

На правах рукописи

МОИСЕЕВ
Алексей Вячеславович

**ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЕ ПРЯМОГОННЫХ И ВТОРИЧНЫХ
ВАКУУМНЫХ ГАЗОЙЛЕЙ НА $\text{Ni}_6\text{PMo}_n\text{W}_{(12-n)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРАХ**

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

САМАРА – 2020

Работа выполнена на кафедре «Химическая технология переработки нефти и газа» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет»

Научный руководитель:

МАКСИМОВ Николай Михайлович

кандидат химических наук, доцент
Самарский государственный технический университет, кафедра «Химическая технология переработки нефти и газа»

Официальные оппоненты:

АХМЕТОВ Арслан Фаритович

доктор технических наук, профессор,
заслуженный деятель науки РФ
Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра «Технология нефти и газа», заведующий кафедрой

БУЛАНОВА Анджела Владимировна

доктор химических наук, профессор
Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, кафедра «Физической химии и хроматографии»

Ведущая организация:

«Центр новых химических технологий» ФГБУН ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал)

Защита состоится «16» февраля 2021 г. в 14 часов 00 мин на заседании диссертационного совета Д212.217.05 при ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, ауд. 200.

Отзывы по данной работе в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу: Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, на имя ученого секретаря диссертационного совета Д 212.217.05; тел./факс. (846) 3322122, *e-mail* orgchem@samgtu.ru. В отзыве просим указывать почтовый адрес, номер телефона, электронную почту, наименование организации, должность, шифр и наименование научной специальности.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Самарского государственного технического университета (ул. Первомайская, 18) и на сайте диссертационного совета Д 212.217.05 <http://d21221705.samgtu.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.217.05
кандидат химических наук

Е.А. Ивлева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

По мере истощения запасов легких и средних нефтей важным сырьевым источником для удовлетворения растущих потребностей в топливе становятся тяжелые и битуминозные нефти. Данный вид сырья предполагает наличие на НПЗ как процессов, углубляющих переработку (деструктивных), так и процессов гидрооблагораживания в различных сочетаниях.

Основным деструктивным процессом, используемым на большинстве НПЗ мира и РФ, был и остается процесс каталитического крекинга. РФ не является исключением в отношении тенденций увеличения объемов потребления продукции каталитического крекинга. В этой связи, становится крайне актуальным расширение сырьевой базы, связанное как с утяжелением вакуумного газойля, так и с поиском альтернативных видов сырья для процесса каталитического крекинга. Каталитический крекинг является наиболее перспективным процессом переработки нефти и тяжелых нефтепродуктов. Перед проведением каталитического крекинга, сырье установки подвергается процессу гидроочистки. Одним из способов подготовки тяжелого нефтяного сырья для процесса гидроочистки является процесс деасфальтизации. Еще одним перспективным процессом переработки тяжелых нефтей и нефтяных остатков из-за своей дешевизны является процесс замедленного коксования.

Продукты этого процесса отличаются высоким содержанием соединений азота, которые являются ингибиторами реакций гидродесульфуризации и гидрирования, кроме того, сами по себе соединения азота подавляют активность катализаторов каталитического крекинга и должны быть максимально полно удалены из него в процессе предварительной гидроочистки.

Обычные катализаторы гидроочистки не всегда решают задачи глубокой гидроочистки смесового сырья процесса каталитического крекинга. Для создания катализаторов необходимо получение данных о реакциях гидрогенолиза сераорганических, азоторганических соединений и гидрирования ненасыщенных компонентов вакуумных фракций нефти, сведений о наиболее благоприятных режимах проведения этих реакций, о взаимном влиянии компонентов сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. Проект № 14.Z50.31.0038 от 20.02.2017 (решение Правительства Российской Федерации № 220).

Цель работы

Исследование особенностей протекания реакций гидрогенолиза сера- и азотсодержащих компонентов и гидрирования ненасыщенных соединений смеси вакуумного газойля с деасфальтизатором и тяжелым газойлем коксования в присутствии $Ni_6PMo_nW_{(12-n)}/Al_2O_3$ катализаторов.

Задачи работы

– исследовать взаимное влияние модельных соединений в реакциях гидродесульфуризации и гидрирования в присутствии $Ni_6PMo_nW_{(12-n)}/Al_2O_3$ катализаторов;

– исследовать превращения азоторганических соединений в зависимости от параметров процесса и наличия сераорганических и ароматических соединений;

- исследовать процесс гидроочистки смесевой нефтяной фракции в практически реализуемом интервале параметров процесса;
- определить кинетические характеристики реакций гидродесульфуризации (ГДС), гидродеазотирования (ГДА) в присутствии $Ni_6PMo_nW_{(12-n)}/Al_2O_3$ катализаторов;
- оценить активность лучших образцов и образца сравнения в реакциях гидрирования (ГИДА) процесса гидроочистки.

Научная новизна

Впервые показано, что изменение константы скорости реакции гидрогенолиза дибензотиофена в присутствии хинолина носит немонотонный характер: при низкой температуре (260 °С) – хинолин промотирует гидродесульфуризацию дибензотиофена (ДБТ), при более высокой (280 °С) наблюдаемый эффект ослабляется. Введение нафталина в реакционную смесь, включающую дибензотиофен, приводит к аналогичным, но менее выраженным закономерностям поведения системы.

Впервые показано, что реакции гидрирования азоторганических соединений (хинолин, акридин) могут протекать на поверхности носителя катализатора гидроочистки.

Впервые показано, что гидрированные формы азоторганических соединений (хинолин) могут выступать в качестве доноров водорода в процессе гидроочистки.

Впервые исследованы кинетические закономерности реакций ГДС и ГДА компонентов смесового сырья (вакуумный газойль – деасфальтизат – тяжелый газойль коксования) на $Ni_6PMo_nW_{(12-n)}/Al_2O_3$ катализаторах. Показано, что процесс гидродесульфуризации и гидродеазотирования компонентов смесового сырья удовлетворительно описывается степенными кинетическими моделями псевдотортого и псевдопервого порядка, соответственно.

Практическая значимость

Полученные данные могут быть использованы при разработке катализаторов и технологий процессов гидроочистки вакуумного газойля в смеси с деасфальтизатом и тяжелым газойлем коксования, при проектировании установок гидроочистки. Обнаруженные эффекты, проявляемые азоторганическими соединениями, в процессе гидроочистки могут стать основой для дальнейших исследований и перспективных разработок с целью снижения температур процесса гидроочистки и повышения селективности реакций гидрогенолиза.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности реакций модельных соединений (ДБТ, хинолин, нафталин) и их смесей на $Ni_6PMo_nW_{(12-n)}/Al_2O_3$ катализаторах;
2. Закономерности гидрирования азоторганических соединений на $Ni_6PMo_nW_{(12-n)}/Al_2O_3$ катализаторах и их носителя;
3. Схема превращения хинолина и нафталина и их участие в межмолекулярном переносе водорода;
4. Кинетические закономерности реакций ГДС и ГДА компонентов смесового сырья на $Ni_6PMo_nW_{(12-n)}/Al_2O_3$ катализаторах;

5. Зависимости концентраций продуктов реакций ГИДА смесового сырья на $Ni_6PMo_nW_{(12-n)}/Al_2O_3$ катализаторах от температуры.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены на 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII (Казань, 2015), VI Всероссийской молодежной научно-технической конференции "Научное химические технологии" (Москва, 2015), Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка – 2016» (Уфа, 2016), XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Перспективы развития фундаментальных наук" (Томск, 2016), Международной конференции-школе по химической технологии «ХТ'16» (Волгоград, 2016), «International symposium on «Feed and processes for the production of clean fuels 2017» (Mexico, 2017), IX научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы» (Москва, 2018), III Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Иваново, 2018), VIIIth International Symposium on Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides (Cabourg, Normandy, France, 2019), VII Международная научно-практическая конференция "Инновационные наукоемкие технологии" (Тула, 2020).

Личный вклад соискателя.

Диссертант лично выполнял синтезы носителя и катализаторов; определял физико-химические и каталитические свойства, обрабатывал полученные результаты; принимал участие в интерпретации и обработке данных физико-химических методов анализа. Совместно с научным руководителем проводился анализ полученных данных, их обобщение и подготовка публикаций.

Публикации

По теме диссертации имеются 5 статей (в журналах из перечня ВАК), 2 патента, 27 тезисов докладов. Общий объем публикаций составляет 6.45 п.л., из них авторский объем публикаций составляет 1.30 а.п.л.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 152 страницах, включает 35 таблиц и 36 рисунков. Список литературы содержит 238 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** рассмотрены современные технологии переработки тяжелых и битуминозных нефтей. Показана роль гидроочистки в комплексной переработке тяжелых нефтяных фракций и необходимость дальнейших исследований в области химии и катализаторов этого процесса на современном этапе развития отечественной нефтепереработки и нефтехимии.

В **первой главе** представлены литературные данные о химическом составе нефтей и нефтяных фракций, использующихся в качестве компонентов сырья процесса гидроочистки с целью его подготовки для процесса каталитического крекинга. Рассмотрены кинетические особенности и механизмы реакций гидрогенолиза сера-, азотсодержащих, металлоорганических соединений и

гидрирования ароматических углеводородов нефтяных фракций на сульфидных $\text{Ni}_6\text{PMo}_n\text{W}_{(12-n)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах. Проанализирована роль соединений-доноров водорода в процессах гидроочистки. Подробно рассмотрены структура и свойства активной фазы и активных центров этих катализаторов, соединения Mo(W) и Ni - предшественники активной фазы, и способы ее формирования. Рассмотрены пути повышения каталитической активности катализаторов гидроочистки. Литературный обзор заканчивается разделом «Постановка задачи».

Во второй главе приведены сведения об объектах и методах исследования.

Носитель для синтеза катализаторов гидроочистки готовили на основе пересаженной гидроокиси алюминия, в которую добавляли азотную кислоту до тех пор, пока pH среды не достигнет 3. Затем на гидротермальной стадии синтеза носителя добавляли 30% триэтиленгликоля для регулирования пористой структуры. Полученный псевдозоль гидроокиси алюминия формовали методом экструзии. Полученные экструдаты сушили на воздухе при температурах 60, 80, 110 °C в течение двух часов, далее проводили нагрев со скоростью 1 °C/мин до 550 °C и прокачивали в течение двух часов. Пористая структура носителя и катализаторов определена в модели BET методом низкотемпературной адсорбции N_2 (Quintochrome Autosorb-1). Носитель характеризовался следующей пористой структурой: удельная площадь поверхности 345 м²/г, объем пор 0.52 см³/г, эффективный радиус пор 45 Å. После прокачивания экструдаты измельчали и отбирали фракцию 0.5 – 0.25 мм.

Синтез оксидных катализаторов гидроочистки проводили методом однократной пропитки носителя по влагоемкости водным раствором соединений-предшественников активных компонентов: молибдена, вольфрама и никеля с последующей сушкой при температурах 60, 80, 110 °C по 2 ч. В качестве исходных соединений использовали 12-фосфорномолибденовую кислоту $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), 12-фосфорновольфрамовую кислоту $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), карбонат никеля (ч.д.а.), лимонную кислоту (х.ч.).

