

УДК 665.654.2; 544.478.42

## ГИДРОКРЕКИНГ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ НА ТРЕХСЛОЙНЫХ ПАКЕТАХ, СОСТОЯЩИХ ИЗ НАНЕСЕННЫХ СУЛЬФИДНЫХ NiMo И NiW КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2014 г. П.П. Дик<sup>1</sup>,  
В.Ю. Перейма<sup>1</sup>, О.В. Климов<sup>1</sup>,  
Г.И. Корякина<sup>1</sup>, С.В. Будуква<sup>1</sup>,  
К.А. Леонова<sup>1</sup>,  
Е.Ю. Герасимов<sup>1,2</sup>,  
И.Г. Данилова<sup>1</sup>, А.С. Носков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

<sup>2</sup> Новосибирский национальный исследовательский  
государственный университет

### Введение

Наблюдаемые тенденции в нефтепереработке, такие как увеличение глубины нефтепереработки, ухудшение качества сырья, вовлекаемого в переработку, и необходимость повышения качества выпускаемых моторных топлив, обуславливают повышенный интерес к процессам гидрокрекинга. Схема нефтепереработки, ориентированная на выработку средних дистиллятов, в условиях текущего законодательства Российской Федерации является наиболее эффективной [1]. Ключевой стадией такой схемы является процесс гидрокрекинга вакуумного газойля (ВГО), ориентированный на получение средних дистиллятов. Создание более активных и селективных катализаторов и подбор их комбинаций — это эффективный путь совершенствования процессов гидрокрекинга. Среди различных вариантов процесса гидрокрекинга однопроходный одностадийный процесс является технологически наиболее простым и, следовательно, требует наименьших капиталовложений [2]. При однопроходном одностадийном процессе в реактор гидрокрекинга загружают комбинацию или, используя другой термин, пакет катализаторов, включающий катализатор гидроочистки и цеолитсодержащий катализатор, либо один катализатор на основе аморфного алюмосиликата (ААС). При использовании одного слоя катализатора на основе ААС достигается больший выход целевого продукта, однако пакеты катализаторов получили большее распространение, поскольку обладают такими преимуществами, как: высокая активность, стабильность, обеспечивающая больший межрегенерационный пробег, повышенное качество средних дистиллятов, в частности более

высокое цетановое число для дизельной фракции и большая высота некоптящего пламени для керосиновой [3, 4]. В случае пакета катализаторов сырье сначала попадает на слои катализаторов гидроочистки, где из сырья удаляются серо- и азотсодержащие органические соединения, являющиеся каталитическими ядами для катализаторов гидрокрекинга на основе цеолитов, на которые сырье поступает в дальнейшем. Катализаторы гидрокрекинга являются бифункциональными, при этом гидрирующую и гидрообессеривающую функции чаще всего выполняет так называемый NiMo либо NiW сульфидный активный компонент, представляющий собой высокодисперсные частицы сульфида молибдена или вольфрама, декорированные по краям катионами никеля, а крекирующую — аморфные алюмосиликаты или цеолит Y. Для пакетов, состоящих из слоя катализаторов гидроочистки и слоя цеолитсодержащих катализаторов гидрокрекинга, для достижения высокой активности необходимо определенное количественное соотношение этих каталитических слоев в пакете [5]. Гидрокрекинг ВГО на пакетах катализаторов изучался в работах [4–7]. В работе [4], посвященной пакетам NiMo катализаторов для гидрокрекинга ВГО с повышенным выходом дизельной фракции, было обнаружено, что среди пакетов, содержащих катализатор на основе цеолита Y, наибольший выход дизельной фракции достигается на трехслойном пакете, состоящем из слоев катализатора: на основе оксида алюминия, на основе цеолита Y и на основе ААС. Выход дизельной фракции на этом пакете достигал 49,2 мас.% при 380 °С, в то время как выход дизельной фракции на цеолитсодер-

жащих катализаторах без предварительного слоя катализатора гидроочистки в идентичных условиях испытания на той же установке составлял лишь 23—24 мас.% [8]. Значительная разница в выходе дизельной фракции указывает на то, что эффективность предварительной гидроочистки существенно влияет на выход продуктов гидрокрекинга. Пакеты из трех катализаторов возможно использовать в современных промышленных процессах. Так, фирма Ахелс для достижения высоких выходов средних дистиллятов при одностадийной однопроводной схеме процесса гидрокрекинга предлагает пакет, содержащий: катализатор серии HRK на основе оксида алюминия (верхний слой), цеолитсодержащий катализатор серии НУК (нижний слой) и катализатор на основе ААС серии HDK между ними [9]. Как было упомянуто выше, гидрирующую и обессеривающую функции в катализаторах гидрокрекинга, в зависимости от используемого металла, выполняет сульфидный активный NiMo или NiW компонент. В литературе неоднократно упоминается, что сульфидные NiW катализаторы обладают большей гидрирующей активностью, чем NiMo катализаторы [10, 11]. Однако в превращении серо- и азотсодержащих соединений NiMo катализаторы, как правило, проявляют более высокую активность в сравнении с NiW катализаторами [12, 13]. Поэтому целесообразно использовать NiMo катализатор в качестве верхнего слоя для предварительной гидроочистки и NiW катализаторы в качестве нижних слоев пакета катализаторов гидрокрекинга.

