

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. Ломоносова

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

на правах рукописи

Широкопояс Сергей Иванович

**Гидродеароматизация углеводородного сырья с использованием
биметаллических платино-палладиевых катализаторов
на основе мезопористых алюмосиликатов**

02.00.13 – нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Лысенко С.В.

Москва 2014

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	4
2. Литературный обзор.....	12
2.1. Гидрирование ароматических соединений в присутствии гетерогенных катализаторов, содержащих благородные металлы	16
2.1.1. Типы ароматических соединений, входящих в состав средних дистиллятов.....	16
2.1.2. Термодинамические и кинетические аспекты гидрирования моно- и полиароматических углеводородов	24
2.1.3. Превращение сернистых соединений в условиях гидродеароматизации	28
2.1.4. Гидрирующая активность Pt-Pd катализаторов и их устойчивость к отравлению сернистыми соединениями в сырье.....	31
2.1.4.1. Влияние свойств носителя на активность катализаторов на основе благородных металлов в гидрировании ароматических углеводородов	33
2.1.4.2. Влияние соотношения Pd/Pt на активность катализаторов в гидрировании ароматических углеводородов в присутствии сернистых соединений	36
2.1.4.3. Мезопористые алюмосиликаты как компоненты носителей катализаторов гидрирования ароматических углеводородов.....	39
2.2. Гидродеароматизация нефтяных фракций.....	41
2.2.1. Гидродеароматизация нефтяных фракций различного состава на биметаллических платино-палладиевых катализаторах.....	41
2.2.2. Промышленные процессы гидродеароматизации средних дистиллятов	51
3. Экспериментальная часть.....	55
3.1. Вещества, использованные в работе.....	55
3.2. Синтез мезопористых алюмосиликатов типа Al-SBA-15.....	56
3.3. Синтез мезопористых алюмосиликатов типа Al-HMS	56
3.4. Формовка носителей катализаторов в виде экструдатов	57
3.5. Нанесение платины и палладия на формованные носители.....	58
3.6. Активация образцов с нанесенными соединениями платины и палладия.....	59
3.7. Методы исследования физико-химических характеристик мезопористых материалов и катализаторов.....	59
3.8. Модельные смеси, используемые для изучения гидрирования	61

3.9. Методика проведения каталитических экспериментов в автоклаве	62
3.10. Тестирование катализаторов гидрирования на проточной установке.....	62
3.11. Анализ состава продуктов гидрирования методом ГЖХ	63
3.12. Анализ состава продуктов методом хроматомасс-спектрометрии	64
3.13. Определение содержания серы в продуктах.....	64
3.14. Определение содержания ароматических углеводородов в дизельных фракциях ...	64
4. Результаты и их обсуждение	65
4.1. Гидродеароматизация углеводородного сырья на катализаторах состава Pt-Pd/Al-SBA-15/ γ -Al ₂ O ₃	67
4.1.1. Синтез алюмосиликатов типа Al-SBA-15 и их свойства	67
4.1.2. Приготовление катализаторов состава Pt-Pd/Al-SBA-15/ γ -Al ₂ O ₃ и их физико-химические характеристики.....	71
4.1.3. Гидрирование ароматических соединений в составе модельных смесей и гидроочищенной дизельной фракции на катализаторах Pt-Pd/Al-SBA-15/ γ -Al ₂ O ₃	79
4.2. Гидродеароматизация углеводородного сырья на катализаторах состава Pt-Pd/Al/HMS/ γ -Al ₂ O ₃	95
4.2.1. Синтез материалов Al-HMS и их свойства	95
4.2.2. Приготовление платино-палладиевых катализаторов на основе материалов Al-HMS и их свойства	99
4.2.3. Гидрирование ароматических соединений в составе модельных смесей и гидроочищенной дизельной фракции на катализаторах Pt-Pd/Al-HMS-15/ γ -Al ₂ O ₃	101
5. Основные результаты и выводы	109
6. Список сокращений.....	111
7. Список литературы	112

1. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В последние годы во всех странах наблюдается все большее ужесточение требований, предъявляемых к качеству моторных топлив и масел. В частности, это касается ограничений, накладываемых на содержание в них ароматических углеводородов и сернистых соединений [1-4]. 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. Согласно действующему на территории стран Европейского Союза регламенту EN 590:2010, содержание полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в дизельных топливах не должно превышать 8 мас. %, сернистых соединений – 10 мг/кг (в пересчете на серу) [5]. В Калифорнии (США) общее содержание ароматических углеводородов в дизельных топливах ограничивается 10% об., а ПАУ -1,4% об. [6]. Стандарты, принятые в Швеции, являются самыми строгими в мире: объемная доля ароматических углеводородов в дизельных топливах не должна превышать 5%, а ПАУ – 0,02% [7].

Ужесточение требований к моторным топливам наблюдаются и в России. В настоящий момент на территории РФ до конца 2014 года разрешено использование дизельного топлива Класса 3 или выше, которое, согласно действующему Техническому регламенту Таможенного союза России, Белоруссии и Казахстана, может содержать не более 350 мг/кг серы и 11 мас. % ПАУ. По истечении указанного срока на территории России будет введен запрет на использование топлива ниже 4-го Класса. С 1 января 2016 года планируется полный переход на использование только топлива Класса 5 на бессрочный период. Содержания серы и ПАУ в дизельном топливе данного класса не должны превышать 10 мг/кг и 8 мас. % соответственно (таблица 1) [8].

Таблица 1 – Требования к характеристикам дизельного топлива согласно техническому регламенту Таможенного союза России, Белоруссии и Казахстана [8]

Характеристики дизельного топлива	Единица измерения	Нормы в отношении экологического класса			
		Класс 2	Класс 3	Класс 4	Класс 5
Массовая доля серы, не более	мг/кг	500	350	50	10
Массовая доля ПАУ, не более	%	не определяется	11	11	8

В стандартах на масла ограничение в них максимально допустимого содержания ПАУ также имеет место, но в отличие от дизельных топлив ужесточение требований относительно этого параметра не наблюдается. Доля ПАУ в них, как и ранее, ограничивается 3 мас. % [9].

Что касается бензинов, то в стандартах, принимаемых в отношении них, все большее ограничение наблюдается в снижении максимально допустимого общего содержания ароматических углеводородов, бензола, а также сернистых соединений. В таблице 2 представлена общая тенденция в изменении требований к бензинам в странах Таможенного союза:

Таблица 2 – Требования к бензинам разных экологических классов для таможенного союза России, Белоруссии и Казахстана [8]

Характеристики автомобильного бензина	Единица измерения	Нормы в отношении экологического класса			
		Класс 2	Класс 3	Класс 4	Класс 5
Массовая доля серы, не более	мг/кг	500	150	50	10
Массовая доля бензола, не более	%	5	1	1	1
Объемная доля ароматических углеводородов, не более	%	не определяется	42	35	35

Для получения дизельных топлив в качестве сырья используются прямоугольные дизельные фракции, а также фракции вторичных процессов, такие как легкий и тяжелый газойли каталитического крекинга, газойль термического крекинга, содержащие различное количество ароматических соединений. Из указанных дистиллятов наибольшее количество ароматических соединений содержится в легком газойле каталитического крекинга (54-70 мас. %) [10].

Следует отметить, что проблема производства дизельных топлив, соответствующих требованиям Класса 5, решается на данный момент в России только частично и в основном за счет процесса гидрокрекинга вакуумного газойля. В отличие от каталитического крекинга, в процессе которого не используется водород, гидрокрекинг осуществляют при его давлении равном 100-150 атм., что наряду с применением высоких температур (380-400°C) позволяет получать продукты с низкими содержаниями как гетероатомных соединений, так и ароматических углеводородов. Тем не менее, необходимые жесткие условия для осуществления гидрокрекинга и являются

причиной главного его недостатка – крайне высокой стоимости требуемых установок. Следствием этого является то, что применение гидрокрекинга не является целесообразным при мощности завода по переработке нефти менее 5 млн. тонн в год. Немалое число нефтеперерабатывающих заводов в России имеют более низкие мощности, в связи с чем для решения проблемы производства данными предприятиями дизельного топлива Класса 5 требуется альтернативное решение.

