

УДК 544.478; 665.65

НОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ГЛУБОКОЙ ГИДРООЧИСТКИ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ – СЫРЬЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

© 2014 г. **О.В. Климов,**
Г.И. Корякина, Е.Ю. Герасимов,
П.П. Дик, К.А. Леонова,
С.В. Будуква, В.Ю. Перейма,
Д.Д. Уваркина, М.О. Казаков,
А.С. Носков

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

Введение

При атмосферно-вакуумной перегонке нефти доля получаемого вакуумного газойля (ВГО), как правило, составляет не менее 25 мас.% от всей нефти. Дальнейшая переработка ВГО позволяет резко увеличить глубину переработки нефти и обеспечивает дополнительный выход высококачественных моторных топлив. В настоящее время в России большая часть ВГО перерабатывается на установках каталитического крекинга (КК) с получением высокооктанового компонента бензина. В сырье КК регламентируется множество параметров (см., напр., [1–5]), из которых наибольшее влияние на выходы и качество основного продукта — бензиновой фракции оказывают фракционный состав сырья и содержание в нем серы.

В последние годы российские нефтеперерабатывающие заводы планомерно переходят к выпуску автомобильных бензинов, соответствующих стандарту Евро-5 или аналогичного ему ГОСТ Р 51866—2002, вид III [6, 7], согласно которым концентрация серы не должна превышать 10 ppm. Основная часть серы поступает в товарные бензины с бензиновой фракцией каталитического крекинга, поскольку бензины других основных процессов — риформинга, изомеризации, алкилирования — серы практически не содержат [8]. В различных российских марках автомобильных бензинов доля бензиновой фракции каталитического крекинга составляет 20–40 %. Чтобы при компаундировании гарантированно получить бензин Евро-5, содержание серы в бензине каталитического крекинга не должно превышать 30 ppm. Гидроочистка типичных бензинов каталитического крекинга, содержащих более 50 ppm серы, наряду с целевым снижением концентрации серы неизбежно приводит к снижению октанового числа вследствие не-

желательного гидрирования олефинов [8, 9]. С другой стороны, использование на установках КК в качестве исходного сырья ВГО, гидроочищенного до остаточного содержания серы 200–500 ppm, позволяет получать бензины с содержанием серы 10–40 ppm [5, 10–12]. Гидроочистка таких бензинов проводится в мягких условиях и не приводит к заметному снижению октанового числа, а в некоторых случаях такие бензиновые фракции можно использовать для получения компаундированных бензинов Евро-5 напрямую, без дополнительной очистки от серы. Снижение содержания серы в сырье КК ниже 200 ppm нецелесообразно, поскольку при каталитическом крекинге такого сырья образуются бензины с пониженным октановым числом [12].

Для снижения концентрации серы в сырье КК до 200–500 ppm его гидроочистку проводят при температуре не ниже 370 °С [5, 8, 11], однако при этом значительная часть ВГО превращается в более легкие фракции, выкипающие до 360 °С. Наличие в сырье КК легких фракций <360 °С отрицательно сказывается на выходе и октановом числе получаемого бензина [2, 5], поэтому после гидроочистки ВГО эти фракции отгоняются от полученного гидрогенизата. Зачастую смеси отогнанных легких фракций (низкооктанового бензина и дизельной фракции, содержащей 100–300 ppm серы) не находят дальнейшего рационального применения и возвращаются на смешение с исходной нефтью перед ее фракционированием.

Очевидно, что основной проблемой гидроочистки ВГО — сырья КК — является необходимость снижения остаточного содержания серы до 200–500 ppm при минимальном образовании фракций <360 °С. Наиболее перспективным вариантом решения этой проблемы яв-

ляется разработка новых катализаторов гидроочистки, сочетающих повышенную обессеривающую способность, позволяющую проводить процесс гидроочистки при как можно более низких температурах, с пониженной крекирующей способностью, минимизирующей нежелательное образование легких фракций <360 °С.

На российских НПЗ гидроочистку ВГО, как правило, проводят при объемной скорости подачи сырья не более $1,5 \text{ ч}^{-1}$ и соотношении $\text{H}_2/\text{ВГО}$, равном 400—800 $\text{м}^3/\text{м}^3$ при температуре 360—410 °С и давлении 4,0—5,0 МПа [13—15]. В последние годы в мире для увеличения степени обессеривания сырья КК перешли к более жестким условиям процесса гидроочистки: давление увеличено до 6,9—20,7 МПа, расход ВГО может быть снижен даже до $0,5 \text{ ч}^{-1}$ при росте температуры до 370—425 °С [8]. Параметры процесса гидроочистки сырья КК в наибольшей степени зависят от исходного и конечного содержания серы, при этом даже для сырья с относительно небольшой исходной концентрацией серы (1,5 %) для получения гидрогенизата, содержащего 350 ppm серы, при давлении процесса 4,5—5,0 МПа на известных катализаторах температура в реакторе должна быть не менее 374 °С [5].

Для гидроочистки сырья КК чаще всего используются пакеты катализаторов, в качестве основного слоя содержащие СоМо катализаторы, которые предпочтительно использовать при умеренных давлениях гидроочистки, либо NiМо катализаторы, имеющие высокую активность в гидрировании ароматических соединений и деазотировании, но при этом характеризующиеся повышенным потреблением водорода и требующие высоких давлений гидроочистки.