Настоящая работа посвящена изучению влияния природы активного металла (Mo либо W) на текстурные и кислотные свойства катализаторов гидрокрекинга, дисперсность сульфидного активного компонента, а также выявлению взаимосвязи этих характеристик с активностью и селективностью трехслойных пакетов, составленных из этих катализаторов в одностадийном процессе гидрокрекинга вакуумного газойля.

## Экспериментальная часть

### Материалы для приготовления носителей

Для приготовления носителей использовали псевдобемит AlOОН производства Ишимбайского специализированного химического завода катализаторов, Россия; цеолит Y в NH<sub>4</sub><sup>+</sup> форме CBV-712 производства Zeolyst; аморфный алюмосиликат с соотношением Si/Al = 0,9. ААС был приготовлен методом последовательного осаждения по методике, близкой к описанной в [14]. Более подробно исходные материалы охарактеризованы в работе [4].

### Приготовление носителей

Приготовлены три различных носителя: чистый  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (далее Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); содержащий 30 % цеолита Y и 70 %  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (далее Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); содержащий 70 % ААС и 30 %  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (далее ААС-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Носители Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ААС-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> готовили следующим образом: смешива-

Таблица 1

**Содержание активных металлов в катализаторах и текстурные характеристики приготовленных носителей и катализаторов**

Катализатор		NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiMo/ААС-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiW/ААС-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiMo/Y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiW/Y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Содержание Ni, мас. %		3,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Содержание Mo, мас. %		12,0	7,5	–	7,5	–
Содержание W, мас. %		–	–	14,4	–	14,4
Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Носитель	230	244	244	353	353
	Катализатор	155	154	147	290	308
	Разность*	–75	–90	–97	–63	–45
Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Носитель	0,76	0,55	0,55	0,56	0,56
	Катализатор	0,49	0,41	0,38	0,42	0,42
	Разность*	–0,27	–0,14	–0,17	–0,14	–0,14
Средний диаметр пор, Å	Носитель	132	90	90	47,8	47,8
	Катализатор	127	107	102	43,1	40,6
	Разность*	–5	+17	+12	–4,7	–7,2

\* Разность значений для катализатора и соответствующего носителя.

ли сухие порошки псевдобемита и ААС либо цеолита Y, после чего смесь пептизировали водным раствором азотной кислоты (кислотный модуль 0,03—0,05). При получении носителя  $Al_2O_3$  псевдобемит пептизировали водным раствором аммиака (аммиачный модуль 0,05). Полученные пасты формовали методом экструзии через фильеру с отверстием в форме трилистника. Экструдаты сушили в токе воздуха при 120 °С, затем прокачивали при 550 °С. Во всех случаях диаметр сечения гранул носителя составлял приблизительно 1,5 мм. Текстуальные характеристики полученных носителей приведены в табл. 1

### Приготовление катализаторов

Для приготовления NiMo катализаторов носители 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 [15]. Использовали растворы таких концентраций, чтобы содержание Ni и Mo в катализаторах NiMo/Y- $Al_2O_3$  и NiMo/AAC- $Al_2O_3$  составляло 2,5 и 7,5 мас.% соответственно, а в катализаторе NiMo/ $Al_2O_3$  — 3,5 и 12,0 мас.% соответственно. Для приготовления NiW/Y- $Al_2O_3$  и NiW/AAC- $Al_2O_3$  катализаторов носители пропитывали по влагоемкости раствором, приготовленным последовательным растворением гидроксида никеля и паравольфрамата аммония в водном растворе лимонной кислоты. Использовали растворы таких концентраций, чтобы содержание Ni и W в катализаторах было эквимолярно содержанию Ni и Mo в NiMo/Y- $Al_2O_3$  и NiMo/AAC- $Al_2O_3$  катализаторах. Таким образом, содержание Ni и W в катализаторах NiW/Y- $Al_2O_3$  и NiW/AAC- $Al_2O_3$  составляло 2,5 и 14,4 мас.% соответственно. Пропитанные катализаторы сушили при 120 °С. Далее все катализаторы, кроме NiMo/ $Al_2O_3$ , прокачивали при 550 °С.

### Испытание катализаторов в гидрокрекинге вакуумного газойля

Эксперименты по гидрокрекингу ВГО проводили на проточной установке высокого давления в реакторе с неподвижным слоем катализатора, подробно описанной в [8, 16]. Для испытания отбирали гранулы катализаторов без дефектов, длиной 3—6 мм. Общая масса загружаемых в реактор катализаторов во всех случаях составляла 22 г. Для загрузки реактора готовили отдельно смесь каждого катализатора с инертным разбавителем — SiC, после чего смеси загружали в реактор послойно. Расположение и навески катализаторов

в пакетах приведены в табл. 2. Было составлено три трехслойных пакета катализаторов, обозначенных как Мо-Мо-Мо, Мо-W-Мо, Мо-W-W (слева направо: верхний, средний, нижний слой), содержащих в качестве верхнего слоя NiMo/ $Al_2O_3$ , среднего слоя — NiMo/AAC- $Al_2O_3$  либо NiW/AAC- $Al_2O_3$ ; в качестве нижнего слоя — NiMo/Y- $Al_2O_3$  либо NiW/Y- $Al_2O_3$ .

