

УДК 665.654.2; 544.478.42

НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕНОВЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ, ОРИЕНТИРОВАННЫЕ НА ПОВЫШЕННЫЙ ВЫХОД ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ

© 2014 г. П.П. Дик,
О.В. Климов, С.В. Будуква,
К.А. Леонова, В.Ю. Перейма,
Е.Ю. Герасимов,
И.Г. Данилова, А.С. Носков

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

Введение

В настоящее время российская нефтеперерабатывающая промышленность ориентирована на повышение глубины переработки нефти за счет увеличения доли перерабатываемых высококипящих нефтяных фракций и одновременно на ужесточение экологических требований к моторным топливам. Анализ, проведенный в работе [1], показал, что в условиях современного законодательства Российской Федерации наиболее эффективной схемой переработки нефти является схема с максимальной выработкой средних дистиллятов. Основным процессом такой схемы является гидрокрекинг вакуумного газойля (ВГО), ориентированный преимущественно на получение малосернистой дизельной фракции 180–360 °С, не требующей дальнейшей переработки и, по сути, являющейся готовым товарным продуктом. Известны различные варианты гидрокрекинга, направленного на получение средних дистиллятов:

одно- или двухстадийный, с рециклом сырья или в одностадийном режиме. Каждый из этих вариантов имеет свои достоинства и недостатки. Однако одностадийный одностадийный процесс является технологически наиболее простым [2].

В случае одностадийного одностадийного процесса может быть использован либо один катализатор на основе аморфного алюмосиликата (ААС), либо комбинация (пакет) катализаторов гидроочистки и катализаторов гидрокрекинга на основе цеолита. При этом сырье сначала попадает на слой катализаторов гидроочистки, где из него удаляются серо- и азотсодержащие соединения, являющиеся каталитическими ядами для катализаторов гидрокрекинга на основе цеолитов. В работе [3] упоминается, что, хотя цеолитсодержащие катализаторы более активны и позволяют проводить процесс при более низкой температуре, катализаторы на основе аморфных алюмосиликатов позволяют достичь более высокого выхода дизельной фракции. Ранее [4] нами было показано, что при гидрокрекинге ВГО на катализаторе Ni-Mo/AAC-Al₂O₃ выход дизельной фракции более чем на 10 мас.% превышает выход на пакетах традиционного состава, в качестве нижнего слоя содержащих никель-молибденовый катализатор на основе цеолита Y. Кроме того, за счет большей селективности процесса на алюмосиликатных катализаторах по сравнению с цеолитными, при равной конверсии ВГО, на алюмосиликатных катализаторах образуется меньше нежелательных продуктов — углеводородного газа и низкооктановой

Дик П.П. – мл. науч. сотрудник. Тел.: (383) 326-94-52.
E-mail: dik@catalysis.ru

Климов О.В. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Тел.: (383) 326-96-71.
E-mail: klm@catalysis.ru

Будуква С.В. – канд. хим. наук, науч. сотрудник. E-mail: zsm@catalysis.ru

Леонова К.А. – мл. науч. сотрудник. E-mail: lakmallow@catalysis.ru

Перейма В.Ю. – мл. науч. сотрудник. E-mail: pvu@catalysis.ru

Герасимов Е.Ю. – канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник.
E-mail: gerasimov@catalysis.ru

Данилова И.Г. – канд. хим. наук, науч. сотрудник.
E-mail: danig@catalysis.ru

Носков А.С. – д-р техн. наук, зав. лабораторией, зам. директора.
Тел.: (383) 330-68-78. E-mail: noskov@catalysis.ru

бензиновой фракции — и больше малосернистого остатка гидрокрекинга, являющегося ценным сырьем либо для масляного производства, либо для каталитического крекинга. Принимая во внимание, что в настоящее время на российских нефтеперерабатывающих заводах используются исключительно импортные катализаторы гидрокрекинга [5], разработка отечественных катализаторов гидрокрекинга ВГО с повышенным выходом средних дистиллятов представляет собой задачу большой практической значимости.

Катализаторы гидрокрекинга являются бифункциональными. В алюмосиликатных катализаторах крекирующую функцию выполняет ААС, а гидрирующую и обессеривающую — частицы так называемой NiMoS-фазы, представляющие собой пакеты дисульфида молибдена, края которого декорированы катионами никеля. В последние годы для приготовления катализаторов глубокой гидроочистки используется метод совместного нанесения металлов из растворов, содержащих хелатные лиганды. Ранее было показано, что при использовании в качестве хелатного агента лимонной кислоты этот подход может быть успешно применен для приготовления CoMo катализаторов глубокой гидроочистки [6]. Аналогичный подход использован нами для приготовления NiMo катализаторов гидрокрекинга.

