

УДК 66.097.3;66.097.5;665.658.62

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК NiMo/Al₂O₃-КАТАЛИЗАТОРОВ ЗАЩИТНОГО СЛОЯ НА УДАЛЕНИЕ КРЕМНИЯ ИЗ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ

© 2017 г. А. А. Ковальская*, М. О. Казаков, К. А. Надеина,
О. В. Климов, И. В. Делий, А. С. Носков

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

**E-mail: oleinik@catalysis.ru*

Поступила в редакцию 03.11.2017 г.

В работе изучено влияние различных характеристик NiMo/Al₂O₃-катализаторов защитного слоя на их активность в удалении кремния из дизельной фракции (ДФ). Показано, что увеличение содержания Ni и Mo приводит к снижению количества адсорбированного кремния в образцах. При этом увеличивается активность катализаторов в гидрообессеривании. Установлено, что катализаторы со средним диаметром пор выше 130 Å имеют наибольшую активность в удалении кремния.

Ключевые слова: катализаторы защитного слоя, удаление кремния, гидрообессеривание, дизельные фракции.

DOI: 10.7868/S0028242117060260

Серьезной проблемой при переработке нефтяных дистиллятов является наличие в них соединений кремния, которые приводят к дезактивации катализаторов гидроочистки [1–3]. Источником кремния выступают различные добавки на основе полидиметилсилоксана (антивспенивающие и др.), которые используются на нефтеперерабатывающих предприятиях, а также при добыче и транспортировке нефти [4, 5]. Для того чтобы предотвратить отравление катализаторов гидропереработки, применяют так называемые катализаторы защитного слоя, которые должны обладать высокой емкостью по отношению к кремнию для защиты основного высокоактивного катализатора.

Катализаторы защитного слоя для удаления кремния представляют собой NiMo-системы, нанесенные на оксид алюминия [1–3]. Увеличение эффективности катализаторов защитного слоя является актуальной задачей, поскольку за счет этого можно уменьшить объем его загрузки в реактор и, следовательно, увеличить объем загрузки основного катализатора, а также уменьшить количество необратимо дезактивированного катализатора гидроочистки. Исходя из состава катализаторов, можно предложить два способа увеличения эффективности катализаторов защитного слоя: 1) варьирование содержания активных металлов; 2) оптимизация текстурных характеристик носителя. Цель данной работы – изучение

влияния химического состава и текстурных характеристик системы NiMo/Al₂O₃ на очистку ДФ от кремния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления носителей использовали псевдобемиты (ПБ) марки HQ102B (Китай), Pural SB и TH-80 (Sasol GmbH, Германия). Носители готовили путем пептизации порошка псевдобемита азотной кислотой или аммиаком с последующей экструзией, сушкой при 110°C и прокаливанием [6]. В результате были получены цилиндрические гранулы с диаметром поперечного сечения 3 мм. В некоторых случаях в качестве модифицирующего агента использовали борную кислоту. Данные по свойствам образцов носителей представлены в табл. 1.

Катализаторы готовили пропиткой носителей раствором, содержащим парамолибдат аммония, карбонат никеля и лимонную кислоту по методике, аналогичной [7]. Во всех случаях концентрации растворов были выбраны таким образом, чтобы содержание активных компонентов в катализаторах составляло 1–3 мас. % Ni и 3–8 мас. % Mo. В некоторых случаях в пропиточный раствор вводили фосфорную кислоту. После пропитки катализаторы сушили в токе воздуха при 110°C. Характеристики катализаторов представлены в табл. 2.

Сульфидирование катализаторов проводили в токе H₂S при атмосферном давлении при ступен-

Таблица 1. Характеристики образцов носителей

Образец	Исходный ПБ	Пептизирующий агент	Модификатор	$T_{\text{прокал}}, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}, \text{Å}$
Pural SB	Pural SB	HNO_3	–	550°C	239	0.53	89
ТН-80	ТН-80	HNO_3	–		192	0.69	145
HQ1	HQ102B	NH_3	1.5% В		314	0.84	107
HQ2		NH_3	–		223	0.75	135
HQ3		NH_3	–	900°C	168	0.73	175

Таблица 2. Характеристики образцов катализаторов

Образец	Носитель	Содержание, мас. %				$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}, \text{Å}$
		Ni	Mo	В	Р			
Кат1	HQ2	2.2	6.8	–	–	191	0.59	125
Кат2		1.8	5.5	–	–	190	0.61	129
Кат3		0.9	3.1	–	–	225	0.69	124
Кат4	HQ3	2.0	7.9	–	0.8	141	0.65	185
Кат5	HQ2	1.8	5.5	–	–	190	0.61	129
Кат6	ТН-80	1.5	5.1	–	–	194	0.62	127
Кат7	HQ1	1.6	5.6	1.5	0.7	284	0.71	100
Кат8	PuralSB	1.6	5.1	–	–	213	0.45	84

