

На правах рукописи



Широкопояс Сергей Иванович

**ГИДРОДЕАРОМАТИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛАТИНО-ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ
МЕЗОПРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ**

02.00.13 – нефтехимия

АВТРОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва 2014

Работа выполнена в лаборатории катализа и нефтехимического синтеза кафедры химии нефти и органического катализа Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Лысенко Сергей Васильевич

Официальные оппоненты: **Хавкин Всеволод Артурович**
доктор технических наук, профессор, заместитель
генерального директора ОАО «Всероссийский
научно-исследовательский институт по переработке
нефти»

Крылова Алла Юрьевна
доктор химических наук, профессор, заместитель
генерального директора по инновациям ООО
«Энергия синтеза»

Ведущая организация: Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского
Российской академии наук

Защита состоится 12 декабря 2014 г. в 11 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 501.001.97 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 199991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет, ауд. 446.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В.Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27.

Автореферат диссертации размещен на сайте химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (<http://www.chem.msu.ru>).

Автореферат разослан « » октября 2014 года.

Ученый секретарь
Диссертационного совета,
кандидат химических наук



Ю.С. Кардашева

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. В последние годы во всех странах наблюдается все большее ужесточение требований, предъявляемых к качеству моторных топлив. В частности, это касается ограничений, накладываемых на максимально допустимое содержание в них ароматических углеводородов и сернистых соединений. При их сгорании в выхлопы моторных двигателей в больших количествах попадают такие вредные для здоровья вещества, как монооксид углерода, диоксид серы, сажа. Кроме того, многие ароматические углеводороды и сами являются высокотоксичными веществами.

Ужесточение требований к дизельным топливам, бензинам и маслам наблюдается также и в России. Следует отметить, что проблема производства дизельных топлив, соответствующих требованиям Класса 5 (не более 10 мг/кг сернистых соединений и 8 мас. % полициклических ароматических углеводородов), решается на данный момент в РФ только частично и в основном за счет процесса гидрокрекинга вакуумного газойля. Данный процесс осуществляется при давлении водорода 100-150 атм. и температуре около 400°C. Необходимость использования указанных жестких условий обуславливает крайне высокую стоимость установок данного процесса, что делает нецелесообразным его использование на заводах, мощность которых, как правило, не превышает 5 млн. тонн в год по перерабатываемой нефти. Оптимальным выходом для таких предприятий может являться использование двухстадийной гидродеароматизации средних дистиллятов, обе стадии которой осуществляются при давлении до 70 атм. Такой процесс получил довольно широкое распространение за рубежом, но в России пока еще практически не используется.

На первой стадии гидродеароматизации при 340-380°C и давлении 50-70 атм. в присутствии сульфидных Ni-Mo или Ni-W катализаторов происходит удаление большей части гетероатомных соединений и частичное гидрирование ароматических углеводородов. При этом содержание серы снижается до 30-100 мг/кг в зависимости от свойств исходного сырья. Далее на второй стадии предварительно гидроочищенное сырье подвергается глубокой деароматизации, проводимой при 260-300°C с использованием гетерогенных платино-палладиевых катализаторов на основе цеолитов. Такие катализаторы, в отличие от монометаллических платиновых и палладиевых, сохраняют высокую гидрирующую активность даже при значительном (100-150 мг/кг) содержании серы в сырье. В немалой степени сероустойчивость указанных катализаторов связана также и с использованием цеолитов в качестве

кислотных компонентов носителей. Последний факт связан с тем, что с частиц благородных металлов в случае их плотного контакта с поверхностью кислотного носителя происходит частичное снятие электронной плотности, что приводит к уменьшению прочности связи металл-сера и, как следствие, увеличению сероустойчивости.

Цеолиты как кислотные компоненты катализаторов второй стадии гидродеароматизации обладают двумя основными недостатками. Первый из них заключается в том, что средний диаметр пор цеолитов составляет 5-10 Å, что сопоставимо с размерами большинства молекул, входящих в состав средних дистиллятов, и из-за наличия диффузионных ограничений происходит снижение эффективности процесса. Кроме того, цеолиты обладают преимущественно сильными кислотными центрами, что приводит к повышенному побочному образованию низкомолекулярных жидких и газообразных продуктов.

На наш взгляд, указанные недостатки носителей существующих промышленных катализаторов могут быть устранены путем использования вместо цеолитов структурированных мезопористых алюмосиликатов, обладающих более мягкими кислотными центрами, значительно бóльшим средним диаметром пор – от 20 до 500 Å, а также высокой удельной поверхностью, не уступающей цеолитам. Среди мезопористых алюмосиликатов наибольший интерес, на наш взгляд, представляют материалы типа Al-HMS и Al-SBA-15 с диаметром пор 30-40 Å и 50-80 Å соответственно, поскольку данные материалы обладают высокой термостойкостью и при их синтезе используются доступные реагенты. Синтез указанных материалов, в отличие от цеолитов, проводится без использования высоких температур и давлений. Структурные характеристики и спектр кислотности данных алюмосиликатов можно регулировать как на стадии синтеза, так и путем модифицирования уже готовых мезопористых алюмосиликатов.

Степень разработанности темы диссертации. Теме гидродеароматизации различного углеводородного сырья на катализаторах на основе благородных металлов посвящено довольно большое число научных статей. В основном они затрагивают вопросы влияния на данный процесс таких факторов, как температура, давление водорода, соотношение водород/сырье, а также методика нанесения платины и палладия на стадии приготовления катализаторов и зависимость их активности в гидрировании модельных углеводородных смесей, содержащих сернистые соединения от кислотности носителей. Практически все исследования авторы проводят, используя

катализаторы на основе либо порошкообразных носителей, либо прессованных порошков. Как известно, в промышленном катализе огромное значение имеют такие характеристики гранулированного катализатора, как его прочность и износостойкость, высокие показатели, по которым часто недостижимы без использования связующих веществ, таких как, например, бемит или псевдобемит ($\text{AlO}(\text{OH}) \cdot n \text{H}_2\text{O}$). Очевидно, что активность катализатора, в состав носителя которого помимо активного кислотного компонента входит также $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, может значительно отличаться от катализаторов, полученных без использования связующего.

На основании порой противоречивых результатов, описанных в различных научных публикациях, представляются спорными утверждения некоторых исследователей о том, что использование соединений платины и палладия, в которых металл входит в состав катиона, в частности $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, позволяет получить более сероустойчивые катализаторы по сравнению с образцами, приготовленными с использованием, например, H_2PtCl_6 и H_2PdCl_4 . Обусловлено это тем, что имеются исследования, как согласующиеся с данным утверждением, так и противоречащие ему. На основании анализа литературных данных такие противоречия можно объяснить тем, что на сероустойчивость получаемого катализатора помимо исходных используемых соединений платины и палладия оказывает также и различное множество других факторов, таких как, например, полнота удаления воды в процессе сушки носителей после их пропитки растворами соединений благородных металлов. В связи с этим, по всей видимости, некоторые преимущества, описанные при использовании соединений платины и палладия, в которых атомы металла входят в состав катиона, в частности, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, могут иметь место скорее как компенсация неоптимальных условий приготовления катализаторов. Другими словами, по нашему мнению, аналогичного увеличения сероустойчивости можно добиться и с использованием более доступных соединений H_2PdCl_6 и PdCl_2 .

Целью диссертационной работы является установление закономерностей гидрирования ароматических углеводородов в модельных смесях, содержащих серу в виде дибензотиофена, и гидродеароматизации гидроочищенной дизельной фракции на гранулированных платино-палладиевых катализаторах на основе структурированных мезопористых алюмосиликатов.

