На правах рукописи

ЕРЕМИНА Юлия Владимировна

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РЕАКЦИЙ ГИДРОДЕСУЛЬФИРОВАНИЯ И ГИДРИРОВАНИЯ КОМПОНЕНТОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ НА МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Специальность 02.00.13 – Нефтехимия

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Самара 2006

Работа выполнена на кафедре «Химическая технология переработки нефти и газа» Самарского государственного технического университета

Научный руководитель:
кандидат химических наук, доцент — Пимерзин А.А.

Научный консультант:
кандидат технических наук, доцент — Томина Н.Н.

Официальные оппоненты:
доктор технических наук, профессор — Быков Д.Е.

доктор химических наук,
старший научный сотрудник — Котов С.В.

Ведущая организация: ЗАО «ВНИОС НК»

Защита диссертации состоится 19 декабря 2006 г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.217.05 в Самарском государственном техническом университете по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, ауд. 200

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Самарского государственного технического университета.

Автореферат разослан 17 ноября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета — В.С. Саркисова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Изменение состава нефтяных фракций, поступающих на гидроочистку, происходит не только из-за ухудшения качества нефтей, но и за счет вовлечения вторичных дистиллятов - легкого газойля каталитического крекинга, легкого газойля замедленного коксования, бензина висбрекинга, а также утяжеленных прямогонных фракций. Вторичные дистилляты подвергаются гидрогенизационной переработке труднее прямогонных фракций. Основными требованиями, предъявляемыми к качеству дизельных топлив с точки зрения экологической безопасности, являются снижение содержания серы и ароматических соединений, особенно полициклических ароматических углеводородов. В связи с этим необходимо провести подробное комплексное исследование химического состава нефтяных фракций, поступающих на гидроочистку дизельного топлива.

Гидрокаталитические превращения гетероатомных и ароматических компонентов дизельных фракций недостаточно полно изучены. Поскольку возможно существование взаимного влияния превращений гетероорганических соединений и ароматических соединений различных типов в гидрокаталитических процессах, изучение такого влияния также является актуальной задачей, которую необходимо решить при подборе катализаторов для этих процессов.

Цель работы

Целью данной работы является комплексное изучение химического состава дизельных фракций, поступающих на гидроочистку, а также исследование каталитических превращений серосодержащих и ароматических соединений дизельных фракций, подбор и создание катализаторов для этих процессов.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные задачи:

- комплексное исследование химического состава и физических характеристик прямогонных дизельных фракций и газойлей вторичных процессов, включающее в себя определение содержания сероорганических соединений различных классов и ароматических соединений различных типов, а также исследование зависимости химического состава нефтяных фракций от их фракционного состава;
- изучение глубины протекания реакций гидродесульфирования и гидрирования ароматических соединений различных типов на $NiOMoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ и $CoOMoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализаторах в лабораторных условиях;
- синтез гетерополисоединений молибдена 12 и 6 ряда, исследование их физико-химических свойств в качестве исходных соединений для приготовления катализаторов гидроочистки нефтяных фракций;
- выбор соединений для создания активной фазы катализаторов гидроочистки, позволяющих получить катализатор с высокой глубиной протекания реакций гидродесульфирования и гидрирования полициклических ароматических углеводородов;
- исследование реакций гидродесульфирования, а также гидрирования полициклических ароматических углеводородов в составе нефтяных фракций на $NiO(CoO)MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализаторах, синтезированных с использованием гетерополисоединений молибдена.

Основные положения, выносящиеся на защиту:

- результаты комплексного исследования химического состава и физических характеристик прямогонных дизельных фракций и газойлей вторичных процессов: определение содержания сероорганических соединений различных классов, ароматических соединений различных типов, исследование зависимости химического состава нефтяных фракций от их фракционного состава;
- результаты исследования особенностей реакций гидродесульфирования и гидрирования ароматических соединений различных типов, содержащихся в нефтяных фракциях, в зависимости от температуры,

нефтяных фракциях, в зависимости от температуры, мольного соотношения водород : сырье, типа катализатора, природы исходной нефтяной фракции;

- исследование физико-химических свойств гетерополисоединений молибдена 12 и 6 ряда в качестве исходных соединений для приготовления катализаторов гидроочистки нефтяных фракций; состав и способ синтеза катализатора гидроочистки на основе гетерополисоединения молибдена 6 ряда с центральным атомом никеля $(NH_4)_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]$, состав и способ синтеза катализатора гидроочистки на основе гетерополикислот молибдена и вольфрама 12 ряда с добавкой ванадия, обладающего повышенной гидродесульфирующей активностью;
- результаты исследования глубины протекания реакций гидродесульфирования, гидрирования полициклических ароматических углеводородов в составе нефтяных фракций и взаимного влияния этих реакций на $NiO(CoO)MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализаторах, синтезированных с использованием различных соединений молибдена.

Научная новизна

Впервые проведено систематическое комплексное исследование химического состава и физических характеристик прямогонных дизельных фракций и газойлей вторичных процессов, полученных из смесей нефтей, использующихся в настоящее время на НПЗ Самарской области. Впервые проведено определение содержания ароматических углеводородов различных типов для прямогонных дизельных фракций различного фракционного состава и бензина висбрекинга. Показано взаимное влияние глубины реакций гидродесульфирования сероорганических соединений и гидрирования ароматических соединений различных типов в гидрокаталитических процессах.

Впервые проведены синтез и испытание катализаторов гидроочистки дизельного топлива, полученных на основе гетерополисоединений молибдена с центральными атомами олова, цинка, кобальта и никеля. Показано, что максимальную гидродесульфирующую активность проявляет

катализатор на основе $(NH_4)_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]$. Впервые проведен синтез и испытание каталитической активности $CoOMoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализатора гидроочистки дизельного топлива, модифицированного гетерополисоединениями молибдена 12 ряда, вольфрама 12 ряда и оксидом ванадия.

