

УДК 544.47, 546.74, 546.77, 546.78

## ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЕ СРЕДНИХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ В ПОРАХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

© 2020 г. Л. А. Куликов<sup>1</sup>, М. П. Бороноев<sup>1</sup>, \*, Ю. С. Кардашева<sup>1</sup>, М. В. Теренина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: maxbv04@gmail.com

Поступила в редакцию 14.11.2019 г.

После доработки 18.11.2019 г.

Принята к публикации 18.11.2019 г.

Испытаны сульфидные катализаторы PAF-FC-1-NiWS, PAF-FC-1-NiMoS, полученные разложением тиосоли  $[N(n-Bu)_4]_2[Ni(MeS_4)_2]$  (Me – Mo/W) в порах мезопористого ароматического каркаса PAF-FC-1, а также PAF-FC-1-Mo, полученный иммобилизацией карбонила молибдена, в гидрооблагораживании средних нефтяных фракций различного состава в реакторе периодического действия при 380°C и давлении водорода 5.0 МПа. Анализ продуктов реакции был проведен методами имитированной дистилляции с применением газовой хроматографии и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Установлено, что исходный состав фракций не оказывает влияния, как на фракционный состав продуктов, так и на количество серы после гидрооблагораживания.

**Ключевые слова:** гидрооблагораживание, гидропереработка, гидроочистка, сульфиды, мезопористые материалы, гидрирование

**DOI:** 10.31857/S0028242120030120

В рамках устойчивого развития и акцентирования внимания на экологические проблемы перед нефтеперерабатывающей индустрией стоит задача разработки высокоэффективных катализаторов гидропроцессов для превращения тяжелых продуктов в легкие, снижения количества ароматических и серосодержащих соединений [1, 2]. На сегодняшний день оптимальными катализаторами гидрооблагораживания являются биметаллические катализаторы на основе сульфидов молибдена и вольфрама, промотированные никелем или кобальтом и, как правило, нанесенные на неорганический оксидный носитель [3–5]. Одним из способов улучшения характеристик катализатора может быть замена носителя на мезопористый углеродный или полимерный материал, что значительно уменьшает взаимодействие активной фазы с носителем [6–8]. В то же время гидрофобная природа и регулируемый размер пор позволяют добиться наилучшей диффузии молекул реагентов.

Ранее нами были разработаны каталитические системы на основе моно- и биметаллических сульфидных катализаторов для гидрирования модельных соединений нефти и гидропереработки тяжелых фракций нефти в порах мезопористых ароматических полимеров [9–12]. Материал PAF-FC-1, синтезированный по реакции Фриделя–Крафтса, в

большей степени подвергается термодеструкции по сравнению с материалами PAF, полученными по реакции Сузуки, и образует мезо- и макроканалы, что облегчает диффузию объемных молекул к частицам активной фазы катализатора. В данной работе проведено гидрооблагораживание нефтяных фракций различного состава на катализаторах PAF-FC-1-NiWS, PAF-FC-1-NiMoS, получаемых разложением тиосоли  $[N(n-Bu)_4]_2[Ni(MeS_4)_2]$  в порах полимерной матрицы, и PAF-FC-1-Mo, полученного иммобилизацией карбонила молибдена, в реакторе периодического действия при температуре 380°C и давлении 5.0 МПа в течение 12 ч.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описание синтеза и характеристик материала PAF-FC-1 и биметаллических сульфидных катализаторов на его основе PAF-FC-1-NiWS и PAF-FC-1-NiMoS приведены в работе [12]. Катализатор на основе наночастиц молибдена PAF-FC-1-Mo был синтезирован по методике аналогичной, представленной в работе [13].

Средняя нефтяная фракция предоставлена Московским НПЗ (далее сокр. МНПЗ), дизельная фракция предоставлена НПЗ ТПП “Урайнефтегаз” (далее сокр. Урайнефтегаз), прямогон-

**Таблица 1.** Параметры проведения имитированной дистилляции

Газ	He	H <sub>2</sub>	Воздух
Расход газов, мл/мин	42	25	250
Испаритель: 370°C Детектор: 370°C			
Температурная программа колонок			
35°C	1 мин		
Нагрев 20°C/мин			
30°C	15 мин		

**Таблица 2.** Фракционный состав и содержание сернистых соединений в нефтяных фракциях МНПЗ, Прямогон ДФ, Урайнефтегаз до и после гидроконверсии в присутствии катализаторов PAF-FC-1-NiWS (1), PAF-FC-1-NiMoS (2) и PAF-FC-1-Mo (3)

