesis of hierarchical SAPO-11 for hydroisomerization reaction in refinery processes / Z. Ma, Z. Liu, H. Song [et al.] // *Applied petrochemical research*. – 2014. – V. 4. – № 4. – P. 351-358.
129. Yadav R. Silicoaluminophosphate molecular sieves as potential catalysts for hydroisomerization of alkanes and alkenes / R. Yadav, A. Sakthivel // *Applied catalysis A: General*. – 2014. – V. 481. – P. 143-160.
130. Structural, Electronic, and Mechanical Properties of Single-Walled Halloysite Nanotube Models / L. Guimarães, A. N. Enyashin, G. Seifert, H. A. Duarte // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 114. – № 26. – P. 11358-11363.
131. Core-shell catalysts with CoMoS phase embedded in clay nanotubes for dibenzothiophene hydrodesulfurization : SI:CCE-2021 / Al. A. Pimerzin, A. V. Vutolkina, N. A. Vinogradov [et al.] // *Catalysis Today*. – 2022. – V. 397-399. – P. 121-128.
132. CoPMoV sulfide catalysts supported on natural halloysite nanotubes in hydrotreating of dibenzothiophene and naphthalene / N.A. Vinogradov, V.V. Timoshkina, E.A. Tsilimbaeva [et al.] // *Petroleum chemistry*. – 2023. – V. 63. – P. 931-938.
133. Nanomaterials: a review about Halloysite nanotubes, properties, and application in the biological field / G. Biddecì, G. Spinelli, P. Colomba, F. Di Blasi // *International journal of molecular sciences*. – 2022. – V. 23. – Nanomaterials. – № 19. – P. 11518.
134. Tanimu A. Advanced hydrodesulfurization catalysts: a review of design and synthesis / A. Tanimu, K. Alhooshani // *Energy and fuels*. – 2019. – V. 33. – № 4. – P. 2810-2838.
135. Effect of synthesis technique on the activity of CoNiMo tri-metallic catalyst for hydrotreating of heavy gas oil : Catalysis for clean energy and environmentally friendly chemical production / S. Badoga, A. Ganesan, A. K. Dalai, S. Chand // *Catalysis Today*. – 2017. – V. 291. – P. 160-171.
136. Challenges and opportunities to design a highly active hydrodesulfurization catalyst: A comprehensive review / S. Arora, R. Singh, R. Khan [et al.] // *Molecular catalysis*. – 2025. – V. 583. – P. 115220.
137. Topsøe H., Clausen B.S., Massoth F.E. Hydrotreating catalysis // *Catalysis: science and technology*. – Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1996. – 269 pp.

138. Froment G.F., Waugh K.C. Dynamics of surfaces and reaction kinetics in heterogeneous catalysis. – Elsevier, 1997. 597 pp.
139. Topsøe H., Clausen B. S. Importance of Co-Mo-S type structures in hydrodesulfurization // Catalysis reviews science and engineering. – 1984. – V. 26. – № 3-4. – P. 395-420.
140. Recent developments in alumina supported hydrodesulfurization catalysts for the production of sulfur-free refinery products: a technical review / I. Shafiq, S. Shafique, P. Akhter [et al.] // Catalysis reviews. – 2022. – V. 64. – № 1. – P. 1-86.
141. Morphology-performance relation of (Co)MoS₂ catalysts in the hydrodesulfurization of FCC gasoline / C. Zhang, P. Li, X. Liu [et al.] // Applied catalysis A: General. – 2018. – V. 556. – P. 20-28.
142. Dautzenberg F.M. Catalyst deactivation through pore mouth plugging during residue desulfurization // Chemical Reaction Engineering–Houston. American Chemical Society: Washington, DC, 1978. – P. 254-267.
143. Furimsky E. Deactivation of hydroprocessing catalysts / E. Furimsky, F.E. Massoth // Catalysis today. – 1999. – V. 52. – № 4. – P. 381-495.
144. Dautzenberg F.M. Reactor developments in hydrotreating and conversion of residues / F.M. Dautzenberg, J.C. De Deken // Catalysis reviews. – 1984. – V. 26. – № 3-4. – P. 421-444.
145. Speight J.G. The chemical and physical structure of petroleum: Effects on recovery operations / J.G. Speight // Journal of petroleum science and engineering. – 1999. – V. 22. – № 1-3. – P. 3-15.
146. Hierarchically structured zeolites: synthesis, mass transport properties and applications / L.H. Chen, X.Y. Li, J.C. Rooke [et al.] // Journal of materials chemistry. – 2012. – V. 22. – № 34. – P. 17381.
147. Čejka J. Zeolites in catalysis : properties and applications / J. Čejka, R.E. Morris, P. Nachtigall. – Royal Society of Chemistry, 2017. – 563 pp.
148. Zeolite catalysts with tunable hierarchy factor by pore-growth moderators / Pérez-Ramírez J. [et al.] // Advanced functional materials. – 2009. – V. 19. – № 24. – P. 3972-3979.
149. Zhong-Yong Yuan. Insights into hierarchically meso–macroporous structured materials / Zhong-Yong Yuan, Bao-Lian Su // Journal of materials chemistry. – 2006. – V. 16. – № 7. – P. 663-677.
150. Ancheyta J. Kinetic modeling of hydrocracking of heavy oil fractions: A review / J. Ancheyta, S. Sánchez, M.A. Rodríguez // Catalysis today. – 2005. – V. 109. – № 1-4. – P. 76-92.
151. Ancheyta J. / Hydroprocessing of Heavy Oil / J. Ancheyta, J.G. Speight. – CRC Press, 2020. – 364 pp.