В последние годы в ассортименте ряда крупных мировых производителей катализаторов гидроочистки появились триметаллические СоNiМо системы, например HR-544, HR-568, KF-905, AT-795 [11, 16, 17]. Из информации, приведенной на официальных сайтах компаний Grace, Albemarle и Axens, следует, что такие катализаторы готовятся по специальным технологиям, обеспечивающим в их составе высокое содержание наиболее активных центров — Со(Ni)MoS фазы Тип II. Триметаллические катализаторы имеют повышенную активность в обессеривании и деазотировании сырья КК, при этом характеризуются пониженным потреблением водорода и могут использоваться в широком интервале условий процесса гидроочистки.

Используемые в мире современные катализаторы гидроочистки ВГО имеют ряд общих признаков:

1. Удельная площадь поверхности в интервале 150—250 $\text{м}^2/\text{г}$ при объеме пор не более $0,7 \text{ см}^3/\text{г}$ и среднем

диаметре пор, близком к 100 Å. Такие текстурные характеристики обеспечивают хорошее диспергирование нанесенных металлов по поверхности катализатора, необходимую концентрацию активных металлов на единицу объема реактора, а также доступность активного компонента, локализованного в порах катализатора, для всех молекул сырья [18, 19].

2. Сечение гранулы катализаторов имеет форму трилистника или четырехлистника с диаметром описанной окружности, не превышающим 1,5 мм, что обеспечивает необходимое сочетание хорошей диффузии сырья по сечению гранулы, обуславливающей повышенную эффективность гидроочистки, с высокой механической прочностью гранулы и минимальным перепадом давлений по реактору [20, 21].

3. Наличие в катализаторах соединений Со, Ni и Мо с поверхностной концентрацией около 1—3 атомов Со или Ni и 3—8 атомов Мо на 1 нм^2 , при этом все нанесенные металлы входят в состав полностью сульфидированной Со(Ni)MoS фазы Тип II, наиболее активного в реакциях гидроочистки компонента катализаторов [22].

Для приготовления таких катализаторов используются хорошо отработанные зарубежными производителями методы, включающие приготовление носителей (преимущественно $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) с указанными выше текстурными характеристиками, нанесение активных металлов из пропиточных растворов, стабилизированных хелатными органическими комплексообразователями, специальные методы сульфидирования [18, 22—29].

В результате работ, проведенных в последние годы в Институте катализа СО РАН, был предложен ряд новых подходов к приготовлению нанесенных сульфидных катализаторов гидроочистки:

1. Использование для приготовления носителя псевдобемита в виде частиц, морфология которых обеспечивает получение носителя с заданными текстурными и прочностными характеристиками [30].

2. Целенаправленный синтез в растворе предшественников активного компонента — биметаллических комплексных соединений (БМКС) — и их нанесение на гранулированный носитель таким образом, чтобы строение БМКС осталось в катализаторе неизменным вплоть до стадии сульфидирования [31, 32].

3. Использование в синтезе БМКС хелатных органических лигандов, стабилизирующих комплексы в растворе и на поверхности носителя, экранирующих активные металлы от нежелательного химического взаимодействия с носителем, а также способствующих

локализации активных металлов в порах нужного размера [33, 34].

4. Использование хелатных лигандов, природа которых при определенных условиях сушки и сульфидирования способствует образованию углеродистых отложений на поверхности катализатора [35, 36]. Такие отложения, с одной стороны, являются прослойкой между сульфидным активным компонентом и носителем, способствуют диспергированию активного компонента и препятствуют нежелательному образованию фрагментов $M-O-Al$, а с другой стороны, блокируют кислотные центры носителя.

Экспериментальная часть

С использованием вышеуказанных подходов разработаны новые триметаллические $CoNiMo$ катализаторы гидроочистки ВГО, предназначенные для получения с максимальными выходами сырья КК — фракции 360—540(580) °C, содержащей 200—500 ppm серы. Катализаторы и способы их приготовления защищены патентами Российской Федерации [37—41]. Один из разработанных катализаторов, подробно описанный в настоящей работе, далее обозначен как $CoNiMo(ИК)$.

Приготовление и основные характеристики катализатора $CoNiMo(ИК)$

Для приготовления гранулированного носителя катализатора $CoNiMo(ИК)$, представляющего собой $\gamma-Al_2O_3$, использовали псевдобемит, первичные кристаллы которого имеют форму игл со средними размерами $150 \times 8 \times 8$ нм. Как было показано в [30], такая морфология первичных частиц $AlOOH$ обеспечивает сочетание высокой механической прочности гранул с текстурными характеристиками, соответствующими требованиям для катализатора гидроочистки ВГО. Носитель готовили по методике, описанной в [30]. Катализатор готовили методом вакуумной пропитки носителя по процедуре, описанной в [32], с той разницей, что пропиточный раствор содержал одновременно два биметаллических комплекса, $[Co(H_2O)_2]_2[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$ и $[Ni(H_2O)_2]_2[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$, методики синтеза которых описаны в [37]. Методика приготовления катализатора $CoNiMo(ИК)$ подготовлена к промышленной реализации с ориентацией на технологические возможности новой производственной линии по приготовлению катализаторов гидроочистки ООО «НПК «Синтез», Барнаул, производительностью 1000 т/год, вводящейся в эксплуатацию на производственных площадях ООО «Фор-Алюмина», г. Яровое, Алтайский край.