ААС широко используются в качестве носителей для приготовления катализаторов, поскольку обладают большой удельной площадью поверхности и большим объемом пор, содержат на поверхности брэнстедовские и льюисовские кислотные центры [7, 8]. Свойства ААС задаются методом и условиями его синтеза, природой соединений кремния и алюминия, являющихся исходными реагентами [9–11]. Соотношение Si/Al в ААС также влияет на его свойства, в частности на кислотные свойства [12]. В литературе описаны различные методы синтеза ААС: соосаждение алкоксидов алюминия и кремния [12–16], осаждение соединений алюминия на поверхность оксида кремния [13], осаждение соединений кремния на поверхность оксида алюминия [17] и др. Описанные способы получения ААС требуют дорогостоящих, токсичных и огнеопасных реагентов, поэтому маловероятно, что они будут использованы для приготовления катализаторов гидрокрекинга в промышленности. Более вероятно использование методов, исключающих эти недостатки. К ним относятся соосаждение или последовательное оса-

ждение компонентов с использованием в качестве источника алюминия алюмината натрия [9, 18–24] или солей алюминия [11, 13, 25–29], а в качестве источника кремния — силиката натрия (жидкого стекла).

В настоящей работе предложен способ приготовления никель-молибденовых алюмосиликатных катализаторов гидрокрекинга ВГО, ориентированных на повышенный выход среднедистиллятных фракций, изучено влияние атомного соотношения Si/Al в аморфных алюмосиликатах, полученных методом последовательного осаждения, на каталитические свойства приготовленных на их основе NiMo катализаторов.

Экспериментальная часть

Приготовление катализаторов включало следующие стадии: синтез исходных аморфных алюмосиликатов, приготовление гранулированных носителей на их основе, нанесение активных металлов на эти носители.

Приготовление аморфных алюмосиликатов

ААС готовили методом последовательного осаждения из сульфата алюминия и силиката натрия, взятых в количествах, обеспечивающих получение ААС с атомным соотношением Si/Al, равным 0,3, 0,6, 0,9, 1,2, 1,5. Сначала из водного раствора сульфата алюминия добавлением водного раствора аммиака при pH 8,0 осаждали золь гидроксида алюминия, смесь старили при перемешивании в течение 40 мин при pH 8,0 и температуре 60 °С. К полученной суспензии при температуре 55 °С и интенсивном перемешивании в течение 15 мин приливали расчетное количество водного раствора силиката натрия с массовым соотношением Na/Si = 0,83. Добавлением водного раствора аммиака или серной кислоты pH доводили до 8,5, полученную смесь старили при 55 °С в течение 40 мин. Продукт осаждения отделяли на фильтре, осадок многократно промывали дистиллированной водой до отсутствия в промывных водах сульфат-аниона, который фиксировали приливая 2 %-ный раствор нитрата бария.

Полученный осадок сушили при 120 °С (12 ч), затем прокаливали при 700 °С (4 ч). Для порошков ААС использовали обозначение ААС-Х, где Х — соотношение Si/Al (например, ААС-0,3 — аморфный алюмосиликат, в котором Si/Al = 0,3).

Приготовление носителей

Из приготовленных порошков ААС и псевдобемита, взятого в качестве связующего, были приготовлены носители, содержащие 70 мас.% ААС и 30 мас.% Al_2O_3 . Связующим материалом служил товарный псевдобемит А100Н производства Ишимбайского специализированного химического завода катализаторов (ИСХЗК, Россия), имеющий следующие характеристики (по данным ИСХЗК):

Содержание, мас.%. : $Na_2O < 0,03$; $Al_2O_3 > 70$,
 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O < 3$

Удельная площадь поверхности, m^2/g 230

Размер кристаллов, нм 60—70

По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), частицы связующего имеют игольчатую форму, что обеспечивает высокую механическую прочность носителей и катализаторов на их основе [30]. Все носители готовили по единой методике: в смесителе с Z-образными лопастями приготавливали смесь сухих порошков ААС и псевдобемита, которую далее пептизировали водным раствором азотной кислоты с кислотным модулем 0,05. Полученные пасты формовали через фильеру из фторопласта на поршневом экструдере VINCI при давлении 3,5—4,0 МПа и скорости истечения экструдата 1,2 мм/с. Экструдаты сушили при 120 °С (4 ч) в токе воздуха, затем прокачивали при 550 °С (4 ч). Готовые носители имели форму трилистника диаметром $1,5 \pm 0,1$ мм, длиной 3—9 мм. Такие размеры и форма гранул типичны для современных катализаторов глубокой гидроочистки и гидрокрекинга. Для полученных носителей использовали обозначение ААС-Х- Al_2O_3 , где Х — соотношение Si/Al в ААС.

Приготовление катализаторов

Навеску носителя пропитывали по влагоемкости водным раствором биметаллического комплексного соединения $[Ni(H_2O)_2]_2[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$, синтезированного по методике, описанной в [31]. Использовали растворы таких концентраций, чтобы содержание Ni и Mo в готовом катализаторе составляло 2,5 и 7,5 мас.% соответственно. Пропитанные образцы выдерживали 1 ч в наклонной вращающейся колбе, сушили при 120 °С (4 ч), а затем прокачивали при 550 °С (4 ч) в токе воздуха. Приготовленные катализаторы обозначали как NiMo/ААС-Х- Al_2O_3 , где Х = Si/Al в ААС.

