

УДК 665.635

## ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ ВАНАДИЯ НА АКТИВНОСТЬ NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-КАТАЛИЗАТОРОВ В ГИДРООЧИСТКЕ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ

© 2017 г. Н. Н. Томина\*, Н. М. Максимов, А. В. Моисеев, А. А. Пимерзин

*Самарский государственный технический университет, Самара, Россия**\*E-mail: tominann@yandex.ru*

Поступила в редакцию 11.05.2017 г.

Исследовано влияние введения V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторы на их активность в реакциях гидродесульфуризации (ГДС) и гидрирования компонентов нефтяных фракций. Активность синтезированных катализаторов определяли в процессах гидроочистки прямогонной дизельной фракции и легкого газойля коксования на проточной установке под давлением водорода. Наиболее активный в ГДС и гидрировании полициклических ароматических углеводородов (УВ) катализатор был синтезирован с использованием VMo<sub>12</sub>-гетерополисоединений: активность в ГДС увеличилась на 6–10, в гидрировании ПАУ – на 11–13 отн. % при разных температурах. Показано увеличение активности в ГДС и гидрировании ПАУ на 2–5 отн. % регенерированного катализатора, дополнительно пропитанного соединением ванадия, по сравнению с регенерированным катализатором.

**Ключевые слова:** катализатор, модифицирование, ванадий, гетерополисоединения, гидродесульфуризация, гидрирование, гидроочистка.

**DOI:** 10.7868/S0028242117060156

Дизельные двигатели на 25–40% более экономичны, чем бензиновые [1], однако являются источником выбросов SO<sub>x</sub>, твердых частиц или сажи [2]. Существенное расширение с конца прошлого столетия парка автомобилей с дизельными двигателями [3–7] привело к настоящей необходимости использования малосернистого дизельного топлива (ДТ) [8, 9].

Газойли вторичного происхождения, легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК) и легкий газойль коксования (ЛГК) составляли в начале 2000 гг. в РФ до 36 мас. % сырья для производства ДТ [10]; их доля в сырье будет расти в связи с утяжелением добываемых нефтей и углублением их переработки. Общее содержание ароматических соединений в сырье колеблется в интервале 25–75%. Так, например, прямогонные дизельные фракции содержат 25–30% ароматических соединений, в то время как дистилляты каталитического крекинга – 50–75% [11]. ЛГКК отличается от прямогонных фракций высоким (до 75 мас. %) содержанием ароматических УВ, а ЛГК содержит большое количество олефинов (иодное число до 100 г I<sub>2</sub>/100 г нефтепродукта). Серосодержащие соединения в составе ЛГКК и ЛГК на 90% относятся к т.н. остаточной сере [12]. Реакции гидронолиза серосодержащих соединений и гидрирования ненасыщенных УВ нефтяных фракций в процессе гидроочистки на сульфидных катализаторах являются конкурирующими [13]. По этой

причине наличие в сырье большого количества газойлей вторичного происхождения резко снижает степень гидродесульфуризации, что требует повышения температуры в реакторе.

В России при гидроочистке дизельных фракций практически повсеместно применяются [14]. В связи с чем существует необходимость разработки высокоактивных отечественных катализаторов гидроочистки дизельных фракций. Эффективным способом повышения активности катализаторов гидроочистки является ведение модифицирующих добавок в классические композиции CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [13]. Одним из перспективных модификаторов для катализаторов гидроочистки служит ванадий [15].

В работе [16] исследована активность CoMo-катализаторов, приготовленных на носителях TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модифицированных пропиткой солями V. Такое модифицирование приводит к значительному повышению селективности реакции ГДС дибензотиофена и 4,6-диметилдибензотиофена по маршруту с промежуточным гидрированием по отношению к маршруту прямой ГДС. Модифицирование катализаторов NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> путем введения в них V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в количестве от 0.25 до 5 мас. % приводит к повышению как гидродесульфуризирующей, так и гидрирующей активности по отношению к би- и трициклическим конденсированным ароматическим УВ [15, 17]. Показано, что при введении в алюмо-никель-молибде-

**Таблица 1.** Характеристические полосы в ИК-спектрах синтезированных соединений, см<sup>-1</sup>

Соединение	X–O	M=O	M–O <sub>b</sub> –M	M–O <sub>c</sub> –M
PVMo <sub>11</sub> -ГПК	1063	948	861	766
VMo <sub>12</sub> -ГПК	972	908	877	778
VMo <sub>12</sub> -ГПС	973	908	860	786

новый катализатор оксида V в мольном отношении V : Mo = 1 : 12 на поверхности катализатора образуется ванадиймолибденовое гетерополисиоединение структуры Кёггина (12 ряда) [14], что приводит к повышению каталитической активности [13].

В работах [13, 17] было показано, что катализаторы, модифицированные ванадием, обладают повышенной гидрирующей активностью, поэтому исследование этих катализаторов достаточно актуально для сырья, содержащего газойли вторичного происхождения.

