

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2025

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

Научный руководитель:

Пархомчук Екатерина Васильевна
кандидат химических наук

Официальные оппоненты:

Восмериков Александр Владимирович
доктор химических наук, профессор
Институт химии нефти Сибирского
отделения Российской академии наук,
директор

Пахомов Николай Александрович
кандидат химических наук, доцент
Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический
университет), старший научный
сотрудник

Ведущая организация:

Уфимский федеральный
исследовательский центр Российской
академии наук, обособленное
структурное подразделение Институт
нефтехимии и катализа

Защита состоится "24" декабря 2025 г. в 14 часов
на заседании диссертационного совета 24.1.222.01 в Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт
катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по
адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

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

Автореферат разослан 22 октября 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н.

Максим Олегович Казаков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 сушились 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование актуальности исследования, на основе которого определены цель и задачи работы. Также представлены ключевые положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

Глава 1 посвящена анализу роли высококипящих углеводородов в современной промышленности и обоснованию необходимости их гидропереработки с целью получения экологически безопасных аналогов или продуктов с высокой добавленной стоимостью. Рассмотрены характеристики различных типов тяжелых фракций, включая нефтяные остатки, нефтяную спекающую добавку и фракции пиролизного масла. В рамках литературного обзора систематизированы основные реакции конверсии углеводородов, их механизмы, а также применяемые катализаторы и носители. В заключительной части главы обсуждаются процессы дезактивации катализаторов при переработке тяжелого сырья, методы оптимизации их пористой структуры для продления срока службы и подводятся итоги, подтверждающие значимость дальнейших исследований в данной области.

Глава 2 содержит детальное описание методик синтеза носителей и катализаторов, включая перечень использованных химических реактивов и исходных материалов. В разделе описаны экспериментальные установки, а также комплекс методов физико-химического анализа, применяемых для исследования характеристик как катализаторов, так и сырья с продуктами гидропереработки.

Глава 3 посвящена исследованию вопроса об построении материалов с иерархической структурой пор при помощи темплатного синтеза, текстурные свойства которых предполагают как минимум бимодальное распределение пор по размеру, связанность пор между собой и долю макропор более 30%. Для этого синтезированы две серии материалов П-ПС-Х (ЗАО «ПРОМКАТАЛИЗ», смесь байерита (ОКР 36,4 нм) и псевдобемита (ОКР 4,2 нм)) с применением порошка полимерных микросфер

(244 нм), и серия И-АП-Х (Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов, бемит (ОКР 13 нм)) с применением полиакрилата (103 нм). Х – массовое содержание темплата. Дополнительно рассчитан теоретический объем пор ($V_{\text{теор}}$). Данные представлены в Таблице 1 и на Рисунке 1.

Для серии П-ПС-Х выявлен следующий ряд эффектов при увеличении содержания темплата: тенденция к увеличению ОКР (ОКР находится в диапазоне 7,0-7,3 нм), уменьшение размера мезопор с 6,1 до 5,3 нм, дополнительное образование макропор в области 50-60 нм при добавлении более 15 мас.% темплата, расхождение значений между $V_{\text{теор}}$ и $V_{\Sigma}(\text{Hg})$, образование трещин и каналов размером более 1 мкм. Исходя из полученных данных сделан вывод о том, что выгорание темплата в подобной узкопористой алюмооксидной матрице затруднено, как следствие, газы, образующиеся во время прокаливания, вызывают спекание и образование трещин в материале. Однако высокое содержание темплата подавляет эти эффекты, формируя дополнительную макропористость (50-60 нм) за счет истончения стенок и расслоения плотной упаковки частиц, повышая связность пор.

В свою очередь, при анализе данных, полученных для серии И-АП-Х, также наблюдался ряд эффектов: тенденция к увеличению ОКР (ОКР находится в диапазоне 7,5-7,9 нм), увеличение размера мезопор с 17,3 до 34 нм, появление дополнительных макропор в области 70-80 нм при добавлении более 15 мас.%, практически полное совпадение между $V_{\text{теор}}$ и $V_{\Sigma}(\text{Hg})$ и отсутствие трещин или каналов размером более 1 мкм. В отличие от предыдущей серии, пористая структура данного предшественника способствует удалению темплата благодаря большему размеру мезопор. Несмотря на спекание, образующиеся от сгорания темплата газообразные продукты вызывают перераспределение пор по размеру в области 20-30 нм из-за разрыхления упаковки игольчатых частиц.

Таблица 1 – Текстульные свойства алюмооксидных образцов.

