

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. Ломоносова

На правах рукописи



Голубев Олег Владимирович

**Адсорбционно-каталитические системы для удаления серы,
мышьяка и хлора из нефтяных фракций**

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2021

Работа выполнена на кафедре химии нефти и органического катализа Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

Научные руководители:	Максимов Антон Львович доктор химических наук, доцент, член-корреспондент РАН Егазарьянц Сергей Владимирович доктор химических наук, доцент
Официальные оппоненты:	Сульман Михаил Геннадьевич доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Химико-технологический факультет, профессор, заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации Локтева Екатерина Сергеевна доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», Химический факультет, профессор кафедры физической химии Якубов Махмут Ренатович доктор химических наук, доцент, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», заместитель руководителя по научной работе.

Защита диссертации состоится «19» ноября 2021 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.06 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет, ауд. 337.

e-mail: 7422990@mail.ru (ученый секретарь), olegolub@mail.ru (соискатель)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/392953576/>

Автореферат разослан « » 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.02.06,
кандидат химических наук



Н.А. Синикова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Одним из наиболее важных направлений в области переработки нефти является удаление серосодержащих и азотсодержащих гетероатомных соединений, металлов, микропримесей других элементов, содержащихся в сырье. Их наличие в сырьевых потоках оказывает негативное влияние на оборудование установок, приводит к снижению срока службы катализаторов, а присутствие их в топливах делает продукты сгорания токсичными для атмосферы, здоровья человека и окружающей среды в целом. Несмотря на успехи технологии гидроочистки различных фракций нефти, внимание исследователей привлекают альтернативные методы удаления гетероатомных соединений, требующие меньших затрат энергии и водорода (такие как окислительное обессеривание, реактивная адсорбционная десульфуризация и другие). Если при обессеривании речь идет о снижении содержания серы до уровня менее 10 мг/кг в конечных продуктах, то для таких элементов, как хлор и мышьяк, концентрация в сырье при облагораживании фракций не должна превышать нескольких миллионных или даже миллиардных долей. Присутствие хлорорганических соединений в нефтяном сырье с концентрацией выше 4 мг/кг, нативных или привнесенных в процессе добычи и транспортировки нефти, ведет к резкому увеличению скорости коррозии оборудования и отравлению катализаторов по причине образования хлороводорода, выделяющегося при разложении таких соединений. Хлороводород также может существенно влиять на активность и селективность катализаторов. Наличие такого элемента в сырье, как мышьяк, приводит к медленному отравлению катализаторов гидроочистки и, как следствие, существенно снижает срок их службы.

Следует отметить, что для альтернативных методов удаления серы из нефтяного сырья, как и для подходов к удалению хлора и мышьяка, ключевой стадией является адсорбция промежуточных соединений на неорганических алюмосиликатных носителях. При этом морфологические и текстурные свойства носителей играют не менее важную роль, чем активный компонент, обеспечивающий удаление микроэлементов (например, основные оксиды при разложении сульфонов, образующихся в результате окислительного обессеривания, никель в системах удаления мышьяка и хлора, никель и оксид цинка для реактивной адсорбции). Высокая площадь поверхности (до 1000 м²/г) и размер пор (величиной порядка нескольких нанометров), однородная пористая структура могут способствовать увеличению активности соответствующих адсорбционно-каталитических систем. Одним из наиболее перспективных материалов с такими свойствами являются мезопористые неорганические адсорбенты – класс материалов с однородной пористой структурой и развитой поверхностью. В последние два десятилетия их использование в традиционных каталитических системах гидропереработки нефтяных фракций исследовано довольно подробно, однако, для альтернативных способов удаления

микроэлементов и гетероатомов из нефтяных дистиллятов, в литературе информация ограничена и не позволяет судить о преимуществах и недостатках таких носителей применительно к данной области. Это делает создание и исследование адсорбционно-реакционных систем на основе мезопористых материалов для удаления серы, хлора и мышьяка важной и актуальной задачей.

Целью работы является разработка новых способов удаления серы, хлора и мышьяка с использованием мезопористых материалов на основе оксида кремния, а также выявление закономерностей превращения гетероатомных соединений в зависимости от природы носителя.

В рамках работы были поставлены **следующие задачи:**

- синтезировать мезопористые кремнесодержащие материалы с различными характеристиками пористой структуры, геометрией пор и удельной поверхности в зависимости от типа темплата и способа синтеза;
- предложить новые адсорбционно-каталитические системы на основе синтезированных мезопористых материалов для процессов удаления серы, хлора и мышьяка из нефтяных фракций;
- выявить основные особенности процессов удаления объемных серо-, хлор- и мышьяксодержащих соединений различными методами с использованием синтезированных адсорбционно-каталитических систем;
- установить закономерности превращений гетероатомных соединений в зависимости от типа используемых мезопористых материалов в составе адсорбционно-каталитических систем.

Объект и предмет исследования

Объектом исследования являются процессы удаления серы, мышьяка и хлора с использованием адсорбционно-каталитических систем. Предмет исследования – закономерности протекания процессов в зависимости от типа мезопористого материала в процессе удаления гетероатомных соединений.

Методология и методы исследования

Мезопористые материалы синтезированы по известным в литературе методикам. Материалы и адсорбционно-каталитические системы на их основе охарактеризованы следующими физико-химическими методами анализа: низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционная спектроскопия. Эксперименты по удалению серы, мышьяка и хлора из сырья проводили в стационарных реакторах и с использованием лабораторных проточных установок. Анализ состава продуктов реакции проводили методами газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, а также рентгенофлуоресцентным энергодисперсионным методом анализа.

Научная новизна: Впервые в процессах деструкции окисленных сернистых соединений – сульфонов, реактивной адсорбционной десульфуризации дибензотиофена, а также удаления мышьяка и хлора из дизельной фракции использованы мезопористые адсорбционно-каталитические системы.

Впервые показана способность мезопористых систем к деструкции органических сульфонов, полученных в результате окислительного обессеривания дизельной фракции. Установлено, что наилучшие результаты по разложению сульфонов достигаются при использовании в качестве носителя мезопористого материала, обладающего наименьшей кислотностью, и оксида магния в качестве активного компонента.

Впервые исследован процесс реактивной адсорбционной десульфуризации дибензотиофена с использованием адсорбентов на основе мезопористых материалов MCM-41 и MCF. Показано, что внесение мезопористых материалов в состав носителя позволяет увеличить адсорбционную емкость по сере и увеличивает активность в удалении сернистых соединений по сравнению с адсорбентами, нанесенными на оксид алюминия.

Каталитическая система на основе модифицированных никельсодержащих мезопористых материалов впервые исследована в процессе совместного удаления мышьяка и хлора из дизельной фракции. Показано, что мезопористые системы характеризуются более высокой активностью в удалении мышьяка, причем весь мышьяк, содержащийся в сырье, адсорбируется на катализаторе.

Теоретическая и практическая значимость

Показана возможность использования мезопористых материалов MCM-41, SBA-15 и MCF в качестве компонентов адсорбционно-каталитических систем для различных процессов удаления гетероатомных соединений из нефтяных дистиллятов. Установлены закономерности протекания реакций деструкции сульфонов, реактивной адсорбционной десульфуризации, удаления мышьяка и хлора в присутствии мезопористых катализаторов и адсорбентов. Полученные результаты исследования имеют практическую значимость в области переработки нефти и, в частности, очистки нефтяных дистиллятов от трудноудаляемых примесей (сера, мышьяк, хлор). Мезопористые системы для удаления мышьяка и хлора могут быть использованы в качестве катализаторов защитного слоя с возможностью одновременной послойной загрузки. Предложенные решения по удалению хлора из дизельной фракции защищены патентом на изобретение РФ №2691071. Результаты работы могут быть использованы в разработке новых промышленных технологий облагораживания фракций нефти.

Положения, выносимые на защиту:

- Мезопористые системы для деструкции сульфонов демонстрируют высокую активность в удалении серы из модельного топлива и дизельной фракции.

- При использовании в качестве носителя адсорбента в процессе реактивной адсорбционной десульфуризации мезопористых материалов MCF и MCM-41, достигается улучшение десульфуризационных характеристик по сравнению с адсорбентами на основе оксида алюминия.
- Введение мезопористых материалов SBA-15 и MCF в качестве компонента адсорбционно-каталитических систем для удаления As приводит к полному удалению мышьяка (ниже 0.01 мг/кг) из модельного топлива и дизельной фракции.
- Мезопористые катализаторы защитного слоя стабильны в процессе совместной очистки дизельной фракции от соединений мышьяка и хлора.

Личный вклад автора. Автор лично выполнял синтез и физико-химический анализ мезопористых материалов, адсорбционно-каталитических систем на их основе, проводил каталитические эксперименты, обработку и интерпретацию полученных результатов. Автор принимал участие в утверждении плана эксперимента и постановке задач исследования, а также готовил материалы к публикации в научных журналах и представлении на международных научных конференциях.

Публикации. По материалам работы опубликовано 12 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.13 – «Нефтехимия», 1 патент на изобретение и 7 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов – 2017", III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (2017), 8th International IUPAC Symposium «Macro- and Supramolecular Architectures and Materials: Multifunctional Materials and Structures» (MAM-17) (2017), III Scientific-Technological Symposium «Catalytic Hydroprocessing In Oil Refining» (2018), 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level» (2018), XII Международная конференция молодых ученых по нефтехимии (2018), 14th EuropaCat – European Congress on Catalysis (2019).