Катализаторы сульфидировали непосредственно в реакторе прямогонным газойлем с собственным содержанием серы 1,43 мас.%, в котором было растворено 1,5 мас.% диметилдисульфида и 0,75 мас.% анилина. Давление водорода при проведении сульфидирования составляло 3,5 МПа, остальные параметры аналогичны описанным в [8].

Таблица 2

#### Схема составления пакетов (направление сырьевого потока – от 1-го слоя к 3-му)

Обозначение пакета	Мо-Мо-Мо	Мо-W-Мо	Мо-W-W
Первый слой	NiMo/ $Al_2O_3$ 6,5 г; 40 мл SiC	NiMo/ $Al_2O_3$ 6,5 г; 40 мл SiC	NiMo/ $Al_2O_3$ 6,5 г; 40 мл SiC
Второй слой	NiMo/AAC- $Al_2O_3$ 6,5 г; 40 мл SiC	NiW/AAC- $Al_2O_3$ 6,5 г; 40 мл SiC	NiW/AAC- $Al_2O_3$ 6,5 г; 40 мл SiC
Третий слой	NiMo/Y- $Al_2O_3$ 9 г; 40 мл SiC	NiMo/Y- $Al_2O_3$ 9 г; 40 мл SiC	NiW/Y- $Al_2O_3$ 9 г; 40 мл SiC

Таблица 3

#### Характеристики 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, кг/м <sup>3</sup> (20 °С)	925

В качестве сырья для гидрокрекинга использовали ВГО, основные характеристики которого приведены в табл. 3. Гидрокрекинг проводили при условиях, типичных для промышленных установок гидрокрекинга российских НПЗ, а именно: давление 10,0 МПа, массовый расход сырья  $0,82 \text{ ч}^{-1}$ , соотношение  $\text{H}_2/\text{сырье} = 1130 \text{ н. л/л}$ . В течение первых 12 ч температура в реакторе составляла  $360 \text{ }^\circ\text{C}$ , далее температуру поднимали до  $380 \text{ }^\circ\text{C}$  и выше. При каждой температуре эксперимент проводили не менее 54 ч с отбором газообразных продуктов каждые 6 ч. Накопленные жидкие продукты отбирали раз в 6 ч. Газообразные продукты анализировали методом газовой хроматографии. Жидкие продукты разгоняли при атмосферном давлении по ГОСТ 2177–99 на фракции: бензиновую ( $<180 \text{ }^\circ\text{C}$ ), дизельную ( $180\text{--}360 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и остаток ( $>360 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Выходы продуктов определяли суммированием количества фракций, полученных при разгонке жидких продуктов, и фракций, содержащихся в газообразных продуктах. Конверсия ВГО и селективность по отношению к выходу дизельной фракции были рассчитаны в соответствии с формулами (1) и (2).

$$\text{Конверсия ВГО} = \left( 1 - \frac{\text{Остаток (мас.\%) в продукте}}{\text{Остаток (мас.\%) в сырье}} \right) \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где «остаток (мас.%) в сырье» равен 93,0.

$$\text{Селективность к дизельной фракции} = \frac{\text{Дизельная фракция (мас.\%) в продукте}}{100 - \text{остаток (мас.\%) в продукте}} \cdot 100 \%. \quad (2)$$

### Изучение образцов носителей и катализаторов

Содержание элементов в катализаторах в оксидной форме определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) с использованием прибора Optima 4300 DV.

Текстурные характеристики приготовленных носителей и катализаторов в оксидной форме определяли из данных низкотемпературной адсорбции азота, полученных с использованием прибора ASAP-2400 (Micromeritics, США).

Изучение поверхности катализаторов в сульфидной форме осуществляли с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) с разрешением по решетке  $0,14 \text{ нм}$  при ускоряющем напряжении  $200 \text{ кВ}$ .

