

УДК 542

ГИДРООЧИСТКА СРЕДНЕДИСТИЛЛЯТНОЙ ФРАКЦИИ НА СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОРИСТЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ

© 2017 г. Е. Р. Наранов^{1,2,*}, О. В. Голубев¹, А. И. Гусева³, П. А. Никульшин³, С. В. Егазьянц¹, А. Л. Максимов^{1,2}, Э. А. Караханов¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

³АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти», Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 10.11.2017 г.

В настоящей работе исследовано влияние стадии пропитки на синтез NiW-сульфидных катализаторов, нанесенных на цеолит ZSM-5. Проведен процесс гидродеароматизации (ГДА) легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК) на катализаторе, содержащем сульфиды никеля и вольфрама в качестве активной фазы, импрегнированные на микро/мезопористый носитель ZSM-5/SBA-15. Проведено сравнение с промышленным катализатором гидрооблагораживания дизельной фракции АГКД-400. Установлено, что при пропитке носителей раствором с добавлением щавелевой кислоты наблюдается улучшение характеристик морфологии и состава активной фазы. Наилучшие результаты гидродеароматизации ЛГКК наблюдаются при температуре 360°C, давлении H₂ 6 МПа и объемной скорости подачи сырья 0.5 ч⁻¹. Содержание диароматических углеводородов снижается в 12 раз, а содержание серы уменьшается на 90%.

Ключевые слова: гидрирование, гидродеароматизация, гидрооблагораживание, сульфидные катализаторы, Ni-W, цеолиты, микро/мезопористые носители, ZSM-5/SBA-15.

DOI: 10.7868/S0028242117060296

Актуальный вопрос отечественной и зарубежной нефтепереработки — увеличение глубины переработки нефти за счет вовлечения дистиллятов вторичных процессов. Продукты вторичного происхождения подвергаются гидропереработке гораздо труднее, чем дистилляты первичной перегонки, ввиду наличия трудноудаляемых сернистых соединений, высокого содержания ароматических полициклических углеводородов, олефинов и смолисто-асфальтеновых соединений [1].

Катализаторы гидроочистки традиционно представляют собой композицию из сульфидов переходных металлов, нанесенных на оксид алюминия (γ -Al₂O₃) [2]. Такой носитель имеет ряд недостатков, таких как низкая кислотность, малая величина удельной поверхности и отсутствие определенной структуры пор, что может являться критичным фактором при переработке вторичных дистиллятов. Более перспективными в данном аспекте представляются микро-мезопористые алюмосиликаты с размером пор от 20 до 500 Å, состоящие из мезопористых материалов (типа SBA-15, MCM-41, TUD), содержащих кристаллиты различных цеолитов [3, 4]. Так как активность ката-

лизатора зависит не только от типа носителя, но и от способа введения активных компонентов [5], в настоящей работе проводилось исследование влияния щавелевой кислоты в составе пропиточного раствора на морфологические характеристики частиц активной фазы. Нанесенные катализаторы протестировали в гидрооблагораживании легкого газойля каталитического крекинга в проточной системе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования включали в себя нанесение переходных металлов на пористый носитель с помощью раствора щавелевой кислоты (как комплексообразующего агента) и в чистой воде. Провели синтез сульфидных Ni-W-катализаторов на основе микро-мезопористого носителя ZSM-5/SBA-15 [6] и тестирование полученных катализаторов на проточной установке в условиях, максимально моделирующих промышленную гидроочистку дизельных фракций.

Для изучения влияния способа пропитки в качестве кислотного компонента сульфидных катали-

