

На правах рукописи



ДИК Павел Петрович

**№ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО
ГАЗОЙЛЯ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИЕ ВЫСОКИЙ ВЫХОД ДИЗЕЛЬНОЙ
ФРАКЦИИ**

02.00.15. – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Климов Олег Владимирович
Институт катализа СО РАН

Официальные оппоненты: Коган Виктор Миронович, доктор химических наук, ИОХ РАН, и.о. зав. лаб.

Восмериков Александр Владимирович, доктор химических наук, профессор, ИХН СО РАН, зам. директора

Ведущая организация: Химический факультет МГУ им. Ломоносова

Защита состоится 29 марта 2017 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 003.012.01, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института катализа СО РАН и на сайте <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан

27 января 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н., профессор РАН Мартянов Олег Николаевич



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В нефтеперерабатывающей промышленности наблюдаются тенденции к увеличению глубины переработки нефти, повышению качества выпускаемых нефтепродуктов наряду с вовлечением в переработку все более тяжелой и высокосернистой нефти. Гидрокрекинг тяжелого сырья отвечает данным запросам нефтеперерабатывающей промышленности, что приводит к увеличению мощностей гидрокрекинга.

Среди процессов гидрокрекинга наибольший интерес представляют процессы, направленные на получение в качестве основных продуктов керосиновой и дизельной фракций, благодаря высокому качеству продуктов и высокому спросу на них. К сожалению, можно констатировать, что на данный момент в России на катализаторных заводах не производятся катализаторы гидрокрекинга, а на нефтеперерабатывающих заводах используются только зарубежные катализаторы гидрокрекинга из-за их высоких эксплуатационных качеств.

В катализаторах гидрокрекинга гидрирующе-дегидрирующую функцию, а также все реакции, связанные с гидроочисткой, как правило, выполняют сульфиды MoS_2 или WS_2 промотированные сульфидом никеля, а крекирующую функцию, как правило, аморфные алюмосиликаты или цеолиты. Причем катализаторы гидрокрекинга на основе аморфных алюмосиликатов обладают большей селективностью к дизельной фракции и меньшей активностью, чем катализаторы на основе цеолитов.

В связи с бифункциональной природой катализаторов гидрокрекинга можно выделить два перспективных направления к созданию новых высокоактивных и высокоселективных к дизельной фракции катализаторов гидрокрекинга вакуумного газойля: улучшение текстурных и кислотных свойств носителей и совершенствование сульфидного гидрирующе-дегидрирующего компонента катализаторов.

Известно, что способами регулирования кислотности и текстурных характеристик аморфных алюмосиликатов может выступать варьирование их химического состава, а именно соотношения Si/Al и температурная обработка, однако влияние этих параметров на активность катализаторов в гидрокрекинге вакуумного газойля мало изучено.

Мало исследованными являются катализаторы гидрокрекинга, приготовленные нанесением металлов с использованием пропиточных растворов содержащих хелатирующие агенты, при этом известно, что такой подход позволяет получать современные высокоактивные катализаторы гидроочистки.

Гидрокрекинг в случае использования катализаторов на основе цеолитов проводят таким образом, что на цеолитсодержащий катализатор подают гидроочищенное сырье, например, в случае однопроходного одностадийного процесса в реактор загружают

катализаторы послойно, причем сырье сначала попадает на катализаторы гидроочистки, однако влияние природы кислотного компонента катализаторов предварительной гидроочистки на процесс гидрокрекинга слабо исследовано.

Упоминается, что сульфидные NiW катализаторы обладают большей гидрирующей активностью, чем NiMo, однако в работах не приводятся данных о гидрирующей активности катализаторов при гидрокрекинге вакуумного газойля.

Цель работы - разработка новых высокоселективных по отношению к дизельной фракции NiMo сульфидных катализаторов гидрокрекинга вакуумного газойля.

На основе проведенного литературного обзора в соответствии с целью работы были поставлены следующие **задачи**:

1. Синтез катализаторов гидрокрекинга нанесением биметаллических комплексов состава $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ на гранулированные носители, содержащие $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и либо цеолит Y, либо аморфные алюмосиликаты, с различным соотношением Si/Al с предварительной прокалкой или без неё. Определение физико-химических свойств исходных порошков для получения носителей, носителей и катализаторов.

2. Тестирование приготовленных катализаторов на основе аморфных алюмосиликатов и промышленных катализаторов на основе аморфных алюмосиликатов в гидрокрекинге вакуумного газойля при температурах, давлении, расходах вакуумного газойля и водорода, типичных для однопроходного процесса гидрокрекинга в промышленности. Установление взаимосвязей между каталитическими и физико-химическими свойствами катализаторов.

3. Тестирование в гидрокрекинге вакуумного газойля различных комбинаций NiMo катализаторов при их послойной загрузке (пакетов). Исследование влияния природы кислотного компонента катализаторов на активность и селективность по отношению к дизельной фракции.

4. Сравнительное исследование физико-химических и каталитических свойств NiMo и NiW катализаторов гидрокрекинга.

Научная новизна определяется совокупностью полученных результатов:

1. Впервые синтезированы NiMo катализаторы гидрокрекинга с использованием $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ на высокопрочных гранулированных носителях, содержащих в качестве связующего $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и в качестве кислотного компонента цеолит Y или аморфные алюмосиликаты с различным соотношением Si/Al подвергнутые, либо не подвергнутые прокалке.

2. Установлено влияние предварительной прокалки и соотношения Si/Al на кислотные свойства порошков аморфных алюмосиликатов и NiMo катализаторов на их

основе, а также на их текстурные характеристики и морфологию частиц сульфида молибдена и каталитические свойства катализаторов гидрокрекинга.

3. Проведено сравнительное исследование влияния различных катализаторов предварительной гидроочистки на активность и селективность различных комбинаций NiMo катализаторов при их послойной загрузке (пакетов).

4. Проведено сравнительное исследование физико-химических и каталитических свойств NiMo и аналогичных NiW катализаторов гидрокрекинга.

5. Разработаны новые высокоселективные к дизельной фракции NiMo катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля.

Практическая значимость.