Для съёмки использовали катализаторы, выгруженные из реактора после каталитических испытаний. Поры таких катализаторов заполнены дизельным топливом, что предотвращает контакт с воздухом. 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  $4 \text{ см}^{-1}$  и числом сканов, равным 250. Перед регистрацией спектров образцы катализаторов в оксидной форме прессовали в таблетки толщиной, соответствующей примерно  $0,010\text{--}0,014 \text{ г/см}^2$ . Таблетки помещали в кварцевую ячейку для проведения адсорбционных измерений с окнами из  $\text{CaF}_2$  и тренировали на вакуумно-адсорбционной установке под вакуумом при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1,5 ч до остаточного давления  $p < 10^{-3}$  торр. Адсорбционные измерения выполняли при  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  и давлении  $\text{CO}$  от 0,1 до 10 торр. Для оценки силы брэнстедовских кислотных центров (БКЦ) использовали шкалу сродства к протону (РА):  $\text{РА} [\text{кДж/моль}] = 1390 - 442 \lg[(\Delta\nu_{\text{OH}}^{\text{OH}\cdot\text{CO}})/(\Delta\nu_{\text{OH}}^{\text{SiOH}\cdot\text{CO}})]$ , где  $\Delta\nu_{\text{OH}}^{\text{OH}\cdot\text{CO}}$  — сдвиг полосы поглощения (п.п.) валентных колебаний ОН-групп в низкочастотную область, вызванный образованием водородной связи с молекулой  $\text{CO}$ ;  $\Delta\nu_{\text{OH}}^{\text{SiOH}\cdot\text{CO}}$  — сдвиг п.п. SiOH групп аэросила при образовании водородной связи с  $\text{CO}$ . Чем больше величина сдвига ( $\Delta\nu_{\text{OH}}^{\text{OH}\cdot\text{CO}}$ ), тем сильнее БКЦ. Силу льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) оценивали по теплоте адсорбции  $\text{CO}$ , рассчитанной из величины сдвига частоты п.п. адсорбированного  $\text{CO}$   $\nu(\text{CO})$  по формуле  $Q_{\text{CO}} [\text{кДж/моль}] = 10,5 + 0,5(\nu_{\text{CO}} - 2143)$ . Концентрации центров оценивали из интегральной интенсивности п.п. по методике [17].

## Результаты и обсуждение

### Исследование катализаторов методом азотной порометрии

Текстурные характеристики приготовленных катализаторов типичны для катализаторов гидрокрекинга; например, в работах [16, 18–20] удельная площадь поверхности катализаторов гидрокрекинга составляла  $200\text{--}450 \text{ м}^2/\text{г}$ , а объем пор  $0,2\text{--}0,8 \text{ см}^3/\text{г}$ . При нанесении активных металлов происходит закономерное уменьшение удельной площади поверхности и объема пор для всех образцов. Уменьшение удельной площади поверхности для изученных образцов составляет  $45\text{--}97 \text{ м}^2/\text{г}$ , общий объем пор для  $\text{NiM}/\text{AAC-Al}_2\text{O}_3$  и

$\text{NiM}/\text{Y-Al}_2\text{O}_3$  уменьшается на 0,14–0,17  $\text{см}^3/\text{г}$ , а для катализатора  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , содержащего приблизительно в полтора раза больше активных металлов, на 0,27  $\text{см}^3/\text{г}$  (см. табл. 1). Такие изменения текстурных характеристик

являются типичными для случаев нанесения активных металлов в аналогичных концентрациях на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  носители [21]. При нанесении металлов на  $\text{Y-Al}_2\text{O}_3$  средний диаметр пор снизился на 4,7–7,2  $\text{Å}$ . Следовательно, не произошло заметной закупорки пор в составе цеолита нанесенными металлами, поскольку в случае закупорки узких каналов цеолита средний диаметр пор катализаторов  $\text{NiM}/\text{Y-Al}_2\text{O}_3$  должен был возрасти по сравнению с исходным носителем. Распределение пор по размерам для носителей и катализаторов показано на рис. 1. Можно заметить, что объем пор, имеющих диаметр 50–80  $\text{Å}$ , в катализаторе  $\text{NiW}/\text{Y-Al}_2\text{O}_3$  существенно меньше, чем в катализаторе  $\text{NiMo}/\text{Y-Al}_2\text{O}_3$ . В целом нанесенные металлы во всех катализаторах преимущественно локализируются в порах диаметром 60–200  $\text{Å}$ , о чем свидетельствует уменьшение объема этих пор при нанесении металлов. Значительных различий между текстурными характеристиками катализаторов  $\text{NiMo}/\text{AAC-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiW}/\text{AAC-Al}_2\text{O}_3$  не наблюдается.

### Исследование катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)

На снимках ПЭМ всех катализаторов наблюдаются однослойные и многослойные частицы сульфидного компонента. Ни в одном из катализаторов не зарегистрировано значительных количеств сульфида никеля  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ , который обычно отчетливо виден в случае его присутствия в образце. В катализаторах, содержащих цеолит Y либо аморфный алюмосиликат, наблюдаются хорошо окристаллизованные частицы цеолита (с характерным размером 1–1,5 мкм) либо области, соответствующие аморфному алюмосиликату. При этом в данных катализаторах сульфидный компонент локализуется преимущественно на поверхности оксида алюминия, а на поверхности ААС и поверхности частиц цеолита — в меньшей степени. Такая же локализация сульфидного активного компонента наблюдалась в работах [16, 20].