152. Texture evolution of hard-templated hierarchically porous alumina catalyst in heavy oil hydroprocessing / V.S. Semeykina, A.V. Polukhin, A.I. Lysikov [et al.] // *Catalysis letters*. – 2019. – V. 149. – № 2. – P. 513-521.
153. 4-Scale model for macromolecule conversion over mesoporous and hierarchical alumina catalysts / E.V. Parkhomchuk, Ya.V. Bazaikin, E.G. Malkovich [et al.] // *Chemical Engineering journal*. – 2021. – V. 405. – P. 126551.
154. Rao S.M. Increasing robustness against deactivation of nanoporous catalysts by introducing an optimized hierarchical pore network-Application to hydrodemetalation / S.M. Rao, M.O. Coppens // *Chemical engineering science*. – 2012. – V. 83. – P. 66-76.
155. Hydroprocessing of vacuum residues: relation between catalyst activity, deactivation and pore size distribution / M. Absi-Halabi, A. Stanislaus, T. Al-Mughni [et al.] // *Fuel*. – 1995. – V. 74. – № 8. – P. 1211-1215.
156. Rana M.S. Synthesis of large pore carbon-alumina supported catalysts for hydrodemetallization / M.S. Rana, F.S. Al-Humaidan, R. Navvamani // *Catalysis today*. – 2019. – V. 353. – P. 204-215.
157. Asphaltenes diffusion/adsorption through catalyst alumina supports – Influence on catalytic activity / B. Guichard, F. Gaulier, J. Barbier [et al.] // *Catalysis today*. – 2018. – V. 305. – P. 49-57.
158. Puello-Polo E. Enhanced hydrotreating performance of hierarchical NiMo-S/Al₂O₃ catalysts through ZrO₂ incorporation and template-driven structural modulation / E. Puello-Polo, P. Betancourt, F.J. Méndez // *Catalysis today*. – 2025. – V. 443. – P. 114973.
159. Hierarchically macro-mesoporous Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene / L. Yang, C. Peng, X. Fang [et al.] // *Catalysis communications*. – 2019. – T. 121. – C. 68-72.
160. Čejka J. Organized mesoporous alumina: synthesis, structure and potential in catalysis / J. Čejka // *Applied catalysis A: General*. – 2003. – V. 254. – № 2. – P. 327-338.
161. Synthesis of mesoporous alumina with highly thermal stability using glucose template in aqueous system / B. Xu, T. Xiao, Z. Yan [et al.] // *Microporous and mesoporous materials*. – 2006. – V. 91. – № 1-3. – P. 293-295.
162. Kim Y. Synthesis of tailored porous alumina with a bimodal pore size distribution / Y. Kim, C. Kim, J. Yi // *Materials research bulletin*. – 2004. – V. 39. – № 13. – P. 2103-2112.
163. Snel R. Control of the porous structure of amorphous silica-alumina / R. Snel // *Applied catalysis*. – 1984. – V. 12. – P. 347-357.
164. Trimm D.L. The control of pore size in alumina catalyst supports: A review / D.L. Trimm, A. Stanislaus // *Applied catalysis*. – 1986. – V. 21. – № 2. – P. 215-238.

165. Zaguzin A.S. Synthesis of aluminum oxides with controlled textural and strength parameters / A.S. Zaguzin, A.V. Romanenko, M.V. Bukhtiyarova // Russian journal of applied chemistry. – 2020. – V. 93. – № 8. – P. 1115-1125.
166. Nguyen-Huy C. Hierarchical macro-mesoporous Al_2O_3 -supported NiK catalyst for steam catalytic cracking of vacuum residue / C. Nguyen-Huy, E.W. Shin // Fuel. – 2016. – V. 169. – P. 1-6.
167. One-pot synthesis of hierarchically ordered porous-silica materials with three orders of length scale / T. Sen, G.J.T. Tiddy, J.L. Casci, M.W. Anderson // Angewandte chemie - international edition. – 2003. – V. 42. – № 38. – P. 4649-4653.
168. Bimodally-porous alumina with tunable mesopore and macropore for efficient organic adsorbents / E. Im, H.J. Seo, D.I. Kim [et al.] // Chemical engineering journal. – 2021. – V. 416. – P. 129147.
169. Do L.T. Hierarchically ordered macro-mesoporous γ -alumina with a grainy wall structure / L.T. Do, C. Nguyen-Huy, E.W. Shin // Journal of Porous Materials. – 2016. – V. 23. – № 4. – P. 1107-1112.
170. Enhanced selectivity of 3-D ordered macroporous $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts in nitrites removal from water / A.C.S. Sekhar, A. Zaki, S. Troncea [et al.] // Applied catalysis A: General. – 2018. – V. 564. – P. 26-32.
171. An efficient route to highly organized, tunable macroporous– mesoporous alumina / Dacquin J.P. [et al.] // Journal of the american chemical society. – 2009. – V. 131. – № 36. – P. 12896-12897.
172. Ahmad A.L. Tailoring of a γ -alumina membrane with a bimodal pore size distribution for improved permeability / A.L. Ahmad, C.P. Leo, S.R. Abd. Shukor // Journal of the American ceramic society. – 2007. – V. 91. – № 1. – P. 246-251.
173. Suzuki N. One-step synthesis of hierarchical porous γ -alumina with high surface area / N. Suzuki, Y. Yamauchi // Journal of sol-gel science and technology. – 2010. – V. 53. – № 2. – P. 428-433.
174. Do L.T. NiK/ $\gamma\text{-Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ -macroporous Al_2O_3 catalysts for cracking of vacuum residual oil with steam / L.T. Do, C. Nguyen-Huy, E.W. Shin // Applied catalysis A: General. – 2016. – V. 525. – P. 23-30.
175. CoMoNi catalyst texture and surface properties in heavy oil processing. part I: hierarchical macro/mesoporous alumina support / V.S. Semeykina, E.V. Parkhomchuk, A.V. Polukhin [et al.] // Industrial and engineering chemistry research. – 2016. – V. 55. – № 12. – P. 3535-3545.
176. Polystyrene microsphere-template method for textural design of alumina – an effective catalyst support for macromolecule conversion / E.V. Parkhomchuk, K.V. Fedotov, V.S. Semeykina, A.I. Lysikov // Catalysis today. – 2020. – V. 353. – P. 180-186.

177. Synthesis of polystyrene beads for hard-templating of three-dimensionally ordered macroporosity and hierarchical texture of adsorbents and catalysts / E.V. Parkhomchuk, V.S. Semeykina, K.A. Sashkina [et al.] // Topics in catalysis. – 2017. – V. 60. – № 1-2. – P. 178-189.
178. Hierarchical macro-mesoporous Mo/Al₂O₃ catalysts prepared by dual-template method for oxidative desulfurization / Q. Miao, X. Huang, Jianxin Li [et al.] // Journal of porous materials. – 2021. – V. 28. – P. 1895-1906.
179. DIN 66133-1993. Вещества твердые. Определение распределения объема пор и удельной поверхности с помощью интрузии ртути.
180. Патент № 2506997 РФ. Катализатор переработки тяжелых нефтяных фракций : № 2012136374/04 : заявл. 27.08.2012 : опубл. 20.02.2014 / Пархомчук Е.В., Сашкина К.А., Окунев А.Г. [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук. – 10 с.
181. Патент № 2502787 РФ. Способ уменьшения вязкости мазута : № 2012136373/04 : заявл. 27.08.2012 : опубл. 27.12.2013 / Окунев А.Г., Пархомчук Е.В., Лысиков А.И. [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук. – 8 с.
182. Патент № 2527573 РФ. Катализатор для переработки тяжелого нефтяного сырья и способ его приготовления : № 2013125736/04 : заявл. 05.06.2013 : опубл. 10.09.2014 / Пархомчук Е. В., Окунев А.Г., Сашкина К.А. [и др.] ; заявитель публичное акционерное общество «Газпром нефть». – 10 с.
183. Патент № 2530000 РФ. Способ переработки тяжелого нефтяного сырья : № 2013129949/04 : заявл. 01.07.2013 : опубл. 10.10.2014 / Пархомчук Е.В., Окунев А.Г., Сашкина К.А. [и др.] ; заявитель публичное акционерное общество «Газпром нефть». – 9 с.
184. Патент № 2610525 РФ. Способ деасфальтизации и деметаллизации тяжелого нефтяного сырья : № 2015152594 : заявл. 09.12.2015 : опубл. 13.02.2017 / Лысиков А.И., Окунев А.Г., Пархомчук Е.В. [и др.] ; заявитель федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук. – 9 с.
185. Патент № 2699354 Катализатор защитного слоя для переработки тяжелого нефтяного сырья и способ его приготовления : № 2018141581 : заявл. 27.11.2018 : опубл. 05.09.2019 / Пархомчук Е.В., Лысиков А.И., Семейкина В.С. [и др.] ; заявитель акционерное общество «Газпромнефть - Московский НПЗ». – 10 с.