Сырье		МНПЗ				Прямогон ДФ				Урайнефтегаз			
Катализатор		до реакции	1	2	3	до реакции	1	2	3	до реакции	1	2	3
Фракция мас. %	25–150°C	0.8	11.3	18.1	10.1	1.2	6.1	31.9	18.8	1.1	10.7	21.2	8.5
	150–220°C	7.9	17.9	21.0	18.2	7.5	13.3	27.9	15.0	6.3	13.6	21.3	6.6
	220–350°C	77.5	65.1	56.7	66.4	74.0	69.0	38.2	61.0	77.4	68.2	53.4	78.0
	>350°C	13.7	5.7	4.2	5.3	17.3	11.5	1.9	5.2	15.3	7.5	4.2	6.9
S, ppm		9117	437	499	528	10557	438	427	586	2159	446	407	511

ная дизельная фракция предоставлена ООО “Газпром нефтехим Салават” (далее сокр. Прямогон ДФ). Характеристики нефтяных фракций представлены в разделе “Результаты и их обсуждение”.

### Приборы и методы

**Газовая хроматография.** Фракционный состав анализируемых проб определяли с помощью газо-жидкостного хроматографа Хромос GX-1000 с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой RESTEK MXT-2887 длиной 10 м, внутренним диаметром 0.53 мм и толщиной слоя привитой фазы 2.65 мкм. Параметры проведения имитированной дистилляции представлены в табл. 1. Фракционный состав жидких продуктов реакции определяли с использованием программного обеспечения Хромос СТО Газпром 5.5 2007 версия 0.9.18.0 для Windows по методике, являющейся аналогом метода “имитированной дистилляции” [14].

**Рентгено-флуоресцентный анализ (РФА).** Концентрацию серы в анализируемых пробах определяли с помощью энергодисперсионного рентгено-флуоресцентного анализатора АСЭ-2 по стандартной методике в соответствии с ГОСТ Р 51947 (ASTM D4294).

### Проведение каталитических экспериментов

В типичной методике в стальной автоклав, снабженный магнитной мешалкой, помещали

100 мг катализатора, 100 мг серы, 2 мл нефтяной фракции. Автоклав герметизировали, наполняли водородом до давления 5.0 МПа и помещали в предварительно разогретую до 380°C печь. Реакцию проводили при интенсивном перемешивании при 380°C в течение 12 ч, контроль температуры осуществляли с помощью термопары. После охлаждения автоклава разгерметизировали, катализатор отделяли центрифугированием, продукты реакции анализировали методами газо-жидкостной хроматографии и РФА.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов по гидроконверсии нефтяных фракций различного состава в присутствии синтезированных катализаторов представлены в табл. 2. В результате гидропереработки протекают процессы гидрообессеривания, гидрокрекинга и гидродеароматизации. Разработанные катализаторы проявляют аналогичную высокую активность в гидрообессеривании, как и катализаторы на основе носителя PAF, полученного реакцией кросс-сочетания Сузуки, и позволяют достичь степени обессеривания до 96% [11]. При этом количество серосодержащих соединений в исходном составе фракций не оказывает влияния на содержание серы после проведения гидрооблагораживания и не превышает 600 ppm. Это свидетельствует о невозможности дальнейшего протекания гидрообессеривания в условиях эксперимента, что связано с наличием в составе фракций серосодержащих соединений со стери-

чески затрудненным положением атома серы. Ранее исследование гидрооблагораживания дизельной фракции на катализаторе PAF-FC-1-NiWS с использованием метода двумерной хроматографии показало, что сернистые соединения, не подвергающиеся гидроочистке, представлены преимущественно молекулами с числом атомов углерода 15 и более [15].

