

УДК 542

## ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА Ni–W СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ МЕЗОПОРИСТЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

© 2016 г. Е. Р. Наранов<sup>1,2</sup>, А. С. Бадеева<sup>1</sup>, А. А. Садовников<sup>3</sup>, С. В. Кардашев<sup>1</sup>,  
А. Л. Максимов<sup>1,2</sup>, С. В. Лысенко<sup>1</sup>, В. А. Винокуров<sup>4</sup>, Э. А. Караханов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва

<sup>4</sup>Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва

E-mail: naranov@petrol.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 15.10.2015 г.

Изучено гидрирование модельных соединений – нафталина, толуола и 2-метилнафталина, гидродеароматизация метилнафталиновой фракции и гидрокрекинг нефтяных шламов на Ni–W сульфидных катализаторах, носителями которых служат композиции BEA/TUD, BEA/SBA-15 и ZSM-5/SBA-15, содержащие мезопористые силикаты SBA-15 и TUD. Каталитические эксперименты проводили в автоклаве при 300–400°C и начальном давлении водорода 50–90 атм. Установлено, что наибольшей активностью обладает катализатор на основе композиции ZSM-5/SBA-15(1), полученной битемплатным синтезом и обладающей удельной поверхностью 400 м<sup>2</sup>/г и кислотностью 409 мкмоль/г. Так, при деароматизации метилнафталиновой фракции при 300°C и давлении H<sub>2</sub> 50 атм содержание диароматических соединений снизилось с 99.0% до 53.4%, а содержание сернистых соединений уменьшилось практически в 15 раз. В результате гидрокрекинга нефтяных шламов на NiW/ZSM-5/SBA-15(2) при 400°C и 90 атм H<sub>2</sub> содержание светлых фракций увеличилось до 52%.

**Ключевые слова:** гидрирование, гидродеароматизация, гидрооблагораживание, сульфидные катализаторы, Ni–W, нефтешламы, цеолиты, микро/мезопористые носители, BEA/TUD, BEA/SBA-15, ZSM-5/SBA-15, дизельные топлива.

DOI: 10.7868/S0028242116040122

Для удаления серосодержащих органических соединений и снижения содержания ароматических углеводородов в средних дистиллятах широко используются гидропроцессы, катализаторами которых являются сульфиды переходных металлов, нанесенные на гамма-оксид алюминия [1–3]. Основная реакция, протекающая при температурах 350–400°C и давлении водорода 50–100 атм, – гидрирование ароматических углеводородов и сернистых соединений, в результате сера удаляется из системы в виде сероводорода, а нефтяная фракция обогащается более насыщенными соединениями, имеющими более высокие цетановые числа (ЦЧ), чем ароматические углеводороды. Однако такие катализаторы не позволяют получать компоненты дизельных топлив, отвечающие современным экологическим и технологическим требованиям [4]. Использование  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве подложки имеет важное конкурентное преимущество в стоимости и высокой механической устойчивости гранул катализаторов, однако, вместе с тем  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет ряд недостатков: довольно низкая

удельная поверхность (150–250 м<sup>2</sup>/г), неструктурированные поры и низкая кислотность [5].

На наш взгляд, перспективными компонентами сульфидных катализаторов стали микро/мезопористые алюмосиликаты с размером пор от 30 до 300 Å, содержащие кристаллиты различных цеолитов [6–7]. Сильные кислотные свойства цеолитов позволят глубже очищать от сернистых соединений дизельные фракции, а также получать топлива с более низкими значениями температур застывания (за счет большей активности катализаторов в реакциях изомеризации [8]). Наличие развитой упорядоченной мезопористой структуры позволит уменьшить диффузионные ограничения и обеспечить лучший доступ молекулам сырья к активным центрам [9].

Микро/мезопористые катализаторы могут использоваться в гидрооблагораживании не только средних дистиллятов, но и более тяжелых фракций, а также нефтяных остатков [10]. Значительный интерес представляют катализаторы рассматриваемого типа для гидрооблагораживания

**Таблица 1.** Характеристики микро/мезопористых материалов

№ образца	Тип материала	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	Si/Al (ат.)	$V_{\text{пор}}$ , см <sup>3</sup> /г	$d_{\text{пор}}$ , нм
1	ZSM-5/SBA-15 (1)	400	34	0.85	9.0
2	BEA/SBA-15	287	18*	1.17	13.7
3	BEA/TUD	250	34	0.70	11.9
4	ZSM-5/SBA-15 (2)	330	36*	0.76	11.6

\* Атомные отношения Si/Al указаны без учета Si, входящего в состав SBA-15.

нефтяных шламов — отходов добычи и переработки нефти, образующихся в количестве порядка 1 т на 500 т добытой нефти при строительстве газовых и нефтяных скважин, промышленной эксплуатации месторождений, при чистке оборудования и резервуаров, очистке сточных вод, содержащих нефтепродукты [11].