186. Патент № 2698265 РФ. Бифункциональный катализатор защитного слоя для переработки тяжелого нефтяного сырья и способ его приготовления : № 2018141579 : заявл. 27.11.2018 : опубл. 26.08.2019 / Пархомчук Е.В., Лысиков А.И., Семейкина В.С. [и др.] ; заявитель акционерное общество «Газпромнефть - Московский НПЗ». – 8 с.
187. Патент № 2698191 РФ. Катализатор защитного слоя для переработки тяжелого нефтяного сырья заявл. 27.11.2018 : опубл. 23.08.2019 / Пархомчук Е.В., Лысиков А.И., Семейкина В.С. [и др.] ; заявитель акционерное общество «Газпромнефть - Московский НПЗ». – 8 с.
188. Патент № 2704122 РФ. Способ переработки тяжелого нефтяного сырья на катализаторе защитного слоя : № 2019119530 : заявл. 24.06.2019 : опубл. 24.10.2019 / Пархомчук Е.В., Лысиков А.И., Полухин А.В. [и др.] ; заявитель акционерное общество «Газпромнефть - Московский НПЗ». – 9 с.
189. Патент № 2704123 РФ. Способ переработки тяжелого нефтяного сырья на защитном слое бифункционального катализатора : № 2019119528 : заявл. 24.06.2019 : опубл. 24.10.2019 / Пархомчук Е. В., Лысиков А. И., Полухин А. В. [и др.] ; заявитель акционерное общество «Газпромнефть - Московский НПЗ». – 11 с.
190. Патент № 2734235 РФ. Катализатор, способ его приготовления и способ переработки тяжелого углеводородного сырья : № 2020109728 заявл. 05.03.2020 : опубл. 13.10.2020 / Пархомчук Е.В., Лысиков А.И., Полухин А.В. [и др.] ; заявитель акционерное общество «Газпромнефть - Московский НПЗ». – 20 с.
191. Патент № 2730485 РФ. Способ получения пористого каталитически активного материала : № 2020104314 : заявл. 30.01.2020 : опубл. 24.08.2020 / Лысиков А. И., Машков Н. И., Окунев А. Г. [и др.] ; заявитель Новосибирский государственный университет. – 20 с.
192. Патент № 2717095 РФ. Катализатор, способ его приготовления и способ переработки тяжелого углеводородного сырья : № 2019128433 : заявл. 11.09.2019 : опубл. 18.03.2020 / Пархомчук Е.В., Лысиков А.И., Полухин А.В. [и др.]; заявитель акционерное общество «Газпромнефть - Московский НПЗ». – 15 с.
193. Патент № 2733973 РФ. Несульфидированный катализатор, способ его приготовления и способ переработки тяжелого углеводородного сырья : № 2020109701 : заявл. 05.03.2020 : опубл. 08.10.2020 / Пархомчук Е.В., Лысиков А.И., Полухин А.В. [и др.]; заявитель публичное акционерное общество «Газпром нефть». – 19 с.
194. Local structure of pseudoboehmites / E.M. Moroz, K.I. Shefer, D.A. Zyuzin [et al.] // Reaction kinetics and catalysis letters. – 2006. – V. 87. – № 2. – P. 367-375.
195. Hard-templated macroporous alumina with thick mesoporous walls: The key factors of pore formation / E.E. Vorobyeva, M.S. Mel'gunov, E.V. Luzina, E.V. Parkhomchuk // Ceramics International. – V. 49. – № 22, Part A. – P. 34880-34889.

196. Investigation on halloysite nanotube catalysts for heavy oil hydrotreatment / E.E. Vorobyeva, A.A. Khoreshkova, A.V. Polukhin [et al.] // *Fuel*. – 2025. – V. 401. – P. 135563.
197. Yuan P. Thermal-treatment-induced deformations and modifications of halloysite // *Developments in clay science*. – Elsevier, 2016. – V. 7. – P. 137-166.
198. Halloysite nanotubes as smart flame retardant and economic reinforcing materials: A review / Emad. S. Goda, K.R. Yoon, S.H. El-sayed, S.E. Hong // *Thermochimica acta*. – 2018. – V. 669. – P. 173-184.
199. Caseri W.R., Shelden R.A., Suter U.W. Preparation of muscovite with ultrahigh specific surface area by chemical cleavage // *Colloid and polymer science*. – 1992. – V. 270. – № 4. – P. 392-398.
200. Varga M. Thermal stability of heteropoly acids and characterization of the water content in the keggin structure / M. Varga, B. Török, Á. Molnár // *Journal of thermal analysis and calorimetry*. – 1998. – V. 53. – № 1. – P. 207-215.
201. Spatially resolved Raman and UV-Visible-nir spectroscopy on the preparation of supported catalyst bodies: controlling the formation of $\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{CoO}_{40}^{5-}$ inside Al_2O_3 pellets during impregnation / J.A. Bergwerff, L.G.A. Van De Water, T. Visser [et al.] // *Chemistry – a European journal*. – 2005. – V. 11. – № 16. – P. 4591-4601.
202. Reactivation of $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ hydrotreating catalysts by citric acid / S.V. Budukva, O.V. Klimov, Y.A. Chesalov [et al.] // *Catalysis letters*. – 2018. – V. 148. – № 5. – P. 1525-1534.
203. Influence of the preparation method on the hydrotreating activity of $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ extrudates: A Raman microspectroscopy study on the genesis of the active phase / J.A. Bergwerff, M. Jansen, B.R. G. Leliveld [et al.] // *Journal of catalysis*. – 2006. – V. 243. – № 2. – P. 292-302.
204. Impact of citric acid on the impregnation of $\text{CoMoP}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts: time and spatially resolved MRI and Raman imaging study / L. Catita, A.A. Quoineaud, M. Moreaud [et al.] // *Topics in catalysis*. – 2018. – V. 61. – № 14. – P. 1474-1484.
205. Molybdocobaltate cobalt salts: new starting materials for hydrotreating catalysts / C. Lamonier, C. Martin, J. Mazurelle [et al.] // *Applied catalysis B: Environmental*. – 2007. – V. 70. – № 1-4. – P. 548-556.
206. Kanesaka I. Polarized Raman spectrum and normal coordinate analysis of $\alpha\text{-MnMoO}_4$ / I. Kanesaka, H. Hashiba, I. Matsuura // *Journal of Raman spectroscopy*. – 1988. – V. 19. – № 3. – P. 213-218.
207. Choi J.G. XPS study of as-prepared and reduced molybdenum oxides / J.G. Choi, L.T. Thompson // *Applied surface science*. – 1996. – V. 93. – № 2. – P. 143-149.