Средняя длина сульфидных слоев и среднее число слоев в сульфидных пакетах приведены в табл. 4. Распределение сульфидных слоев по длине изображено

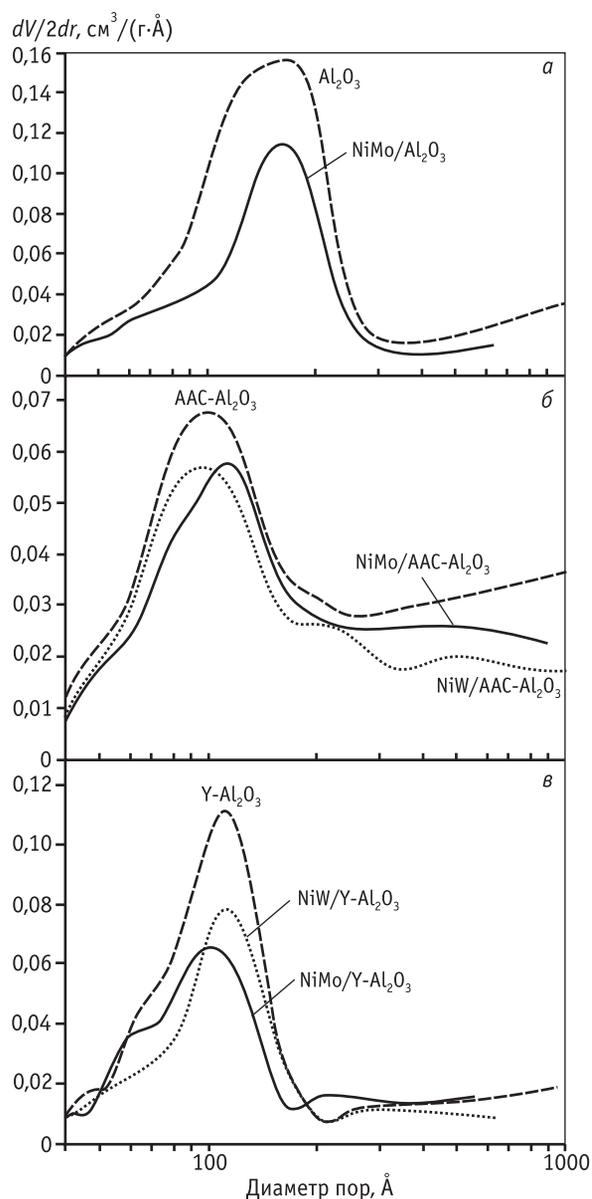


Рис. 1. Распределение пор по размерам в носителях и катализаторах

Таблица 4

#### Характеристики частиц сульфидного компонента в катализаторах

Наименование	$\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{NiMo}/\text{AAC-Al}_2\text{O}_3$	$\text{NiMo}/\text{Y-Al}_2\text{O}_3$	$\text{NiW}/\text{AAC-Al}_2\text{O}_3$	$\text{NiW}/\text{Y-Al}_2\text{O}_3$
Средняя длина сульфидного слоя, $\text{Å}$	38,2	35,6	35,7	44,5	53,3
Среднее число слоев в сульфидных пакетах	1,52	1,29	1,47	1,28	1,47

на рис. 2. Для NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора наблюдаются большая средняя длина сульфидных слоев и большее среднее число слоев в сульфидных пакетах, чем для NiMo/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiMo/Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов,

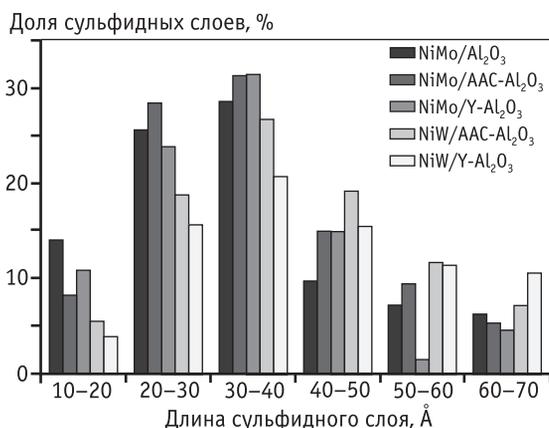


Рис. 2. Распределение слоев сульфидного компонента по длине

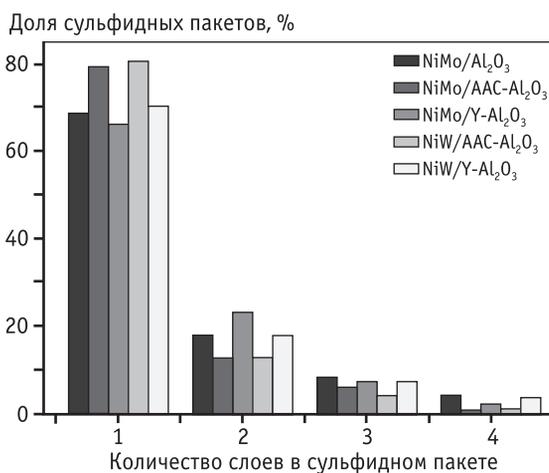


Рис. 3. Распределение частиц сульфидного компонента по количеству слоев

что связано с более высоким содержанием молибдена в NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе. Для NiW катализаторов характерна большая в сравнении с соответствующими NiMo катализаторами средняя длина сульфидных слоев, при этом среднее число слоев в сульфидных пакетах близко. Из распределения сульфидных пакетов по количеству слоев (рис. 3) можно заметить, что во всех изученных катализаторах преобладают одно- и двухслойные сульфидные пакеты. В работе [16] одно- и двухслойные NiW сульфидные пакеты наблюдались в катализаторах, приготовленных с использованием носителя с высокой удельной площадью поверхности, однако длина частиц сульфидного компонента составляла около 7–8 нм.