Цель настоящей работы — изучение гидрирования ароматических углеводородов на Ni–W-сульфидных катализаторах на основе алюмосиликатов различной природы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных соединений для получения микро/мезопористых алюмосиликатов использовали тетраэтоксисилан (EtO)<sub>4</sub>Si (Aldrich), *трис*-изопропоксид алюминия (*изо*-PrO)<sub>3</sub>Al (Acros Organics), алюминат натрия NaAlO<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich), 20%-ный раствор тетрапропиламмоний гидроксида (ТРАОН) (Sigma-Aldrich), 40%-ный раствор тетраэтиламмоний гидроксида (ТЕАОН) (Aldrich), плюроник P<sub>123</sub> PEG-PPG-PEG (Aldrich), бидистиллированную воду. В качестве компонентов катализаторов использовали также коммерческий цеолит NH<sub>4</sub>BEA (Zeolist, CP814E), который переводили в H-форму (BEA) прокаливанием 10 ч при 550°C. Мезопористый силикат SBA-15 ( $S_{\text{уд}} = 940$  м<sup>2</sup>/г,  $d_{\text{пор}} = 45$  Å) получали по описанной методике [12]. Все синтезы и операции проводили в полипропиленовой посуде. Для термостатирования реакционных смесей использовали автоклав с тefлоновым вкладышем.

Материалы ZSM-5/SBA-15 были получены двумя путями: битемплатным синтезом (ZSM-5/SBA-15 (1)) по методике, описанной в [13] и методом формирования цеолита в стенках аморфного SBA-15 (ZSM-5/SBA-15 (2)) [15]. Синтез материала BEA/SBA-15 формированием цеолита в мезопористом SBA-15 проводили согласно методу, предложенному в работе [14]. Материал BEA/TUD получали мезоструктурированием цеолита-BEA [16].

Текстульные характеристики образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (77 К) с использованием прибора ASAP 2020 (“Micromeritics”). Перед анализом образцы ваку-

умировали 6 ч при 350°C. Удельная поверхность была рассчитана по ВЕТ при относительном парциальном давлении  $P/P_0 = 0.2$ ; общий объем пор определен по ВЖН при относительном парциальном давлении  $P/P_0 = 0.95$ . Общий объем и диаметр пор определены по ветви адсорбции. Характеристики полученных алюмосиликатов представлены в табл. 1.

Кислотность микро/мезопористых материалов определяли на приборе УСГА 101. Для этого исследуемый образец в виде фракции 0.25–0.50 мм массой ~0.1 г помещали в кварцевый реактор между слоями кварца фракции 0.50–1.00 мм. Образец обрабатывали в токе гелия при 500°C в течение 1 ч с последующей продувкой азотом. Насыщение проводили в токе осушенного аммиака, разбавленного азотом, при температуре 60°C в течение 15 мин. Удаление физически адсорбированного аммиака проводили при 100°C в токе сухого гелия в течение 1 ч со скоростью продувки гелием 30 см<sup>3</sup>/мин. Для получения кривой ТПД образец остужали до 50–60°C и постепенно повышали температуру до 500°C со скоростью 8°C/мин. Сигналы от катарометра и от датчика температуры регистрировали параллельно через многоканальный АЦП с помощью программы ЕСОСНРОМ.

Регистрацию спектров ЯМР <sup>27</sup>Al производили на спектрометре Bruker AVANCE-II 400 с магнитным полем 9.4 Тл, что соответствует рабочим частотам  $\nu^{27}\text{Al} = 104.23$  МГц. Спектры записывали для воздушно-сухих образцов при вращении под магическим углом (54.7°) с частотой 12 кГц и использованием ротора 4 мм ZrO<sub>2</sub>. В качестве внешнего стандарта (0 м.д.) использовался 1М водный раствор Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Для регистрации спектров использовалась одноимпульсная последовательность (15°-импульс). Период повторения импульсной последовательности составлял 0.5 с. Количество повторов — 2048.

Просвечивающие электронные микрофотографии (ПЭМ) образцов микро/мезопористых алюмосиликатов выполнены на приборе LEO912 AB OMEGA, увеличение от 80× до 500 000×, разрешение изображения: 0.2 — 0.34 нм.