208. Effect of molybdenum disulfide doping with substitutional nitrogen and sulfur vacancies on lithium intercalation / A.A. Kotsun, V.A. Alekseev, S.G. Stolyarova [et al.] // Journal of alloys and compounds. – 2023. – V. 947. – P. 169689.
209. XPS studies of MoO₃/Al₂O₃ and MoO₃/SiO₂ systems / Yu.V. Plyuto, I.V. Babich, I.V. Plyuto [et al.] // Applied surface science. – 1997. – V. 119. – № 1. – P. 11-18.
210. Fe–Mo and Co–Mo catalysts with varying composition for multi-walled carbon nanotube growth / M.A. Kazakova, V.L. Kuznetsov, S.N. Bokova-Sirosh [et al.] // Physica status solidi (b). – 2018. – V. 255. – № 1. – P. 1700260.
211. CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts of diesel fuel with improved hydrodenitrogenation activity / O.V. Klimov, K.A. Nadeina, Y.V. Vatutina [et al.] // Catalysis today. – 2018. – V. 307. – P. 73-83.
212. Tan B.J. XPS studies of solvated metal atom dispersed (SMAD) catalysts. Evidence for layered cobalt-manganese particles on alumina and silica / B.J. Tan, K.J. Klabunde, P.M.A. Sherwood // Journal of the American chemical society. – 2002. – V. 113. – № 3. – P. 855-861.
213. X-ray photoelectron spectroscopic evidence of interlayer complex formation between Co(II) and N-heterocycles in α -Zr(HPO₄)₂·H₂O / G. Mattogno, C. Ferragina, M.A. Massucci [et al.] // Journal of electron spectroscopy and related phenomena. – 1988. – V. 46. – № 2. – P. 285-295.
214. Correlation between Brønsted acid strength and local structure in zeolites / N. Katada, K. Suzuki, T. Noda [et al.] // Journal of physical chemistry C. – 2009. – V. 113. – № 44. – P. 19208-19217.
215. New insight in the preparation of alumina supported hydrotreatment oxidic precursors: A molecular approach / P. Blanchard, C. Lamonier, A. Griboval, E. Payen // Applied catalysis A: General. – 2007. – V. 322. – P. 33-45.
216. Comparison of citric acid and glycol effects on the state of active phase species and catalytic properties of CoPMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts / A. Pimerzin, A. Mozhaev, A. Varakin [et al.] // Applied catalysis B: Environmental. – 2017. – V. 205. – P. 93-103.
217. Co–Mo catalysts for ultra-deep HDS of diesel fuels prepared via synthesis of bimetallic surface compounds / O.V. Klimov, A.V. Pashigreva, M.A. Fedotov [et al.] // Journal of molecular catalysis A: Chemical. – 2010. – V. 322. – № 1-2. – P. 80-89.
218. Stabilization effect of Co for Mo phase in Co-Mo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts studied with X-Ray photoelectron spectroscopy / Y. Okamoto, H. Nakano, T. Shimokawa [et al.] // Journal of catalysis. – 1977. – V. 50. – № 3. – P. 447-454.
219. Brinen J.S. Surface chemistry of activated hydrodesulfurization catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy / J.S. Brinen, W.D. Armstrong // Journal of catalysis. – 1978. – V. 54. – № 1. – P. 57-65.

220. Surface science model of a working cobalt-promoted molybdenum sulfide hydrodesulfurization catalyst: characterization and reactivity / A.M. De Jong, V.H.J. De Beer, J.A.R. Van Veen, J.W. Niemantsverdriet // *Journal of physical chemistry*. – 1996. – V. 100. – № 45. – P. 17722-17724.
221. Formation of cobalt-molybdenum sulfides in hydrotreating catalysts: a surface science approach / A.F.H. Sanders, A.M. De Jong, V.H.J. De Beer [et al.] // *Applied surface science*. – 1999. – V. 144-145. – P. 380-384.
222. Saih Y. Catalytic activity of CoMo catalysts supported on boron-modified alumina for the hydrodesulphurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene / Y. Saih, K. Segawa // *Applied catalysis A: General*. – 2009. – V. 353. – № 2. – P. 258-265.
223. Synthesis of micro-mesoporous materials ZSM-5/FDU-12 and the performance of dibenzothiophene hydrodesulfurization / H. Zhang, L. Han, A. Duan [et al.] // *RSC Advances*. – 2017. – V. 7. – № 45. – P. 28038-28047.
224. Шаманаева И.А. Закономерности приготовления силикоалюмофосфатов SAPO-11 и SAPO-34 как компонентов катализаторов для процессов гидрооблагораживания нефтяных остатков и превращения метанола в олефины : ... канд. хим. наук: 1.4.14 / И.А. Шаманаева. – Новосибирск, 2023. – 161 с.
225. Каталитическое гидрообессеривание нефтяной спекающей добавки / Е.Е. Воробьева, А.В. Полухин, А.И. Лыников, Е.В. Пархомчук // *Химия твердого топлива*. – 2025. – № 2. – С. 34-41.
226. Изучение свойств продуктов гидроконверсии термолизного масла, получаемого из отходов смесевых пластиков / О.В. Климов, К.А. Надеина, А.В. Сайко [и др.] // *Экология и промышленность России*. – 2023. – Т. 27. – № 2. – С. 15-21.
227. Каталитическая гидропереработка пластиковых отходов в ценные углеводороды / Е.Е. Воробьева, В.А. Вдовиченко, А.В. Полухин [и др.] // *Катализ в промышленности*. – 2025. – Т. 25. – № 3. – С. 62-75.

