

УДК 544.47,546.74,546.77

## БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СУЛЬФИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ В ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИИ ЛЕГКОГО ГАЗОЙЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

© 2017 г. М. П. Бороноев, М. А. Винникова, В. И. Игнатъева, Л. А. Куликов,  
Ф. Н. Путилин, А. Л. Максимов, Э. А. Караханов\*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

\*E-mail: kar@petrol.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 04.04.2017 г.

Получены биметаллические сульфидные катализаторы процессов гидродеароматизации-гидродесульфуризации на основе мезопористых органических носителей типов фенол-формальдегидные полимеры (MPF) и пористые ароматические каркасы (PAF). Катализаторы проявили высокую активность в реакции гидроконверсии легкого газойля каталитического крекинга: содержание серы уменьшилось с 3500 до 390 за 8 ч реакции при давлении водорода 5 МПа и температуре 380°C.

**Ключевые слова:** наночастицы, катализ, мезопористые материалы, гидрирование.

**DOI:** 10.7868/S0028242117050045

Процессы превращения тяжелых углеводородов (УВ) нефти в более легкие продукты играют важную роль в современной нефтеперерабатывающей промышленности. Их применение позволяет расширить сырьевую базу за счет увеличения эффективности и глубины переработки углеводородного сырья с получением моторных топлив и полупродуктов нефтехимического синтеза. При этом из-за постоянного ужесточения требований к характеристикам топлив актуальной задачей является разработка новых каталитических систем, позволяющих получать моторные топлива, соответствующие современным экологическим стандартам и нормативам. Для дизельных топлив (ДТ), в первую очередь, это требования по содержанию серы и полиароматических УВ: для того, чтобы соответствовать экологическому стандарту Евро-5, ДТ должно содержать не более 10 ppm сернистых соединений и не более 2% полициклических УВ [1].

Легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК) — это один из продуктов вторичной переработки нефти, используемый для получения ДТ. ЛГКК производится путем деструктивной переработки конечных фракций, остающихся после прямой перегонки нефти [2]. В своем составе он содержит большое количество ароматических УВ (60–90 мас. %) и сернистых соединений (3000–25000 мг/кг), которые ухудшают его качество [3]. Для улучшения свойств легкой газойль каталити-

ческого крекинга подвергают гидроочистке и гидродеароматизации [4].

Традиционными, хорошо проявляющими себя катализаторами гидроочистки, являются сульфиды молибдена и вольфрама, промотированные никелем и кобальтом [5–7]. Эффективность таких катализаторов определяется строением и размером наночастиц активной фазы, способом их получения и материалом носителя [8, 9]. Особый интерес в этом случае вызывают мезопористые органические носители: предполагается, что применение данных носителей способствует образованию более активных сульфидных катализаторов при более низких температурах за счет отсутствия центров связывания сульфидной фазы с поверхностью носителя [10].

В данной работе исследуется активность синтезированных *in situ* Ni–Mo–S-катализаторов. Полимерные носители более гидрофобны по сравнению с традиционными оксидными носителями, поэтому в качестве прекурсора был выбран никельтетратиомолибденовый комплекс тетрабутиламмония. При этом небольшой размер частиц полимерного носителя (100–500 нм) позволяет снизить диффузионные ограничения и возможность дезактивации за счет формирования углеродных отложений. В качестве носителей для таких катализаторов использовались мезопористые углеродные каркасы — PAF и MPF, описанные в ранних работах [11–13]. Активность

**Таблица 1.** Характеристики мезопористых органических носителей, использованных для синтеза катализатора

Материал	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$D_{\text{пор}}$ , нм	$V_{\text{общ}}$ , см <sup>3</sup> /г
PAF	480	3.1	0.36
MPF	579	4.5	0.50

Ni–Mo–S-катализаторов была проверена в реакциях гидроконверсии ЛГКК.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистку растворителей проводили по стандартным методикам. Синтез и характеристики мезопористых носителей и биметаллических сульфидных катализаторов приведены в ранних работах [12, 13]. Характеристики носителей указаны в табл. 1.

Бис-(тетратиомолибдат) никеля-тетрабутиламмония состава  $[N(n\text{-Bu})_4]_2[\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2]$  был синтезирован по методике, аналогичной приведенной в работе [11].