Каталитическое тестирование

Испытание катализаторов в гидрокрекинге вакуумного газойля (ВГО) проводили в проточной установке высокого давления с неподвижным слоем катализатора, подробно описанной в [32, 33]. Для испытания выбирали гранулы катализаторов без дефектов длиной 3—6 мм. Поскольку насыпная масса катализаторов с различным соотношением Si/Al несколько различалась, образцы загружали по массе — 22 г во всех случаях. Для минимизации проскока сырья через слой катализатора гранулы смешивали с SiC (фракция 0,25—0,63 мм). Выше и ниже слоя катализатора размещали по 250 cm^3 крупного SiC (фракция 1,25—3,15 мм). В качестве сырья использовали ВГО, основные характеристики которого приведены в табл. 1. Содержание дизельной фракции в исходном ВГО, по результатам атмосферной разгонки, составляет 7,0 мас.%. Такой вакуумный газойль типичен для российских НПЗ, расположенных в Поволжском и Уральском регионах страны, общий

Таблица 1
Свойства исходного сырья для гидрокрекинга

Характеристика	Сырье – ВГО
Стандарт, использованный для определения характеристик дистилляции	ГОСТ 11011–85
Температура начала кипения, °С	255
Температура дистилляции, °С:	
5 об.%	355
10 об.%	390
30 об.%	425
50 об.%	475
70 об.%	520
80 об.%	535
90 об.%	555
98 об.%	580
Содержание серы, мас.%	3,39
Содержание азота, ppm	920
Содержание асфальтенов, ppm	590
Плотность, kg/m^3 (20 °С)	925

объем переработки нефти на которых превышает 100 млн т/год. Катализаторы были сульфидированы в реакторе раствором 1,5 мас.% диметилдисульфида в прямогонной дизельной фракции с собственным содержанием серы 1,43 % (см. табл. 1). Давление сульфидирования — 3,5 МПа, остальные параметры аналогичны описанным в [33]. Гидрокрекинг проводили при условиях, типичных для промышленных установок гидрокрекинга российских НПЗ, а именно: давление 10 МПа, массовый расход сырья $0,82 \text{ ч}^{-1}$, объемное соотношение H_2 : сырье — 1130 н. нл/л. В течение первых 12 ч температура в реакторе была 360°C , далее температуру поднимали до 380°C , выдерживали 12 ч и поднимали до 390°C , при этой температуре эксперимент проводили не менее 30 ч с отбором проб газообразных продуктов через 6 ч. Жидкие продукты накапливали в течение 6 ч и анализировали. Газовые пробы анализировали методом газовой хроматографии, используя ПИД и капиллярную колонку Rtx-1 длиной 60 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной неподвижной фазы 0,5 мкм. Жидкие продукты разгоняли при атмосферном давлении по ГОСТ 2177—99 на фракции: бензиновую ($<180^\circ\text{C}$), дизельную ($180\text{—}360^\circ\text{C}$) и остаток ($>360^\circ\text{C}$). Общий материальный баланс и выходы продуктов определяли суммированием количества фракций, полученных при разгонке жидких продуктов и фракций, содержащихся в отходящих из сепаратора газах. Содержание серы в исходном сырье и продуктах определяли на рентгенофлуоресцентном анализаторе HORIBA SLFA 2100 с точностью до 10 ppm.

Изучение образцов ААС, носителей и катализаторов

Содержание элементов в катализаторах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) на приборе Optima 4300 DV. Рентгенофазовый анализ образцов был выполнен с использованием дифрактометра HZG-4C с монохроматизированным CuK_α -излучением с длиной волны $1,5418 \text{ \AA}$.

Текстульные характеристики приготовленных носителей и катализаторов определяли из данных низкотемпературной адсорбции азота, полученных на приборе ASAP-2400 (Micromeritics, США). Изучение поверхности катализаторов осуществляли с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япо-

ния) с разрешением по решетке $0,14 \text{ нм}$ при ускоряющем напряжении 200 кВ . Для съемки использовали катализаторы, выгруженные из реактора после каталитических испытаний. Поры такого катализатора заполнены дизельным топливом, что предотвращает контакт с воздухом. Образцы для исследований закрепляли на стандартные медные сетки, которые помещали в держатель и вводили в камеру образцов электронного микроскопа. Среднюю длину частиц сульфидного активного компонента и среднее количество слоев сульфидного активного компонента в пакете рассчитывали на основе параметров более чем 500 частиц для каждого образца катализатора.

Инфракрасные спектры регистрировали на ИК-фурье-спектрометре FTIR-8400 фирмы Shimadzu в области $700\text{—}6000 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} и числом сканов, равным 100. Перед регистрацией спектров образцы ААС прессовали в таблетки толщиной приблизительно $0,004\text{—}0,007 \text{ г/см}^2$. Образцы ААС помещали в кварцевую ячейку для проведения адсорбционных измерений с окнами из CaF_2 и тренировали на вакуумно-адсорбционной установке в вакууме при 500°C в течение 1,5 ч до остаточного давления $p < 10^{-3}$ тор. Спектр образца регистрировали при комнатной температуре, затем образец охлаждали жидким азотом до 77 К . Адсорбционные измерения выполняли при 77 К при увеличении давления CO от 0,1 до 10 тор. Методика определения концентрации и силы кислотных центров описана в [34].

