

Соглашение о предоставлении субсидии № 14.613.21.0001

на выполнение прикладных научных исследований

по теме «Разработка нового катализатора гидроизомеризации на основе наноразмерных карбидов молибдена и вольфрама, более устойчивого к воздействию сернистых соединений, для производства дизельного топлива с низкой температурой застывания, взамен существующего платиносодержащего»

в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы»

(Приоритетное направление развития науки и техники «Индустрия наносистем»)

Период выполнения	16.07.2014-31.12.2016
Исполнитель:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
Иностранный партнер	Хэйлунцзянский университет, Китай
Цель работы	1. Разработка новых катализаторов гидроизомеризации на основе карбидов молибдена и вольфрама, устойчивых к воздействию сернистых соединений, использование которых позволяет получать необходимые показатели качества низкозастывающих дизельных топлив, такие же, как на существующих платиносодержащих катализаторах. 2. Разработка научно-технического задела ориентированного на создание новой технологии каталитической гидроизомеризации гидроочищенных и прямогонных дизельных фракций с использованием этих катализаторов

Этап 1

Основные результаты проекта

1. Проведены аналитические исследования научных и информационных источников в области разработок катализаторов гидропревращений углеводородов в следующих направлениях:

- каталитические свойства массивных и нанесенных карбидов молибдена и вольфрама в реакциях гидроизомеризации углеводородов и углеводородных фракций, а также в сопутствующих процессах (гидрирование ароматических углеводородов, раскрытие циклов нафтеновых углеводородов);

- взаимосвязь каталитических и физико-химических и текстурных свойств массивных и нанесенных карбидов молибдена и вольфрама;

- способы синтеза массивных и нанесенных карбидов молибдена и вольфрама;

- взаимосвязь способов получения и физико-химических и текстурных свойств массивных и нанесенных карбидов молибдена и вольфрама.

Исследования показали, что анализируемые объекты – карбиды (фосфида) молибдена или вольфрама перспективны для использования в качестве гидрирующих модификаторов, стабилизирующих каталитическую активность катализаторов, имеющих на поверхности кислотные центры, которые катализируют реакции крекинга, полимеризации олефинов, ароматизации, ведущие к закоксованию поверхности катализатора.

Для реализации проекта в полном объеме необходимо систематическое изучение взаимосвязи условий формирования каталитически активной фазы карбидов, ее химического состава, условий предобработок.

Наиболее перспективным подходом к созданию высокостабильных катализаторов гидроизомеризации прямогонных дизельных фракций представляется подход, используемый для синтеза современных катализаторов гидроочистки, в котором предшественник каталитически активного материала формируется на стадии приготовления растворов и позволяет контролировать состав модификатора уже на стадии сушки катализатора.

Решение поставленной в проекте задачи может быть достигнуто за счет реализации следующих подходов к конструированию катализатора гидроизомеризации:

- увеличение гидрирующей активности карбидных модификаторов кислотного носителя за счет увеличения дисперсности нанесенных карбидов молибдена и вольфрама, что должно привести к получению высокостабильного катализатора гидроизомеризации;

- оптимизация кислотных свойств носителя, обеспечивающая высокую селективность процесса гидроизомеризации;

- оптимизация пористой структуры кислотного носителя для устранения диффузионных ограничений для молекул углеводородов и создания высокой степени гомогенизации кислотных и гидро-дегидрирующих активных центров бифункционального катализатора.

При этом, несмотря на то, что основным подходом к решению задачи замены платины в катализаторах гидроизомеризации представляется первый из перечисленных подходов, для достижения цели, поставленной в проекте необходимо найти оптимальное сочетание всех трех подходов.

Увеличение дисперсности карбидного модификатора может быть достигнуто за счет:

- применения нового подхода к синтезу карбидов, нанесенных на кислотный носитель, заключающегося в формировании предшественника карбида уже на стадии приготовления растворов и пропитки кислотного носителя;

- изучения на примере комплексов MoO_3 и лимонной кислоты влияния ядерности этих комплексов на дисперсность нанесенных карбидов и каталитическую активность в реакциях гидрирования;

- подробного и систематического изучения влияния модификации карбидов катионами щелочноземельных металлов, обеспечивающих дополнительное диспергирование карбида молибдена.