Типичная методика синтеза катализатора включает пропитку материала носителя раствором соли и последующее удаление растворителя на роторном испарителе. Для этого в круглодонной колбе 250 мл готовили раствор тиосоли (400 мг) в тетрагидрофуране (100 мл), после чего при аккуратном перемешивании в колбу добавляли порошок материала-носителя (400 мг). Полученную суспензию перемешивали 24 ч и удаляли растворитель на роторном испарителе. Массовая доля молибдена в полученных материалах PAF-NiMoS и MPF-NiMoS составляет 15%.

Легкий газойль каталитического крекинга был предоставлен ООО “Газпром нефтехим Салават”. Характеристики ЛГКК представлены в разделе “Результаты и их обсуждение” в табл. 2 и 3.

**Приборы и методы.** Газо-жидкостная хроматография. Фракционный состав жидких продуктов крекинга ЛГКК определяли с помощью газожидкостного хроматографа Хромос GX-1000 с пламенно-ионизационным детектором по мето-

дике, являющейся аналогом метода “имитированной дистилляции” [14]. Колонка RESTEK MXT-2887, 10 м, внутренний диаметр 0.53 мм, толщина слоя привитой фазы 2.65 мкм. Газ-носитель – гелий. Объем пробы 1 мкл. Фракционный состав жидких продуктов крекинга ВГ для испытываемых образцов добавок к катализатору определяли с использованием программного обеспечения Хромос СТО Газпром 5.5 2007 версия 0.9.18.0 для Windows.

**Рентгенофлуоресцентный анализ.** Определение концентрации серы в жидких продуктах проводили на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализаторе Спектроскан S по стандартной методике в соответствии с ГОСТ Р 51947 (ASTM D4294).

**Высокоэффективная жидкостная хроматография.** Содержание ароматических УВ в дизельных фракциях определяли в соответствии со стандартом ГОСТ Р ЕН 12916-2008: Нефтепродукты. Определение типов ароматических УВ в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции. Анализ проводили на приборе фирмы Knauer с рефрактометрическим детектором SmartLine 2300 по ГОСТ Р ЕН 12916-06 (ASTM 3591-06) (подвижная фаза *n*-гептан, аминная колонка диасфер-80-амин).

**Проведение каталитических экспериментов.** В стальной автоклав объемом 45 мл, снабженный магнитной мешалкой, помещали рассчитанное количество катализатора (50 или 100 мг MPF–NiMoS или 200 мг PAF–NiMoS), магнитную мешалку и сырье (2 мл), а также (при необходимости) серу (200 мг). Автоклав герметизировали, наполняли водородом до давления 5 МПа или 7 МПа и помещали в печь. Реакцию проводили при интенсивном перемешивании при 380°C в течение 5 или 8 ч, контроль температуры осуществлялся с помощью термодары. После охлаждения автоклава последний разгерметизировали, продукты реакции анализирували методом газо-жидкостной хроматографии.

**Таблица 2.** Фракционный состав ЛГКК до и после гидроконверсии в присутствии сульфидных катализаторов

Катализатор	Фракционный состав, мас. %			
	45–100°C	100–200°C	200–300°C	более 300°C
ЛГКК (без гидроконверсии)	<1	19	44	36
PAF-NiMoS	15	45	32	8
PAF-NiMoS + S	10	57	27	6
MPF-NiMoS (5 МПа, 100 мг)	<1	34	39	27
MPF-NiMoS (7 МПа, 100 мг)	3	37	42	18
MPF-NiMoS (5 МПа, 50 мг)	<1	27	37	35

**Таблица 3.** Содержание ароматических углеводородов и сернистых соединений в ЛГКК до и после гидроконверсии в присутствии сульфидных катализаторов

Катализатор	Содержание ароматических УВ, мас. %				Содержание серы, ppm
	моно-	ди-	поли-	общее кол-во	
ЛГКК (без гидроконверсии)	32	24	5,5	61,5	3500
PAF–NiMoS	37	21	5	63	448
PAF–NiMoS + S	37	20	4	61	384
MPF–NiMoS (5 МПа, 100 мг)	53	9	0,5	62,5	1150
MPF–NiMoS (7 МПа, 100 мг)	50,5	9,5	0,2	60,2	330
MPF–NiMoS (5 МПа, 50 мг)	30	23	3	56	1550