Результаты и их обсуждение

Свойства аморфных алюмосиликатов

Из рентгенограмм порошков ААС (рис. 1) следует, что алюмосиликаты, использованные для пригото-

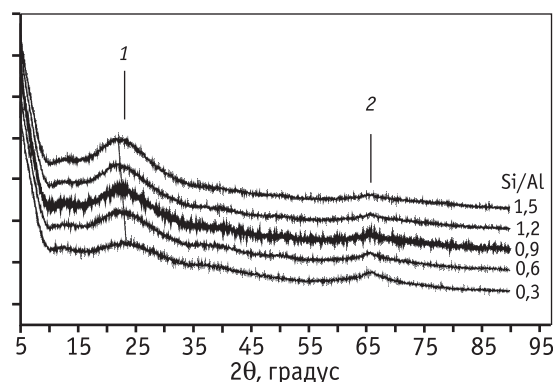


Рис. 1. Рентгенограммы порошков ААС

Таблица 2

Основные характеристики приготовленных носителей и катализаторов

Катализатор		NiMo/AAC- 0,3-Al ₂ O ₃	NiMo/AAC- 0,6-Al ₂ O ₃	NiMo/AAC- 0,9-Al ₂ O ₃	NiMo/AAC- 1,2-Al ₂ O ₃	NiMo/AAC- 1,5-Al ₂ O ₃
Содержание Ni, мас. %		2,5				
Содержание Mo, мас. %		7,5				
Удельная площадь поверхности, м ² /г	Носитель	263	349	397	337	290
	Катализатор	221	282	287	258	242
	Разность значений для катализатора и соответствующего носителя	-42	-67	-110	-79	-48
Объем пор, см ³ /г	Носитель	0,64	0,92	0,77	0,86	0,82
	Катализатор	0,56	0,72	0,59	0,68	0,7
	Разность значений для катализатора и соответствующего носителя	-0,08	-0,20	-0,18	-0,18	-0,12
Средний диаметр пор, Å	Носитель	97	105	77	102	113
	Катализатор	101	103	82	105	107
	Разность значений для катализатора и соответствующего носителя	+4	-2	+5	+3	-6
Средняя длина слоя сульфидного активного компонента, Å		31,2	32,9	33,2	39,0	37,7
Среднее количество слоев сульфидного активного компонента в пакете		1,58	1,40	1,58	1,74	1,31

ления катализаторов, являются рентгеноаморфными и не содержат посторонних фаз. На рентгенограммах отсутствуют пики, характерные для кварца или γ -Al₂O₃, которые должны были бы образоваться в случае присутствия в исходном порошке AAC индивидуальных соединений кремния или AlOOH. Можно считать, что использованный нами метод синтеза позволяет получить однородный материал с равномерным распределением кремния и алюминия. Как можно заметить из рис. 1, основной пик на рентгенограмме, обозначенный цифрой 1, смещается от 22,2° до 23,9° при изменении соотношения Si/Al от 1,5 до 0,3, при этом увеличивается интенсивность пика, обозначенного цифрой 2. Пик 2 не может быть

отнесен к γ -Al₂O₃, поскольку на рентгенограммах отсутствуют заметные пики в области 45,8°, характерные для γ -Al₂O₃, получаемого из бемитов или псевдобемитов.

Кислотные свойства AAC были изучены методом ИКС с использованием низкотемпературной адсорбции молекулы-зонда CO (табл. 3 и 4). На поверхности всех исследуемых образцов обнаружены как бренstedовские (БКЦ), так и льюисовские кислотные центры (ЛКЦ). В области валентных колебаний карбонильных соединений наблюдаются три типа полос поглощения (п. п.), характеризующих комплексы CO с ЛКЦ:

а) п. п. с ν_{CO} 2230–2228 см⁻¹, характеризующая

Таблица 3

Типы ЛКЦ в ААС и их концентрация по данным ИКС адсорбированного СО

Типы ЛКЦ	Сильные	Средней силы	Слабые	Σ ЛКЦ
$\nu_{CO}, \text{см}^{-1}$	2230–2228	2215–2212	2192	
Соотношение Si/Al в ААС	Концентрация, мкмоль/г			
1,5	21	5	137	163
1,3	19	13	143	218
0,9	22	10	220	252
0,6	36	35	328	399
0,3	14	19	271	304

Таблица 4

Сила и концентрация БКЦ в ААС по данным ИКС адсорбированного СО

Соотношение Si/Al в ААС	Сила БКЦ, кДж/моль	Концентрация БКЦ, мкмоль/г
1,5	1180	56
1,3	1170	68
0,9	1165	87
0,6	1170	120
0,3	1170	77

комплекс СО с сильными ЛКЦ (ионы Al^{3+} в дефектном октаэдре, являющиеся типичными дефектами алюмосиликатов);

б) п. п. с ν_{CO} 2215–2212 см^{-1} , характеризующая комплекс СО с ЛКЦ средней силы (предположительно ионы Al^{3+} в кластерах Al_2O_3);

в) п. п. с ν_{CO} 2205 см^{-1} , смещающаяся до 2192 см^{-1} при увеличении давления СО, характеризующая комплекс СО со слабыми ЛКЦ (предположительно ионы Al^{3+} в зародышах фазы Al_2O_3).

Из данных табл. 3 можно видеть, что суммарная концентрация ЛКЦ, как и концентрация сильных ЛКЦ, максимальна для алюмосиликата с соотношением Si/Al = 0,6.