2. Выполнены патентные исследования в следующих двух направлениях:

- катализаторы для процессов гидроизомеризации и гидроочистки на основе карбидов вольфрама и молибдена;

- катализаторы для процессов гидроизомеризации и гидроочистки на основе фосфидов вольфрама и молибдена

Анализ патентных данных позволит:

- определить направления прикладных научных исследований, проведение которых необходимо для создания эффективного катализатора гидроизомеризации и гидроочистки углеводородных фракций и способа его использования для получения сверхчистого дизельного топлива;

- целенаправленно исследовать влияние состава активного компонента и носителя катализатора, способа его приготовления и использования на свойства продуктов гидроизомеризации и гидроочистки углеводородных фракций.

3. Проведены экспериментальные исследования по синтезу нескольких лабораторных серий алюмосиликатных и силикоалюмофосфатных кислотных носителей для будущих бифункциональных катализаторов, таких как ZSM-12, Beta, ZSM-5 и SAPO-31.

4. Изготовлены и пущены в эксплуатацию следующие блоки будущего опытного стенда для исследования каталитических свойств разрабатываемых катализаторов:

- блок регулировки давлений;
- блок регулировки подачи сырья и газов;
- блок анализа сырья и продуктов.

5. Представлен аннотационный отчет о прикладных научных исследованиях, проведенных иностранным партнером, включающий:

- обоснование выбора оптимального варианта разработки нового типа катализатора гидроизомеризации прямогонных дизельных топлив;
- проведение экспериментальных исследований по выбору оптимальных мезопористых и иерархических кислотных носителей будущих катализаторов;
- проведение патентных исследований по катализаторам гидроочистки на основе иерархических кислотных носителей;
- проведение экспериментальных исследований по синтезу нескольких серий лабораторных образцов мезопористых и иерархических кислотных носителей будущих катализаторов, таких как иерархические ZSM-12, ZSM-22, SAPO-11 и SAPO-31.

Охраноспособные результаты интеллектуальной деятельности (РИД), полученные в рамках прикладного научного исследования и экспериментальной разработки

На первом этапе выполнения проект не создано охраноспособных результатов интеллектуальной деятельности (и не планировалось).

Назначение и область применения результатов проекта

Разработка силикоалюмофосфатных или алюмосиликатных цеолитных систем со строго регулируемой микроструктурой, пористостью и кислотностью в качестве кислотных носителей для новых катализаторов позволит вовлекать в процесс гидроизомеризации различные широкие фракции углеводородов.

Разработка методов создания наноразмерных карбидов молибдена и вольфрама и закрепления их на разработанных кислотных носителях позволит создать новый класс катализаторов гидроизомеризации. Замена платины на карбиды молибдена или вольфрама в катализаторах гидроизомеризации прямогонных и гидроочищенных нефтяных фракций позволит не только значительно удешевить катализаторы, сделать их значительно более устойчивыми к воздействию сернистых соединений, но и создать производства катализаторов гидроизомеризации, не имеющих в настоящее время аналогов в мире.

В результате проведения работ, запланированных проектом, будут созданы предпосылки и научно-техническая база для отечественного производства нового типа катализаторов гидроизомеризации средних нефтяных дистиллятов, более устойчивых к воздействию сернистых соединений, и значительно более дешевых, по сравнению с используемыми в настоящее время платиносодержащими катализаторами.

Эффекты от внедрения результатов проекта

Создание отечественного производства нового типа катализаторов гидроизомеризации позволит разработать новую технологию гидроизомеризации дизельных фракций с получением низкозастывающих дизельных топлив, а также новую технологию гидроизомеризации масляных фракций с получением высокоиндексных базовых масел.

Формы и объемы коммерциализации результатов проекта

Создание в дальнейшем опытно-промышленной установки гидроизомеризации позволит продемонстрировать преимущества разработанных в рамках проекта новых катализаторов WnC (Mn/C)/кислотный носитель на основе карбидов (фосфидов или сульфидов) молибдена и вольфрама для процессов гидроизомеризации гидроочищенных и прямогонных дизельных фракций.

Руководитель работ по проекту, д.х.н. Г.В. Ечевский