Цель данной работы – исследование активности NiMoV/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов в реакции гидроочистки по отношению к компонентам ЛКГ, а также сравнение активности катализаторов, приготовленных с применением различных соединений ванадия. Рассмотрен также вариант модифицирования соединениями ванадия отработанного промышленного катализатора гидроочистки дизельных фракций с целью восстановления его активности.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

11-Молибдо-1-ванадофосфорная кислота H<sub>4</sub>[P(VMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>)] · nH<sub>2</sub>O была синтезирована согласно работы [18], ванадиймолибденовая гетерополиоксидная кислота H<sub>3</sub>[VMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] · nH<sub>2</sub>O – согласно [19].

Для синтеза 12-молибдованадата аммония использовали метаванадат аммония NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (х. ч.) и парамолибдат аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O (ПМА). При смешивании горячих растворов в стехиометрическом отношении в кислой среде происходит выпадение осадка [20]. Получившееся желтое кристаллическое соединение по результатам количественного анализа имеет мольное отношение Mo : V ≈ 12.5. Предполагаемая формула полученного соединения – (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[V(Mo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)] · nH<sub>2</sub>O. Структуру синтезированных соединений подтверждали методами ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием (табл. 1). Характеристические полосы ИК-спектра полученных соединений свидетельствует о том, что они относятся к классу гетерополисиоединений.

Для синтеза катализаторов сравнения использовали парамолибдат аммония (ПМА) (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O, х. ч. (АО “Вектон”, ГОСТ 3765-78). В качестве соединений ванадия использовали метаванадат аммония NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, ч. (АО “Вектон”, ГОСТ

9336-75) и оксид ванадия V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ч. д. а. (АО “Вектон”, ТУ 6-09-4093-88). Способ синтеза, соединения активных компонентов и содержание активных компонентов в катализаторах приведены в табл. 2.

Для образца 1 был приготовлен носитель MoO<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Промышленный гидроксид алюминия AlOОН · H<sub>2</sub>O был смешан с раствором (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O, подвергнут упариванию на водяной бане до влажности ~ 70 мас. % и экструдирован. Экструдаты высушены на воздухе при комнатной температуре в течение 12 ч, затем при температурах 60, 80, 120°С по 2 ч с последующим прокаливанием при 550°С. Носитель пропитан водным раствором Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, ч. д. а. (АО “Вектон”, ГОСТ 4055-78). Катализатор просушен на воздухе при температурах 60, 80, 120°С по 2 ч с последующим прокаливанием при 400°С.

Носитель MoO<sub>3</sub>–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для образца 2 был приготовлен соэкструзией (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с AlOОН · H<sub>2</sub>O. Сушка и прокаливание носителя аналогичны режиму для образца 1. Носитель пропитан водным раствором Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, просушен и прокален аналогично образцу 1.

Катализаторы 3–7 готовили методом двухстадийной пропитки носителя γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по влагоемкости с промежуточной сушкой на воздухе при комнатной температуре в течение 12 ч, затем при температурах 60, 80, 120°С по 2 ч с последующим прокаливанием при 400°С. Последовательность введения компонентов активной фазы указана в табл. 2.

Отработанный промышленный катализатор гидроочистки дизельных фракций был подвергнут окислительной регенерации (образец 8) при температуре 200°С в течение 2 ч. На основе образца 8 приготовлены два реактивированных катализатора: образец 8 пропитали раствором лимонной кислоты (образец 9); V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> растворили в воде, подкисленной лимонной кислотой, и полученным раствором пропитали образец 8 (образец 10). Полученные образцы были высушены аналогично. Предположительно в растворе образовался цитрат ванадила H<sub>3</sub>[VOCit<sub>3</sub>], где Cit = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub><sup>3-</sup>. Возможность образования этого соединения указана в [21]. Наличие в растворе этого комплексного иона делает активную фазу более подвижной, облегчает сульфидирование и повышает активность по сравнению с катализатором, не пропитанным

Таблица 2. Способ синтеза, соединения активных компонентов и содержание активных компонентов в катализаторах

№	Катализатор	Соединения активных компонентов			$S_{\text{уп}}$ , м <sup>2</sup> /г	$D_{\text{эфф}}$ , Å	Содержание, мас. %		
		соэкструзия с AlOOH · H <sub>2</sub> O	I стадия пропитки	II стадия пропитки			MoO <sub>3</sub>	NiO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1	Ni/Mo-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> · 4H <sub>2</sub> O	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	—	220	130	12.2	4.3	—
2	Ni/MoV-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> · 4H <sub>2</sub> O, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	—	220	130	10.4	4.3	0.5
3	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> · 4H <sub>2</sub> O	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	205	140	11.3	2.4	—
4	NiMoV/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> · 4H <sub>2</sub> O, NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	205	142	11.2	2.2	0.45
5	NiVMo <sub>12</sub> ГПК/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	(NH <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> [VMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] · nH <sub>2</sub> O	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	205	140	11.2	2.2	0.41
6	NiPVMo <sub>11</sub> ГПК/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	H <sub>3</sub> [PVMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] · nH <sub>2</sub> O	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	205	138	10.7	2.5	0.5
7	NiVMo <sub>12</sub> ГПК/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	H <sub>3</sub> [VMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] · nH <sub>2</sub> O	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	204	140	10.0	2.1	0.5
8	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> регенерированный	Нет данных					21.5	4.2	—
9	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> регенерированный (ЛК)	Нет данных					21.5	4.2	—
10	V-NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> регенерированный H <sub>3</sub> [VOCit <sub>3</sub> ]	Нет данных					21.5	4.2	0.45