Определение содержания металлов в катализаторах проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа (Shimadzu EDX800HS) по предварительно построенным калибровочным зависимостям (Таблица 1).

Таблица 1 – Результаты исследований физико-химических характеристик оксидной формы синтезированных и промышленного катализаторов

Катализатор*	Содержание, % масс.			Катализатор*	Содержание, % масс.		
	NiO	MoO ₃	WO ₃		NiO	MoO ₃	WO ₃
$\text{Ni}_6\text{PW}_{12}$	2.6	-	20.0	$\text{Ni}_6\text{PMo}_8\text{W}_4$	2.6	8.3	6.7
$\text{Ni}_6\text{PMo}_2\text{W}_{10}$	2.7	2.1	16.7	$\text{Ni}_6\text{PMo}_{10}\text{W}_2$	2.8	10.3	3.3
$\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$	2.8	4.1	13.3	$\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$	2.6	12.4	-
$\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$	2.7	6.2	9.9	Промышленный образец	3.8	19.0	-

*- в дальнейшем описании для сокращенной формы записи носитель в названии катализатора опущен.

Для корректного сравнения катализаторов постоянство мольного содержания металлов-предшественников сульфидной фазы (Mo и W) было выдержано для

синтезированных образцов, содержание промотора варьировалось в узких пределах от 2.6 до 2.8 % в расчете на NiO. Содержание металлов в образце сравнения было выше на 35-46 % отн. по NiO и на 53 % отн. по MoO₃.

По результатам порометрии прокаленных при 550 °С катализаторов, все исследованные образцы имели сравнимые значения площади поверхности, варьирующиеся от 185 до 246 м²/г, эффективный радиус пор варьировался от 44 до 45 Å, удельный объем пор от 0.305 до 0.492.

Катализаторы сульфидировали смесью H₂S/H₂ при соотношениях 70/30 % об. непосредственно в реакторе гидрогенизационной микропроточной установки. Процесс сульфидирования проводили под давлением 0.11 МПа при температуре 500 °С в течение двух часов.

Катализаторы в оксидной форме исследованы методами ТПД аммиака, ТПВ водородом на анализаторе TPDRO 1100, методом ДТА-ТГА на дериватографе Netzsch STA 449F3. Катализаторы в сульфидной форме исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР, JEM-100CX, JEM-2010).

Каталитические свойства исследовали следующими методами:

1. В реакциях гидрогенолиза ДБТ, гидрирования хинолина, акридина, нафталина на микропроточной установке под давлением водорода 3.00 ± 0.04 МПа, при объемном расходе модельной смеси 6.0 ± 0.2 см³/ч, расходе водорода – 3 дм³/ч при температурах 260 и 280 ± 1 °С. В реактор загружали катализатор в количестве 0.200 ± 0.005 г, размер частиц катализатора 0.50-0.25 мм. Состав продуктов реакции определяли методом газожидкостной хроматографии на приборе «Кристалл-5000» (колонка ZB-1, 30 м, диметилполисилоксан). С целью идентификации продуктов реакции был использован хромато-масс-спектрометр «Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra».

Скорость реакции гидродесульфуризации ДБТ и гидрирования нафталина оценивали по значениям константы скорости, которую рассчитывали в модели 1 порядка по формуле:

$$k = W \ln \frac{C_c}{C_n}, \quad (1)$$

где W – объемная скорость подачи сырья, ч⁻¹, C_c – концентрация ДБТ (нафталина) в сырье, C_n – концентрация ДБТ (нафталина) в продуктах реакции, % масс. Скорость превращения хинолина и акридина оценивали по значениям конверсий;

2. В процессе гидроочистки смеси тяжелых нефтяных фракций на проточной установке. Давление составляло 5.0 МПа (± 0.1 МПа), температуры 360, 390, 420 (± 1 °С), объемная скорость подачи сырья (W) 0.50, 1.00, 2.00 ч⁻¹ (± 0.01 ч⁻¹), кратность ВСГ/сырье (K_{цвсг}) 1000 нл/л (± 25 нл/л), объем катализатора 15 см³, размер частиц катализатора 0.50-0.25 мм. Гидроочистке подвергали смесь вакуумного газойля, деасфальтизата и тяжелого газойля замедленного коксования в соотношении 85:10:5 (по массе). Полученное сырье характеризуется высоким содержанием серы (2.1 % масс.), высоким содержанием ароматических углеводородов (МАУ – 20.2, БАУ – 11.7, ПАУ – 11.7; суммарно 43.6 % масс.), высоким коэффициентом преломления (1.5010) и высоким показателем плотности (920 кг/м³), что согласуется с наличием большого количества ароматических

углеводородов. Проведены эксперименты по определению порядка реакции гидродесульфуризации и гидродеазотирования. Показано, что реакции удовлетворительно описываются в моделях псевдвторого и псевдопервого порядков соответственно. Активность катализаторов оценивали по константам скоростей реакций ГДС и ГДА, которые рассчитывали в моделях 2.0 и 1.0 порядка соответственно по формулам:

$$k_{ГДС} = \frac{W}{n-1} (C_n^{1-n} - C_c^{1-n}) \quad (2)$$

$$k_{ГДА} = W \ln \frac{C_c}{C_n}, \quad (3)$$

где W – объемная скорость подачи сырья, ч^{-1} , C_c – содержание серы (азота) в сырье, C_n – содержание серы (азота) в продуктах реакции, % масс, n – порядок реакции по сырью.

Активность катализаторов в реакции гидрирования (ГИДА) оценивали по содержанию полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в гидрогенизатах.

Испытания всех катализаторов проводились в одном и том же реакторе, при постоянном гидродинамическом режиме. Содержание серы во фракциях и гидрогенизатах определяли на рентгенофлюоресцентом анализаторе EDX800HS Shimadzu, количественное определение ароматических углеводородов (АУВ) проводили с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) в изотермическом режиме на жидкостном хроматографе “Prominence” (Shimadzu, Япония). Содержание азота в смесевом сырье и гидрогенизатах определено методом Кьельдаля. Коксуемость образцов сырья и гидрогенизатов определяли методом Рамсботтома (ГОСТ 32332-2013).

Третья глава состоит из четырех разделов. В *первом* разделе исследована роль носителя в гидрировании хинолина и акридина в условиях реакции.

В литературе показана принципиальная возможность гидрирования (дегидрирования) ароматических соединений на поверхности оксида алюминия, сведения о гидрировании азоторганических ароматических гетероциклов на поверхности оксида алюминия найдены не были, поэтому эти исследования были проведены дополнительно. На рис. 1 представлены зависимости конверсии хинолина и акридина в реакциях гидрирования на носителе и носителе, модифицированном фосфором.

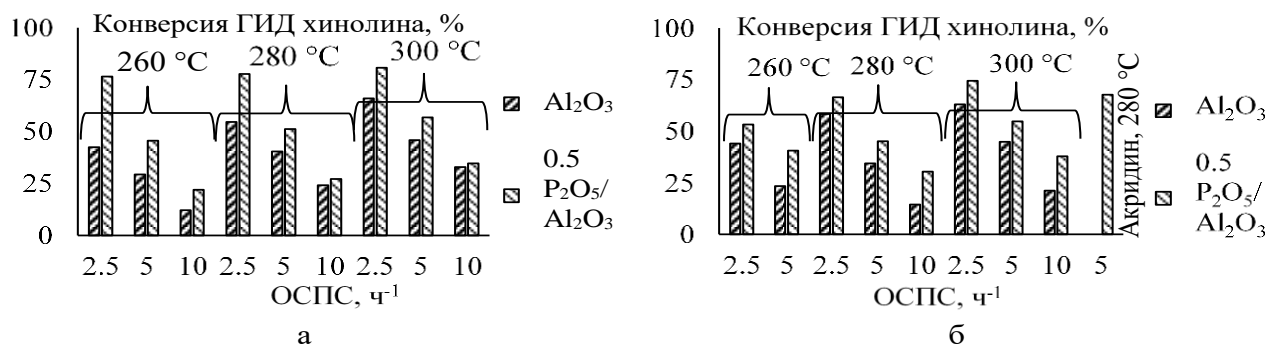


Рисунок 1 – Гидрирование хинолина на алюмооксидном носителе и носителе, модифицированном 0.5 % масс. P_2O_5 : а – модельная смесь «ДМДС+хинолин», б – модельная смесь «ДБТ+хинолин»

Сравнение представленных диаграмм позволяет заключить, что наличие в системе ДБТ приводит к незначительному снижению конверсии хинолина на носителе по сравнению с ДМДС, что, по-видимому, обусловлено его более выраженной по сравнению с сероводородом конкуренцией с хинолином за льюисовские кислотные центры на поверхности носителя. Сравнение результатов гидрирования акридина на поверхности носителя с результатами гидрирования хинолина подтверждает данную гипотезу. Акридин, являясь более конденсированным по сравнению с хинолином, более эффективно вытесняет ДБТ с центров гидрирования, что выражается в его большей конверсии по сравнению с конверсией хинолина в аналогичных условиях.

Для уточнения влияния природы носителя на результаты гидрирования хинолина в рассмотренных условиях, дополнительно были проведены эксперименты на пустом реакторе и реакторе, загруженном карбидом и оксидом кремния, непрокалённым оксидом алюминия, прокаленным оксидом алюминия (550°C, 2 часа) и сульфидированным оксидом алюминия (500°C, 2 часа). При ОСПС = 2 ч⁻¹ и температуре 260 °С конверсии хинолина в тетрагидрохинолин составили: на пустом реакторе (0 %), реакторе, загруженном карбидом (5 %), оксидом кремния (7 %), непрокалённым оксидом алюминия (18 %), прокаленным оксидом алюминия (50 %) и сульфидированным оксидом алюминия (54 %). Полученные результаты подтверждают необходимость для проявления высокой активности в реакции гидрирования хинолина наличия у носителя льюисовских кислотных центров, либо гидроксильных или сульфогидрильных групп, способных легко превращаться в льюисовские кислотные центры в результате термического воздействия.

Поскольку гидрирование хинолина приводит к наиболее прочно якорно адсорбируемому на координационно ненасыщенных центрах продукту – тетрагидрохинолину, то отдельно во *втором* разделе на некоторых из синтезированных катализаторов изучено гидрирование хинолина (рисунок 2).

Исследование зависимости конверсии хинолина на Ni₆PМо₆W₆ катализаторе от температуры показало, что гидрирование хинолина может начинаться при температуре 30-60 °С, значительным уровень гидрирования становится уже при 100 °С (порядка 30 %), а при температуре 180 °С достигает максимума, после которого происходит некоторое снижение конверсии (рис. 2, а). Аналогичная, но более выраженная, закономерность конверсии хинолина от температуры наблюдалась для Ni₆PМо₄W₈ катализатора (рис. 2, в). Как следует из диаграмм, хинолин способен гидрироваться на выбранных каталитических системах, при температурах 140 °С и выше наблюдалось его практически полное гидрирование, из чего можно заключить, что хинолин и его гомологи при практических условиях гидроочистки находятся в гидрированной форме, что потенциально позволяет им выступать аккумуляторами и поставщиками водорода в реакционной системе.