Практическая значимость

Получен массив данных по химическому составу и физическим характеристикам прямогонных дизельных фракций и газойлей вторичных процессов, полученных из смесей нефтей, перерабатываемых в настоящее время на НПЗ Самарской области.

Предложен состав и одностадийный способ синтеза катализатора гидроочистки на основе $(NH_4)_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]$, проявляющего более высокую гидродесульфирующую активность, чем катализатор на основе $(NH_4)_6Mo_7O_{24}*4H_2O$.

Предложен состав и способ синтеза высокоактивного $CoOMoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализатора гидроочистки, модифицированного $H_4SiMo_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$ и V_2O_5. Применение этого катализатора позволит получать дизельное топливо с содержанием серы менее 0,005 % масс.

Апробация работы и публикации. Отдельные разделы диссертационной работы доложены на научно-технических конференциях: «1-я международная школа-конференция молодых ученых по катализу «Catalyst Design» (Новосибирск, 2002); «Актуальные проблемы надежности технологических, энергетических и транспортных машин» (Самара, 2003); II всероссийской научно-практической конференции «Нефтегазовые и химические технологии» (Самара, 2003, 2005); «Наукоемкие химические технологии» (Волгоград, 2004); международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ» (Москва, 2003, 2004); международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006» (Москва, 2005, 2006); международной конференции «Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых»

(Санкт-Петербург, 2006); VII Российской конференции «Механизмы каталитических реакций» (Санкт-Петербург, 2006).

По материалам диссертации опубликовано 5 статей и 15 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав и выводов, списка литературы (151 наименование), изложена на 136 стр., содержит 56 рисунков, 21 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе дан анализ экологических требований, предъявляемых к дизельным топливам в России и за рубежом. Показано, что литературные данные о физико-химических характеристиках компонентов смешанного сырья гидроочистки недостаточны. Освещены вопросы реакционной способности серосодержащих соединений различных классов, механизмы их гидродесульфирования на катализаторах типа $Ni(Co)MoS/Al_2O_3$. Приведены сведения о механизме гидрирования ароматических углеводородов на сульфидных катализаторах.

Приведены сведения об отечественных катализаторах гидроочистки. Анализируются факторы, влияющие на эффективность работы катализаторов гидроочистки типа $NiO(CoO)MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$. Приведены сведения об использовании гетерополисоединений в катализе, их свойствах и способах синтеза. Гетерополисоединения молибдена и вольфрама различных структур можно рассматривать в качестве перспективных соединений для введения активных компонентов в катализаторы гидроочистки.

Во второй главе приведено описание объектов и методов исследования.

В работе исследовались физико-химические свойства нефтяных фракций. Для всех дизельных фракций и гидрогенизатов определялись плотность, показатель преломления, фракционный состав по Энглеру. Содержание серы определялось рентгенофлуоресцентным и ламповым методами. Групповой состав сернистых соединений – способом Фарагера, Моррела и Монрое. Метод ИК-спектроскопии использовался для определения общего содержания ароматических углеводородов; УФ-

спектрофотометрия и высокоэффективная жидкостная хроматография – для определения содержания полициклических ароматических углеводородов различных типов.

Синтез алюмооксидного носителя с регулируемой пористой структурой осуществлялся на основе гидроксида алюминия непрерывного осаждения, полученного в промышленных условиях. Текстурные характеристики носителя были определены на порозиметре Micromeritics ASAP 2020 методом адсорбции азота. Удельный объем пор носителей и катализаторов измеряли по заполнению пор толуолом.

Описан способ синтеза гетерополисоединений молибдена 6 и 12 ряда, которые были использованы для приготовления катализаторов. Структура синтезированных соединений, а также $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, была исследована методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием на приборе Avatar-360 (FTIR). *Термохимические свойства гетерополисоединений* изучались на микрокалориметре ДСК-500 (разработчик Мощенский Ю.В., СамГТУ). Дано описание способов синтеза модифицированных $NiO(CoO)MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализаторов. Приведены методики определения содержания в катализаторах NiO и MoO_3, сульфидной серы и кокса. Исследования глубины протекания и взаимного влияния реакций гидродесульфирования и гидрирования полициклических ароматических углеводородов проводились на импульсной микрокаталитической установке и на проточной установке под давлением водорода. Приводятся схемы этих установок и параметры их работы.

Третья глава посвящена комплексному исследованию состава и физико-химических свойств прямогонных дизельных фракций, газойлей вторичного происхождения и исследованию взаимосвязи химического состава дизельных фракций с их физическими характеристиками.

Исследованы 14 прямогонных фракций: легкие дизельные фракции (ДТЗ), тяжелые дизельные фракции (ДТЛ) и вакуумные фракции верхнего циркуляционного орошения (ВЦО); фракции, полученные в результате

вторичных процессов переработки нефти – легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК), легкий газойль коксования (ЛГК), бензин висбрекинга (БВ) и смешанное сырье (СС). Фракция СС-12 является смесью тяжелой дизельной фракции, вакуумной фракции верхнего циркуляционного орошения, легкого газойля каталитического крекинга и легкого газойля коксования; фракция СС-22 – смесью тяжелой дизельной фракции, вакуумной фракции верхнего циркуляционного орошения, легкого газойля каталитического крекинга и бензина висбрекинга. Данные по содержанию серы и ароматических углеводородов в исследованных дизельных фракциях приведены в табл. 1 и 2. Максимальное содержание серы в прямогонных фракциях найдено в вакуумной фракции - верхнем циркуляционном орошении (от 1,35 до 1,75 % масс.); в газойлях вторичного происхождения наибольшее количество серы наблюдается для легкого газойля коксования (1,84 % масс., табл. 2) и для легкого газойля каталитического крекинга (от 0,92 до 1,48 % масс.). В смешанном сырье от 0,91 до 1,39 % масс. серы. Общее содержание ароматических углеводородов, на гидрирование которых расходуется максимальное количество водорода, является наибольшим в легком газойле каталитического крекинга (от 48,7 до 55,0 % масс.). В смешанном сырье – 22,7 % масс. Полициклические ароматические углеводороды, содержание которых ограничивается многими нормативными документами, в наибольшем количестве обнаружены в легком газойле каталитического крекинга (от 16,6 до 18,1 % масс.); в смешанном сырье их от 6,6 до 9,2 % масс.