Оптимальным выходом из сложившейся ситуации может являться осуществление на таких заводах двухстадийной гидродеароматизации средних дистиллятов, обе стадии которой осуществляются при давлении до 70 атм. Данный процесс получил довольно широкое распространение за рубежом [10-15], но в России пока еще используется в значительно меньшей степени.

На первой стадии, которая выполняет функцию гидроочистки, при 340-380°C и давлении 50-70 атм. в присутствии сульфидных Ni-Mo или Ni-W катализаторов происходят 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 [12]. Следует отметить, что термодинамические ограничения реакции гидрирования не позволяют при указанных температурах достичь низкого содержания ароматических соединений в конечных продуктах.

Глубокая деароматизация нефтяных фракций достигается на второй стадии, проводимой при 260-300°C, с использованием гетерогенных катализаторов, содержащих благородные металлы – платину и палладий [10,12]. Использование такой биметаллической композиции связано с тем, что катализаторы на ее основе, в отличие от монометаллических платиновых и палладиевых катализаторов, сохраняют высокую гидрирующую активность даже при значительном (100-150 мг/кг) содержании серы в сырье. Сероустойчивость указанных катализаторов связана также в немалой степени с использованием носителей, обладающих кислотными свойствами. Носители представляют собой формованную композицию, в состав которой входят, как правило, цеолит, а также оксид алюминия. Роль кислотного компонента катализатора, в частности цеолита, заключается в том, что он обеспечивает необходимую дисперсность металла на поверхности носителя, а также увеличивает сероустойчивость катализатора благодаря электронным эффектам, более подробно которые будут описаны ниже.

Основным недостатком цеолитсодержащих катализаторов гидродеароматизации является то, что большинство из них в условиях проведения данного процесса обладают значительной крекирующей активностью, связанной с наличием у цеолитов преимущественно сильных кислотных центров. Как следствие, селективность процесса снижается, и образуется значительное количество побочных продуктов, в том числе газов. Помимо указанного недостатка существует и другой немаловажный, связанный с тем, что цеолиты имеют небольшие значения среднего диаметра пор (5-10 Å). Поскольку размеры большинства молекул углеводородов, входящих в состав средних дистиллятов, сопоставимы с размерами пор цеолитов, весьма вероятно, что наличие диффузионных ограничений в процессе катализа может снижать его эффективность.

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 [16-18]. 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 гидротермальной и термопаровой стабильностью 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 [19-23]. 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 активности катализаторов, полученных без использования связующего.

На основании порой противоречивых результатов, описанных в различных научных публикациях, представляются спорными утверждения некоторых исследователей [24] 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 . Данное утверждение авторы [24] аргументируют тем, что соединения, в которых атом металла входит в состав катиона, способны химически взаимодействовать с кислотными центрами носителя на стадии пропитки. В дальнейшем это, по их мнению, приводит к более близкому контакту кластеров металла с кислотными центрами носителя после активации, что обеспечивает более эффективное снятие электронной плотности с поверхности частиц металла. Описанные электронные эффекты приводят к уменьшению прочности металл-сера, и, как следствие, гидрирующая активность катализатора в присутствии сернистых соединений должна увеличиться. Тем не менее, имеются исследования, как согласующиеся с данным утверждением, например [25], так и противоречащие ему [26]. На основании анализа литературных данных такие противоречия можно объяснить тем, что на плотность контакта металлических частиц с поверхностью кислотного носителя и, как следствие, на сероустойчивость получаемого катализатора помимо исходных используемых соединений платины и палладия оказывает влияние 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 $PdCl_2$.

Цели и задачи

Целью настоящей 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.

