

На правах рукописи



ПЕРЕЙМА Василий Юрьевич

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНЕСЕННЫХ NiW  
КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ**

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: Климов Олег Владимирович  
кандидат химических наук, доцент

Официальные оппоненты: Коган Виктор Миронович, доктор химических наук, Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, заведующий лабораторией катализа переходными металлами и их соединениями

Капустин Владимир Михайлович, доктор технических наук, профессор, Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, заведующий кафедрой технологии переработки нефти

Ведущая организация: Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва

Защита состоится 20 декабря 2017 г. в 16 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 октября 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
д.х.н., профессор РАН



О.Н. Мартьянов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Процессы гидропереработки нефтяных фракций, включающие процессы гидроочистки и гидрокрекинга, являются наиболее крупномасштабными процессами нефтепереработки и имеют ключевое значение для производства моторных топлив, соответствующих требованиям современных экологических стандартов. В настоящее время в России практически все установки гидроочистки и гидрокрекинга эксплуатируются с использованием зарубежных катализаторов. Разработка отечественных катализаторов гидропереработки является важной задачей, имеющей стратегическое значение.

В процессах гидропереработки нефтяных фракций наиболее широко используются нанесенные катализаторы на основе сульфидов молибдена либо вольфрама, промотированных кобальтом либо никелем. Для катализаторов, содержащих композицию NiW в составе сульфидного компонента, характерна повышенная активность в реакциях гидрирования, что делает NiW катализаторы перспективным вариантом для процессов гидрокрекинга тяжелых нефтяных дистиллятов и гидроочистки дизельных фракций с повышенным содержанием полиароматических соединений. Наибольшее промышленное значение для приготовления нанесенных катализаторов гидропереработки имеет метод пропитки. Доступным сырьем, в промышленных масштабах производимым на территории России и потенциально пригодным для производства NiW катализаторов гидропереработки, является паравольфрамат аммония (ПВА). Однако ПВА обладает низкой растворимостью в воде и водных растворах аммиака, что затрудняет его использование для синтеза нанесенных NiW катализаторов гидропереработки. Таким образом, разработка методов синтеза нанесенных NiW катализаторов гидропереработки из паравольфрамата аммония представляется актуальной задачей. NiW катализаторы гидропереработки изучены в меньшей степени в сравнении с CoMo и NiMo аналогами. Поэтому актуальной задачей является изучение влияния условий приготовления NiW катализаторов на морфологию активного компонента и каталитические свойства. Весьма слабо изученной областью является влияние температуры термообработки на свойства нанесенных NiW катализаторов, приготовленных с использованием органических комплексообразователей. Таким образом, разработка метода приготовления нанесенных NiW катализаторов гидропереработки из паравольфрамата аммония и изучение влияния условий

приготовления катализаторов на их структуру и каталитические свойства является весьма актуальной задачей, имеющей как научное, так и прикладное значение.

**Цель работы** - разработка способа приготовления нанесенных NiW катализаторов гидроочистки дизельных фракций и гидрокрекинга вакуумного газойля с использованием паравольфрамата аммония в качестве вольфрамсодержащего сырья и изучение влияния условий приготовления катализаторов на морфологию активного компонента и каталитические свойства.

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

1. Разработка способа приготовления пропиточных растворов для приготовления катализаторов гидропереработки, содержащих никель и вольфрам, с использованием паравольфрамата аммония в качестве вольфрамсодержащего сырья.

2. Изучение состояния металлов в пропиточном растворе и в нанесенном на поверхность носителя состоянии.

3. Изучение влияния условий термообработки и соотношения Ni/W на морфологию активного компонента и каталитические свойства NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов гидроочистки дизельных фракций.

4. Изучение влияния условий термообработки на морфологию активного компонента и каталитические свойства NiW/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AAC – аморфный алюмосиликат) катализаторов гидрокрекинга вакуумного газойля.

**Научная новизна** определяется совокупностью полученных результатов:

1. Разработан способ приготовления пропиточных растворов для приготовления NiW катализаторов гидропереработки с использованием в качестве исходных реагентов паравольфрамата аммония, гидроксида никеля (II) и лимонной кислоты.

2. Установлено, что в получаемых в соответствии с разработанным способом пропиточных растворах вольфрам присутствует в форме комплексных солей [W<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(Cit)<sub>2</sub>]<sup>6-</sup> с акватированными ионами никеля [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, выступающими в качестве противоионов.

3. Изучено влияние температуры термообработки на морфологию NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в оксидной и сульфидной форме. Показано, что наибольшая активность в реакциях гидродесульфидирования ДБТ, гидрирования нафталина и гидродеазотирования хинолина для NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора достигается при

температуре предварительной термообработки 300°C, приведено объяснение связи между морфологией активного компонента и каталитическими характеристиками.

4. Изучено влияние температуры термообработки на морфологию и каталитические свойства NiW/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов гидрокрекинга вакуумного газойля. Показано, что при нанесении предшественников активного компонента на носитель, содержащий аморфный алюмосиликат, и термообработке в интервале 120-550°C с последующим сульфидированием количество сильных кислотных центров сохраняется. Определено влияние температуры предварительной термообработки NiW/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора на конверсию вакуумного газойля, выход дизельной фракции и на содержание в продукте гидрокрекинга серы, азота и полиароматических соединений.

#### **Практическая значимость.**

Предложены составы и способы синтеза нанесенных NiW катализаторов гидроочистки и гидрокрекинга нефтяных дистиллятов с использованием доступного вольфраматного сырья. Разработанный NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор позволяет получать при гидроочистке прямогонной дизельной фракции с добавкой легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК) дизельное топливо, по содержанию серы и полиароматических соединений соответствующее экологическому классу 5, в сравнении с известным катализатором гидроочистки обеспечивает более низкое содержание азота и полиароматических соединений в продукте гидроочистки. Разработанные NiW/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы гидрокрекинга позволяют получать при однопроходном гидрокрекинге из вакуумного газойля дизельное топливо по содержанию серы и полиароматических соединений соответствующего экологическому классу 5, по конверсии вакуумного газойля и выходу дизельной фракции превосходят NiMo/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> аналог. Установленные зависимости морфологии активного сульфидного компонента и каталитических свойств NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiW/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов от температуры предварительной термообработки катализаторов могут быть использованы при дальнейшем совершенствовании катализаторов гидропереработки углеводородного сырья.