На рис. 1 приведено сравнение распределения ароматических углеводородов различных типов в тяжелой дизельной фракции, вакуумной фракции верхнего циркуляционного орошения и легком газойле каталитического крекинга. Относительное содержание полициклических ароматических углеводородов в ДТЗ-1 составляет всего 4,5 % от общего содержания ароматических углеводородов. В ВЦО-6 на долю полициклических ароматических углеводородов приходится 32,2 % отн. (8,8 % масс.).

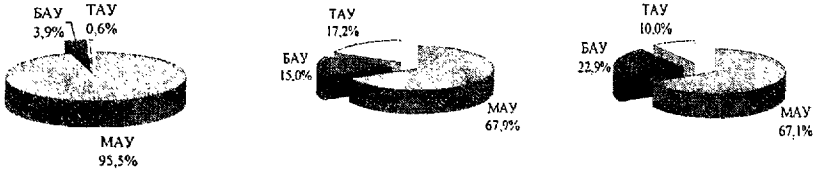
Распределение ароматических углеводородов по классам в ВЦО-6 и ЛГКК-19 близко (рис. 1), однако абсолютное содержание ароматических углеводородов сильно различается – 27,4 и 55,0 % масс., соответственно (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав компонентов и смешанного сырья установок гидроочистки

№ фракции	Наименование фракции	Содержание, % масс.					Количество сульфируемых, % масс.
			ароматических углеводородов				
		серы	общее	моноциклических (МАУ)	бициклических (БАУ)	трициклических (ТАУ)	
1	ДТЗ-1	0,18	15,4	14,7	0,6	0,1	13,9
2	ДТЛ-2	0,33	18,5	15,5	2,8	0,2	20,0
3	ДТЛ-3	0,86	20,9	14,5	3,9	2,5	25,8
4	ДТЗ-4	0,14	15,2	14,2	0,8	0,2	18,4
5	ДТЛ-5	0,78	20,2	14,5	4,2	1,5	27,7
6	ВЦО-6	1,35	27,4	18,6	4,1	4,7	55,3
12	СС-12	1,39	-	-	7,4	1,8	-
13	ДТЗ-13	0,34	17,0	13,9	3,1	0,3	22,5
14	ДТЛ-14	0,88	21,4	15,5	4,6	1,3	31,0
15	ВЦО-15	1,35	27,3	17,2	7,0	3,1	43,1
16	ДТЗ-16	0,60	19,7	15,6	3,5	0,6	25,2
17	ДТЛ-17	0,86	21,7	16,9	3,9	0,9	30,4
18	ВЦО-18	1,46	27,7	19,4	6,2	2,1	41,5
19	ЛГКК-19	0,92	55,0	36,9	12,6	5,5	62,8
20	ЛГКК-20	1,10	48,7	32,1	10,9	5,7	56,9
21	БВ-21	0,58	3,6	2,8	0,5	0,3	28,6
22	СС-22	0,91	22,7	16,2	5,0	1,6	28,7

Для фракций 13-22, пробы которых отбирались в течение 10 месяцев, приведены усредненные характеристики.



ДТЗ-1 ВЦО-6 ЛГКК-19

Рис. 1. Распределение ароматических углеводородов разных типов в некоторых дизельных фракциях

С увеличением температуры выкипания 90 % об. фракции от 210 до 365 ^{0}С содержание серы в прямогонных дизельных фракциях возрастает от 0,05 до 1,3 % масс., общее содержание ароматических углеводородов от 15 до 26 % масс., полициклических ароматических углеводородов от 1 до 9 % масс. (рис. 2 и 3).

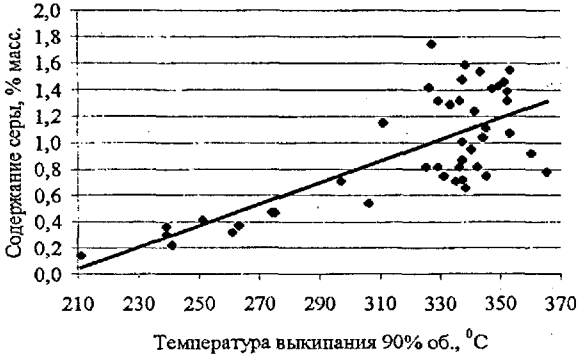


Рис. 2. Содержание серы в прямогонных дизельных фракциях с различной температурой выкипания 90% об.

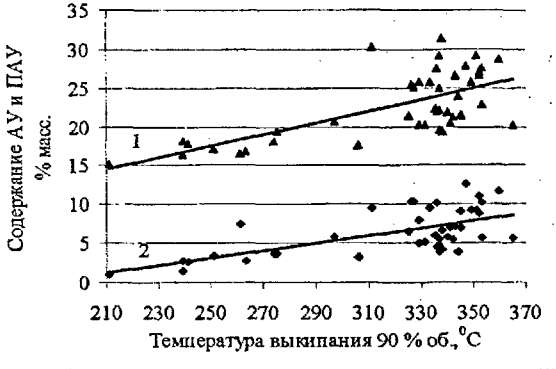


Рис. 3. Общее содержание ароматических углеводородов (1) и полициклических ароматических углеводородов (2) в прямогонных дизельных фракциях с различной температурой выкипания 90% об.