Приложение А. Описание экспериментальной установки для переработки НО.

Газо-жидкостная схема лабораторного стенда гидропереработки мазута состоит из пяти основных блоков: блок подготовки и подачи газовых реагентов, блок подготовки и подачи жидких реагентов, каталитический блок, блок разделения продуктов и блок вывода и анализа газообразных продуктов. Каждый блок содержит свой набор оборудования, работающего комплексно с другими частями установки. Общая газо-жидкостная схема представлена на Рисунке А.1. В число основных компонентов газо-жидкостной линии стенда входят: 1 – емкость с сырьем; 2 – запорные клапаны для отбора сырья в жидкостные насосы; 3 – насосы на высоковязкие жидкости с рубашкой обогрева; 4 – обратные клапаны для устранения противоточного хода сырья; 5 – запорные вентили на высокое давление; 6 – регулятор расхода газа; 7 – газовый счетчик; 8 – криотермостат; 9 – реактор с катализатором; 10 – газовый хроматограф; 11 – сатуратор для отделения жидких продуктов от газов; 12 – пневмоклапаны для плавного отвода жидких продуктов из реакционной среды; 13 – пробоотборник; 14 – взрывобезопасный редуктор на высокое давление; 15 – водородный редуктор с манометром; 17 – крестовина; 18, 19 – баллоны с водородом; 20 – пробоприемник; 21 – датчики давления электронные. В том числе, в газо-жидкостную схему вошли насос на высоковязкие жидкости (3) для организации непрерывной подачи сырья в реактор, газовый счетчик (7) и хроматограф (10) для анализа газовых продуктов и корректного учета материального баланса процесса гидропереработки мазута, криотермостат (8) для поддержания постоянной температуры сатуратора (11) путем циркуляции хладагента через рубашку термостатирования

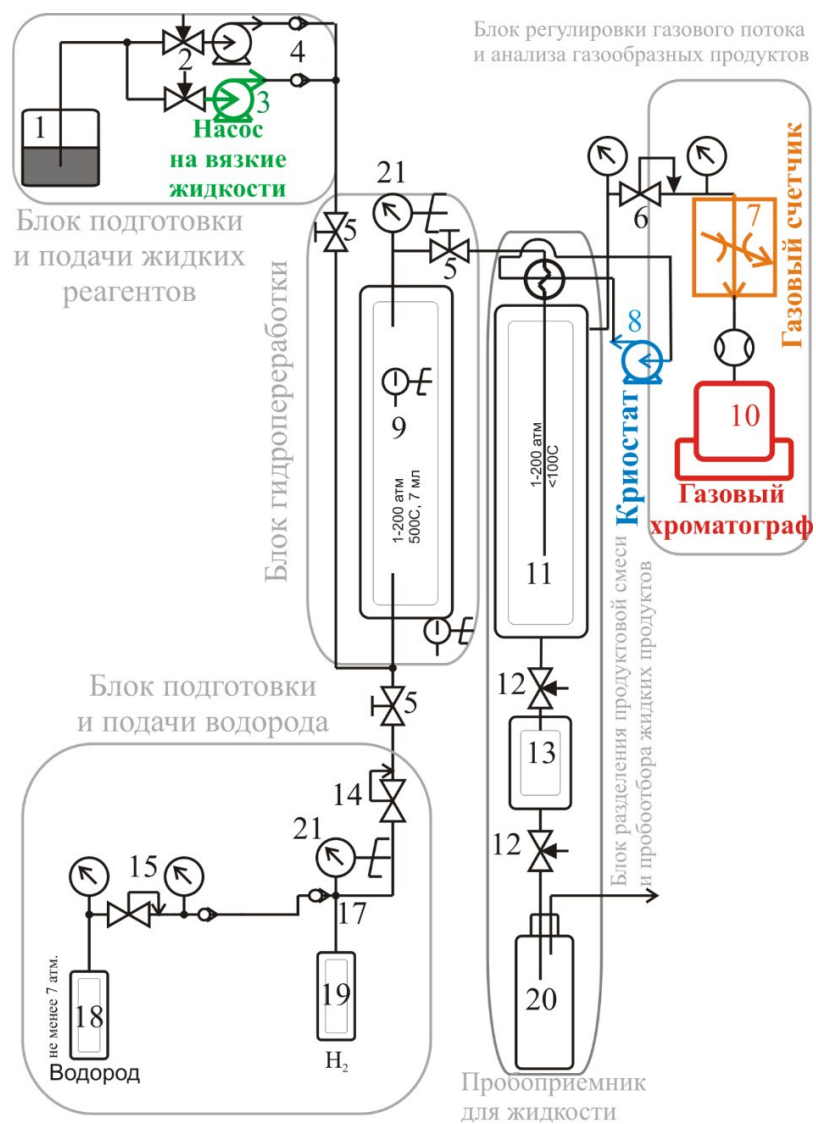


Рисунок А.1 – Газо-жидкостная схема лабораторного стенда каталитических испытаний гидропереработки НО.

Приложение Б. Описание пилотной установки переработки тяжелой нефти и нефтяных остатков.

Основными компонентами стенда (Рисунок Б.1) являются: 1 – обогреваемые емкости с сырьем; 2 – емкость для сульфидирующего раствора; 3 – запорные клапаны для отбора жидких нефтепродуктов; 4 – регуляторы расхода газа; 5 – запорные вентили на высокое давление; 6 – редукторы для сброса давления; 7 – тройники; 8 – фильтры сырья; 9 – обогреваемые насосы для высоковязких жидкостей; 10 – насос для подачи сульфидирующей смеси; 11 – станция для производства водорода; 12 – баллоны с техническими газами; 13 – дожимной компрессор для водорода; 14 – обогреваемые линии для подачи сырья; 15 – ресивер водород-содержащего газа (ВСГ); 16 – нагреватель сырья, заполненный карбидом кремния; 17, 18, 19 – реактора с катализаторами гидропереработки; 20 – многозонные печи для обогрева реакторов и нагревателя сырья; 21 – съемные пробоотборники для отбора промежуточных продуктов; 22 – горячий (обогреваемый) сепаратор высокого давления; 23 – холодный сепаратор высокого давления; 24 – холодный (обогреваемый) сепаратор низкого давления; 25 – обогреваемая емкость для сбора продуктов реакции; 26 – холодильник для охлаждения газопродуктовой смеси; 27 – холодильник; 28 – холодильник-конденсатор (криостат); 29 – холодильник для ЦВСГ; 30 – адсорбер для очистки ВСГ от H_2S ; 31 – сепаратор ВСГ; 32 – осушитель ВСГ; 33 – холодильник-конденсатор (криостат); 34 – емкость для легкокипящих продуктов; 35 – газовый счетчик; 36 – газовый хроматограф; 37 – электронные датчики давления.