**Апробация работы.** Основные результаты исследований по теме диссертации были представлены на 15-ом Международном симпозиуме по катализу «ICC-2012» – (2012 г, Мюнхен, Германия), VI Международном симпозиуме по молекулярным аспектам катализа на сульфидах «MACS VI» – (2013, Франция), Научно-

технологическом симпозиуме «Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы» (2014, Санкт-Петербург, Россия), V Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (2015, Чебоксары, Россия), II Научно-технологическом симпозиуме «Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы» (2016, Белград, Сербия), I Санкт-Петербургском форуме «Инновационные технологии в области получения и применения горючих и смазочных материалов» (2013, Санкт-Петербург, Россия), III Российском конгрессе по катализу «Роскатализ-2017» (2017, Нижний Новгород, Россия), Международном симпозиуме по достижениям в гидропереработке нефтяных фракций «ISANOF-2017» (2017, Мехико, Мексика)

**Публикации.** По материалам диссертационной работы опубликовано 3 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, и 8 тезисов докладов.

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

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и библиографического списка из 188 источников. Общий объем работы составляет 137 страниц, работа содержит 32 рисунка и 23 таблицы.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

**Глава 1** является литературным обзором. Приведено описание процессов гидроочистки дизельного топлива (ДТ) и гидрокрекинга вакуумного газойля (ВГО), рассмотрены протекающие в ходе процессов реакции и рассмотрены применяемые катализаторы. Определена область применения нанесенных Ni-W катализаторов. Приведены современные представления о строении активного сульфидного компонента катализаторов гидропереработки и связи между его морфологией и каталитической активностью. Описаны подходы к синтезу нанесенных Ni-W катализаторов гидропереработки. Определена область исследования, задачи исследования и подходы к их решению.

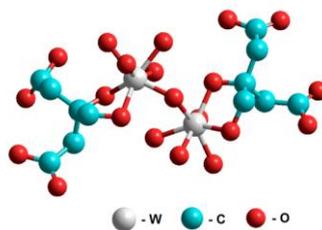
В **Главе 2** описаны материалы и оборудование, которые использовали в работе. Описаны методики приготовления пропиточных растворов, носителей и катализаторов. Приведены методики тестирования катализаторов в гидроочистке модельных соединений, в гидроочистке дизельного топлива, гидрокрекинге вакуумного газойля и методы анализа получаемых продуктов. Описаны используемые физико-химические методы исследования катализаторов.

В **Главе 3** проведено изучение возможности получения пропиточных растворов для приготовления NiW катализаторов гидропереработки из паравольфрамата аммония (ПВА) с использованием органических комплексообразователей и изучено состояние вольфрама и никеля в растворе, получаемом растворением ПВА в растворе частично нейтрализованной лимонной кислоты.

Задачей, поставленной в *первом разделе* главы, являлась разработка способа получения водных пропиточных растворов для приготовления нанесенных NiW катализаторов гидропереработки из ПВА с использованием органических комплексообразователей. Для приготовления катализаторов с содержанием вольфрама 17 мас.% и соотношением Ni/W=0,5 методом одностадийной пропитки при влагоемкости носителя 0,75 мл/г концентрации вольфрама и никеля в пропиточном растворе должны составлять 1,64 моль/л и 0,82 моль/л соответственно, данные концентрации были выбраны в качестве ориентировочных. В работе использовались 3 органических комплексообразователя: лимонная кислота (ЛК), этилендиаминтетрауксусная кислота и сорбит Д(+). На первом этапе работы изучалось растворение ПВА в водных растворах органических комплексообразователей с добавлением аммиака для регулирования кислотности раствора. Наиболее высокая концентрация вольфрама была получена при растворении ПВА в водном растворе частично нейтрализованной аммиаком ЛК (соотношение  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{ЛК}$  0,8), что позволяет получать раствор с содержанием вольфрама до 1,7 моль/л. Далее было показано, что аналогичным образом могут быть получены растворы, содержащие никель и вольфрам, при использовании вместо аммиака гидроксида никеля (II). Предложенный способ позволяет получать с использованием ПВА водные пропиточные растворы концентрацией вольфрама до 1,8-1,7 моль/л при соотношении Ni/W от 0,3 до 0,7, что соответствует концентрациям, требуемым для приготовления катализаторов гидропереработки.

Второй раздел Главы 3 посвящен изучению состояния вольфрама и никеля в пропиточных растворах, получаемых в соответствии с предложенным в предыдущем разделе способом. Пропиточный раствор, приготовленный из ПВА, гидроксида никеля (II) и ЛК с соотношением Ni/W 0,5 (обозначен NiWCit-P), был изучен с применением ИК спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР),  $^{183}\text{W}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии и УФ спектроскопии. В качестве образца сравнения по методике, описанной в литературе, также был приготовлен раствор натриевой соли анионного биядерного комплексного соединения вольфрама с цитратными лигандами  $\text{Na}_6[\text{W}_2\text{O}_5(\text{Cit})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  с известной структурой. В ИК спектрах изученных растворов наблюдаются полосы поглощения (ПП), отнесенные к колебаниям  $\nu(\text{C}=\text{O})$  протонированных карбоксильных групп ( $1717\text{-}1718\text{ см}^{-1}$ ), депротонированных карбоксильных групп (асимметричные колебания  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$   $1637, 1573\text{ см}^{-1}$  и симметричные колебания  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$   $1404\text{ см}^{-1}$ ), колебаниям фрагментов  $\text{WO}_2$  и  $\text{W-O-W}$  ( $970\text{-}860$  и  $800\text{-}520\text{ см}^{-1}$  соответственно). В спектрах КР исследованных образцов присутствуют интенсивные ПП с частотами  $942$  и  $863\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям терминальных атомов кислорода  $\nu(\text{W}=\text{O})$  и ПП в диапазоне  $200\text{-}800\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям  $\nu(\text{W-O-W})$  и  $\delta(\text{O-W-O})$ . Наблюдаемые ПП в колебательных спектрах хорошо согласуются со структурой анионного биядерного цитратного комплексного соединения вольфрама  $[\text{W}_2\text{O}_5(\text{Cit})_2]^{6-}$  что указывает на то, что структура соединений, присутствующих в пропиточном растворе, аналогична структуре  $[\text{W}_2\text{O}_5(\text{Cit})_2]^{6-}$ , известной из литературных данных (Рис. 1).