X, мас. %	Пористость ε , %	V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\Sigma}(\text{Hg})$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{макропор}}(\text{Hg})$, $\text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{теор.}}$, $\text{см}^3/\text{г}$
П-ПС-X						
0	65,2	0,33	0,51	0,20	139	0,51
5	73,5	0,31	0,75	0,46	145	0,57
10	74,9	0,32	0,81	0,49	148	0,63
15	75,8	0,32	0,85	0,53	147	0,69
18	77,6	0,32	0,94	0,66	148	0,73
19	77,6	0,34	0,94	0,63	151	0,75
20	78,2	0,30	0,98	0,70	141	0,76
21	77,5	0,30	0,94	0,63	156	0,77
23	76,5	0,32	0,88	0,58	161	0,78
25	78,0	0,30	0,96	0,64	149	0,82
30	78,6	0,25	1,00	0,68	113	0,88
И-АП-X						
0	70,0	0,64	0,62	0,03	138	0,62
5	71,9	0,63	0,69	0,07	118	0,68
9	73,6	0,64	0,76	0,12	133	0,73
13	73,8	0,81	0,76	0,08	151	0,77
17	76,4	0,78	0,88	0,17	126	0,81
20	77,1	0,68	0,92	0,33	121	0,85
28	78,7	0,71	1,00	0,38	119	0,95

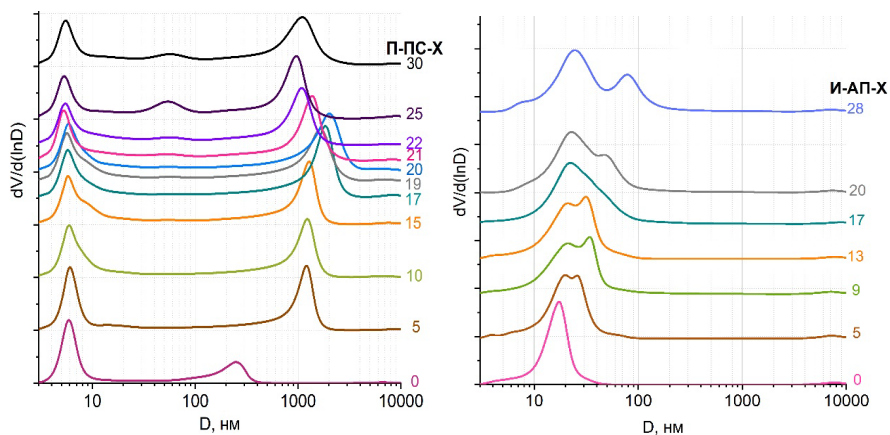


Рисунок 1 – Распределение пор по размерам серий П-ПС-X (слева) и И-АП-X (справа).

Таким образом, установлено, что для создания эффективного связывания макропор между собой необходимо добавлять, независимо от типа полимерного темплата и предшественника Al_2O_3 , более 20 мас.% темплата.

В Главе 4 обсуждается синтез и свойства композитных CoMoNi-катализаторов, в частности, влияние добавок на активность и стабильность катализаторов.

Так, в разделе 4.1 синтезированы без использования темплата композитные катализаторы, содержащие в своем составе галлуазитные нанотрубки (ГНТ) из одного источника, но с разной степенью чистоты (смесь ГНТ с непористыми фазами) $\text{CoMoNi}/(\text{ГНТ}+\text{Al}_2\text{O}_3)$ и $\text{CoMoNi}/(\text{ГНТ-Глина})$), а также катализатор сравнения $\text{CoMoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$. В отличие от мезопористого традиционного катализатора на Al_2O_3 , пористая структура $\text{CoMoNi}/(\text{ГНТ}+\text{Al}_2\text{O}_3)$ сочетает в себе микро-, мезо- и макропоры. (Рисунок 2). Плотность кислотных центров уменьшается в ряду: $(\text{CoMoNi}/(\text{ГНТ}+\text{Al}_2\text{O}_3)) > \text{CoMoNi}/(\text{ГНТ-Глина}) > \text{CoMoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

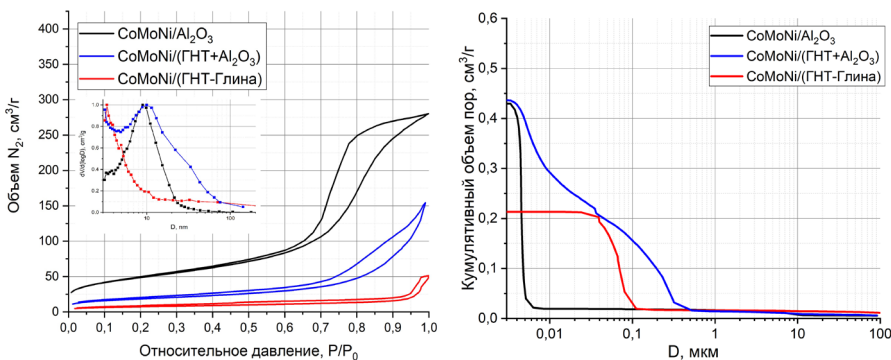


Рисунок 2 – Изотермы адсорбции $\text{N}_2/77\text{K}$ и график распределения пор по размеру (слева) и кривые интрузии ртути (справа) катализаторов.