**Таблица 3.** Характеристика нефтяных фракций, используемых для определения степени ГДС и степени гидрирования полициклических аренов

Фракция	$\rho_4^{20}$	$n_D^{20}$	Содержание, мас. %	
			общей серы	ПАУ
280–350°C (прямогонная дизельная фракция)	0.850	1.4782	2.29	6.47
300–400°C (легкий газойль коксования)	0.882	1.5022	2.06	14.32

данным соединением после окислительной регенерации [22].

Определение содержания Mo, V и Ni в катализаторах проводили рентгенофлуоресцентным методом. Калибровки по элементам проведены по сертифицированным образцам. Катализаторы, полученные в оксидной форме, перед проведением каталитических испытаний подвергали сульфидированию с целью перевода оксидов активных металлов в сульфидную форму.

Для катализаторов 1–7 определены показатели пористой структуры, полученные методом низкотемпературной адсорбции азота при температуре 77 К на порозиметре Quantochrome Autosorb-1. Удельную поверхность рассчитывали методом БЭТ при относительном парциальном давлении  $P/P_0 = 0.2$ . Средний размер пор,  $D'_{эфф}$ , определяли по адсорбционной кривой с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенда (ВН) при относительном парциальном давлении  $P/P_0 = 0.99$ . Характеристики пористой структуры всех исследованных катализаторов близки, и разница пористой структуры не может оказывать существенного влияния на результаты определения каталитической активности.

Образцы, отобранные после испытания, промывали легкой прямогонной бензиновой фракцией в аппарате Соклетта в течение 30 мин для удаления с поверхности частиц остатков сырья гидроочистки, затем сушили при 100°C в течение 1 ч. Анализы проводили на термоанализаторе “Setaram” в интервале температур от 20 до 550°C в токе воздуха. Регистрировались тепловые эффекты физико-химических процессов, протекающих в образце в результате термического воздействия.

Количественное определение конденсированных ароматических УВ проводили согласно [23] на спектрофотометре Shimadzu UV-1700 (Япония). Измеряли оптические плотности  $D$  раствора дизельного топлива в *n*-гептане на характеристических длинах волн 225, 230, 255 и 375 нм. Во всех случаях поглощение на длине волны 375 нм отсутствовало, следовательно, из трициклических ароматических УВ в пробах присутствовали производные фенантрена, но не антрацена. Рассчитывали также содержание (мас. %) бициклических ароматических (БАУ) и трициклических ароматических УВ (ТАУ).

Содержание кокса на отработанных катализаторах определяли количественным окислением до  $CO_2$  с последующим его газохроматографическим определением [24]. Содержание сульфидной серы на отработанных катализаторах определяли по методике, аналогичной методике определения серы в твердых нефтепродуктах [12]. Степень сульфидирования рассчитывали, исходя из стехиометрической. Считалось, что при полном сульфидировании образуются соединения NiS и  $MoS_2$ , сульфидирование ванадия не учитывалось.

Газофазное сульфидирование высушенных оксидных катализаторов проводили непосредственно в реакторе гидрогенизационной проточной установки (рис. 1). Загрузка катализатора в реактор составляла 8 см<sup>3</sup>.