Основные задачи исследования:

- 1) разработка катализаторов состава $\text{Pt-Pd/Al-SBA-15(X)/}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt-Pd/Al-HMS(X)/}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, где X – атомное соотношение Si/Al в алюмосиликате;

- 2) установление закономерности влияния соотношения Si/Al в материалах Al-SBA-15 и Al-HMS, доли дибензотиофена в углеводородных смесях, времени контакта гидрируемой смеси с катализатором и температуры на конверсии и селективности гидрирования ароматических углеводородов по различным продуктам;
- 3) установление степени деароматизации в результате гидродеароматизации гидроочищенной дизельной фракции в проточном реакторе на катализаторе Pt-Pd/Al-SBA-15(X)/ γ -Al₂O₃, показавшем наибольшую активность в экспериментах в автоклаве с модельной смесью, содержащей дибензотиофен;
- 4) определение эффективности снижения доли ароматических соединений в дизельной фракции в результате ее гидроконверсии на катализаторе Pt-Pd/Al-HMS(X)/ γ -Al₂O₃, проявившем наибольшую активность в гидрировании ароматических углеводородов в составе модельной смеси в присутствии дибензотиофена.

Практическая ценность работы. Проведенные в рамках диссертации исследования в будущем могли бы стать опорной точкой в решении задач, связанных с получением дизельных топлив, авиационных керосинов и электроизоляционных масел, соответствующих современным требованиям по максимально допустимому в них содержанию ароматических и сераорганических соединений.

Научная новизна работы

- 1) Впервые изучено гидрирование углеводородных смесей различного состава, содержащих ароматические углеводороды, на разработанных с применением связующего гранулированных платино-палладиевых катализаторах на основе мезопористых алюмосиликатов типа Al-SBA-15 и Al-HMS;
- 2) Установлены закономерности влияния кислотности указанных мезопористых алюмосиликатов в составе платино-палладиевых катализаторов на конверсию толуола и селективности гидрирования нафталина и 2-метилнафталина по продуктам полного гидрирования в присутствии сераорганического соединения;
- 3) Показано, что использование более доступных соединений H₂PtCl₆·6H₂O и PdCl₂ на стадии синтеза позволяет получать катализаторы на основе материалов Al-HMS, которые при меньшем содержании платины и палладия обладают активностью, не уступающей катализаторам на основе Al-SBA-15, приготовленным с применением [Pt(NH₃)₄]Cl₂ и [Pd(NH₃)₄]Cl₂;
- 4) Установлено, что гидрирование различных углеводородных смесей, содержащих толуол, нафталин, тетралин или 2-метилнафталин на Pt-Pd катализаторах на основе материалов Al-SBA-15(5) и Al-HMS(10), где 5 и 10 – атомное соотношение кремния

к алюминию в указанных образцах, протекает с наибольшими конверсиями и выходами продуктов полного гидрирования по сравнению с катализаторами на основе мезопористых алюмосиликатов с другим соотношением Si/Al;

- 5) Установлено, что проведение гидродеароматизации гидроочищенной дизельной фракции с использованием платино-палладиевых катализаторов на основе Al-SBA-15(5) и Al-HMS(10) приводит к образованию жидких продуктов, свойства которых удовлетворяют требованиям, предъявляемым к дизельным топливам Класса 5 в отношении максимально допустимого содержания в них ПАУ и сераорганических соединений.

Положения, выносимые на защиту

- 1) Гидродеароматизация углеводородных смесей различного состава на платино-палладиевых катализаторах на основе мезопористых алюмосиликатов типа Al-SBA-15 и Al-HMS, приготовленных с применением связующего, протекает с большими значениями конверсий субстратов, а также с высокими выходами продуктов их полного гидрирования, как в автоклаве, так и в проточном реакторе. Наибольшей активностью в экспериментах с модельным сырьем, содержащим дибензотиофен, обладают катализаторы на основе материалов Al-SBA-15(5) и Al-HMS(10), где 5 и 10 – атомное соотношение Si/Al в структурированном мезопористом алюмосиликате;
- 2) Гидрирование смеси нафталина и толуола в *n*-гептане с добавлением дибензотиофена после трех часов эксперимента в потоке протекает с высокой стабильностью во времени. При этом во всем исследованном временном интервале наблюдаются заметное снижение содержания толуола и количественная конверсия нафталина с преимущественным образованием декалинов. Платино-палладиевый катализатор, приготовленный аналогичным образом с использованием вместо мезопористых алюмосиликатов цеолита типа HY с модулем 55, в тех же условиях показывает намного более низкие значения конверсии толуола и селективности превращения нафталина в продукты полного гидрирования;
- 3) Катализатор на основе Al-HMS(10), содержащий меньше по сравнению с катализатором на основе Al-SBA-15(5) количества платины и палладия, а также приготовленный с использованием более доступных исходных соединений, обладает не уступающей в гидродеароматизации дизельной фракции активностью.

Апробация результатов исследования Основные материалы диссертации были представлены на IV Всероссийской конференции "Актуальные проблемы нефтехимии" (Звенигород, 2012) и на 17-й Международной конференции "Zeolites and ordered materials: bridging the gap between nanoscience and technology" (Moscow, 2013).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 работы, в том числе 2 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, основных результатов и выводов, а также списка цитируемой литературы. Работа изложена на 122 страницах машинописного текста, содержит 48 рисунков и 36 таблиц. Список литературы включает 101 наименование.

Основное содержание работы

Первая глава представляет собой введение, в котором обоснована актуальность работы, сформулированы основные цели и задачи исследования, показаны научная новизна работы, ее практическая значимость и указана апробация.

Во второй главе представлен обзор литературы, имеющей отношение к теме диссертационной работы. В нем рассмотрены типы ароматических соединений, входящих в состав средних дистиллятов, термодинамические и кинетические аспекты гидрирования моно- и полиароматических углеводородов, превращение сернистых соединений в условиях гидродеароматизации, гидрирующая активность платино-палладиевых катализаторов и их устойчивость к отравлению сернистыми соединениями в сырье, приводится анализ описанных в литературе результатов по гидродеароматизации нефтяных фракций различного состава на биметаллических платино-палладиевых катализаторах, описаны промышленные процессы гидродеароматизации средних дистиллятов.

В третьей главе приводится описание объектов и методов исследования. В частности, изложены методики получения гранулированных платино-палладиевых катализаторов, включая синтез структурированных мезопористых алюмосиликатов типов Al-SBA-15 и Al-HMS со значениями атомного соотношения Si/Al от 5 до 100. Представлены условия проведения экспериментов по гидрированию модельных смесей и гидродеароматизации дизельной фракции, описаны использованные физико-химические методы анализа исходного сырья и состава продуктов.

В каждом синтезе структурированного мезопористого алюмосиликата в качестве исходных соединений кремния и алюминия были использованы тетраэтоксисилан – $(\text{EtO})_4\text{Si}$ и *втор*-бутоксид алюминия – $(\text{втор-BuO})_3\text{Al}$. В качестве поверхностно активного вещества (ПАВ) в синтезе материалов Al-SBA-15 использовали триблок-сополимер полиэтилен- и полипропиленоксида $(\text{EtO})_{20}(\text{PrO})_{70}(\text{EtO})_{20}$ – плуроник P123, а в синтезе Al-HMS – *n*-гексадециламин.

Элементный состав мезопористых алюмосиликатов определяли методом атомно-адсорбционной спектроскопии. Данные о структурных характеристиках образцов были получены такими методами, как низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, рентгенофазовый анализ (РФА) на малых углах и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Кислотные свойства исследовали методом термопрограммируемой десорбции (ТПД) аммиака. Степень вхождения ионов Al^{3+} в структурную решетку алюмосиликатов определяли методом твердотельного ЯМР на ядрах Al^{27} .