Катализаторы испытаны в гидроочистке тяжелых нефтей при температурах 390 и 400°C, давлении водорода 70 атм и ОСПС 0,25 ч⁻¹.

Начальная удельная активность катализаторов изменяется аналогично ряду плотности кислотных центров. Однако, степень гидрообессеривания (ГОС) при 390°C для CoMoNi/Al₂O₃, CoMoNi/(ГНТ+Al₂O₃) и CoMoNi/(ГНТ-Глина) составляет 85, 70 и 30% соответственно. С повышением температуры наблюдается снижение степени ГОС: 78, 48 и 19% соответственно, что указывает на неустойчивость пористой структуры к коксованию. Порядок изменения активности также согласуется с содержанием непористых фаз в составе катализаторов.

Анализ отработанных катализаторов показывает (Таблица 2) что, удельное содержание углерода на поверхности и доля дезактивированных кислотных центров уменьшается в ряду CoMoNi/(ГНТ+Al₂O₃) > CoMoNi/(ГНТ-Глина) > CoMoNi/Al₂O₃ в соответствии с удельной кислотностью. Это свидетельствует о большей дезактивации поверхности катализаторов, содержащих ГНТ, по сравнению с традиционным катализатором на основе оксида алюминия, что указывает на интенсификацию коксования в присутствии кислотных добавок.

Таблица 2 – Данные о дезактивации катализаторов коксованием.

	CoMoNi/ Al ₂ O ₃	CoMoNi/ (ГНТ+Al ₂ O ₃)	CoMoNi/ (ГНТ- Глина)
Удельное содержание углерода (ТПО), мг/м ²	0,38	0,68	0,58
Доля дезактивированных кислотных центров (ТПД-NH ₃), %	22	65	48

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.

В разделе 4.2 синтезированы композитные катализаторы с использованием в качестве темплата полистирольных микросфер (ПС) (276 нм) и полиакрилата (АП) (103 нм), а в качестве кислотных добавок – силикоалюмофосфаты SAPO-5 (Фактор иерархии 0,09) и SAPO-11 (Фактор иерархии 0,17). Причем содержание высокотемпературных кислотных центров в два раза выше в SAPO-5, чем в SAPO-11. Синтезированные катализаторы маркированы в соответствии с номером SAPO и используемым темплатом.

Анализ данных, полученных из физико-химических методов (Таблица 3, Рисунок 3), указывает на влияние типа темплата и кислотной добавки на формирование текстурных свойств катализаторов. В зависимости от выбранного темплата структура мезопор имеет мономодальное (ПС) или бимодальное (АП) распределение, а размер макропор соответствует размеру темплата. Тогда как влияние кислотной добавки распространяется на область пор более 1 мкм. На СЭМ-изображениях видно (Рисунок 4), что гексагональные частицы SAPO-5 лишь частично погружены в алюмооксидную матрицу, а псевдосферические агрегаты SAPO-11 полностью покрыты алюмооксидной матрицей. Также отмечено опосредованное влияние распределения мезопор по размеру на степень сульфидирования молибдена, вызванное, вероятно, облегченной миграцией и агломерацией предшественников при сушке в более крупных мезопорах.

Каталитический эксперимент проведен при температурах 350 и 360°C, давлении водорода 120 атм и ОСПС 0,5 ч⁻¹. Наиболее значимые результаты представлены в Таблице 4 и относятся к продукту, нарабатанному в течение 50 ч. В зависимости от структуры пор

наблюдаются следующие эффекты: увеличение гидрокрекирующей (ГК) активности при увеличении доли крупных мезопор (АП) и увеличение гидрообессеривающей (ГОС) активности катализаторов при уменьшении доли крупных мезопор (ПС). Различия в ГК активности связаны, как с доступностью частиц SAPO для сырья, так и с эффективностью массопереноса сырья и продуктов реакций. В свою очередь, различия в ГОС активности обусловлены различиями в долях активных частиц.

Таблица 3 – Текстульные свойства катализаторов и степень сульфидирования молибдена.