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Каталитическая активность полученных материалов в гидроконверсии углеводородного сырья была исследована на примере гидрирования–гидрокрекинга ЛГКК при температуре 380°C и давлении 5.0 и 7.0 МПа. Проведенные ранее исследования активности катализаторов в реакциях гидродеароматизации, крекинга и гидрирования с использованием модельных субстратов (нафталин, метилнафталины, антрацен) показали, что в процессе реакции происходит образование *in situ* наночастиц сульфидов металлов [11–13]. При этом нами было отмечено, что добавка сульфидирующих агентов способствует увеличению активности катализаторов, что связано с возрастанием доли сульфидной фазы на поверхности наночастиц. При проведении реакции с ЛГКК данная тенденция сохраняется (рис. 1).

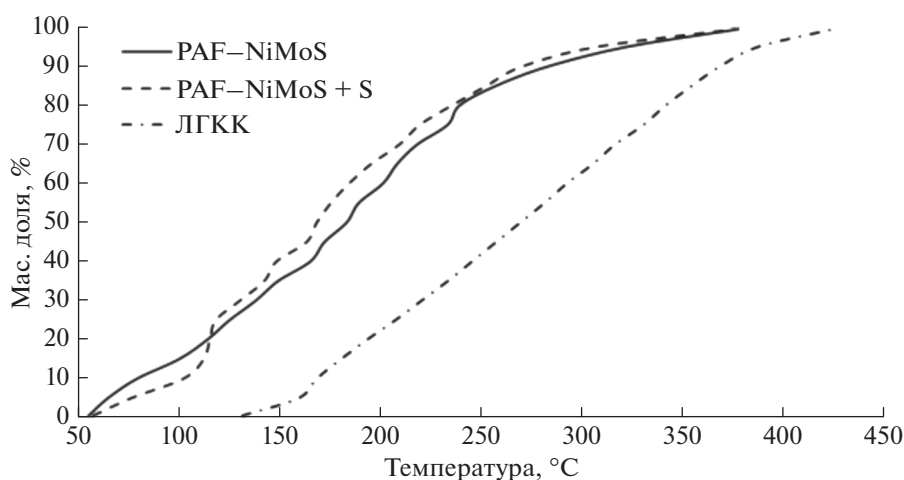
Результаты экспериментов по гидроконверсии ЛГКК в присутствии сульфидных катализаторов представлены в табл. 2, 3.

Оба катализатора – MPF–NiMoS и PAF–NiMoS проявляют высокую активность в реакциях гид-

рирования, гидродесульфуризации и крекинга: наблюдается изменение фракционного состава смеси с увеличением доли более легких углеводородов, а также изменение количества содержащихся сернистых и ароматических соединений.

Для катализатора MPF–NiMoS было изучено влияние давления водорода в системе на распределение продуктов реакции (табл. 2, 3). Проведение реакции при давлении 7.0 МПа позволяет достигать существенно меньших значений содержания серы в сырье, а также получать больше низкокипящих продуктов (рис. 2).

Уменьшение количества используемого катализатора вдвое предсказуемо приводит к снижению скорости протекания реакции гидродеароматизации и гидрокрекинга при незначительном уменьшении скорости процесса гидродесульфуризации. Также стоит отметить, что в большинстве случаев суммарное содержание ароматических УВ либо слабо изменялось, либо возрастало. Данный факт, однако, находится в соответствии с протекаемыми в ходе реакции процессами: с одной стороны, происходит гидрирование–кре-

**Рис. 1.** Кривые выкипания ЛГКК до и после реакций с катализаторами типа PAF–NiMoS, полученные с помощью метода имитированной дистилляции.