Влияние увеличения ОСПС на глубину превращения хинолина представлено на рис. 2, б. Как следует из диаграммы, переход от ОСПС 2 ч⁻¹ к ОСПС 5 ч⁻¹, не сопровождался пропорциональным изменением глубины превращения, что свидетельствует о наличии диффузионных ограничений в случае ОСПС 2 ч⁻¹,

дальнейшее увеличение ОСПС приводит к пропорциональному уменьшению конверсии хинолина.

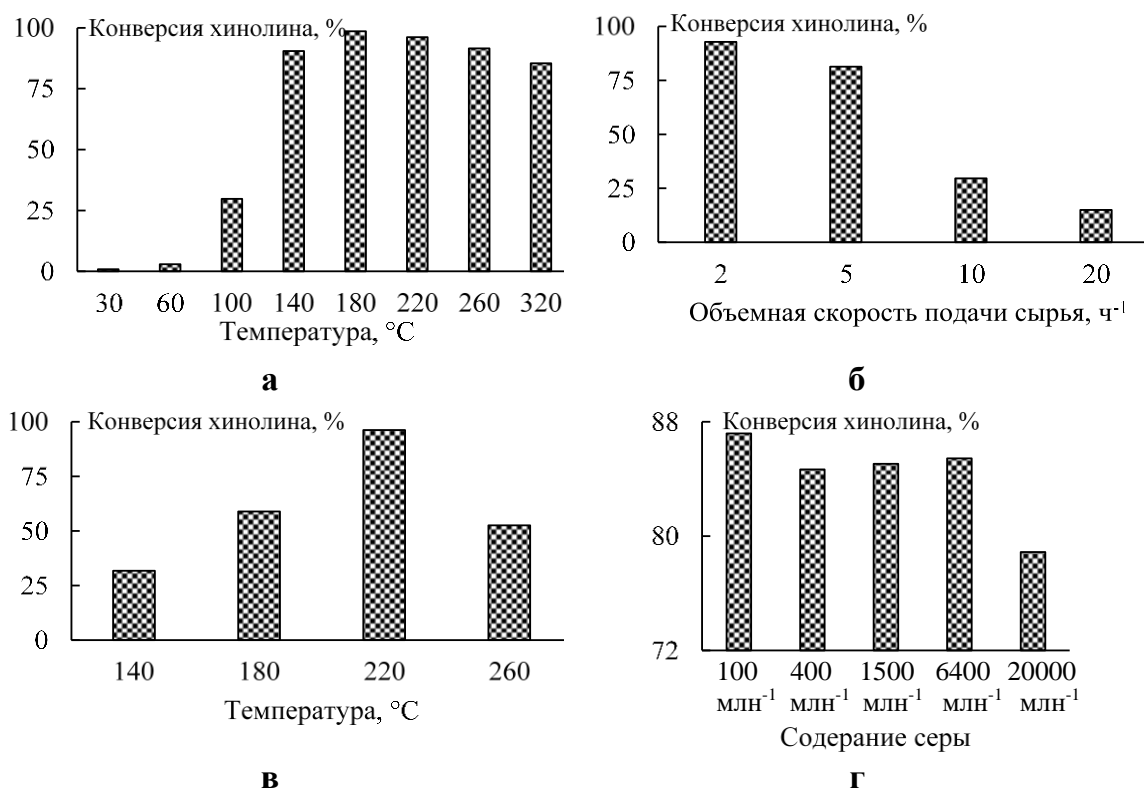


Рисунок 2 – Зависимость конверсии хинолина от: а – температуры ($\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$, $P = 1$ МПа, ОСПС = 10 ч^{-1}), б – объемной скорости подачи сырья ($\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$, $P = 1$ МПа, $t = 100 \text{ }^\circ\text{C}$), в – температуры ($\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$, $P = 1$ МПа, ОСПС = 10 ч^{-1}), г – содержания серы (из ДМДС) в модельной смеси ($\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$, $P = 1$ МПа, ОСПС = 10 ч^{-1} , $t = 320 \text{ }^\circ\text{C}$).

Как следует из рисунка 2, г, при температуре $320 \text{ }^\circ\text{C}$ глубина гидрирования хинолина практически не зависела от концентрации серы в сырье в реакционной системе до уровня 2.0 % масс. Подавление реакции гидрирования хинолина может быть объяснено уменьшением концентрации анионных вакансий на сульфидной фазе, при этом промотирование реакции гидродеазотирования хинолина не наблюдалось. Это может объясняться более низкой, чем в большинстве существующих исследований, температурой, которая не позволила провести раскрытие гетероцикла и образование аминобензола, способного участвовать в замещении аминогруппы на SH-группу с последующим ее элиминированием.

Центры гидрирования азоторганических соединений, центры гидрогенолиза азоторганических соединений и центры гидрогенолиза сераорганических соединений являются различными – гидрирование хинолина протекает достаточно легко, при этом отсутствует гидрогенолиз. Каталитический центр для расщепления алифатических связей $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-N}$ является кислым и, скорее всего, представляет собой SH-группы на поверхности Mo или Ni. Данный вывод согласуется с изменением кислотности SH-групп при адсорбции тетрагидрохинолина на координационно ненасыщенных центрах носителя: снижение кислотности носителя приводит к уменьшению кислотности SH-групп как носителя, так и сульфидной фазы. Таким образом, адсорбция тетрагидрохинолина на координационно ненасыщенных центрах носителя приводит к самоингибированию

гидрогенолиза на сульфидной фазе и гидрирования тетрагидрохинолина как на сульфидной фазе, так и на носителе. При этом реакции гидрирования хинолина и дегидрирования тетрагидрохинолина еще возможны на SH-группах, а гидрирование ароматических углеводородов затруднено или невозможно.

Снижение конверсии хинолина при более высоких температурах обуславливается, по-видимому, сокращением числа бренstedовских кислотных центров. При повышении температуры и десорбции SH-групп с поверхности в виде сероводорода, происходит формирование льюисовских кислотных центров, которые моментально очень прочно адсорбируют присутствующий в системе тетрагидрохинолин, что приводит к еще большему ингибированию реакций гидрирования и гидрогенолиза.

В *третьем* разделе проведено исследование активности катализаторов в реакциях модельных соединений ДБТ (1500 ppm S), хинолина (400 ppm N), нафталина (4 % масс.), ДМДС (1500 ppm S) и их взаимного влияния. Результаты испытаний смесей, содержащих ДБТ, представлены на рис. 3.

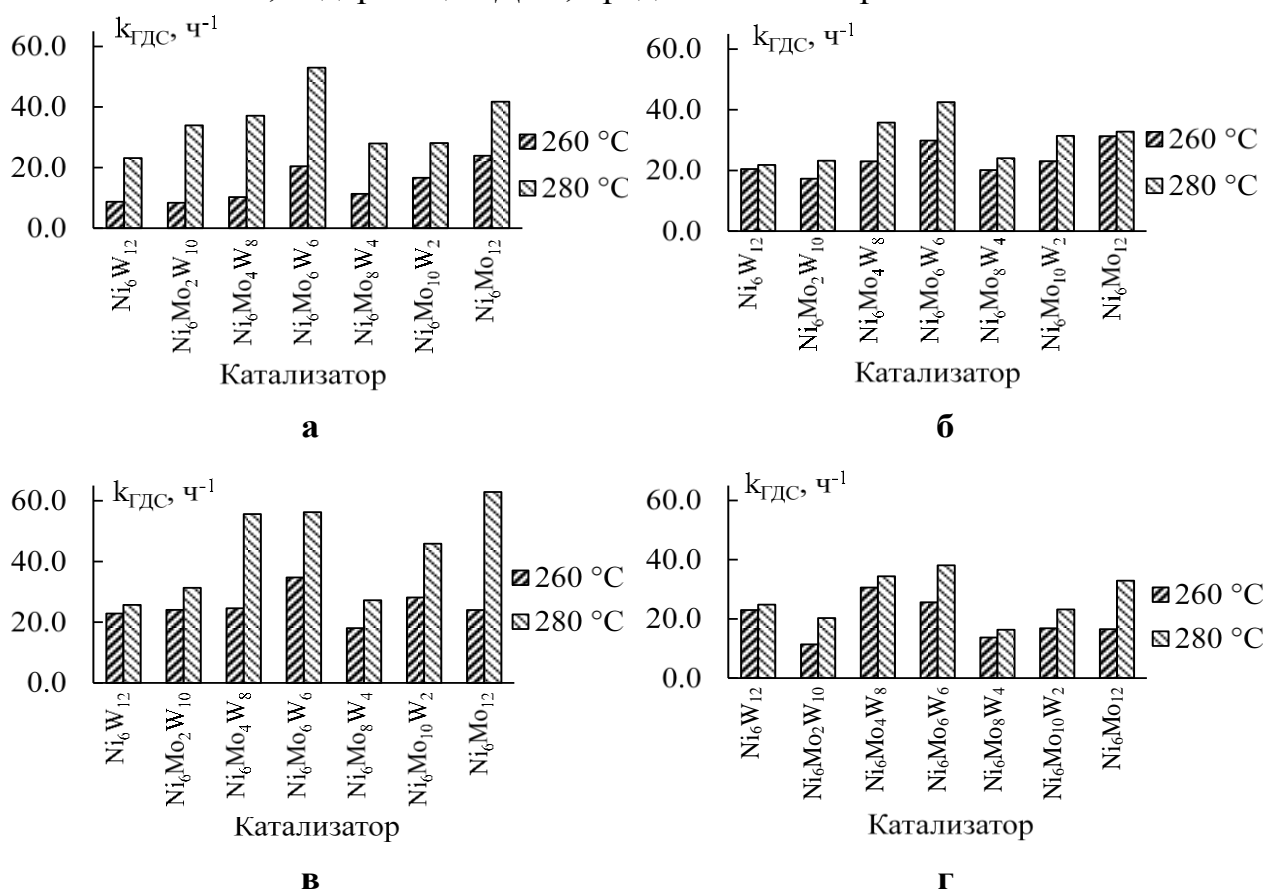


Рисунок 3 – Константы скорости реакций гидродесульфуризации ДБТ в модельных системах: а - «ДБТ-толуол», б – «ДБТ-хинолин-толуол», в – «ДБТ-нафталин-толуол», г – «ДБТ-хинолин-нафталин-толуол». Температуры процесса 260 и 280 °C, ОСПС = 20 ч⁻¹, P = 3.0 МПа.

Как следует из диаграммы а на рис. 3 (ДБТ в толуоле), наиболее высокой активностью в реакциях ГДС ДБТ обладали образцы Ni₆PMo₆W₆ и Ni₆PMo₁₂, для всего массива данных наблюдается увеличение скорости реакции ГДС при увеличении температуры. Следует отметить цикличность изменения активности образцов: по мере увеличения содержания в образцах молибдена до мольного

соотношения 1:1, после которого происходит падение активности и снова ее нарастание по мере перехода к $\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$ образцу, что можно истолковывать как свидетельство образования смешанных, либо взаимодействия Mo-W сульфидных фаз.