Полученные материалы 1, 2, 3 и 4 (табл. 1) были использованы в качестве кислотных компонентов Ni–W-катализаторов, содержащих 32.7 мас. %  $\text{WO}_3$  и 20.0 мас. % NiO. Введение металлов осуществляли пропиткой по влагоемкости. В качестве источника металлов использовали  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Образец в количестве 1.0 г помещали в бюкс и при перемешивании прибавляли к нему раствор 0.74 г (0.00025 моль) метавольфрамата аммония и 1.74 г (0.006 моль) нитрата никеля в 0.5 М щавелевой кислоты. Смесь перемешивали 10 мин, бюкс закрывали крышкой и оставляли на ночь. Сушили сначала 3 ч при 90°C, затем 3 ч при 120°C, прокаливали при 550°C в течение 4 ч. На основе данных алюмосиликатов 1, 2, 3 и 4 были получены, соответственно, катализаторы I, II, III и IV. Для сравнения были использованы катализаторы SGK-5 (V) и NiW/ZSM-5 (VI), содержащий коммерческий цеолит ZSM-5 (CBV 55246) марки Zeolyst (Si/Al = 23 ат. %). SGK-5 представляет собой промышленный NiMo-катализатор гидрокрекинга на основе высококремнеземного цеолита группы пентасилов,  $\omega(\text{NiO}) = 5\text{--}6\%$ ,  $\omega(\text{MoO}_3) = 10\text{--}12\%$ .

В качестве сульфидирующего агента использовали раствор серы в толуоле. В стальной автоклав, снабженный магнитной мешалкой, помещали 1 г образца NiO– $\text{WO}_3$ /носитель, прибавляли к нему 0.5 г (0.016 моль) элементарной серы и 5 мл (0.047 моль) толуола. Автоклав заполняли водородом до давления 50 атм., нагревали до 350°C и перемешивали в течение 5 ч. После охлаждения образец NiS– $\text{WS}_2$ /носитель трижды промывали толуолом, затем сушили в токе аргона при 40°C.

Метилнафталиновая фракция, получаемая ректификацией поглотительного масла каменноугольной смолы, была использована в каталитических экспериментах по гидродеароматизации. Состав фракции: 2-метилнафталин 63.0, 1-метилнафталин 30.7, нафталин 2.4, дифенил 2.4, метилбензотифен (смесь 2- и 6-изомеров) 0.6, неидентифицированные компоненты – 0.9%, содержание серы 3660 ppm.

Для изучения гидрирования моно- и диароматических соединений использовались следующие растворы в *n*-гептане, содержащие: 1.5 мас. % 2-метилнафталина, 5% *n*-гексадекана; 2.15 мас. % нафталина и 25 мас. % толуола.

В модельные смеси ароматических углеводородов в растворе *n*-алкана добавляли дибензотиофен (ДБТ) в количестве 1200 ppm в пересчете на серу.

В качестве объекта для изучения переработки тяжелых нефтяных остатков были выбраны донные осадки буферных прудов биологически очистных сооружений филиала ОАО НК “Башнефть”. Согласно анализу по ГОСТ 2477-65, нефтешлам имел следующий состав: 30.1% органическая часть, 51.8% воды, 18.1% механические примеси. После

отделения органической части нефтешлама от воды и механических примесей органическая часть нефтешлама имела следующий элементный состав: углерод – 81.4, водород – 11.2, азот – 1.1, сера – 2.2%.

Гидрирование смесей ароматических углеводородов и деароматизацию метилнафталиновой фракции проводили в стальном автоклаве (внутренний объем 50 см<sup>3</sup>), снабженном магнитной мешалкой и манометром. В автоклав загружали 100 мг (200 мг для метилнафталиновой фракции, 500 мг для нефтешламов) мелкоаэрированного катализатора и 3 мл субстрата. Автоклав заполняли водородом до давления 50 атм. Реакцию проводили при 300°C. После окончания реакции автоклав быстро охлаждали до комнатной температуры, давление снижали до атмосферного.

Анализ продуктов проводили методами ГЖХ на хроматографе Кристалл-Люкс с ПИД, капиллярной колонкой Petrocol<sup>TM</sup> (Supelco), 0.25 мм × 50 м, газ-носитель – гелий и методом хроматомасс-спектрометрии на приборе Finnigan MAT 95 XL, оборудованном хроматографом с капиллярной колонкой Varian VF-5MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), газ-носитель – гелий. Содержание серы в исходных смесях и продуктах реакции определяли флуоресцентным методом на приборе Multi EA3100 с детектором HORIBA APSA360A.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Физико-химический анализ микро/мезопористых материалов.** Согласно данным низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, полученные материалы имеют удельную поверхность от 290 до 400 м<sup>2</sup>/г и средний размер пор от 9 до 14 нм. Наибольшей удельной поверхностью – 400 м<sup>2</sup>/г обладал образец ZSM-5/SBA-15, полученный биплатным синтезом.

Следует отметить, что изотермы адсорбции-десорбции материалов ZSM-5/SBA-15(1) и BEA/TUD занимают промежуточное положение между IV типом с характерной петлей гистерезиса для мезопористых материалов и I типом, характерным для микропористых материалов (рис. 1). Для образца типа BEA/SBA-15 изотерма адсорбции/десорбции относится больше к I типу, в свою очередь, изотерма адсорбции/десорбции материала ZSM-5/SBA-15(2) относится к IV типу, что косвенно указывает наличие мезопористой структуры и отсутствие цеолитной фазы.