**Исследование катализаторов методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО**

Кислотные свойства катализаторов в оксидной форме были изучены методом инфракрасной спектроскопии с использованием низкотемпературной адсорбции молекулы-зонда СО (табл. 5).

На поверхности NiM/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов обнаружены очень сильные и слабые льюисовские кислотные центры, характерные для алюмосиликатов и оксида алюминия, и бренstedовские кислотные центры средней силы, представляющие собой ОН-группы на внешней поверхности кристаллитов алюмосиликата. Сила кислотных центров не зависит от используемого М (Мо либо W), концентрация ЛКЦ незначительно выше для NiMo/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора, концентрация БКЦ одинакова для обоих катализаторов.

На поверхности NiM/Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов обнаружены сильные и средней силы льюисовские кислотные центры, очень сильные и средней силы бренstedовские кислотные центры. Очень сильные БКЦ этих образцов

Таблица 5

**Концентрация и сила кислотных центров по данным ИК-спектроскопии адсорбированного СО**

Наименование	Льюисовские кислотные центры			Бренstedовские кислотные центры	
	Очень сильные	Сильные	Средние и слабые	Очень сильные	Средние
Сила кислотных центров	Очень сильные	Сильные	Средние и слабые	Очень сильные	Средние
Параметр*, кДж/моль	Q <sub>CO</sub> = 55	Q <sub>CO</sub> = 49	Q <sub>CO</sub> = 35÷41	PA = 1140÷1150	PA = 1170÷1180
Катализатор:	Концентрация, мкмоль/г				
NiMo/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	–	350	–	16
NiW/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	–	320	–	16
NiMo/Y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	4	140	6	12
NiW/Y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	4	200	10	16

\* Q<sub>CO</sub> – теплота адсорбции СО; PA – сродство к протону.

представляют собой мостиковые Si—O(H)—Al группы в каналах цеолита и гидроксильные группы в частично разрушенных малых полостях цеолита, по силе данные центры близки к БКЦ гетерополикислот. От используемого М (Мо либо W) сила кислотных центров не зависит. Концентрация средней силы ЛКЦ и двух типов БКЦ несколько выше для NiW/Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора.

При сравнении катализаторов на основе ААС и катализаторов на основе цеолита Y видно, что первые характеризуются наличием на их поверхности более сильных ЛКЦ, цеолитсодержащие катализаторы — наличием очень сильных БКЦ. Суммарная концентрация БКЦ несколько выше для цеолитсодержащих катализаторов за счет наличия очень сильных центров, концентрация центров средней силы примерно одинакова для обоих типов катализаторов. Суммарная концентрация ЛКЦ выше для катализаторов на основе ААС, распределение по силе значительно отличается для двух типов катализаторов. ЛКЦ катализаторов на основе ААС представляют собой небольшое количество очень сильных центров и значительное количество слабых центров, в то время как ЛКЦ цеолитсодержащих катализаторов представлены преимущественно сильными и средней силы центрами.

### **Результаты гидрокрекинга ВГО на пакетах катализаторов**

Пакеты сульфидированных катализаторов, обозначенные как Мо-Мо-Мо, Мо-W-Мо и Мо-W-W, были испытаны в гидрокрекинге ВГО. Продуктами гидрокрекинга ВГО были: газообразные углеводороды C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>, бензиновая фракция, дизельная фракция и остаток гидрокрекинга ВГО. В первые часы опыта наблюдалось снижение конверсии ВГО вследствие начальной дезактивации кислотных центров ААС и цеолита Y. По

прошествии 30 ч достигалось стационарное состояние катализаторов, конверсия ВГО и выходы продуктов гидрокрекинга далее практически не менялись.

В табл. 6 приведены усредненные данные анализа пяти проб, отобранных после достижения стационарного состояния при каждой температуре. С повышением температуры процесса наблюдается значительное увеличение конверсии ВГО, выхода бензиновой фракции и углеводородного газа. Как можно видеть из температурной зависимости конверсии ВГО (рис. 4), активность пакетов возрастает в ряду Мо-W-W < Мо-W-Мо < Мо-Мо-Мо. Так как исследование NiMo/ААС-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiW/ААС-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов методами азотной порометрии и ИК-спектроскопии адсорбированных молекул СО не выявило значительных различий между текстурными характеристиками и кислотностью поверхности этих катализаторов, то наблюдаемая между пакетами катализаторов Мо-Мо-Мо и Мо-W-Мо разница в активности обусловлена, по-видимому, различиями в каталитических свойствах NiMo и NiW сульфидного компонента. Известно, что NiMo катализаторы, как правило, обладают большей активностью в превращении серо- и азотсодержащих соединений в сравнении с NiW катализаторами [12, 13]. Так как азотсодержащие соединения, связываясь с кислотными центрами, препятствуют протеканию реакций крекинга, то применение катализаторов с большей деазотирующей активностью должно приводить к большей конверсии ВГО, что и наблюдается в случае использования пакета катализаторов Мо-Мо-Мо. Пакет Мо-W-W проявляет наименьшую активность в гидрокрекинге ВГО.