Кинетика гидрирования сероорганических соединений сильно зависит от их строения. Скорость гидрирования возрастает в ряду: тиофены < тетрагидротиофены ≈ сульфиды ≤ дисульфиды < меркаптаны. Для фракций 7-12 был определен групповой состав соединений серы (табл. 2).

Таблица 2

Групповой состав соединений серы в источниках сырья и в смешанном сырье гидроочистки

№ фракции	Наименование фракции	Содержание серы, % масс.						% остаточной серы
		общее	H_2S	RSH	RSSR	RSR	остаточной (производных тиофена)	
7	ДТЛ-7	1,13	0,02	0,01	0,13	0,03	0,94	83,2
8	ВЦО-8	1,75	0,00	0,00	0,19	0,02	1,55	88,1
9	ЛГКК-9	1,46	0,07	0,01	0,09	0,00	1,30	88,8
10	ЛГКК-10	1,48	0,03	0,08	0,09	0,02	1,25	84,9
11	ЛГК-11	1,84	0,00	0,04	0,08	0,05	1,68	91,1
12	СС-12	1,39	0,02	0,08	0,13	0,01	1,15	82,4

Содержание сероводорода, меркаптанов (RSH) и сульфидов (RSR) во всех исследованных фракциях невелико (до 0,07 % масс., до 0,08 % масс. и до 0,05 % масс., соответственно), дисульфидов (RSSR) несколько больше (до 0,19 % масс.). Во всех исследованных дизельных фракциях количество остаточной серы превышает 80 % отн. Абсолютное содержание остаточной серы в легком газойле коксования составляет 1,68 % масс., в легком газойле каталитического крекинга – от 1,25 до 1,30 % масс. Количество остаточной серы во фракции верхнего циркуляционного орошения очень велико – 1,55 % масс. Содержание общей и остаточной серы в смешанном сырье также высоко – 1,39 и 1,15 % масс. соответственно.

Установлена непосредственная зависимость степени гидродесульфирования от содержания вторичных газойлей в сырье гидроочистки: при увеличении содержания вторичных газойлей от 15 до 36 % масс. степень гидродесульфирования снижается от 97 до 92 % отн. (рис. 4).

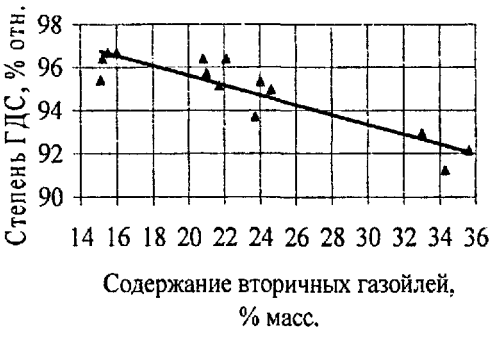


Рис. 4. Зависимость степени гидродесульфирования (ГДС) от содержания вторичных газойлей в сырье

Таким образом, установлено, что дизельные фракции различного происхождения, получаемые из нефтей, преимущественно перерабатываемых в настоящее время, имеют высокое содержание общей серы, остаточной серы, ароматических соединений, в том числе полициклических ароматических углеводородов. Присутствие в сырье гидроочистки газойлей вторичного происхождения с высоким содержанием ароматических углеводородов снижает глубину протекания реакций гидродесульфирования.

Четвертая глава посвящена исследованию глубины протекания каталитических реакций гидродесульфирования и гидрирования ароматических соединений различных типов в лабораторных условиях и их взаимного влияния.

Исследование реакций гидродесульфирования и гидрирования ароматических соединений, содержащихся в различных дизельных фракциях, проводилось в присутствии промышленных катализаторов в следующих условиях: температура 320-380°С, давление в системе от 3,0 до 5,0 МПа, мольное соотношение водород : сырье от 3,3 до 6,7, объемная скорость подачи сырья от 1,5 до 2,5 $ч^{-1}$.

Показано, что на $CoOMoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализаторе для смеси прямогонных и вторичных фракций при увеличении температуры степень

гидрирования полициклических ароматических углеводородов падает, а для прямогонной фракции – возрастает (рис.5а). Для $NiOMoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализатора характер зависимости степени гидрирования полициклических ароматических углеводородов от температуры для смеси прямогонных и вторичных дизельных фракций принципиально отличается (рис. 5б).

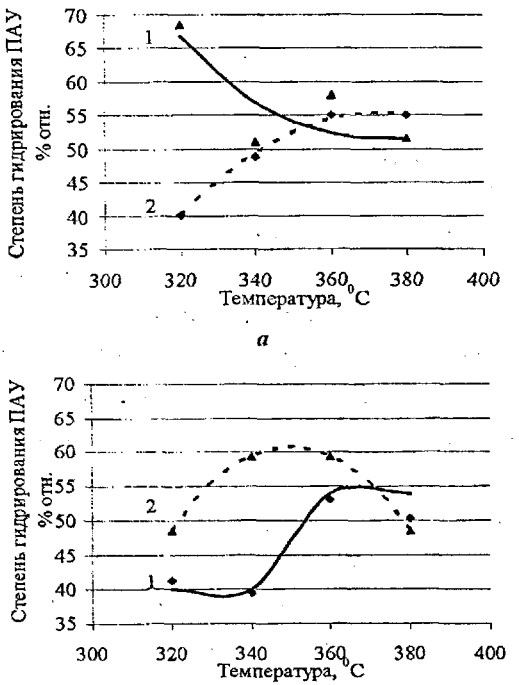


Рис. 5. Зависимость степени гидрирования полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) от температуры для $CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (а) и $NiMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (б) катализатора с использованием смеси прямогонных и вторичных фракций (кривая 1) и прямогонной фракции (кривая 2)

Для $CoOMoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализатора показано, что при использовании смеси прямогонных и вторичных дизельных фракций с увеличением содержания серы в гидрогенизате содержание полициклических ароматических уменьшается, для $NiOMoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ – увеличивается (рис.6). По-видимому, существует конкуренция полициклических ароматических углеводородов и серосодержащих соединений за активные центры катализаторов. На $NiOMoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализаторе гидродесульфирование производных тиофена (количество которых превышает 80 % от общего содержания серы, табл. 2) протекает через стадию гидрирования, гидродесульфирование и

гидрирование полициклических ароматических углеводородов максимальны в одних и тех же условиях.