Наличие упорядоченной структуры в материалах 1 и 4 подтверждено методом ПЭМ (рис. 2).

На микрофотографиях хорошо видно наличие мезопор, а также гексагональная упаковка в материалах, содержащих SBA-15. Следует отметить, что в образце BEA/SBA-15 поры мезо-размера не видны из-за того, что во время кристаллизации цео-

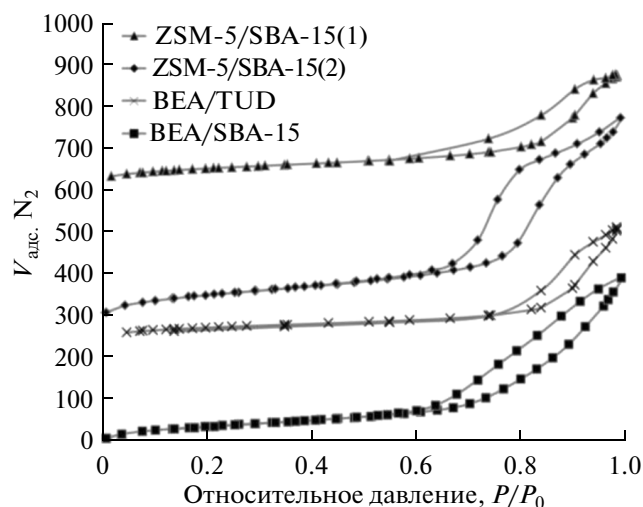


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

лита BEA мезопористая структура чистого SBA-15 была частично разрушена, что подтверждает ход изотермы адсорбции/десорбции азота и увеличение среднего диаметра пор более чем в 2 раза. Поэтому термостатирование материала ZSM-5/SBA-15(2) проводили с использованием глицерина в качестве среды кристаллизации, который предотвратил данный эффект.

Также данные материалы были изучены методом рентгенофазового анализа. Присутствие рефлексов в области значений углов  $5^\circ$ – $10^\circ$  и  $20^\circ$ – $30^\circ$  на рентгенограмме образца BEA/TUD свидетельствует о наличии кристаллической структуры (рис. 3а). При обработке рентгенограмм уравнением Шеррера  $D(\text{Å}) \sim 0.94\lambda/\Delta(2\Theta)\cos(\Theta)$  ( $0.94$  – постоянная Шеррера,  $\Delta(2\Theta)$  – ширина рефлекса на полувысоте,  $\Theta$  – угол дифракции) для определения среднего размера кристаллитов выяснилось, что в материале ZSM-5/SBA-15(1) присутствуют кристаллиты размера до 3 нм, это значение сопоставимо с размером элементарной ячейки цеолита и дает возможное объяснение достаточно широкому рефлексу.

Одним из важных вопросов при получении мезопористых алюмосиликатов является вопрос о том, в каком виде находится в них алюминий. Для установления состояния атомов алюминия в материале использовали метод ЯМР-спектроскопии твердого тела на ядрах  $^{27}\text{Al}$ .

Как видно из данных, приведенных на рис. 4, в спектре ЯМР  $^{27}\text{Al}$  образца ZSM-5/SBA-15 (1) присутствуют два сигнала, из которых наиболее интенсивный сигнал при  $\delta = 54$  ppm соответствует атомам алюминия, имеющим тетраэдрическое окружение в структуре материала. Также это свидетельствует о том, что доля внекристаллического ше-

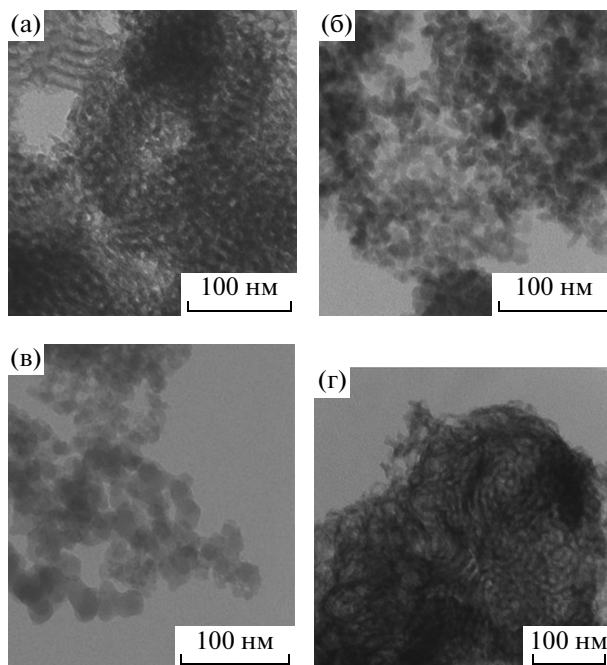


Рис. 2. Микрофотографии ПЭМ: (а) ZSM-5/SBA-15(1), (б) BEA/TUD, (в) BEA/SBA-15, (г) ZSM-5/SBA-15(2).