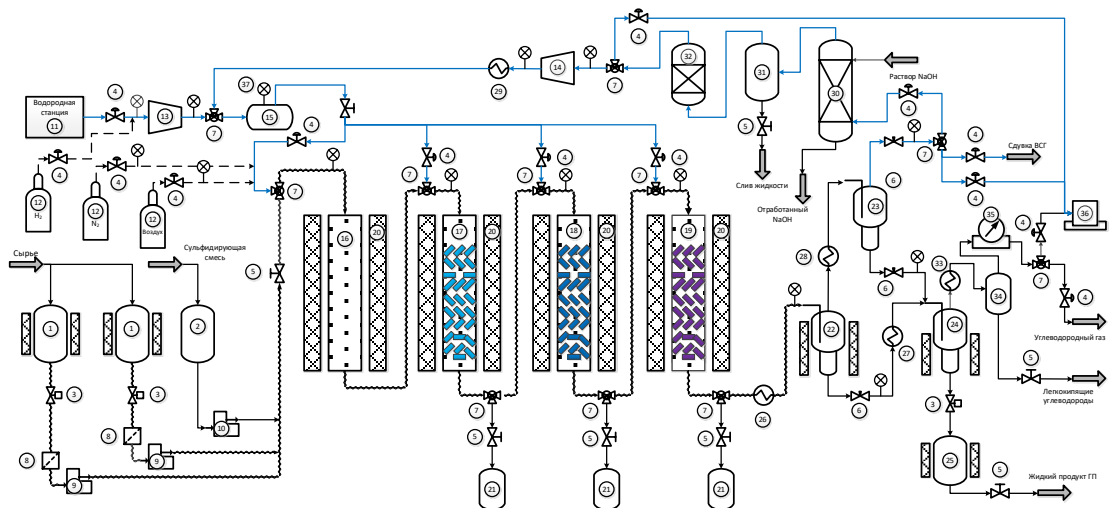


Рисунок Б.1 – Газо-жидкостная схема пилотной установки переработки тяжелой нефти и нефтяных остатков

Приложение В. Описание установки переработки фракции пиролизного масла.

Установка включает несколько блоков управления процессом. Подача водорода из баллона в реактор осуществляется регулятором расхода газа «F1». Сырьё подаётся из сырьевой ёмкости «W1» с помощью жидкостного насоса высокого давления «F2». Сырьё и водород перемешиваются и поступают в реактор, разогретый до температуры процесса электронагревательным элементом с рабочим телом, состоящим из сплава Вуда. Температура «Т» контролируется с помощью термопары К-типа.

После реактора смесь продуктов попадает в сепаратор, где происходит конденсация жидкости и отделение газового потока. Газовая линия из сепаратора попадает на регулятор давления «до себя» «P1», где осуществляется контроль общего давления процесса в автоматическом режиме. Расход жидких реагентов и образование жидких продуктов непрерывно регистрируется с помощью весов «W1», «W2» и «W3». При этом вывод жидких продуктов из зоны высокого давления осуществляется в соответствии с приростом массы сепаратора. При достижении 10 г продукта на весах «W2» происходит включение первого клапана линии сброса, что приводит к переливу накопленных продуктов в буферную емкость объемом 5 мл. После фиксации уменьшения веса или через 1 с после включения клапана происходит его закрытие. Затем открывается второй клапан и накопленный продукт попадает в приемник «W3», и в соответствии с показаниями весов проводится оценка выхода продуктов. Через 3 с второй клапан также закрывается до следующего пробоотбора.

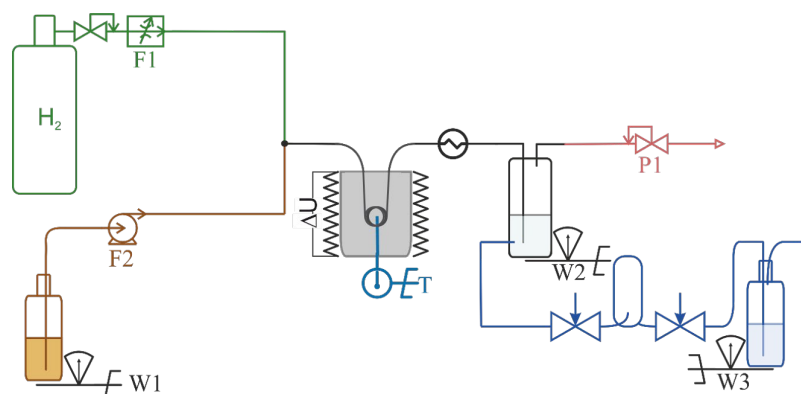
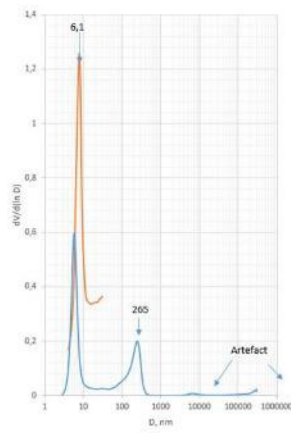


Рисунок В.1 – Схема установки для каталитической гидропереработки пиролизного масла.

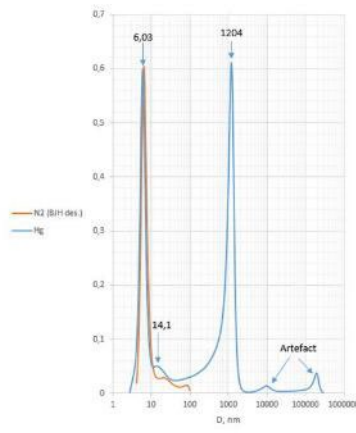
Приложение Г. Распределение пор по размеру.