Положение сигналов в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектре раствора  $\text{NH}_4\text{WCit-P}$  совпадает с литературными данными для анионного комплекса  $[\text{W}_2\text{O}_5(\text{Cit})_2]^{6-}$ . Из спектров  $^{13}\text{C}$  ЯМР и  $^{183}\text{W}$  ЯМР был сделан вывод, что как вольфрам, так и цитратные лиганды присутствуют в растворе преимущественно в составе комплексного соединения. В электронном спектре раствора NiWCit-P наблюдается 3 максимума с частотами  $25300, 15100$  и  $13800\text{ см}^{-1}$ . Полосы поглощения в диапазонах  $25000\text{-}26300$  и  $12500\text{-}18000\text{ см}^{-1}$  соответствуют разрешенным d-d переходам  $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}$  и  $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}$  ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в октаэдрическом окружении.



**Рис.1.** Предполагаемое строение  $[\text{W}_2\text{O}_5(\text{Cit})_2]^{6-}$  аниона в пропиточном растворе (атомы водорода не указаны)

Наличие максимумов поглощения при 13800 и 15100  $\text{см}^{-1}$  и 25300  $\text{см}^{-1}$  указывает на то, что ионы  $\text{Ni}^{2+}$  в растворе находятся в форме гексааквакомплекса  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и не координированы напрямую к карбоксильным группам цитратных лигандов, что согласуется с результатами  $^{183}\text{W}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии.

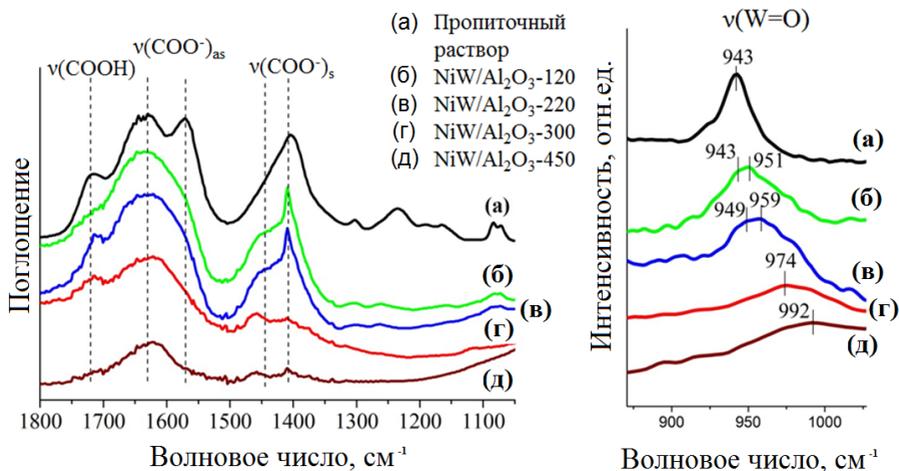
Таким образом, предложен метод приготовления пропиточных растворов для приготовления нанесенных NiW катализаторов гидропереработки из паравольфрамата аммония, гидроксида никеля и лимонной кислоты. Методами ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{183}\text{W}$ , ИК, КР, УФ спектроскопии установлено, что вольфрам в пропиточном растворе присутствует в форме комплексного анионного соединения  $[\text{W}_2\text{O}_5(\text{Cit})_2]^{6-}$ , при этом ионы никеля, находящиеся в форме гексааквакомплекса  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , и ионы аммония выступают в качестве противоионов.

В **Главе 4** рассмотрено влияние температуры предварительной термообработки и соотношения Ni/W на морфологию предшественников активного сульфидного компонента катализатора, активного сульфидного компонента и каталитические свойства NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов гидроочистки.

В *первом разделе* главы 4 для изучения влияния температуры предварительной термообработки методом пропитки были синтезированы образцы NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов с использованием пропиточного раствора, приготовленного с использованием ПВА, Ni(OH)<sub>2</sub> и ЛК, подвергнутые термообработке при 120 (только сушка), 220, 300 и 450°C. Катализаторы в оксидной форме обозначены NiW-(R)-T/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где T – температура термообработки, R – соотношение Ni/W; катализаторы в сульфидированной форме обозначены NiW-(R)-T/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S. Содержание W и Ni в катализаторах составляло 2,7 и 17 мас.% соответственно (для образцов, прокаленных при 550°C). Из сопоставления данных термического анализа и CHNS анализа, установлено, что термообработка катализатора при 220°C приводит к частичному дегидроксилированию и декарбоксилированию цитратных лигандов. При термообработке катализатора при 300°C происходит частичное разрушение углеродного скелета цитратных фрагментов. Термообработка при 450°C приводит к практически полному удалению органических фрагментов.

По данным ИК спектроскопии (Рис. 2) нанесение комплексных соединений на поверхность Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к исчезновению ПП 1717  $\text{см}^{-1}$ , наблюдаемой ИК спектре пропиточного раствора и относящейся к колебаниям  $\nu(\text{C}=\text{O})$  протонированных карбоксильных групп, в ИК спектре образца NiW-(0,5)-120/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что связано с