Известно, что молекула-зонд СО, являющаяся слабым основанием, может быть использована для

оценки силы БКЦ алюмосиликатов. Адсорбция СО при 77 К сопровождается сдвигом полос поглощения ОН-групп в низкочастотную область ($\Delta\nu_{OH}^{OH..CO}$), вызванных возмущением валентных колебаний ОН-групп образованием водородной связи с СО, причем чем больше сдвиг, тем сильнее центр. Для количественной оценки силы БКЦ использовали шкалу сродства к протону (РА), рассчитанную по корреляции: $РА [\text{кДж/моль}] = 1390 - 0,00226^{-1} \times \lg[(\Delta\nu_{OH}^{OH..CO})/(\Delta\nu_{OH}^{SiOH..CO})]$, где $\Delta\nu_{OH}^{SiOH..CO}$ — сдвиг при образовании водородной связи СО с SiOH-группами аэросила.

По данным ИКС взаимодействия адсорбированного СО с ОН-группами при температуре жидкого азота, на поверхности всех исследованных ААС присутствуют ОН-группы двух типов, которые можно отнести к сильным БКЦ:

а) ОН-группы с ν_{OH} 3740 см^{-1} , величина сдвига п. п. валентных колебаний ($\Delta\nu_{OH}^{OH..CO}$) которых в область низких частот после адсорбции СО составляет 280–255 см^{-1} ($РА = 1165 \div 1180$ кДж/моль);

б) ОН-группы с ν_{OH} 3725 см^{-1} , величина сдвига п. п. которых после адсорбции СО составляет 230–235 см^{-1} ($РА \approx 1200$ кДж/моль).

В табл. 4 приведены значения суммарной концентрации двух типов сильных БКЦ и величина РА, характеризующая наиболее сильные БКЦ. Здесь, как и в случае с ЛКЦ, с изменением соотношения Si/Al в исходных ААС концентрация БКЦ проходит через максимум, соответствующий соотношению Si/Al = 0,6. Однако на поверхности алюмосиликата с Si/Al = 0,9 обнаружены наиболее сильные БКЦ ($РА = 1165$ кДж/моль).

Свойства носителей и катализаторов

Из данных по адсорбции азота на носителях (см. табл. 2) можно заключить, что значение удельной площади поверхности носителей на основе ААС с изменением соотношения Si/Al в ААС проходит через максимум при Si/Al = 0,9, при этом в изменении среднего диаметра пор и объема пор каких-либо закономерностей не наблюдается.

При нанесении активных металлов происходит закономерное уменьшение удельной площади поверхности и объема пор для всех образцов. Уменьшение удельной площади поверхности для изученных образцов составляет 42–110 $\text{м}^2/\text{г}$, общий объем пор уменьшается на 0,08–0,20 $\text{см}^3/\text{г}$ (см. табл. 2). Такие изменения текстурных характеристик являются ти-

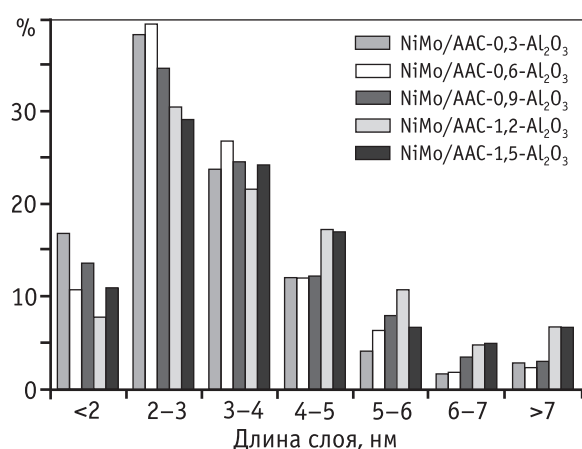


Рис. 2. Распределение слоев частиц сульфидного активного компонента по длине в сульфидированных катализаторах

пичными для случаев нанесения активных металлов в аналогичных концентрациях на γ -Al₂O₃ носители [30, 35]. Несмотря на значительное уменьшение удельной площади поверхности и объема пор, изменения среднего диаметра пор составляют $\pm(2-6)$ Å, что не превышает погрешность измерения, составляющую 5 %. Поскольку при преимущественной локализации нанесенных металлов в узких порах с их закупоркой происходит увеличение среднего диаметра пор, а при размещении металлов преимущественно в широких порах, напротив, происходит уменьшение среднего диаметра [30], полученные результаты позволяют считать, что активные металлы равномерно распределяются по поверхности всех пор, изначально присутствующих в носителях.

Этот вывод подтверждается данными ПЭМВР для сульфидированных катализаторов, из которых следует, что сульфидный активный компонент во всех катализаторах равномерно распределен по по-

верхности Al₂O₃ и AAC и представлен частицами идентичной морфологии (см. табл. 2 и рис. 2). Средняя длина слоя увеличивается от 31,2 до 39,0 Å при увеличении соотношения Si/Al от 0,3 до 1,2, однако для катализатора NiMo/AAC-1,5-Al₂O₃ средняя длина слоя составляет 37,7 Å, что несколько меньше, чем для катализатора NiMo/AAC-1,2-Al₂O₃. Среднее количество слоев сульфидного активного компонента в пакете для изученных катализаторов составляет от 1,31 до 1,74, при этом не наблюдается зависимости от соотношения Si/Al. Распределение слоев частиц сульфидного активного компонента по длине в сульфидированных катализаторах показано на рис. 2. Можно заметить, что для всех катализаторов распределение имеет практически одну и ту же форму. Такая морфология частиц сульфидного активного компонента типична для современных высокоактивных катализаторов гидропроцессов, преимущественно содержащих NiMoS фазу типа II [36].

