

**АННОТИРОВАННЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ
О РЕЗУЛЬТАТАХ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ, ВЫПОЛНЕННЫХ
НА ЭТАПЕ № 1**

**«Разработка каталитических систем для процессов окислительного
обессеривания и деароматизации нефтяных фракций»**

Соглашение от 31 августа 2012 г. № 8469.

Тема: «Разработка катализаторов для получения высококачественного моторного топлива на основе процессов окислительного обессеривания и гидродеароматизации»

Исполнитель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», кафедра химии нефти и органического катализа.
Руководитель – в.н.с., к.х.н. Кардашев С.В.

Проект направлен на решение задачи получения высококачественных моторных топлив, характеристики которых удовлетворяют возрастающим экологическим и технологическим требованиям. В настоящее время в России действует Технический регламент, согласно которому жестко ограничивается содержание сернистых и ароматических соединений в бензинах и дизельных топливах, а также в топливах для реактивных двигателей. Глубокая очистка компонентов моторных топлив возможна только на основании комплексного подхода, включающего в себя такие процессы, как деароматизация, обессеривание, гидроизомеризация.

Целью первого этапа проекта явилось создание новых каталитических систем для процесса окислительного обессеривания компонентов моторных топлив на основе результатов экспериментальных исследований по активности и селективности пероксокомплексов переходных металлов в окислении сернистых соединений, входящих в состав модельных смесей и углеводородных фракций, а также на основе данных комплекса физико-химических исследований кинетики и механизма обессеривания. Разработка каталитических систем для гидродеароматизации, основанная на новом подходе - применении мезопористых алюмосиликатов в качестве носителей биметаллических катализаторов - позволила получить катализаторы, обладающие высокой устойчивостью по отношению к остаточному содержанию серы в сырье, а также высокой селективностью в гидрировании модельных ароматических соединений. Полученные результаты позволят разработать научные основы процессов окислительного обессеривания и деароматизации для получения нефтяных фракций, содержащих менее 10 ppm серы и менее 8 массовых % ароматических соединений.

С целью разработки эффективных катализаторов окисления сернистых соединений, входящих в состав дизельных и бензиновых фракций, на первом этапе исследовалось окисление индивидуальных соединений – тиофенов, бензотиофенов, дибензотиофенов, метилдисульфида, этилдисульфида и метилфенилсульфида, а также обессеривание углеводородных фракций различного состава, содержащих меркаптаны и конденсированные производные тиофена и их алкилзамещенные. Для обессеривания использовались три системы: 1 – водный 30%-ный раствор пероксида водорода, содержащий катализатор межфазного переноса и комплекс одного из переходных металлов; 2 – водный 30%-ный раствор пероксида водорода, содержащий карбоновую кислоту; 3 – кислород воздуха в присутствии комплекса меди состава $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3$ совместно с моноэтаноламином, NaOH и межфазным переносчиком. Установлено, что при использовании первой системы среди соединений переходных металлов в окислении бензотиофенов и дибензотиофенов наибольшую активность проявляет молибдат натрия, а наибольшей эффективностью в качестве межфазного переносчика обладает четвертичная

аммониевая соль – катамин. Метилфенилсульфид практически нацело окисляется до соответствующего сульфона в присутствии пероксокомплексов молибдена. Сравнение эффективности окисления индивидуальных сернистых соединений пероксидом водорода в присутствии пероксокомплексов металлов (система 1) и в присутствии муравьиной кислоты (система 2) свидетельствует о большей эффективности последней системы.

Демеркаптанизацию дизельной фракции, содержащей 3617 ppm серы в виде меркаптанов и 333 ppm серы в виде H_2S , осуществляли кислородом воздуха с использованием описанной выше системы 3. Установлено, что в этом случае полное окисление меркаптанов происходит за 6 часов. Следует отметить, что проведение окислительной демеркаптанизации нефтяных фракций приводит не к удалению сернистых соединений, а к переводу их в менее коррозионноактивную форму – дисульфиды, которые частично остаются в топливе. Для отработки методов удаления продуктов окисления меркаптанов – дисульфидов – исследовалось окисление модельной смеси – раствора метил- и этилдисульфидов в н-гексане (170 ppm общей серы) смесью $HCOOH$ и пероксида водорода. Установлено, что глубина окисления зависит от количества пероксида водорода, муравьиной кислоты и от продолжительности эксперимента. Наилучший результат по снижению содержания серы в результате окисления (до уровня 10 ppm) был достигнут при мольном соотношении $H_2O_2 : HCOOH : S = 10 : 10^{-5} : 1$ за 4 часа.

Для обессеривания дизельной фракции с содержанием общей серы 0,69% использовали систему пероксид водорода – молибдат натрия - эфир бензо-18-краун-6; последний служил лигандом при образовании пероксокомплекса, а также поверхностно-активным веществом. В оптимальных условиях (40°C, 48 часов, мольное соотношение сера : пероксид водорода : металл = 17:53:1) содержание серы снизилось более чем в 2 раза – до 0,33%.

Наибольшей степени удаления сернистых соединений из нефтяных фракций удалось достичь, используя двухстадийное окислительное обессеривание. На первом этапе изучалось двухстадийное обессеривание бензиновой фракции каталитического крекинга, содержащей остаточные меркаптаны, как сырья, содержащего типичные представители различных классов сернистых соединений. Удаление сернистых соединений проводили следующим образом: вначале к углеводородной фракции добавляли пероксид водорода и комплекс меди $[Cu(NH_3)_4]CO_3$ (система 3), после окончания реакции органическую фазу отделяли, и к ней прибавляли систему 1 - пероксид водорода, соль одного из переходных металлов и ПАВ. После проведения повторного окисления органическую фазу отделяли и пропускали через колонку с оксидом алюминия. Лучшие результаты были получены при использовании на второй стадии молибдата натрия: содержание серы в углеводородной фракции удалось снизить до уровня 15-20 ppm.