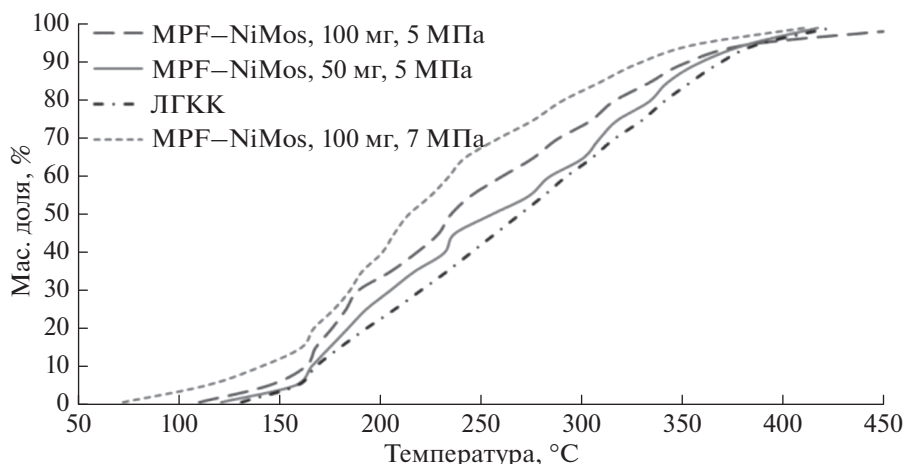


Рис. 2. Кривые выкипания ЛГКК до и после реакций с катализаторами типа МРФ–NiMoS, полученные с помощью метода имитированной дистилляции.

кинг поли- и диароматических УВ до моноароматических продуктов, что лишь изменяет их соотношение в смеси и не приводит к изменению суммарного содержания ароматических УВ. С другой стороны, происходит крекинг парафиновых и нафтеновых УВ и алкильных цепей ароматических УВ, проводящий к изменению фракционного состава смеси. В число выделяющихся при этом продуктов крекинга входят и газы крекинга, уходящие из системы при разгерметизации автоклава и не анализируемые в данной работе, общее содержание которых не превышает 2%. Таким образом, изменение углеродного баланса в системе приводит к росту относительного суммарного содержания ароматических УВ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированные ранее и изученные в реакциях гидропревращения ароматических модельных субстратов биметаллические сульфидные катализаторы МРФ–NiMoS и РАФ–NiMoS были протестированы в реакциях гидрирования, гидродесульфуризации и крекинга легкого газойля каталитического крекинга. Оба катализатора проявляют высокую активность в данных реакциях. При этом наилучшую активность в реакциях гидродеароматизации проявляет катализатор на основе носителя типа МРФ, а в реакциях крекинга — на основе РАФ. Аналогично предыдущим работам, добавление дополнительного источника серы увеличивает производительность катализаторов. Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (Проект № 15-19-00099).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. EN (European Standard) 590:2010, Automotive fuels—Diesel—Requirements and Test Methods. 2010.
2. *Toulhoat H., Raybaud P.* Catalysis by Transition Metal Sulphides: From Molecular Theory to Industrial Application, Editions Technip, 2013. P. 787
3. *Laredo G.C., Leyva S., Alvarez R., Mares M.T., Castillo J., Cano J.L.* // Fuel. 2002. V. 81. P. 1341.
4. *Anabtawi J.A., Ali S.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1991. V. 30. P. 2586.
5. *Sizova I.A., Kulikov A.B., Onishchenko M.I., Serdyukov S.I., Maksimov A.L.* // Pet. Chem. 2016. V. 56. № 1. P. 44.
6. *Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S.* // Catal. Today. 2010. V. 153. P. 1.
7. *Eijsbouts S., Mayo S.W., Fujita K.* // Appl. Catal. A Gen. 2007. V. 322. P. 5.
8. *Gutierrez O.Y., Singh S., Schachtl E., Kim J., Kondratieva E., Hein J., Lercher J.A.* // ACS Catal. 2014. V. 4. P. 1487.
9. *Ferraz S.G.A., Zotin F.M.Z., Araujo L.R.R., Zotin J.L.* // Appl. Catal. A Gen. 2010. V. 384. P. 51.
10. *Hinnemann B., Nørskov J.K., Topsøe H.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 2245.
11. *Karakhanov E., Boronoev M., Ignatyeva V., Maximov A., Filippova T., Kardasheva Y.* // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2016. V. 26. P. 1253.
12. *Karakhanov E., Kardasheva Y., Kulikov L., Maximov A., Zolotukhina A., Vinnikova M., Ivanov A.* // Catalysts. 2016. V. 6. P. 122.
13. *Караханов Э.А., Бороноев М.П., Игнатъева В.И., Кардашева Ю.С., Филиппова Т.Ю., Максимов А.Л.* // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 4. С. 410.
14. ASTM International, West Conshohocken, PA, ASTM D2887/D2887-16, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography, www.astm.org.