стикоординационного алюминия, образующегося в результате неполной кристаллизации цеолита (а в случае материала BEA/TUD – частичного растворения/деалюминирования цеолита BEA) сравнительно мала. В то же время в материалах BEA/SBA-15 и ZSM-5/SBA-15(2) содержится достаточно большое количество внекристаллического алюминия, что косвенно опровергает наличие цеолитной фазы. Вкупе с результатами РФА можно констатировать, что данные образцы имеют аморфную природу.

Анализ образцов методом ТПД аммиака показал, что наибольшей кислотностью обладает материал ZSM-5/SBA-15(1) (рис. 5). Для него характерно наличие большего числа сильных кислотных центров по сравнению с остальными образцами. В материале BEA/TUD присутствуют в основном кислотные центры слабой и средней силы. Кривые термодесорбции имеют выраженные максимумы около  $190^\circ\text{C}$ , соответствующие слабым кислотным центрам, неявные максимумы около  $310^\circ\text{C}$ , соответствующим кислотным центрам средней силы, и неявные максимумы при  $550^\circ\text{C}$ , соответствующие сильным кислотным центрам.

Материалы BEA/SBA-15 и ZSM-5/SBA-15(2) обладают самыми низкими значениями кислотности: 85 и 32 мкмоль/г соответственно. Такое различие в кислотных свойствах материалов также свидетельствует об аморфной природе данных образцов.

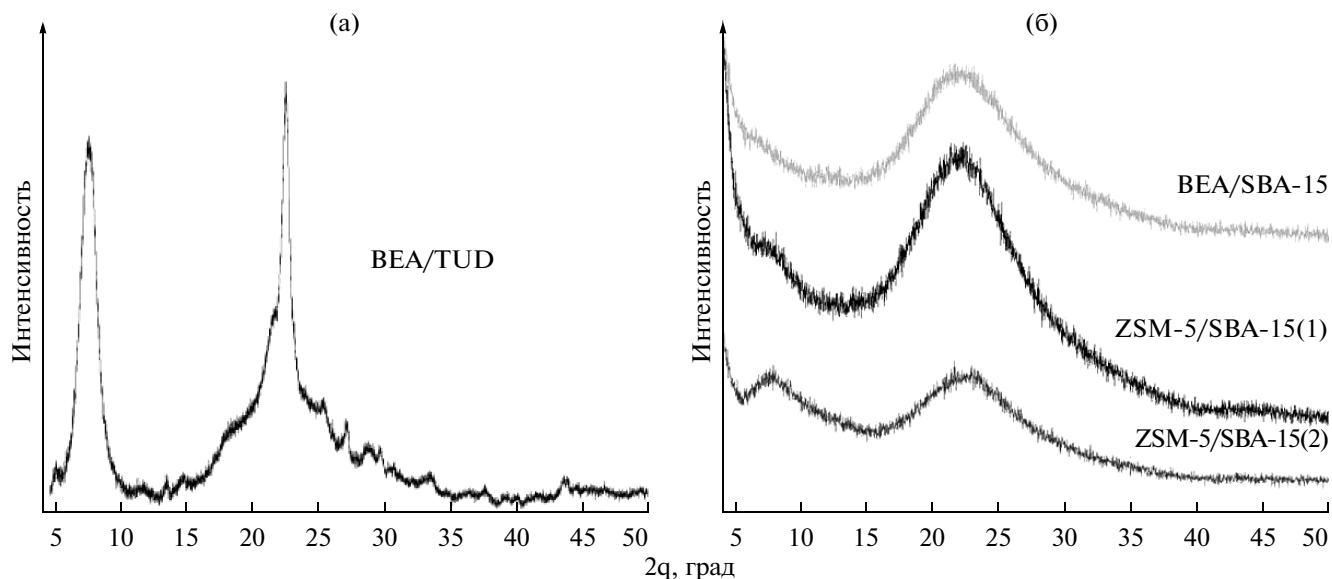


Рис. 3. РФА микро/мезопористых материалов: (а) BEA/TUD, (б) ZSM-5/SBA-15(1), BEA/SBA-15, ZSM-5/SBA-15(2).

**Каталитическая активность.** Ni–W-Сульфидные катализаторы I, II, III, полученные на основе алюмосиликатов различной природы, проявили высокую активность в гидрировании модельных смесей, содержащих 1200 ppm серы в виде дибензотиофена. Следует отметить, что для оценки активности и селективности катализаторов гидродеароматизации, согласно литературным данным, в качестве модельных смесей используются, чаще всего, либо раствор ароматического соединения (нафталин, тетралин, фенантрен) в *n*-алкане, либо смеси моноциклических (таких как толуол, тетралин) и бициклических ароматических углеводородов, также в виде раствора в *n*-алкане.