взаимодействием свободных карбоксильных групп с поверхностью оксида алюминия. Для катализаторов, прокаленных при 220 и 300°C, в ИК спектрах наблюдается появление ПП с частотой 1710-1715  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям  $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$  в остатках аконитовой и итаконовой кислот, образующихся при термическом разложении цитратных лигандов. В КР спектрах образцов синтезированных  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов (Рис.2) наблюдаются ПП в диапазоне 900-1050  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям  $\nu(\text{W}=\text{O})$  связей вольфрама с терминальными атомами кислорода. В КР спектре образца  $\text{NiW}-(0,5)\text{-}120/\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдается полоса поглощения  $\nu(\text{W}=\text{O})$  946  $\text{см}^{-1}$ , положение которой близко к  $\nu(\text{W}=\text{O})$  в пропиточном растворе (943  $\text{см}^{-1}$ ), что указывает на то, что структура  $[\text{W}_2\text{O}_5(\text{Cit})_2]^{6-}$  не изменяется значительно при нанесении на поверхность носителя. Уширение полосы поглощения  $\nu(\text{W}=\text{O})$  со сдвигом максимума поглощения до 958  $\text{см}^{-1}$  в КР спектре образца  $\text{NiW}-(0,5)\text{-}220/\text{Al}_2\text{O}_3$  связано с образованием поливольфраматных соединений. Широкая полоса поглощения  $\nu(\text{W}=\text{O})$  985-1000  $\text{см}^{-1}$  в КР спектре образца  $\text{NiW}-(0,5)\text{-}450/\text{Al}_2\text{O}_3$  связана с образованием частиц оксида вольфрама, взаимодействующих с оксидом алюминия.



**Рис. 2.** ИК и КР спектры пропиточного раствора (а) и  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов, подвергнутых термообработке при температуре 120 (б), 220 (в), 300 (г) и 450°C (д)

Далее катализаторы в оксидной форме были изучены методом температурно-программируемого восстановления водородом ( $\text{H}_2\text{-ТПВ}$ ). Для катализаторов  $\text{NiW}-(0,5)\text{-}120/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiW}-(0,5)\text{-}220/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiW}-(0,5)\text{-}300/\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдаются схожие

профили ТПВ с интенсивным пиком с максимумом около 455°C, который отнесен к восстановлению соединений никеля. Для катализатора NiW-(0,5)-450/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> температурный интервал восстановления соединений никеля смещается в сторону более высоких температур в сравнении с катализаторами NiW-(0,5)-120/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiW-(0,5)-220/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiW-(0,5)-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что указывает на присутствие никеля в форме соединений, сильно взаимодействующих с носителем и/или оксидом вольфрама. Широкий максимум при 740°C на профиле ТПВ NiW-(0,5)-450/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> согласно литературным данным соответствует восстановлению поверхностного оксида вольфрама находящегося во взаимодействии с оксидом алюминия.

Катализаторы в сульфидной форме были изучены методом РФЭС (Таблица 1). В соответствии с данными РФЭС Ni 2p в сульфидированных катализаторах никель присутствует преимущественно в составе активной Ni-W-S фазы (Ni 2p<sub>3/2</sub>: 853.7 эВ, Ni 2p<sub>1/2</sub>: 870.9 эВ), также отмечено присутствие никеля в составе сульфида никеля Ni<sub>x</sub>S<sub>y</sub> (Ni 2p<sub>3/2</sub>: 852.6 эВ, Ni 2p<sub>1/2</sub>: 869.8 эВ) и в форме оксидных соединений (Ni 2p<sub>3/2</sub>: 856.4 эВ, Ni 2p<sub>1/2</sub>: 873.8 эВ). Увеличение температуры термообработки в интервале 120-300°C приводит к увеличению доли никеля в составе оксидных соединений. Относительное содержание NiW в форме Ni-W-S фазы в катализаторах составляет от 59 до 62%, наблюдается слабо выраженная тенденция к его снижению с увеличением температуры термообработки. Разложение спектра РФЭС W 4f проводилось на две составляющие: W<sup>4+</sup> в сульфидированном состоянии с энергиями связи W 4f<sub>7/2</sub> 32,2 эВ и W 4f<sub>5/2</sub> 34,3 эВ и W<sup>6+</sup> в оксидном состоянии с энергией связи W 4f<sub>7/2</sub> 35,8 эВ и W 4f<sub>5/2</sub> 38,0 эВ. Отмечено снижение степени сульфидирования вольфрама по мере увеличения температуры предварительной термообработки.

Таблица 1. Результаты разложения по компонентам W 4f и Ni 2p РФЭС спектров NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в сульфидированной форме (газофазное сульфидирование в потоке H<sub>2</sub>S, 2 часа при 220°C и 2 часа при 400°C).

Образец	Относительное содержание W и Ni в форме компонента, %				
	W <sup>4+</sup> <sub>sulf</sub>	W <sup>6+</sup> O <sub>x</sub>	NiO <sub>x</sub>	NiWS	Ni <sub>x</sub> S <sub>y</sub>
NiW-(0,5)-120/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	53	47	25	62	13
NiW-(0,5)-220/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	53	47	29	61	10
NiW-(0,5)-300/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	51	49	28	61	11
NiW-(0,5)-450/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	48	52	31	59	10

На основании данных ПЭМ ВР, представленных в таблице 2, с увеличением температуры предварительной термообработки наблюдается увеличение количества сульфидных слоев в  $WS_2$ -подобных частицах. Для катализатора  $NiW-(0,5)-120/Al_2O_3-S$  преобладают однослойные сульфидные частицы, для катализаторов  $NiW-(0,5)-220/Al_2O_3-S$  и  $NiW-(0,5)-300/Al_2O_3-S$  преобладающими являются одно- и двухслойные частицы, для катализатора  $NiW-(0,5)-450/Al_2O_3-S$  – двух- и трехслойные. Увеличение температуры предварительной термообработки со  $120^\circ C$  до  $220^\circ C$  приводит к снижению среднего размера сульфидных слоев, приводя к минимуму при  $220^\circ C$ , в то время как дальнейшее увеличение температуры предварительной термообработки приводит к увеличению размера сульфидных слоев.

Таблица 2. Параметры  $WS_2$ -подобной сульфидной фазы, рассчитанные на основе микрофотографий ПЭМ  $NiW/Al_2O_3$  катализаторов с различной температурой предварительной термообработки.