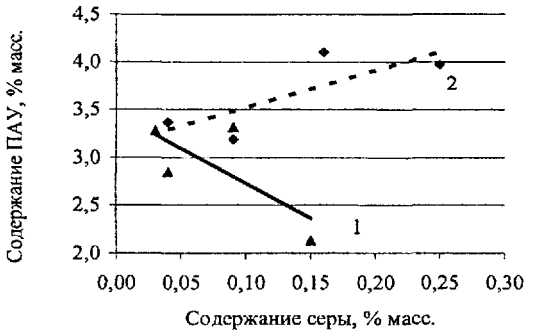


Рис. 6 Зависимость содержания полициклических ароматических углеводородов от содержания серы для гидрогенизатов на $CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (1) и $NiMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (2) катализаторе

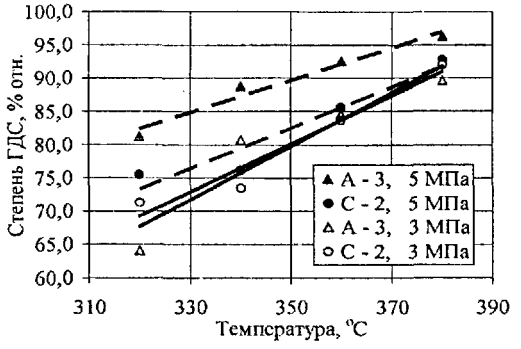


Рис. 7. Гидродесульфирующая активность промышленных катализаторов при давлении 3 и 5 МПа

На рис. 7 представлены результаты испытания двух промышленных катализаторов ($NiOMoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ А-3 и $CoOMoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ С-2), позволяющие оценить изменение их активности в реакциях гидродесульфирования при повышении давления водорода. При давлении 3,0 МПа оба катализатора проявляют примерно одинаковую активность. При давлении 5,0 МПа более высокую активность имеет катализатор $NiOMoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ А-3. Эти результаты дают основания выбора базовой композиции при подборе катализаторов гидроочистки для разных уровней давления.

Исследовано также влияние мольного отношения водород : сырье на степень гидрирования полициклических ароматических углеводородов.

Таким образом, характер зависимости глубины гидрирования полициклических ароматических углеводородов от температуры определяется видом сырья, параметрами процесса (мольным отношением H_2 : сырье, давлением), типом катализатора. Обнаружено взаимное влияние каталитических реакций гидродесульфирования серосодержащих соединений и гидрирования полициклических ароматических углеводородов, зависящее от типа катализатора и нефтяной фракции.

Пятая глава посвящена подбору катализаторов и исследованию глубины протекания реакций гидродесульфирования, гидрирования полициклических ароматических углеводородов в дизельных фракциях и взаимного влияния этих реакций на $NiO(CoO)MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализаторах, синтезированных с использованием различных соединений молибдена.

В качестве предшественников активной фазы катализаторов были использованы гетерополисоединения Mo и W структуры Андерсона, Кеггина и типа XMo_{12}, структура которых не установлена. $H_4SiMo_{12}O_{40}$ и $H_4SiW_{12}O_{40}$ структуры Кеггина выпускаются в промышленности. Гетерополисоединения молибдена с центральными атомами Sn, Zn, Ni и Co синтезированы в лабораторных условиях, их структура исследована методом ИК-спектроскопии. Все синтезированные гетерополисоединения были исследованы с применением метода ДТА на дифференциальном сканирующем калориметре ДСК-500. На кривой ДТА $(NH_4)_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]*nH_2O$ имеются три эндотермических пика при температурах 140, 210 и 300 ^{0}C, происхождение которых может быть объяснено отщеплением NH_3 и H_2O Экзотермический пик при 440 ^{0}C может соответствовать процессам перестройки связей Ni-O-Mo и Mo-O-Mo в гетерополианионе и свидетельствовать о том, что до 440 ^{0}C не происходит разрушения его структуры. Это позволяет предположить, что $(NH_4)_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]*nH_2O$ не претерпевает разложения на гидротермальной стадии синтеза катализатора.

Использованы одностадийный и двухстадийный способы синтеза катализаторов гидроочистки на основе гетерополисоединений,

синтезированных в лабораторных условиях. С применением гетерополисоединений приготовлены 5 образцов катализаторов и 2 образца сравнения на основе $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$. Катализаторы испытаны на импульсной микрокаталитической установке в реакции гидрогенолиза тиофена и на лабораторной проточной установке под давлением водорода в процессе гидроочистки смеси прямогонных и вторичных дизельных фракций.

Показано, что катализаторы, синтезированные с использованием гетерополисоединений с центральными атомами Sn и Ni, имеют более высокую активность в реакции гидродесульфирования тиофена по сравнению с катализатором на основе традиционного $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (ПМА) (рис. 8 и 9). На проточной установке под давлением водорода в процессе гидроочистки смеси 50% об. легкого газойля каталитического крекинга и 50% об. прямогонной дизельной фракции максимальную гидродесульфирующую активность проявил катализатор на основе $(NH_4)_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]*nH_2O$ (рис.10).