Основные характеристики катализатора $CoNiMo(ИК)$, включая каталитические показатели в гидроочистке ВГО, сопоставляли с данными для современных импортных и российских катализаторов, использующихся в настоящее время на ряде российских нефтеперерабатывающих заводов. Поскольку на российских катализаторных фабриках практически не производятся $CoNiMo$ катализаторы гидроочистки (исключение составляет катализатор ГО-15 НК, однако он не предназначен для гидроочистки ВГО [42]), в качестве российских образцов сравнения использовали никель-молибденовый катализатор НКЮ-300 и кобальт-молибденовый катализатор РК-442(Co). Характеристики этих катализаторов приведены на официальных сайтах производителей [43, 44], где также сообщается, что данные катализаторы предназначены для гидроочистки ВГО — сырья КК. Основные характеристики катализатора $CoNiMo(ИК)$ и импортных катализаторов сравнения приведены в табл. 1. Распределение пор по размерам для носителя и катализатора $CoNiMo(ИК)$ и для импортных катализаторов приведено на рис. 1. Катализатор $CoNiMo(ИК)$ по сравнению с импортными катализаторами при одинаковом размере и форме гранул характеризуется повышенной механической прочностью, а также меньшим содержанием дорогостоящих

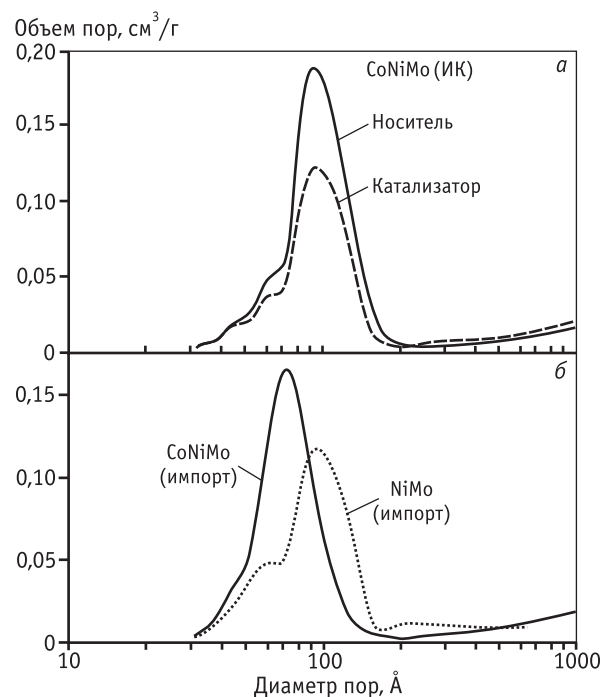


Рис. 1. Распределение пор по размерам по данным десорбции азота: а — для исходного носителя и катализатора $CoNiMo(ИК)$; б — для импортных $NiMo$ и $CoNiMo$ катализаторов. Измерения и расчеты выполнены по методике, описанной в [30]

Таблица 1

Основные характеристики катализаторов

Показатель	CoNiMo(ИК)	CoNiMo (импортный)	NiMo (импортный)
Форма и размер гранул	Трилистник Диаметр < 1,5 мм Длина 3–15 мм	Трилистник Диаметр < 1,5 мм Длина 3–10 мм	Трилистник Диаметр < 1,3 мм Длина 3–6 мм
Основной компонент носителя	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Содержание активных металлов, %	Co 1,7 Ni 1,1 Mo 9,7	Co 1,8 Ni 1,2 Mo 10,9	Ni 3,3 Mo 12,5
Механическая прочность по методу Shell SMS 1471, МПа	1,55	1,30	1,40
Удельная площадь поверхности, м ² /г	176	236	182
Средний диаметр пор, Å	103	95	103
Объем пор, см ³ /г	0,46	0,55	0,47

активных металлов. Текстульные характеристики образцов определяли по методике, описанной в [35].

Испытание катализаторов в гидроочистке ВГО

Все катализаторы сульфидировали и далее тестировали в гидроочистке ВГО на пилотной установке, описанной в [45]. Во всех случаях использовали реальные гранулы катализатора (см. табл. 1). Навеску, эквивалентную 22 г свежепрокаленного при 550 °С катализатора, размещали в изотермической зоне реактора, равномерно разбавляя частицами карбида кремния размером 0,1–0,2 мм в объемном соотношении 1 : 2. Слой разбавленного катализатора размещали между двумя слоями карбида кремния (диаметр частиц 3–4 мм), температуру в слое катализатора контролировали с помощью пятиточечной минитермопары, расположенной вертикально в центральной части реактора.

Сульфидирование проводили раствором диметилдисульфида (20 г/л) в прямогонном дизельном топливе, изначально содержащем 0,3 мас.% серы, при давлении 3,5 МПа, объемном соотношении водород/сульфидирующая смесь, равном 300, при ступенчатом подъеме температуры. Методика сульфидирования разработана коллективом под руководством канд. хим. наук Г.А. Бухтияровой специально для сульфидирования катализаторов гидроочистки ВГО на пилотной установке и представляет собой оптимизированный вариант методики, описанной в [46]. Данная методика близка к методикам сульфидирования, используемым на реальных промышленных установках гидроочистки. По данным CHNS анализа, выполненного аналогично описанному в [35], атомное соотношение S/Mo для всех сульфидиро-

ванных катализаторов было близко к 2,2, что указывает на полное сульфидирование нанесенных металлов.