Предложены составы и способы синтеза высокоэффективных катализаторов гидрокрекинга углеводородного сырья, а также способ гидрокрекинга углеводородного сырья. На разработанные катализаторы и способ гидрокрекинга углеводородного сырья поданы заявки на патенты РФ, разработанные катализаторы позволяют получать при однократном гидрокрекинге из высокосернистого вакуумного газойля дизельное топливо с ультранизким содержанием серы (класса 5) с выходом более 70% мас. Сравнительное тестирование в гидрокрекинге вакуумного газойля разработанных катализаторов и промышленных образцов ведущих фирм в области гидропроцессов позволяет утверждать, что разработанные катализаторы превосходят промышленные аналоги.

Установленные зависимости каталитических свойств от текстурных и кислотных свойств могут быть использованы при дальнейшем совершенствовании катализаторов гидропереработки углеводородного сырья.

Апробация работы. Основные результаты исследований по теме диссертации были представлены на Международном симпозиуме о достижениях в гидропереработке нефтяных дистиллятов ISANOF-2013 (2013 г., Акапулько, Мексика), Научно-технологическом симпозиуме «Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы» (2014г., г. Санкт-Петербург), V Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (2015г., г. Чебоксары), VII Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (2016г., г. Томск).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в российских и международных научных журналах, рекомендованных ВАК, и 4 тезиса докладов.

Личный вклад соискателя. Автор участвовал в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, самостоятельно проводил эксперименты по приготовлению катализаторов, принимал участие в тестировании катализаторов в гидрокрекинге вакуумного газойля, принимал участие в обработке и интерпретации данных физико-химических методов исследования катализаторов, осуществлял представление полученных результатов в форме устных докладов и публикацию статей в научных журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и библиографического списка из 195 источников. Общий объем работы составляет 136 страниц, содержит 53 рисунка и 34 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, дано описание структуры диссертации.

Глава I является литературным обзором. Приведены сведения о различных вариантах процесса гидрокрекинга, составе вакуумного газойля. Описаны современные представления о химизме реакций, роли кислотных и сульфидных активных центров в процессе гидрокрекинга. Подробно представлен обзор литературных данных об использовании различных кислотных компонентов в приготовлении катализаторов гидрокрекинга. Проведен анализ литературы о влиянии различных факторов на активность и селективность катализаторов гидрокрекинга. Обоснован выбор задач исследования.

В **Главе II** описаны материалы и оборудование, которые использовали в работе. Описаны методики приготовления порошков аморфных алюмосиликатов, носителей и катализаторов. Приведены методики тестирования катализаторов в гидрокрекинге вакуумного газойля и анализа получаемых продуктов гидрокрекинга. Описаны используемые физико-химические методы исследования катализаторов.

В **Главе III** приведены данные о влиянии массового соотношения Si/Al в аморфных алюмосиликатах (ААС) и их предварительной прокали на физико-химические свойства исходных порошков ААС, носителей и NiMo катализаторов в оксидной и сульфидной форме. Приведены результаты тестирования катализаторов в гидрокрекинге вакуумного газойля (ВГО). Установлены взаимосвязи между физико-химическими и каталитическими свойствами катализаторов.

Для изучения влияния соотношения Si/Al в ААС и их предварительной прокали на физико-химические и каталитические свойства, синтезировано две серии катализаторов NiMo/ γ -Al₂O₃-ААС-Х и NiMo/ γ -Al₂O₃-ААС-Х-II, где Х = Si/Al в ААС, Х = 0,3, 0,6, 0,9, 1,2, 1,5, а буква «II» означает прокали порошка ААС при 700°C. Катализаторы готовили

пропиткой по влагоёмкости гранулированных носителей содержащих 70 % мас. ААС и 30 % мас. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ водным раствором $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ такой концентрации, чтобы содержание металлов в катализаторе составило: 2.5 % мас. Ni и 7.5 % мас. Mo.

По данным РФА порошки ААС прокаленные при 700°C являются рентгеноаморфными, а носители содержат только пики соответствующие $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и широкий максимум соответствующий исходному ААС.

Кислотные свойства ААС, носителей и катализаторов были изучены методом ИК спектроскопии адсорбированного CO, метод позволяет определять концентрацию и силу льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) и бренстедовских кислотных центров (БКЦ). Было обнаружено, что концентрация БКЦ в катализаторах проходит через максимум при соотношении Si/Al = 0.6, величина родства к протону (РА) для БКЦ составляет 1165-1180 кДж/моль. Наиболее сильные БКЦ обнаружены для ААС с Si/Al=0.9, наиболее слабые для ААС с Si/Al=1.5.

Катализаторы после сульфидирования смесью прямогонной дизельной фракции и диметилдисульфида были изучены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Было обнаружено, что частицы MoS_2 находятся преимущественно на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а не на поверхности ААС. Было найдено, что сульфидный активный компонент во всех катализаторах представлен частицами близкой морфологии. Средняя длина слоя MoS_2 варьируется от 3.0 нм до 4.2 нм, среднее количество слоев в частице варьируется от 1.27 до 1.69. Средняя длина слоя MoS_2 при изменении соотношения Si/Al проходит через максимум для соотношения 1.2 для обеих серий катализаторов NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ААС-X и NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ААС-X-П. При сравнении катализаторов, содержащих ААС с одним соотношением Si/Al, но приготовленных из предварительно прокаленных ААС и непрокаленных ААС можно отметить несколько меньшую среднюю длину слоя частиц MoS_2 для катализаторов, приготовленных из предварительно прокалённых ААС.

По данным термопрограммируемого восстановления (ТПВ) для всех катализаторов наблюдаются пик поглощения водорода с максимумом, соответствующим температуре 435°C и пик поглощения водорода с максимумом, соответствующим температуре 815°C. При этом пик наблюдаемый в высокотемпературной области по площади уступает пику наблюдаемому в низкотемпературной области, что свидетельствует о том, что основная часть активных металлов в составе катализаторов не находится в сильном взаимодействии с носителем и, следовательно, при сульфидировании никель и молибден составе катализаторов должны образовывать более активную NiMoS фазу типа II, а не менее активную NiMoS фазу типа I. Соотношение Si/Al и наличие прокалики ААС слабо влияют на профиль кривых ТПВ.