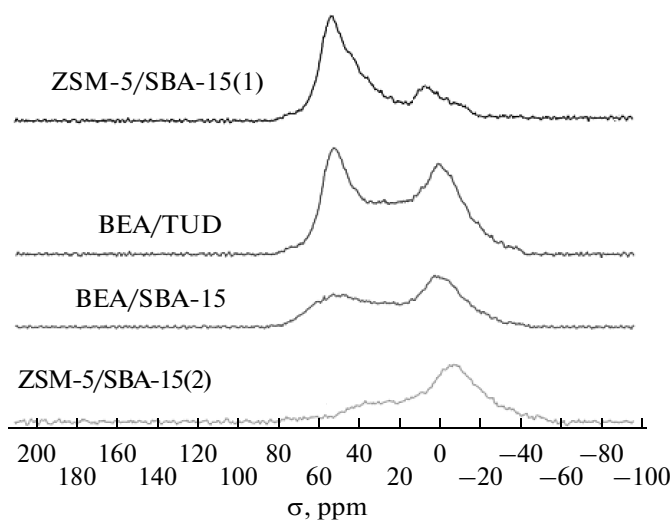


Рис. 4. Спектры ЯМР  $^{27}\text{Al}$  для микро/мезопористых материалов.

При гидрировании смеси, содержащей 15% нафталина и 25% толуола, наибольшую активность проявили катализаторы I, II и III, для которых конверсия нафталина превысила 95%, а селективность по продуктам полного гидрирования — декалинам (смесь *цис*- и *транс*-изомеров) составила от 35 до 46%. Для этих же образцов наблюдалась максимальная конверсия толуола — от 5.5 до 9.2%. Основным продуктом превращения толуола на всех катализаторах — метилциклогексан. В то же время на образцах I, II и III происходило значительное образование этилциклопентана, что свидетельствует о наличии у них изомеризирующей активности.

При гидрировании смеси, содержащей 2-метилнафталин, на катализаторах I, II, III и IV селективность по 2 метилдекалинам составила от 28.8 (образец IV) до 72.2% (образец I) при практи-

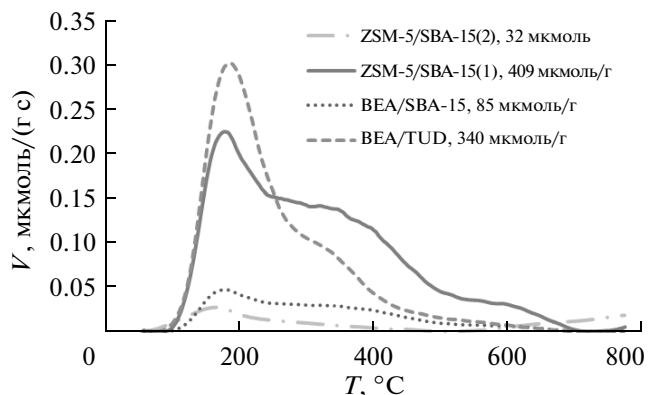


Рис. 5. Спектры ТПД аммиака микро/мезопористых материалов.

**Таблица 2.** Гидрирование модельных смесей на NiW сульфидных катализаторах I, II, III, IV и V при 300°C, 50 атм H<sub>2</sub>, τ = 3 ч, ω(S) = 1200 ppm (ДБТ)

Показатель	I	II	III	IV	V
	15% нафталина + 25% толуола в <i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>				
Конверсия нафталина	95.0	~100	~100	82.5	77.0
Селективность по декалинам	41.0	35.0	46.0	3.5	2.0
Конверсия толуола	9.2	5.5	8.5	1.0	1.0
Селективность по этилциклопентану	7.0	14.4	14.6	~0	~0
5% 2-метилнафталина + 5% <i>n</i> -C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> в <i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>					
Конверсия 2-метилнафталина	~100	~100	~100	~100	95.0
Селективность по 2-метилдекалинам	72.2	52.2	68.0	28.8	16.3
Конверсия* <i>n</i> -C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	1.6	1.9	2.0	1.4	~0

\* Образование *изо*-C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>.**Таблица 3.** Результаты гидрирования метилнафталиновой фракции на сульфидных катализаторах I, II, III, IV и VI при 300°C, 50 атм. H<sub>2</sub>, τ = 3 ч

Содержание	Исходная фракция	I	II	III	IV	VI
Диароматические УВ, мас. %	99.9	53.4	96.5	81.7	83.0	85.1
Моноароматические УВ, мас. %	~0	41.6	3.0	15.3	15.0	11.9
Предельные УВ, мас. %	0.1	5.0	0.5	3.0	2.0	3.0
Серы, ppm	3660	250	3500	400	520	550

чески 100%-ной конверсии. Указанные катализаторы обладали также активностью в изомеризации *n*-C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>. Так, конверсия *n*-C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> на катализаторе III составила 2%.