На основе материалов Al-HMS и Al-SBA-15 с применением псевдобемита $(\text{AlO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O})$ в качестве компонента, обладающего связующей функцией, были приготовлены две серии гранулированных Pt-Pd катализаторов гидродеароматизации, содержащие 0,20-0,25 мас. % платины и 0,8-1,0 мас. % палладия. Методом ПЭМ были получены микрофотографии наиболее активных образцов катализаторов, индивидуальный состав частиц благородных металлов был проведен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС), валентные состояния платины и палладия в катализаторах металлов установлены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Гидрирование ароматических углеводородов в составе модельных смесей осуществляли в автоклаве и на лабораторной проточной установке в интервале температур 200 – 300°C, давлении водорода 30 и 50 атм. В качестве модельных смесей были использованы различные растворы таких ароматических соединений, как 2-метилнафталина, нафталина, тетралина, толуола и дибензотиофена в *n*-гептане. Продукты превращения индивидуальных углеводородов анализировали методом газожидкостной хроматографии; идентификацию продуктов проводили с помощью хромато-масс-спектрометрии. Определение содержания ароматических углеводородов в дизельной фракции до и после гидродеароматизации проводили методом ВЭЖХ согласно ГОСТ Р ЕН 12916-2008.

Четвертая глава состоит из двух разделов. Первый раздел посвящен исследованию закономерностей гидродеароматизации углеводородного сырья на катализаторах состава Pt-Pd/Al-SBA-15/ γ -Al₂O₃. На начальном этапе стояла задача синтеза кислотных компонентов платино-палладиевых катализаторов – мезопористых алюмосиликатов типа Al-SBA-15 с различными кислотными характеристиками. Для ее решения был выбран подход, заключающийся в варьировании атомного соотношения Si/Al в мезопористом материале.

Во всех синтезированных материалах Al-SBA-15 атомное соотношение Si/Al близко к мольному соотношению их исходных соединений в реакционной смеси, в связи с чем далее они будут обозначены как Al-SBA-15(X), где X – атомное соотношение Si/Al в мезопористом материале.

Для всех образцов Al-SBA-15(X) характерно наличие петли гистерезиса IV типа на изотермах адсорбции/десорбции азота, а также узкое распределение пор по размерам с положением максимумов в интервале 40-75 Å, что подтверждает их мезопористую структуру. Обсчет

изотерм методом ВЖН дает значения удельных поверхностей ($S_{уд.}$), средних диаметров пор ($D_{пор.}$) и их удельного объема ($V_{пор.}$), представленные в таблице 1.

Таблица 1 – Структурные свойства Al-SBA-15(X)

Образец	$S_{уд.}, M^2/Г$	$D_{пор.}, \text{Å}$	$V_{пор.}, \text{cm}^3/Г$
Al-SBA-15 (5)	687	70	0,93
Al-SBA-15 (10)	758	66	0,88
Al-SBA-15 (40)	816	74	1,18
Al-SBA-15(100)	848	43	0,64

Согласно приведенным данным, материалы с соотношением Si/Al равным 5 и 10 имеют меньшие значения удельной поверхности по сравнению с образцами с более низким содержанием алюминия.

Упорядоченность структуры материалов подтверждена методами РФА и ПЭМ. На рисунке 1 в качестве примера представлен РФА спектр и микрофотография структурированного мезопористого алюмосиликата Al-SBA-15(100).

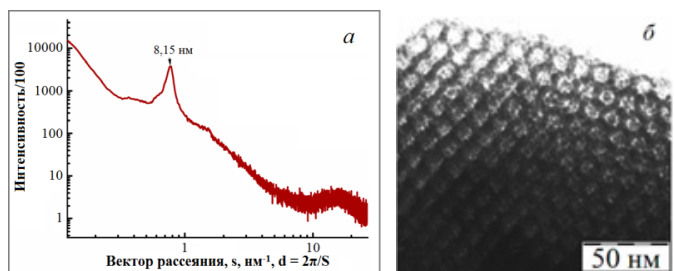


Рисунок 1 – Спектр РФА (а) и микрофотография (б) образца Al-SBA-15(100)

Согласно анализу методом ЯМР Al²⁷, в образце Al-SBA-15(10) одна часть ионов алюминия имеет тетраэдрическое окружение, соответствующее катионам Al³⁺, находящимся в структурной решетке алюмосиликата, а другая – октаэдрическое окружение. Доля внутрирешеточного алюминия в данном материале составляет около

63 %. В случае материала Al-SBA-15(5) часть ионов Al^{3+} помимо указанных типов окружения имеет также и пентаэдрическое. Доля вне решеточного алюминия для этого образца ниже, чем для Al-SBA-15(5).

Анализ кислотности всех материалов Al-SBA-15 методом ТПД аммиака показал, что концентрация кислотных центров на поверхности образцов возрастает с увеличением содержания в них алюминия в образцах. Общий вид спектров ТПД NH_3 и концентрация кислотных центров для каждого образца приведены на рисунке 2.

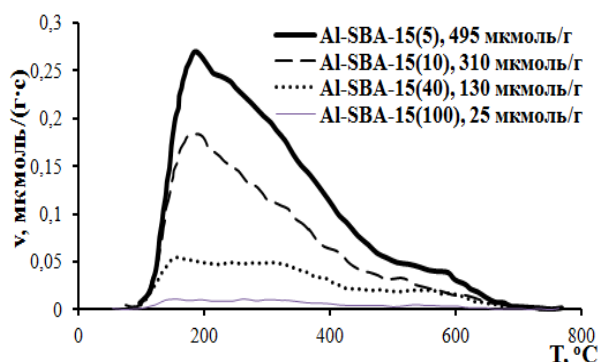


Рисунок 2 – Спектры ТПД аммиака образцов Al-SBA-15(X)

Приготовление катализаторов состава Pt-Pd/Al-SBA-15/ γ - Al_2O_3 и их свойства

Одной из основных задач в процессе приготовления Pt-Pd катализаторов является получение на поверхности его носителя преимущественно частиц интерметаллидов. В литературных данных имеются сведения о преимуществах использования на стадии пропитки в случае носителей на основе цеолитов, соединений платины и палладия, в которых ионы металла входят в состав катиона. Следует отметить, что на прочность адгезии – основной фактор, обеспечивающий повышенную сероустойчивость, сильно влияет полнота удаления воды во время сушки носителей после их пропитки соединениями Pt и Pd. Поэтому весьма вероятно, что наблюдаемые преимущества связаны с тем, что указанные соединения способны химически взаимодействовать с гидроксильными группами цеолита, в результате чего неполнота удаления воды при сушке гигроскопичных цеолитов не так сильно ухудшает адгезию Pt-Pd частиц с поверхностью цеолита. В качестве исходных соединений платины и палладия при приготовлении биметаллических катализаторов на основе материалов Al-SBA-15 были выбраны $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ и $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$, поскольку, согласно литературным данным, наилучшие результаты в гидродеарматизации достигаются на катализаторах, полученных с применением именно этих соединений. Условия сушки и активации были выбраны в соответствии с теми же литературными методиками.

Была приготовлена серия катализаторов с содержанием металлических платины и палладия 0,25 и 1,0 мас. % соответственно. Общая схема приготовления катализаторов представлена на рисунке 3.