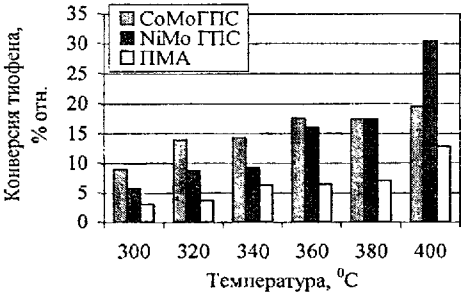


Рис. 8. Конверсия тиофена на $NiOMoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализаторах на основе ГПС 6 ряда в реакции гидрогенолиза в микроимпульсном режиме

Из рис. 10 видно, что степень гидродесульфирования для катализатора на основе гетерополисоединения с центральным атомом никеля (образец 3) при 320 °С на 16 % отн. выше степени гидродесульфирования, достигнутой на образце сравнения (образец 1, на основе

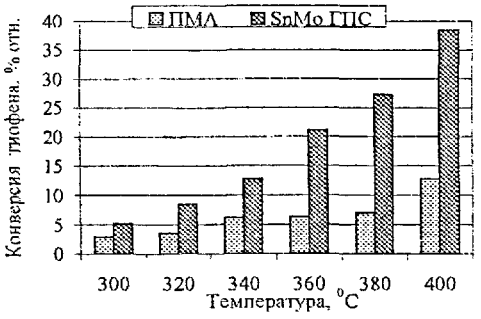


Рис. 9. Конверсия тиофена на катализаторах на основе $SnMo_{12}$ ГПС и ПМА в реакции *гидрогенолиза в микроимпульсном режиме*

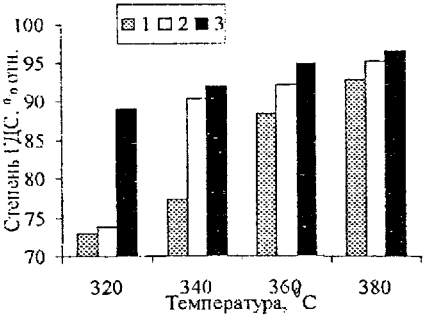


Рис. 10. Зависимость степени гидродесульфирования $NiOMoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализаторов от температуры

Образец 1 – катализатор на основе $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (стабилизатор NH_3), образец 2 – на основе $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (стабилизатор - кислота), образец 3 – на основе $NiMo_6$ГПС

$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$). Этот результат является весьма показательным, ввиду того, что катализаторы должны проявлять высокую активность в реакциях гидродесульфирования при низких температурах, при которых термодинамически выгодно протекание реакций гидрирования, необходимых для удаления остаточной серы и полициклических ароматических углеводородов. Нанесение компонентов активной фазы из кислой среды дает более активный катализатор (образец 2), чем из щелочной (образец 1). Следовательно, регулируя pH пропиточного раствора, можно оказывать влияние на активность катализатора.

В главе 5 описаны также синтез и результаты испытания активности катализаторов, модифицированных гетерополисоединениями молибдена 12 ряда, вольфрама 12 ряда и оксидом ванадия (табл. 3). Применение ванадия для модифицирования катализаторов гидроочистки было рекомендовано ранее. Установлено, что совместное применение ванадия и гетерополисоединений позволяет увеличить активность катализатора в широком интервале температур.

Таблица 3

Характеристика катализаторов, сырья и гидрогенизатов*

№	Соединение молибдена	Модификатор	Температура, ^{0}C	ρ_4^{20}	n_D^{20}	Содержание серы, % масс.	Содержание ПАУ, % масс.	
							бицикл.	трицикл.
сырье				0,8583	1,4806	1,393	7,43	1,81
8**	ПМА	SiW_{12}***	320	0,8415	1,4734	0,21	3,96	1,27
	$SiMo_{12}$***	V_2O_5	340	0,8453	1,4719	0,15	4,11	1,20
			360	0,8444	1,4714	0,06	3,78	1,23
			380	0,8437	1,4714	0,002	3,88	1,31
9	ПМА	ПВА***	320	0,8449	1,4772	0,58	5,98	1,90
			340	0,8434	1,4772	0,43	5,74	2,45
			360	0,8240	1,4760	0,27	5,55	2,17
			380	0,8363	1,4720	0,14	5,39	1,81
10	ПМА	ПВА	320	0,8441	1,4735	0,43	5,70	1,77
		V_2O_5	340	0,8423	1,4736	0,30	5,24	1,58
			360	0,8230	1,4718	0,16	4,36	1,49
			380	0,8392	1,4702	0,07	4,75	1,60
11	ПМА	SiW_{12}	320	0,8463	1,4735	0,46	5,67	1,58
	$SiMo_{12}$		340	0,8443	1,4733	0,34	5,09	1,55
			360	0,8446	1,4724	0,24	5,01	1,49
			380	0,8464	1,4716	0,12	4,64	1,62
12**	ПМА	SiW_{12}	320	0,8432	1,4729	0,36	-	-
	$SiMo_{12}$		340	0,8475	1,4726	0,30	-	-
			360	0,8413	1,4715	0,17	-	-
			380	0,8395	1,4715	0,10	-	-
13	ПМА	V_2O_5	320	0,8488	1,4754	0,57	5,62	1,78
			340	-	-	0,38	4,68	1,41
			360	0,8436	1,4716	0,18	4,47	1,28
			380	0,8410	1,4714	0,08	4,38	1,36
14**	ПМА	V_2O_5	320	0,8454	1,4732	0,40	5,25	1,55
			340	0,8465	1,4731	0,37	5,39	1,68
			360	0,8429	1,4728	0,24	5,83	1,39
			380	0,8397	1,4724	0,15	4,45	1,60

Сохранена нумерация катализаторов, приведенная в тексте диссертационной работы.