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, основных результатов и выводов, и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 133 страницах машинописного текста, содержит 79 рисунков и 36 таблиц. Список литературы включает 198 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, изложены научная новизна и практическая значимость результатов исследования, указана их апробация.

Обзор литературы посвящен гетероатомным соединениям, присутствующим в нефтях и нефтяных фракциях. В обзоре приведены сведения о серо-, хлор- и мышьяксодержащих соединениях, присутствующих в различных фракциях, а также об их содержании в нефтяных дистиллятах и негативном влиянии на процессы нефтепереработки и окружающую среду. В обзоре литературы также описаны современные методы удаления серы, мышьяка и хлора из нефтяных фракций.

Экспериментальная часть описывает синтез адсорбционно-каталитических систем для процессов удаления серы, мышьяка и хлора, физико-химические методы анализа полученных систем, приготовление модельных и реальных смесей для экспериментов, методики проведения каталитических испытаний и методы анализа продуктов реакции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез мезопористых материалов MCM-41, SBA-15, MCF

В качестве носителей для адсорбционно-каталитических систем были выбраны мезопористые материалы, различающиеся текстурными характеристиками. Синтез осуществлялся с использованием темплатов, приведенных в табл. 1, по известным методикам. Наличие регулярной мезопористой структуры подтверждается характерной формой изотермы адсорбции. Материалы MCM-41 и SBA-15 характеризуются высокими значениями удельной площади поверхности, материал MCF характеризуется более низким значением $S_{уд}$, а также характеризуется более широкими порами (в качестве дополнительного темплатирующего агента для формирования пор использовали мезитилен¹ – 1,3,5-триметилбензол).

Таблица 1. Структурные характеристики синтезированных материалов

Материал	Используемый темплат ²	Удельная площадь поверхности ($S_{уд}$), м ² /г	Объем пор ($V_{пор}$), см ³ /г	Средний диаметр пор ($d_{пор}$), нм
MCM-41	ЦТМАБ	849	0.86	2.6
SBA-15	Pluronic P123	694	0.6	5.5
MCF	Pluronic P123 + 1,3,5-триметилбензол	418	1.6	14.2

ЦТМАБ – цетилтриметиламмоний бромид

Pluronic P123 – триблок-сополимер полиэтилен- и полипропилен оксидов со средней молекулярной массой 5800 г/моль

¹ Schmidt-Winkel P, Lukens W W, Zhao D, et al. Mesocellular siliceous foams with uniformly sized cells and windows. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 254 – 255.

² V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant. Verified syntheses of mesoporous materials // Microporous and Mesoporous Materials 125 (2009) 170–223

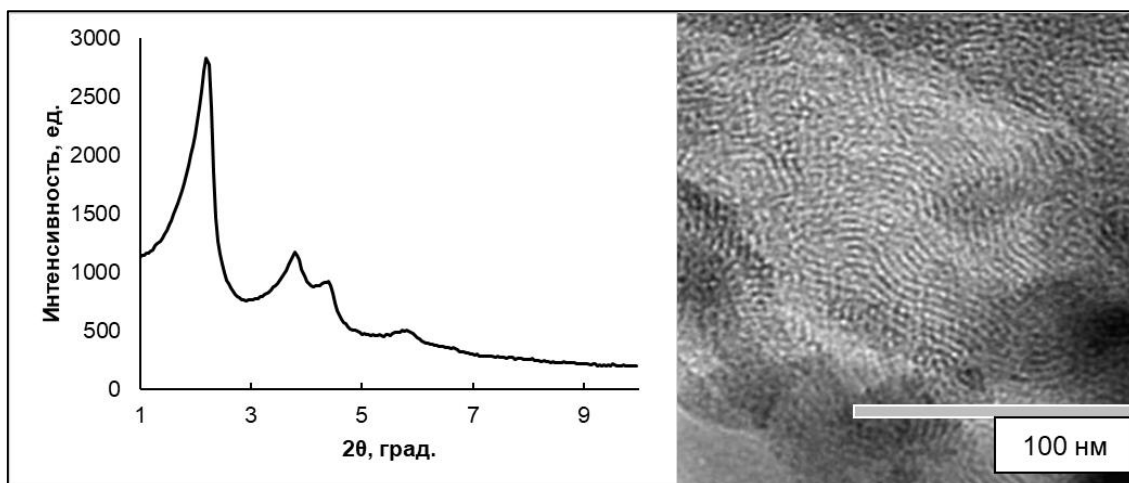


Рисунок 1. Малоугловая рентгенограмма и микрофотография материала MCM-41

Упорядоченная структура пор мезопористого материала MCM-41 подтверждается наличием на рентгенограмме (рис. 1) трех максимумов при $2\theta = 1-6^\circ$, которые являются типичными для материалов с гексагональной мезопористой структурой дальнего порядка. Упорядоченность мезопористой структуры и определенный на основе адсорбции азота размер пор также подтверждаются данными просвечивающей электронной микроскопии для материалов MCM-41 и SBA-15. Материал MCF обладает губчатой структурой, состоящей из

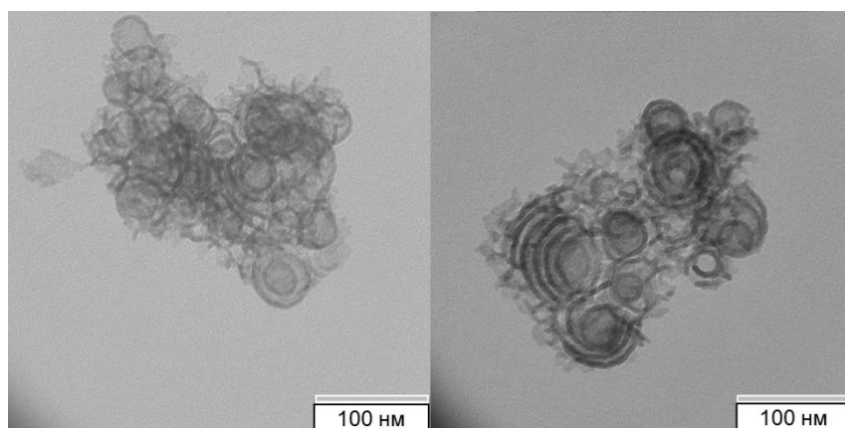


Рисунок 2. Микрофотографии мезопористого материала MCF

сферических ячеек, соединенных окнами размерами 5–20 нм (рис. 2). Это достигается использованием в качестве темплатирующей системы смеси мезитилена и триблок-сополимера Pluronic P123. Данная структура хорошо согласуется с известной из литературных данных.

Деструкция сульфона дибензотиофена на адсорбционно-каталитических системах

Синтезированные материалы MCM-41 и Al-MCM-41 использовали в качестве носителей адсорбционно-каталитических систем для процесса деструкции сульфонов, образующихся в результате окислительного обессеривания топлив. Метод окислительного обессеривания является альтернативным подходом к сероочистке топлив, поскольку протекает в более мягких условиях по сравнению с методом гидрообессеривания. Одной из проблем практической реализации такого подхода является сложность удаления сульфонов – окисленных сернистых соединений, образующихся в данном процессе. Их термокаталитическое разложение с

образованием углеводородов и диоксида серы выглядит привлекательным путем решения данной проблемы.

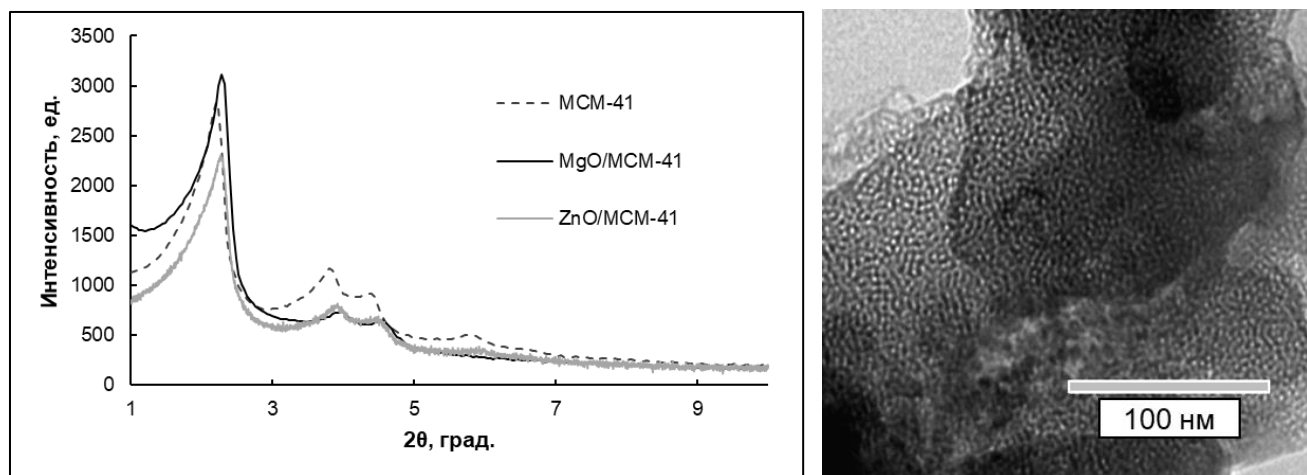


Рисунок 3. Малоугловая рентгенограмма (слева) и микрофотография (справа) нанесенного образца 10 мас. % MgO/MCM-41

Образцы адсорбционно-каталитических систем были приготовлены методом пропитки носителя растворами солей Mg, Ca и Zn. Установлено, что мезопористая структура не претерпевает существенных изменений после нанесения оксида металла на образец (рис. 3), снижение удельной площади поверхности свидетельствовало о включении оксидов внутрь пор.