	$S_{БЭТ}^1$, м ² /г	$V_{мезо}^1$, см ³ /г	$V_{макро}^2$, см ³ /г	V_{Σ}^2 , см ³ /г	Доля объема пор, %					Степень сульфи- дирования Mo (РФЭС), %
					2- 6 нм	6- 10 нм	10- 20 нм	20- 60 нм	60- ∞ (Hg) нм	
5- АП	139	0,28	0,67	0,88	38	9	11	19	75	43,1
5- ПС	148	0,18	0,69	0,81	55	9	7	13	82	54,6
11- АП	155	0,32	0,39	0,63	31	9	12	26	58	42,3
11- ПС	141	0,20	0,43	0,58	58	9	8	12	63	58,1

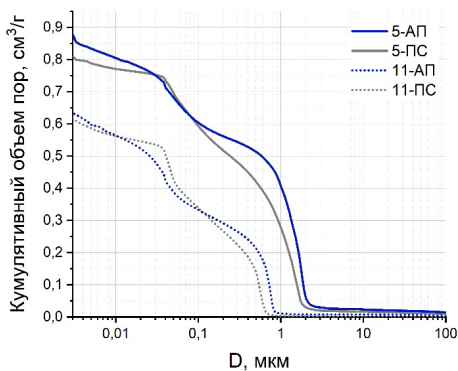


Рисунок 3 – Кривые интрузии ртути образцов катализаторов.

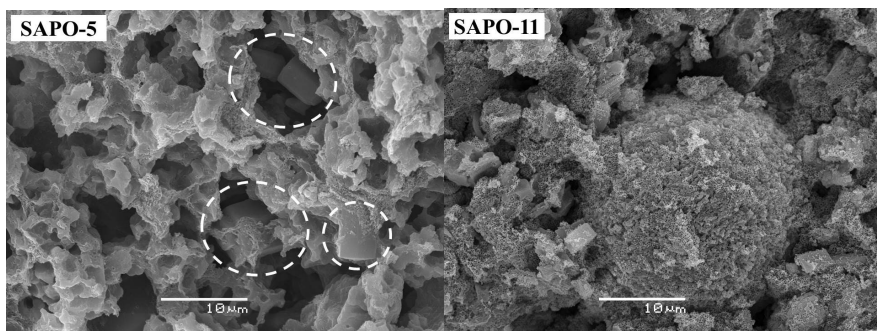


Рисунок 4 – Изображения СЭМ частиц SAPO-5 (слева) и SAPO-11 (справа), погруженных в алюмооксидную матрицу.

Таблица 4 – Свойства сырья и продуктов, наработанных при 360°C.

Свойства		Сырье	5- АП	5- ПС	11- АП	11- ПС
Плотность, см ³ /г	25°C	0,93	0,90	0,92	0,89	0,89
Вязкость, мПа·с	25°C	51,6	20,3	40,5	16,1	13,9
S, мас.%		2,14	1,36	1,22	0,92	0,72
Н/С		1,68	1,67	1,63	1,66	1,72
Фракционный состав, мас.%	0-160°C	0,0	6,5	0,8	7,8	9,7
	160-360°C	43,7	46,5	44,9	50,5	43,0
	360-550°C	44,6	38,1	45,4	35,0	36,5
	550-720°C	5,6	4,8	5,2	4,1	4,1
	>720°C	6,1	4,2	3,8	2,9	6,7

В Главе 5 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. Катализатор №1, Al₂O₃ с функцией защитного слоя катализаторов; Катализатор №2, CoMoNiS/Al₂O₃ с функцией гидроочистки; Катализатор №3, CoMoNiS/(Al₂O₃ + кислотная добавка) с

функциями углубленной гидроочистки, гидрокрекинга и гидроизомеризации. Свойства катализаторов представлены в Таблице 5.

Таблица 5 – Свойства катализаторов.

		Кат-р №1	Кат-р №2	Носитель Кат-ра №3	Кат-р №3
$S_{БЭТ}$, м ² /г		126	114	211	141
$V_{\text{мезопор}}$, см ³ /г		0,34	0,22	0,33	0,20
$V_{\text{макропор}}(\text{Hg})$, см ³ /г		0,62	0,52	0,53	0,43
$V_{\Sigma}(\text{Hg})$, см ³ /г		0,98	0,74	0,77	0,58
Содержание элементов (РФЛА), мас. %	Ni	-	0,4	-	0,36
	Co	-	2,2	-	2,1
	Mo	-	11,7	-	11,2

В разделе 5.1 катализаторы использованы при пилотировании трехстадийной технологии переработки нефтяных остатков, гудрона. Достигнуты следующие показатели: снижение ρ_{20} на 99 кг/м³, снижение содержания серы на 91,6 %, снижение содержания фракций с $T_{\text{кип}} > 550^{\circ}\text{C}$ на 59,9 %. Исследование отработанного катализатора №1 (14 мас.% металлов) методом СЭМ-ЭДА (Рисунок 5) подтверждает формирование корочки отложений с градиентом концентрации от 30 мас.% (периферия) до 1,5 мас.% (центр). Наблюдаемые стержневидные отложения пронизывают поры, при этом сетка макропор сохраняет целостность. Это показывает, что предложенные материалы обладают прочной мезо-макропористой структурой со связанными каналами, способной к удержанию большого количества отложений.