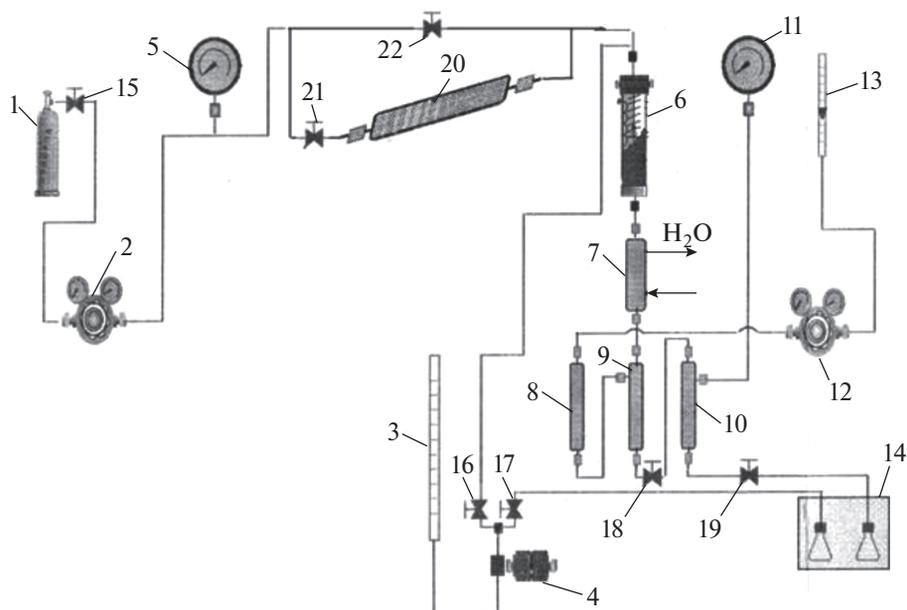
Катализатор нагревали в токе смеси ~70 об. %  $H_2S$  с  $H_2$  (расход смеси 5 л/ч) в течение 2 ч до температуры 400°C с выдержкой при этой температуре в течение 2 ч. Характеристика прямогонной дизельной фракции и легкого газойля коксования, использованных в качестве сырья гидроочистки, приведена в табл. 3.

В исходной фракции и гидрогенизатах определяли содержание серы, би- и трициклических ароматических УВ (далее БАУ и ТАУ). Вычисляли степень гидродесульфуризации (ГДС) –  $\alpha_{ГДС}$ , степень гидрирования бициклических ароматических углеводородов –  $\alpha_{БАУ}$ , степень гидрирования трициклических ароматических углеводородов –  $\alpha_{ТАУ}$ , степень гидрирования полициклических ароматических углеводородов –  $\alpha_{ПАУ}$ .

Процесс гидроочистки проводили на лабораторной проточной установке под давлением водорода 3.5 МПа, объемная скорость подачи сырья 2.5 ч<sup>-1</sup>, объемное соотношение водород : сырье 450 нл/л. Температура в реакторе 340, 360, 390 и 410°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано, что добавки метаванадата аммония в носитель NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов в количестве 0.25–1.00 мас. % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> повышают их активность в гидрогенолизе серосодержащих и гидрировании ароматических соединений [15, 17]. В данной работе исследована возможность ис-



**Рис. 1.** Схема проточной установки под давлением водорода: 1 – баллон с водородом, 2 – редуктор, 3 – бюретка с сырьем, 4 – насос, 5 – манометр, 6 – реактор, 7 – холодильник, 8 – фильтр, 9 – сепаратор высокого давления, 10 – сепаратор высокого давления, 11 – манометр, 12 – редуктор, 13 – ротаметр, 14 – пробоприемник, 15–19, 21–22 – вентили, 20 – предреактор для сульфидирования катализатора.

пользования  $V_2O_5$  в качестве исходного соединения для приготовления катализаторов  $NiMoV/\gamma-Al_2O_3$ .

$V_2O_5$  нерастворим в воде, однако легко образует коллоидный раствор при обработке азотной или соляной кислотой, который в высшей степени устойчив, его можно упаривать, после упаривания он легко восстанавливается при добавлении воды [25]. Эти свойства коллоидного раствора в сочетании с наличием кислой среды создают хорошие условия для образования ванадиймолибденового гетерополикомплекса на гидротермальной стадии синтеза  $NiMoV/\gamma-Al_2O_3$ -катализатора. Введение в носитель на стадии его синтеза пептизированного азотной кислотой  $V_2O_5$ , при последующем синтезе  $NiMoV/\gamma-Al_2O_3$ -катализатора и образовании ванадиймолибденового комплекса приводит к повышению каталитической активности. Максимальное повышение активности наблюдается при введении  $V_2O_5$  в мольном отношении  $V:Mo = 1:12$ , что подтверждается сравнением активности образцов 1 и 2 (табл. 1, рис. 2). Активность катализаторов определяли в процессе гидроочистки прямогонной дизельной фракции.