Температура предварительной термообработки, $^\circ C$	Средняя длина сульфидных слоев, $\text{Å}$	Отношение числа краевых атомов W к общему числу атомов W в сульфидных частицах $f_W$	Среднее количество слоев в частицах сульфидного компонента
120	38,2	0,25	1,8
220	32,4	0,29	2,2
300	35,5	0,26	2,5
450	45,7	0,18	3,2

Тестирование катализаторов было проведено в одновременном гидродесульфидировании дибензотиофена (ГДС ДБТ), гидродеазотировании (ГДА) хинолина и гидрировании нафталина в следующих условиях: температура -  $300^\circ C$ , давление - 35 бар, объемная скорость подачи сырья –  $20 \text{ ч}^{-1}$ , соотношение водород:сырье –  $500 \text{ м}^3/\text{м}^3$ , результаты тестирования представлены в таблице 3. Для протестированных катализаторов наблюдалась корреляция между активностью в ГДС ДБТ, гидрировании нафталина и ГДА хинолина. Так, наибольшую активность во всех этих реакциях показал  $NiW/Al_2O_3$  катализатор, подвергнутый предварительной термообработке при  $300^\circ C$ . Увеличение температуры термообработки со  $120^\circ C$  до  $300^\circ C$  приводит к постепенному увеличению активности  $NiW/Al_2O_3$  катализаторов в ГДС ДБТ, ГДА хинолина и гидрировании нафталина. Предварительное прокалывание катализатора при  $450^\circ C$  приводит к резкому снижению активности.

Таблица 3. Результаты тестирования катализаторов в ГДС ДБТ, ГДА хинолина и гидрировании нафталина.

Катализатор	Конверсия ДБТ, %	Конверсия нафталина, %	Степень деазотирования, %
NiW-(0,5)-120/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	81,0	16,9	17,6
NiW-(0,5)-220/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	84,7	19,7	18,8
NiW-(0,5)-300/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	92,6	22,7	21,4
NiW-(0,5)-450/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	63,4	13,6	16,7

Высокая активность катализатора, подвергнутого предварительной термообработке при 300°C, с учетом данных физико-химических методов, связана с морфологией активного компонента, а именно увеличенным количеством слоев в частицах сульфидного компонента при сохранении небольшой длины сульфидных слоев. Также, в сравнении с катализаторами, подвергнутыми предварительной термообработке при 120 и 220°C катализатор, термообработанный при 300°C, характеризуется меньшим содержанием углерода, который может затруднять доступ к активным центрам. Прокалка при 450°C приводит к снижению каталитической активности за счет снижения дисперсности активного компонента и снижения степени сульфидирования вольфрама и никеля.

Во втором разделе главы 4 изучалось влияние соотношения Ni/W на морфологию активного сульфидного компонента и каталитические свойства NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов. Были синтезированы образцы NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов с соотношением Ni/W 0 (без Ni); 0,3; 0,6; 0,7 при содержании вольфрама 17,0 мас.%. Максимальное используемое соотношение Ni/W 0,7 обусловлено ограничениями используемого в работе способа приготовления пропиточных растворов. Температура предварительной термообработки составляла 300°C поскольку, как было показано в предыдущем разделе, при указанной температуре обеспечивается максимальная активность катализатора.

По данным ПЭМ для промотированных катализаторов при соотношении Ni/W от 0,3 до 0,7 длина сульфидных слоев (3,5-3,8 нм) и количество слоев в частицах сульфидного компонента (2,3-2,5) весьма близки, таким образом, промотирование никелем слабо влияет на морфологию WS<sub>2</sub>-подобного сульфидного компонента. По данным РФЭС при увеличении соотношения Ni/W наблюдается значительное увеличение содержания Ni в форме сульфида никеля и снижение доли никеля в форме оксидных соединений. При переходе от непротированного катализатора W-0-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S к промотированному катализатору NiW-0,3-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S наблюдается

весьма сильное увеличение каталитической активности в ГДС ДБТ, ГДА хинолина и гидрировании нафталина (Таблица 4). Дальнейшее увеличение соотношения Ni/W в диапазоне с 0,3 до 0,7 также приводит к увеличению каталитической активности в реакциях ГДС ДБТ и деазотирования хинолина. С учетом данных ПЭМ и РФЭС увеличение активности при изменении соотношения Ni/W в диапазоне 0,3-0,7 связано с более высокой степенью промотирования сульфида вольфрама никелем при сохранении морфологии WS<sub>2</sub>-подобных частиц.

Таблица 4. Результаты тестирования катализаторов в ГДС ДБТ, ГДА хинолина и гидрировании нафталина.

Катализатор	Конверсия ДБТ, %	Конверсия нафталина, %	Степень деазотирования, %
W-0/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	1,9	0,2	0,8
NiW-0,3-300/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	60,0	15,0	21,9
NiW-0,5-300/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	92,6	22,7	21,4
NiW-0,6-300/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	93,1	22,5	27,5
NiW-0,7-300/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S	95,9	22,9	33,3

Катализатор NiW-(0,7)-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, показавший наибольшую активность в ГДС ДБТ, гидродеазотировании хинолина и гидрировании нафталина, был испытан в гидроочистке прямогонной дизельной фракции с добавкой 10 мас.% ЛГКК. Также в качестве образцов сравнения были испытаны катализатор NiW-T/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с аналогичным содержанием никеля и вольфрама, приготовленный по распространенной методике с использованием метавольфрамата аммония и нитрата никеля без хелатирующих агентов. Результаты испытаний представлены в таблице 5.

Таблица 5. Результаты тестирования катализаторов в гидроочистке прямогонной дизельной фракции с добавкой 10 мас.% ЛГКК (Условия испытаний: давление 3,8 МПа, объемная скорость подачи сырья – 2,0 ч<sup>-1</sup>, соотношение водород:сырье – 500 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>)

Температура процесса	Содержание серы, мг/кг	Содержание азота, мг	Содержание полиароматических соединений, мас. %		
			МАУ	ДАУ	Т+АУ
NiW-(0,7)-300/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S					
340°C	30,1	7,5	20,8	1,8	0,21
360°C	8,2	5,3	19,2	2,3	0,35
NiW-T/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -S (NiW катализатор сравнения, приготовленный без хелатирующих агентов)					
340°C	78,6	21,4	18,8	3,6	0,72
360°C	28,7	13,9	19,1	3,1	0,65

Каталитические испытания показали, что катализатор NiW-(0,7)-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> значительно превосходит NiW-T/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S катализатор в гидрообессеривающей, дезазотирующей активности и в гидрировании полиароматических соединений. При температуре 360°C, объемной скорости подачи сырья 2 ч<sup>-1</sup> и давлении 3,8 МПа катализатор NiW-(0,7)-300/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обеспечивает получение дизельной фракций, по содержанию серы и полиароматических соединений соответствующей требованиям к дизельному топливу экологического класса 5.