Селективность в отношении дизельной фракции — целевого продукта гидрокрекинга — изменяется в ином порядке, нежели активность в гидрокрекинге: как видно из рис. 5, она возрастает в ряду Мо-W-W <

Таблица 6

#### **Выход продуктов гидрокрекинга ВГО, мас.%**

Пакет катализаторов	Температура процесса, °С	Газ	Бензиновая фракция	Дизельная фракция	Остаток
Мо-Мо-Мо	380	1,7	14,2	49,2	34,8
	385	2,5	19,5	50,0	28,0
	390	3,2	19,8	49,8	19,8
Мо-W-Мо	380	1,9	10,4	50,8	37,0
	385	2,1	13,5	52,7	31,7
	390	3,1	19,6	52,3	25,0
Мо-W-W	380	2,1	15,0	42,9	40,0
	390	2,8	23,4	47,5	26,3
	395	3,5	29,9	47,6	19,0

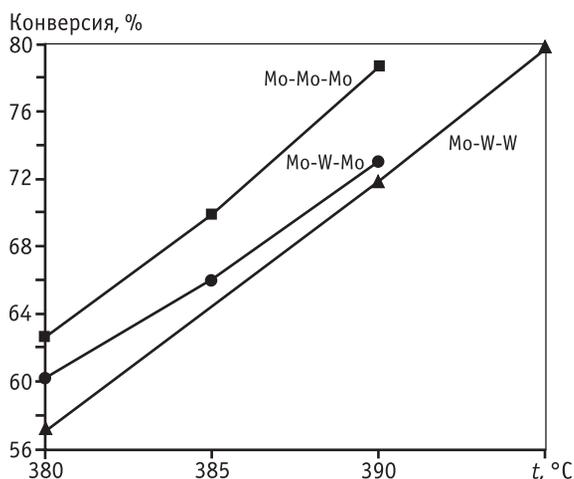


Рис. 4. Зависимость конверсии ВГО от температуры процесса гидрокрекинга

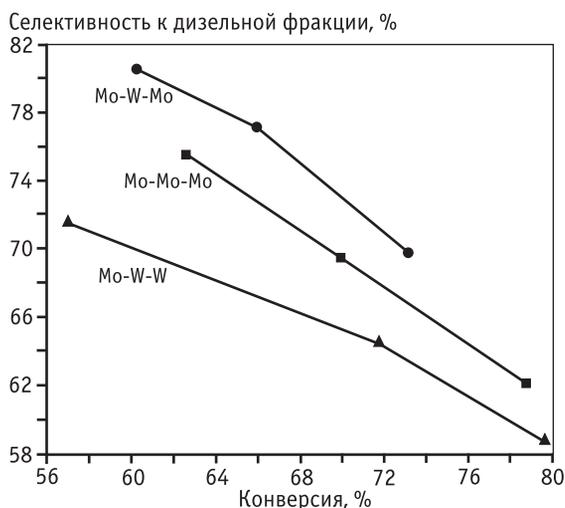


Рис. 5. Зависимость селективности образования дизельной фракции от конверсии ВГО

< Мо-Мо-Мо < Мо-В-Мо. Замена среднего слоя в пакете Мо-Мо-Мо, т.е. катализатора NiMo/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на NiW/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор, приводит к значительному увеличению селективности пакета по отношению к выходу дизельной фракции, что, по-видимому, связано с большей гидрирующей активностью NiW/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора в сравнении с NiMo/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатором. Однако при последующей замене нижнего слоя в пакете Мо-В-Мо, т.е. катализатора NiMo/Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на NiW/Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор, наблюдается резкое снижение селективности, что может объясняться, с одной стороны, практически в 1,7 раза большим содержанием очень сильных кислотных центров в NiW/Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе в сравнении с NiMo/Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатором, а с другой стороны, значительной разницей в

дисперсности сульфидного компонента в NiW/Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiMo/Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах, а также ингибированием гидрирующей функции NiW/Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора сероводородом, накапливающимся к нижнему слою в результате превращения серосодержащих соединений. Кроме того, в NiW/Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе суммарный объем пор, имеющих диаметр 50–80 Å, значительно меньше, чем в NiMo/Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе, что может привести к снижению активности за счет меньшей доступности кислотных центров для реагентов, а также к снижению селективности из-за избыточного крекинга реагентов вследствие затрудненного выхода продуктов. Среди протестированных пакетов катализаторов наибольший выход дизельной фракции был получен с использованием пакета катализаторов Мо-В-Мо и составил 52,7 % при температуре 385 °С.