Эксперименты по гидрокрекингу вакуумного газойля проводили на проточной установке высокого давления с неподвижным слоем катализатора. Катализаторы были сульфидированы в реакторе раствором 1,5% масс. диметилдисульфида в прямогонной дизельной фракции. В случае испытаний цеолитсодержащих катализаторов сульфидирующая смесь дополнительно содержала 0.75% масс. анилина для защиты цеолита от коксования. В качестве сырья для гидрокрекинга использовали ВГО с содержанием серы 3.39 % мас., азота 0.092 % мас., температурой дистилляции: 10 % об. - 390°C, 50 % об. - 475°C, 90 % об. - 555°C. Гидрокрекинг проводили при условиях, используемых на промышленных установках гидрокрекинга российских НПЗ, например, ОАО «Уфанефтехим», а именно: давление 10 МПа, объемный расход сырья 0.65 ч⁻¹, объемное соотношение H₂ : сырье – 1130 нл/л. В течение первых 12 ч температура в реакторе была 360°C, далее температуру поднимали до 380°C, выдерживали 24 ч и далее в зависимости от активности тестируемого катализатора начинали отбирать пробы либо поднимали температуру. В результате испытаний определяли выход следующих продуктов: углеводородный газ (C₁-C₄), бензиновая фракция (C₅-180°C), дизельная фракция (180-360°C), остаток (>360°C), определяли содержание серы в остатке гидрокрекинга. В работе приводятся данные полученные после достижения катализаторами стационарного уровня активности.

Поскольку целевым продуктом является дизельная фракция, была установлена зависимость её выхода от прокалики ААС и соотношения Si/Al в аморфном алюмосиликате (рис. 1). Как следует из рисунка 1 выход дизельной фракции для серии катализаторов приготовленных из предварительно прокаленных ААС выше, чем для серии катализаторов приготовленных из непрокаленных ААС для каждого исследованного соотношения Si/Al.

Как видно из рисунка 1 максимальный выход дизельной фракции независимо от температуры процесса гидрокрекинга и того приготовлен катализатор из прокаленного ААС или непрокаленного ААС проходит через максимум при соотношении Si/Al=0.9. Однако разница в выходе дизельной фракции для катализаторов, приготовленных на основе ААС с соотношением Si/Al в интервале 0.6-1.2 невелика, а за пределами этого диапазона значений Si/Al выход дизельной фракции существенно ниже.

С целью установить взаимосвязь между выходом дизельной фракции при гидрокрекинге ВГО и физико-химическими свойствами серий катализаторов NiMo/γ-Al₂O₃-ААС-Х и NiMo/γ-Al₂O₃-ААС-Х-П были рассчитаны соответствующие линейные коэффициенты корреляции. Поскольку катализаторы гидрокрекинга являются бифункциональными, то для установления взаимосвязи выхода дизельной фракции и физико-химическими свойствами логично использовать параметры, характеризующие

кислотные и гидрирующие свойства катализаторов, а также текстурные характеристики катализаторов.

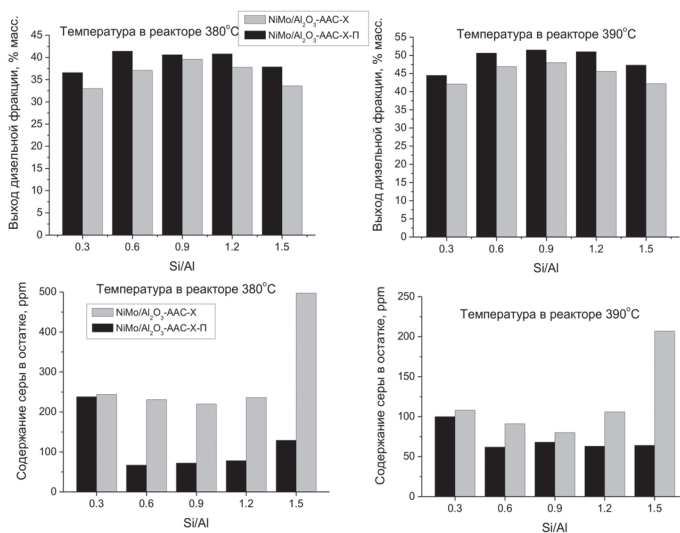


Рис. 1. Влияние прокали AAC и соотношения Si/Al на выход дизельной фракции и содержание серы в остатке

Было обнаружено, что выход дизельной фракции при гидрокрекинге ВГО при температурах 380 и 390°C слабо коррелирует (значения коэффициента корреляции менее 0.5) со средним диаметром пор в катализаторах, концентрацией слабых ЛКЦ в AAC и катализаторах, концентрацией ЛКЦ средней силы в AAC, средней длиной частиц MoS₂ и средним количеством слоев MoS₂ в частицах сульфида молибдена. Было найдено, что выходы дизельной фракции при гидрокрекинге ВГО при температурах 380 и 390 °C коррелируют с удельной поверхностью (рис 2 Б) и объемом пор в катализаторах, особенно с объемом пор с диаметрами 4-10 нм (Рис 2 В и Г), концентрацией сильных ЛКЦ в AAC и катализаторах, концентрацией БКЦ в катализаторах, суммой концентраций БКЦ и сильных ЛКЦ в катализаторах.

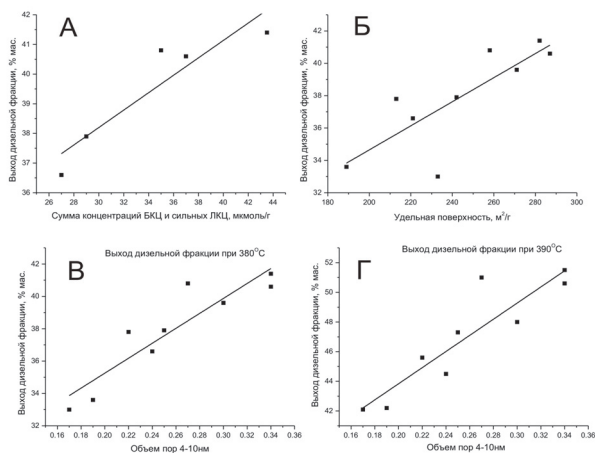


Рис. 2. Влияние на выход дизельной фракции: а) суммы концентраций БКЦ и сильных ЛКЦ в катализаторах; б) удельной поверхности катализаторов; в) и г) объема пор с диаметрами 4-10 нм

Для оценки влияния физико-химических свойств катализаторов на гидрообессеривающую активность были рассчитаны коэффициенты корреляции между содержанием серы в остатке гидрокрекинга, морфологией частиц сульфида молибдена и текстурными характеристиками катализаторов. Было обнаружено, что не наблюдается корреляции между содержанием серы в остатке гидрокрекинга и средней длиной частиц MoS_2 , средним количеством слоев в частицах MoS_2 , а также средним диаметром пор в катализаторах. Однако было обнаружено, что удельная поверхность, объем пор и особенно объем пор с диаметрами 4-10 нм сильно влияют на содержание серы в остатке гидрокрекинга. Отсутствие влияния морфологии частиц MoS_2 на активность в гидрообессеривании вероятно обусловлено тем, что поскольку катализаторы содержали одинаковое количество активных металлов и их метод нанесения был одинаков, то наблюдались лишь небольшие различия в морфологии частиц MoS_2 , которые не могли привести к существенным изменениям активности в гидрообессеривании.