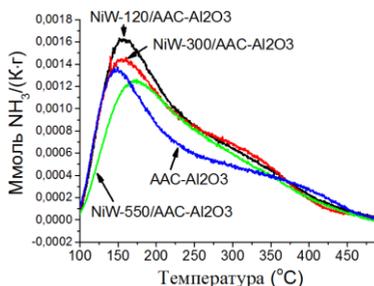
В **Главе 5** проведено изучение влияния температуры предварительной термообработки на свойства NiW/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов гидрокрекинга вакуумного газойля (ВГО).

Катализаторы гидрокрекинга ВГО были синтезированы с использованием носителя, содержащего аморфный алюмосиликат в качестве кислотного компонента и оксид алюминия в качестве связующего. Для приготовления катализаторов был использован AAC с соотношением Si:Al 0,9. Содержание никеля и вольфрама в приготовленных катализаторах гидрокрекинга ВГО составляло 2,3 и 17 мас.% соответственно. Температура предварительной термообработки составляла 120, 300 и 550°C. Образцы обозначены NiW-T/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где T – температура термообработки. Катализаторы в сульфидной форме, выгруженные после испытаний в гидрокрекинге ВГО, обозначены NiW-T/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S (перед проведением испытаний в ГК ВГО сульфидирование катализаторов проводилось в жидкофазном режиме с использованием диметилдисульфида в качестве осерняющего агента). По данным CHNS анализа в катализаторах в оксидной, а также в сульфидированной форме с увеличением температуры термообработки происходит закономерное снижение содержания углерода, связанное с разрушением цитратных лигандов. Наибольшее содержание серы среди сульфидированных катализаторов отмечено для образца NiW-300/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S (5,94 мас.% серы), что указывает на более высокую степень сульфидирования этого катализатора в сравнении с образцами, термообработанными при 120 и 550°C (5,30 и 4,82 мас.% серы). Наименьшее содержание серы обнаружено в катализаторе, подвергнутом предварительной термообработке при 550°C, что связано с тем, что при этой температуре разрушаются цитратные лиганды, выполняющие экранирующую функцию и происходит взаимодействие вольфрама и никеля с носителем, что приводит к снижению степени сульфидирования.

Профили ТПД  $\text{NH}_3$  носителя и сульфидированных образцов катализаторов гидрокрекинга, выгруженных после испытаний в гидрокрекинге ВГО, представлены на рис.3. В диапазоне температур 100-350 $^\circ\text{C}$  количество десорбированного аммиака с образцов катализаторов выше, чем с носителя, что, по-видимому, связано с адсорбцией аммиака на частицах сульфидного компонента катализаторов. В диапазоне 100-225 $^\circ\text{C}$  наблюдается заметная разница в количестве десорбированного  $\text{NH}_3$  между образцом NiW-550/AAC- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -S и двумя образцами NiW-120/AAC- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -S и NiW-300/AAC- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -S, что связывается с отличиями в морфологии сульфидного компонента. Десорбция аммиака в диапазоне 350-500 $^\circ\text{C}$  отнесена к наличию сильных кислотных центров. Из сравнения профиля ТПД  $\text{NH}_3$  носителя и катализаторов можно сделать вывод, что при нанесении предшественников активного компонента и термообработке в интервале 120-550 $^\circ\text{C}$  с последующим сульфидированием количество сильных кислотных центров сохраняется.

По данным ПЭМ для катализаторов NiW-120/AAC- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -S и NiW-300/AAC- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -S характерно относительно равномерное распределение сульфидного компонента, средняя длина и количество слоев в частицах сульфидного компонента  $\text{WS}_2$ -подобных сульфидных частиц в этих катализаторах близки и составляют около 3,9-4,2 нм и 1,1-1,2 соответственно. В то же время для катализатора, термообработанного при 550 $^\circ\text{C}$  на снимках ПЭМ отмечено присутствие грубодисперсных слоистых сульфидных частиц с большой длиной сульфидных слоев (15 нм и более) и большим количеством слоев (6 и более) в частицах сульфидного компонента. Также для катализатора NiW-550/AAC- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -S наблюдается увеличение средней длины (до 4,9 нм) и среднего количества слоев в частицах сульфидного компонента (до 1,4) в сравнении с образцами NiW-120/AAC- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -S и NiW-300/AAC- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -S.

Синтезированные образцы NiW/AAC- $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов были испытаны в гидрокрекинге ВГО в следующих условиях: температура 400-420 $^\circ\text{C}$  объемная



**Рис. 3.** Профили  $\text{NH}_3$ -ТПД катализаторов NiW/AAC- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -S, выгруженных после испытаний в гидрокрекинге ВГО

скорость подачи сырья – 0.71 ч<sup>-1</sup>, отношение H<sub>2</sub>/сырье – 1200 нл/л, давление – 16,0 МПа. Содержание серы и азота в исходном ВГО составляло 8500 и 1900 мг/кг соответственно. Продукты гидрокрекинга ВГО разделялись на газ C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, бензиновую фракцию (нк-180°C), дизельную фракцию (180-360°C) и непревращенный остаток (360°C-кк). Выходы продуктов гидрокрекинга ВГО для NiW/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов и для NiMo/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора сравнения приведены в таблице 6.

Таблица 6. Результаты испытаний в гидрокрекинге ВГО.