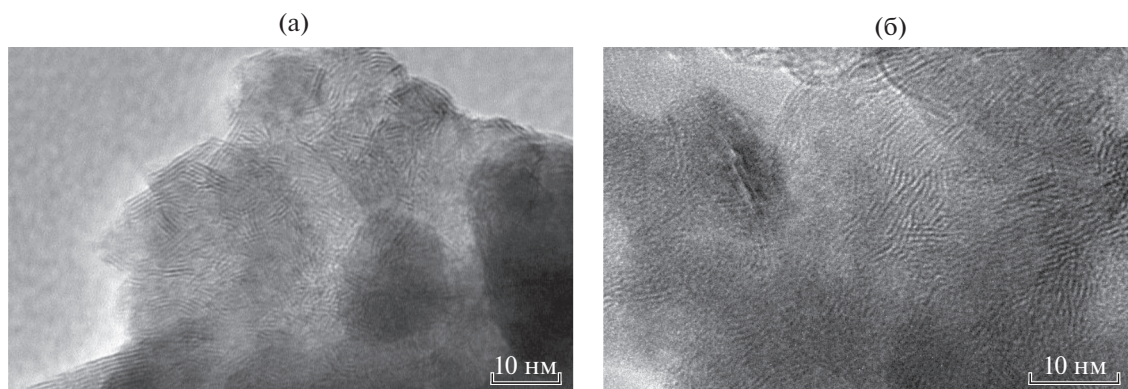


Рис. 1 Микрофотографии катализаторов NiW/ZSM-5, полученных пропиткой цеолита солями Ni и W в щавелевой кислоте (а) и в водном растворе (б).

заторов выбрали коммерческий цеолит ZSM-5 марки Zeolyst с соотношением Si/Al = 23 (CBV 55246). Пропитку проводили по влагоемкости растворами солей $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 0.5 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и в дистиллированной воде. Нанесенные катализаторы сушили, прокаливали и сульфидировали раствором элементарной серы в толуоле.

Просвечивающие электронные микрофотографии (ПЭМ) образцов нанесенных цеолитов были получены на приборе LEO912 AB OMEGA, увеличение от $80\times$ до $500\,000\times$, разрешение изображения: 0.2–0.34 нм.

Исследования сульфидных катализаторов проводили с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на приборе VersaProbeII, ULVAC-PHI.

Материал ZSM-5/SBA-15 получали двойным темплатным синтезом по методике, описанной в [7]. Полученный материал механически смешивали со связующим компонентом – бемитом, после чего добавляли пептизирующий раствор и формовали цилиндрические гранулы диаметром 0.8 мм и высотой 1–3 мм. Далее гранулы сушили, прокаливали и наносили оксиды Ni и W в количестве 20.0 и 32.2 мас. % соответственно. Для сравнения использовали измельченный промышленный катализатор АГКД-400, соответствующий ТУ 2177-020-46693103-2006.

Активность катализатора на основе ZSM-5/SBA-15 исследовали на проточной установке с неподвижным слоем катализатора ($V = 10.0 \text{ см}^3$). Объемная скорость подачи ЛГКК составляла 2.0 ч^{-1} ; давление водорода 5.0 МПа; объемное соотношение водород : сырье – 300. Катализаторы перед проведением экспериментов сульфидировали 1%-ным (по объему) раствором диметилдисульфида в ЛГКК в проточном реакторе. Содержание серы в исходном ЛГКК и в продуктах реакции определяли рентгенофлуоресцентным методом

на приборе АСЭ-2. Анализ на содержание ароматических углеводородов проводили с использованием хроматографа Shimadzu 005221 А.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сульфидные Ni-W-катализаторы исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рис. 1 представлены микрофотографии NiW/ZSM-5-катализаторов, полученных различным способом нанесения активных компонентов.

Сульфидные частицы WS_2 на микрофотографиях представляют собой слоистые агрегаты. В таких слоистых упаковках рассчитаны распределения сульфидных частиц по их длине и по количеству слоев в одной наночастице (рис. 2).

При сравнении наблюдается следующая тенденция: присутствие щавелевой кислоты приводит к уменьшению значения средней длины частиц с $\bar{L} = 8.4$ до $\bar{L} = 7.4$ нм (в отличие от варианта с водной пропиткой). При этом среднее число слоев существенно не изменяется ($\bar{N} = 4.4$ при водной пропитке, $\bar{N} = 4.6$ при добавлении щавелевой кислоты). Изменение морфологии частиц влечет за собой изменение распределения активных центров согласно реберно-обручевой модели: с уменьшением средней длины частиц увеличивается доля активных центров, расположенных на углах, по отношению к активным центрам, расположенным на ребрах [8].