Таким образом, можно заключить, что выбранный способ совместного нанесения активных металлов обеспечивает высокую дисперсность сульфидного активного компонента, при этом не наблюдается существенных изменений в его морфологии и дисперсности при изменении соотношения Si/Al.

Каталитические свойства образцов

Сульфидированные катализаторы NiMo/AAC-X-Al₂O₃ были испытаны в гидрокрекинге ВГО. В ходе опытов существенных изменений в составе и выходах продуктов не наблюдали. В табл. 5 приведены усредненные данные анализа пяти проб. Видно, что наибольший выход дизельной фракции при гидрокрекинге ВГО достигается на катализаторе NiMo/AAC-0,9-Al₂O₃ и составляет 51,5 мас.%,

Таблица 5

Выход продуктов гидрокрекинга ВГО

Катализатор	Выход продукта, мас. %			
	Остаток	Дизельная фракция	Бензиновая фракция	Газ
NiMo/AAC-1,5-Al ₂ O ₃	45,9	47,3	4,7	2,1
NiMo/AAC-1,2-Al ₂ O ₃	41,6	50,9	5,4	2,1
NiMo/AAC-0,9-Al ₂ O ₃	41,5	51,5	5,0	2,0
NiMo/AAC-0,6-Al ₂ O ₃	41,6	50,6	5,7	2,2
NiMo/AAC-0,3-Al ₂ O ₃	50,8	44,5	3,7	1,0

однако разница в выходе дизельной фракции для катализаторов, приготовленных на основе ААС с соотношением Si/Al в интервале 0,6—1,2, невелика, а за пределами этого диапазона значений Si/Al выход дизельной фракции существенно ниже.

Как было показано выше, соотношение Si/Al в ААС слабо влияет на дисперсность сульфидного активного компонента, поэтому естественно полагать, что наблюдаемые различия в каталитических свойствах при гидрокрекинге ВГО обусловлены преимущественно разницей в кислотных свойствах катализаторов, которые при идентичном способе нанесения активных металлов, одинаковых режимах сушки и прокалики должны полностью определяться свойствами используемых для приготовления катализаторов ААС. Наиболее высокая общая концентрация кислотных центров наблюдается в ААС-0,6, однако крекирующая активность в большей степени зависит от силы отдельных типов центров, чем от их общей концентрации [37]. Вероятно, этим можно объяснить, почему выход дизельной фракции на катализаторе NiMo/AAC-0,9-Al₂O₃ выше, чем на других катализаторах: ААС-0,9 обладает наиболее сильными БКЦ.

Выход углеводородного газа и бензиновой фракции для катализатора NiMo/AAC-0,3-Al₂O₃ составил 1,0 % и 3,7 мас.% соответственно, а для остальных катализаторов 2,1±0,1 % и 5,2±0,5 мас.% соответствен-

но, что, вероятно, обусловлено меньшими удельной площадью поверхности и объемом пор данного катализатора, а также меньшими количеством и силой кислотных центров в ААС-0,3. Выход остатка для катализаторов, приготовленных на основе ААС с соотношением Si/Al 0,6—1,2, отличается незначительно и составляет 41,5±0,1 мас.%. При этом выход остатка существенно выше для катализаторов на основе ААС с соотношением Si/Al, выходящим за пределы этого диапазона, что указывает на их меньшую активность, что может быть обусловлено меньшими количеством и силой кислотных центров и меньшей удельной площадью поверхности данных катализаторов.

Таким образом, в гидрокрекинге ВГО наибольший выход дизельной фракции обеспечивают катализаторы, приготовленные с использованием алюмосиликатов с соотношением Si/Al в интервале 0,6—1,2, при этом наиболее сильные БКЦ имеет катализатор NiMo/AAC-0,9-Al₂O₃. Проведено дополнительное испытание этого катализатора с вариацией условий с целью установления возможности повышения выхода дизельной фракции. Поскольку на нефтеперерабатывающих заводах производительность установки гидрокрекинга и рабочее давление процесса не могут варьироваться в широких пределах, а кратность циркуляции водородсодержащего газа должна быть не менее 1000 н.м³/м³, единственным изменяемым параметром была температура процесса.

Обычно при глубоком однократном гидрокрекинге ВГО при температуре процесса ниже 440 °С выход гидроочищенного остатка с температурой кипения выше 360 °С составляет около 20 %, выход углеводородного газа — около 4,5 % и общий выход среднестиллятных фракций — около 45 % [38]. В нашем случае тестирование проводили при ступенчатом подъеме температуры гидрокрекинга до снижения содержания остатка в продуктах менее 20 мас.%. При каждой температуре эксперимент продолжали 30 ч. Усредненные данные по анализам четырех проб при каждой температуре приведены на рис. 3. Следует отметить, что при сопоставлении отдельных экспериментальных точек при каждой температуре не было отмечено значительных изменений в выходах продуктов.