Термическую и каталитическую деструкцию модельного соединения – сульфона дибензотиофена – проводили в замкнутой системе. Установлено, что термическое разложение сульфона наблюдается только при 400°C и выше (табл. 2). Резкое уменьшение количества сульфона при 450°C наиболее вероятно связано с протеканием процессов термического крекинга компонента растворителя (гексадекан) с выделением водорода, что способствует восстановлению сульфона до исходного дибензотиофена.

Таблица 2. Результаты термической деструкции сульфона дибензотиофена.
Условия: температура 300 – 400°C, время реакции 3 ч

Температура	Конверсия сульфона дибензотиофена, %
300°C	0
350°C	0
400°C	20
450°C	100

При использовании полученных каталитических систем MgO/MCM-41, CaO/MCM-41 и ZnO/MCM-41 с увеличением температуры (рис. 4) повышалась степень удаления сульфона, причем в качестве основного продукта реакции образовывался бифенил. С повышением температуры, так же, как и в некаталитическом процессе, наблюдалось существенное увеличение количества дибензотиофена как продукта восстановления сульфона в закрытой системе. Интересно, что введение MgO способствует образованию бифенила, использование ZnO в качестве одного из компонентов системы ведет к резкому повышению доли продуктов гидрирования.

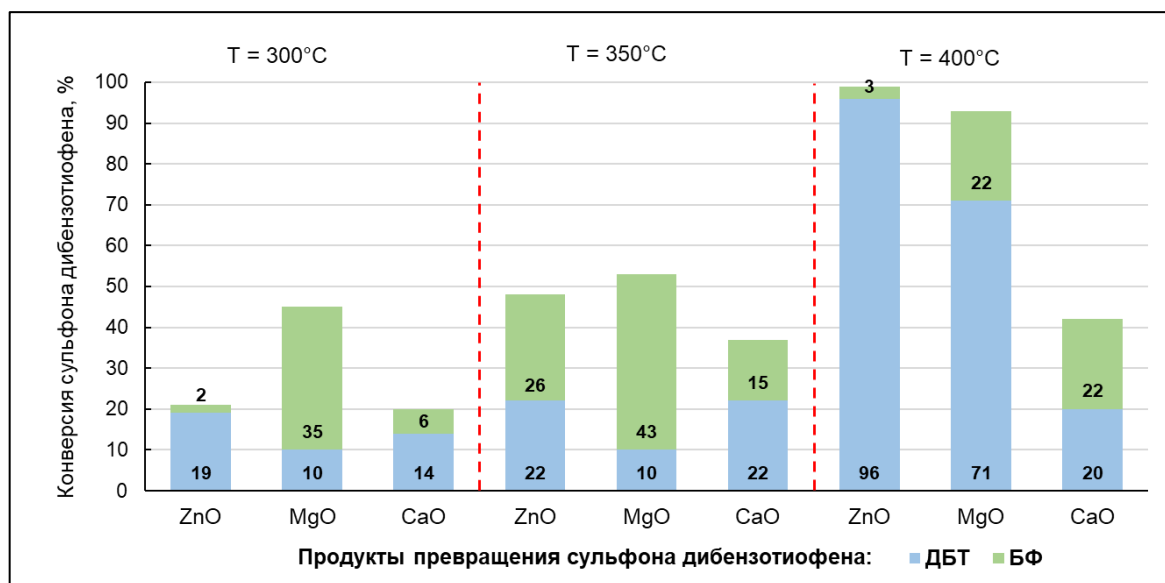


Рисунок 4. Результаты термокаталитической деструкции сульфона дибензотиофена при различной температуре. Условия реакций: температура 300 – 400°C, объем сырья 4 см³, m(кат.) = 0.1 г, время реакции 3 ч (ДБТ – дибензотиофен, БФ – бифенил)

Исследование каталитической деструкции сульфонов в окисленной дизельной фракции

Ограничение по конверсии сульфона до бифенила может быть связано с тем, что удаление из системы образующегося SO₂ с целью смещения равновесия в сторону продуктов реакции в замкнутой системе не осуществлялось. При использовании проточной системы возможно как выведение оксида серы из реактора, так и рецикл жидких продуктов для достижения оптимальных значений конверсии. В качестве опыта сравнения проводили эксперимент при рабочей температуре процесса (300 и 400°C) в отсутствие катализатора. Продукт десульфуризации отправляли на рецикл до установления стационарных условий процесса. Установлено, что в интервале температур от 300 до 400°C снижение содержания серы в результате некаталитической термодеструкции сульфонов составляет 20%. Использование катализатора позволяет существенно увеличить конверсию сульфона.

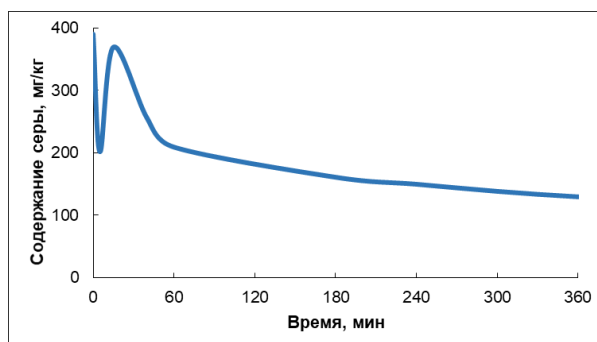


Рисунок 5. Кинетическая кривая реакции с использованием образца MgO/MCM-41 ($T = 400^{\circ}\text{C}$, объемная скорость подачи сырья 20 ч^{-1})

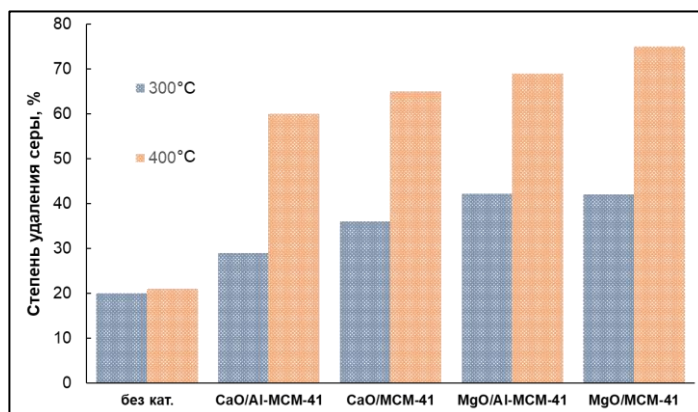


Рисунок 6. Степень удаления серы в проточном режиме с рециклом сырья с использованием синтезированных систем ($T = 300$ и 400°C , объемная скорость подачи сырья 20 ч^{-1})

Типичная зависимость содержания серы от времени при проведении процесса в проточной системе представлена на рис. 5. В начальный момент времени концентрация серы в продукте резко уменьшается, что связано с адсорбционным насыщением носителя сераорганическими соединениями. Далее происходит элюирование потоком свежего сырья части адсорбированных соединений из пор катализатора, что ведет к увеличению содержания серы в выходящем потоке из реактора. При использовании всего рецикла сырья достигаются стационарные условия протекания процесса с выходом концентрации серы на плато. Результаты каталитической деструкции сульфонов в пробах окисленной дизельной фракции представлены на рис. 6. Как видно, наилучшие результаты по удалению серы достигаются при использовании оксида магния в качестве активного компонента. Основность адсорбционно-каталитических систем исследовали

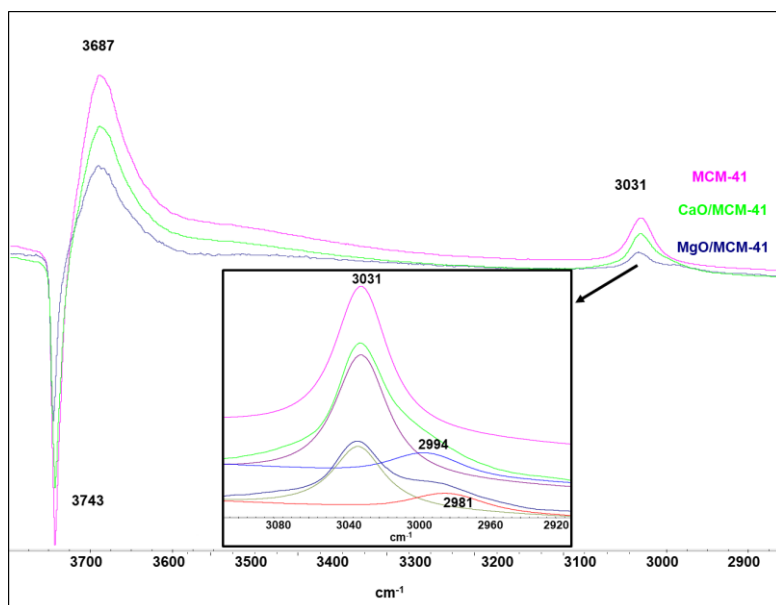


Рисунок 7. ИК-спектры адсорбированного CHCl_3 на образцах, содержащих MCM-41 в качестве носителя

при помощи метода ИК-спектроскопии (рис. 7). Для мезопористого материала MCM-41 без нанесенных металлов фиксируется только одна полоса 3031 см^{-1} , появление которой сопровождается уменьшением полосы 3743 см^{-1} свободных и появлением полосы 3687 см^{-1} возмущенных силанольных групп. При адсорбции хлороформа на образцах CaO/MCM-41 и MgO/MCM-41 появляются