Фазовый состав полученных образцов был изучен с помощью рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Для определения фазового состава соединений W и S была проведена деконволюция $\text{W}4f$ уровней (рис. 3).

Согласно приведенным данным, в катализаторе NiW/ZSM-5, полученном пропиткой с добавлением щавелевой кислоты, атомная концентра-

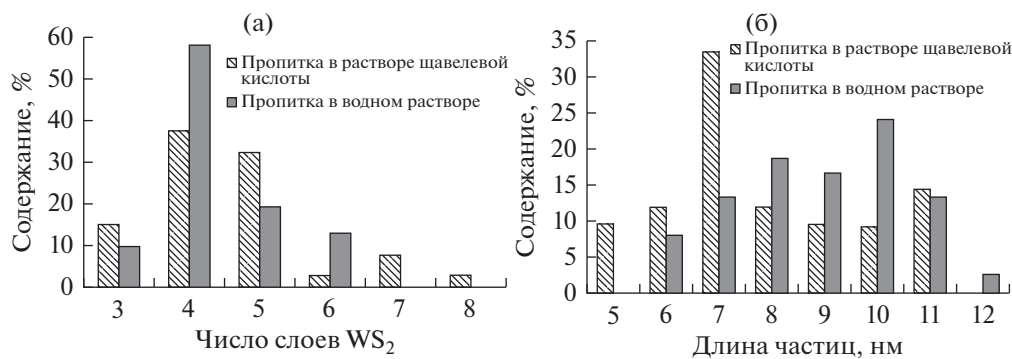


Рис. 2. Распределение сульфидных частиц в катализаторах NiW/ZSM-5 по количеству слоев (а) и их длине (б).

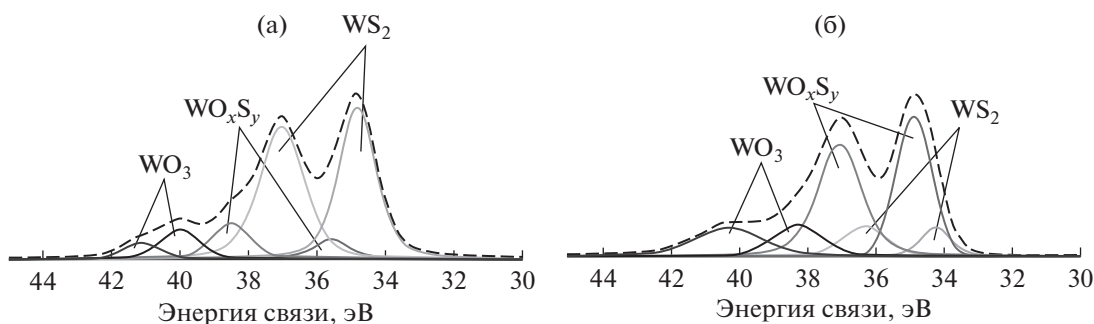


Рис. 3. РФЭС спектры катализаторов NiW/ZSM-5 $W4f$ уровня, полученных пропиткой цеолита солями Ni и W в щавелевой кислоте (а) и в водном растворе (б).

ция вольфрама в виде WS_2 составляет 75.4%, в то время как большая часть вольфрама в катализаторе, полученном с помощью водной пропитки, находится в окисульфидной форме. Низкое содержание сульфидной фазы дополнительно подтверждается спектром $S2p$ уровня. В образце с большим содержанием фазы WS_2 , сера так же находится, в основном, в виде сульфида. Напротив, в образце с высоким содержанием окисульфида вольфрама сера преимущественно находится в сульфоксидных формах. По всей видимости, процесс сульфидирования в таком образце протекает не полностью. Это может быть вызвано худшим распределением кристаллитов оксидов металлов на поверхности цеолита. Согласно данным элементного анализа поверхности, соотношение $S/(W + Ni)$ оказалось выше в случае пропитки в растворе щавелевой кислоты.

Такое различие в морфологии и составе частиц активной фазы полученных сульфидных катализаторов говорит о положительном влиянии щавелевой кислоты при нанесении металлов на состав и морфологию активной фазы. Поэтому далее катализаторы готовили с использованием щавелевой кислоты.