В качестве сырья для гидроочистки использовали вакуумный газойль, содержащий 2,7 % серы, имеющий плотность 0,915 г/см³ и температуру кипения 272–520 °С. Гидроочистку проводили при массовом расходе сырья 1 ч⁻¹, объемном соотношении H₂/сырье, равном 500, при давлениях 4,5; 6,0 и 9,0 МПа в интервале температур 345–390 °С. В каждом режиме гидроочистку проводили в течение суток, в ходе которых каждые 6 ч анализировали состав газообразных продуктов. Жидкие продукты, накопленные за 6 ч работы, отбирали и разгоняли при атмосферном давлении по ГОСТ 2177–99 на две фракции: легкую (<360 °С) и сырье КК (>360 °С). Содержание серы определяли на рентгенофлуоресцентном анализаторе HORIBA SLFA-2100, имеющем чувствительность ±5 ppm.

Результаты и их обсуждение

Результаты сравнительного тестирования катализаторов в гидроочистке ВГО приведены в табл. 2–4. При сравнительном тестировании катализаторов гидроочистки на одной установке и на одинаковом сырье наиболее важными параметрами являются температура достижения заданного остаточного содержания серы и выход целевой фракции. Соответственно, в нашем случае для каждого катализатора при фиксированных расходах сырья и водорода для каждого значения давления определяли температуру достижения остаточного содержания серы в гидрогенерате 500 и 200 ppm, а также выходы при этих условиях гидроочищенного сырья КК — фракции >360 °С (в нашем случае — фракции

Таблица 2

Остаточное содержание серы в продукте в зависимости от температуры и давления гидроочистки ВГО*

Катализатор	Остаточное содержание серы, ppm								
	360 °C			375 °C			390 °C		
	4,5 МПа	6,0 МПа	9,0 МПа	4,5 МПа	6,0 МПа	9,0 МПа	4,5 МПа	6,0 МПа	9,0 МПа
CoNiMo импортный	1027	901	748	429	283	239	175	171	164
NiMo импортный	1553	1117	882	504	407	319	204	157	134
CoNiMo(ИК)	884	572	369	270	203	138	123	93	85
NiMo, НКЮ-300	2840	2566	2120	1364	1092	875	600	475	350
CoMo, РК-442	1250	1135	1009	517	443	340	225	200	175

* ВГО: 2,7 % серы, интервал кипения 272–520 °C; массовый расход сырья 1 ч⁻¹, объемное соотношение H₂/сырье равно 500.

Таблица 3

Температуры достижения заданного остаточного содержания серы в гидроочищенном продукте для испытанных катализаторов

Катализатор	$t_{\text{достижения}}$ 500 ppm S, °C			$t_{\text{достижения}}$ 200 ppm S, °C		
	4,5 МПа	6,0 МПа	9,0 МПа	4,5 МПа	6,0 МПа	9,0 МПа
CoNiMo импортный	374/+5	370/+7	367/+19	388/+6	387/+12	383/+12
NiMo импортный	375/+6	373/+10	370/+22	390/+8	387/+12	385/+14
CoNiMo(ИК)	369	363	348	382	375	371
NiMo, НКЮ-300	Не достигнуто*	389/+26	386/+38	Не достигнуто*		
CoMo, РК-442	376/+7	374/+11	372/+24	Не достигнуто*	390/+15	388/+17

* В изученном интервале режимов гидроочистки (расход сырья 1 ч⁻¹, объемное отношение водород/сырье, равное 500, давление 4,5; 6,0; 9,0 МПа, температура 345–390 °C) заданное остаточное содержание серы не достигнуто.

Таблица 4

Различия в выходах сырья КК – фракции >360 °C для испытанных катализаторов

Катализатор	Выход сырья КК – фракции >360 °C, мас. %					
	500 ppm S в сырье КК			200 ppm S в сырье КК		
	4,5 МПа	6,0 МПа	9,0 МПа	4,5 МПа	6,0 МПа	9,0 МПа
CoNiMo импортный	77,8/–3,6	77,2/–5,5	79,0/–8,7	65,1/–8,3	65,9/–12,9	68,8/–10,8
NiMo импортный	76,7/–4,7	76,0/–6,7	76,1/–11,6	64,3/–9,1	66,2/–12,6	66,1/–13,5
CoNiMo(ИК)	81,4	82,7	87,7	73,4	78,8	79,6
NiMo, НКЮ-300	Не достигнуто*	69,5/–13,2	73,2/–14,5	Не достигнуто*		
CoMo, РК-442	77,4/–4,0	77,0/–5,7	77,4/–10,3	Не достигнуто*	65,6/–13,2	65,8/–13,8

* В изученном интервале режимов гидроочистки (расход сырья 1 ч⁻¹, объемное отношение водород/сырье, равное 500, давление 4,5; 6,0; 9,0 МПа, температура 345–390 °C) заданное остаточное содержание серы не достигнуто.

360–520 °C). В табл. 3 для катализатора CoNiMo(ИК) приведены значения температуры достижения остаточного содержания серы 500 и 200 ppm, а для катализаторов сравнения в знаменателе дополнительно показано, на сколько градусов выше следует проводить гидроочистку ВГО, чтобы получить то же остаточное

содержание серы, что и на катализаторе CoNiMo(ИК). Аналогично в табл. 4 для катализаторов сравнения в знаменателе показано, на сколько массовых процентов ниже выход целевой фракции >360 °C при достижении того же остаточного содержания серы по сравнению с катализатором CoNiMo(ИК).

