

УДК 544.4

ПРИМЕНЕНИЕ ДВУХСЛОЙНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ИЗ СМЕСИ ПРЯМОГОННОЙ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ И РАПСОВОГО МАСЛА НА СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2017 г. Е. Н. Власова^{1,2,*}, И. В. Делий^{1,2}, Е. Ю. Герасимов^{1,2}, П. В. Александров^{1,2},
А. Л. Нуждин^{1,2}, Г. И. Алешина¹, Г. А. Бухтиярова^{1,2}

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет (НГУ), Новосибирск, Россия

*E-mail: evgenia@catalysis.ru

Поступила в редакцию 30.10.2017 г.

Предложена двухслойная каталитическая система, содержащая катализаторы $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, для процесса получения дизельного топлива (ДТ) с содержанием серы менее 10 мг/кг из прямогонной дизельной фракции, содержащей 10–45 мас. % рапсового масла. Превращение рапсового масла в алканы протекает в слое $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора по маршруту “прямой” гидродеоксигенации, без образования оксидов углерода; а гидрообессеривание дизельной фракции – в слое $\text{Co-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора гидроочистки. Использование предлагаемой системы обеспечивает увеличение выхода дизельного топлива и уменьшение образования парниковых газов по сравнению с традиционными $\text{Co(Ni)-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторами.

Ключевые слова: триглицериды, сульфидные катализаторы, CoMoS , NiMoS , рапсовое масло, гидродеоксигенация.

DOI: 10.7868/S0028242117060338

Постоянное снижение запасов нефтяного сырья и увеличение спроса на экологически чистые моторные топлива стимулирует разработку новых катализаторов и технологий переработки возобновляемого сырья [1–3]. Перспективным направлением является комплексная переработка триглицерид-содержащего сырья с нефтяными фракциями в имеющихся процессах гидроочистки на сульфидных катализаторах [4]. Гидродеоксигенация (ГДО) триглицеридов в присутствии традиционных сульфидных $\text{Co(Ni)Mo/Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов протекает с образованием оксида углерода [5, 6], что служит причиной уменьшения выхода продукта, может приводить к образованию CH_4 и CO_2 по реакциям гидрирования или конверсии CO водяным паром. Накопление CH_4 и CO в циркулирующем газе приведет к снижению парциального давления водорода, чистота которого является критическим параметром для получения экологически чистых моторных топлив [7]. Активность $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ -катализатора в реакциях гидрообессеривания дизельных фракций снижается в присутствии триглицеридного сырья [8–10]; как предполагается, в результате ингибирования одним из продуктов реакции – оксидом углерода [10, 11]. Известно, что в присутствии катализатора на основе MoS_2 , не содержащего промоторов (Ni или Co)

превращение алифатических эфиров и рапсового масла протекает без образования оксидов углерода [5, 12, 13]. Мы предположили, что использование $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора в лобовом слое реактора позволит избежать образования оксида углерода при гидроочистке смеси нефтяных дистиллятов с триглицеридным сырьем.

Для оценки эффективности предложенного подхода в данной работе проведено сравнение каталитических свойств катализаторов $\text{Co-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ с поведением двухслойной каталитической системы, содержащей послойно загруженные $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - и $\text{Co-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторы, в процессе получения ДТ из прямогонной дизельной фракции (ПДФ), а также смесей ПДФ и рапсового масла (РМ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления катализаторов использовали $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в виде гранул, процедура приготовления описана ранее [13]. В качестве исходных соединений использовали оксид молибдена MoO_3 (“ч”, Вектон, Россия), гидроксид кобальта Co(OH)_2 (95%, Aldrich, США), никель (II) углекислый основной водный $\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni(OH)}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Таблица 1. Перечень и химический состав катализаторов

Состав	Содержание элементов, мас. %*			Морфология сульфидных частиц (ПЭМ)	
	Co (Ni)	Mo	P	средний размер частиц, Å	среднее число слоев
MoS ₂ /Al ₂ O ₃	—	13.3	2.0	39	1.6
Co-MoS ₂ /Al ₂ O ₃	3.5	12.5	1.8	37	1.6
Ni-MoS ₂ /Al ₂ O ₃	3.7	12.1	1.6	42	1.5

* Концентрацию активных компонентов в образцах определяли после прокаливания при температуре 550°C в течение 4-х ч.