Синтезированный катализатор обозначен как Ni-W/ZSM-5/SBA-15(1)/ $\gamma-Al_2O_3$ (носитель представлял собой систему 70 мас. % ZSM-5/SBA-15(1)

и 30 мас. % $\gamma-Al_2O_3$). Активность катализатора оценивали, варьируя такие параметры, как температура, давление, объемная скорость подачи сырья (ОСПС).

Результаты экспериментов по ГДА ЛГКК в сравнении с промышленным катализатором представлены на рис. 4.

Степень гидрообессеривания ЛГКК в температурном диапазоне 340–380°C выше в случае использования промышленного катализатора АГКД-400. Использование синтезированного катализатора Ni-W/ZSM-5/SBA-15(1)/ $\gamma-Al_2O_3$ более эффективно при ГДА сырья в сравнении с промышленным. Так, полученный катализатор позволяет не только снизить общее содержание ди- и полиароматических углеводородов, но и достигает лучшего результата при более низкой температуре (7.7 мас. % при 360°C против 9.7 мас. % при 380°C на АГКД-400).

Результаты серии экспериментов по поиску оптимальных условий гидроочистки показали, что высокие показатели по снижению содержания серы (с 3500 до 820 м. д.), и по снижению содержания ароматических углеводородов, наблюдаются при увеличении давления в системе до 6.0 МПа. Степень деароматизации и гидрообессеривания сырья возрастает при увеличении соотношения водо-

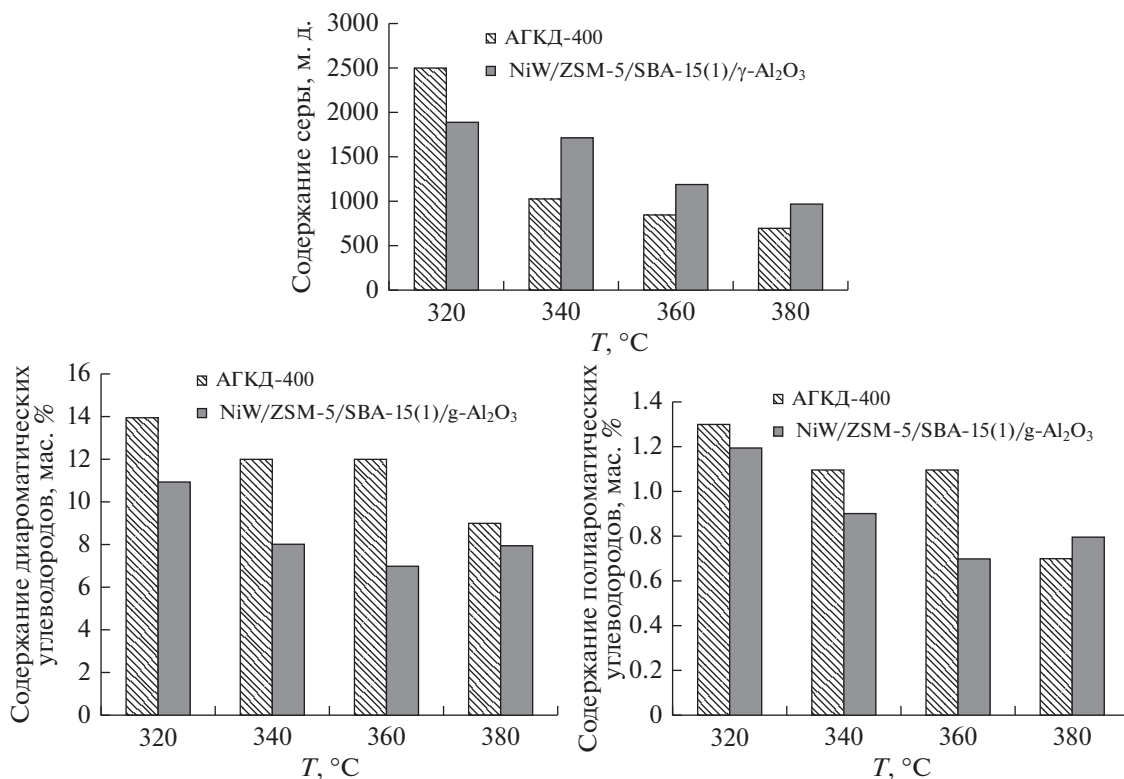


Рис. 4. Сравнение гидрообессеривающей и деароматирующей активности катализаторов гидродеароматизации ЛГКК (50 атм H₂, H₂/сырье = 300 л/л, ОСПС = 1.5 ч⁻¹).