Из результатов, приведенных в табл. 2—4, следует, что катализатор CoNiMo(ИК) при всех изученных давлениях превосходит как по температуре достижения заданного содержания серы, так и по выходу целевой фракции >360 °С любой из катализаторов сравнения. Российские промышленные катализаторы уступают как катализатору CoNiMo(ИК), так и импортным катализаторам. Например, на никель-молибденовом катализаторе НКЮ-300 в изученном интервале условий гидроочистки остаточное содержание серы 200 ppm не было достигнуто вообще, а остаточного содержания серы 500 ppm удалось достичь только при очень жестком режиме: 389 °С при 6,0 МПа, или 386 °С при 9,0 МПа. Для CoMo катализатора РК-442 температура достижения заданного остаточного содержания серы была выше, а выход целевой фракции меньше, чем на CoNiMo катализаторах. Для всех изученных катализаторов с увеличением давления гидроочистки температура достижения заданного остаточного содержания серы снижается. Соответственно данное снижение температуры приводит к уменьшению скорости нежелательных реакций крекинга, что обеспечивает увеличение выхода целевой фракции >360 °С при проведении гидроочистки при повышенном давлении (см. табл. 4). Биметаллические NiMo катализаторы практически при любом режиме гидроочистки уступают триметаллическим CoNiMo катализаторам как по температуре достижения заданного содержания серы, так и по выходу целевой фракции. С учетом практически полного совпадения текстурных характеристик импортного NiMo катализатора и CoNiMo(ИК) катализатора, близкого по составу носителя, сходных форм и размеров гранул (см. табл. 1 и рис. 1), полного сульфидирования нанесенных металлов, можно считать, что различия в каталитических свойствах этой пары катализаторов определяются в основном природой сульфидного активного компонента. Очевидно, сульфидный NiMo активный компонент при используемых в настоящей работе условиях гидроочистки уступает по каталитическим свойствам CoNiMo активному компоненту.

Различия в каталитических свойствах двух CoNiMo катализаторов — импортного и CoNiMo(ИК) — также достаточно велики. При близком химическом составе этих катализаторов (см. табл. 1) различия в активности и селективности должны определяться различиями в текстурных характеристиках и в морфологии частиц сульфидного активного компонента.

Для катализатора CoNiMo(ИК) средний диаметр пор близок к 100 Å, что соответствует современным представлениям о размере пор катализаторов гидроочистки

ВГО [18, 19]. Различия в величинах дифференциальных объемов пор для носителя и катализатора (см. рис. 1, а) указывают на преимущественную локализацию активных металлов в порах диаметром 80—150 Å, доступных для подлежащих превращениям гетероатомных молекул сырья. Импортный CoNiMo катализатор по сравнению с CoNiMo(ИК) катализатором (см. табл. 1), имеет тот же фазовый состав носителя, несколько большее содержание активных металлов и текстурные характеристики, также укладывающиеся в требования к катализаторам гидроочистки ВГО [18, 19]. Однако, несмотря на достаточно большой средний диаметр пор (95 Å), распределение пор по размерам для импортного CoNiMo катализатора все же не является оптимальным (см. рис. 1, б). Большая часть мезопор импортного катализатора лежит в интервале 40—100 Å, в то время как для катализаторов гидроочистки дизельного топлива и ВГО большая часть пор должна лежать в интервале 70—130 Å [18, 30]. Следует отметить, что импортный CoNiMo катализатор вследствие избыточно большой удельной площади поверхности имеет относительно низкую поверхностную концентрацию активных металлов: 2,8 атома Mo, 0,76 атома Co и 0,5 атома Ni на 1 нм², что выходит за нижний предел концентраций активных металлов в типичных катализаторах гидроочистки сырья КК [22] и значительно меньше концентрации, необходимой для обеспечения монослойного покрытия поверхности носителя соединениями активных металлов [47]. В катализаторе CoNiMo(ИК) поверхностная концентрация металлов значительно выше: 3,4 атома Mo, 1,0 атома Co и 0,65 атома Ni на 1 нм². Пониженная поверхностная концентрация металлов в импортном CoNiMo катализаторе может способствовать лучшему диспергированию активных металлов, но при этом значительная часть поверхности носителя неизбежно должна оставаться свободной от сульфидного активного компонента. Поскольку, в соответствии с [48], участки поверхности носителя, расположенные в непосредственной близости к частицам сульфидного активного компонента, не подвержены закоксуванию, на них должны протекать нежелательные реакции крекинга, что является наиболее вероятной причиной пониженных выходов целевой фракции >360 °С для импортного CoNiMo катализатора по сравнению с CoNiMo(ИК) катализатором (см. табл. 3).

Сульфидный активный компонент CoNiMo катализаторов был изучен методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) в комбинации с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (EDX) по процедуре, описанной в [33],

с той разницей, что в данном случае для каждого катализатора было измерено не менее 1500 слоев, входящих в состав не менее 1000 пакетов $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ фазы. Наиболее типичные фрагменты микроскопических снимков изученных катализаторов приведены на рис. 2. Ни на одном из снимков не было зафиксировано заметных частиц индивидуального сульфида никеля, который обычно, в случае его присутствия в образце, хорошо регистрируется методом ПЭМВР [22]. По данным EDX, в любом из изученных 10 фрагментов каждого катализатора значения концентраций Co , Ni и Mo хорошо совпадали с данными элементного анализа (см. табл. 1). Данный результат указывает на то, что нанесенные металлы равномерно распределены по поверхности катализаторов, и позволяет считать, что нанесенные металлы присутствуют в катализаторах в форме смешанной триметаллической $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ фазы. Распределение частиц $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ фазы по длине и по количеству слоев в пакете представлено на рис. 3 и 4 соответственно. Средняя длина частиц и количество слоев в пакете приведены в табл. 5.