Для достижения этой цели требовалось решить следующие задачи:

- Разработать катализаторы состава $Pt-Pd/Al-SBA-15(X)/\gamma-Al_2O_3$ и $Pt-Pd/Al-HMS(X)/\gamma-Al_2O_3$, где X – атомное соотношение Si/Al в алюмосиликате;
- Установить 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;
- Установить степень деароматизации в результате гидродеароматизации гидроочищенной дизельной фракции в проточном реакторе на катализаторе $Pt-Pd/Al-SBA-15(X)/\gamma-Al_2O_3$, показавшем наибольшую активность в экспериментах в автоклаве с модельной смесью, содержащей дибензотиофен;
- Определить эффективность снижения доли ароматических соединений в дизельной фракции в результате ее гидроконверсии на катализаторе $Pt-Pd/Al-HMS(X)/\gamma-Al_2O_3$, проявившем наибольшую активность в гидрировании ароматических углеводородов в составе модельной смеси в присутствии дибензотиофена.

Научная новизна

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 $Al-HMS$. Установлены закономерности влияния кислотности указанных мезопористых алюмосиликатов в составе $Pt-Pd$ катализаторов на конверсию толуола и селективности гидрирования нафталина и 2-метилнафталина по продуктам полного гидрирования в присутствии

сераорганического соединения. Показано, что использование более доступных соединений – платинохлористоводородной кислоты и хлорида палладия (II) 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 хлорида тетраамминплатины (II) и хлорида тетраамминпалладия (II). 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. Проведение гидродеароматизации гидроочищенной дизельной фракции на данных катализаторах 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.

Теоретическая и практическая значимость работы

Установленные закономерности в гидрировании модельных смесей, а также в гидродеароматизации дизельной фракции на платино-палладиевых катализаторах на основе структурированных мезопористых алюмосиликатов типа Al-SBA-15 и Al-HMS, позволяют сделать выводы о большом потенциале указанных материалов в качестве компонентов, повышающих устойчивость катализаторов на основе благородных металлов к отравлению соединениями серы. Проведенные в рамках диссертации исследования в будущем могли бы стать опорной точкой в решении задач, связанных с получением авиационных керосинов, электроизоляционных масел и дизельных топлив, соответствующих современным требованиям по максимально допустимому в них содержанию ароматических и сераорганических соединений.

Положения, выносимые на защиту

- 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 указанных материалах;

- 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;
- Катализатор на основе Al-HMS(10), содержащий меньшие 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. При проведении этого процесса на обоих катализаторах образуются жидкие продукты, содержание ароматических углеводородов в которых более чем в 4 раза ниже, чем в исходном сырье.

Апробация результатов

Основные результаты, полученные в ходе выполнения настоящей работы, изложены в 2 статьях журнала «Нефтехимия» и 2 тезисах докладов. 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).

2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В последнее десятилетие нормы в отношении экологичности дизельных топлив становятся все более жесткими. В частности, это касается ограничений предельно допустимой концентрации в них ароматических и сернистых соединений [1-4]. Так, согласно действующему европейскому стандарту EN 590:2010, содержание полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в дизельных топливах ограничивается 8 мас. %, а серы – 10 мг/кг [5]. Еще более высокие требования к качеству топлив установлены в Швеции, а также в Калифорнии (США) [6]. Согласно Техническому регламенту, действующему на территории таможенного союза России, Белоруссии и Казахстана, предельное содержание ПАУ в дизельных топливах Класса 5 ограничивается 8 мас. % [8].

Для производства дизельных топлив в качестве основных компонентов используются дизельные фракции, получаемые прямой перегонкой нефти, а также фракции вторичных процессов, такие как легкий газойль каталитического крекинга, газойль термического крекинга и другие, содержащие различное количество ароматических соединений [10] (рисунок 1).