На основе анализа литературных данных о механизме гидрирования ароматических углеводородов на катализаторах, содержащих металлические и кислотные центры, был сделан вывод о необходимости применения для гидродеароматизации углеводородных фракций биметаллических Pt-Pd систем, которые обладают более высокой толерантностью по отношению к остаточному содержанию серы в сырье, чем монометаллические. Для этого в работе в качестве кислотных компонентов носителей гетерогенных катализаторов впервые предложено использование мезопористых алюмосиликатов, обладающих различными текстурными и кислотными свойствами. С этой целью разработаны способы получения мезопористых алюмосиликатов, имеющих размер пор от 25 до 80 Å, а также отработаны условия формовки носителей в виде экструдатов, содержащих один из мезопористых алюмосиликатов и связующее вещество. Проведена оптимизация нанесения металлов (Pt-Pd) в виде водных растворов аммиачных комплексов состава $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ и $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$, в которых металл входит в состав катиона. Установлено, что размер биметаллических частиц на поверхности катализатора составляет от 30 до 70 Å, причем распределение частиц по поверхности равномерно. Для изучения кинетики и механизма гидрирования индивидуальных ароматических

углеводородов и их смесей, а также для изучения гидродеароматизации нефтяных фракций сконструирован лабораторный стенд проточного типа, который позволяет в условиях, близких к промышленным (давление водорода 30 атм., скорость подачи сырья 1-2 ч⁻¹) тестировать образцы катализаторов. Изучено влияние условий реакции на гидрирование модельных ароматических углеводородов в присутствии разработанных катализаторов, а также влияние различных количеств дибензотиофена на активность катализаторов. Установлено, что гидрирование моно- и диароматических углеводородов в отсутствие дибензотиофена протекает количественно в интервале температур 240-275°C. В присутствии дибензотиофена в указанном интервале температур наблюдается снижение конверсии, что сопровождается изменением состава продуктов реакции.

Следует отметить, что в настоящее время ни один из процессов окислительного обессеривания не реализован в промышленности, при этом научные исследования в этой области интенсивно развиваются в течение последних 5-7 лет. Результаты, полученные различными исследователями по окислительному обессериванию, свидетельствуют о том, что предложенные ими каталитические системы хотя и позволяют значительно снизить содержание серы в модельных смесях и дизельных фракциях, однако синтез катализаторов для процессов достаточно сложен. Так, в работе [Fuel, 102 (2012), p. 580] установлено, что бензотиофен окисляется на 82% в присутствии ионных жидкостей, которые, в свою очередь, получают сложным двухстадийным синтезом, используя на каждой стадии ультразвук и сложную систему выделения вещества. В работе [Applied Energy, 88 (2011), p. 175] лучшие результаты по снижению серы в дизельной фракции – с 400 до менее 20 ppm были получены при использовании кислорода воздуха в качестве окислителя, трет-бутилгидропероксида – в качестве инициатора реакции и ацетонитрила в качестве растворителя. Следует, однако, отметить, что ацетонитрил является высокотоксичным веществом, а инициатор – крайне неустойчивым на воздухе веществом, в связи с чем использование предложенного метода в промышленном масштабе представляется малоперспективным.

Для процесса глубокой деароматизации углеводородных фракций, содержащих остаточной серы от 15 до 400 ppm, в работе впервые предложены селективные гетерогенные биметаллические Pt-Pd катализаторы, в которых активными компонентами носителя являются мезопористые алюмосиликаты. В отличие от известных из литературных данных о катализаторах на основе цеолитов и оксида циркония [Fuel, 94 (2012), p.504; Fuel Proc. Technol. 91 (2010), p. 770; Appl. Catal. A: 198 (2000), p.223; Fuel Proc. Technol. 64 (2000), p. 117;], предложенные в настоящей работе катализаторы не проявляют активности в образовании побочных продуктов – продуктов гидрокрекинга, в результате чего достигается количественный выход целевых продуктов.

Результаты, полученные в ходе выполнения настоящего этапа проекта, могут быть использованы для развития новых представлений о химических процессах при облагораживании компонентов моторных топлив, совершенствования технологий нефтепереработки и создания на их основе принципиально новых способов получения высококачественных дизельных топлив, соответствующих высоким экологическим и технологическим требованиям.

Полученные данные по окислительному обессериванию компонентов моторных топлив с последующей деароматизацией после проведения оптимизации условий процессов и состава катализаторов (этап 2) могут служить основой для разработки соответствующих технологий для производства дизельного и реактивного топлива, соответствующих по своим параметрам все возрастающим технологическим и экологическим требованиям. На основе проведенных исследований будет возможно формирование технических заданий на проведение опытно-технологических работ по разработке соответствующих технологических процессов.

В настоящее время коллектив участвует в выполнении двух грантов РФФИ, посвященных проблемам селективного окисления сульфидов и разработке

наноструктурированных катализаторов на основе оксидов и сульфидов металлов для снижения содержания ароматических соединений в нефтяных газойлях.

Для успешного развития исследований по тематике настоящего проекта целесообразно развивать сотрудничество с ведущими научными и учебными центрами России в области катализа и нефтехимии, такими как ИНХС имени А.В. Топчиева РАН, Институт катализа СО РАН, Российский университет нефти и газа имени И.М. Губкина, ИОХ имени Н.Д. Зелинского РАН, Институт химии нефти СО РАН, Уфимский нефтяной технический университет.

Опыт закрепления молодых исследователей – участников проекта в области науки, образования и высоких технологий: Остроумова В.А. принята на работу на должность младшего научного сотрудника Исполнителя после окончания аспирантуры.