Образец	Конверсия ВГО X <sub>ВГО</sub> , %	Выход продуктов гидрокрекинга ВГО, мас.%			
		C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	Бензиновая фракция нк-180°C	Дизельная фракция 180-360°C	Непревращенный остаток ГК 360°C-кк
Температура процесса 400°C					
NiW-120/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,4	1,1	4,4	20,9	73,6
NiW-300/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,1	1,1	4,3	21,7	72,9
NiW-550/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,1	0,9	4,6	20,6	73,9
NiMo/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,0	0,8	3,3	19,0	76
Температура процесса 410°C					
NiW-120/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42,7	2,4	8,8	31,5	57,3
NiW-300/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42,8	2,4	8,2	32,2	57,2
NiW-550/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42,5	2,8	8,4	31,3	57,5
NiMo/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,1	2,2	6,8	28,9	61,9
Температура процесса 420°C					
NiW-120/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62,2	4,1	14,6	43,5	37,8
NiW-300/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62,8	4,2	13,8	44,8	37,2
NiW-550/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61,9	4,5	14,6	42,8	38,1
NiMo/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56,7	3,3	12,1	41,3	43,3

Выходы продуктов на всех испытанных NiW катализаторах весьма близки, однако, для катализатора NiW-300/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отмечена несколько более высокая конверсия ВГО и более высокий выход дизельной фракции в сравнении с катализаторами NiW-120/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiW-550/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Разница в конверсии и выходе дизельной фракции составляет 0,5-2 мас.%, что, однако, близко к погрешности определения данных величин, которая составляет 2-3 относительных процента. В сравнении с NiW катализаторами, для NiMo катализатора сравнения наблюдается заметно более низкая конверсия ВГО и выходы бензиновой и дизельной фракций. Таким образом, при использовании композиции NiW в качестве гидрирующего компонента NiM/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов гидрокрекинга ВГО достигается более высокий выход целевых продуктов в сравнении с NiMo катализатором.

Содержание серы и азота в продукте гидрокрекинга ВГО приведено в таблице 7. Все испытанные NiW катализаторы обеспечивают высокую степень гидрообессеривания и гидродеазотирования. Наименьшее содержание серы и азота в продукте гидрокрекинга ВГО среди NiW катализаторов обеспечивает катализатор NiW-120/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. С увеличением температуры предварительной термообработки NiW катализаторов наблюдается увеличение содержания серы и азота в продукте гидрокрекинга. Полученные данные согласуются с данными ПЭМ, в соответствии с которыми дисперсность активного компонента в NiW-550/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S катализаторе ниже, чем в катализаторах NiW-120/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S и NiW-300/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S, что приводит к тому, что катализатор NiW-550/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S среди протестированных NiW катализаторов показывает наименьшую гидрообессеривающую и гидродеазотирующую активность.

Таблица 7. Содержание серы и азота в продукте гидрокрекинга ВГО.

Образец	Содержание серы в продукте ГК ВГО (в скобках - в дизельной фракции продукта ГК ВГО), мг/кг	Содержание азота в продукте ГК ВГО, мг/кг
Температура процесса 400°C		
NiW-120/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16 (11)	8,1
NiW-300/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30 (13)	23
NiW-550/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54 (19)	59
NiMo/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31(14)	29
Температура процесса 410°C		
NiW-120/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 (5)	4,4
NiW-300/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28 (9)	6,3
NiW-550/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35 (11)	17,5
NiMo/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22 (11)	9

NiMo катализатор сравнения показывает более высокую гидрообессеривающую активность в сравнении с NiW катализаторами, подвергнутыми предварительной термообработке при 300 и 550°C, однако уступает в гидрообессеривающей активности катализатору NiW-120/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S. При этом в гидродеазотировании как NiW-120/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S, так и NiW-300/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S катализаторы показывают более высокую активность в сравнении с NiMo катализатором. Содержание серы в дизельной фракции продукта гидрокрекинга на катализаторах NiW-120/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S и NiW-300/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S при температурах проведения процесса гидрокрекинга 410 и

420°C не превышает 10 мг/кг, таким образом по содержанию серы получаемая дизельная фракция соответствует требованиям к дизельному топливу экологического класса 5.

Содержание ароматических и полиароматических углеводородов в дизельной фракции продукта гидрокрекинга приведено в таблице 8. В дизельной фракции, полученной с использованием NiW/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов гидрокрекинга ВГО, суммарное содержание ароматических углеводородов и содержание полиароматических углеводородов значительно ниже, чем в дизельной фракции, полученной с использованием NiMo/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора сравнения. Таким образом, NiW/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы гидрокрекинга ВГО показывают более высокую активность в реакциях гидрирования ароматических и полиароматических соединений в сравнении с NiMo/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатором. Среди NiW катализаторов при температуре проведения процесса гидрокрекинга 400°C наименьшее суммарное содержание ароматических углеводородов в дизельной фракции обеспечивается при использовании катализатора NiW-300/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Таблица 8.** Содержание ароматических и полиароматических углеводородов в дизельной фракции продукта гидрокрекинга ВГО.

Температура процесса, °C	Содержание ароматических соединений, мас.%			
	Моно-ароматические	Ди-ароматические	Три/Три+ароматические	Суммарное содержание
Температура процесса 400°C				
NiW-120/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,1	0,8	0,1	14,0
NiW-300/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,5	1	0,2	12,7
NiW-550/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	1	0,2	14,1
NiMo/AAC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18	1,5	0,3	19,8

Активность в гидрировании ароматических соединений NiW/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S катализаторов значительно превышает активность NiMo/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S катализатора сравнения, что, по-видимому, является причиной более высокой конверсии ВГО и более высокого выхода дизельной фракции на NiW/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S катализаторах в сравнении с NiMo катализатором сравнения. При гидрокрекинге полиароматических соединений необходимой стадией является гидрирование ароматических циклов, которое создает возможность для разрыва связей углерод-углерод и расщепления молекулы углеводорода. Для NiW/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S наблюдается близкая активность в

гидрировании, однако для NiW-300/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S отмечено несколько более низкое суммарное содержание ароматических соединений (при температуре процесса гидрокрекинга ВГО 400°C) и несколько более высокая конверсия ВГО и выход дизельного топлива.