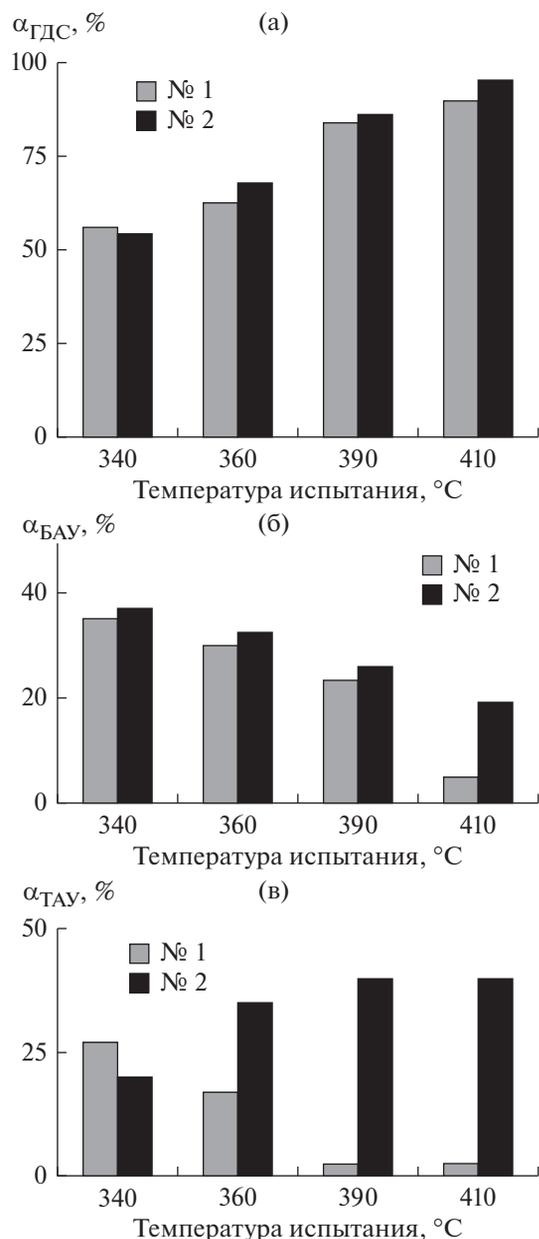
Как видно из приведенных данных (рис. 2), при всех температурах испытания активность  $Ni/MoV-Al_2O_3$  (катализатор 2) выше, чем у  $Ni/Mo-Al_2O_3$  (катализатор 1). Наиболее заметна разница в гидрировании ТАУ при высоких температурах. Эта особенность модифицированного катализатора очень важна для гидроочистки высокоароматизированных фракций, газойлей вто-

ричного происхождения, вакуумного газойля и масляных фракций.

Деактивация гетерогенных катализаторов вследствие коксовых отложений – одна из главных проблем в промышленной химии. Кривые дифференциального термического анализа (ДТА) позволяют провести сравнительную оценку характера сульфидных соединений активных металлов и отложений кокса на поверхности катализаторов, а это, в свою очередь, позволяет сделать предварительные выводы о стабильности работы катализатора, во всяком случае, о стойкости его к отравлению отложениями кокса. Ранее ДТА был, в частности, применен к изучению отложений кокса на катализаторах риформинга [26].

Для восстановления активности катализаторов в промышленности проводят окисление коксовых отложений [27]. При этом образуются связи активных металлов ( $Mo$  и  $Ni$ ) с носителем ( $Al_2O_3$ ). Для реактивации, или восстановления активности, катализаторов необходимо разрушить или ослабить связи активных металлов с носителем, что возможно при обработке катализаторов раствором комплексного соединения (например, лимонной кислоты) [21]. Возможно также внесение дополнительного количества активных компонентов или модификаторов.

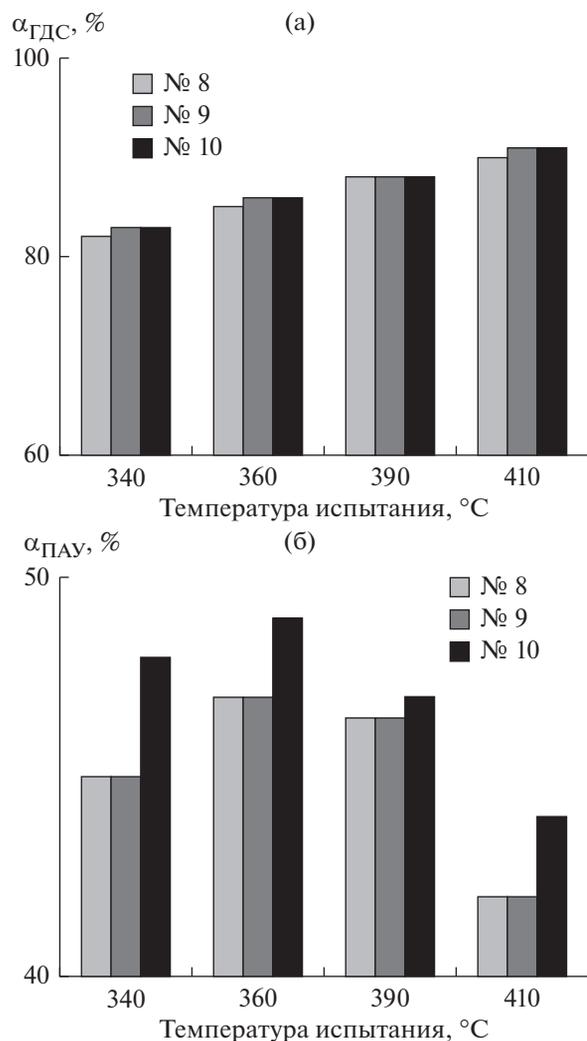
На рис. 3 приведена сравнительная каталитическая активность регенерированного промышленного катализатора (образец 8), катализатора, реактивированного обработкой лимонной кислотой (образец 9) и реактивированного обработкой



**Рис. 2.** Зависимость степени ГДС ( $\alpha_{ГДС}$ ) (а), гидрирования би- и трициклических ароматических углеводородов ( $\alpha_{БАУ}$ ,  $\alpha_{ТАУ}$ ) (б, в) от температуры процесса для  $Ni/MoO_3-V_2O_5-Al_2O_3$ -катализатора (1) и  $Ni/MoO_3-Al_2O_3$ -катализатора (2).