В процессе получения носителей катализаторов сначала готовилась смесь порошков мезопористого материала и связующего в массовом соотношении 30/70. Далее к смеси добавлялся разбавленный раствор HNO_3 с целью пептизации, в результате которой происходило взаимодействие поверхностных гидроксильных групп мезопористого



Рисунок 3 – Схема приготовления Pt-Pd катализаторов на основе Al-SBA-15(X)

материала и псевдобемита. Указанное соотношение между мезопористым материалом и псевдобемитом было выбрано на основании предварительных экспериментов, которые показали, что большее содержание активного компонента приводит к снижению прочности гранул. Поскольку при прокаливании экструдатов происходит разложение псевдобемита до $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и воды, то массовое содержание мезопористого материала в них после прокаливания увеличивается с 30 до 35 мас. %. Далее на гранулы пропиточным методом были нанесены соединения платины и палладия, после чего следовала сушка и активация в специальных условиях.

Подготовку образцов катализаторов проводили в проточном кварцевом реакторе, для чего в него загружали высушенный при 60°C в вакууме образец с нанесенными металлами. Далее образец сначала медленно нагревали в токе воздуха до 300°C , прокаливали 3 ч при этой температуре, после чего проводили восстановление в токе водорода при 400°C в течение 15 ч. По истечении этого времени готовый катализатор выгружали и далее на нем исследовали гидрирование ароматических углеводородов в автоклаве. Наиболее активный образец был протестирован также и в проточной установке.

Приготовленные таким образом катализаторы далее в работе обозначены как Pt-Pd/Al-SBA-15(X)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Также в качестве образцов сравнения были приготовлены катализатор Pt-Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, не содержащий мезопористый алюмосиликат, и Pt-Pd/HY/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в качестве кислотного компонента которого был использован Y-цеолит в кислотной форме с модулем $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ равным 55. Массовая доля цеолита в последнем катализаторе была такой же, как и доля материалов Al-SBA-15 в Pt-Pd катализаторах на их основе.

Полученные на основе материалов Al-SBA-15 катализаторы были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 4 представлены микрофотографии Pt-Pd катализаторов на основе Al-SBA-15(5) и Al-SBA-15(100).

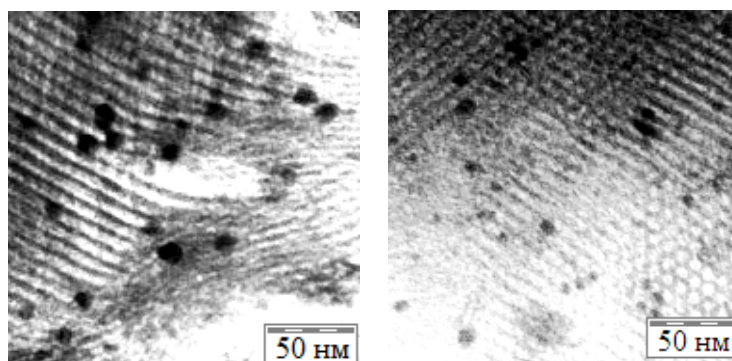


Рисунок 4 – Микрофотографии Pt-Pd катализаторов на основе Al-SBA-15(5)(а) и Al-SBA-15(100)(б)

Для того чтобы установить влияние кислотности мезопористого компонента Pt-Pd катализатора на энергию связи электронов в атомах металлических частиц платины и палладия на поверхности носителя, катализаторы Pt-Pd/Al-SBA-15(5)/ γ -Al₂O₃ и Pt-Pd/Al-SBA-15(10)/ γ -Al₂O₃ были исследованы методом РФЭС. В случае катализатора на основе Al-SBA-15(5) в спектре поверхностного слоя присутствуют пики металлического палладия Pd⁰ с энергиями связи 337,3 эВ – для 3d^{5/2} и 341,5 эВ – для 3d^{3/2} и двухвалентного палладия Pd²⁺ (338,1 эВ для 3d^{5/2} и 342,6 эВ для 3d^{3/2}), Линия Pt4f-электронов, которая в связи с близкими значениями энергии связи Al2р-электронов накладывается на их спектр, в исследованных образцах, из-за высокого содержания алюминия не наблюдается.

В спектре Pt-Pd/Al-SBA-15(10)/ γ -Al₂O₃ (рисунок 5) также можно выделить два состояния атомов палладия, но в отличие от образца на основе Al-SBA-15(10) энергии связи электронов заметно ниже. Так, энергия связи электронов металлического палладия в данном случае составляет 335,5 и 340,7 эВ, что соответственно на 1,8 и 0,8 эВ меньше по сравнению с Pt-Pd/Al-SBA-15(10)/ γ -Al₂O₃.

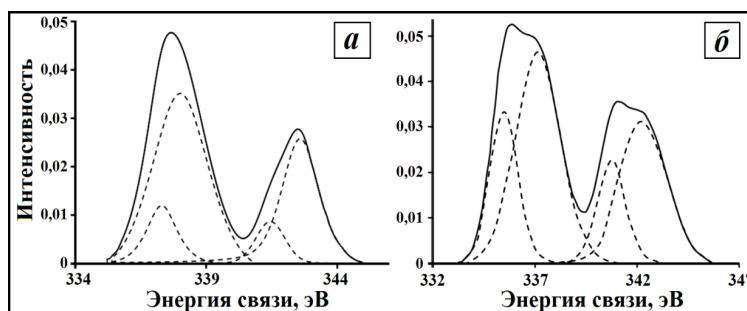


Рисунок 5 – Валентные состояния палладия Pt-Pd катализаторов на основе Al-SBA-15(5) (а) и Al-SBA-15(10) (б)

Согласно результатам, полученным с использованием ЭРС-спектрометра, подключенного к просвечивающему микроскопу с высоким разрешением, на поверхности носителя расположены в основном небольшие, с диаметром 2-8 нм, частицы, состоящие из интерметаллида платины и палладия, но имеется также и заметное число крупных с диаметром, достигающим 25 нм – данные частицы состоят из палладия.

Гидрирование ароматических соединений в составе модельных смесей и гидроочищенной дизельной фракции на катализаторах Pt-Pd/Al-SBA-15/ γ -Al₂O₃

В качестве модельных смесей для исследования гидрирования без добавления сераорганического вещества, использовали 6 мас. % раствор 2-метилнафталина в *n*-C₇H₁₆, содержащий 33 мг/кг серы, и раствор 18 мас. % толуола и 4 мас. % нафталина в *n*-C₇H₁₆ с содержанием серы 5 мг/кг. Наличие сернистых соединений в смесях обусловлено их изначальным содержанием в исходных ароматических углеводородах.

Эксперименты по изучению гидрирования 6 мас. % раствора 2-метилнафталина в *n*-C₇H₁₆ проводили в автоклаве. Катализатор, на котором достигались наибольшие конверсии и селективности по продуктам полного гидрирования в присутствии дибензотиофена (ДБТ), был исследован также и на лабораторной проточной установке. Все эксперименты в автоклаве проводили в интервале температур 220-300°C, начальном давлении водорода при комнатной температуре 30 атм., пятикратном избытке водорода и мольном соотношении субстрат/металл равном 30.

Все полученные катализаторы на основе Al-SBA-15 в указанных условиях проявили высокую активность в гидрировании 2-метилнафталина. Образование продуктов разрыва колец не наблюдалось.

Так, конверсия 2-метилнафталина на образце Pt-Pd/Al-SBA-15(100) в изученном интервале температур составляла от 82 % до количественной (таблица 2). Как видно из приведенных данных, при температуре 280°C наблюдается минимум конверсии субстрата.