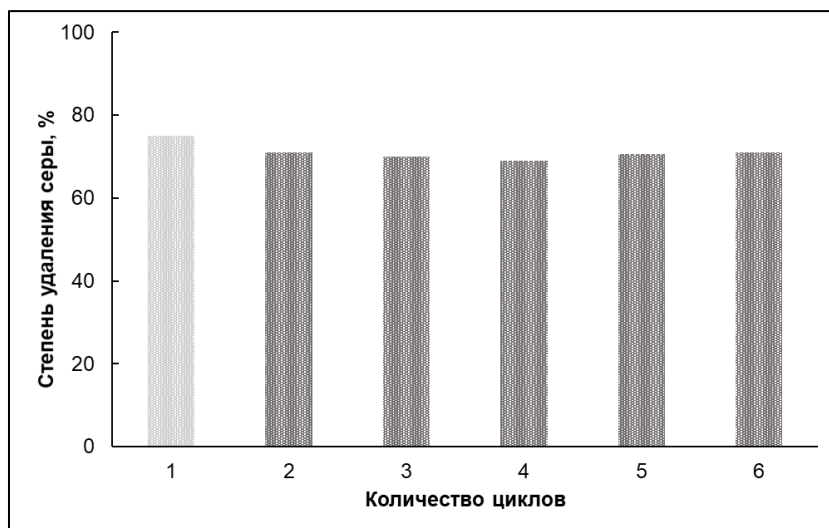


Рисунок 8. Результаты деструкции сульфонов в окисленной дизельной фракции в присутствии катализатора MgO/MCM-41 в течение 5 циклов ($T = 400^{\circ}\text{C}$, объемная скорость подачи сырья 20 ч^{-1})

реакции десульфонилирования дизельной фракции в течение 5 циклов при температуре 400°C . После каждого цикла катализатор был регенерирован в токе воздуха при 650°C . По результатам испытаний установлено, что катализатор сохраняет активность в течение 5 циклов, при небольшом снижении степени обессеривания после первого цикла (рис. 8).

Исследование реактивной адсорбционной десульфуризации дибензотиофена

Еще одним методом обессеривания топлив является реактивная адсорбционная десульфуризация (РАДС). Данный процесс рассматривается как альтернативный традиционному процессу гидроочистки. При реактивной адсорбции в атмосфере водорода в сераорганической молекуле происходит разрыв связи C–S, а затем сера адсорбируется на оксиде цинка, входящем в состав адсорбента. Таким образом не происходит выделения коррозионно-активного и токсичного сероводорода в систему. Одним из недостатков метода является низкая адсорбционная емкость адсорбента – необходима его постоянная регенерация. Для повышения адсорбционной емкости, в качестве носителей адсорбентов использовали мезопористые материалы MCM-41 и MCF; в качестве материала сравнения использовали оксид алюминия, который входит в состав промышленных адсорбентов РАДС. Активные компоненты (Ni и ZnO) наносили методом пропитки по влагоемкости. Полученные адсорбенты Ni-ZnO/MCM-41 (MCF), содержащие 5 мас. % Ni и различную массовую долю ZnO (X мас. %) (далее сокращенно 5-X-MCM (MCF)), и Ni-ZnO/Al₂O₃ (сокращенно 5-X-Al) охарактеризовали физико-химическими методами анализа.

низкочастотные плечи при 2994 и 2981 см^{-1} , соответственно, которые указывают на присутствие основных центров на этих образцах. Более значительный сдвиг полосы для образца MgO/MCM-41 говорит о присутствии в нем более сильных основных центров, что объясняет его максимальную активность.

Образец MgO/MCM-41 после регенерации был испытан в

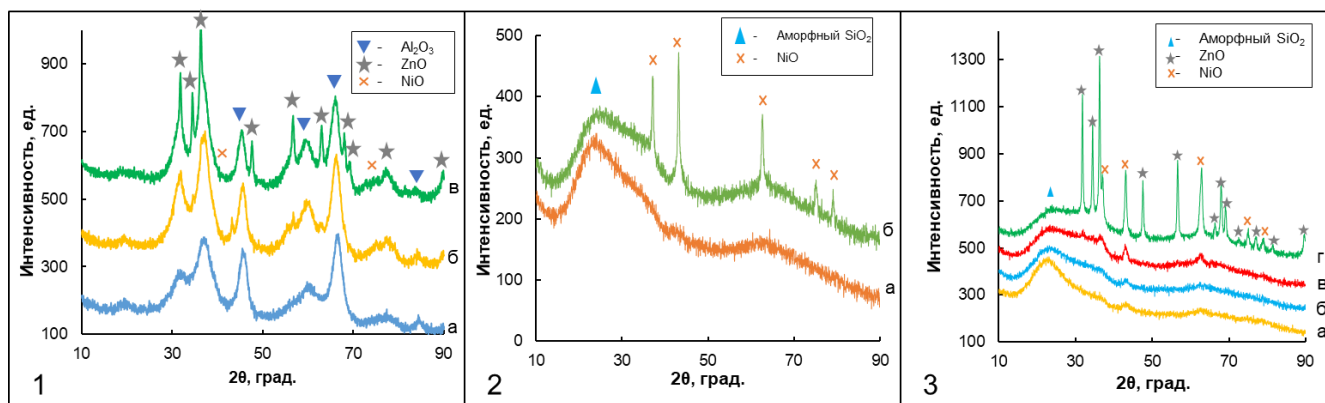


Рисунок 9. Рентгенограммы образцов адсорбентов: 1а) 5-10-Al, 1б) 5-20-Al, 1в) 5-30-Al; 2а) 5-20-MCM, 2б) 5-30-MCM; 3а) 5-10-MCF, 3б) 5-20-MCF, 3в) 5-30-MCF, 3г) 5-50-MCF

При рассмотрении рентгенограмм образцов, нанесенных на мезопористые носители MCM-41 и MCF в области $2\theta = 10\text{--}90^\circ$, следует отметить, что отсутствуют рефлексы, соответствующие фазе оксида цинка (рис. 9 2а), 2б), 3а)–3в)). По всей видимости, частицы этой фазы являются рентгеноаморфными ввиду равномерного распределения ZnO по поверхности носителя, что подтверждено данными просвечивающей электронной микроскопии (рис. 10). Рефлексы, соответствующие частицам NiO, появляются в рентгенограммах адсорбентов 5-30-MCM и 5-50-MCF, что, вероятно, связано с укрупнением кристаллитов при увеличении содержания оксида цинка. Для нанесенных на Al_2O_3 систем характерна высокая степень кристалличности фаз NiO и ZnO, что ведет к низкой активной поверхности при неравномерном распределении фаз (рис. 9 1а) – 1в)).

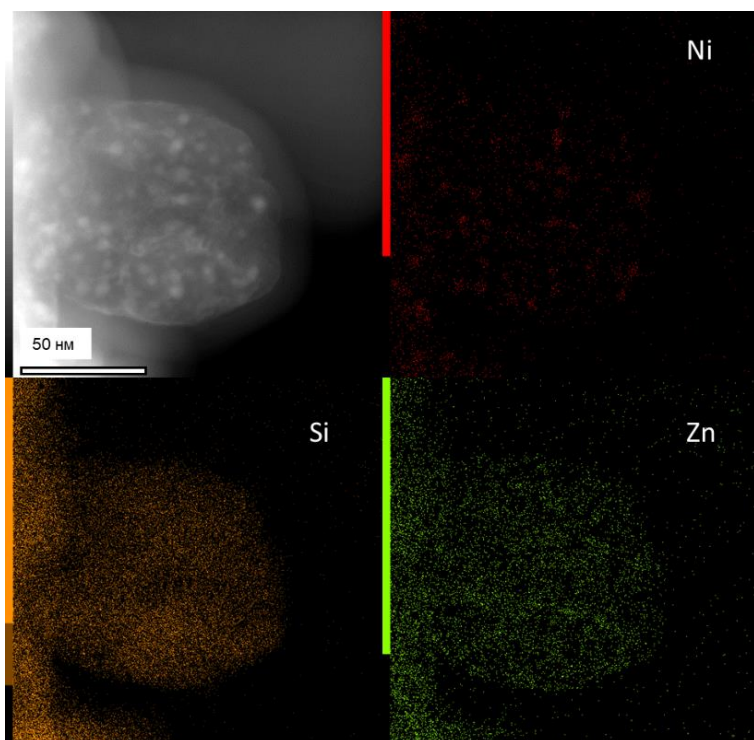


Рисунок 10. Кольцевая визуализация темного поля и элементное картирование образца 5-20-MCM

Процесс десульфурзации с применением полученных образцов проводили на лабораторной проточной установке в реакторе с неподвижным слоем адсорбента. Перед началом эксперимента образцы восстанавливали в среде водорода. В качестве модельного сырья использовали раствор дибензотиофена в гексадекане. Адсорбент на основе мезопористого материала MCF сравнивали по активности с образцом на основе Al_2O_3 (содержание активных компонентов 5 мас. % Ni и