* - давление 3,0 МПа, объемная скорость подачи сырья 2,5 $ч^{-1}$, мольное соотношение водород : сырье 5,3

** - образцы №8, 12, 14 – $CoOMoO_3/\gamma$-Al_2O_3

*** - $SiMo_{12}$ – кремнемолибденовая гетерополикислота, SiW_{12} - кремневольфрамовая гетерополикислота, ПВА – паравольфрамат аммония.

На рис. 11 представлена зависимость степени гидродесульфирования $NiOMoO_3/\gamma$-Al_2O_3 катализаторов, модифицированных вольфрамом с добавкой ванадия (образец 10) и без ванадия (образец 9). Как видно из рисунка,

степень гидродесульфирования для образца 10 с содержанием V_2O_5 выше, чем для образца 9 (без модификатора) в среднем на 8 % отн.

Данные табл. 3 показывают, что катализатор 8 позволяет провести гидродесульфирование до остаточного содержания серы 0,002 % мас. Комплекс модифицирующих добавок лучше всего проявляет себя в случае использования в качестве промотора кобальта. Данные, представленные на рис. 12, показывают, что добавка ванадия в $CoOMoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализатор, содержащий $H_4SiMo_{12}O_{40}$ и $H_4SiW_{12}O_{40}$, существенно повышает его активность в реакциях гидродесульфирования.

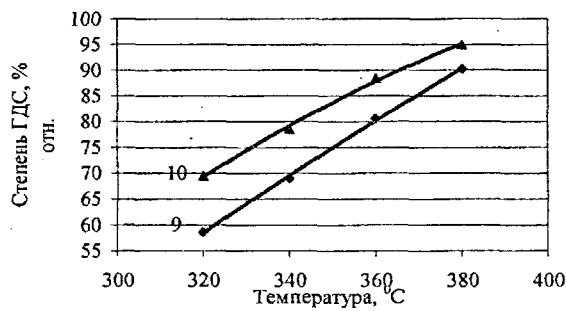


Рис. 11. Зависимость глубины гидродесульфирования от температуры на различных катализаторах
(Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл.3)

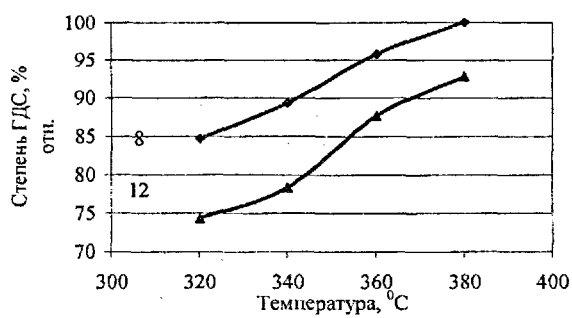


Рис. 12. Зависимость глубины ГДС от температуры на катализаторах, содержащих $H_4SiMo_{12}O_{40}$ и $H_4SiW_{12}O_{40}$
(Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 3)

ВЫВОДЫ

1. Проведено комплексное исследование химического состава и физических характеристик прямогонных дизельных фракций и газойлей вторичных процессов, полученных из современных смесей нефтей на НПЗ Самарской области, включающие в себя определение содержания сероорганических соединений различных классов и ароматических соединений разных типов. Установлено, что количество остаточной (тиофеновой) серы находится на уровне 80-90 % отн. для всех исследованных фракций. Большинство дизельных фракций имеют высокое общее содержание ароматических углеводородов (27,4% масс. – фракция верхнего циркуляционного орошения вакуумной колонны, 55,0 % масс. – легкий газойль каталитического крекинга); высокое содержание полициклических ароматических углеводородов (10,1 % масс. – фракция верхнего циркуляционного орошения вакуумной колонны; 18,1 % масс. – легкий газойль каталитического крекинга).
2. Установлено, что с увеличением температуры выкипания 90 % об. от 210 до 365 ^{0}C содержание серы в прямогонных дизельных фракциях возрастает от 0,05 до 1,3 % масс., общее содержание ароматических углеводородов возрастает от 15 до 26 % масс., полициклических ароматических углеводородов – от 1 до 9 % масс.
3. Установлено, что глубина гидродесульфирования смеси прямогонных фракций и газойлей вторичного происхождения зависит от количества последних: при увеличении содержания вторичных газойлей от 15 до 36 % масс. степень гидродесульфирования снижается от 97 до 92 % отн.
4. Исследовано взаимное влияние превращений гетероорганических соединений и ароматических соединений различных типов в гидрокаталитических процессах. Для $CoOMoO_3/\gamma$-Al_2O_3 катализатора при использовании смеси прямогонных и вторичных дизельных фракций с увеличением содержания серы в гидрогенизате содержание

полициклических ароматических углеводородов уменьшается, для $NiOMoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализатора – увеличивается.

5. Исследованы физико-химические свойства синтезированных гетерополисоединений. Показано, что до 440 ^{0}C не происходит разрушения структуры гетерополианиона $(NH_4)_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]*nH_2O$ и данное соединение не претерпевает разложения на гидротермальной стадии синтеза катализатора. Впервые проведен синтез и испытание каталитической активности катализаторов с использованием оловомолибденового и цинкмолибденового гетерополисоединений, $(NH_4)_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]$ и $(NH_4)_4[Co(OH)_6Mo_6O_{18}]$. Показано, что максимальную гидродесульфирующую активность проявил катализатор на основе $(NH_4)_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}]$. Проведен синтез и испытание каталитической активности $CoOMoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализатора гидроочистки дизельного топлива, модифицированного гетерополисоединениями молибдена 12 ряда, вольфрама 12 ряда и оксидом ванадия. Показано, что катализатор позволяет провести гидродесульфирование смешанного сырья до остаточного содержания серы 0,002 % масс.