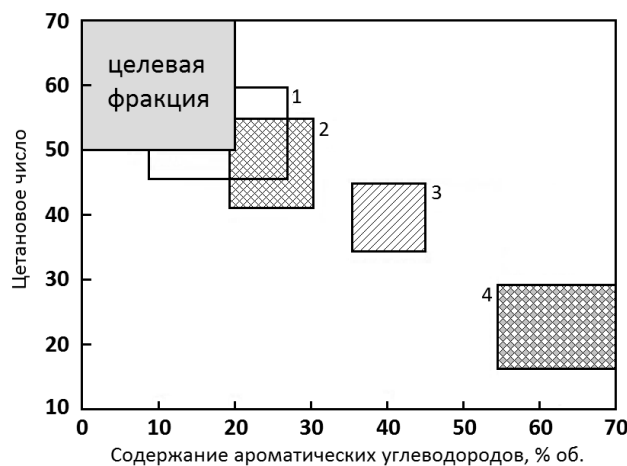


Рисунок 1 – Отличия дистиллятов различного происхождения, используемых для получения дизельных топлив, по содержанию в них ароматических соединений и цетановым числом. Обозначения: 1 – тяжелый газойль каталитического крекинга, 2 – прямогонная дизельная фракция, 3 – газойль термического крекинга, 4 – легкий газойль каталитического крекинга [10]

Как следует из рисунка 1, больше всего ароматических соединений содержат легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК), а также газойль термического крекинга (ГТК). Качественный состав ароматических углеводородов указанных дистиллятов разнообразен. Так, например, в зависимости от происхождения в них могут преобладать моноциклические (тяжелый газойль каталитического крекинга, тяжелый

атмосферный газойль) или бициклические (легкий газойль коксования) ароматические углеводороды (таблица 3) [11].

Таблица 3 – Состав ароматических соединений различных дистиллятов [11]

Свойства	Керосин	Тяжелый бензин каталит. крекинга	Легкий газойль коксования	Легкий атмосфер. газойль	Легкий газойль каталит. крекинга	Тяжелый атмосфер. газойль
Средняя $T_{кип.}, ^\circ C$	193	195	259	289	291	322
Плотность при $15^\circ C$, г/мл	0,803	0,840	0,861	0,846	0,997	0,864
Содержание ароматических соединений, об. %						
Моно –	15,7	38,8	16,3	16,5	8,2	22,5
Ди -	1,7	5,5	16,4	7,0	69,8	8,5
Три -	0,1	0,5	8,0	0,1	4,0	0,7
Всего	17,5	44,8	40,7	23,6	82,0	31,7

Для производства топлив и масел, отвечающих современным требованиям, в промышленности применяются различные гидрогенизационные процессы, такие как гидрооблагораживание, гидроочистка, гидрокрекинг и получившая широкое распространение за рубежом двухстадийная гидродеароматизация [27-30]. Следует отметить, что проблема производства дизельных топлив, соответствующих требованиям Класса 5, решается на данный момент в России в основном за счет использования на крупных нефтеперерабатывающих заводах гидрокрекинга вакуумного газойля. Данный процесс позволяет получать продукты, в том числе средние дистилляты, с низким содержанием ароматических соединений и серы. Однако гидрокрекинг протекает при давлениях водорода 100-150 атм., из-за чего строительство установок для его осуществления, очевидно, требует больших экономических затрат [10]. В связи с этим, оптимальным выходом для заводов с невысокой мощностью по перерабатываемому сырью может являться применение процесса двухстадийной гидродеароматизации, обе стадии которой осуществляются при давлении до 70 атм. Данные процессы, разработанные крупнейшими зарубежными компаниями [10-15], позволяют получать дизельные топлива, соответствующие самым высоким стандартам. На первой стадии в присутствии Ni-Mo или Ni-W сульфидных катализаторов при температурах 340-400 $^\circ C$ происходит гидрирование большей части ароматических соединений; при этом содержание серы снижается до 20-100 мг/кг в зависимости от состава исходной

фракции. Фактически первая стадия двухстадийного процесса проводится в близких с одностадийным процессом гидродеароматизации условиях с использованием аналогичных катализаторов.

Глубокая деароматизация дистиллятов, а также снижение содержания серы до нескольких единиц мг/кг достигаются на второй стадии при температурах 260-300°C с использованием биметаллических платино-палладиевых катализаторов. Глубина гидрирования ароматических соединений, степень удаления сернистых соединений, а также выход целевой фракции и ее характеристики в значительной степени зависят от свойств катализатора, применяемого на второй стадии. В свою очередь активность и селективность биметаллических катализаторов, в том числе устойчивость к отравлению соединениями серы, зависят как от природы металлов и их содержания в катализаторе, так и от физико-химических свойств его носителя [10-14].