## **ВЫВОДЫ**

1. Разработан новый способ приготовления нанесенных Ni-W катализаторов гидроочистки дизельного топлива и гидрокрекинга вакуумного газойля, основанный на использовании комплексных соединений вольфрама, содержащих цитратные лиганды. На получаемом NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе гидроочистки заданное остаточное содержание серы в продуктах гидроочистки достигается при температуре процесса на 15-20°C ниже, чем на NiW катализаторе, приготовленном по традиционной методике. Получаемый NiW/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор гидрокрекинга вакуумного газойля обеспечивает выход целевой дизельной фракции на 2,7-3,5% выше, чем NiMo/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> аналог.

2. Разработан способ приготовления пропиточных растворов для приготовления катализаторов гидропереработки с использованием в качестве исходных реагентов паравольфрамата аммония, гидроксида никеля (II) и лимонной кислоты. Разработанный способ пригоден для использования в промышленном производстве нанесенных Ni-W катализаторов гидропереработки.

3. Изучено состояния вольфрама и никеля в пропиточном растворе. Показано, что вольфрам в пропиточном растворе присутствует в форме комплексных анионных соединений с цитратными лигандами [W<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(Cit)<sub>2</sub>]<sup>6-</sup>, никель - в форме аквагидратированных ионов [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, которые выступают в качестве противоионов к анионным комплексам вольфрама.

4. Изучено влияние температуры термообработки на морфологию активного компонента и каталитические свойства NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов. Установлено, что увеличение температуры предварительной термообработки приводит к увеличению количества слоев в частицах сульфидного компонента, минимальная длина сульфидных слоев наблюдается для катализатора, подвергнутого термообработке при 220°C. Термообработка при 300°C позволяет получить NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор, имеющий наибольшую активность в реакциях гидрообессеривания ДБТ, деазотирования хинолина и гидрирования нафталина, активный компонент которого

имеет среднюю длину сульфидных слоев - 36 Å, среднее число слоев в сульфидных частицах – 2,5. В сравнении с катализаторами, термообработанными при 120 и 220°C, более высокая активность данного катализатора объяснена увеличением среднего числа слоев в сульфидных пакетах при сохранении относительно небольшого размера отдельных сульфидных слоев

5. Установлено, что при нанесении предшественников активного компонента на AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> носитель и термообработке в интервале 120-550°C с последующим сульфидированием количество сильных кислотных центров сохраняется. При этом температура предварительной термообработки определяет морфологию активного сульфидного компонента NiW/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов, максимальная дисперсность сульфидного компонента достигается при температурах предварительной термообработки 120 и 300°C (средняя длина сульфидных слоев – 39-42 Å, среднее число слоев в сульфидных частицах – 1,1-1,2).

6. Предварительная термообработка при 120°C приводит к получению NiW/AAC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора с наибольшей активностью в гидрообессеривании и гидродеазотировании, в то время как термообработка при 300°C приводит к наибольшей активности в гидрировании ароматических соединений и наибольшему выходу дизельной фракции в гидрокрекинге вакуумного газойля.

### Основные результаты изложены в следующих работах:

1. Перейма В.Ю., Герасимов Е.Ю., Климов О.В., Носков А.С. Синтез  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов гидроочистки из паравольфрамата аммония с использованием хелатирующих агентов // Журнал прикладной химии. - 2015. - Т. 88. - № 9. - С. 1313-1319.
2. Перейма В.Ю., Дик П.П., Климов О.В., Будуква С.В., Леонова К.А., Носков А.С. Гидрокрекинг вакуумного газойля в присутствии катализаторов  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ –аморфные алюмосиликаты и  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ –аморфные алюмосиликаты // Журнал прикладной химии. - 2015. - Т. 88. - № 12. - С. 1722-1728.
3. Дик П.П., Перейма В.Ю., Надеина К.А., Казаков М.О., Климов О.В., Герасимов Е.Ю., Просвирин И.П., Носков А.С. Гидрокрекинг вакуумного газойля на триметаллических  $\text{NiMoW}/\text{AAC}-\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторах: влияние соотношения  $\text{W}:\text{Mo}$  // Катализ в промышленности. - 2017. - Т. 17. - № 5. - С. 373-382.
4. Перейма В.Ю., Климов О.В., Герасимов Е.Ю., Просвирин И.П., Носков А.С. Синтез и свойства нанесенных сульфидных вольфрамсодержащих катализаторов гидропереработки нефтяных фракций // III Российский конгресс по катализу «Роскатализ-2017» – Нижний Новгород, 22 - 26 Мая 2017, стр. 168.
5. Pereyama V., Klimov O.V., Gerasimov E.Y., Yashnik S.A., Prosvirin I.P., Noskov A.S. Effect of Thermal Treatment on Morphology and Catalytic Performance of  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalysts Prepared with Citric Acid // International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions 2017 (ISAHOFF-2017) – Mexico City, 2017, с. 42-43.
6. Pereyama V., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Klimov O.V., Noskov A.S. Effect of Thermal Treatment on the Properties of  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$  HDS Catalysts Prepared with Citric Acid // II Scientific-Technological Symposium “Catalytic Hydroprocessing in Oil Refining” – Belgrade, 2016.
7. Pereyama V., Klimov O.V., Chesalov Y.A., Prosvirin I.P., Larina T.V., Babushkin D.E., Gerasimov E.Y., Noskov A.S. Properties of Alumina Supported CoW and NiW Catalysts Prepared from Ammonium Paratungstate with Citric Acid and Sorbitol D(+) as Chelating Agents // VIth International Symposium on Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides (MACS VI) – Satillieu, 2013, с. 38.
8. Перейма В.Ю., Климов О.В., Носков А.С. Свойства  $\text{NiW}-\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов гидроочистки, приготовленных с использованием хелатирующих агентов // Научно-технологический симпозиум «Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы» – Санкт-Петербург, 2014, с. 157-158.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение о предоставлении субсидии №14.610.21.0008, уникальный идентификатор соглашения RFMEFI61015X0008, название соглашения «Создание технологии производства импортозамещающих катализаторов глубокой гидропереработки вакуумного газойля»).

**Перейма Василий Юрьевич**

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНЕСЕННЫХ NiW  
КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ**

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

Подписано в печать 19.10.2017. Заказ № 64. 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