Основные положения диссертационной работы опубликованы в следующих работах:

1. Никульшин П.А., Еремина Ю.В., Томина Н.Н., Пимерзин А.А. Влияние предшественников алюмоникельмолибденовых катализаторов на активность в гидродесульфировании //Нефтехимия. 2006. Т 46. №10. С.371-376.
2. Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Еремина Ю.В., Цветков В.С., Пильщиков В.А. Исследование влияния способа синтеза модифицированных ванадием AlNiMo катализаторов на их каталитическую активность // Известия ВУЗов. Серия "Химия и химическая технология". 2005. Т 48. № 10. С.12-15.
3. Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Цветков В.С., Жилкина Е.О., Еремина Ю.В. Сравнительная характеристика прямогонного сырья гидроочистки // Известия ВУЗов. Серия "Химия и химическая технология". 2005. Т 48. № 10. С.20-21.
4. Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Жилкина Е.О., Шарихина М.А., Логинова А.А., Еремина Ю.В. Каталитическое гидрооблагораживание

нефтяных фракций на модифицированных алюмоникельмолибденовых катализаторах// Нефтехимия. 2004. Т 44. №4. С.274-277.

5. Томина Н.Н., Еремина Ю.В., Пимерзин А.А., Цветков В.С. Сравнительные испытания промышленных и перспективных катализаторов гидроочистки // Известия Самарского центра РАН. Химия и химическая технология. 2004. С. 215-223.
6. Еремина Ю.В., Коновалов В.В., Шовкун Д.Ф. Сравнительные испытания промышленных и перспективных катализаторов гидроочистки дизельного топлива // Тезисы докладов 1-й международной школы-конференции молодых ученых по катализу. Новосибирск, 2002. С.199-200.
7. Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Логинова А.Н., Еремина Ю.В. Гидрирование ароматических углеводородов и гидродесульфирование на модифицированных AlNiMo катализаторах // Материалы 5-й юбилейной международной конференции «Химия нефти и газа». Томск, 2003.С.18-20.
8. Томина Н.Н., Жилкина Е.О., Пимерзин А.А., Еремина Ю.В. Анализ химического и фракционного состава источников сырья установок гидроочистки // Сборник научных трудов XVII международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ – 2003». Москва, 2003. С. 53-55.
9. Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Олтырев А.Г., Самсонов В.В., Еремина Ю.В. Анализ качества сырья для производства экологически чистого дизельного топлива. Тезисы докладов Международной конференции «Актуальные проблемы надежности технологических, энергетических и транспортных машин». Самара, 2003. С.413.
10. Томина Н.Н., Никульшин П.А., Пимерзин А.А., Еремина Ю.В. Гидродесудьфирование и гидрирование ароматических углеводородов в гидроочистке дизельного топлива // Тезисы докладов X международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии – 2004». Волгоград, 2004. С. 169-17.
11. Никульшин П.А., Антонов С.А., Еремина Ю.В., Томина Н.Н., Пимерзин А.А. Влияние модифицирующих добавок на активность катализаторов Ni-Mo/Al_2O_3 // Сборник научных трудов XVIII международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ – 2004». Москва, 2004. С. 79-81.
12. Антонов С.А., Еремина Ю.В., Агафонов И.А. Исследование стадии сульфидирования промышленных алюмоникельмолибденовых катализаторов гидроочистки // Сборник научных трудов 5-ой международной конференции молодых ученых «Актуальные проблемы современной науки». Ч. 43. Самара, 2004. С. 6-8.
13. Антонов С.А., Жилкина Е.О., Еремина Ю.В. Сравнение различных методик сульфидирования. Материалы международной научной конференции «Молодежь и Химия». Красноярск, 2004. с.18-20.
14. Никульшин П.А., Еремина Ю.В., Томина Н.Н. Синтез гетерополисоединений 6 и 12 рядов с целью их применения в приготовлении катализаторов гидроочистки // Тезисы докладов

Всероссийской конференции «Нефтегазовые и химические технологии». СамГТУ, Самара, 2005. С. 132.
15. Никульшин П.А., Еремина Ю.В., Пимерзин А.А. Разработка катализаторов гидроочистки дизельного топлива на основе гетерополимолибдатов // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Нефтегазовые и химические технологии». СамГТУ, Самара, 2005. С. 131.
16. Никульшин П.А., Еремина Ю.В. Активность катализаторов Ni-Mo/Al_2O_3 в зависимости от природы соединений молибдена и условий их нанесения // Материалы международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006» Химия, т. 1. Москва, 2006. С. 75.
17. Максимов Н.М., Жилкина Е.О., Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Еремина Ю.В. Анализ группового состава сернистых соединений сырья установок гидроочистки // Материалы конференции «Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых». Санкт-Петербург, 2006. С. 190.
18. Антонов С.А., Томина Н.Н, Цветков В.С., Пимерзин А.А., Еремина Ю.В. Влияние степени сульфидирования на активность Al-Ni-Mo катализаторов гидроочистки дизельного топлива // Материалы конференции «Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых», Санкт-Петербург, 2006. С. 170.
19. Nikul'shin P.A., Eremina Y.V., Tomina N.N., Pimerzin A.A. Application of some heteropolycompounds of Anderson structure as precursors of the active phase of hydrotreating catalysts // VII conference «Mechanisms of catalytic reactions». Abstracts. Volume II. Новосибирск, 2006. С. 297-298.
20. Никульшин П.А., Еремина Ю.В., Максимов Н.М., Жилкина Е.О. Синтез катализаторов гидроочистки на основе 12-молибдостанната аммония и изучение их каталитической активности в реакции гидродесульфирования // Тезисы докладов VII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 2006. С.90

Подписано в печать 17 ноября 2006 г.
Заказ № 1614 . Тираж 100 экз.
Отпечатано на ризографе.
Отдел типографии и оперативной полиграфии
Самарского государственного технического университета.
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, корп. №8.

Размножено в соответствии с решением диссертационного совета
Д 212.217.05 от 7 ноября 2006 г. № 13 в количестве 100 экз.