Распределение слоев $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ фазы по длине для обоих изученных катализаторов имеет сходный ха-

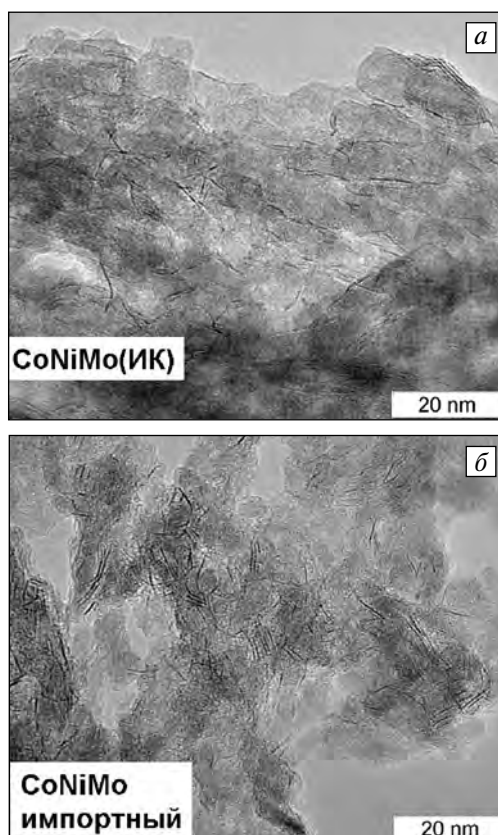


Рис. 2. Снимки ПЭМВР типичных фрагментов сульфидированных катализаторов

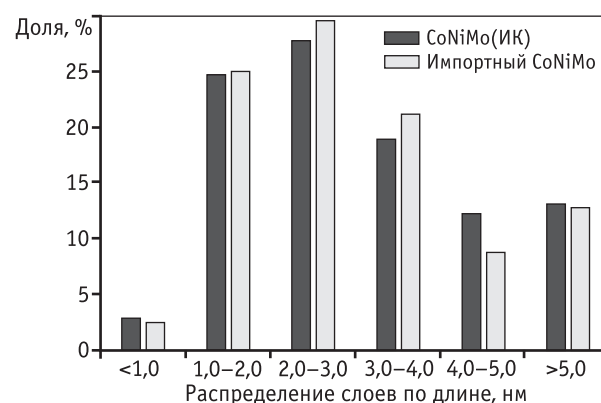


Рис. 3. Распределение слоев $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ фазы по длине

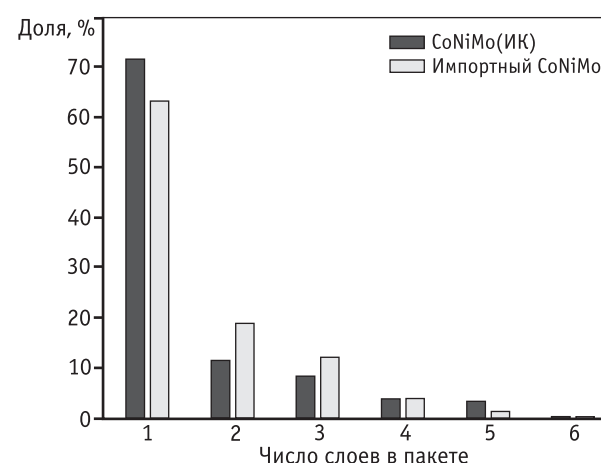


Рис. 4. Распределение пакетов по количеству слоев $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ фазы

Таблица 5

Средняя длина частиц и количество слоев в пакете $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ фазы по данным ПЭМВР

Катализатор	Средняя длина частиц, нм	Среднее количество слоев в пакете
CoNiMo(ИК)	3,21	1,48
CoNiMo импортный	3,11	1,59

актер (см. рис. 3), с той разницей, что в катализаторе $\text{CoNiMo}(\text{ИК})$ несколько больше доля частиц длиной 4–5 нм, что и обуславливает большую среднюю длину частиц в этом катализаторе (см. табл. 5). Несмотря на большую поверхностную концентрацию нанесенных металлов, катализатор $\text{CoNiMo}(\text{ИК})$ содержит значительно меньшую долю двух- и трехслойных пакетов по сравнению с импортным катализатором (см. рис. 4), следствием чего является меньшее для катализатора ИК среднее число слоев в пакете (см. табл. 5). В настоящее время считается, что наиболее активной в гидрообессеривании составляющей катализатора является

полностью сульфидированная Co(Ni)MoS фаза Тип II, зачастую представленная полислоистыми частицами [22–29]. Однако авторы термина «Co(Ni)MoS фаза Тип II» не считают наличие в катализаторе полислоистых сульфидных частиц необходимым признаком этой фазы [23]. Более того, модельные катализаторы, в качестве носителя которых используются углеродные материалы, а сульфидная фаза представлена преимущественно однослойными частицами, имеют большую активность в обессеривании по сравнению с катализаторами, в которых носителем является Al_2O_3 или SiO_2 [23–25]. Соответственно покрытие поверхности оксидных носителей тонким слоем углерода должно приводить к дальнейшему получению высокоактивных катализаторов, содержащих однослойные частицы сульфидного активного компонента. Как правило, в промышленности используется жидкофазное сульфидирование катализаторов, приводящее к преимущественному получению монослойной Co(Ni)MoS фазы [22]. К сожалению, образцы катализаторов после жидкофазного сульфидирования всегда содержат несколько процентов углеродистых отложений, точное место локализации которых невозможно однозначно установить. Однако ранее нами было показано, что при газофазном сульфидировании катализаторов, приготовленных с использованием биметаллических комплексов с цитратными лигандами, в катализаторе остается 1–2 % углерода, являющегося продуктом разложения лигандов [35, 36]. Наличие этих углеродистых продуктов в катализаторе приводит к уменьшению среднего количества слоев в пакетах CoMoS фазы и возрастанию активности в обессеривании по сравнению с несодержащими углерода катализаторами [35, 36]. Соответственно весьма вероятно, что в катализаторе CoNiMo(ИК) углеродистые отложения образуют прослойку между сульфидным активным компонентом и оксидом алюминия. Эта прослойка экранирует активный компонент от нежелательного химического взаимодействия с носителем и способствует получению большей доли однослойных частиц Co(Ni)MoS фазы в катализаторе CoNiMo(ИК) по сравнению с импортным CoNiMo катализатором (см. рис. 4).