Таким образом, наибольшую эффективность в гидрировании проявили катализаторы I и III: селективности по декалинам и 2-метилдекалинам составили 41.0 и 72.2%, соответственно, а для (II) – 46.0 и 68.0%, соответственно. Катализатор IV на основе ZSM-5/SBA-15(2) проявил низкую активность, несмотря на достаточно развитую мезопористую поверхность материала. Это, по-видимому, можно объяснить низкой концентрацией кислотных центров носителя. В более ранней работе было показано, что при гидрировании средних дистиллятов кислотность мезопористых материалов существенно влияет на активность катализатора [18].

Присутствие сильных кислотных центров в материале ZSM-5/SBA-15(1) приводит к получению дополнительных газообразных продуктов. Так, в экспериментах по ГДА модельных смесей выход газообразных продуктов с катализатором I, основанным на данном алюмосиликате, состав-

лял 5–10%, в то время как в экспериментах с катализаторами на основе BEA/SBA-15 и BEA/TUD выход газообразных продуктов не превышал 5%.

Для получения четкой картины о гидрирующей активности катализаторов, была проведена серия экспериментов по гидродеароматизации метилнафталиновой фракции, Катализаторы I и III проявили также высокую активность в гидрировании метилнафталиновой фракции, представляющей собой смесь диароматических углеводородов с содержанием серы 3660 ppm. Основные продукты реакции – моноароматические углеводороды (табл. 3).

Наибольшую активность в снижении содержания ароматических и сернистых соединений также продемонстрировал катализатор I, причем содержание серы снизилось практически в 15 раз, а содержание диароматических соединений снизилось практически в два раза. Материал ZSM-5/SBA-15(1) обладает самой большой развитой поверхностью, что является следствием битемплатного синтеза, поскольку в этом случае упорядоченная мезопористая структура, полученная при термостатировании, далее не подвергается де-

**Таблица 4.** Влияние растворителя на активность катализатора IV в гидрировании 5% 2-метилнафталина при 300°C, 50 атм. H<sub>2</sub>, τ = 3 ч

Растворитель	Конверсия 2-метилнафталина	Селективность по 2-метилдекалинам	Конверсия <i>n</i> -C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>
	%	%	%
<i>n</i> -Гептан*	~100	28.8	1.4
<i>n</i> -Гексадекан	97.5	24.1	~0

структивным процессам. Катализатор на основе коммерческого цеолита ZSM-5 проявил существенно меньшую активность как в гидроароматизации, так и в обессеривании, что указывает на то, что присутствие сильных кислотных центров не является ключевым фактором при выборе подложки для катализатора гидрирования. Более того, большое значение удельной поверхности также не играет главной роли в случае микропористых материалов за счет диффузионных ограничений. Катализатор II показал самые низкие значения активности, что объясняется низкими значениями кислотности и аморфной природой подложки, вследствие чего снижается активная поверхность катализатора.

Для изучения влияния растворителя на активность катализаторов, содержащих микро/мезопористых материалы, был проведен дополнительный эксперимент по ГДА 2-метилнафталина (5 мас. %, 1200 ppm S) в *n*-гексадекане. Поскольку диффузия субстрата к активным центрам катализатора в случае *n*-гексадекана более затруднена в силу стерических факторов, то наблюдалась вполне закономерное снижение конверсии до 97.5% и снижение селективности по продуктам полного гидрирования до 24.1%.

Гидрокрекинг тяжелых нефтяных остатков изучали на примере гидрокрекинга нефтешлама при условиях, близких к условиям гидрокрекинга на промышленных установках.

Продукты гидрирования нефтешлама на микро/мезопористых катализаторах были охарактер-

**Таблица 5.** Фракционный состав нефтешлама и продуктов гидрокрекинга на сульфидных катализаторах I, II, III, IV. (*T* = 400°C, *P*(H<sub>2</sub>) = 90 атм., τ = 3 ч, *m* (кат-ра) = = 500 мг, *m* (нефтешлама) = 2700 мг)

Мас. %	До 180°C	До 350°C	До 500°C
Исх. нефтешлам	4	44	74
I	6	55	91
II	5	50	90
III	7	60	87
IV	17	72	95

ризованы методом имитированной дистилляции, и на основании полученных данных приведен фракционный состав продуктов гидрокрекинга (табл. 5). Результаты свидетельствуют о том, что данные катализаторы позволили значительно снизить содержание высококипящих углеводородов. Так, например, продукты гидрирования нефтешлама на катализаторах I, II, III содержат небольшое количество бензиновой фракции (*T*<sub>кип</sub> < 180°C), но в то же время наблюдалось значительное количество средних дистиллятов (*T*<sub>кип</sub> < 350°C) за счет снижения содержания более высококипящих фракций.