Из полученных данных (см. рис. 3) следует, что выход остатка, равный 20 мас.%, на катализаторе NiMo/AAC-0,9-Al₂O₃ достигается в интервале температур 405—410 °С. При этом выход целевой ди-

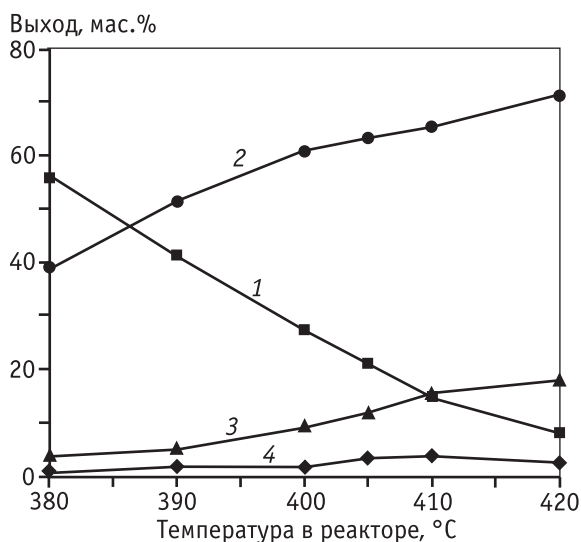


Рис. 3. Зависимость выхода продуктов гидрокрекинга ВГО от температуры процесса для катализатора NiMo/AAC-0,9-Al₂O₃:

1 – остаток (>360 °С); 2 – дизельная фракция (180–360 °С); 3 – бензиновая фракция (<180 °С); 4 – газ

зельной фракции 180—360 °С составляет 64—66 %, что соответствует селективности по дизельному топливу около 80 %. С повышением температуры процесса до 420 °С выход дизельного топлива достигает 70—71 %, однако селективность снижается до 75 %. В интервале температур гидрокрекинга 400—420 °С содержание серы в получаемых дизельной и остаточной фракциях практически не отличалось и составляло 10—30 ppm. Такая точность определения содержания серы ограничивалась возможностями используемого анализатора HORIBA SLFA 2100. Значение цетанового числа получаемого дизельного топлива лежит в интервале 51,5—54,2. Следует отметить, что ни в одной из экспериментальных точек выход наименее ценного продукта гидрокрекинга — углеводородного газа — не превышал 3,1 %.

Заключение

Показано, что метод приготовления катализаторов, основанный на нанесении биметаллического Ni-Mo соединения на гранулированные носители, в качестве связующего содержащие 30 % Al_2O_3 , позволяет получить катализаторы, содержащие высокодисперсный, равномерно распределенный по поверхности сульфидный активный компонент, при этом соотношение Si/Al в AAC слабо влияет на его морфологию. Кислотные характеристики AAC, а именно концентрация и сила бренstedовских и льюисовских кислотных центров, напротив, зависят от соотношения Si/Al: общая концентрация кислотных центров проходит через максимум при Si/Al = 0,6, а бренstedовские кислотные центры наибольшей силы характерны для Si/Al = 0,9.

Изучено влияние соотношения Si/Al (0,3—1,5) в аморфных алюмомиликатах (AAC) на характеристики приготовленных на их основе NiMo катализаторов для гидрокрекинга вакуумного газойля, ориентированного на повышенный выход дизельной фракции. Наибольший выход дизельной фракции получен на катализаторе NiMo/AAC-0,9- Al_2O_3 . При однократном режиме гидрокрекинга вакуумного газойля на этом катализаторе выход гидроочищенного дизельного топлива достигает 64—68 мас.% при селективности 75—80 % и выходе углеводородного газа, не превышающем 3,1 мас.%. Получаемое дизельное топливо имеет цетановое число 51,5—54,2 и содержит не более 10—30 ppm остаточной серы.

Метод приготовления катализатора многократно воспроизведен на лабораторном уровне и пригоден

для его масштабирования. Результаты тестирования катализатора в гидрокрекинге вакуумного газойля также неоднократно воспроизведены на пилотной установке, условия гидрокрекинга на которой соответствуют оперативным условиям реальных промышленных установок. Полученные результаты позволяют рекомендовать NiMo катализатор, в состав которого входит AAC с соотношением Si/Al $\approx 0,9$, к промышленному применению на НПЗ, ориентированных на максимальное производство малосернистых высокоцетановых дизельных топлив.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 14.516.11.0097 от 01.07.2013. Тема «Разработка научных основ процесса получения высокоцетановых дизельных топлив с улучшенными экологическими и низкотемпературными свойствами и катализаторов для этого процесса».