Распределение пор по размеру серии П-ПС-X

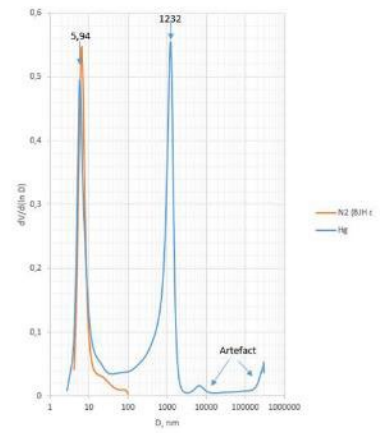
П-ПС-0



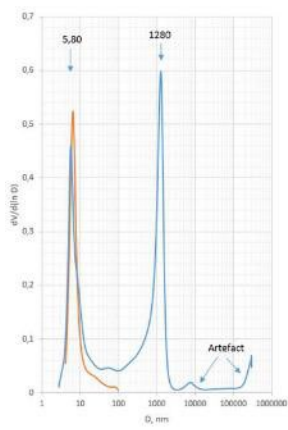
П-ПС-5



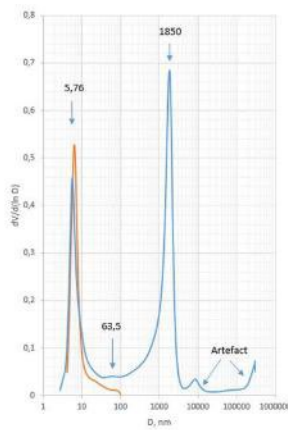
П-ПС-10



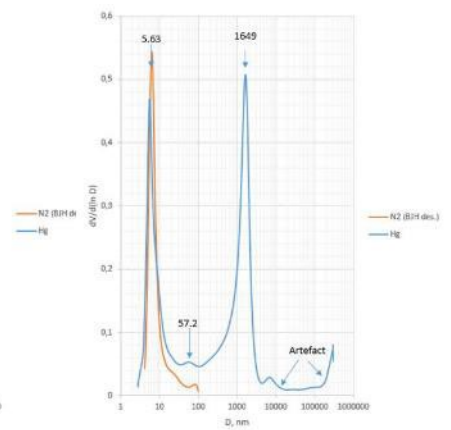
П-ПС-15



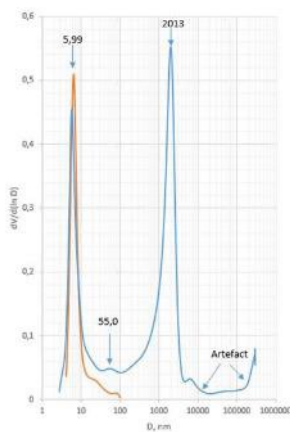
П-ПС-18



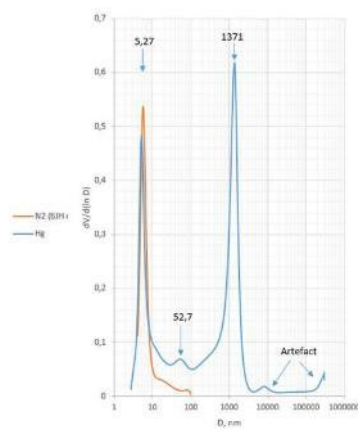
П-ПС-19



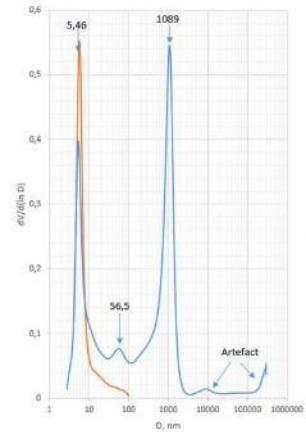
П-ПС-20



П-ПС-21

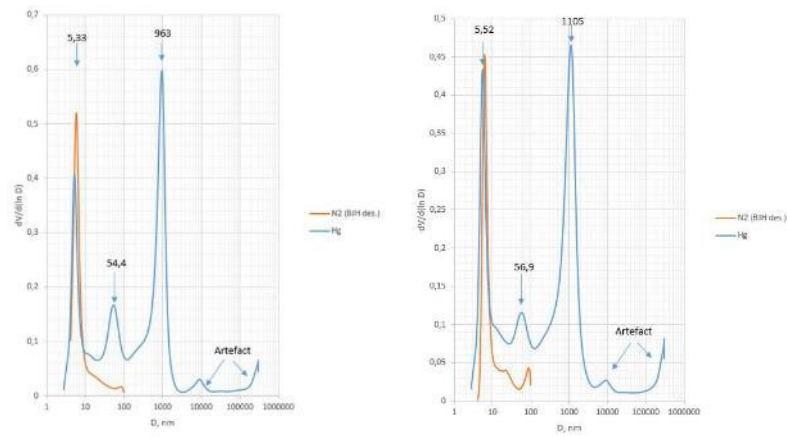


П-ПС-23



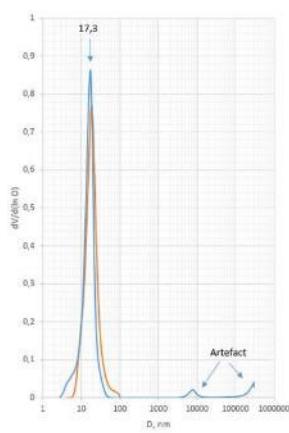
П-ПС-25

П-ПС-30

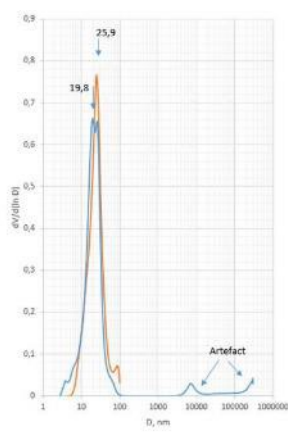


Распределение пор по размеру серии И-АП-X

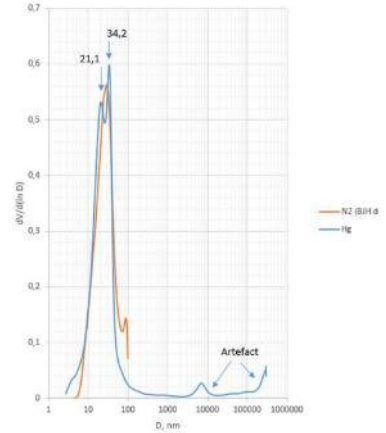
И-АП-0



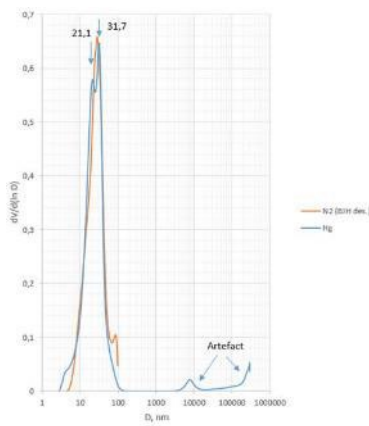
И-АП-5



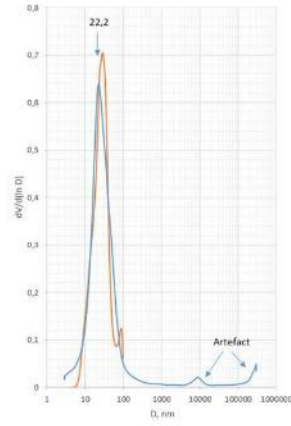
И-АП-9



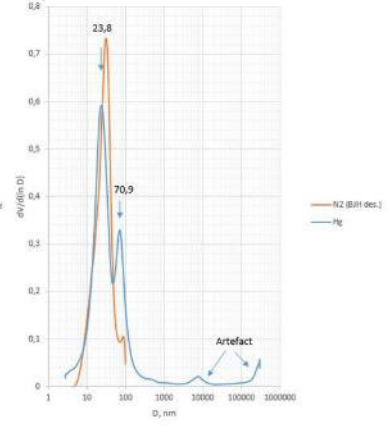
И-АП-13



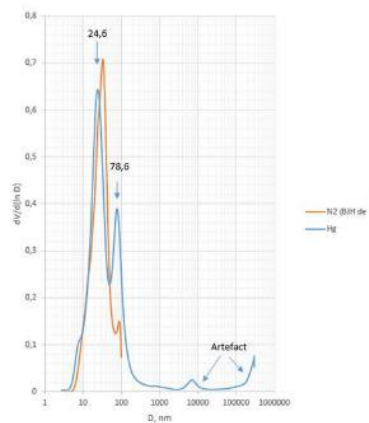
И-АП-17



И-АП-20



И-АП-28



Приложение Д. Полные данные по текстурным свойствам.

Таблица Д.1 – Полные данные по текстурным свойствам алюмооксидных образцов.

Образцы	Темплат (размер, нм)	X, мас. %	Пористость ϵ , %	$V_{\Sigma}(N_2)$, см ³ /г	$V_{\Sigma}(Hg)$, см ³ /г	$V_{\text{макропор}}^1$, см ³ /г	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	S^1 , м ² /г	Моды распределения мезопор по размеру, нм	Моды распределения макропор по размеру ¹ , нм
П-ПС-Х	ПС (250)	0	65,2	0,33	0,51	0,2	139	200	6,1	265
		5	73,5	0,31	0,75	0,46	145	228	6,0	1204
		10	74,9	0,32	0,81	0,49	148	232	5,9	1232
		15	75,8	0,32	0,85	0,53	147	232	5,8	54,6 1280
		18	77,6	0,32	0,94	0,66	148	224	5,8	63,5 1850
		19	77,6	0,34	0,94	0,63	151	246	5,6	57,2 1649
		20	78,2	0,30	0,98	0,70	141	189	6,0	55,0 2013
		21	77,5	0,30	0,94	0,63	156	196	5,3	52,7 1371
		23	76,5	0,32	0,88	0,58	161	216	5,5	56,5

										1089
		25	78,0	0,30	0,96	0,64	149	216	5,3	54,4 963
		30	78,6	0,25	1,00	0,68	113	230	5,5	56,9 1105
И-АП-Х	АП (100)	0	70,0	0,64	0,62	0,03	138	169	17,3	-
		5	71,9	0,63	0,69	0,07	118	170	19,8 25,9	-
		9	73,6	0,64	0,76	0,12	133	170	21,1 34,2	-
		13	73,8	0,81	0,76	0,08	151	171	21,1 31	-
		17	76,4	0,78	0,88	0,17	126	175	22,2 28,0	51,7
		20	77,1	0,68	0,92	0,33	121	178	23,8	70,9
		28	78,7	0,71	1,00	0,38	119	166	24,6	78,6

¹ Данные из ртутной порометрии.

Приложение Е. Свойства наработанных партий полистирольной дисперсии.

Таблица Е.1 – Свойства наработанных партий полистирольной дисперсии.

№	Диаметр, DLS, нм	STD	Концентрация частиц в латексе, г/мл
1	256	24	0,034
2	283	35	0,040
3	239	21	0,034
4	235	16	0,046