Лучший из приготовленных катализаторов ($\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AAC-0.9-II}$) сравнили с зарубежным промышленным NiMo катализатором гидрокрекинга на основе аморфного алюмосиликата (рис. 3). Как видно из (рис. 3), промышленный катализатор уступает разработанному катализатору в активности. Типичная для однократного гидрокрекинга конверсия 70-80% для разработанного катализатора достигается при температуре приблизительно на 10°C ниже, чем для промышленного катализатора. При этом

разработанный катализатор не уступает промышленному катализатору в селективности к дизельной фракции.

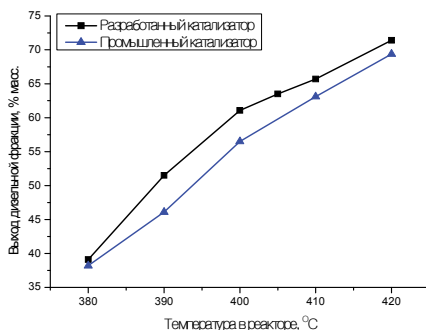


Рис. 3. Зависимость конверсии от температуры для разработанного катализатора NiMo/ γ -Al₂O₃-AAC-0.9-П и зарубежного промышленного катализатора.

В Главе IV проведено исследование влияния природы кислотного компонента катализаторов, а также катализаторов предварительной гидроочистки на каталитические свойства индивидуальных сульфидных NiMo катализаторов гидрокрекинга и комбинаций катализаторов (пакетов). Для исследования были синтезированы образцы гранулированных носителей γ -Al₂O₃, γ -Al₂O₃-AAC-0.9-П и носитель, содержащий 30% цеолита Y - γ -Al₂O₃-Y, и далее NiMo катализаторов на основе этих носителей. Катализатор NiMo/ γ -Al₂O₃ содержал 3.5 мас. % Ni и 12.0 мас. % Mo, а катализаторы NiMo/ γ -Al₂O₃-AAC-0.9-П и NiMo/ γ -Al₂O₃-Y 2.5 мас. % Ni и 7.5 мас. % Mo. Из анализа микрофотографий полученных методом ПЭМ следует, что морфология частиц в MoS₂ в катализаторах NiMo/ γ -Al₂O₃, NiMo/ γ -Al₂O₃-AAC-0.9-П и NiMo/ γ -Al₂O₃-Y близка и слабо зависит от природы кислотного компонента: средняя длина слоя MoS₂ составляет 3.8, 3.3, 3.6 нм, а среднее количество слоев MoS₂ в частице 1.52, 1.58, 1.47 соответственно.

Обнаружено, что частицы MoS₂ в катализаторе NiMo/ γ -Al₂O₃-Y, так же как и в катализаторах содержащих AAC, локализуются преимущественно на поверхности оксида алюминия. Характер изменений удельной поверхности и распределения пор по размерам после нанесения активных металлов свидетельствует о том, что большая часть поверхности и объема пор цеолита Y в катализаторе NiMo/ γ -Al₂O₃-Y остается доступна для катализа.

Методом ИК спектроскопии адсорбированного CO, было найдено, что катализатор NiMo/ γ -Al₂O₃-Y по сравнению с образцом NiMo/ γ -Al₂O₃-AAC-0.9-П имеет меньшую концентрацию, а также силу ЛКЦ, имеет меньшую концентрацию БКЦ средней силы, однако содержит очень сильные БКЦ отсутствующие в NiMo/ γ -Al₂O₃-AAC-0.9-П табл. 1.

Таблица 1. Концентрация и сила кислотных центров катализатора NiMo/ γ -Al₂O₃-Y в сравнении с NiMo/ γ -Al₂O₃-AAC-0.9-П

Тип центров	Льюисовские кислотные центры			Бренстедовские кислотные центры	
	Очень сильные	Сильные	Средние и слабые	Очень сильные	Средние
Параметр, КДж/моль*	Q _{co} =55	Q _{co} =49	Q _{co} =35-41	PA = 1140-1150	PA = 1170-1180
Катализатор	Концентрация мкмоль/г				
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ -AAC-0.9-П	9	-	225	-	28
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ -Y	-	4	140	6	12

* Q_{co} – теплота адсорбции CO, PA – средство к протону

Сульфидированные катализаторы NiMo/ γ -Al₂O₃, NiMo/ γ -Al₂O₃-AAC-0.9-П и NiMo/ γ -Al₂O₃-Y были протестированы в гидрокрекинге ВГО. Катализаторы NiMo/ γ -Al₂O₃, NiMo/ γ -Al₂O₃-AAC-0.9-П и NiMo/ γ -Al₂O₃-Y тестировали как по отдельности, так и в составе различных пакетов при совместной загрузке с цеолитсодержащим катализатором NiMo/ γ -Al₂O₃-Y. Было протестировано три пакета катализаторов табл. 2, причем в качестве нижнего слоя, всегда использовали одинаковое количество катализатора NiMo/ γ -Al₂O₃-Y, таким образом можно было установить влияние катализаторов предварительной гидроочистки и гидрокрекинга на активность и селективность получаемых пакетов катализаторов.

Таблица 2. Протестированные пакеты катализаторов. Направление потока сырья: от первого слоя к третьему.

Пакет	№1	№2	№3
Первый слой	NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ 13,0 г	NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ 6,5 г;	NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ -AAC-0.9-П 13,0 г;
Второй слой		NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ -AAC-0.9-П 6,5 г;	
Третий слой	NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ -Y 9,0 г;	NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ -Y 9,0 г;	NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ -Y 9,0 г;

Для расчета выходов продуктов, конверсии и селективности к дизельной фракции использовали не менее 3 экспериментальных точек для стационарного уровня активности для каждой температуры процесса гидрокрекинга. Для катализатора на основе аморфного

алюмосиликата и катализатора на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ стационарный уровень активности достигался приблизительно через 12ч. Однако для пакетов катализаторов содержащих катализатор на основе цеолита $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}$ наблюдали снижение активности в зависимости от использованных катализаторов предварительной гидроочистки-гидрокрекинга в течение первых 60-100 часов. Массовые выходы отдельных фракций, а также содержание серы в остатке гидрокрекинга – фракции с температурой кипения выше 360°C представлены в табл. 3.