Таблица 2. Характеристики сырья

	ПДФ	10% РМ	15% РМ	30% РМ	45% РМ
Содержание серы, мг/кг	10300	9200	8700	7000	5300
Содержание кислорода, мг/кг	680	11520	16800	33000	49080
Содержание азота, мг/кг	151	148	145	115	95
Плотность, г/мл	0.847	0.853	0.856	0.866	0.876

(“ч”, Реахим, Россия). Перечень катализаторов и их характеристики приведены в табл. 1.

Химический анализ катализаторов выполнен методом атомно-адсорбционной спектроскопии на атомно-эмиссионном спектрометре “Optima 4300 DV” (Perkin Elmer, Франция). Образцы в сульфидном состоянии исследовали с использованием электронного микроскопа JEM-2010 (JEOL, Япония), средний размер и среднее число слоев определяли по результатам обработки не менее 500 сульфидных частиц.

Тестирование катализаторов проводили на 2-х реакторной пилотной установке, описанной в работе [14]. 30 мл гранул катализатора (диаметр 1.2 мм, длина 4–6 мм) загружали в реактор, разбавляя его мелкими частицами карбида кремния (фракция 0.1–0.25 мм) в соотношении 1 : 4. При тестировании двухслойной системы в лобовой слой помещали 10 мл катализатора MoS₂/Al₂O₃, а в нижний – 20 мл Co-MoS₂/Al₂O₃. Сульфидирование проводили в потоке ПДФ, содержащей дополнительно 0.6 мас. % серы в виде диметилдисульфида по известной программе [8]. В качестве сырья использовали ПДФ и смеси, содержащие 10, 15, 30 и 45 мас. % РМ (табл. 2); длительность каждого этапа составляла 24 часа, качество продукта оценивали по среднему результату анализа трех проб. Определение серы, азота, кислорода, моно- и полициклических ароматических углеводородов; фракционного состава, плотности, цетанового индекса проводили по соответствующим методикам ASTM, оборудование описано в работах [8, 14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все изученные образцы содержат примерно одинаковое количество Мо, молярное соотношение

Co/Mo и Ni/Mo составляет 0.46 и 0.50, соответственно (табл. 1). Электронно-микроскопические снимки образцов катализаторов Co-MoS₂/Al₂O₃ и Ni-MoS₂/Al₂O₃ после тестирования приведены на рис. 1, для катализатора MoS₂/Al₂O₃ характерна такая же картина. На поверхности катализаторов видны преимущественно одно- и двухслойные частицы, морфология которых типична для структуры дисульфида молибдена MoS₂. Средний размер частиц, установленный в результате статистической обработки снимков ПЭМВР, составляет 3.7–4.2 нм, среднее число слоев равно 1.5–1.6 (табл. 1). Данные ПЭМ свидетельствуют о сохранении активной фазы в дисперсном состоянии после испытаний в процессе гидроочистки сырья, содержащего рапсовое масло.

Сравнение каталитических свойств Co-MoS₂/Al₂O₃-, Ni-MoS₂/Al₂O₃-катализаторов и двухслойной каталитической системы (MoS₂/Al₂O₃- и Co-MoS₂/Al₂O₃) проводили при 340°C; 4.0 МПа; соотношении H₂/сырье – 600 Нм³ водорода/м³ сырья, объемной скорости – 1.5 ч⁻¹. Результаты исследования влияния количества РМ в смеси на количество серы в продуктах гидроочистки приведены в табл. 3.

Следует отметить, что в продуктах гидроочистки содержится лишь незначительное количество азота (менее 3 мг/кг); также не обнаружен кислород в пределах чувствительности СНNSO анализатора Vario EL Cube. Таким образом, в условиях гидроочистки достигается полная конверсия РМ и промежуточных кислородсодержащих соединений. Согласно полученным результатам, все изученные системы в заданных условиях обеспечивают получение из ПДФ экологически чистого топлива, содержащего менее 10 мкг/кг серы (табл. 3). При