5	276	30	0,039
6	260	18	0,038
7	282	40	0,039
8	259	41	0,027
9	234	28	0,031
10	254	57	0,031
11	241	41	0,038
12	266	15	0,039
13	229	27	0,039
14	269	34	0,039
15	266	30	0,040
16	238	33	0,041
17	217	33	0,031
18	194	36	0,042
19	261	29	0,045

Приложение Ж. Сведения об апробации работы.



Общество с ограниченной ответственностью
«Газпромнефть – Промышленные инновации»
(ООО «Газпромнефть – Промышленные
инновации»)

**ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЕНЕРАЛЬНОГО ДИРЕКТОРА
ПО НИОКР**

**Заместителю директора по
научной работе
Института катализа СО РАН**

Казакову М.О.

Для корреспонденции: ул. Парашютная, д. 89, корп. 2, стр. 1,
Санкт-Петербург, 197350
тел.: +7 812 449-49-07
e-mail: gopri@gazprom-neft.ru
ОГРН 1207800161843, ИНН 7814783579, КПП 781401001

19.09.2025 № 34-02/506
на № _____ от _____

О применении катализаторов

Уважаемый Максим Олегович!

Настоящим письмом подтверждаем, что при пилотировании каталитического процесса гидропереработки гудрона по заказу ООО «Газпромнефть – Промышленные инновации», были испытаны катализаторы, изготовленные по технологии описанной в диссертационной работе автора Воробьевой Екатерины Евгеньевны «Разработка композитных CoMoNi-катализаторов на основе оксида алюминия с иерархической структурой пор для процессов гидропереработки высококипящих фракций углеводородного сырья», выполненной в федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

С уважением,

К.А. Овчинников

Зонов С.С.
+7(812) 449-49-07 доб. (061) 27388



**ООО «ГАЗПРОМНЕФТЬ –
ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИННОВАЦИИ»**

Приложение И. Сведения об апробации работы.

**Общество с ограниченной ответственностью
«ОНИУМ ПЛЮС»**

ИНН 9731128980, КПП 773101001, ОГРН 1247700058737

121205, г. Москва, бульвар БОЛЬШОЙ, д. 42, СТР. 1

г. Москва

«21» сентября 2025 г.

О применении катализаторов

Уважаемый Максим Олегович!

Настоящим письмом подтверждаем, что при разработке технологии гидропереработки средней фракции пиролизного масла, полученного из пластиковых отходов, были испытаны катализаторы, изготовленные по технологии описанной в диссертационной работе автора Воробьевой Екатерины Евгеньевны «Разработка композитных CoMoNi-катализаторов на основе оксида алюминия с иерархической структурой пор для процессов гидропереработки высококипящих фракций углеводородного сырья», выполненной в федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Генеральный директор
ООО «ОНИУМ ПЛЮС»



Архаров Д.И.