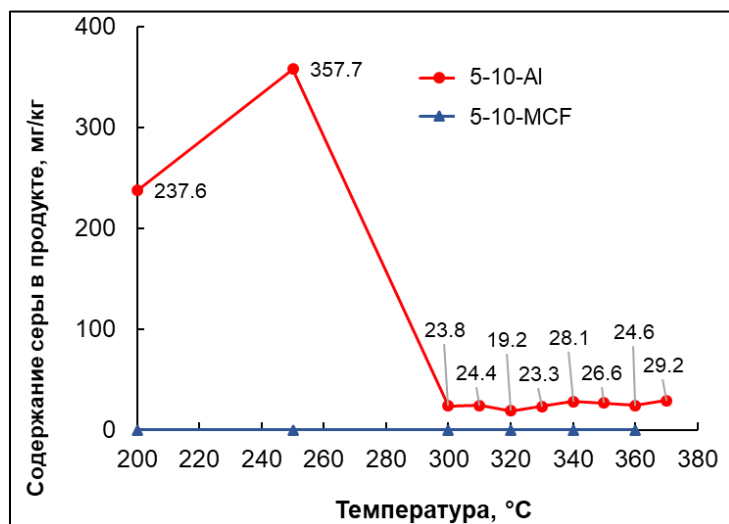


Рисунок 11. Зависимость содержания серы в продукте от температуры реакции для адсорбентов 5-10-MCF и 5-10-Al ($p = 2$ МПа, объемная скорость подачи сырья = 1 ч^{-1} , $\text{H}_2/\text{сырье} = 500$, содержание серы в сырье = 500 мг/кг)

10 мас. % ZnO). Образец с материалом MCF обеспечивал удаление серы до уровня менее 1 мг/кг во всем интервале температур, в отличие от адсорбента на Al_2O_3 , в присутствии которого содержание серы в продукте не снижалось ниже 19 мг/кг даже при температуре выше 300°C (рис. 11). Существенно, что при низких температурах ($200\text{--}300^\circ\text{C}$) образцы на основе мезопористого материала в качестве основного продукта образуется циклогексилбензол, в то время как при использовании Al_2O_3 , в

системе наблюдается значительная доля бифенила (рис. 12). Лишь после насыщения серой образца и блокирования Ni-центров формировалась система, обеспечивающая высокую селективность по бифенилу.

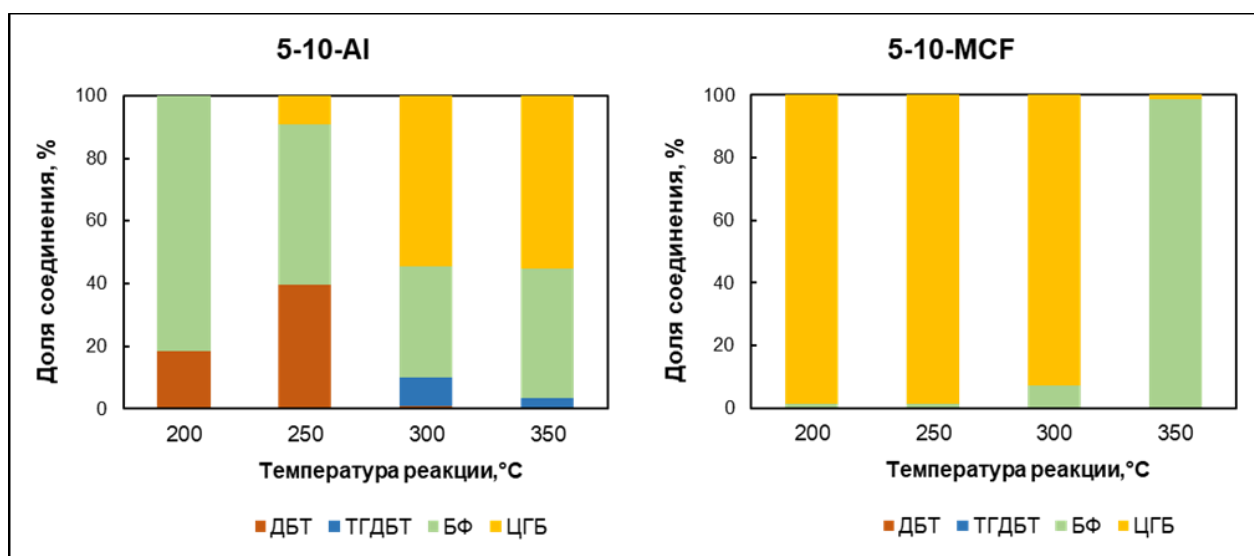


Рисунок 12. Соотношение продуктов реактивной адсорбционной десульфуризации с использованием адсорбентов 5-10-MCF и 5-10-Al при различной температуре (ДБТ – дибензотиофен, ТГДБТ – тетрагидродибензотиофен, БФ – бифенил, ЦГБ – циклогексилбензол)

Для сравнения систем, полученных с различным содержанием оксида цинка на различных носителях, процесс реактивной адсорбционной десульфуризации проводили с использованием сырья с более высоким содержанием серы – 2000 мг/кг. При обработке результатов испытаний, провели нормализацию кривых десульфуризации (отношение объема прошедшего сырья на 1 г адсорбента) (рис. 13).

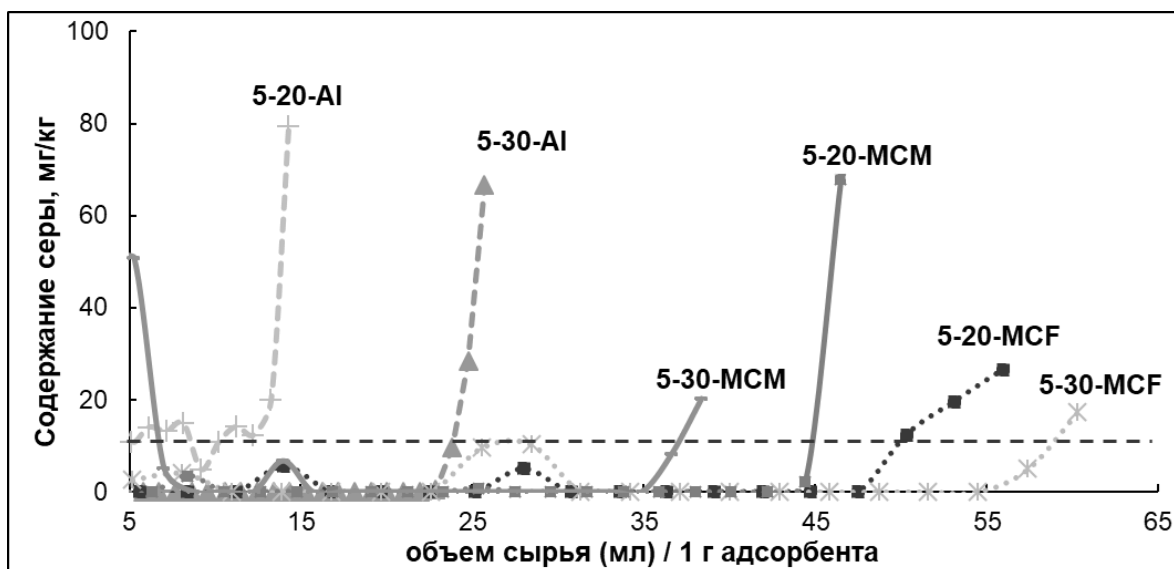


Рисунок 13. Кривые десульфуризации для адсорбционно-каталитических систем ($p = 2$ МПа, объемная скорость подачи сырья $= 1$ ч⁻¹, $H_2/\text{сырье} = 500$, содержание серы в сырье $= 2000$ мг/кг)

Адсорбенты на основе мезопористых материалов MCM-41 и MCF значительно превосходили образцы с носителем из оксида алюминия по относительной активности в десульфуризации. Для них характерно сохранение активности при существенно больших объемах сырья в расчете на 1 г адсорбента. Наилучшие адсорбционные характеристики достигаются для материалов с высоким значением объема пор (материала MCF). Для количественного сравнения всех испытанных адсорбентов были рассчитаны значения соответствующих адсорбционных емкостей q (табл. 3) по формуле:

$$q = \frac{v}{1000 \cdot m} \int_0^t (C_0 - C_t) dt$$

, где q – масса серы, адсорбированной на грамм адсорбента (мг S/г),

C_0 – начальная концентрация серы в модельном топливе (мг/л), C_t – концентрация серы в пробе (мг/л) в момент времени t (мин), v – линейная скорость подачи сырья (мл/мин), m – масса адсорбента. Как следует из полученных данных, наибольшей емкостью по сере характеризуется образец на основе мезопористого материала MCF и содержанием оксида цинка 30 мас. %.

Таблица 3. Рассчитанные значения адсорбционной емкости адсорбентов

Содержание ZnO в адсорбенте, мас. %	Адсорбционная емкость q , г(S)/г(адсорбента)		
	Носитель		
	Al ₂ O ₃	MCM-41	MCF
20	25	111	119
30	60	91	145

Величина адсорбционной емкости превышает более чем вдвое аналогичную характеристику у образца на основе оксида алюминия. Адсорбционная емкость образцов на основе Al_2O_3 и MCF возрастает с повышением содержания ZnO . В то же время образец 5-30-MCM характеризуется меньшей величиной адсорбционной емкости по сравнению с образцом 5-20-MCM, несмотря на снижение содержания ZnO в последнем. Для установления причин данного явления были проведены исследования насыщенных образцов 5-20-MCM и 5-30-MCM. По результатам анализа методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, удельная площадь поверхности и объем пор образца насыщенного адсорбента 5-20-MCM снижаются в ~ 1.5 раза, что может быть связано с образованием фазы ZnS в порах мезопористого материала. Присутствие последней подтверждено методом рентгенофазового анализа (рис. 14). Интенсивность сигнала в области $2\theta = 2^\circ$, фиксируемого в рентгенограммах образцов 5-20-MCM и 5-30-MCM, заметно снижается, что свидетельствует о блокировании упорядоченной мезопористой структуры материала MCM-41. При исследовании образцов методом рентгенофазового анализа в области $2\theta = 10\text{--}80^\circ$ (рис. 14, 2)), наблюдается различие в составе сульфидных фаз. Так, в насыщенном адсорбенте 5-20-MCM присутствует только фаза сульфида цинка, тогда как в образце 5-30-MCM наблюдаются также фазы сульфидов никеля Ni_3S_2 и Ni_xS_6 . По всей видимости, частицы Ni и ZnO в исходном адсорбенте расположены на расстоянии друг от друга из-за агломерации оксида никеля в исходном образце. Перенос серы от фазы Ni_3S_2 к фазе ZnO неэффективен при большом размере частиц и неравномерном их распределении.