Таблица 2 – Влияние температуры на результаты гидрирования 2-метилнафталина на Pt-Pd/Al-SBA-15(100)/ γ -Al₂O₃; P(H₂)_{нач.} = 30 атм., τ = 3ч, субстрат/(Pt+Pd) = 30 (моль/моль), $v_{\text{эксп.}}(\text{H}_2)/v_{\text{теор.}}(\text{H}_2) = 5$

Показатель	Температура, °C				
	220	240	260	280	300
Конверсия, %	100	100	100	82	99
Селективность, %:					
2-метилдекалины	35	99	69	39	56
2- и 6-метилтетралины	65	следы	31	61	44

Такое необычное поведение катализаторов описано так же и в литературных данных в отношении 1-метилнафталина и объясняется тем, что активности кислотных центров Бренстеда и Льюиса по-разному зависят от температуры: активность одних с ростом температуры увеличивается, других уменьшается.

Оптимальной температурой для гидрирования на указанном катализаторе, по-видимому, можно считать 240°C, при которой конверсия близка к количественной, а

содержание продуктов полного гидрирования (2-метилдекалинов) достигает максимального значения.

При температурах 240 и 260°C на всех приготовленных на основе материалов Al-SBA-15 катализаторах, было исследовано гидрирование 2-метилнафталина. При 240°C катализатор на основе Al-SBA-15(100) имел наибольшую активность. Конверсия 2-метилнафталина была количественной, селективность по 2-метилдекалинам близкой к 100% (таблица 3). Вторым по активности в данных условиях оказался катализатор Pt-Pd/Al-SBA-15(5)/ γ -Al₂O₃. При температуре 260°C ситуация обратная, и наиболее активным оказывается образец на основе Al-SBA-15(5).

Таблица 3 – Влияние кислотного компонента носителя Pt-Pd/Al-SBA-15/ γ -Al₂O₃ на результаты гидрирования 2-метилнафталина (260°C; $\tau = 3$ ч, $P(H_2)_{\text{начальное}} = 30$ атм., субстрат/(Pt+Pd) = 30 моль/моль)

Параметр	Катализатор на основе Al-SBA-15(X)				
	γ -Al ₂ O ₃ без Al-SBA-15	X = 5	X = 10	X = 40	X = 100
	T = 240°C				
Конверсия, %	97	99	94	~100	~100
Селективность, %					
2-метилдекалины	6	87	37	18	~100
4- и 6-метилтетралины	94	13	63	82	следы
	T = 260°C				
Конверсия, %	-	98	96	~100	~100
Селективность, %					
2-метилдекалины	-	82	41	39	70
4- и 6-метилтетралины	-	18	59	61	30

На катализаторе, не содержащем материал Al-SBA-15, наблюдалось практически количественное гидрирование 2-метилнафталина до продуктов неполного гидрирования – 2- и 6-метилтетралинов.

Причина такого поведения данных катализаторов в зависимости от температуры, скорее всего, заключается в том, что при повышении температуры ухудшение адсорбции ароматических углеводородов в случае катализатора с Al-SBA-15(5) наблюдается в меньшей степени по сравнению с образцом на основе Al-SBA-15(100). Ухудшение адсорбции происходит из-за более выраженного снижения электронной плотности с поверхности частиц металлов образца с большей кислотностью.

Одним из главных требований, которым должен соответствовать катализатор второй стадии гидродеароматизации, является его устойчивость к отравлению сернистыми соединениями. Поэтому в данной работе катализаторы, показавшие в гидрировании 2-метилнафталина наибольшую активность, было решено опробовать в

гидрировании модельного углеводородного сырья, содержащего ДБТ. В качестве модельной смеси был использован раствор 6 мас. % 2-метилнафталина в $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ с добавленным в него ДБТ в количестве 400 мг/кг в пересчете на серу. Выбор ДБТ обусловлен тем, что в средних дистиллятах после первой стадии сернистые соединения представлены преимущественно им и его алкилзамещенными производными.

Изучение отравления платино-палладиевых катализаторов на основе Al-SBA-15 проводили при одной температуре – 260°C, а остальные условия, такие как начальное давление водорода, мольное соотношение субстрат/металлы и т.д. были те же, что и при изучении гидрирования 2-метилнафталина без добавления ДБТ. Мольное соотношение металл/сера во всех экспериментах равнялось 1,3.

В качестве исследуемых образцов были выбраны катализаторы на основе Al-SBA-15(5) и Al-SBA-15(100), гидрирование 2-метилнафталина на которых при температуре 260°C протекает с наибольшей конверсией и высокой селективностью по 2-метилдекалинам. В качестве образца сравнения был использован Pt-Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, не содержащий мезопористый алюмосиликат. Эксперименты проводили следующим образом. В автоклав загружали катализатор и модельное сырье, содержащее ДБТ. Длительность реакции в автоклаве составляла 3 ч, после чего продукты декантировали, а на уже использованном катализаторе после промывания его $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ и сушки повторно проводили такой же эксперимент. Для каждого из образцов было проведено по 5 последовательных опытов и было установлено, что уже после 2-го последовательного опыта конверсия 2-метилнафталина практически не меняется и наиболее активным оказывается образец катализатора на основе Al-SBA-15(5) (рисунок 6).

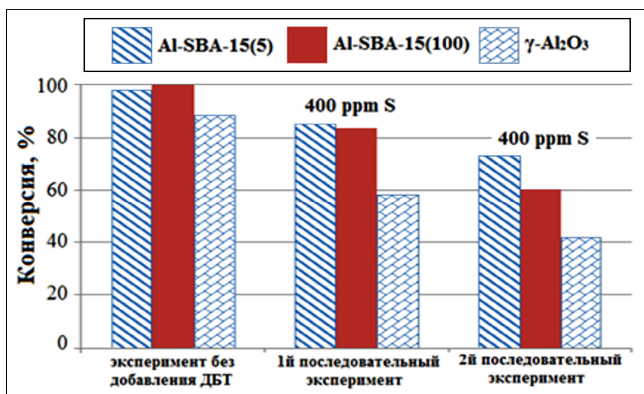


Рисунок 6 – Влияние ДБТ на конверсию 2-метилнафталина на Pt-Pd катализаторах (260°C, $P_{\text{нач.}}(\text{H}_2)=30$ атм.; $\tau = 3$ ч; субстрат/(Pt+Pd) = 30 моль/моль)

Как видно из данных, приведенных на рисунке 6, наибольшей сероустойчивостью обладает образец, содержащий Al-SBA-15(5), для которого конверсия 2-метилнафталина после 2-го эксперимента составила 73%, при этом в продуктах содержались в основном тетралины 97 мас. %. В то же время на образце, не

содержащем мезопористого материала, и катализаторе на основе Al-SBA-15(100) продуктами являлись только метилтетралины.

Далее на катализаторе, показавшем наибольшую активность в экспериментах с гидрированием 2-метилнафталина в присутствии ДБТ, было исследовано гидрирование смеси, содержащей 4 мас. % толуола, 18 мас. % нафталина и 150 ppm ДБТ в пересчете на серу в $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$.

В качестве образца сравнения, помимо катализатора на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в работе был также приготовлен цеолитсодержащий катализатор с носителем $\text{HY}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в котором в качестве кислотного компонента использовался цеолит HY с модулем $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3) = 55$. Добавление ДБТ в количестве 150 мг/кг в модельную смесь, содержащую ароматические углеводороды, приводит к снижению активности катализаторов с течением времени. Наиболее заметно это происходит после первых 3 ч эксперимента в потоке и проявляется в уменьшении конверсии толуола и появлении в катализате тетралина (рисунок 7).