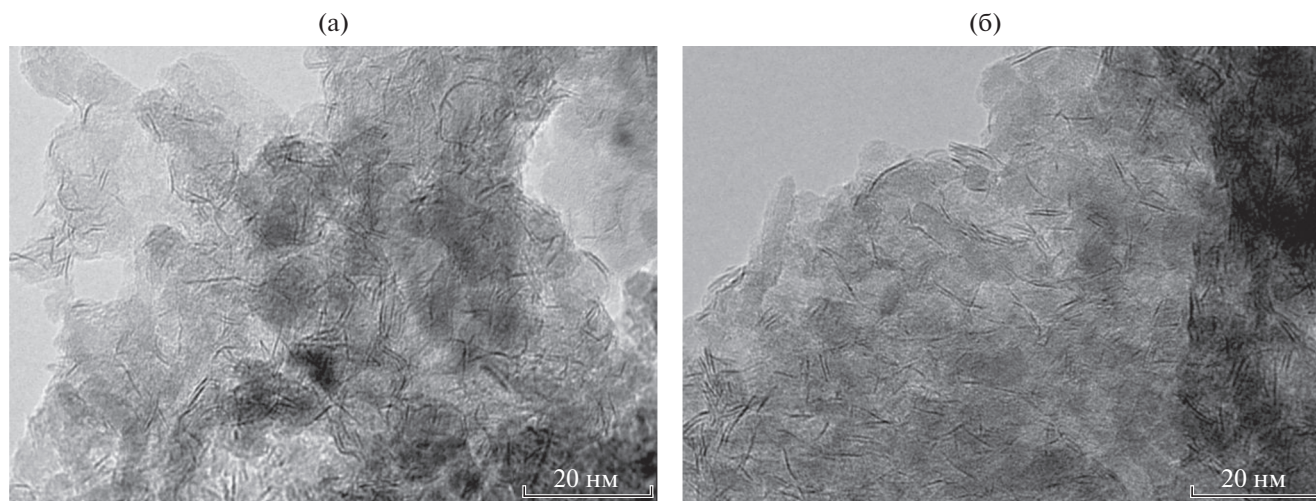


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки сульфидированных катализаторов: (а) – $\text{Co-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, (б) – $\text{Ni-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

использовании $\text{Ni-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора добавление РМ к ПДФ не приводит к увеличению содержания серы в продуктах гидроочистки. В присутствии $\text{Co-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора содержание серы значительно увеличивается при добавлении 10 и 15 мас. % РМ (от 6.5 ± 1 до 31 ± 2 и 37 ± 2 мг/кг соответственно), а затем снижается. Наблюдаемая тенденция объясняется тем, что при небольшом содержании РМ образующийся оксид углерода ингибирует реакцию гидрообессеривания, как предполагается, за счет конкурентной адсорбции [5, 8, 9]. При дальнейшем увеличении содержания РМ количество серосодержащих соединений в исходном сырье снижается, что приводит к снижению содержания серы в продуктах реакции. Дополнительные эксперименты показали, что для получения чистого ДТ (менее 10 мкг/кг серы) на $\text{Co-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе из сырья, содержащего 15 и 30 мас. % РМ, необходимо увеличить температуру до 354 и 363°C соответственно.

В случае двухслойной системы катализаторов ($\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) наблюдается увеличение содержания серы в продуктах реакции до 11–13 мг/кг, увеличение температуры реактора на

2–3°C позволяет получить продукты с содержанием серы менее 10 мг/кг. Незначительное увеличение количества серы в присутствии РМ можно объяснить конкуренцией кислородсодержащих и серосодержащих соединений за активные центры $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, а также меньшей активностью $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора в реакциях гидрообессеривания по сравнению с Co- и Ni- промотированными сульфидными катализаторами.

Анализ соотношения C_{18}/C_{17} углеводородов в продуктах реакции показал, что при использовании системы катализаторов ($\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Co-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) доля C_{18} -углеводородов в продуктах реакции увеличивается с увеличением количества РМ: отношение C_{18}/C_{17} увеличивается от 0.82 до 3.34 (рис. 2). В присутствии $\text{Ni-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора отношение C_{18}/C_{17} уменьшается от 0.81 до 0.56. Наблюдаемые изменения свидетельствуют о преобладании различных маршрутов превращения триглицеридов в присутствии $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (преимущественно с образованием воды) и $\text{Ni-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора (по маршруту декарбонилирования). Результаты анализа газовой фазы, представленные на