род/сырье. Следует отметить, что образование побочных низкомолекулярных продуктов крекинга в данных условиях не наблюдается.

Изменение скорости подачи сырья существенно влияет на состав продуктов гидрирования нефтяных фракций. Варьирование объемной скорости подачи сырья происходило в диапазоне 0.5–2.5 ч⁻¹. Результаты экспериментов представлены в таблице.

Наибольшее снижение доли моно-, ди- и полиароматических углеводородов закономерно достигается при скорости подачи сырья 0.5 ч⁻¹ (снижение диароматических углеводородов до 2 мас. %). Аналогичные результаты в эффективности ГДА наблюдаются также и для гидрообессеривания. При

этой же скорости подачи содержание серы в продукте снижается до 350 м. д.

В работе продемонстрировали положительное влияние щавелевой кислоты при нанесении металлов на состав и морфологию активной фазы и, как следствие, на каталитическую активность. Показали, что в ГДА фракции ЛГКК, содержащей 23.8 мас. % диароматических соединений и 3500 м. д. серы, эффективно проявила себя каталитическая система на основе микро-мезопористого ZSM-5/SBA-15(1). Так, в присутствии NiW/ZSM-5/SBA-15(1)/γ-Al₂O₃ удалось достичь снижения доли диароматических углеводородов в 1.7 раза по сравнению с промышленным NiMo-катализатором АГКД-400. Использование катализатора Ni-W/ZSM-5/SBA-15(1)/γ-Al₂O₃

Влияние ОСПС на глубину гидрирования ЛГКК на катализаторе Ni-W/ZSM-5/SBA-15(1)/γ-Al₂O₃ (T = 360 °C, H₂/сырье = 300 л/л, P = 60 атм)

ОСПС, ч ⁻¹	Содержание ароматических углеводородов, мас. %		Содержание серы, м. д.
	диароматические	полиароматические	
Исходный ЛГКК	24	3.5	3500
0.5	2	0.2	350
1.5	4	0.5	820
2.5	9	1.1	1550

в проточном режиме позволило снизить содержание серы на 90% (с 3500 до 350 м. д.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 гг.”, Соглашение о предоставлении субсидии № 14.576.21.0087, уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57617X0087.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Song C.* // *Catal. Today*. 2003. V. 86. № 1–4. P. 211.
2. *Topsøe H., Clausen B.S., Massoth F.E.* *Hydrotreating Catalysis // Catalysis*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1996. P. 1.
3. *Ivanova I.I., Kuznetsov A.S., Yuschenko V.V., Knyazeva E.E.* // *Pure Appl. Chem*. 2004. V. 76. № 9. P. 1647.
4. *Tao Y., Kanoh H., Abrams L., Kaneko K.* // *Chem. Rev*. 2006. V. 106, № 3. P. 896.
5. *Van Dillen A.J., Terörde I R.J.A.M., Lensveld D. J., Geus J.W., De Jong K.P.* // *J. of Catalysis*. 2003. V. 216. № 1–2. P. 257.
6. *Наранов Е.Р., Бадеева А.С., Садовников А.А., Кардашев С.В., Максимов А.Л., Лысенко С.В., Винокуров В.А., Караханов Э.А.* // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 4. С. 367.
7. *Vu X.H., Steinfeldt N., Armbruster U., Martin A.* // *Microporous Mesoporous Mater*. 2012. V. 164. P. 120.
8. *Li M., Li H., Jiang F., Chu Y., Nie H.* // *Catal. Today*. Elsevier. 2010. V. 149. № 1–2. P. 35.