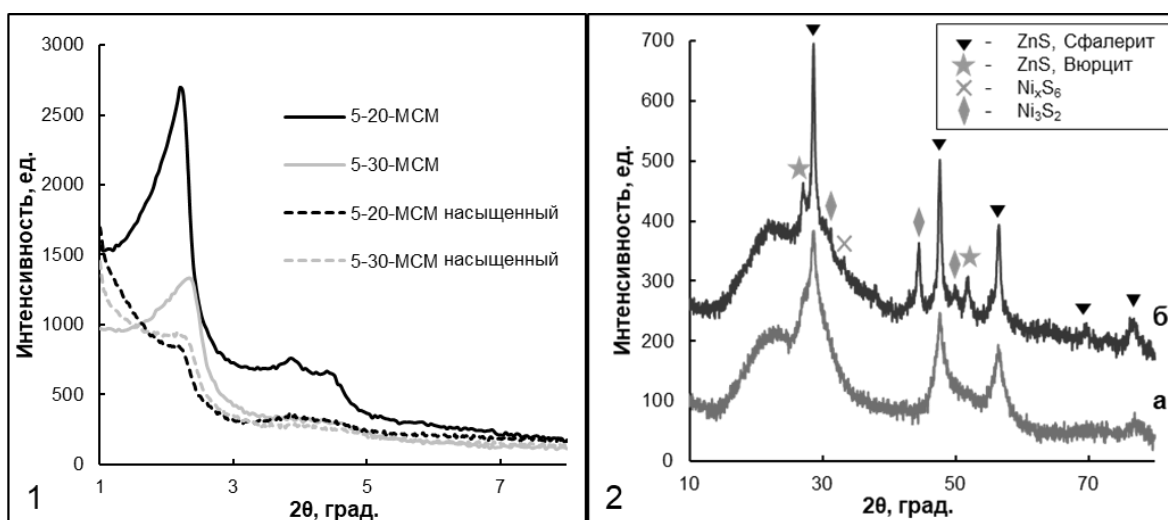


Рисунок 14. Рентгенограммы образцов насыщенных адсорбентов на основе MCM-41: а) 5-20-MCM; б) 5-30-MCM

Таким образом, при использовании в качестве носителя адсорбента РАДС мезопористых материалов MCM-41 и MCF, достигается улучшение десульфуризационных характеристик по сравнению с адсорбентами на основе оксида алюминия. При повышении содержания ZnO , наносимого на MCM-41, адсорбционная емкость снижается, что связано с затрудненным переносом частиц S от фазы Ni_2S_3 к фазе ZnO .

Исследование гидродеарсинирования с использованием мезопористых адсорбционно-каталитических систем

Мезопористые материалы SBA-15 и MCF использовали в качестве компонентов каталитических систем удаления мышьяка (гидродеарсинирования) из модельных растворов в толуоле и реальных топлив. Указанные материалы вводили в состав катализатора защитного слоя (катализатор верхнего слоя для защиты основного катализатора от отравления и деактивации). Для получения гранулированного носителя, в качестве связующего использовали псевдобемит фирмы «Sasol» марки «Pural SB». Конечные экструдаты содержали 35 мас. % мезопористого материала. Нанесение активной фазы катализатора осуществляли пропиткой солями Ni и Mo.

Таблица 4. Структурные характеристики и механическая прочность синтезированных носителей и адсорбционно-каталитических систем на их основе

Носитель	Механическая прочность, кгс / гранула	$S_{уд}$, м ² /г	$d_{пор}$, нм	$V_{пор}$, см ³ /г
Al ₂ O ₃	3.60	250	5.9	0.50
35% SBA-15/Al ₂ O ₃	3.95	412	5.6	0.58
35% MCF/Al ₂ O ₃	2.30	342	8.5	0.83
Ni-Mo/Al ₂ O ₃	4.09	206	5.2	0.34
Ni-Mo/SBA-15-Al ₂ O ₃	3.95	250	5.8	0.41
Ni-Mo/MCF-Al ₂ O ₃	1.82	212	8.7	0.43

Наибольшей прочностью характеризовался носитель, содержащий мезопористый оксид кремния SBA-15. Для катализатора на его основе значение прочности сравнимо с образцом Ni-Mo/Al₂O₃.

В качестве модельного сырья для реакции гидродеарсинирования использовали раствор трифениларсина в толуоле (100 мг/кг элементного As). Эксперимент проводили в стальном автоклаве в течение 3 часов при температуре 360°C и давлении водорода 5 МПа.

Таблица 5. Анализ содержания As в отработанных катализаторах и продуктах реакции. Условия реакции: T = 360°C, p(H₂) = 5 МПа, содержание As в сырье 100 мг/кг

Образец	Содержание As в продуктах реакции, мг/кг	Конверсия трифениларсина в модельной смеси, %	Степень хемосорбции As на катализаторе, %
Ni-Mo/Al ₂ O ₃	15.4	85.0	69.8
Ni-Mo/SBA-15-Al ₂ O ₃	0.2	99.8	99.2
Ni-Mo/MCF-Al ₂ O ₃	0.4	99.6	98.8

По данным табл. 5 можно установить, что введение мезопористого компонента в состав носителя существенно повышает эффективность деарсинирования модельной смеси. При использовании оксида алюминия без мезопористой добавки в качестве носителя, снижается как степень удаления мышьяка из раствора, так и количество мышьяка, поглощенного катализатором. Высокая эффективность мезопористых материалов в качестве компонентов носителей в деарсинировании может объясняться размером пор. Линейные размеры молекулы трифениларсина составляют от 11.2 Å до 17.8 Å. Поэтому структурированные мезопористые материалы с размером пор более 20 Å являются подходящими модификаторами для носителя катализатора удаления мышьяка.

Для установления влияния состава фазы NiMo (сульфидной или оксидной) в катализаторах защитного слоя на степень удаления As, провели серию экспериментов с использованием модельного сырья. Образцы катализаторов предварительно сульфидировали с использованием различных сульфидирующих агентов: диметилдисульфида (ДМДС) и элементарной серы. Сульфидированные катализаторы испытывали в реакции удаления мышьяка из модельной смеси – трифениларсина в толуоле (100 мг/кг As). Из полученных данных (табл. 6) следует, что при сульфидировании катализаторов, степень удаления мышьяка и степень хемосорбции незначительно увеличивается. При этом различий при использовании разных способов сульфидирования не выявлено.

Таблица 6. Анализ содержания As в отработанных катализаторах и продуктах реакции

Образец	Содержание As в продуктах реакции, мг/кг	Конверсия трифениларсина, %	Степень хемосорбции As на катализаторе, %
Ni-Mo/SBA-15-Al ₂ O ₃ (сульф. S)	0.02	99.98	99.7
Ni-Mo/SBA-15-Al ₂ O ₃ (сульф. ДМДС)	0.03	99.97	99.6
Ni-Mo/MCF-Al ₂ O ₃ (сульф. S)	0.06	99.9	99.5
Ni-Mo/MCF-Al ₂ O ₃ (сульф. ДМДС)	0.18	99.8	99.2

Удаление мышьяка из реального сырья (легкой дизельной фракции 170–240°C с добавлением трифениларсина) проводили с использованием в качестве катализатора Ni-Mo/SBA-15-Al₂O₃, как образца, показавшего наилучшие результаты в испытаниях на модельном сырье. В процессе удаления мышьяка из фракции варьировали параметры реакции: температуру, давление и объемную скорость подачи сырья (рис.15).

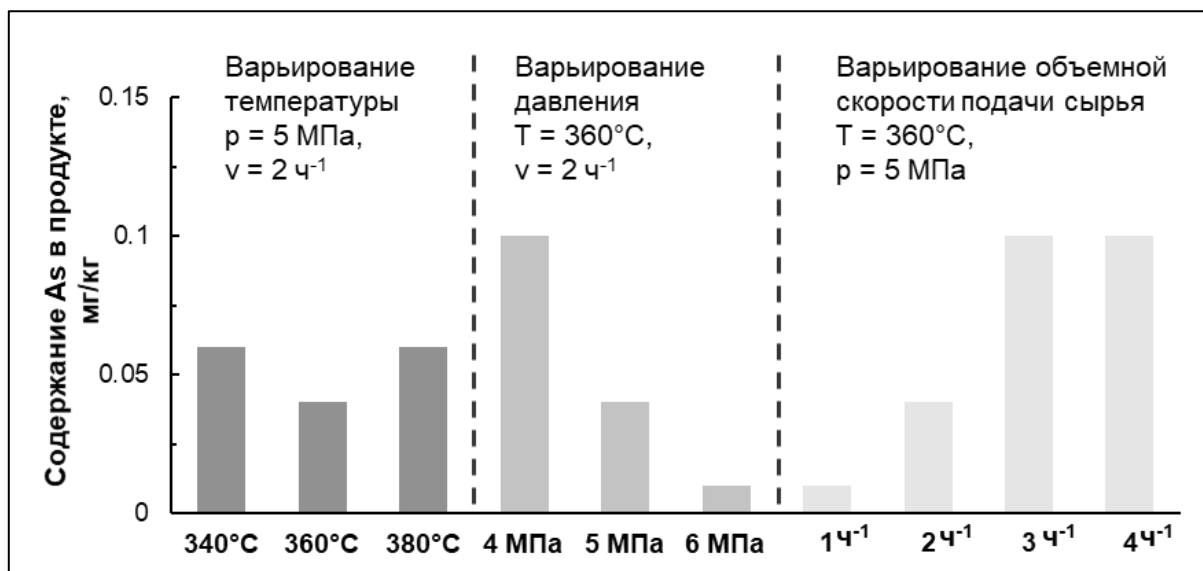


Рисунок 15. Исследования активности гидродеарсинирования катализатора Ni-Mo/SBA-15-Al₂O₃ при различных условиях процесса. Исходное содержание мышьяка в сырье – 5 мг/кг