Литература

1. Галкин В.В., Махиянов В.А., Левинбук М.И. // Матер. конф. RRTC-2013 // Анализ эффективности схем переработки нефти в зависимости от мощности НПЗ. Москва, 19—20 сентября 2013 г.
2. Minderhoud J.K., Van Veen J.A.R., Hagan A.P. // Hydro-treatment and Hydrocracking of Oil Fractions. // 1999. Elsevier Science P. 3—30.
3. Ward J.W. // Fuel Process. Technol. 1993. Vol. 35. P. 55—85.
4. Dik P.P., Klimov O.V., Koryakina G.I., Leonova K.A., Pereyma V.Yu., Budukva S.V., Gerasimov E.Yu., Noskov A.S. // Catal. Today. 2014. Vol. 220—222. P. 124—132.
5. Пармон В.Н. // Матер. I Санкт-Петербургского международного форума «Инновационные технологии в области получения и применения горючих и смазочных материалов». Современные катализаторы для нефтепереработки и нефтехимии, 24—25 сентября 2013 г.
6. Pashigeva A.V., Klimov O.V., Bukhtiyarova G.A. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2010. Vol. 175. P.109—116.
7. Schwarz J. A., Russel B.G., Harnsberger H.F. // Journal of Catalysis. 1978. Vol. 54. P. 303—317.
8. Pieta I.S., Ishaq M., Wells R.P.K., Anderson J.A. // Applied Catalysis A: General. 2010. Vol. 390. P. 127—134.
9. Shnel R. // Applied catalysis. 1984. Vol. 11. P. 271—280.
10. Shnel R. // Applied catalysis. 1984. Vol. 12 P. 181—200.
11. Plank C. J., Drake L.C. // Journal of Colloid Science. 1947. Vol. 2. P. 399—412.
12. Hwang S., Lee J., Park S., Park D.R., J. Jung C., S. Lee S., I. Song K. // Catalysis Letters.2009. Vol. 129. P. 163—169.
13. Hensen E.J.M., Poduval D.G., Magusin P.C.M.M., Coumans A.E., Van Veen J.A.R. // Journal of Catalysis.2010. Vol. 269. P. 201—218.

14. *Ishihara A., Negura H., Hashimoto T., Nasu H.* // *Applied Catalysis A: General*. 2010. Vol. 388. P. 68—76.
15. *Corma A., Martinez A., Pergher S., Peratello S., Perego C., Bellusi G.* // *Applied Catalysis A: General*. 1997. Vol. 152. P. 107—125.
16. *Carati A., Ferraris G., Guidotti M., Moretti G., Psaro R., Rizzo C.* // *Catalysis Today*. 2003. Vol. 77. P. 315—323.
17. *Leydier F., Chizallet C., Chaumonnot A., Digne M., Soyer E., Quoineaud A., Costa D., Raybaud P.* // *Journal of Catalysis*. 2011. Vol. 284. P. 215—229.
18. *Manton M. R. S., Davidtz J. C.* // *Journal of Catalysis*. 1979. Vol. 60. P. 156—166.
19. *Bandopadhyay A. K., Das J., Roy S.K.* // *Journal of Catalysis*. 1990. Vol. 124. P. 241—246.
20. Pat. 3974099 US. High activity amorphous silica-alumina catalyst. 1976.
21. Pat. 4499197 US. Co-gel catalyst manufacture. 1985.
22. Pat. 7186757 US. Silica-alumina catalyst support with bimodal pore distribution, catalysts, methods of making and using same. 2007.
23. Pat. 7323100 US. Combination of amorphous materials for hydrocracking catalysts. 2008.
24. Pat. 7541310 US. Silica-alumina catalyst support, catalysts made therefrom and methods of making and using same. 2009.
25. Pat. 4711868 US. Process for preparing silica-alumina. 1987.
26. *Leyva C., Ancheyta J., Traver A., Maugé F., Mariey L., Ramírez J., Rana M.S.* // *Applied Catalysis A: General*. 2012. Vol. 425—426. P. 1—12.
27. *Leyva C., Rana M. S., Trejo F., Ancheyta J.* // *Catalysis Today*. 2009. Vol. 141. P. 168—175.
28. Pat. WO2004043582 A2. Highly homogeneous amorphous silica-alumina catalyst composition. 2004.
29. Pat. 6399530 US. Amorphous silica-alumina, a carrier combination and a hydrocracking catalyst containing the same, and processes for the preparation thereof. 2002.
30. *Klimov O.V., Leonova K.A., Koryakina G.I., Gerasimov E.Yu., Prosvirin I.P., Cherepanova S.V., Budukva S.V., Pereyma V.Yu., Dik P.P., Parakhin O.A., Noskov A.S.* // *Catal. Today*. 2014. Vol. 220—222. P. 66—77.
31. Пат. 2472585 РФ. Катализатор, способ приготовления носителя, способ приготовления катализатора и способ гидроочистки углеводородного сырья. 2013.
32. *Бухтиярова Г.А., Климов О.В., Пашигрева А.В., Александров П.В., Кашкин В.Н., Носков А.С.* // *Oil & Gas Journal Russia*. 2010. Т. 37. С. 58—66.
33. *Ivanova A.S., Korneeva E.V., Bukhtiyarova G.A., Nuzhdin A.L., Budneva A.A., Prosvirin I.P., Zaikovskii V.I., Noskov A.S.* // *Kinetics and Catalysis*. 2011. Vol. 52. P. 446—458.
34. *Паукштис Е.А.* ИК-спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992.
35. *Leonova K.A., Klimov O.V., Gerasimov E.Yu., Dik P.P., Pereyma V.Yu., Budukva S.V., Noskov A.S.* // *Adsorption*. 2013, Vol. 19. P. 723—731
36. *Eijsbouts S., Van den Oetelaar L.C.A., Van Puijenbroek R.R.* // *Journal of Catalysis*. 2005. Vol. 229. P. 352—364.
37. *Francis J., Guillon E., Bats N., Pichon C., Corma A., Simon L.J.* // *Applied Catalysis A: General*. 2011. Vol. 409—410. P. 140—147.
38. *Капустин В.М., Рудин М.Г.* // *Химия и технология переработки нефти*. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2013. 496 с.