лимонной кислотой с дополнительной пропиткой соединением ванадия (образец 10) в реакциях ГДС и гидрирования ПАУ. Как видно из приведенных данных, образцы 9 и 10 демонстрируют более высокую активность в ГДС, чем просто регенерированный образец 10, а в гидрировании ПАУ образец 10 проявляет значительно более высокую активность.

Проведен также ДТА для катализаторов 1 и 2. В табл. 4 приведены полученные данные. У ката-



**Рис. 3.** Зависимость степени ГДС ( $\alpha_{ГДС}$ ) (а), гидрирования полициклических ароматических углеводородов ( $\alpha_{ПАУ}$ ) (б) от температуры процесса для  $NiMo/Al_2O_3$  регенерированного (8),  $NiMo/Al_2O_3$  регенерированного (ЛК) (9) и  $V-NiMo/Al_2O_3$  регенерированного  $H_3[VOCit_3]$  (10) катализаторов.

лизатора 2 наблюдается высокая активность в гидрировании ПАУ, которые являются предшественниками кокса, что приводит к меньшим отложениям кокса после испытания. В результате второй экзотермический пик, связанный с окислением кокса, слабо выражен, без четкого температурного максимума. Это позволяет предположить, что в данном случае мы имеем дело с предшественниками кокса, имеющими разную химическую природу, и не перешедшими в состояние графитированного кокса. На поверхности отработанного катализатора находятся отложения кокса, окисление которых дает растянутый экзотермический пик. Для катализатора 1 наблюдается четкий максимум второго экзотермического пика, что свидетельствует о большей одно-

**Таблица 4.** Параметры пиков ДТА-кривых отработанных образцов 1 и 2 (табл. 1)

№ образца	Описание	Температура, °С				
		начала	максимума	конца	максимума	конца
1	Ni/Mo–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	220	285	400	460
2	Ni/MoV–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98	190	240	375	420

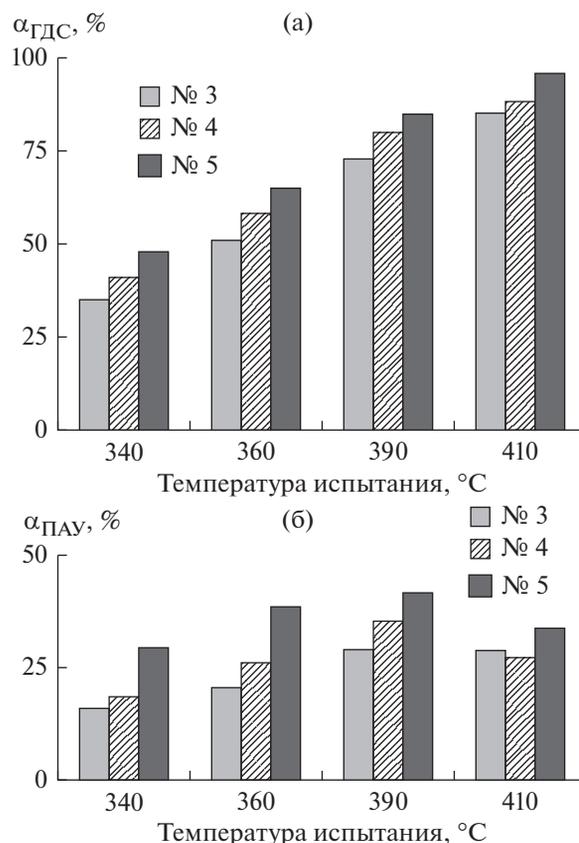
родности химического состава коксовых отложений. Температура максимума этого пика для образца, не содержащего V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, равна 400°С, что свидетельствует о наличии более графитированного кокса на его поверхности по сравнению с NiMoV/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образцом. Введение 0.5 мас. % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> привело к снижению содержания кокса на катализаторе 2 по сравнению с катализатором 1 с 3.45 до 1.70 мас. %. Степень сульфидирования Ni и Mo (по сравнению со стехиометрической) изменилась с 24.3 (образец 1) до 43.4% (образец 2).