Таблица 3. Влияние добавок рапсового масла на остаточное количество серы в продуктах гидроочистки (340°C, 4.0 МПа, 600 $\text{Нм}^3/\text{м}^3$, 1.5 ч^{-1})

Катализатор	Содержание серы, мг/кг				
	ПДФ	10% РМ	15% РМ	30% РМ	45% РМ
$\text{Co-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	6.5 ± 1	31 ± 2	37 ± 2	33 ± 2	26 ± 2
$\text{Ni-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	7.5 ± 1	6.7 ± 1	6.9 ± 1	7.2 ± 1	6.5 ± 1
Послойная загрузка $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Co-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	8.8 ± 1	10.9 ± 1	12.4 ± 1	11.8 ± 1	11.2 ± 1

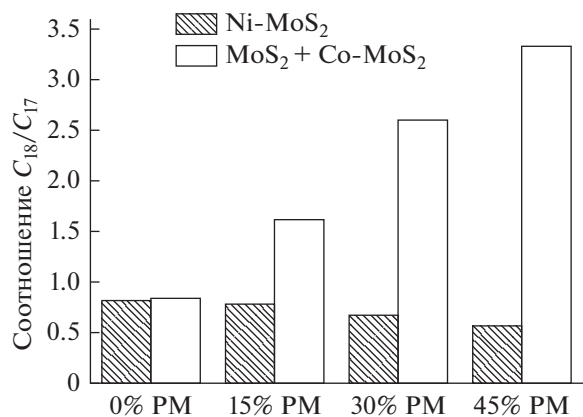


Рис. 2. Влияние добавок РМ на соотношение C_{18}/C_{17} на различных типах катализаторов ($P - 4.0$ МПа, $LHSV - 1.5 \text{ ч}^{-1}$, $H/C - 600 \text{ Нм}^3/\text{м}^3$).

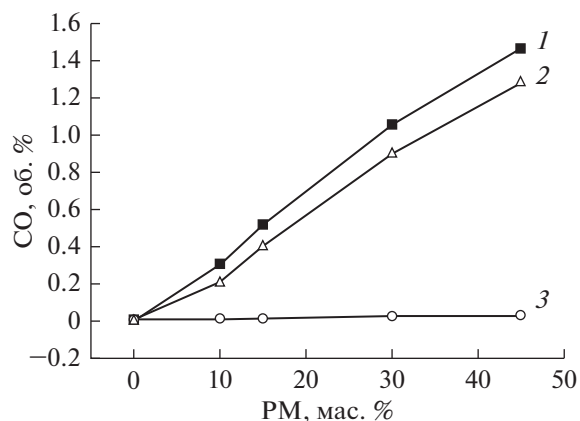


Рис. 3. Зависимость концентрации оксида углерода от содержания РМ в сырье в присутствии сульфидных катализаторов: 1 – Ni-MoS₂/Al₂O₃, 2 – Co-MoS₂/Al₂O₃, 3 – MoS₂/Al₂O₃ + Co-MoS₂/Al₂O₃.

рис. 3, подтверждают данный вывод. При использовании Ni-MoS₂/Al₂O₃- и Co-MoS₂/Al₂O₃-катализаторов наблюдается линейная зависимость концентрации СО от содержания РМ в сырье, при использовании двухслойной системы катализаторов MoS₂/Al₂O₃ + Co-MoS₂/Al₂O₃ образования оксидов углерода не наблюдалось, подтверждая, что конверсия кислородсодержащих соединений полностью протекает в слое MoS₂/Al₂O₃-катализатора.

Качество продуктов совместной гидроочистки РМ и ПДФ в большей степени зависит от количества РМ, чем от природы используемых катализаторов (табл. 4). Увеличение доли рапсового масла от 0 до 45 мас. % способствует улучшению потребительских свойств получаемого ДТ топлива: наблюдается увеличение цетанового индекса, уменьшение количества ароматических соединений и снижение плотности. С увеличением доли

рапсового масла в исходном сырье ухудшаются низкотемпературные свойства получаемого топлива, но данная проблема может быть решена с помощью хорошо известного процесса изомеризации.