Как следует из данных анализа продуктов реакции, при температуре 340°C содержание мышьяка в пробе снижается до значения 0.06 мг/кг, что соответствует конверсии трифениларсина 98.8%. При повышении давления, как и при снижении объемной скорости (следовательно, увеличении времени контакта сырья с катализатором), наблюдается снижение содержания мышьяка в продукте до значения 0.01 мг/кг (конверсия трифениларсина 99.8%). Напротив, при повышении объемной скорости до 3–4 ч⁻¹ и понижении давления до 4 МПа конверсия незначительно снижается (до 98%). Таким образом, оптимальными условиями удаления мышьяка из дизельной фракции с применением синтезированных адсорбционно-каталитических систем являются: температура 360°C, давление 5 МПа и объемная скорость подачи сырья 2 ч⁻¹. При указанных параметрах степень удаления As составляет 99.2%.

Совместное удаление соединений As и Cl на мезопористых адсорбционно-каталитических системах

Каталитически-сорбционный процесс совместного удаления As и Cl проводили с использованием катализаторов, содержащих мезопористые материалы SBA-15 и MCF. Данные катализаторы помещали в проточный реактор методом послойной загрузки. Сверху помещали катализатор гидрохлорирования – Ni-Mg/MCF-Al₂O₃, снизу располагался катализатор удаления As – Ni-Mo/SBA-15-Al₂O₃. Реакцию проводили в течение 48 часов при одних условиях: температуре 360°C, давлении 5 МПа и объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ (рис. 16).

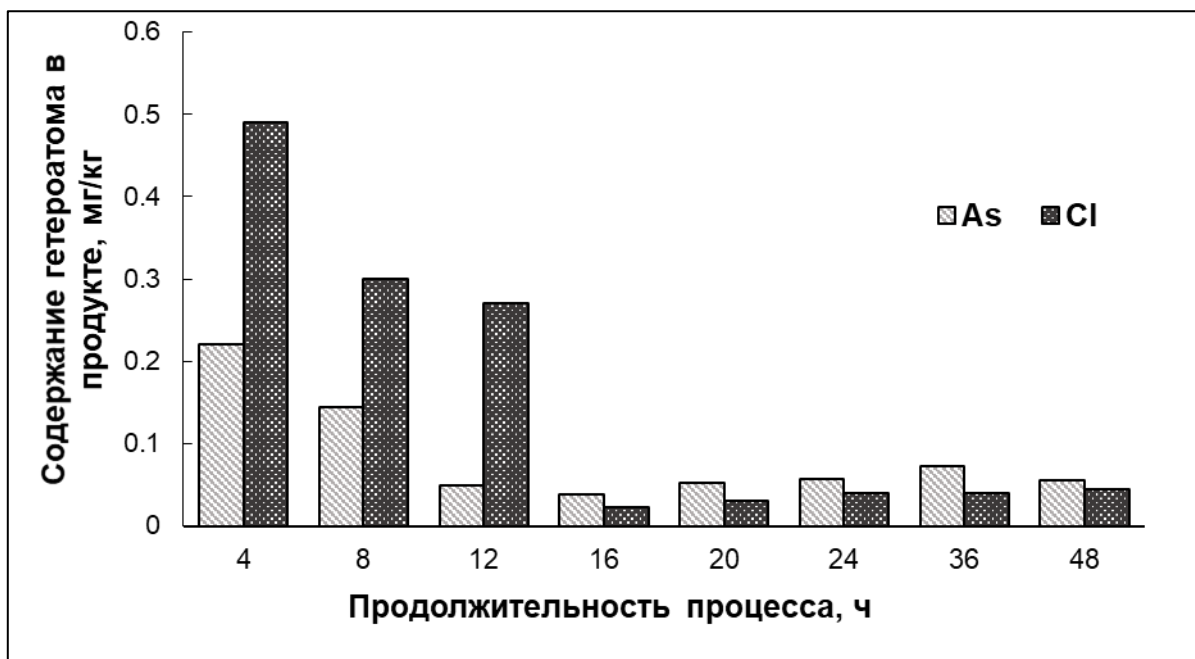


Рисунок 16. Снижение концентрации гетероатомов Cl и As в легкой дизельной фракции. Условия проведения процесса: $T = 360^{\circ}\text{C}$, $p = 5 \text{ МПа}$, объемная скорость подачи сырья = 2 ч^{-1}

Из полученных результатов следует, что максимальная активность в удалении гетероатомов достигается через 16 часов после начала процесса, и далее остается практически неизменной в течение всего эксперимента. Данное наблюдение подтверждает стабильность катализаторов Ni-Mg/MCF- Al_2O_3 и Ni-Mo/SBA-15- Al_2O_3 в реакции удаления As и Cl из дизельной фракции. В процессе удаления As из дизельной фракции, NiMo-катализатор претерпевает

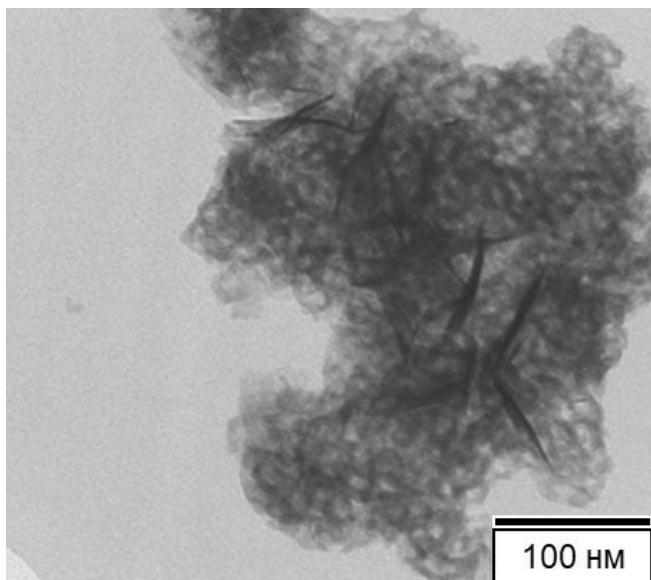


Рисунок 17. Микрофотография отработанного катализатора Ni-Mo/SBA-15- Al_2O_3

сульфидирование соединениями серы. Средняя длина сульфидного слоя MoS_2 $\bar{L} = 4.6 \text{ нм}$ и среднее количество слоев в кристаллите близко к 5 (рис. 17). Размер сульфидных частиц коррелирует с пористой структурой носителя. Средний размер пор материала SBA-15 составляет приблизительно 6 нм, что является достаточным для расположения крупных кристаллитов. Отработанные образцы были охарактеризованы методом РФА для установления фаз в составе катализаторов после реакции (рис. 18).

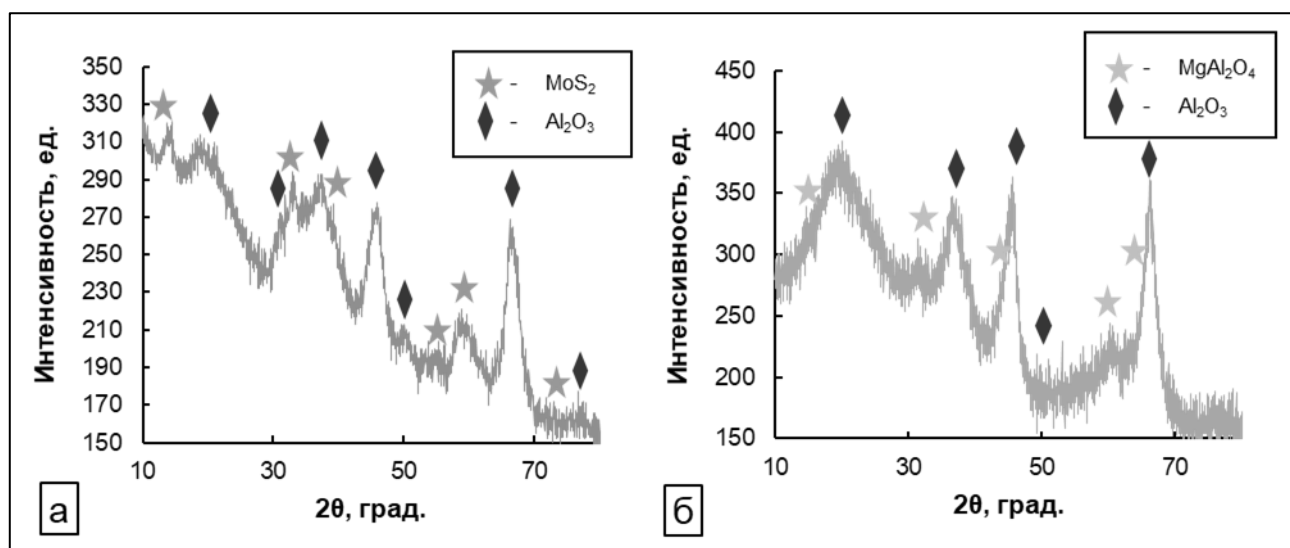


Рисунок 18. Рентгенограммы отработанных катализаторов: (а) Ni-Mo/SBA-15-Al₂O₃, (б) Ni-Mg/MCF-Al₂O₃

Присутствие фазы MoS₂ подтверждается наличием широких рефлексов (рис. 18, а), фаза сульфида Ni не обнаружена. На рентгенограмме отработанного катализатора Ni-Mg/MCF-Al₂O₃ не обнаружены фазы хлоридов, что может быть связано с малым количеством хлора, поглощенным образцом. Анализ методом АЭС-ИСП подтвердил присутствие As и Cl в отработанных образцах.