Заключение

Разработан новый CoNiMo(ИК) катализатор глубокой гидроочистки вакуумного газойля, позволяющий получать сырье каталитического крекинга, содержащее 200–500 ppm серы при температуре гидроочистки на 5–20 °C ниже, и с выходами на 4–13 % больше, чем на

современных импортных и отечественных катализаторах. По сравнению с импортными катализаторами катализатор CoNiMo(ИК) содержит значительно меньше дорогостоящих активных металлов и имеет большую механическую прочность. Улучшенные каталитические свойства катализатора CoNiMo(ИК) обусловлены наличием в его составе дисперсной триметаллической Co(Ni)MoS фазы в форме преимущественно однослойных частиц, а также оптимальными для гидроочистки ВГО текстурными характеристиками. Технология приготовления катализатора подготовлена к промышленной реализации на линии по производству катализаторов гидроочистки ООО «НПК«Синтез», Барнаул, производительностью 1000 т/год. В ходе работы определены основные технологические режимы процесса гидроочистки ВГО, обеспечивающие получение сырья каталитического крекинга с заданным содержанием серы с максимальными выходами.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФГБУН ИК СО РАН на 2013–2016 гг. (проект базового бюджетного финансирования № V.46.2.7 «Разработка катализаторов и технологических основ гидропереработки вторичных нефтяных фракций, содержащих непредельные углеводороды», приоритетное направление V.46 Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг.).

Литература

1. Speight J.G. The Refinery of the Future, William Andrew is an imprint of Elsevier, 2011, Chapter 6, P. 181.
2. Sadeghbeigi R. Fluid Catalytic Cracking Handbook, Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier, (Third Edition), 2012, Chapter 3. FCC Feed Characterization. P. 51.
3. Salazar-Sotelo D., Maya-Yescas R., Mariaca-Dominguez E., Rodriguez-Salomon S., Aguilera-Lopez M. // Catalysis Today 98 (2004) 273–280.
4. Fisher I.P. // Applied Catalysis, 65 (1990) 189–210.
5. Stratiev D.S., Shishkova I.K., Dobrev D.S. // Fuel Processing Technology 94 (2012) 16–25.
6. Постановление Правительства Российской Федерации 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.
7. ГОСТ Р 51866—2002 (ЕН 228—2004). Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия [27.09.13].
8. Song C. // Catalysis Today, 2003, Vol. 86. P. 211.
9. Brunet S., Mey D., Perot G., Bouchy C., Diehl F. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review. // Applied Catalysis A: General 278 (2005) 143–172.
10. Sadeghbeigi R. Fluid Catalytic Cracking Handbook, Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier, (Third Edition), 2012, Chapter 8 Products and Economics. P. 169.