В работах [16, 18] гидрокрекинг вакуумного газойля проводили в проточных реакторах с неподвижным слоем катализатора при давлении 10 МПа, объемной скорости подачи сырья 1 ч<sup>-1</sup>, соотношении H<sub>2</sub>/сырье около 1000 н. л/л и температурах 380–410 °С. Это близко к условиям проведения процесса в данной работе, что позволяет сравнивать достигнутые показатели гидрокрекинга. На лучшем из катализаторов в работе [18] конверсия при 380 °С составляла 54 %, а выход дизельной фракции — 21,5 мас.%, на лучшем катализаторе из работы [16] — 32,4 % и 24,6 мас.% соответственно. В настоящей работе при близких условиях на пакетах катализаторов конверсия составляла 57–63 %, а выход дизельной фракции 42,9–50,8 мас.%.

## Заключение

В рамках данной работы были приготовлены NiMo и NiW катализаторы с использованием в качестве носителей Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. По данным ПЭМ, во всех приготовленных катализаторах сульфидный компонент находится преимущественно в форме однослойных и двухслойных сульфидных пакетов, при этом для NiW катализаторов в сравнении с соответствующими NiMo катализаторами характерна большая средняя длина сульфидных слоев. В катализаторах, содержащих оксид алюминия в качестве связующего и аморфный алюмосиликат либо цеолит, сульфидный компонент локализуется преимущественно на поверхности оксида алюминия, а в меньшей степени — на поверхности AAC и поверхности частиц цеолита.

Проведены испытания в гидрокрекинге вакуумного газойля трех трехслойных пакетов катализаторов, обозначенных как Мо-Мо-Мо, Мо-В-Мо, Мо-В-В (слева

направо: основной металл катализатора верхнего, среднего и нижнего слоев), содержащих NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор (верхний слой); NiMo/ААС-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> либо NiW/ААС-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор (средний слой); NiMo/Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> либо NiW/Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор (нижний слой). Обнаружено, что в ряду пакетов Мо-Мо-Мо, Мо-W-Мо, Мо-W-W имеет место снижение конверсии вакуумного газойля. Показано, что наибольшей селективностью по отношению к дизельному топливу обладает пакет катализаторов Мо-W-Мо, который содержит NiW/ААС-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор в качестве среднего слоя. Таким образом, замена катализатора среднего слоя в пакете, составленном только из NiMo катализаторов, на NiW катализатор приводит к значительному, на 2,7 мас.%, увеличению выхода дизельной фракции.

Проведенные исследования позволяют рекомендовать применение трехслойного пакета катализаторов, содержащего в качестве слоев: NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор (верхний), NiW/ААС-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор (средний) и NiMo/Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор (нижний), для одностадийного однопроходного процесса гидрокрекинга вакуумного газойля, ориентированного на повышенный выход средних дистиллятов.

*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 годы).*

## 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. // Hydrotreatment 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. Esener A.A., Maxwell I.E. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1989. Vol. 50 P. 263–271.
6. Gosselink J.W., Pavard A., Stork W.H.J. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1989. Vol. 53. P. 385–397.
7. Sadighi S., Ahmad A., Rashidzadeh M. // Korean J. Chem. Eng. 2010. Vol. 27. P. 1099–1108.
8. Иванова А.С., Корнеева Е.В., Бухтиярова Г.А., Нурдин А.Л., Буднева А.А., Просвирин И.П., Зайковский В.И., Носков А.С. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. С. 457–469.
9. Axens hydrocracking, brochure, 2014 March, <http://www.axens.net/document/872/hydrocracking-brochure/english.html>
10. Yasuda H., Higo M., Yoshitomi S., Sato T., Imamura M., Matsubayashi H., Shimada H., Nishijima A., Yoshimura Y. // Catal. Today. 1997. Vol. 39. P. 77.
11. Halacheva T., Navaa R., Dimitrov L. // Applied Catalysis A: General. 1998. Vol. 169. P. 111–117.
12. Kabe T., Aoyama Y., Wang D., Ishihara A., Qian W., Hosoya M., Zhang Q. // Applied Catalysis A: General. 2001. Vol. 209. P. 237–247.
13. Silva-Rodrigo R., Calderón-Salas C., Melo-Banda J.A., Domínguez J.M., Vázquez-Rodríguez A. // Catal. Today. 2004. Vol. 98. P. 123–129.
14. Pat. № 6399530 US. Amorphous silica-alumina, a carrier combination and a hydrocracking catalyst containing the same, and processes for the preparation thereof. 2002.
15. Пат. №2472585 РФ. Катализатор, способ приготовления носителя, способ приготовления катализатора и способ гидроочистки углеводородного сырья. 2013.
16. 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.
17. Паукштис Е.А. ИК спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992.
18. Ali M.A., Tatsumi T., Masuda T. // Applied Catalysis A: General. 2002. Vol. 233. P. 77–90.
19. Azfar H., Ahmed S. Ali M.A., Hamid H., Inui T. // Applied Catalysis A: General. 2002. Vol. 220. P. 59–68.
20. Henry R., Tayakout-Fayolle M., Afanasiev P., Lorentz C., Lapisardi G., Pirngruber G. // Catalysis Today. 2014. Vol. 220–222. P. 159–167.
21. 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.