При переходе к системе, состоящей из хинолина и ДБТ в растворителе наблюдается изменение ряда активностей катализаторов, при этом наиболее активными становятся образцы $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$, $\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$. Следует отметить, что для всего ряда катализаторов произошло увеличение каталитической активности в реакции ГДС ДБТ при температуре 260 °С и некоторое снижение активности в реакции ГДС ДБТ при 280 °С. Рост активности наблюдается и на диаграмме системы, состоящей из нафталина и ДБТ в растворителе, при этом особенностью данной системы является отсутствие снижения активности катализаторов в реакции ГДС ДБТ при температуре 280 °С.

Учитывая, что нафталин адсорбируется на координационно ненасыщенных центрах, менее прочно чем ДБТ, хинолин и тетрагидрохинолин, можно предположить, что увеличение числа координационно насыщенных центров, происходящее при увеличении температуры процесса, как для носителя, так и для сульфидной фазы, не приводит к существенному росту концентрации адсорбированных форм нафталина, следовательно, при адсорбции нафталина ингибирование реакций гидрирования нафталина и ДБТ и гидрогенолиза ДБТ происходит в существенно меньшей степени, чем в случае адсорбции хинолина.

Гидрированные формы нафталина так же могут выступать в качестве доноров водорода, что может обуславливать увеличение констант скорости реакции ГДС ДБТ при переходе от системы, содержащей ДБТ и толуол к системе, содержащей ДБТ, нафталин и толуол.

При переходе к системе, содержащей ДБТ, хинолин и нафталин произошло снижение активности катализаторов в реакции ГДС ДБТ при высокой температуре относительно системы ДБТ-толуол, при обеих температурах относительно системы ДБТ-нафталин-толуол и практически не изменилось относительно системы ДБТ-хинолин-толуол. Данное явление может быть объяснено только в рамках переноса водорода адсорбированными формами хинолина. Адсорбция хинолина на льюисовских кислотных центрах приводит к образованию тетрагидрохинолина – наиболее прочно адсорбируемому на кислотных центрах среди реактантов соединению. Блокирование тетрагидрохинолином льюисовских кислотных центров носителя приводит к тому, что нафталин не может гидрироваться на этих центрах. Как следствие, катализатор снижает активность в реакциях ГДС системы «ДБТ-хинолин-толуол». Различный отклик на изменение температуры может быть обусловлен изменением концентрации льюисовских кислотных центров на поверхности носителя и, как следствие, различным количеством прочно адсорбированного тетрагидрохинолина.

Из литературы известно, что анилин, пиридин, хинолин, подавляют стадию гидрирования за счет снижения подвижности SH-групп и числа вакансий. Учитывая, что электронные эффекты на сульфидных фазах способны проявляться при модифицировании носителя, то наличие и реакционная способность SH- и S²⁻-

групп активной фазы, принимающих участие в формировании центров ГДС и ГИДА, будет зависеть от количества и основности форм соединений, адсорбированных на носителе.

Азоторганические соединения (в том числе хинолин и продукты его гидрирования) более прочно адсорбируются в условиях гидроочистки, чем ароматические углеводороды со сравнимой молекулярной массой и одинаковым числом конденсированных ароматических колец. Исходя из вышесказанного, продукт гидрирования хинолина – тетрагидрохинолин подавляет адсорбцию нафталина на льюисовских кислотных центрах носителя Al_2O_3 , следовательно, нафталин не переходит в гидрированную форму. Таким образом, единственной гидрированной формой, способной переносить водород становится тетрагидрохинолин.

Из литературных данных известно, что для азоторганических соединений проявляются эффекты сильного ингибирования и самоингибирования при следующих концентрациях: индол (менее $22-28 \text{ млн}^{-1}$ на азот), карбазол (до 50 млн^{-1} на азот), акридин (до 20 млн^{-1} на азот). Наблюдаемые эффекты, по-видимому, необходимо интерпретировать следующим образом: начальные концентрации азоторганического соединения приводят к адсорбции на наиболее сильных льюисовских кислотных центрах как носителя, так и сульфидной фазы, что приводит к наибольшему снижению кислотности носителя и активности сульфидной фазы. Введение последующих порций азоторганических соединений приводит к меньшему снижению кислотности носителя и снижению активности катализатора. Кроме этого, возможен перенос водорода гидрированными формами азоторганических соединений.

Увеличение температуры в условиях гидроочистки приводит к десорбции сероводорода и увеличению числа льюисовских кислотных центров, которые способны прочно адсорбировать основные азоторганические соединения, что приводит к уменьшению кислотности носителя и, как следствие, снижению активности сульфидной фазы как в реакциях гидродесульфурзации, так и гидрирования.

Конверсия хинолина в результате гидрирования в различных системах практически не изменялась и лежала в пределах $96 \pm 3 \%$ хинолина.

Зависимости константы гидрирования нафталина от системы и катализатора представлены на рис 4. Характер изменения каталитической активности в системах «ДМДС-нафталин-толуол», как это видно из рисунка, совпадает с характером изменения активностей в ряду катализаторов в отношении реакции гидрогенолиза ДБТ. Ранее было показано, что существуют линейные корреляции для констант скорости реакций гидрогенолиза ДБТ и гидрирования нафталина на таких катализаторах, что свидетельствует о вовлечении в реакционный механизм одних и тех же центров, либо центров близкой природы сульфидной фазы. Аналогичные зависимости наблюдаются и для системы «ДБТ- нафталин-толуол». Для системы «ДБТ-хинолин-нафталин-толуол» следует отметить снижение констант скорости реакции гидрирования нафталина по сравнению с системой «ДБТ-нафталин-толуол».

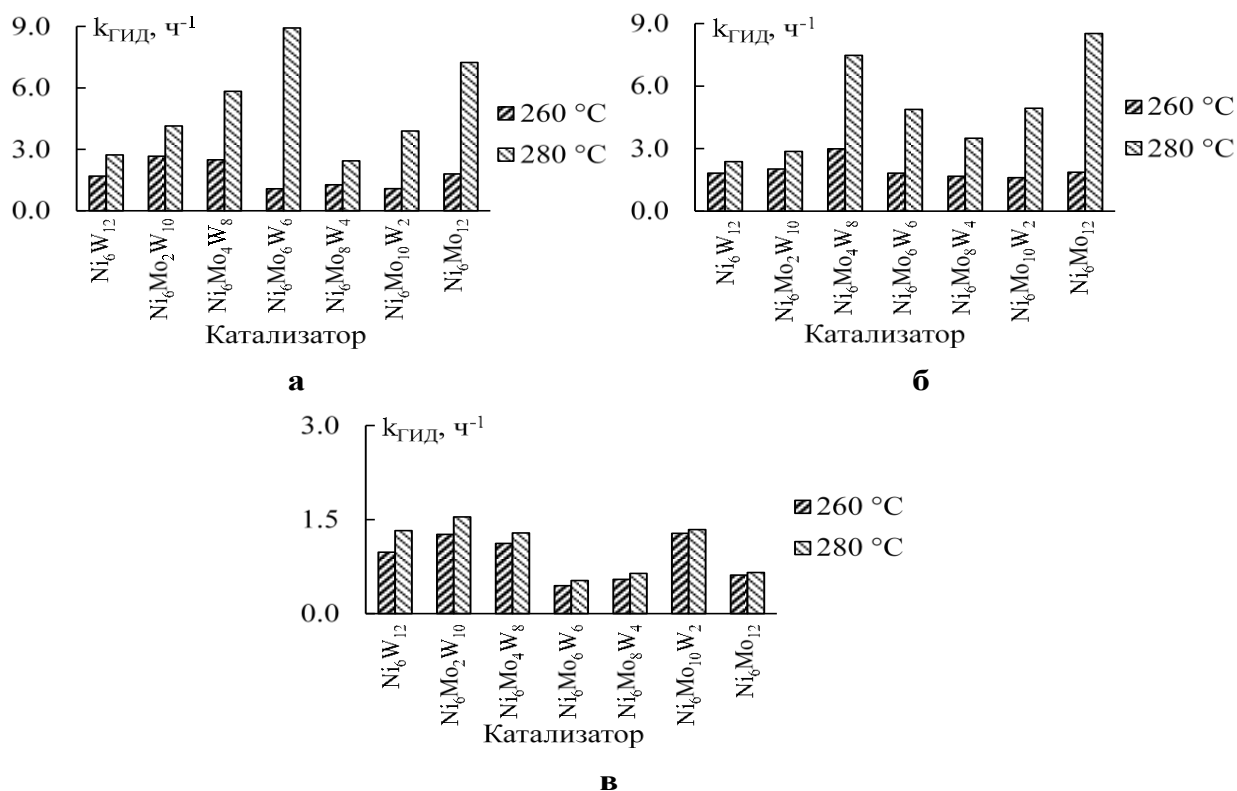


Рисунок 4 – Константы скорости реакций гидрирования нафталина в модельных системах: а - «ДМДС-нафталин-толуол», б – «ДБТ-нафталин-толуол», в – «ДБТ-хинолин-нафталин-толуол». Температуры процесса 260 и 280 °C, ОСПС = 20 ч⁻¹, P = 3.0 МПа.

Сравнение ГДС и ГИДА активностей катализаторов данных систем позволяет предположить, что в отсутствие хинолина нафталин гидрируется до тетралина и выступает в качестве носителя водорода, увеличение температуры в системе при этом сопровождается формированием новых центров гидрогенолиза и гидрирования, не изменяя соотношение центров ГИДА/ГДС, если полагать, что они различны. Наибольшую активность проявили катализаторы Ni₆PMo₆W₆, Ni₆PMo₁₂, Ni₆PMo₄W₈.

В *четвертом* разделе исследована роль носителя в межмолекулярном переносе водорода.

Анализ литературных данных показал, что азоторганические соединения, как и ароматические соединения, способны выступать в качестве аккумуляторов водорода в условиях реакции и средствами его транспорта в реакционной зоне.

С целью прямого доказательства реализации реакции межмолекулярного переноса водорода и возможности использования для этих целей богатых водородом форм гетероциклических соединений проведен эксперимент в отсутствие водорода и в присутствии сульфидного катализатора гидроочистки и раствора ДБТ и тетрагидрохинолина в толуоле. Для полученных гидрогенизаторов был проведен анализ продуктов методом ГХ-МС (Рис. 5).

Было показано, что в результате реакции тетрагидрохинолина с активной фазой катализаторов происходит его дегидрирование и перенос водорода к ДБТ, что приводит к образованию набора продуктов гидрирования и гидрогенолиза ДБТ. Данное наблюдение является прямым доказательством возможности реакций ММПВ в случае использования в качестве донора водорода тетрагидрохинолина.