Для всех катализаторов наблюдается значительный прирост бензиновой фракции и снижение доли вакуумного газойля. Увеличение доли легких фракций, по-видимому, связано с гидрированием непредельных соединений и крекингом длинноцепочечных парафинов, алкилнафтонов и алкилароматических соединений с образованием бензиновой фракции и газообразных продуктов, не анализируемых в данной работе. Стоит отметить, что небольшое влияние на фракционный состав может оказывать частичная термодеструкция носителя PAF-FC-1 с образованием бензола, толуола, ксилолов и 2-метилбифенила. В случае использования катализаторов PAF-FC-1-NiWS и PAF-FC-1-Mo изменение содержания дизельной фракции незначительно, в то время как для катализатора PAF-FC-1-NiMoS доля дизельной фракции существенно снижается, вплоть до 38.2% при гидрооблагораживании Прямогон ДФ, что свидетельствует о более высокой степени протекания гидрокрекинга и сопоставимо с результатами, полученными при гидрооблагораживании ЛГКК в присутствии никель-молибденового сульфидного катализатора, полученного в порах каркаса PAF-20 [16]. Также ранее было установлено, что катализатор PAF-FC-1-NiMoS проявляет более высокую активность в гидрокрекинге метилнафталинов по сравнению с молибденовым и никель-вольфрамовым катализаторами [9, 12].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было исследовано гидрооблагораживание нефтяных фракций различного состава с использованием моно- и биметаллических катализаторов PAF-FC-1-NiWS, PAF-FC-1-NiMoS и PAF-FC-1-Mo, иммобилизованных в порах полиароматического каркаса, полученного по реакции Фриделя–Крафтса. Установлено, что содержание сернистых соединений и фракционный состав после гидрооблагораживания не зависят от исходного состава нефтяных фракций. Катализатор PAF-FC-1-NiMoS проявил наиболее высокую активность в гидрокрекинге дизельных фракций.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 15-19-00099).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ.

Куликов Леонид Андреевич, ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-7665-5404>

Бороноев Максим Павлович, ORCID – <https://orcid.org/0000-0001-6129-598X>

Кардашева Юлия Сергеевна, ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-6580-1082>

Теренина Мария Владимировна, ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-4336-9786>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Toulhoat H., Raybaud P.* Catalysis by Transition Metal Sulphides: from Molecular Theory to Industrial Application. Editions Technip, 2013. 787 p.
2. *Rana M.S., Samano V., Ancheyta J., Diaz J.A.I.* // *Fuel*. 2007. V. 86. P. 1216.
3. *Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S.* // *Catal. Today*. 2010. V. 153. P. 1.
4. *Sizova I.A., Kulikov A.B., Onishchenko M.I., Serdyukov S.I., Maksimov A.L.* // *Petrol. Chemistry*. 2016. V. 56. № 1. P. 44.
5. *Hein J., Gutiérrez O.Y., Albersberger S., Han J., Jentys A., Lercher J.A.* // *ChemCatChem*. 2017. V. 9. № 4. P. 629.
6. *Hinnemann B., Nørskov J.K., Topsøe H.* // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. P. 2245.
7. *Prabhu N., Dalai A.K., Adjaye J.* // *Appl. Catal. A*. 2001. V. 401. P. 1.
8. *Lee J.J., Han S., Kim H., Koh J.H., Hyeon T., Moon S.H.* // *Catal. Today*. 2003. V. 86. P. 141.
9. *Максимов А.Л., Караханов Э.А., Куликов Л.А., Теренина М.В.* // *Наногетерогенный катализ*. 2017. Т. 2. № 1. С. 43 [*Petrol. Chemistry*. 2017. V. 57. P. 589].
10. *Karakhanov E., Kardasheva Y., Kulikov L., Maximov A., Zolotukhina A., Vinnikova M., Ivanov A.* // *Catalysts*. 2016. V. 6. № 122.
11. *Karakhanov E., Maximov A., Kardasheva Y., Vinnikova M., Kulikov L.* // *Catalysts*. 2018. V. 8. № 9.
12. *Батрышин Р.А., Макеева Д.А., Куликов Л.А., Кардашева Ю.С., Максимов А.Л., Караханов Э.А.* // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 6. С. 745 [*Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. № 6. P. 575].
13. *Kulikov L.A., Akopyan A.V., Polikarpova P.D., Solutukhina A.V., Maximov A.L., Anisimov A.V., Karakhanov E.A.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. № 45. P. 20562.
14. ASTM International, West Conshohocken, PA, ASTM D2887 / D2887-16, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography, [www.astm.org](http://www.astm.org).
15. *Kulikov L.A., Maksimov A.L., Karakhanov E.A.* // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. № S1 (13). P. 66.
16. *Бороноев М.П., Винникова М.А., Игнатьева В.И., Куликов Л.А., Путилин Ф.Н., Максимов А.Л., Караханов Э.А.* // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 5. С. 532 [*Petrol. Chemistry*. 2017. V. 57. P. 855].