чатом подъеме температуры – 200 и 400°C. Для определения емкости по кремнию катализаторы тестировали в автоклавной установке при давлении 3.8 МПа и температуре 360°C. В качестве сырья использовали ДФ с добавлением полидиметилсилоксана (содержание кремния в сырье – 350–1800 ppm, содержание S – 2635 ppm). Содержание серы в жидких нефтяных продуктах было измерено с использованием рентгеновского флуоресцентного анализатора HORIBA SLFA 2100. Точность измерений содержания серы лежит в пределах ± 5 ppm.

Текстульные характеристики образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP 2400 фирмы Micromeritics (США). Содержание металлов и кремния в катализаторах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на приборе OPTIMA 4300 DV фирмы Perkin Elmer (США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катализаторы защитного слоя, предназначенные для удаления кремния, относятся к малоактивным катализаторам гидроочистки и должны обеспечивать удаление присутствующих в сырье соединений Si, а также гидрирование активных непредельных соединений. Первая функция

обеспечивается носителем катализатора защитного слоя, тогда как вторая – активными металлами, присутствующими в его составе. Аллюмооксидные носители проявляют активность в отношении удаления кремния из нефтяных фракций [8, 9]. При использовании NiMo/Al₂O₃-катализаторов соединения кремния взаимодействуют с ОН-группами поверхности Al₂O₃. Действительно, тестирование алюмооксидного носителя HQ2 (табл. 3) показало, что он обладает наиболее высокой активностью в удалении кремния среди всех представленных образцов. Введение активных металлов приводит к снижению количества адсорбированного кремния. Это связано с уменьшением свободного объема пор и удельной поверхности носителя и покрытием части поверхностных групп соединениями активных металлов. Таким образом, доступ к части ОН-групп носителя ограничивается.

Несмотря на то, что активность в удалении кремневых соединений снижается с увеличением содержания активных металлов в катализаторе, их присутствие необходимо для обеспечения его стабильной работы в течение длительного времени. Активные металлы обеспечивают гидрирование непредельных соединений, что приводит к снижению коксообразования, как на ката-

Таблица 3. Влияние содержания NiMo на количество поглощенного кремния и остаточное содержание серы в дизельной фракции

Образец	Носитель	Количество поглощенного Si, мас. %	Остаточное содержание S, ppm
HQ2		3.9	2219
Кат1	HQ2	1.8	1113
Кат2		2.4	1037
Кат3		3.0	764

лизаторах защитного, так и основного слоя, а также участвуют в реакциях гидрообессеривания серосодержащих компонентов сырья, что приводит к снижению нагрузки на слой основного катализатора. В настоящей работе активность катализаторов в гидрообессеривании оценивали по остаточному содержанию сернистых соединений. Результаты тестирования показали, что в случае испытания носителя остаточное содержание серы уменьшается на 400 ppm, что связано с взаимодействием водорода и сырья при высокой температуре. Увеличение содержания активных металлов в катализаторе оказывает положительное влияние на гидрообессеривающую активность. Очевидно, что для каждого типа сырья необходимо подбирать оптимальное содержание металлов в катализаторах с целью обеспечить высокую активность в удалении кремния при умеренной активности в реакциях гидроочистки.

Текстурные характеристики носителей играют важную роль при удалении кремния из сырья. В настоящей работе для варьирования текстурных характеристик носителей использовали различные пептизирующие агенты (азотную кислоту либо водный раствор аммиака), различные типы псевдобемитов и модифицирующих агентов (табл. 1 и 2), а также разные температуры прокаливания. Варьирование условий приготовления носителей позволило получить образцы катали-

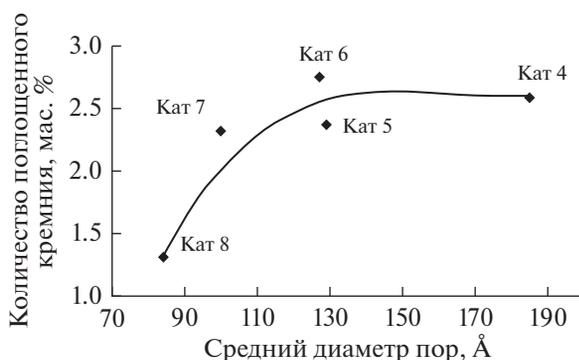
заторов, значительно отличающиеся по среднему диаметру пор.