Таким образом, результаты, полученные в ходе данного исследования, подтвердили, что использование сульфидного MoS₂/Al₂O₃-катализатора в лобовом слое реактора обеспечивает полную конверсию РМ по маршруту гидродеоксигенации и позволяет избежать образования оксида углерода при гидроочистке смеси триглицеридного сырья с дизельной фракцией. Как следствие, отсутствие оксида углерода в продуктах реакции позволяет достичь глубокого гидрообессеривания дизельной фракции при переработке в смеси с РМ в присутствии MoS₂/Al₂O₃- и Co-MoS₂/Al₂O₃-катализаторов, загруженных послойно. Использование послойной загрузки более предпочтительно

Таблица 4. Влияние добавок РМ на свойства получаемого ДТ ($P - 4.0$ МПа, $LHSV - 1.5 \text{ ч}^{-1}$, $H/C - 600 \text{ Нм}^3/\text{м}^3$)

Сырье	$T, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$			ЦИ	$\rho, \text{ г/см}^3$	ПДФ*, $^\circ\text{C}$	Ароматические соединения, мас. %			
		10%	50%	90%				моно-	ди-	три+	сумма
Ni-MoS ₂											
ДФ	340	233	278	337	59.7	0.828	-6	19.1	1.6	0.4	21.1
15% РМ	340	238	285	336	65.2	0.821	-8	16.5	1.4	0.4	18.3
30% РМ	340	243	292	336	70.6	0.815	-3	14.0	1.2	0.4	15.6
45% РМ	340	249	293	337	74.4	0.810	+3	11.8	1.0	0.3	13.1
MoS ₂ + Co-MoS ₂											
ДФ	340	235	280	339	58.9	0.831	-5	22.5	1.8	0.6	24.9
15% РМ	343	239	286	338	63.5	0.825	-5	19.6	1.6	0.5	21.7
30% РМ	343	246	295	337	70.0	0.818	-4	16.9	1.4	0.5	18.8
45% РМ	343	253	302	338	75.4	0.813	+4	14.1	1.3	0.4	15.8

* Предельная температура фильтруемости.

по сравнению с использованием Ni-MoS₂/Al₂O₃-катализатора в процессе совместной переработки триглицеридов жирных кислот и дизельной фракции, так как это приводит к уменьшению образования парниковых газов и увеличению выхода дизельного топлива. Кроме того, отсутствие оксида углерода в газовой фазе позволяет избежать ряда технологических проблем, связанных с очисткой циркулирующего водорода от оксида углерода и возможных продуктов его превращения — метана и диоксида углерода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 14.575.21.0128, уникальный идентификатор проекта — RFMEFI57517X0128.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яковлев В.А., Хромова С.А., Бухтияров В.И. // Успехи химии. 2011. Т. 80. С. 955.
2. Furimsky E. // Catal. Today. 2013. V. 217. P. 13.
3. Мельников Д.П., Тиунов И.А., Котелев М.С., Иванов Е.В. // Технологии нефти и газа. 2014. № 2. С. 11.
4. Al-Sabawi M., Chen J. // Energy & Fuels. 2012. V. 26. №. 9. P. 5373.
5. Kubicka D., Kaluza L. // Applied Catalysis A. 2010. V. 372. P. 199.
6. Huber G.W., O'Connor P., Corma A. // Applied Catalysis A: General. 2007. V.329. P. 120.
7. Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. // Catal. Today. 2010. V. 153. P. 1.
8. Власова Е.Н., Делий И.В., Нуждин А.Л., Александров П.В., Герасимов Е.Ю., Алешина Г.И., Бухтиярова Г.А. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. С. 506.
9. Никульшин П.А., Сальников В.А., Пимерзин А.А., Еремина Ю.В., Коклюхин А.С., Цветков В.С., Пимерзин А.А. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 1. С. 64.
10. Bezerigianni S., Dagonikou V., Sklari S. // Fuel Processing Technology. 2016. V. 144. P. 20.
11. Pelardy F., Daudin A., Devers E., Dupont C., Raybaud P., Brunet S. // Applied Catalysis B: Environmental. 2016. V. 183. P. 317.
12. de Brimont M.R., Dupont C., Daudin A., Geantet C., Raybaud P. // J. of Catalysis. 2012. V. 286. P. 153.
13. Deliy I.V., Vlasova E.N., Nuzhdin A.L., Gerasimov E.Yu., Bukhtiyarova G.A. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 2242.
14. Александров П.В., Бухтиярова Г.А., Носков А.С. // Катализ в промышленности. 2014. № 5. С. 88.