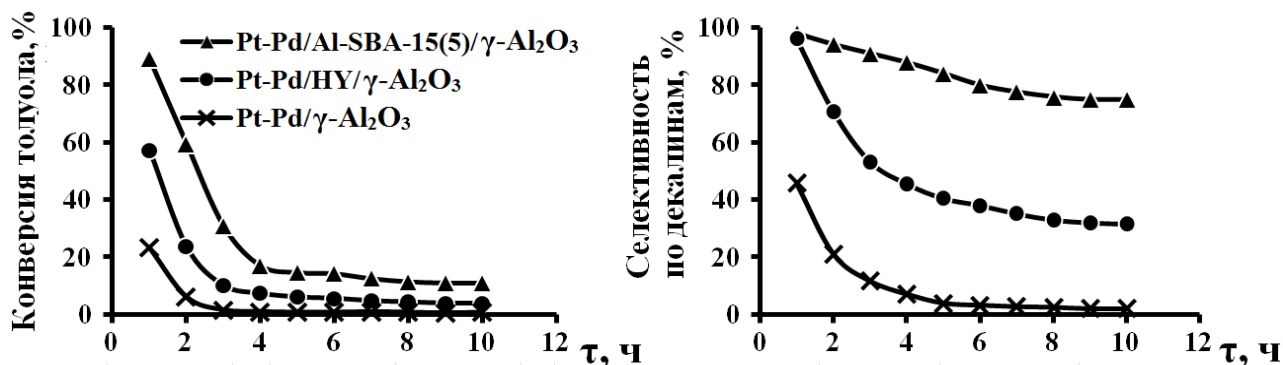


Рисунок 7 – Изменение гидрирующей активности Pt-Pd катализаторов 4 мас. % нафталина, 18 мас.% толуола и 150 мг/кг ДБТ (на серу) в $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$. 240°C; $\text{WHSV} = 2,1 \text{ ч}^{-1}$

Наиболее резко происходит снижение активности катализатора, не содержащего мезопористого алюмосиликата, для которого конверсия толуола через 10 ч составила менее 1%. В то же время селективность по декалинам снижается заметно меньше, чем конверсия толуола (рисунок 7). Наибольшую сероустойчивость среди изученных образцов проявил катализатор на основе Al-SBA-15(5).

На основании проведенных исследований для деароматизации дизельной фракции был выбран катализатор на основе Al-SBA-15(5). Процесс проводили при температуре 260° и давлении 30 атм. Гидроочищенная дизельная фракция, полученная с нефтеперерабатывающего завода, имела пределы выкипания 180-360 °С и содержала 45 мг/кг серы. Отбор проб начинали через 5 ч после начала подачи сырья. Общее время эксперимента в потоке составило 12 ч. Полученные результаты (анализ

проводился методом ВЭЖХ с использованием рефрактометра в качестве детектора, согласно стандарту ГОСТ Р EN 12916-2008) представлены в таблице 4. Согласно проведенному анализу, содержание ПАУ в полученном продукте составляет менее 1,1 мас. %

Таблица 4 – Гидродеароматизация дизельной фракции на Pt-Pd/Al-SBA-15(5)/ γ -Al₂O₃. P(H₂) = 30 атм.; WHSV = 2,4 ч⁻¹; H₂/сырье = 300 нсм³/см³

Содержание ароматических углеводородов, мас. %	Сырье	Катализат
Всего,	28,4	менее 6,5
в том числе:		
моноароматических	23,0	5,4
ПАУ	5,4	менее 1,1

Во втором разделе четвертой главы описано изучение гидродеароматизации различного сырья на катализаторах Pt-Pd/Al-HMS/ γ -Al₂O₃. Поскольку гидрирование модельных углеводородных смесей, содержащих ДБТ, а также гидродеароматизация гидроочищенной дизельной фракции с высокой эффективностью протекают на платино-палладиевых катализаторах на основе мезопористых алюмосиликатов типа Al-SBA-15, было решено в качестве кислотных компонентов Pt-Pd катализаторов опробовать также и структурированные мезопористые алюмосиликаты типа Al-HMS. Указанные материалы имеют некоторые преимущества перед Al-SBA-15. В частности, они обладают заметно более высокой удельной поверхностью, и их синтез осуществляется за меньшее время и в значительно более мягких условиях. Кроме этого, в качестве ПАВ для их синтеза используется более распространенное и доступное вещество – *n*-гексадециламин.

В связи с тем, что указанные преимущества Al-HMS имеют большое значение прежде всего для промышленного получения катализаторов, то опробование данных материалов было решено далее проводить, ориентируясь также на другие важные с этой точки зрения моменты. В частности, на стадии приготовления катализаторов было решено использовать более доступные соединения платины и палладия – H₂PtCl₆ и PdCl₂ вместо [Pd(NH₃)₄]Cl₂ и [Pt(NH₃)₄]Cl₂, а так же снизить общее содержание благородных металлов в катализаторе с 1,25 до 1,0 мас. % при том же их соотношении. Также с целью большей достоверности оценки активности катализаторов все эксперименты проводились на проточной установке, используя модельное сырье, точнее моделирующее состав гидроочищенных средних дистиллятов по сравнению с экспериментами на катализаторах с Al-SBA-15.

Характеристики кислотных компонентов Pt-Pd катализаторов – мезопористых алюмосиликатов Al-HMS

Были получены образцы Al-HMS с соотношением Si/Al на стадии синтеза 10, 40 и 100 в соответствии с литературной методикой. Соотношение Si/Al в конечных

материалах близко соотношению реагентов в реакционной смеси, поэтому в дальнейшем в работе материалы будут обозначены как Al-HMS(X), где X – атомное соотношение Si/Al в алюмосиликате.

Для всех образцов на изотермах низкотемпературной адсорбции/ десорбции азота характерно наличие петли гистерезиса IV и узкое распределение пор по размерам. Все материалы Al-HMS обладали высокими удельными поверхностями, большим удельным объемом пор и средним размером пор от 35 до 39 Å. Наибольшая удельная поверхность (935 м²/г) была у образца Al-HMS(10) (таблица 5).

Таблица 5 – Структурные свойства Al-HMS(X)

Образец	S _{уд} , м ² /г	D _{пор} , Å	V _{пор} , см ³ /г
Al-HMS(10)	935	35	1,04
Al-HMS(40)	881	37	1,10
Al-HMS(100)	898	36	1,17

Материалы Al-HMS были изучены также методом дифракции рентгеновских лучей. Наличие четко выраженных пиков в области значений 2θ 2-3° свидетельствует о наличии упорядоченной структуры. Для образцов Al-HMS(10) и Al-HMS(40) рассчитанные межплоскостные расстояния соответствуют 33 Å и 39 Å соответственно. На рисунке 8а представлена микрофотография образца Al-HMS(100), на которой можно видеть гексагональный характер расположения пор.

Методом ТПД аммиака для образцов Al-HMS(10), Al-HMS(40) и Al-HMS (100) было установлено, что общая концентрация кислотных центров каждого из них составляет соответственно 286, 162 и 47 мкмоль/г (рисунок 8б).

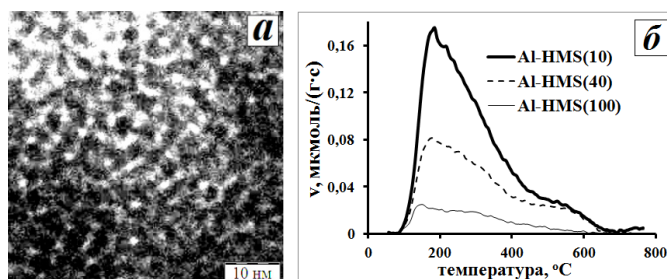


Рисунок 8 – Микрофотография Al-HMS(100) (а) и ТПД NH₃ образцов Al-HMS(X) (б)

Приготовление Pt-Pd катализаторов на основе Al-HMS и их свойства

После получения носителя катализатора на основе Al-HMS по методике, аналогичной таковой для материалов Al-SBA-15, носитель был пропитан водным раствором соединений платины и палладия – H₂PtCl₆ и H₂PdCl₄, из расчета получить соответственно 0,2 и 0,8 мас. % металлических платины и палладия в готовом катализаторе. Исходный раствор H₂PdCl₄ для приготовления указанной смеси был получен растворением хлорида палладия (II) в 0,2 М растворе соляной кислоты в соответствии со стехиометрией образования из него тетрахлоропалладиевой (II) кислоты. Сушка носителей после нанесения на них указанных соединений осуществлялась в муфельной печи с постепенным увеличением температуры.