На рисунке представлена зависимость количества поглощенного кремния от среднего диаметра пор катализатора. Наименьшую емкость по кремнию имеет образец катализатора Кат8, который характеризуется наименьшим средним диаметром пор (84 Å).

Увеличение среднего диаметра пор до 130 Å приводит к увеличению количества поглощенного кремния с 1.3 до 2.7 мас. %. Интересным является тот факт, что катализаторы Кат7 и Кат5 имеют близкое значение по поглощенному кремнию при значительном отличии среднего диаметра пор. Это может быть связано с тем, что катализатор Кат7 имеет гораздо более высокую поверхность и содержит модификаторы В и Р, которые могут влиять на взаимодействие полидиметилсилоксана с поверхностью носителя. Образцы Кат5 и Кат6 имеют одинаковый диаметр пор и несколько отличаются по количеству поглощенного кремния. Данные образцы имеют два отличия: 1) тип псевдобемита, использованного для приготовления; 2) тип пептизирующего агента. Оба фактора значительно влияют на состав ОН-групп на поверхности носителя, взаимодействие которых с полидиметилсилоксаном приводит к удалению кремния из сырья. Следовательно, необходимо тщательно подбирать тип псевдобемита и пептизирующего агента для достижения высокой емкости по кремнию. Увеличение среднего диаметра пор до 185 Å не приводит к значительному изменению количества поглощенного кремния из сырья.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Удаление кремнийорганических соединений (полидиметилсилоксана и продуктов его разложения) катализаторами защитного слоя из дизельной фракции в условиях гидроочистки происходит за счет взаимодействия с поверхностью оксида алюминия. При введении NiMo в Al₂O₃ количество поглощенного кремния снижается за счет уменьшения свободного объема пор и удельной поверхности. Однако, введение активных ме-

**Рис. 1.** Влияние среднего диаметра пор катализаторов NiMo/Al₂O₃ на количество поглощенного кремния.

таллов необходимо для обеспечения стабильной работы катализатора защитного слоя в условиях процесса гидроочистки. Увеличение среднего диаметра пор системы NiMo/Al₂O₃ до 130 Å приводит к увеличению количества поглощенного кремния с 1.3 до 2.7 мас. %. Дальнейшее увеличение среднего диаметра пор до 185 Å не приводит к значительным изменениям. Установлено, что важным параметром для эффективного удаления кремния катализаторами защитного слоя является выбор исходного псевдобенита и пептизирующего агента на стадии приготовления носителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России. Уникальный идентификатор проекта RFMEFI60417X0155. Соглашение № 14.604.21.0155. Индустриальный партнер АО “Газпромнефть-ОМПЗ”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pérez-Romo P., Aguilar-Barrera C., Navarrete-Bolaños J., Rodríguez-Otal L.M., Beltrán F.H., Fripiat J.* // Appl. Catal. A. 2012. V. 449. P. 183.
2. *Pérez-Romo P., Navarrete-Bolaños J., Aguilar-Barrera C., Angeles-Chavez C., Laredo G.C.* // Appl. Catal. A. 2014. V. 485. P. 84.
3. *Kellberg L., Zeuthen P., Jakobsen H.J.* // J. Catal. 1993. V. 143. P. 45.
4. *Chainet F., Lienemann C.-P., Ponthus J., Pécheyran C., Castro J., Tessier E., Donard O.F.X.* // Spectrochim. Acta, Part B. 2014. V. 97. P. 49.
5. *Chainet F., Meur L. Le, Lienemann C.-P., Courtiade M., Ponthus J., Brunet-Errard L., Donard O.F.X.* // Fuel Process. Technol. 2012. V. 104. P. 300.
6. *Klimov O.V., Leonova K.A., Koryakina G.I., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Cherepanova S.V., Budukva S.V., Pereyema V.Y., Dik P.P., Parakhin O.A., Noskov A.S.* // Catal. Today. 2014. V. 220–222. P. 66.
7. *Klimov O.V., Pashigreva A.V., Leonova K.A., Bukhtiyarova G.A., Budukva S.V., Noskov A.S.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 2010. V. 175. P. 509.
8. *Cabrera-Codony A., Montes-Morán M., Sánchez-Polo M., Martín M. J., Gonzalez-Olmos R.* // Environ. Sci. Technol. 2014. V. 48. P. 7187.
9. *Nama S., Namkoong W., Kang J.-H., Park J.-K., Lee N.* // Waste Management. 2013. V. 33. P. 2091.