Катализатор I также проявил высокую активность в гидрокрекинге нефтешлама, практически в два раза превысив показатели промышленного катализатора V, однако в этом случае наблюдалось меньшие выходы легких продуктов, что свидетельствует о менее сильных крекирующих свойствах данного катализатора (рис. 6). Стоит отметить тот факт, что катализатор на основе материала ZSM-5/SBA-15(2), обладающего самыми низкими кислотными характеристиками, проявил самую высокую активность в гидрировании нефтяных шламов. Содержание светлых фракций в этом случае составили более 50%. В то же время катализатор на основе материала BEA/TUD, с сильными кислотными свойствами, также проявил высокую активность в получении бензиновых и дизельных фракций. Данные результаты свидетельствуют о том, что в случае тяжелых нефтяных остатков преобладающим фактором является развитая поверхность катализатора с минимальными диффузионными ограничениями.

Таким образом, использование сульфидных катализаторов на основе алюмосиликатов различной природы позволило эффективно снизить содержание диароматических углеводородов и сернистых соединений в средних дистиллятах, а также увеличить содержание светлых фракций в тяжелых нефтяных остатках.

Исследования проводились в рамках ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014–2020 годы" при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60714X0074).

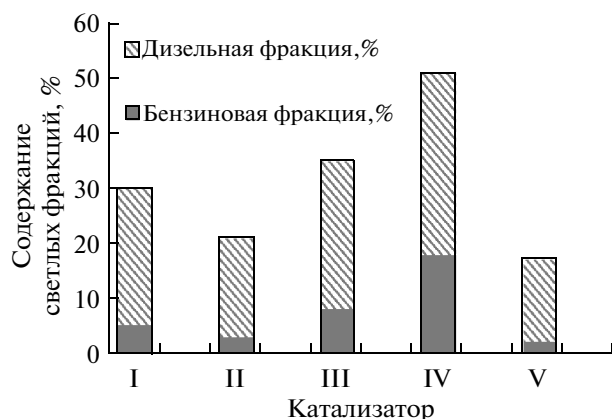


Рис. 6. Содержание светлых фракций после гидрокрекинга нефтешламов с учетом потерь газообразных продуктов.

Наранов Е.Р. выражает благодарность компании Haldor Topsøe A/S. за стипендиальную программу для аспирантов, работающих в области катализа.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Torrisi S., Gunter M.* // NPRA Annual Meeting, Texas. March 21–23, 2004. P. 27.
2. *Song C., Ma X.* // Practical Advances in Petroleum Processing. 2006. P. 317.
3. *Van der Berg J.P., Lucien J.P., Germaine G., Thielemans G.L.B.* // Fuel Proc. Technol. 1993. V. 35 P. 119.
4. *Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S.* // Catal. Today. 2010. V. 153. P. 1.
5. *Sakashita K., Asaoka S.* // 18th Saudi Arabia-Japan Joint Symposium Dhahran, Saudi Arabia. November 16–17, 2008. P. 1.
6. *Ivanov A.V., Lysenko S.V., Baranova S.V., Sungurov A.V., Zangelov T.N., Karakhanov E.A.* // Micropor. & Mesopor. Mater. 2006. V. 91. P. 254.
7. *Лысенко С.В., Крюков И.О., Саркисов О.А., Абикенова А.Б., Баранова С.В., Остроумова В.А., Кардашев С.В., Ковалева Н.Ф., Караханов Э.А.* // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2011 Т. 51. № 3. С. 139.
8. *Arribas, M. A., Corma, A., Díaz-Cabañas, M. J., & Martínez* // Appl. Catal. A: General. 2004. V. 273 (1–2). P. 277.
9. *Möller K., Bein T.* // Chem. Soc. Reviews. 2013. V. 42 (9). P. 3689.
10. *Tan Q., Fan Y., Liu H., Song T., Shi G.* // Alche J. 2008. V. 54 (7). P. 1850.
11. *Гронь В.А., Коростовенко В.В., Шахрай С.Г., Капличенко Н.М., Галайко А.В.* // Успехи современного естествознания. 2013. № 9. С. 159.
12. *Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N. et al.* // Science. 1998. V. 279. P. 548.
13. *Vu X. H., Steinfeldt N., Armbruster U., Martin A.* // Micropor. & Mesopor. Mater. 2012. V. 164. P. 120.
14. *Rutkowska M., Chmielarz L., Macina D., Piwowarska Z., Dudek B., Adamski A., Cool P.* // Appl. Catal. B. 2014. V. 146. P. 112.
15. *Do T.-O., Nossov A., Springuel-Huet M.-A., Schneider C., Bretherton J.L., Fyfe C., Kaliaguine S.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126 (44). P. 14324.
16. *Lima S., Antunes M.M., Fernandes A., Pillinge, M., Ribeiro M. F., Valente A.* // Appl. Catal. A: General. 2010. V. 388 (1–2). P. 141.
17. *Широкопояс С.И., Баранова С.В., Максимов А.Л., Кардашев С.В., Куликов А.Б., Наранов Е.Р., Караханов Э.А.* // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 2. С. 94. // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 2. P. 94.