В отличие от Al-SBA-15 активация катализаторов на основе Al-HMS осуществлялась в проточном реакторе в токе водорода с программируемым повышением температуры без предварительного выдерживания при нагревании в токе воздуха в течение длительного времени. Восстановленные образцы катализаторов обозначены как Pt-Pd/Al-HMS(X)/ γ -Al₂O₃. В качестве образца сравнения аналогичным образом был приготовлен образец катализатора без Al-HMS.

Анализ катализаторов методом ПЭМ показал, что частицы металлов равномерно распределены по поверхности катализаторов, а размер их частиц составляет 70-120 Å (рисунок 9).

В РФЭС спектре образца катализатора на основе Al-HMS можно выделить два состояния атомов палладия. Состояние с энергией связи Pd3d_{5/2}-электронов равной 335,5 эВ относится к металлическому палладию, а с энергией связи 337,1 эВ – окисленному палладию Pd⁺². Доля металлического палладия от его общего содержания в поверхностном слое данного катализатора составляет около 33%. Электронные состояния платины установить не удалось по причине наложения спектра Pt4f электронов на намного более интенсивный спектр Al2p электронов от носителя.

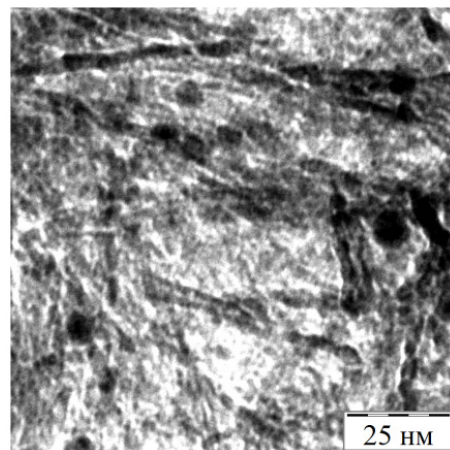


Рисунок 9 – Микрофотография Pt-Pd/Al-HMS(40)/ γ -Al₂O₃

Гидрирование ароматических соединений в составе модельных смесей и гидроочищенной дизельной фракции на катализаторах Pt-Pd/Al-HMS-15/ γ -Al₂O₃

Эксперименты по изучению гидрирования модельной смеси углеводородов на Pt-Pd катализаторах на основе алюмосиликатов Al-HMS(X) осуществляли на лабораторной проточной установке. В качестве модельной смеси углеводородов был приготовлен раствор, состоящий по массе из 74 % *n*-C₇H₁₆, 18 % толуола, 4 % тетралина и 4 % нафталина. Отличие данной модельной смеси от той, что использовалась при исследовании гидродеароматизации на Pt-Pd катализаторах на основе Al-SBA-15, заключается в наличии в растворе тетралина, который был добавлен для более точного соответствия составу гидроочищенных средних дистиллятов, поскольку они содержат продукты неполного гидрирования конденсированных ароматических углеводородов.

Все эксперименты по исследованию гидродеароматизации указанной модельной смеси на Pt-Pd катализаторах на основе Al-HMS(X) проводили в интервале температур

200-240°C, давлении водорода 30 атм., массовой скорости подачи сырья 2,1 ч⁻¹ и соотношении водород сырье 300 нсм³/см³.

В выбранных условиях конверсия нафталина на всех катализаторах была близка к количественной, при этом суммарное побочное образование метилинданов для всех изученных образцов не превышало 0,4 мас. %, а продукты раскрытия циклов декалинов и тетралина не наблюдались даже в следовых количествах. При температуре 240°C наблюдается также близкое к количественному гидрирование толуола и тетралина.

Сероустойчивость катализаторов изучали при 240°C, для чего в модельную смесь добавляли ДБТ в количестве 150 и 400 мг/кг в пересчете на серу. Все полученные образцы Pt-Pd/Al-HMS(X)/γ-Al₂O₃ проявили высокую активность в гидрировании модельной смеси.

Для оценки вклада γ-Al₂O₃ с нанесенными металлами в общую активность катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов был приготовлен образец катализатора Pt-Pd/γ-Al₂O₃, не содержащий мезопористого материала. При его тестировании в гидрировании при 200°C было установлено, что конверсия толуола в этом случае близка к количественной, а среди продуктов превращения бициклических углеводородов присутствует непрореагировавший тетралин в количестве 0,4 мас. %.

Введение ДБТ в количестве 150 мг/кг в модельную смесь, содержащую ароматические углеводороды, приводит к снижению активности катализаторов. Как и в случае катализатора на основе Al-SBA-15(5), наиболее явное падение конверсий и селективностей по продуктам полного гидрирования наблюдается после первых 3 ч после начала пропускания сырья. На рисунке 10 показано изменение конверсии толуола для всех изученных образцов и доли декалинов среди всех бициклических углеводородов.

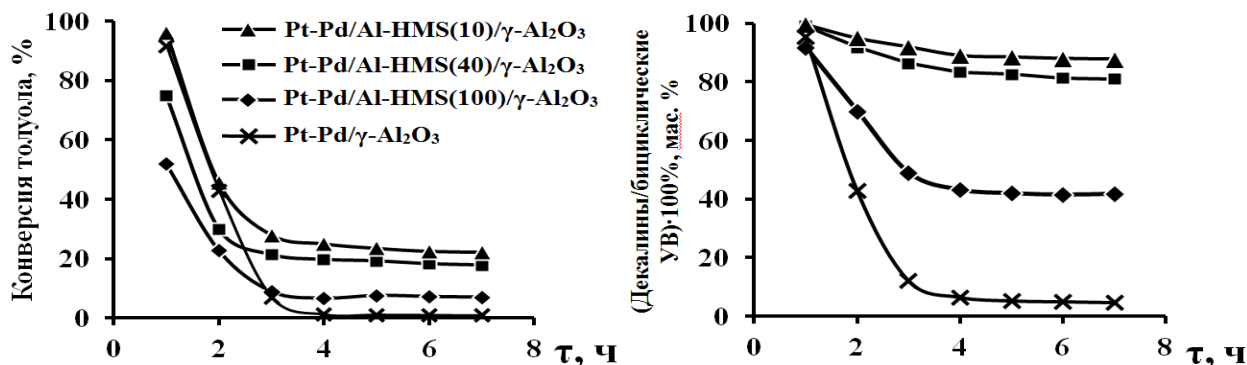


Рисунок 10 - Зависимость гидрирующей активности Pt-Pd катализаторов от времени эксперимента в потоке. Сырье: 4 мас.% нафталина, 4 мас.% тетралина, 18 мас.% толуола и 150 ppm S в виде ДБТ в *n*-C₇H₁₆. P(H₂)= 30 атм.; WHSV=1,7 ч⁻¹; H₂/сырье = 300 нсм³/см³

Как видно из данных рисунка 10, катализатор Pt-Pd/ γ -Al₂O₃, не содержащий мезопористого алюмосиликата, практически полностью утрачивает свою гидрирующую активность примерно после 3 ч эксперимента в потоке. Через 7 ч конверсия толуола на нем составляла всего 1,1 мас. %. Наибольшей сероустойчивостью обладал катализатор Pt-Pd/Al-HMS(10)/ γ -Al₂O₃.