Было высказано предположение об образовании в процессе синтеза NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов с добавками ванадия ванадиймолибденового гетерополиосоединения 12 ряда [14], которое в процессе сульфидирования приводит к образованию более активной фазы, чем парамолибдат аммония. С целью прямой проверки предположения об образовании ГПС в процессе приготовления катализатора по аналогии с синтезом других аммонийных солей ГПК молибдена 12 ряда [28] было синтезировано гетерополиосоединение 12 ряда с ванадием в качестве комплексобразователя (NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>[V(MoO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>] · nH<sub>2</sub>O (далее VMo<sub>12</sub>ГПС). Соединение было использовано для приготовления катализатора (образец 5, табл. 1). Для сравнения приготовлены катализаторы с использованием ПМА и NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>(Ni–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (образец 3) и Ni–MoV/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (образец 4). Катализаторы готовили последовательной пропиткой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соединениями Mo, V и Ni с промежуточной сушкой и прокаливанием после каждой стадии пропитки. Сушку проводили при 60–110°С в течение 6 ч. С целью сохранения на поверхности катализатора структуры гетерополианиона применяли мягкие условия прокаливания (400°С, 2 ч). Условия проведения процесса гидроочистки такие же, как для катализаторов, приготовленных соэкструзией, за исключением температур процесса, которые составляли 360, 390 и 410°С. Определена степень гидрогенолиза серосодержащих соединений и гидрирования полициклических ароматических, входящих в состав ЛГК (табл. 3) в присутствии этих катализаторов в процессе гидроочистки в зависимости от температуры. Полученные температурные зависимости приведены на рис. 4.

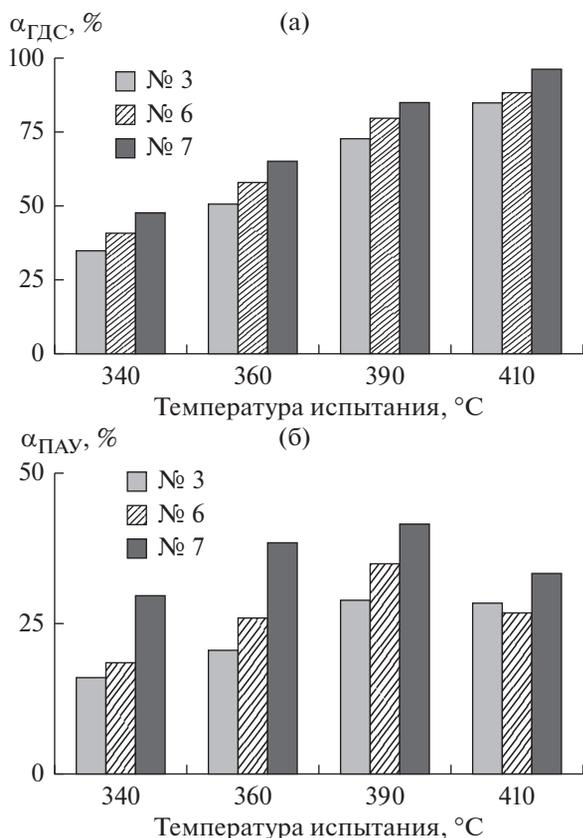
Конверсия серосодержащих соединений и степень гидрирования ПАУ в присутствии катализатора NiVMo<sub>12</sub>ГПС/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> максимальна. Минимальная конверсия наблюдается в присутствии

NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора, промежуточная конверсия – в присутствии образца, приготовленного с применением ПМА и NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (NiMoV/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Эти данные подтверждают предположение о том, что повышение степени ГДС и гидрирования ПАУ при введении ванадия в Ni–Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторы связано с образованием в процессе синтеза ванадиймолибденового соединения 12 ряда.

Использование для синтеза катализаторов гетерополиокислот (ГПК), имеющих очень хорошую растворимость в воде, более удобно, чем использование сравнительно малорастворимых аммонийных солей ГПК. Использование ГПК позволяет получить катализаторы гидроочистки с более высоким содержанием гидрирующего ком-



**Рис. 4.** Зависимость степени ГДС (α<sub>ГДС</sub>) (а) и гидрирования ПАУ (α<sub>ПАУ</sub>) (б) от температуры процесса для катализаторов NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3), NiMoV/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4) и NiVMo<sub>12</sub>ГПС/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5).



**Рис. 5.** Зависимость степени ГДС ( $\alpha_{\text{ГДС}}$ ) (а) и гидрирования ПАУ ( $\alpha_{\text{ПАУ}}$ ) (б) от температуры процесса для катализаторов NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3), NiVMo<sub>11</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6) и NiVMo<sub>12</sub>ГПК/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7).

понента (до 20–25 мас. % MoO<sub>3</sub>), однако, с целью сравнения с образцами 1–5 были синтезированы образцы 6 и 7, имеющие близкие к образцам 1–5 количества активных компонентов. Результаты определения ГДС и гидрирующей активности катализаторов 3 (образец сравнения), 6 и 7 приведены на рис. 5.

Как видно из приведенных данных, образцы, приготовленные на основе ГПК, проявили существенно более высокую активность в ГДС и гидрировании ПАУ, чем образец на основе ПМА. Максимальную активность проявил образец, для синтеза которого была использована смешанно-лигандная PVMo<sub>11</sub>ГПК. Степень гидрирования ПАУ в присутствии катализатора на основе VMo<sub>12</sub>-ГПС при 340–390 °C в 1.5 – 2 раза выше, чем на образце сравнения.