Таблица 7. Массовый баланс As и Cl в процессе совместного гидродеарсинирования и гидродехлорирования.

	Содержание элементов, мг		
	As и Cl в поданном сырье	As и Cl в продукте реакции	As и Cl в отработанных катализаторах
As	5.0	<0.01	5.0
Cl	17.0	<0.01	16.0

Таким образом, при использовании мезопористых систем, достигается практически полное удаление гетероатомов (мышьяка и хлора) из сырья при типичных условиях для гидроочистки дизельной фракции. При этом степень сорбции элементов на катализаторе достигает 94% для хлора и 100% для мышьяка. Следует отметить, что введение мезопористых материалов типа SBA-15 и MCF повышает конверсию объемных гетероатомных молекул и приводит к повышению качества сырья для переработки.

Основные результаты и выводы

1. Предложены новые адсорбционно-каталитические системы на основе мезопористых материалов MCM-41, SBA-15, MCF для реакций деструкции сульфонов, реактивной адсорбционной десульфуризации сернистых соединений и удаления мышьяка и хлора из дизельной фракции. Установлено, что при введении активных компонентов в полученные

материалы, при сохранении мезопористой структуры наблюдается частичное блокирование мезопор и снижение удельной площади поверхности.

2. Установлено, что адсорбционно-каталитические системы деструкции сульфонов на основе мезопористых материалов позволяют снизить содержание серы в модельном сырье и окисленной дизельной фракции на 75%. Показано, что при деструкции сульфона дибензотиофена в присутствии предложенных систем, образуется бифенил в качестве целевого продукта реакции, что соответствует литературным данным. Выявлено, что введение оксида цинка в качестве активного компонента приводит к преимущественному восстановлению сульфона дибензотиофена до исходного дибензотиофена.
3. Для процесса реактивной адсорбционной десульфуризации установлено, что введение мезопористых материалов MCM-41 и MCF в качестве компонентов адсорбционно-каталитических систем способствует повышению активности и адсорбционной емкости (145 мг(S)/г) по сравнению с системами на основе оксида алюминия (60 мг(S)/г). Количественное удаление серы из сырья с использованием мезопористых систем происходит уже при температуре 200°C, давлении 2 МПа, объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹. Показано, что при увеличении количества оксида цинка, нанесенного на мезопористый носитель, происходит укрупнение кристаллитов Ni, что может приводить к снижению адсорбционной емкости при использовании материала MCM-41 в качестве носителя.
4. Впервые показано, что при введении мезопористого материала типа SBA-15 и MCF в никельмолибденовые адсорбционно-каталитические системы удаления мышьяка, происходит увеличение конверсии трифениларсина (до значения близкому к количественному) по сравнению с катализатором без добавления мезопористого материала (85%) в идентичных условиях. Определено, что наличие сернистых соединений, характерных для соответствующих нефтяных фракций, не влияет на степень удаления мышьяка из модельных и реальных смесей.
5. Установлено, что практически полная очистка дизельной фракции от примесей мышьяка и хлора возможна при совместном использовании мезопористых катализаторов Ni-Mo/SBA-15-Al₂O₃ и Ni-Mg/MCF-Al₂O₃, причем указанные системы стабильны в течение минимум 48 часов при проведении реакции при температуре 360°C, давлении 5 МПа и объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, Web of Science, RSCI, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.13 – «Нефтехимия»:

1. **О.В. Голубев**, С.В. Егазьянц, Д.В. Матевосян, Е.Р. Наранов, А.Л. Максимов, Э.А. Караханов. Разработка состава катализаторов защитного слоя для удаления соединений хлора из дизельных фракций // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91. – № 12. – С. 1778–1783. Импакт-фактор РИНЦ: **1.092** // Перевод: Russian Journal of Applied Chemistry. – 2018. – V. 91. – № 12. – P. 2040–2045. Impact factor: **0.850** (Web of Science, 2020).
2. E. Karakhanov, A. Akopyan, **O. Golubev**, A. Anisimov, A. Glotov, A. Vutolkina, A. Maximov. Alkali earth catalysts based on mesoporous MCM-41 and Al-SBA-15 for sulfone removal from middle distillates // ACS Omega. – 2019. – V. 4. – № 7. – P. 12736–12744. Impact factor: **3.512** (Web of Science, 2020).
3. E. Naranov, **O. Golubev**, K. Zanaevskiy, A. Guseva, P. Nikulshin, Y. Kolyagin, A. Maximov, E. Karakhanov. Ni-based nanoparticles on mesoporous silica supports for single-stage arsenic and chlorine removal during diesel fraction hydrotreating // ACS Omega. – 2020. – V. 5. – № 12. – P. 6611–6618. Impact factor: **3.512** (Web of Science, 2020).
4. **О.В. Голубев**, Х. Чжоу, Э.А. Караханов. Реактивная адсорбционная десульфуризация дибензотиофена в присутствии мезопористых адсорбентов // Журнал прикладной химии. – 2021. – Т. 94, – № 5. С. 580–589. Импакт-фактор РИНЦ: **1.092** // Перевод: Russian Journal of Applied Chemistry. – 2021. – V. 94. – № 5. – P. 586–594. Impact factor: **0.850** (Web of Science, 2020).

Иные публикации:

Патенты

1. **Голубев О.В.** Способ приготовления каталитически-сорбционного материала для удаления хлора и способ удаления хлорорганических соединений / **Голубев О.В.**, Егазьянц С.В., Караханов Э.А., Максимов А.Л., Никульшин П.А., Гусева А.И. // Патент РФ №2691071С1. – Номер заявки 2018146844. – Дата регистрации 10.06.2019. – Дата публикации 10.06.2019.

Тезисы докладов

1. **Голубев О.В.**, Акопян А.В. Модифицированные мезопористые силикаты как катализаторы деструкции сульфонов в дизельном топливе // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.:

- МАКС Пресс, 2017. — 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM). Секция «Инновации в химии: достижения и перспективы», Подсекция «Катализ», № 8.
2. **Голубев О.В.**, Акопян А.В., Караханов Э.А. Модифицированные мезопористые алюмосиликаты как катализаторы деструкции сульфонов в прямогонных фракциях нефти // III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» [Электронный ресурс]: тезисы докладов конгресса, 22–26 мая 2017, Нижний Новгород – ИК СО РАН. – Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2017. – 1 эл. опт. диск CD-R. – С. 500.
 3. **O.V. Golubev**, A.V. Akopyan, E.A. Karakhanov. Modified mesoporous aluminosilicas as catalysts in reaction of decomposition of sulfones containing in straight-run fractions // Abstracts. 8th International IUPAC Symposium «Macro- and Supramolecular Architectures and Materials: Multifunctional Materials and Structures» (MAM-17), June 6–10, Sochi, Russia. Publishing house of I.M. Sechenov First MSMU. M.: 2017. – P. 147.
 4. **O.V. Golubev**, A.L. Maximov, E.A. Karakhanov. Meso-macroporous catalysts for removal of heteroatomic compounds from middle distillates // III Scientific-Technological Symposium (STS-III), April 16–20, 2018, Lyon, France. [Electronic resource]: Abstracts / Boreskov Institute of Catalysis SB RAS; ed.: Prof. Alexandr Noskov, Prof. Andrey Zagoruiko, Dr. Oleg Klimov – Novosibirsk: BIC, 2018 – 1 electronic optical disc (CD-R) – С. 159.
 5. **O.V. Golubev**, A.L. Maximov, E.A. Karakhanov. Heteroatomic Compounds Removal from Distillates Using Catalysts Based on Meso-Macroporous Structures // Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level. 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists, May 20–23, 2018, Moscow, Russia. [Electronic resource]: Abstracts / Boreskov institute of Catalysis SB RAS; ed.: prof. V.I. Bukhtiyarov, prof. O.N. Martyanov – Novosibirsk: BIC, 2018. – 1 electronic optical disc (CD-R) – С. 248.
 6. **Голубев О.В.**, Максимов А.Л., Караханов Э.А. Удаление каталитических ядов с использованием мезо-макропористых сорбентов // Сборник тезисов XII Международной конференции молодых ученых по нефтехимии, г. Звенигород, 17-21 сентября 2018. – М.: ИХХС РАН. – 2018. – С.196.
 7. **Golubev O.V.**, Naranov E.R., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Mesoporous catalytic systems for contaminants removal from diesel fractions // 14th EuropaCat – European congress on catalysis “Catalysis without borders”, Aachen, Germany, 18-23 August 2019. [Electronic resource]: Book of abstracts (poster) – 2019. – P. 988.