Было обнаружено, что активность пакетов №1-3 содержащих катализатор на основе цеолита Y существенно выше, чем $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AAC-0.9-П}$ (рис.4 б). Меньшая крекирующая активность катализатора $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AAC-0.9-П}$ по сравнению с пакетами, содержащими катализатор $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}$, обусловлена различиями в кислотных свойствах этих катализаторов. Как следует из табл. 1 концентрация и сила ЛКЦ на образце $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AAC-0.9-П}$ выше, чем на образце $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}$, а крекирующая активность наоборот выше на $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}$ катализаторе. Следовательно, ЛКЦ по-видимому не оказывают существенный вклад в процесс гидрокрекинга. Можно заметить, что на поверхности $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}$ в отличие от $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AAC-0.9-П}$ присутствуют очень сильные БКЦ, а концентрация БКЦ средней силы ниже, чем на $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AAC-0.9-П}$. Отсюда можно заключить, что на активность в гидрокрекинге влияет, прежде всего, сила БКЦ и уже во вторую очередь концентрация БКЦ.

Селективность к дизельной фракции для пакетов №1-3 ниже, чем катализатора $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AAC-0.9-П}$ (рис. 4 а) и не позволяет получать дизельную фракцию при использованных условиях в однопроходном гидрокрекинге ВГО с выходом более 50%, для достижения больших выходов дизельной фракции при однопроходном гидрокрекинге целесообразно использовать катализаторы на основе аморфных алюмосиликатов. Селективность к дизельной фракции катализаторов $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AAC-0.9-П}$ и $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ близка, но активность катализатора $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ существенно ниже, чем $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AAC-0.9-П}$, что не позволяет достигнуть типичной конверсии (70-80%) при разумной температуре процесса гидрокрекинга.

Активность пакетов катализаторов в гидрокрекинге и гидрообессеривании возрастает при увеличении доли катализатора $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AAC-0.9-П}$ за счет доли $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора в пакете. Было обнаружено, что среди исследованных пакетов катализаторов содержащих один и тот же катализатор на основе цеолита Y пакет катализаторов №2 содержащий катализатор гидроочистки $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и катализатор $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AAC-0.9-П}$ в качестве катализаторов предварительной гидроочистки обладает наибольшей селективностью к дизельной фракции.

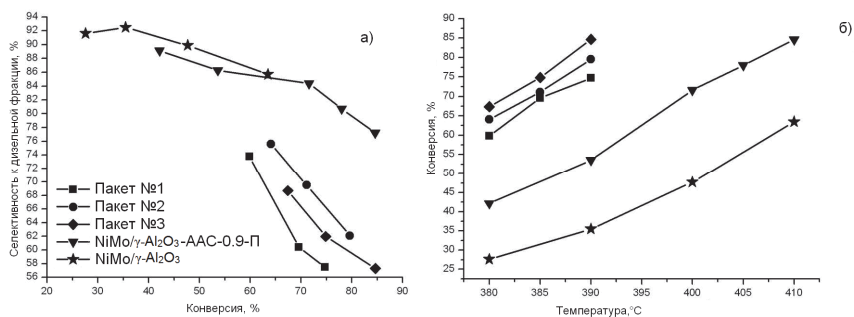


Рис. 4. а) зависимость селективности к дизельной фракции от конверсии и б) зависимость конверсии от температуры

Таким образом, экспериментально показано, что селективностью к дизельной фракции пакетов катализаторов содержащих цеолитсодержащий катализатор и катализаторы предварительной гидроочистки можно управлять за счет катализаторов предварительной гидроочистки.

Из литературы хорошо известно, что при высоких давлениях $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы имеют очень высокую активность в гидрогенолизе серосодержащих соединений. Однако, в нашем случае содержание серы в остатке гидрокрекинга (фракция $>360^\circ$), полученного на $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ больше, чем во всех образцах остатка гидрокрекинга, полученных на других катализаторах табл. 3. Из данных ПЭМ следует, что морфология частиц сульфида молибдена катализатора $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ слабо отличалась от морфологии частиц других катализаторов. Низкая активность в гидрообессеривании NiMo/AL катализатора по сравнению с пакетами катализаторов №1-3 и катализатором $\text{NiMo}/\text{AL-AAC-0.9-П}$ может быть обусловлена двумя причинами: относительно низкой удельной поверхностью катализатора $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и его низкой кислотностью, которой, по-видимому, недостаточно для обеспечения маршрутов гидрообессеривания через предварительное деалкилирование, изомеризацию или гидрокрекинг крупных серосодержащих молекул сырья и их последующего гидрогенолиза. Следствием этого является также наибольшее содержание серы в остатке и наименьшая конверсия ВГО на пакете №1 из всех цеолитсодержащих пакетов табл. 3 и (рис. 4 б). Катализатор $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AAC-0.9-П}$, несмотря на то, что содержал значительно меньше Ni и Mo, чем $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, проявил гораздо большую обессеривающую активность и превосходил по ней все изученные катализаторы и пакеты табл. 3.