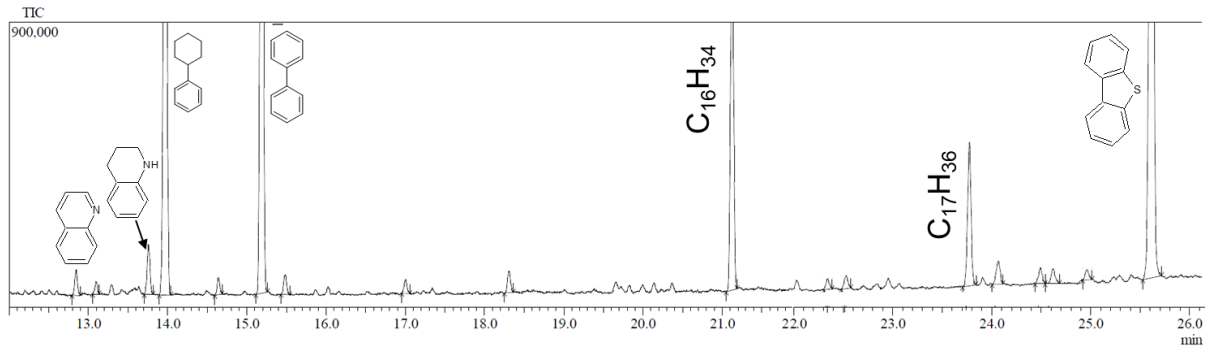


Рисунок 5 – Состав продуктов реакции системы ДБТ-тетрагидрохиолин на $\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$ катализаторе, $t = 260^\circ\text{C}$, $P=0.1$ МПа, $\text{ОСПС}=20$ ч $^{-1}$.

Глава четвертая состоит из четырех разделов. В *первом* разделе представлены результаты кинетических исследований реакции ГДС тяжелого нефтяного сырья. Показано, что превращение сераорганических соединений удовлетворительно описывается моделью псевдovторого порядка. Корректность данного вывода подтверждена путем линеаризации результатов кинетических исследований в координатах « $\frac{1}{n-1}(c_{\text{II}}^{1-n} - c_{\text{C}}^{1-n})$ –время контакта» (рис. 6). Показана высокая адекватность модели псевдovторого порядка с квадратом критерия Пирсона на уровне 0.9906-0.9998.

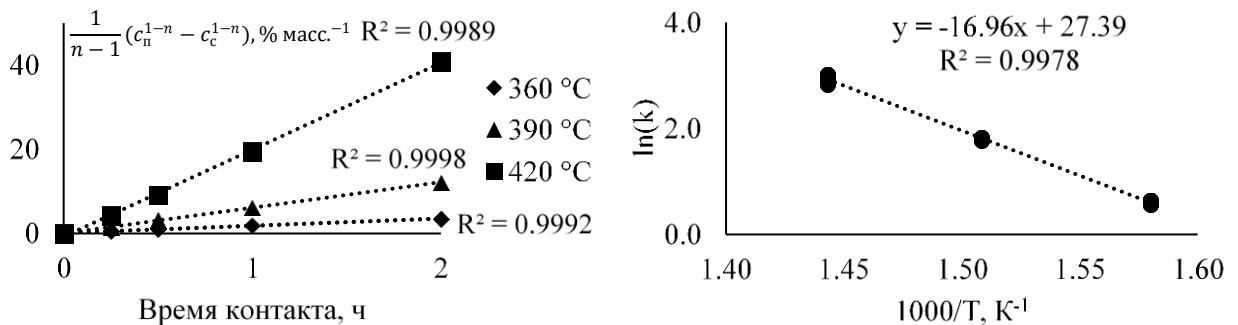


Рисунок 6 – Линеаризация данных ГДС в степенной модели 2.0-порядка, полученных в процессе гидроочистки для $\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$ катализатора: в зависимости от условного времени контакта и в Аррениусовских координатах. Условия эксперимента: проточный реактор, $t=360, 390, 420^\circ\text{C}$, $P=5.0$ МПа, $\text{ОСПС}=0.5; 1.0; 2.0; 4.0$ ч $^{-1}$, соотношение $\text{H}_2/\text{сырье} = 1000$ $\text{нм}^3/\text{м}^3$ сырья.

Для исследованных систем рассчитаны константы скорости реакции (рис. 7).

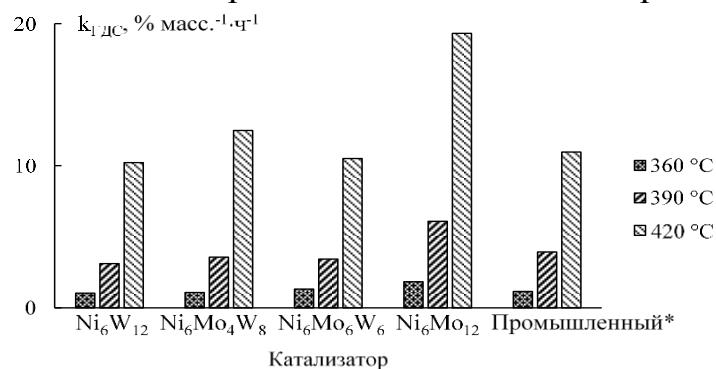


Рисунок 7 – Константы скорости реакции ГДС в процессе гидроочистки смешанного сырья. Условия эксперимента: проточный реактор, $t = 360, 390, 420^\circ\text{C}$, $P = 5.0$ МПа, $\text{ОСПС} = 0.5; 1.0; 2.0; 4.0$ ч $^{-1}$, соотношение $\text{H}_2/\text{сырье} = 1000$ $\text{нм}^3/\text{м}^3$ сырья.

* – приведенные константы скорости реакции ГДС.

Как следует из представленных диаграмм, наиболее высокой гидродесульфуризирующей активностью обладал $\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$ образец, по своей активности он превосходит промышленный образец при всех температурах испытания. Среди триметаллических образцов большую активность при высокой температуре проявил $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ катализатор. Для остальных температур образцы демонстрировали сравнимую активность.

Во *втором* разделе представлены результаты кинетических исследований реакции ГДА тяжелого нефтяного сырья. Показано, что превращение азоторганических соединений удовлетворительно описывается моделью псевдопервого порядка. Корректность данного вывода подтверждена путем линеаризации результатов кинетических исследований в координатах « $\ln\left(\frac{c_c}{c_n}\right)$ –время контакта» (рис. 8). Показана высокая адекватность модели псевдопервого порядка с квадратом критерия Пирсона на уровне 0.9692-0.9992.

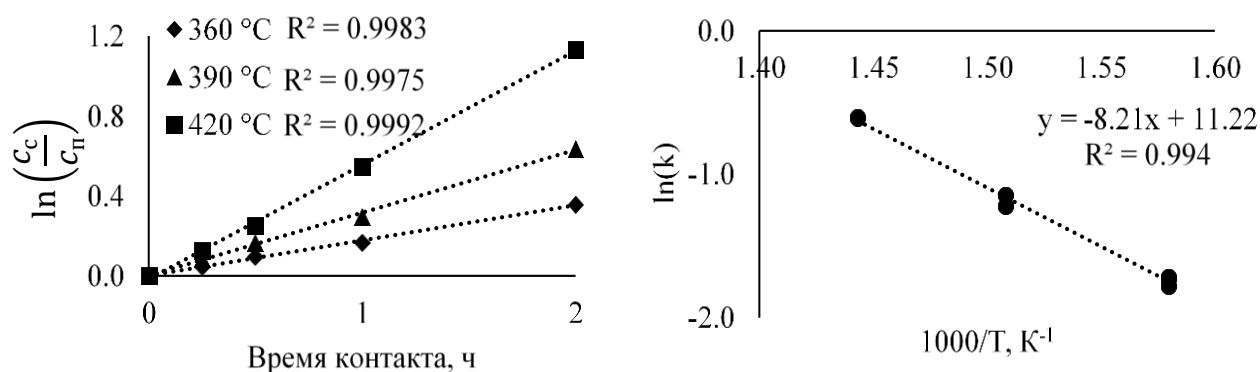


Рисунок 8 – Линеаризация данных ГДА в степенной модели 2.0-порядка, полученных в процессе гидроочистки для $\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$ катализатора: в зависимости от условного времени контакта и в Аррениусовских координатах. Условия эксперимента: проточный реактор, $t=360, 390, 420$ °C, $P=5.0$ МПа, ОСПС=0.5; 1.0; 2.0; 4.0 ч⁻¹, соотношение $\text{H}_2/\text{сырье} = 1000 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ сырья.

Для исследованных систем рассчитаны константы скорости реакции (рис. 9).

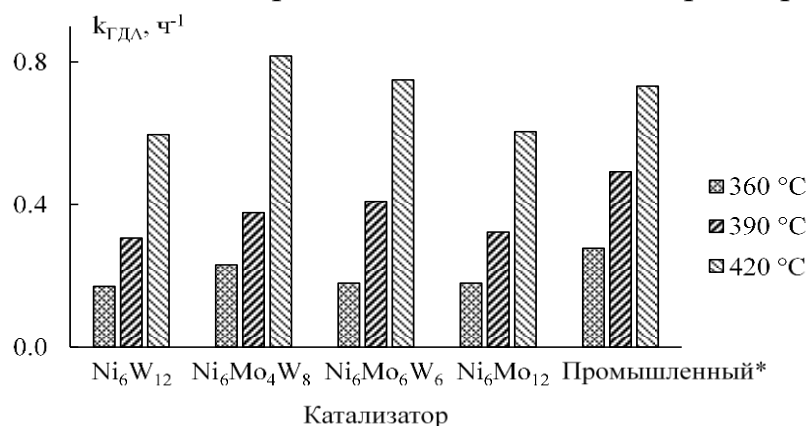


Рисунок 9 – Константы скорости реакции ГДА в процессе гидроочистки смесового сырья. Условия эксперимента: проточный реактор, $t = 360, 390, 420$ °C, $P=5.0$ МПа, ОСПС = 0.5; 1.0; 2.0; 4.0 ч⁻¹, соотношение $\text{H}_2/\text{сырье} = 1000 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ сырья.
* – приведенные константы скорости реакции ГДА.

Как следует из представленных диаграмм, наиболее высокой гидродеазотирующей активностью обладал $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ образец, по своей активности

он сравним с промышленным образцом. Образцы триметаллических катализаторов проявили большую активность, чем биметаллические $\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$ и $\text{Ni}_6\text{PW}_{12}$ катализаторы во всем интервале температур.

В *третьем* разделе представлены результаты исследований реакций гидрирования полициклических ароматических углеводородов и коксуетности тяжелого нефтяного сырья (рис. 10 и рис. 11, соответственно).

Как следует из представленных диаграмм, $\text{Ni}_6\text{PW}_{12}$ образец проявил наименьшую гидрирующую активность по сравнению с остальными образцами катализаторов. Активность $\text{Ni}_6\text{PW}_{12}$ образца в реакциях гидрирования согласуется с меньшей концентрацией кислотных центров активной фазы, полученных согласно данным ТПД и большими количеством и конденсированностью коксовых отложений согласно данным ДТА-ТГА (раздел 4).