Поскольку все полученные образцы Al-HMS(X) обладают схожими структурными характеристиками, можно предположить, что в данном случае именно особенности кислотных свойств оказывают решающее влияние на сероустойчивость катализаторов.

При увеличении содержания серы в сырье от 150 до 400 мг/кг происходит дальнейшее снижение гидрирующей активности Pt-Pd катализаторов. Образец на основе Al-HMS(10) и в этом случае обладал наибольшей гидрирующей активностью (таблица 6).

Таблица 6 – Результаты гидрирования смеси толуола, тетралина, нафталина и ДБТ в н-С₇H₁₆ через 7 ч эксперимента. 240°C, P(H₂)=30 атм, WHSV=2,1 ч⁻¹; H₂/сырье=300 нсм³/см³

Состав носителя	Конверсия толуола, %		Содержание декалина в смеси бициклических углеводородов, %	
	150 мг/кг S	400 мг/кг S	150 мг/кг S	400 мг/кг S
Al-HMS(100)/ γ -Al ₂ O ₃	6,9	4,1	42	38
Al-HMS(40)/ γ -Al ₂ O ₃	18	8,3	81	55
Al-HMS(10)/ γ -Al ₂ O ₃	22	11	88	61
γ -Al ₂ O ₃	0,8	~0	4,7	~0

По результатам всех экспериментов катализатор на основе Al-HMS(10) показал наибольшую активность среди остальных, в связи с чем он был опробован в гидродеароматизации гидроочищенной дизельной фракции. Первая проба отбиралась через 5 ч эксперимента в потоке, последняя через 12 ч. Анализ содержания ароматических углеводородов в дизельной фракции до и после гидродеароматизации проводился методом ВЭЖХ, в соответствии со стандартом ГОСТ Р EN 12916-2008. Согласно полученным результатам, содержание всех ПАУ снижается до значений менее 1,1 мас. % (таблица 7).

Таблица 7 – Гидродеароматизация дизельной фракции на Pt-Pd/Al-HMS(10)/ γ -Al₂O₃. 260°C, P(H₂)=30атм., WHSV = 2,4ч⁻¹, H₂/сырье= 300 нсм³/см³

Содержание ароматических углеводородов, мас. %	Сырье	Катализат
Всего,	28,4	менее 6,7
в том числе:		
Моноароматические	23,0	5,7
ПАУ	5,4	менее 1,1

ВЫВОДЫ

- 1) Впервые изучено гидрирование модельных смесей различного состава, содержащих такие ароматические соединения как 2-метилнафталин, нафталин и дибензотиофен (ДБТ), в интервале температур 200-300°C на катализаторах состава Pt(0,25%)-Pd(1,0%)/Al-SBA-15(X)/ γ -Al₂O₃, где X – значение атомного соотношения Si/Al от 5 до 100 в структурированных мезопористых алюмосиликатах. Установлено, что наибольшей активностью в гидрировании 6 мас. % раствора 2-метилнафталина в *n*-гептане в присутствии 400 мг/кг ДБТ в пересчете на серу обладает катализатор на основе материала Al-SBA-15(5);
- 2) Установлено, что гидродеароматизация смеси нафталина, толуола и *n*-гептана с добавлением ДБТ в количестве 150 мг/кг в пересчете на серу в проточном реакторе на Pt(0,25%)-Pd(1,0%)/Al-SBA-15(5)/ γ -Al₂O₃ протекает с высокой стабильностью во времени. Конверсия нафталина на данном катализаторе близка к количественной, а селективность по декалинам составляет более 74%, в то время как на образце сравнения – катализаторе состава Pt(0,25%)-Pd(1,0%)/HY/ γ -Al₂O₃ на основе цеолита HY с соотношением SiO₂/Al₂O₃ равным 55 селективность по декалинам составляет менее 31 %;
- 3) Впервые изучено гидрирование смесей нафталина, тетралина и толуола в растворах *n*-гептана, содержащих в пересчете на серу 150 и 400 мг/кг ДБТ при температурах 200-240°C на катализаторах состава Pt(0,25%)-Pd(1,0%)/Al-HMS(X)/ γ -Al₂O₃, где X значение атомного соотношения Si/Al от 10 до 100 в алюмосиликате типа Al-HMS. Установлено, что наибольшей активностью в гидрировании данных модельных смесей обладает катализатор на основе Al-HMS(10);
- 4) Показано, что гидрирование модельных смесей, содержащих ароматические углеводороды и ДБТ в количестве 150 мг/кг в пересчете на серу, на катализаторах Pt(0,2%)-Pd(0,8%)/Al-HMS(X)/ γ -Al₂O₃ протекает с бóльшей эффективностью по сравнению с катализаторами Pt(0,25%)-Pd(1,0%)/Al-SBA-15(X)/ γ -Al₂O₃ при меньшем содержании благородных металлов. Так, после выхода на стабильные значения конверсий и селективностей, конверсия толуола на катализаторе Pt(0,2%)-Pd(0,8%)/Al-HMS(10)/ γ -Al₂O₃ составляет 22 %, в то время как ее значение на катализаторе Pt(0,25%)-Pd(1,0%)/Al-SBA-15(5)/ γ -Al₂O₃ не более 12%;
- 5) Установлено, что гидродеароматизация гидроочищенной дизельной фракции с содержанием серы 45 мг/кг и общей долей ароматических углеводородов 28,4 мас. % на платино-палладиевых катализаторах на основе Al-SBA-15(5) и Al-HMS(10) позволяет снизить содержание серы в обоих случаях до значений менее 5 мг/кг и общую долю ароматических углеводородов до значений менее 6,7 мас. %.

Список работ опубликованных по теме диссертации

- 1) Широкопояс С.И., Баранова С.В., Максимов А.Л., Кардашев С.В., Куликов А.Б., Наранов Е.Р., Винокуров В.А., Лысенко С.В., Караханов Э. А. Гидрирование ароматических углеводородов в присутствии дибензотиофена на платино-палладиевых катализаторах на основе алюмосиликатов Al-SBA-15 // Нефтехимия. 2014. Т. 54. №2. С. 95-100.
- 2) Лысенко С.В., Баранова С.В., Максимов А.Л., Кардашев С.В., Куликов А.Б., Широкопояс С.И., Остроумова В.А., Петров Н.Ю., Караханов Э.А. Гидрирование ароматических соединений в присутствии дибензотиофена на биметаллических катализаторах, содержащих мезопористые алюмосиликаты // Нефтехимия. 2013. Т.53. № 2 . С.112-117.
- 3) S.I. Shirokopoyas, S.V. Lysenko, S.V. Baranova, A.L. Maximov, S.V. Kardashev, A.B. Kulikov, N.F. Kovaleva, V.A. Ostroumova, E.A. Karakhanov. Mesoporous Aluminosilicates-Supported Noble Metal Catalysts for Aromatics Hydrogenation //17th Int. Conference "Zeolites and ordered materials: bridging the gap between nanoscience and technology". Moscow, Russia, July 7-12, 2013. Book of Abstracts, 3.1. Oil refinery and petrochemistry, P.256.
- 4) Широкопояс С.И., Максимов А.Л., Баранова С.В., Кардашев С.В., Ковалева Н.Ф., Петров Н.Ю., Лысенко С.В., Караханов Э.А. Гидрирование ароматических углеводородов в присутствии дибензотиофена на катализаторах, содержащих мезопористые алюмосиликаты // IV Всероссийская конференция "Актуальные проблемы нефтехимии". Сборник тезисов. Москва 2012.