Таблица 3. Выход продуктов гидроксинга и содержание серы в остатке при гидроксинге ВГО на пакетах катализаторов №1-3 и катализаторах NiMo/γ-Al₂O₃-AAC-0,9-П и NiMo/γ-Al₂O₃

Катализатор	Пакет №1		Пакет №2		Пакет №3		NiMo/γ-Al ₂ O ₃ -AAC-0,9-П						NiMo/γ-Al ₂ O ₃						
	385	390	380	385	390	380	385	390	380	380	390	400	405	410	380	380	390	400	410
Температура, °С	380	385	380	385	390	380	385	390	380	380	390	400	405	410	380	380	390	400	410
Газ, мас. %	2.4	2.7	3.9	1.7	2.5	3.2	2.6	3.9	4.7	1.1	1.9	2.0	3.3	3.8	0.5	0.6	1.2	1.5	1.5
Бензиновая фракция, мас. %	13.6	25.5	28.2	14.2	19.5	27.2	18.7	25.8	31.7	3.6	5.7	9.3	11.8	15.6	1.9	2.3	3.8	7.7	7.7
Дивельная фракция, мас. %	45.0	42.6	43.4	49.2	50.0	49.8	47.0	46.8	48.8	39.1	47.5	61.1	63.5	65.7	27.3	34.6	44.3	55.3	55.3
Остаток, мас. %	39.0	29.4	24.5	34.8	28.0	19.8	31.6	24.4	14.9	56.1	45.0	27.6	21.3	14.9	70.2	62.6	50.7	35.4	35.4
Содержание серы в остатке, ppm	316	237	211	335	211	129	306	176	65	228	116	82	24	17	757	394	136	69	69

В Главе V приведены результаты сравнительного исследования физико-химических и каталитических свойств NiMo и NiW катализаторов в гидрокрекинге. Для исследования использовались вольфрамсодержащие катализаторы, синтезированные методом пропитки по влагеёмкости водным раствором, приготовленным из лимонной кислоты, паравольфрамата аммония и карбоната никеля носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}$ и носителя, содержащего 50 % мас. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 50 % мас. непрокаленного ААС с $\text{Si/Al}=0.9$, обозначенного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-50ААС}$. Расчетные концентрации металлов в вольфрамсодержащих катализаторах: W и Ni 14,5 и 2,5 % мас. соответственно. Мольные концентрации вольфрама и молибдена в сравниваемых катализаторах были одинаковы.

По данным адсорбции азота удельная поверхность и объем пор несколько выше для катализатора NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-50ААС}$, чем для NiW/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-50ААС}$, а средний диаметр пор близок для обоих катализаторов. Оба образца практически не содержат микропор. Небольшая разница в объеме пор и удельной поверхности NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-50ААС}$ и NiW/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-50ААС}$ катализаторов вполне объясняется тем, что эти величины отнесены к единице массы образца, а плотность NiW/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-50ААС}$ катализатора приблизительно на 8% выше, чем плотность NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-50ААС}$ катализатора вследствие большего массового содержания активных металлов. Текстурные характеристики катализаторов NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}$ и NiW/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}$ также очень близки.

По данным ПЭМ в сульфидированных катализаторах NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-50ААС}$ и NiW/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-50ААС}$ среднее число слоев MS_2 в частицах сульфида молибдена и сульфида вольфрама близко: 1.2 для MoS_2 и 1.3 для WS_2 . Однако средняя длина слоя MoS_2 существенно ниже, чем длина WS_2 : 3.4 нм для MoS_2 и 4.4 нм для WS_2 . Частицы сульфида вольфрама, также, как и частицы сульфида молибдена, локализуются преимущественно на оксиде алюминия, а не на поверхности аморфного алюмосиликата. Для NiW/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}$ катализатора в сравнении с NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}$ катализатором (3.6 нм), как и для катализаторов на основе ААС характерна большая средняя длина сульфидных слоев – 5.3 нм. При этом среднее число слоев в сульфидных пакетах близко для обоих катализаторов (1.47), т.е. преобладают одно- и двухслойные сульфидные пакеты. При этом для катализатора NiW/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}$, так же, как и в случае катализатора NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}$, частицы WS_2 локализуются преимущественно на поверхности Al_2O_3 , а не поверхности цеолита Y.

По данным ИК адсорбированного СО катализаторы на основе аморфных алюмосиликатов NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-50ААС}$ и NiW/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-50ААС}$ имеют близкие концентрации и ЛКЦ и БКЦ. Для NiW/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}$ катализатора концентрация очень сильных и средних по

силе БКЦ выше, чем для NiMo/ γ -Al₂O₃-Y. Сила кислотных центров не зависела от того наносили пару металлов NiW или NiMo.

Выход продуктов при гидрокрекинге ВГО на катализаторах NiMo/ γ -Al₂O₃-50AAC и NiW/ γ -Al₂O₃-50AAC приведен в табл. 4. Как следует из полученных данных выходы всех продуктов при одинаковой температуре процесса для NiMo/ γ -Al₂O₃-50AAC и NiW/ γ -Al₂O₃-50AAC катализаторов близки и не превышают погрешности измерений. Следовательно, при использованных условиях, активность в гидрокрекинге и селективность к дизельной фракции катализаторов NiM/ γ -Al₂O₃-50AAC слабо зависит от природы металла (W или Mo) в гидрирующем компоненте. Однако характеристики получаемой дизельной фракции для катализаторов существенно различаются. Содержание серы в получаемой дизельной фракции для молибденсодержащего катализатора существенно ниже, чем для вольфрамсодержащего катализатора табл. 5. Так при температуре процесса гидрокрекинга 400°C и более, содержание серы в дизельной фракции, получаемой на катализаторе NiMo/ γ -Al₂O₃-50AAC не превышает 10 ppm, что соответствует дизельному топливу экологического класса 5 (Евро 5), а на вольфрамсодержащих катализаторе содержание серы значительно превышало 10 ppm. Таким образом, было установлено, что при гидрокрекинге ВГО гидрообессеривающая активность NiMo катализатора существенно выше, чем NiW катализатора.

Таблица 4. Выходы продуктов гидрокрекинга ВГО.

Катализатор	Температура процесса, °C	Выход продуктов гидрокрекинга ВГО, мас.%			
		Газ C ₁ -C ₄	Бензиновая фракция	Дизельная фракция	Остаток
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ -50AAC	380	1.0	4.9	41.4	52.7
	390	1.1	5.9	50.3	42.7
	400	1.4	8.8	60.0	29.8
	410	2.8	12.1	67.3	17.8
	420	5.0	15.9	69.5	9.5
NiW/ γ -Al ₂ O ₃ -50AAC	380	1.2	4.9	41.1	53.1
	390	1.6	6.2	49.5	42.6
	400	1.1	8.4	60.7	29.8
	410	2.3	12.5	67.9	17.3
	420	4.8	18.1	69.0	8.1

Таблица 5. Содержание серы, моно-, ди- и три- ароматических соединений в дизельной фракции полученной гидрокрекингом ВГО.