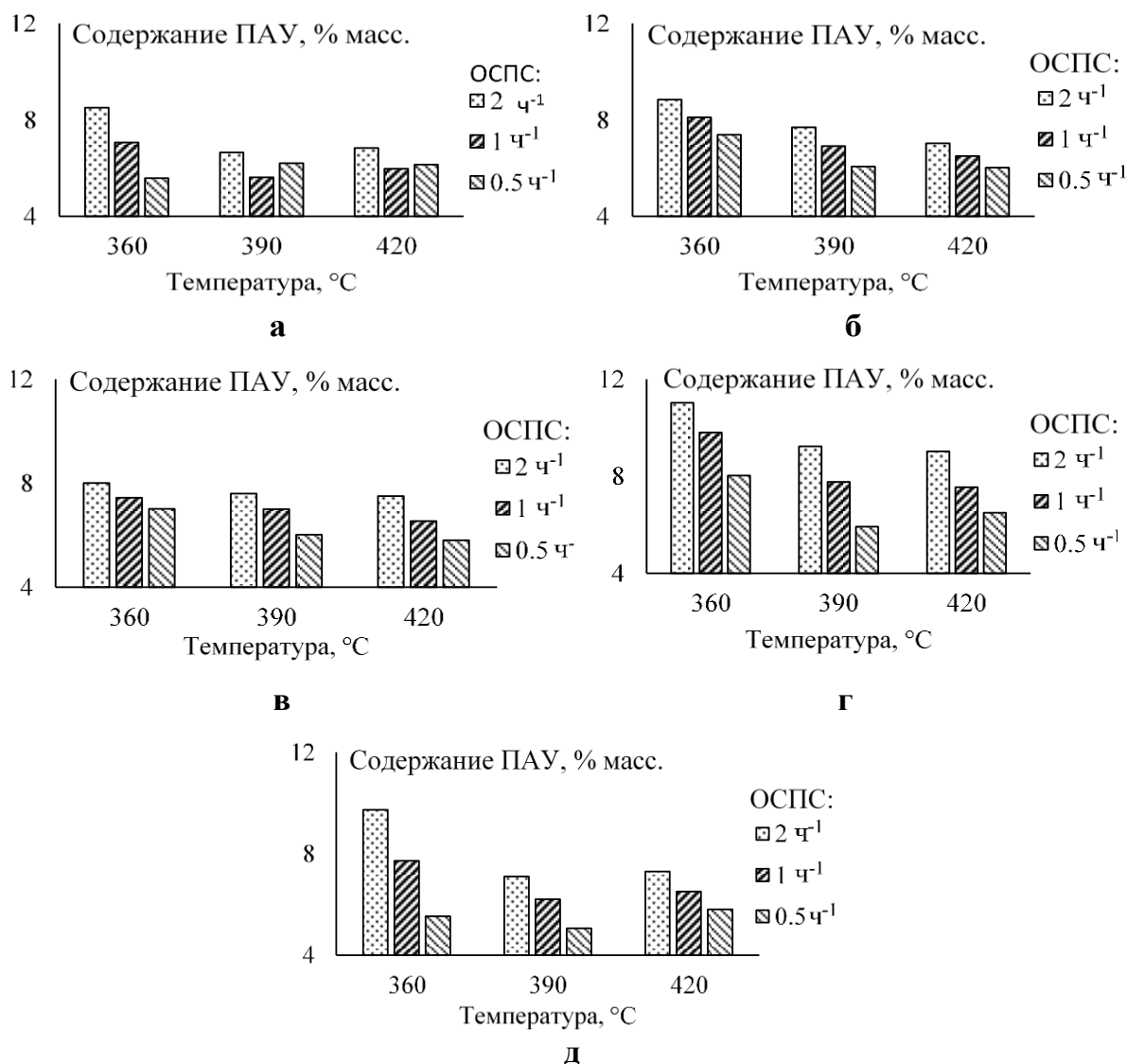


Рисунок 10 – Содержание ПАУ в гидрогенизатах, полученных в процессе гидроочистки для: а – $\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$, б – $\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$, в – $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$, г – $\text{Ni}_6\text{PW}_{12}$ катализатора, д – промышленного катализатора. Условия эксперимента: проточный реактор, $t = 360, 390, 420$ °C, $P = 5.0$ МПа, $\text{OSPC} = 0.5; 1.0; 2.0$ ч⁻¹, соотношение $\text{H}_2/\text{сырье} = 1000 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ сырья.

Наибольшей гидрирующей активностью среди представленных образцов обладает $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ катализатор. Как следует из представленных диаграмм,

максимальное содержание ПАУ на данном катализаторе составляет порядка 8 % масс., минимальное – 6 % масс. Гидрирующая активность данного образца сравнима с промышленным образцом, при этом содержание металлов в промышленном образце выше.

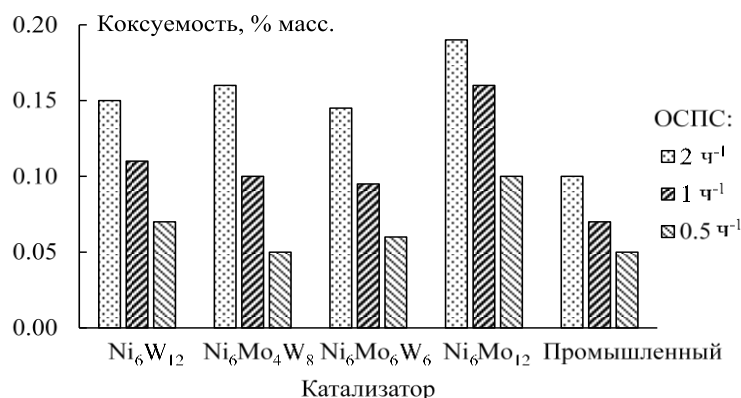


Рисунок 11 – Коксуемость гидрогенизаторов, полученных в процессе гидроочистки при: 360 °С. Условия эксперимента: проточный реактор, $t = 360\text{ °С}$, $P = 5.0\text{ МПа}$, ОСПС = 0.5; 1.0; 2.0 ч⁻¹, соотношение $\text{H}_2/\text{сырье} = 1000\text{ нм}^3/\text{м}^3\text{ сырья}$.

Как следует из представленной диаграммы, все образцы полученных гидрогенизаторов обладали сравнимой (в пределах погрешности определения метода) коксуемостью. Учитывая промышленные требования к качеству сырья процесса каталитического крекинга по коксуемости, все гидрогенизаторы, полученные при ОСПС = 0.5ч⁻¹ (360 °С) и при более высоких температурах, могут перерабатываться на установках.

В **четвертом** разделе представлены результаты физико-химических исследований оксидной, сульфидной и отработанной форм синтезированных катализаторов (таблица 2, рис. 12-13).

Таблица 2 – Результаты ПЭМ ВР сульфидной формы катализаторов

Катализатор	Средняя длина слоев \bar{L} , нм	Среднее число слоев в кристаллите \bar{N}	f_e	f_c	f	Дисперсность D
Ni ₆ PW ₁₂	3.1	2.8	28.2	8.3	3.4	0.37
Ni ₆ PMo ₂ W ₁₀	2.4	2.3	31.7	13.9	2.3	0.46
Ni ₆ PMo ₄ W ₈	2.5	2.2	31.6	13.5	2.3	0.45
Ni ₆ PMo ₆ W ₆	2.6	1.8	30.8	11.9	2.6	0.43
Ni ₆ PMo ₈ W ₄	2.8	2.3	30.0	10.6	2.8	0.41
Ni ₆ PMo ₁₀ W ₂	2.8	2.3	30.0	10.6	2.8	0.41
Ni ₆ PMo ₁₂	3.4	2.5	26.7	6.9	3.9	0.34

Средняя длина слоев (\bar{L}) активной фазы изменяется от 2.4 нм для Ni₆PMo₂W₁₀ катализатора до 3.4 нм для Ni₆PMo₁₂ катализатора. Среднее количество слоев Mo(W)S₂ в упаковке кристаллита (\bar{N}) меняется от 1.8 для Ni₆PMo₆W₆ катализатора до 2.8 для Ni₆PW₁₂ катализатора. Доля реберных центров (f_e) приблизительно постоянна для образцов и составляет 26.7-31.7 %, доля угловых центров (f_c) меняется более существенно – от 6.9 % для Ni₆PMo₁₂ до 13.9% для

$\text{Ni}_6\text{PMo}_2\text{W}_{10}$ образца. Соотношения реберных и угловых центров (f) достаточно близки для образцов, содержащих молибден и вольфрам, лежат в пределах от 2.3 до 2.8 и существенно больше для образцов, имеющих в своем составе помимо промотора только Mo или только W. Сравнение значений f и дисперсности D для $\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$, $\text{Ni}_6\text{PW}_{12}$ катализаторов и триметаллических систем позволяет заключить, что существует взаимное влияние PMo_{12} , PW_{12} -ГПК в процессе синтеза.

При исследовании оксидных образцов катализаторов методом ТПД (рис. 12, а) было найдено три типа кислотных центров: максимум при 200-250 °С – это льюисовские кислотные центры, предположительно принадлежащие носителю, при температурах порядка 400-500 °С (плечо) брэнстедовские кислотные центры и при температурах 600-800 °С, кислотные центры предшественников активной фазы катализатора. Введение W приводит к увеличению силы льюисовских кислотных центров (смещение низкотемпературного пика при 200 °С в более высокотемпературную область), что согласуется с данными по кислотности ГПК и может свидетельствовать о взаимодействии ГПК с гидроксильными группами носителя, приводящему к изменению кислотных свойств всей поверхности носителя.

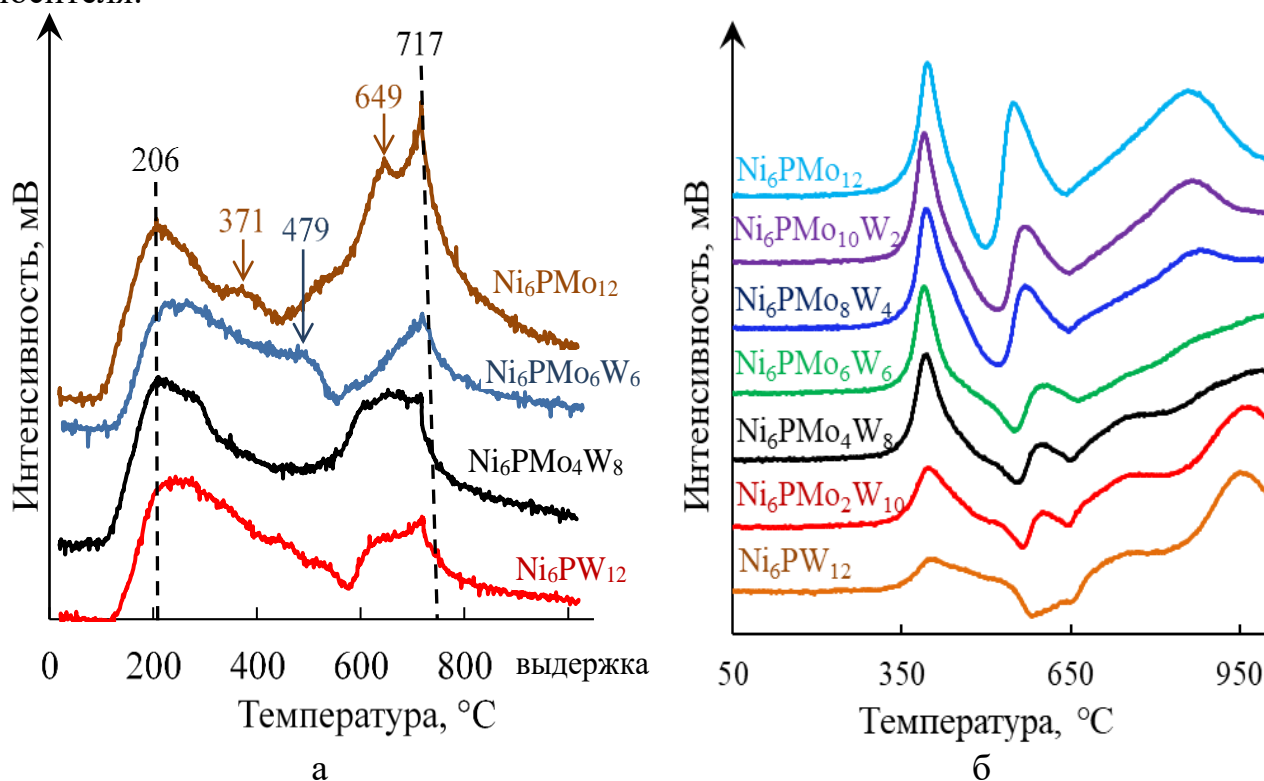


Рисунок 12 – Термопрограммируемые исследования оксидных катализаторов: а – ТПД-кривые катализаторов; б – ТПВ-кривые катализаторов

Анализ кривых процесса десорбции в области 620-630 °С для исследованных образцов показывает, что для $\text{Ni}_6\text{PW}_{12}$, $\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$, $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ катализаторов в отличие от $\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$ отсутствует выраженный пик десорбции, что может свидетельствовать об отсутствии в составе катализатора сегрегированных фаз ГПК, и, что более вероятно, ГПК исходных составов.