Таким образом, показано, что в присутствии NiMoV/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов, содержащих 0.5 мас. % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> наблюдается высокие степени ГДС и гидрирования ПАУ в составе прямогонной дизельной фракции и легкого газойля коксования. Высказано предположение, что это объясняется образованием в процессе синтеза NiMoV/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ка-

тализаторов гетерополисоединения молибдена 12 ряда с ионом ванадия в качестве комплексообразователя.

Показано, что активность этого катализатора в ГДС и гидрировании максимальна по сравнению с другими NiMoV/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторами. Показано, что во всех случаях повышение степени гидрирования серосодержащих соединений сопровождается повышением степени гидрирования ПАУ. Высокая активность в реакциях гидрирования ПАУ способствует снижению отложений кокса на поверхности катализаторов на основе ГПС. Показана возможность реактивации отработанного катализатора с лимонной кислотой, а также реактивации с помощью ЛК и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Работа выполнена в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы” (соглашение № 14.577.21.0173 от 27.10.2015, уникальный идентификатор прикладных научных исследований и экспериментальных разработок (проекта) – RFMEFI57715X0173).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. // Catal. Today. 2010. V. 153. Iss. 1–2. P. 2.
2. Phirun S., Lu M., Tim K., Liang F., Jai K.S. // J. Air Waste Manag. Assoc. 2005. V. 55. Iss. 7. P. 993.
3. Митусова Т.Н., Калинина М.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. № 10. С. 12.
4. Кашин О.Н., Ермоленко А.Д., Фирсова Т.Г., Рудин М.Г. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 5. С. 34.
5. Krylov I.F., Emel'yanov V.E., Nikitina E.A., Vizhgorodskii B.N., Rudyak K.B. // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2005. V. 41. Iss. 6. P. 424.
6. Логинов С.А., Капустин В.М., Луговской А.И., Рудяк К.Б., Лебедев Б.Л. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. № 11. С. 59.
7. Топлива. Смазочные материалы. Технические жидкости. Ассортимент и применение. Справочник под ред. Школьников В.М. М: Химия, 1999. 372 с.
8. Федоринов И.А., Анисимов В.И., Морошкин Ю.Г., Дьяченко Е.Ф., Кислицкий К.А. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. № 1. С. 10.
9. Постановление Правительства РФ от 27 февраля 2008 г., № 118, г. Москва. Технический регламент “О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту”. // Российская газета. 2008. 5 марта. № 47 (4604). С. 24.
10. Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Мусеев И.К. // Российский химический журнал. Т. 52. 2008. № 4. С. 41.
11. Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. // Catalysis Today. 2010. V. 153. P. 1.

12. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. М.: Гостоптехиздат, 1962. С. 432.
13. Topsøe H., Clausen B.S., Massoth F.E. Hydrotreating catalysis. Science and technology. / Catalysis-Science and Technology. Anderson J.R., Boudart M., Eds. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1996. V. 11. 310 p.
14. Дмитриевский А.Н. // Бурение и нефть. 2012. № 1. С. 4.
15. Томина Н.Н., Логинова А.Н., Шарихина М.А. // Нефтехимия. 1989. Т. 29. № 1. С. 25.
16. Wang C.-M., Tsai T.-C., Wang I. // J. of Catalysis. 2009. V. 262. P. 206.
17. Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Логинова А.Н., Шарихина М.А. Жилкина Е.О., Еремина Ю.В. // Нефтехимия. 2004. Т. 44. № 4. С. 274.
18. Ressler T., Timpe O., Girgsdies F., Wienold J., Neisius T. // J. of Catalysis. 2005. V. 231. P. 279.
19. Quan-Zheng Zh., Can-Zhong L., Wen-Bin Y., Chuan-De W., Ya-Qin Y., Ying Y., Jiu-Hui L., Xiang H. // J. Cluster Sci. 2003. V. 3. P. 381.
20. Никитина Е.А. Гетерополисоединения. М.: Госхимиздат, 1962. 326 с.
21. Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безруков И.Я. Аналитическая химия ванадия. М.: Наука, 1981. 216 с.
22. Veuther H., Flinn R.A. // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1963. V. 2. P. 53.
23. Сирюк А.Г., Зимица К.И. // ХТТМ. 1963. № 2. С. 52.
24. Галимов Ж.Ф., Дубинина Г.Г., Масагутов Р.М. Методы анализа катализаторов нефтепереработки. М.: Химия, 1973. 191 с.
25. Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Мир, 1966. Т. 2. С. 117.
26. Островский Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов. Математические модели и их применение. М.: Наука, 2001. 333 с.
27. Marafi M., Stanislaus A., Furimsky E. Handbook of spent hydroprocessing catalysts. Elsevier, 2010. P. 191.
28. Ключников Н.Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Химия, 1965. С. 339.