В состав носителя в качестве кислотного компонента входят цеолиты различных типов, но поскольку требуемых характеристик прочности и износостойкости готового катализатора на их основе добиться без применения связующего невозможно, то состав промышленных платино-палладиевых катализаторов можно записать как Pt-Pd/цеолит/связующее.

Однако из-за высокой кислотности цеолитов гидрирование на таких катализаторах не всегда протекает с высокой селективностью, и в качестве побочных продуктов образуются продукты гидрокрекинга. Помимо этого, средний диаметр пор цеолитов, как правило, не превышает 9-12 Å, что сопоставимо с размерами крупных молекул, входящих в состав сырья, и может приводить к диффузионным ограничениям и, как следствие, к снижению общей активности.

В связи с этим перспективными компонентами носителей катализаторов гидродеароматизации, на наш взгляд, являются структурированные мезопористые алюмосиликаты – крупнопористые аналоги цеолитов, имеющие диаметр пор 20-500 Å, с высокой удельной поверхностью (до 1200 м²/г) и с более мягкими кислотными центрами [16-18]. Синтезированные к настоящему моменту двумерные и трехмерные структурированные мезопористые алюмосиликаты (типа MCM-41, HMS, SBA-15, MSU, TUD и другие) обладают широким спектром физико-химических характеристик. Кроме того, их свойства можно варьировать как на стадии синтеза, так и путем модифицирования готовых материалов.

В настоящем литературном обзоре рассмотрено гидрирование ароматических соединений в присутствии гетерогенных катализаторов на основе благородных металлов, в частности, термодинамические и кинетические аспекты гидрирования ароматических углеводородов и гетероароматических соединений, влияние свойств носителя, соотношения Pt/Pd в катализаторах на их активность и устойчивость к отравлению сернистыми соединениями. Также проанализированы имеющиеся в литературе результаты, достигаемые при использовании мезопористых алюмосиликатов как кислотных компонентов носителей катализаторов гидрирования. Делаются выводы о влиянии таких факторов, как состав сырья, давление водорода, температура на активность Pt-Pd катализаторов на степень гидрирования ароматических углеводородов в присутствии серосодержащих соединений на примере модельных смесей углеводородов, а также гидроочищенных средних дистиллятов различного происхождения. Описаны существующие на данный момент промышленные процессы двухстадийной гидродеароматизации с использованием катализаторов на основе благородных металлов.

2.1. Гидрирование ароматических соединений в присутствии гетерогенных катализаторов, содержащих благородные металлы

Использование NiMo и NiW сульфидных катализаторов для получения средних дистиллятов с ультранизким содержанием ароматических углеводородов является затруднительным, поскольку температуры, при которых они проявляют высокую гидрирующую активность в отношении ароматических соединений, требуют применения высоких давлений водорода из-за сопутствующих термодинамических ограничений [24,31-33].

Подход к снижению доли ароматических углеводородов в сырье с помощью повышения парциального давления водорода, как уже было сказано, имеет существенный недостаток, связанный со значительной дороговизной установок для процессов, протекающих под высоким давлением [10]. В связи с этим в промышленности, главным образом за рубежом, получили распространение двухстадийные процессы глубокой гидродеароматизации, в которых на первой стадии используются NiW или NiMo сульфидные катализаторы, а на второй – более активные биметаллические платино-палладиевые катализаторы на кислотном носителе. Фактически, на первой стадии сырье подвергается предварительной гидроочистке с целью частичного гидрирования ароматических соединений и значительного снижения содержания соединений серы и азота, поскольку данные соединения обладают способностью отравлять катализаторы на основе благородных металлов, которые и используются на второй стадии. Глубина деароматизации и степень удаления сернистых соединений зависят от многих факторов, таких как активность платино-палладиевого катализатора в присутствии сернистых соединений, структурно-групповой состав сырья, а также от условий проведения процесса (скорость подачи, соотношение водород/сырье, давление водорода и температура) [34-37].