Температура процесса, °С	Содержание ароматических соединений, мас.%						Содержание серы, ppm	
	Моно-ароматические		Ди-ароматические		Три-ароматические			
	Mo	W	Mo	W	Mo	W	Mo	W
380	9.2	9.6	0.7	0.4	<0.1	<0.1	7.1	8.4
390	9.1	11.0	1.9	1.5	0.1	0.1	4.5	2.8
400	9.2	10.1	2.7	2.1	0.3	<0.1	9.6	0.2
410	5.2	15.0	3.0	2.5	0.4	0.4	7.7	24.5
420	9.4	19.2	3.3	3.5	0.2	0.2	8.2	24.3

Содержание ароматических углеводородов по данным 2D хроматографии приведено в табл. 5. Было обнаружено, что с увеличением температуры процесса происходит увеличение содержания ди- и три- ароматических соединений в дизельной фракции, что, по-видимому, происходит, из-за расщепления все более тяжелых молекул сырья. При температурах процесса гидрокрекинга 380-400°С катализатор NiW/ γ -Al₂O₃-50AAC обеспечивает несколько меньшее содержание ди- и три- ароматических соединений в дизельной фракции продуктов гидрокрекинга, чем NiMo/ γ -Al₂O₃-50AAC. При температуре выше 400°С для обоих катализаторов наблюдается резкое увеличение общего содержания ароматических соединений, обусловленное смещением термодинамического равновесия реакции гидрирования-дегидрирования в сторону образования ароматических продуктов

Пакеты сульфидированных катализаторов, обозначенные как Пакет №4 и Пакет №5 табл. 6 были испытаны в гидрокрекинге ВГО, также приводятся данные для Пакета №2.

Таблица 6. Схема составления пакетов, направление сырьевого потока от 1-го слоя к 3-му.

Обозначение пакета	Пакет №2	Пакет №4	Пакет №5
Первый слой	NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ 6.5г	NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ 6.5г	NiW/ γ -Al ₂ O ₃ 6.5г
Второй слой	NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ -AAC-0.9-П 6,5 г;	NiW/ γ -Al ₂ O ₃ -AAC-0.9-П 6,5 г;	NiW/ γ -Al ₂ O ₃ -AAC-0.9-П 6,5 г;
Третий слой	NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ -Y 9,0 г;	NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ -Y 9,0 г;	NiW/ γ -Al ₂ O ₃ -Y 9,0 г;

По зависимости конверсии ВГО от температуры процесса можно судить об активности испытанных пакетов катализаторов в гидрокрекинге ВГО. Как можно видеть из (рис. 5 б), активность возрастает в ряду Пакет №5 < Пакет № 4 < Пакет №2. Селективность пакетов катализаторов по отношению дизельной фракции, проиллюстрирована на (рис. 5 а). Селективность возрастает в ряду Пакет №5<Пакет № 2< Пакет №4.

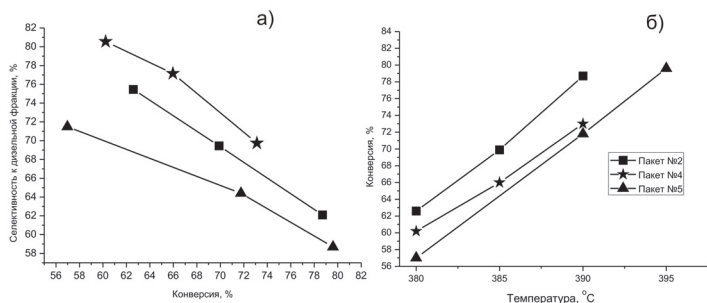


Рис. 5. а) зависимость селективности к дизельной фракции от конверсии и б) зависимость конверсии от температуры

Поскольку выше было показано, что выход продуктов при гидрокрекинге ВГО для катализаторов на основе аморфных алюмосиликатов не зависит от того используется ли вольфрам или молибден, однако природа металла влияла на характеристики получаемой дизельной фракции. Следовательно, наблюдаемые различия активности и селективности пакетов №2 и №4 должны быть обусловлены различиями в гидрирующей и гидродеазотирующей активности катализаторов NiMo/γ-Al₂O₃-AAC-0.9-П и NiW/γ-Al₂O₃-AAC-0.9-П. Большая селективность к дизельной фракции Пакета №4 по сравнению с Пакетом №2, по-видимому, связана с большей активностью в гидрировании катализатора NiW/γ-Al₂O₃-AAC-0.9-П по сравнению с NiMo/γ-Al₂O₃-AAC-0.9-П. Меньшая активность в гидрокрекинге Пакета №4 чем Пакета №2, вероятно связана с меньшей гидродеазотирующей активностью катализатора NiW/γ-Al₂O₃-AAC-0.9-П по сравнению с NiMo/γ-Al₂O₃-AAC-0.9-П. Это приводило к большей дезактивации катализатора NiMo γ-Al₂O₃-Y азотсодержащими соединениями в случае Пакета №4. Таким образом, замена катализатора среднего слоя в пакете из полностью молибденсодержащих катализаторов (Пакет №2) на вольфрамсодержащий катализатор (Пакет № 4) приводит к увеличению выхода дизельной фракции и селективности пакета катализаторов к дизельной фракции, однако приводит к уменьшению активности.

При замене нижнего слоя в Пакете №4 т.е. молибденсодержащего катализатора на основе цеолита Y, на вольфрамсодержащий аналог (Пакет № 5) наблюдается резкое снижение селективности к дизельной фракции, что может быть обусловлено с одной стороны большим содержанием очень сильных БКЦ и БКЦ средней силы в NiW/ γ -Al₂O₃-Y катализаторе по сравнению с NiMo/ γ -Al₂O₃-Y, а с другой стороны значительной разницей в длине частиц сульфидного компонента в NiW/ γ -Al₂O₃-Y и NiMo/ γ -Al₂O₃-Y катализаторах. Таким образом, можно ожидать, что соотношение гидрирующей функции к крекирующей для катализатора NiW/ γ -Al₂O₃-Y будет более низким, чем для катализатора NiMo/ γ -Al₂O₃-Y, что должно негативно сказаться на селективности к дизельной фракции вольфрамсодержащего катализатора. Кроме того, известно, что вольфрамсодержащие катализаторы более чувствительны к сероводороду в реакционной смеси и возможно происходило ингибирование гидрирующей функции NiW/ γ -Al₂O₃-Y катализатора сероводородом, концентрация которого возрастает к нижнему слою в результате превращения серосодержащих соединений. Что так же могло отрицательно сказаться на селективности Пакета №5 к дизельной фракции.