На кривых ТПВ (рис. 12, б) наблюдаются три пика восстановления при 320-500, 540-650 и 800-1000 °С, что соответствует восстановлению октаэдрически

координированных соединений Mo; октаэдрически координированных соединений W и тетраэдрически координированных соединений Mo; тетраэдрически координированных соединений W соответственно. Для всех образцов наблюдается переход ТПВ-кривой в отрицательную область, что может объясняться выделением газа при разложении органического комплексона в области температур 480-550 °С. Для образцов $\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$ и $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ наблюдается снижение на 20 °С температуры восстановления катализатора в низкотемпературной области (соответствует восстановлению полимолибдатов и поливольфраматов) по сравнению с остальными образцами, что согласуется с более высокой каталитической активностью, наблюдаемой как в реакциях модельных соединений, так и в превращениях смесового сырья.

Как следует из представленных графиков ДТА-ТГА (рис. 13), максимумы экзопиков окисления серы для образцов $\text{Ni}_6\text{PW}_{12}$, $\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$, $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ лежат в области 290-295 °С, а для $\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$ правее – при температуре 310-320 °С, что свидетельствует о менее подвижной сульфидной сере и большей активности данного катализатора в реакциях гидродесульфуризации при более высоких температурах. Данное наблюдение согласуется с результатами, полученными на модельных соединениях и нефтяной фракции.

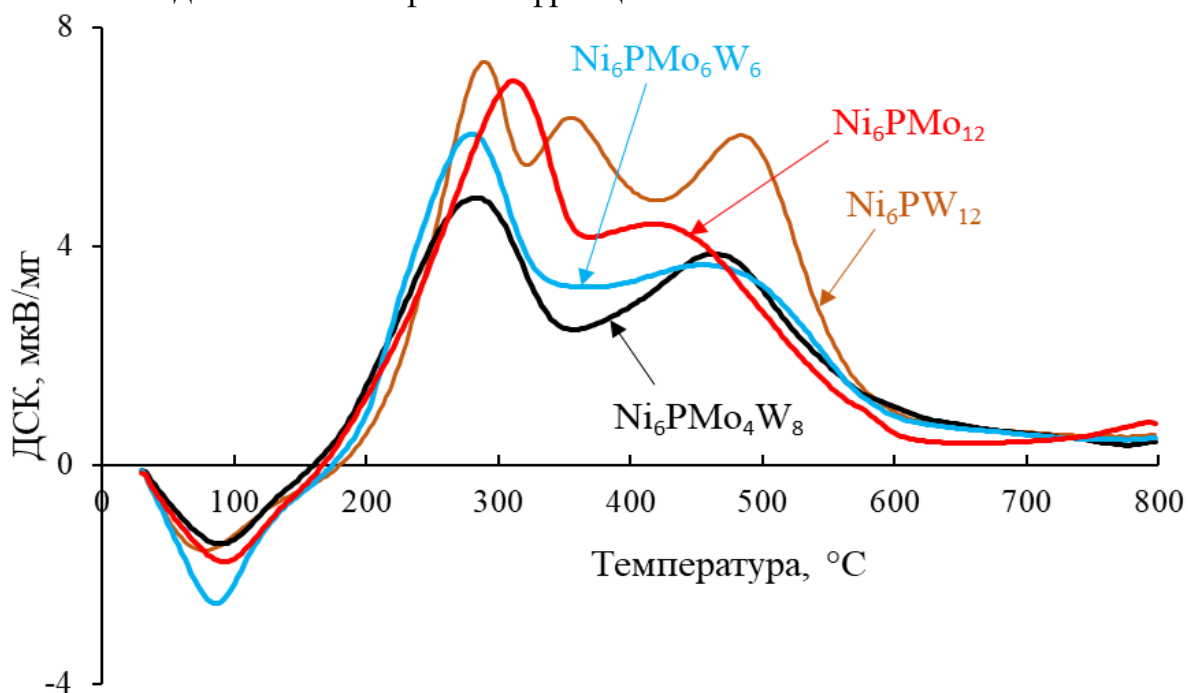


Рисунок 13 – Результаты исследования отработанных образцов методом ДТА-ТГА

Максимумы экзопиков окисления коксовых отложений для катализаторов располагаются в области температур 470-495 °С. Наибольшее значение температуры максимума экзопика окисления коксовых отложений наблюдается для $\text{Ni}_6\text{PW}_{12}$ катализатора (495 °С), наименьшее – для образца катализатора $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ (470 °С), для образцов $\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$ и $\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$ положения пиков были приблизительно одинаковы (480-485 °С). На образце $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ катализатора отложились наименее конденсированные коксовые структуры, а на $\text{Ni}_6\text{PW}_{12}$ – наиболее конденсированные. Полученные данные согласуются с данными по активности данных катализаторов в реакциях гидрирования ПАУ.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано взаимное влияние модельных соединений в реакциях гидродесульфуризации и гидрирования в присутствии $\text{Ni}_6\text{PMo}_n\text{W}_{(12-n)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов. Показано, что влияние хинолина на ГДС ДБТ определяется температурой проведения процесса. Выдвинута гипотеза о роли хинолина в процессе ГДС ДБТ, с точки зрения его взаимодействия с бренстедовскими и льюисовскими кислотными центрами, предложена схема его взаимодействия с носителем и другими реагентами. Показано, что хинолин в своей гидрированной форме способен осуществлять межмолекулярный перенос водорода. Для дальнейших испытаний в гидрооблагораживании нефтяного сырья выбраны $\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$ и $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ катализаторы как наиболее активные в реакциях гидрогенолиза ДБТ и гидрирования нафталина.

2. Показано, что только высокая концентрация сероводорода в системе «хинолин-толуол» влияет на скорость гидрирования хинолина, сделано предположение о разном типе активных центров, участвующих в гидрировании хинолина, гидрогенолизе хинолина и гидрогенолизе ДБТ. На алюмооксидном носителе и носителе, модифицированном 0,5% масс. P_2O_5 исследованы превращения хинолина и акридина при температурах 260 и 280 °С, показано, что в условиях реакции возможно их гидрирование (конверсия 12-75%), сделано предположение о роли носителя катализатора в межмолекулярном переносе водорода и гидрогенолизе ДБТ.

3. Исследованы кинетические особенности процесса гидроочистки высококипящего смесового нефтяного сырья в широком интервале параметров на $\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$, $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$, $\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$, $\text{Ni}_6\text{PW}_{12}$ катализаторах, а также на промышленном образце сравнения. Показано, что кинетическими моделями, адекватно описывающими протекание реакций ГДС и ГДА процесса, являются модели псевдовторого порядка для процесса гидродесульфуризации и псевдопервого порядка для процесса гидродеазотирования. Найдено, что наблюдаемая энергия активации реакций ГДС составляет 122,1-148,6 кДж/моль, наблюдаемая энергия активации реакций ГДА составляет 65,0-83,9 кДж/моль.

4. По итогам исследований установлено, что активность $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ катализатора в реакциях ГДС и ГИДА не уступает промышленному NiMo образцу, а в реакциях ГДА превосходит его. Полученные на $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ катализаторе гидрогенизаты отвечают требованиям, предъявляемым к качеству сырья установок каталитического крекинга.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи в научных изданиях

1. Томина Н.Н., Антонов С.А., Максимов Н.М., Моисеев А.В., Пимерзин А.А., Занозина И.И., Бабинцева М.В. Изменения химического состава масляного дистиллята в процессе гидрооблагораживания на триметаллических NiMoW катализаторах. Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества), 2015. – Т. LIX. – № 5-6. – С. 50-58.
2. Томина Н.Н., Солманов П.С., Максимов Н.М., Моисеев А.В., Пимерзин А.А., Занозина И.И., Бабинцева М.В. Гидроочистка смеси вакуумного газойля с тяжелым газойлем коксования. Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества), 2016. – Т. LX. – № 2. – С. 17-24.
3. Томина Н.Н., Максимов Н.М., Солманов П.С., Самсонов М.В., Моисеев А.В., Пимерзин А.А. Гидроочистка смесей прямогонной дизельной фракции с газойлями коксования на модифицированных Co(Ni)-Mo/Al₂O₃ катализаторах. Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества), 2016. – Т. LX. – № 2. – С. 25-32.
4. Томина Н.Н., Максимов Н.М., Моисеев А.В., Пимерзин А.А. Влияние введения ванадия на активность NiMo/Al₂O₃-катализаторов в гидроочистке дизельных фракций. Нефтехимия, 2017. – Т. 57. – № 6. – С. 687-695.
5. Максимов Н.М., Моисеев А.В., Томина Н.Н., Пимерзин А.А. Химические превращения компонентов легкого газойля каталитического крекинга в процессе гидроочистки на алюмокобальтмолибденовом, алюмоникельвольфрамовом катализаторах. Химия и технология топлив и масел, 2017. – № 6. – С. 38-41.

Патенты

1. Пимерзин А.А., Томина Н.Н., Максимов Н.М., Моисеев А.В. Пат. 2631424 Российская Федерация. Катализатор глубокой гидроочистки нефтяных фракций и способ его приготовления. Заявитель и патентообладатель Фед. гос. бюджет. образоват. учрежден. высш. проф. образован. "Сам. гос. техн. ун-т". – № 2015151070, заявл. 30.11.2015, опубл. 22.09.2017, Бюл. № 27. – 9 с.
2. Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Максимов Н.М., Моисеев А.В. Пат. 2700712 Российская Федерация. Состав и способ приготовления катализаторов гидроочистки смеси дизельных фракций. Заявитель и патентообладатель Фед. гос. бюджет. образоват. учрежден. высш. образован. "Сам. гос. техн. ун-т". – № 2016141134, заявл. 20.10.2016, опубл. 19.09.2019 Бюл. № 26. – 7 с.