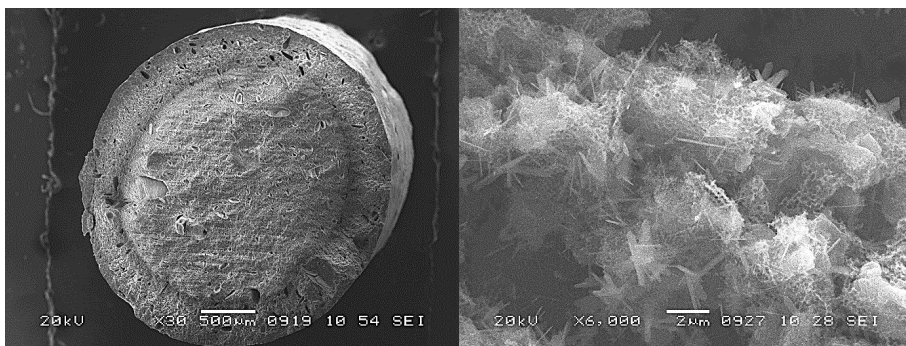


Рисунок 5 – Изображения СЭМ среза гранулы (слева) и пористой структуры (справа) отработанного Катализатора №1.

В Разделе 5.2 предложен способ гидроочистки нефтяной спекающей добавки (НСД) с использованием растворителя и его последующей отгонкой. В качестве катализаторов использованы образцы Катализатор №1 и №2. Проведение эксперимента на Катализаторе №1 при 380°C, давлении водорода 80 атм и ОСПС 0,5 ч⁻¹ позволяет достичь степени ГОС 33%, но снижает спекающую способность на 32 единицы. В свою очередь, проведение эксперимента на Катализаторе №2 при 390°C, давлении водорода 100 атм и ОСПС 0,5 ч⁻¹ позволяет достичь степени ГОС 74% при сохранении спекающей способности (снижение на 17 единиц). Так, показаны возможность ГОС НСД и способ управления глубиной ГОС без утраты спекающих свойств с помощью условий процесса и составом катализатора.

В Разделе 5.3 предложены Катализатор №2, Катализатор №3 и Катализатор №3 с повышенным содержанием кислотных центров для процесса гидропереработки средней фракции пиролизного масла, полученного из пластиковых отходов (ПЭ, ПП) с температурой кипения в диапазоне 170-410°C и с содержанием углеводородов C₁₇₊ более 59 мас.% с целью получения продуктов с улучшенными свойствами. При переработке сырья на Катализаторе №2 при температуре 310°C получен прозрачный продукт со 100%-ным выходом жидких углеводородов (ЖУВ) и

температурой помутнения $+10^{\circ}\text{C}$. Однако процесс был остановлен в связи с возникновением чрезмерного перепада давления, вызванного образованием пробок из парафиновых отложений. Эксперименты показали, что переход на Катализатор №3 с повышенной кислотностью и увеличение температуры процесса с 310°C до 385°C позволили радикально снизить температуру помутнения продукта: с $+10^{\circ}\text{C}$ до значений ниже -30°C , при сохранении высокого выхода ЖУВ (95-100%).

По итогам 300-часового эксперимента катализатор продемонстрировал эффективность: выход изомеров – 31,2 мол.%, доля целевой фракции $180\text{--}360^{\circ}\text{C}$ – 74,5 мас.%, $T_{\text{помут}}$ – (минус) 25°C .

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 $T_{\text{кип}} > 550^\circ\text{C} = 77 \text{ мас.}\%$, $C_{V+N_i} = 250 \text{ м.д.}$), 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 $T_{кип} > 550^{\circ}\text{C}$ 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 C₁₇₊ 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.

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*. – 2023. – 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., Лысков 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., Лысков 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., Metalninkova 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., Лысков 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.

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 Шаманасевой 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., Лыикову 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.

Воробьева Екатерина Евгеньевна

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

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать **15.10.2025. Заказ № 95**

Формат 60х84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5 <https://catalysis.ru/>