ВЫВОДЫ

1. Каталитические эксперименты по гидрокрекингу вакуумного газойля (ВГО) показали, что оптимальное соотношение Si/Al для выбранного метода синтеза аморфного алюмосиликата (ААС) составляет 0.9 ± 0.3 . NiMo катализаторы содержащие ААС с данным соотношением Si/Al обладают наибольшей активностью в гидрокрекинге и гидрообессеривании ВГО. Прокатка ААС при 700°C перед формовкой носителя приводит к повышению удельной поверхности, объема пор и активности NiMo катализаторов гидрокрекинга в гидрообессеривании и гидрокрекинге по сравнению с катализаторами приготовленными из непрокаленных ААС
2. Каталитические тесты показали, что активность NiMo катализаторов на основе ААС в гидрокрекинге и гидрообессеривании ВГО хорошо коррелирует с удельной поверхностью, объемом пор с диаметрами 4-10нм, а в случае гидрокрекинга и с концентрацией БКЦ на единицу поверхности катализатора.
3. Экспериментально показано, что NiMo катализатор гидрокрекинга, содержащий цеолит Y за счет большей силы БКЦ обладает более высокой активностью в гидрокрекинге, чем NiMo катализаторы на основе ААС. Однако обладает более низкой селективностью к

дизельной фракции. Было обнаружено, что наибольшая селективность к дизельной фракции при использовании цеолитсодержащего катализатора достигается в случае его комбинации (пакете) с катализаторами предварительной гидроочистки на основе γ - Al_2O_3 и на основе AAC.

4. Комплексом физико-химических методов (ПЭМ, ТПВ, EDAX) было показано, NiMo катализаторы, приготовленные с использованием пропиточных растворов, содержащих $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ и носителей, содержащих γ - Al_2O_3 и AAC или цеолит Y после сульфидирования содержат высокодисперсные частицы NiMoS фазы типа II, расположенные преимущественно на поверхности γ - Al_2O_3 . При этом морфология частиц MoS_2 слабо зависит природы кислотного компонента, от соотношения Si/Al и наличия предварительной прокалики AAC.

5. NiW и NiMo катализаторы на основе аморфных алюмосиликатов независимо от природы металла имеют одинаковую активность в гидрокрекинге, а в случае катализаторов на основе цеолита Y NiMo катализатор имеет большую активность в гидрокрекинге, чем NiW аналог. Было показано, что NiMo катализатор обладают большей активностью в гидрообессеривании и несколько меньшей гидрирующей активностью, чем NiW катализатор. Было экспериментально показано, что можно улучшить селективность к дизельной фракции пакета NiMo катализаторов гидрокрекинга, содержащего верхний слой катализатора на основе оксида алюминия, средний слой катализатора на основе аморфного алюмосиликата и нижний слой катализатора на основе цеолита Y, если вместо среднего слоя NiMo катализатора использовать слой NiW катализатора.

6. На основании полученных данных, определен оптимальный химический состав AAC, носителя и катализатора, отработаны режимы основных стадий его приготовления и активации. Показано, что разработанный катализатор гидрокрекинга превосходит зарубежные коммерческие аналоги и позволяет получать при однопроводном гидрокрекинге ВГО дизельную фракцию, содержащую менее 10 ppm серы, с выходом более 70% масс. В результате с использованием доступных для российского катализаторного производства реактивов и технологий предложен метод приготовления катализатора гидрокрекинга, обеспечивающего получение малосернистых средних дистиллятов с высокими выходами

Основные результаты изложены в следующих работах:

1. Dik P.P., Klimov O.V., Koryakina G.I., Leonova K.A., Pereima V.Yu., Budukva S.V., Gerasimov E.Yu., Noskov A.S. Composition of Stacked Bed for VGO Hydrocracking with Maximum Diesel Yield// Catalysis Today. 2014. V. 220-222. P. 124–132.
2. Дик П.П., Климов О.В., Будуква С.В., Леонова К.А., Перейма В.Ю., Герасимов Е.Ю., Данилова И.Г., Носков А.С. Никель-молибденовые алюмосиликатные катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля, ориентированные на повышенный выход дизельной фракции // Катализ в промышленности. 2014. № 3. С. 49-58.
3. Дик П.П., Перейма В.Ю., Климов О.В., Корякина Г.И., Будуква С.В., Леонова К.А., Герасимов Е.Ю., Данилова И.Г., Носков А.С. Гидрокрекинг вакуумного газойля на трехслойных пакетах, состоящих из нанесенных сульфидных Ni-Mo и Ni-W катализаторов // Катализ в промышленности. 2014. № 5. С. 65-73.
4. Перейма В.Ю., Дик П.П., Климов О.В., Будуква С.В., Леонова К.А., Носков А.С. Гидрокрекинг вакуумного газойля в присутствии катализаторов NiMo/Al₂O₃–аморфные алюмосиликаты и NiW/Al₂O₃ –аморфные алюмосиликаты // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. № 12. С. 1722-1728.
5. Dik P., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Paukshtis E.A., Budukva S.V., Pereima V., Leonova K., Koryakina G., Klimov O.V., Noskov A.S. Composition of Stacked Bed for VGO Hydrocracking with Maximum Diesel Yield // International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions (ISAHOF-2013) – Acapulco, 09 - 14 Jun 2013
6. Дик П.П., Климов О.В., Носков А.С.
Никель-молибденовые катализаторы гидрокрекинга ВГО на основе аморфных алюмосиликатов // Научно-технологический симпозиум «Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы» – Санкт-Петербург, 20 - 23 May 2014 , стр. 87-88
7. Перейма В.Ю., Дик П.П., Климов О.В., Носков А.С.
Разработка катализаторов гидрокрекинга вакуумного газойля для получения экологически чистого дизельного топлива. // V Всероссийская конференция с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» – Чебоксары, 26 - 27 Nov 2015
8. Дик П.П., Климов О.В., Носков А.С.
Дизайн NiMo катализаторов гидрокрекинга на основе аморфных алюмосиликатов // VII Всероссийская конференция научно-практическая конференция «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» – Томск, 19- 23 Sep 2016

Дик Павел Петрович
NiMo КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО
ГАЗОЙЛЯ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИЕ ВЫСОКИЙ ВЫХОД ДИЗЕЛЬНОЙ
ФРАКЦИИ

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 25.01.2017. Заказ № 2. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.

Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5