Труды конференций

1. Томина Н.Н., Бажанова А.С., Максимов Н.М., Моисеев А.В., Пимерзин А.А. Ni-XMo(W,V)/Al₂O₃ catalysts comparative investigation in hydrotreating of light coker gasoil. (Сравнительное исследование Ni-XMo(W,V)/Al₂O₃ катализаторов в гидроочистке легкого газойля коксования). 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII, Kazan, Russia - Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis, 2015. – P. 864-865.
2. Томина Н.Н., Максимов Н.М., Солманов П.С., Моисеев А.В., Пимерзин А.А. Hydrotreating of diesel fraction and light coker gasoil mixtures on phosphorus modified Ni(Co)Mo/Al₂O₃ catalysts. (Гидроочистка смесей дизельных фракций и легкого газойля коксования на модифицированных фосфором Ni(Co)Mo/Al₂O₃ катализаторах). 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII, Kazan, Russia - Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis, 2015. – P. 900-901.
3. Томина Н.Н., Моисеев А.В., Максимов Н.М., Солманов П.С., Самсонов М.В., Пимерзин А.А. Hydrotreating of oil fractions on Ni₆-PMo_nW_(12-n)(S)/Al₂O₃ catalysts (Гидроочистка нефтяных фракций на Ni₆-PMo_nW_(12-n)(S)/Al₂O₃ катализаторах). 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII, Kazan, Russia - Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis, 2015. – P. 902-903.
4. Моисеев А.В., Максимов Н.М., Солманов П.С., Томина Н.Н. Гидроочистка смеси вакуумного газойля с тяжелым газойлем коксования на NiMoW/P-Al₂O₃ катализаторе. Сборник тезисов VI Всероссийской молодежной научно-технической конференции "Наукоемкие химические технологии". Москва, издательство МИТХТ, 2015. – С. 19.
5. Роганов А.А., Моисеев А.В., Максимов Н.М., Солманов П.С., Травников А.Е., Томина Н.Н. Исследование физико-химических свойств синтезированного NiMoW/P-Al₂O₃ катализатора. Сборник тезисов VI Всероссийской молодежной научно-технической конференции "Наукоемкие химические технологии". Москва, издательство МИТХТ, 2015. – С. 22.

6. *Травников А.Е., Rogанов А.А., Моисеев А.В., Максимов Н.М., Томина Н.Н.* Модифицированные сульфидные катализаторы гидродеазотирования нефтяных фракций $Ni_6-PMo_{12}(S)/Al_2O_3(Me)$. Сборник тезисов VI Всероссийской молодежной научно-технической конференции "Наукоёмкие химические технологии". Москва, издательство МИТХТ, 2015. – С. 26.
7. *Моисеев А.В., Солманов П.С., Максимов Н.М., Томина Н.Н.* Гидроочистка вакуумного газойля в смесях с тяжелым газойлем коксования на $NiMoW/P-Al_2O_3$ катализаторе. В сб. Журнал «Современная наука: актуальные проблемы и пути их решения». Липецк, ООО «Максимал информационные технологии», 2015. – №8 (21). – С. 33-34.
8. *Роганов А.А., Травников А.Е., Моисеев А.В., Максимов Н.М., Томина Н.Н.* Влияние модифицирующих добавок на активность сульфидного катализатора $Ni_6-PMo_{12}(S)/Al_2O_3(Me)$ в реакциях гидродеазотирования нефтяных фракций. В сб. Журнал «Современная наука: актуальные проблемы и пути их решения». Липецк, ООО «Максимал информационные технологии», 2015. – №8 (21). – С. 35-36.
9. *Травников А.Е., Rogанов А.А., Моисеев А.В., Максимов Н.М., Томина Н.Н.* Модифицированные сульфидные катализаторы гидродесульфуризации нефтяных фракций $Ni_6-PMo_nW_{12-n}/Al_2O_3(Me)$. В сб. Журнал «Современная наука: актуальные проблемы и пути их решения». Липецк, ООО «Максимал информационные технологии», 2015. – №8 (21). – С. 37-38.
10. *Моисеев А.В., Максимов Н.М., Томина Н.Н.* Сравнительный анализ активности $Ni_6PMo_nW_{12-n}/\gamma-Al_2O_3$ катализаторов в гидрогенолизе дибензотиофена. Сборник трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Перспективы развития фундаментальных наук" – Томск, 2016. – С. 301-303.
11. *Моисеев А.В., Юдина Ю.А., Максимов Н.М., Томина Н.Н.* Сравнительный анализ активности $Ni_6PMo_nW_{12-n}/\gamma-Al_2O_3$ катализаторов в гидродеазотировании. Сборник трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Перспективы развития фундаментальных наук" – Томск, 2016. – С. 506-508.
12. *Моисеев А.В., Томина Н.Н., Максимов Н.М., Пимерзин А.А., Rogанов А.А.* Гидроочистка газойлевых фракций на модифицированных ванадием $NiMo/Al_2O_3$ катализаторах. Материалы международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка – 2016». Уфа, 2016. – С. 102-104.
13. *Моисеев А.В., Томина Н.Н., Максимов Н.М., Солманов П.С., Самсонов М.В., Пимерзин А.А.* Гидрооблагораживание смесей "прямогонная дизельная фракция – газойль коксования" на модифицированных фосфором $Co(Ni)-Mo/Al_2O_3$ катализаторах. Материалы международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка – 2016». Уфа, 2016. – С. 104-105.
14. *Моисеев А.В., Максимов Н.М., Томина Н.Н.* Активность $Ni_6-PMo_nW_{(12-n)}/\gamma-Al_2O_3$ катализаторов в гидродесульфуризации модельных соединений. Материалы международной конференции-школы по химической технологии «ХТ'16». Волгоград, 2016. – С. 60-62.
15. *Роганов А.А., Травников А.Е., Моисеев А.В., Максимов Н.М., Томина Н.Н.* Модифицированные сульфидные катализаторы гидродеазотирования нефтяных фракций $Ni_6-PW_{12}(S) /Al_2O_3(Me)$. Материалы международной конференции-школы по химической технологии «ХТ'16». Волгоград, 2016. – С. 81-82.
16. *Самсонов М.В., Rogанов А.А., Моисеев А.В., Максимов Н.М., Томина Н.Н., Пимерзин А.А.* Влияние количества легкого газойля каталитического крекинга в смешанном сырье гидроочистки на содержание серы и цетановое число. В сб. «Труды XIII Международной научно-практической конференции «Ашировские чтения» Самара: Самар. Гос. Техн. Ун-т, 2017. – С. 252-254.
17. *Самсонов М.В., Rogанов А.А., Моисеев А.В., Максимов Н.М., Томина Н.Н., Пимерзин А.А.* Сравнительная каталитическая активность $Ni-W/Al_2O_3$ и $CoMo /Al_2O_3$ катализаторов в гидроочистке легкого газойля каталитического крекинга. В сб. «Труды XIII Международной научно-практической конференции «Ашировские чтения» Самара: Самар. Гос. Техн. Ун-т, 2017. – С. 255-258.
18. *Солманов П.С., Максимов Н.М., Моисеев А.В., Томина Н.Н., Пимерзин А.А.* Влияние содержания фосфора в носителе P-Ni-Mo-W катализаторов на морфологию активной фазы и каталитическую активность в реакции гидрогенолиза дибензотиофена. В сб. «Тезисы III Российского конгресса по катализу «Роскатализ», Новосибирск: ИК СО РАН, 2017. - С. 88-89.
19. *Томина Н.Н., Максимов Н.М., Rogанов А.А., Моисеев А.В., Пимерзин А.А.* Сравнение активности $Co-Mo/Al_2O_3$ и $Ni-W/Al_2O_3$ катализаторов в гидрировании компонентов легкого газойля каталитического

- крекинга в процессе гидроочистки. В сб. «Тезисы III Российского конгресса по катализу «Роскатализ», Новосибирск: ИК СО РАН, 2017. - С. 290-291.
20. *Моисеев А.В., Максимов Н.М., Томина Н.Н., Пимерзин А.А.* The role of quinoline in the HDS reaction of DBT: friend or foe? (Роль хинолина в реакции ГДС дибензотиофена: союзник или противник?). Abstracts of the «International symposium on «Feed and processes for the production of clean fuels 2017» – Mexico, 2017. – P. 129-130.
 21. *Моисеев А.В., Максимов Н.М.* Гидроочистка сырья установки каталитического крекинга на сульфидных NiMoW/Al₂O₃ катализаторах. В сб. «Материалы IX научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы», Москва: Московский государственный университет, 2018. – С. 331.
 22. *Моисеев А.В., Максимов Н.М., Солманов П.С., Томина Н.Н., Пимерзин А.А.* Определение порядка реакций ГДС смеси «Вакуумный газойль – тяжелый газойль кокосования – деасфальтизат» на современном высокоактивном Ni-MoW/Al₂O₃ катализаторе. В сб. «Тезисы III Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов», Иваново: Ивановский государственный химико-технологический университет, 2018. – С. 199-201.
 23. *Солманов П.С., Максимов Н.М., Моисеев А.В., Тимошкина В.В., Томина Н.Н., Пимерзин А.А.* Изучение влияния состава и морфологии активной фазы четырехкомпонентных PNiMoW/Al₂O₃ катализаторов на их каталитическую активность. Материалы III Всероссийской научной конференции с международным участием «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». Иваново: РИО ИГХТУ, 2018. – Т.2. – С. 263-264.
 24. *Максимов Н.М., Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Моисеев А.В.* Влияние природы предшественников активной фазы катализаторов гидроочистки CoMo/γ-Al₂O₃ (полиоксометаллатов Mo) на их каталитическую активность. Сборник материалов и докладов региональной научно-практической конференции «Инновации и «зеленые» технологии». Самара: ГБУК «Самарская областная универсальная научная библиотека», ФГБОУ ВО «ТГУ», 2018. – С. 192-200.
 25. *Моисеев А.В., Максимов Н.М., Томина Н.Н., Веревкин С.П., Пимерзин А.А.* The role of nitrogen compounds in DBT hydrodesulphurization: inhibitors or hydrogen pools? (Роль соединений азота в гидродесульфуризации ДБТ: ингибиторы или накопители водорода?). VIIIth International Symposium on Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides May 19-23th, 2019 Cabourg, Normandy, France. – P. 31-32.
 26. *Максимов Н.М., Моисеев А.В., Солманов П.С., Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Веревкин С.П.* О роли азоторганических соединений, носителя и температуры в гидрогенолизе ДБТ на Ni₆Mo_xW_{12-x}/Al₂O₃ катализаторах. В сб. "Доклады VII Международной научно-практической конференции "Инновационные наукоемкие технологии" – Тула: «Инновационные технологии», 2020. – С. 18-22.
 27. *Солманов П.С., Максимов Н.М., Моисеев А.В., Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Веревкин С.П.* Влияние состава и морфологии P-Ni-Mo-W/Al₂O₃ систем на их каталитическую активность. В сб. "Доклады VII Международной научно-практической конференции "Инновационные наукоемкие технологии" – Тула: «Инновационные технологии», 2020. – С. 23-27.

Автореферат отпечатан с разрешения диссертационного совета Д 212.217.05
 ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»
 (протокол № 12 от 14 декабря 2020г.)

Заказ № XX Тираж 110 экз.

Формат 60x84/16. Отпечатано на ризографе.

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

Отдел типографии и оперативной печати

443100 г. Самара ул. Молодогвардейская, 244