11. Barrera R. Advanced Refining Technologies, https://www.grace.com/About/Businesses/Documents/ART_HDS_Catalyst_Systems_XVIII_Foro_PEMEX-IMP_11Jul12.pdf (дата обращения 17.04.2014).
12. Drazenovic D., Jednacac K., Sertic Bionda K. The impact of FCC feed hydrotreatment on the yields and quality of cracking products, *Goriva i maziva* 5 (2005) 337–352.
13. Капустин В.М., Рудин М.Г. Химия и технология переработки нефти. М.: Химия, 2013. 496 с.
14. Плешакова Н.А., Шейкина Н.А., Тыщенко В.А., Наумова Л.В. // Химия и технология топлив и масел. 2003. № 3. С. 22.
15. Плешакова Н.А., Логинова А.Н., Шабалина Т.Н., Шейкина Н.А., Тыщенко В.А., Наумова Л.В. // Химия и технология топлив и масел. 2003. № 3. С. 24.
16. <http://www.albemarle.com/Products-and-Markets/Catalyst-Solutions/Refinery-Catalyst-Solutions/Clean-Fuels-Technologies/Hydrotreating-1578.html> (Дата обращения 17.03.2014).
17. <http://www.axens.net/product/catalysts-a-adsorbents/127/hr-568.html> (Дата обращения 21.04.2014).
18. Eijsbouts S. Hydrotreating Catalysts. In «Synthesis of Solid Catalysts» Edited Krijn P. de Jong, 2009 VILEY-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Weinheim, P. 302.
19. Ancheyta J., Rana M.S., Furimsky E. // Catal. Today. 109 (2005) 3.
20. Mederos F.S., Ancheyta J., Chen J. // Applied Catalysis A: General 355 (2009) 1–19.
21. Macias M.J., Ancheyta J. // Catalysis Today 98 (2004) 243–252.
22. Eijsbouts S., Van den Oetelaar L.C.A., van Puijenbroek R.R. // J. Catal. 229 (2005) 352–364.
23. Topsøe H. // Appl. Catal. A: General 322 (2007) 3–8.
24. Hensen E.J.M., de Beer V.H.J., van Veen J.A.R., van Santen R.A. // Catal. Lett. 84 (2002) 59.
25. Van Veen J.A.R., Gerkema E., van der Kraan A.M., Knoester A. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1987) 1684.
26. Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. // Catal. Today 153 (2010) 1–68.
27. Dumeignil F., Sato K., Imamura M., Matsubayashi N., Payen E., Shimada H. // Appl. Catal. A: General 315 (2006) 18–28.
28. Sun M., Nicosia D., Prins R. // Catal. Today 86 (2003) 173–189.
29. Fujikawa T. // J. Jap. Petrol. Inst., 50(5) (2007) 249–261.
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. // Catalysis Today, 220–222 (2014) 66–77.
31. Klimov O.V., Pashigreva A.V., Fedotov M.A., Kochubey D.I., Chesalov Y.A., Bukhtiyarova G.A., Noskov A.S. // J. Mol. Catal. A: Chemical., 322. № 1–2, (2010) P. 80–89.
32. Klimov O.V., Pashigreva A.V., Bukhtiyarova G.A., Budukva S.V., Fedotov M.A., Kochubey D.I., Chesalov Y.A., Zaikovskii V.I., Noskov A.S. // Catalysis Today. 150 (2010) P. 196–206.
33. Pashigreva A.V., Klimov O.V., Bukhtiyarova G.A., Kochubey D.I., Prosvirin I.P., Chesalov Y.A., Zaikovskii V.I., Noskov A.S. // Catalysis Today. 150 (2010) P. 164–170.
34. Pashigreva A.V., Klimov O.V., Bukhtiyarova G.A., Fedotov M.A., Kochubey D.I., Chesalov Y.A., Zaikovskii V.I., Prosvirin I.P., Noskov A.S. // Studies in Surface Science and Catalysis. 175 (2010) P. 109–116.
35. Leonova K.A., Klimov O.V., Gerasimov E.Yu., Dik P.P., Pereyma V.Yu., Budukva S.V., Noskov A.S. // Adsorption. 19. № 2–4. (2013) P. 723–732.
36. Leonova K.A., Klimov O.V., Kochubey D.I., Chesalov Y.A., Gerasimov E.Yu., Prosvirin I.P., Noskov A.S. // Catalysis Today 220–222 (2014) 327–336.
37. Пат. 2472585 РФ. Катализатор, способ приготовления носителя, способ приготовления катализатора и способ гидроочистки углеводородного сырья / О.В. Климов, Г.И. Корякина, С.В. Будуква, К.А. Леонова, В.Ю. Перейма, П.П. Дик, А.С. Носков, О.А. Парахин. Опубл. 20.01.2013. Бюл. № 2.
38. Пат. 2474474 РФ. Катализатор, способ его приготовления и способ получения малосернистого дизельного топлива / О.В. Климов, Г.И. Корякина, К.А. Леонова, С.В. Будуква, В.Ю. Перейма, А.С. Носков. Опубл. 10.02.2013. Бюл. № 4.
39. Пат. 2478428 РФ. Катализатор гидроочистки углеводородного сырья, носитель для катализатора гидроочистки, способ приготовления носителя, способ приготовления катализатора и способ гидроочистки углеводородного сырья / О.В. Климов, Г.И. Корякина, К.А. Леонова, С.В. Будуква, В.Ю. Перейма, П.П. Дик, А.С. Носков, О.А. Парахин. Опубл. 10.04.2013. Бюл. № 10.
40. Пат. 2387475 РФ. Катализатор, способ его приготовления и процесс гидроочистки углеводородного сырья / О.В. Климов, М.А. Федотов, Г.А. Бухтиярова, А.В. Пашигрева, Е.Н. Кириченко, С.В. Будуква, Г.И. Корякина, А.С. Носков. Опубл. 27.04.2010. Бюл. № 12.
41. Пат. 2402380 РФ. Катализатор гидроочистки углеводородного сырья, способ его приготовления и процесс гидроочистки / О.В. Климов, Г.А. Бухтиярова, А.В. Пашигрева, А.Л. Нуждин, С.В. Будуква, Г.И. Корякина, А.С. Носков. Опубл. 27.10.2010. Бюл. № 30.
42. Официальный сайт Ангарского завода катализаторов и органического синтеза <http://www.kataliz.ru/product.files/gidrooch.htm> (дата обращения 24.04.2014).
43. Официальный сайт Новокуйбышевского завода катализаторов, <http://www.nzk.ru/production/3> (дата обращения 24.04.2014).
44. Официальный сайт КНТ-Групп <http://www.kntgroup.ru/assets/files/ru/RK442M.pdf> (дата обращения 24.04.2014).
45. Pashigreva A.V., Bukhtiyarova G.A., Klimov O.V., Chesalov Y.A., Litvak G.S., Noskov A.S. // Catalysis Today. Vol. 149. № 1–2, 2010. P. 19–27.
46. Бухтиярова Г., Климов О., Пашигрева А., Александров П., Кашкин В., Носков А. // Oil & Gas Journal Russia. 3(37) 2010. С. 58–66.
47. Hillerova E., Morishige H., Inamura K., Zdrzil M. // Appl. Catal. A: General 156 (1997) 1–17.
48. Richardson S.M., Nagaishi H., Gray M.R. // Ind. Eng. Chem. Res., 35 (1996) 3940–3950.