2.1.1. Типы ароматических соединений, входящих в состав средних дистиллятов

В средних дистиллятах различного происхождения ароматические соединения представлены преимущественно углеводородами. В то же время в них в значительном количестве присутствуют гетероциклические ароматические соединения, такие как бензо- и дибензотиофены [4,12]. Так, например, в атмосферном газойле кувейтской

нефти (таблица 4) суммарная доля последних достигает более 20% от общего количества ароматических соединений [12].

Таблица 4 – Доля различных ароматических соединений от их общего количества в атмосферном газойле кувейтской нефти. Символами $C_0 - C_6$ обозначено суммарное количество атомов углерода в алкильных заместителях одной молекулы равное, соответственно, от 0 до 6 [12]

Тип ароматического соединения	Содержание, мас. %
Моноароматические:	
C_3 - C_6 алкилбензолы	3,7
C_1 - C_5 бензотиофены	14,2
Диароматические:	
C_0 - C_4 нафталины	52,8
C_0 - C_4 дибензотиофены	14,4
C_0 - C_4 флуорены	4,1
C_2 -дифенилы + дибензофуран	4,1
Триароматические:	
C_0 - C_4 фенантрены	6,2
C_0 - C_4 пирены/флуорантены	0,5

Следует отметить, что именно высокое содержание в сырье алкилзамещенных дибензотиофенов создает основные трудности в эффективном удалении сернистых соединений до содержания нескольких единиц мг/кг на первой стадии двухстадийной гидродеароматизации [38,39]. Таким образом, в связи с тем, что сырье, поступающее на вторую стадию, содержит некоторое количество сернистых соединений, особое внимание при разработке катализаторов на основе благородных металлов, предназначенных для второй стадии процесса, следует уделять их сероустойчивости.

Ароматические углеводороды, согласно используемой в органической химии номенклатуре, делятся на моно- и полициклические ароматические. Интересен тот факт, что под термином «полициклические ароматические углеводороды», в классификации, используемой в органической химии, подразумеваются в действительности не те углеводороды, которые имеют в структуре молекул не менее двух циклов и хотя бы одно ароматическое ядро, как например тетралин, а углеводороды с двумя или более сопряженными ароматическими ядрами. В то же время в научной литературе посвященной проблемам нефтепереработки и нефтехимии общепринятым является деление ароматических углеводородов на моноароматические, диароматические, триароматические и так далее, в соответствии с общим количеством ароматических ядер

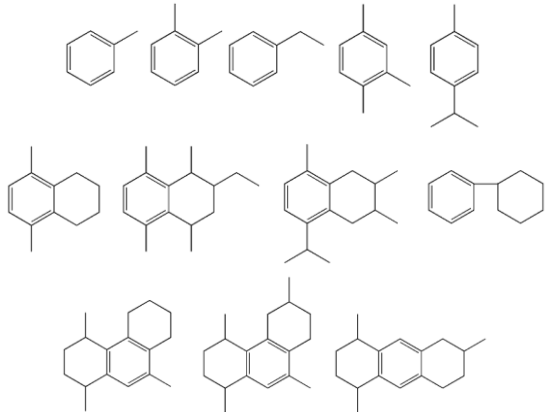
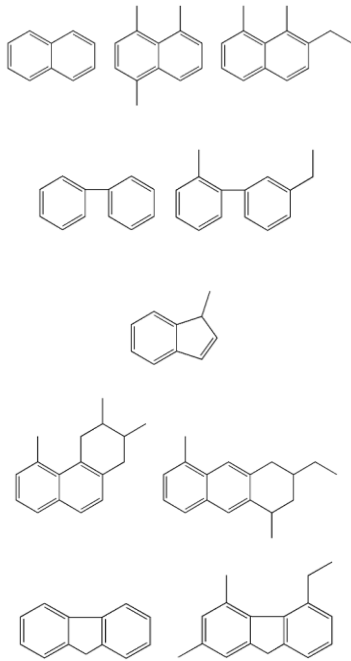
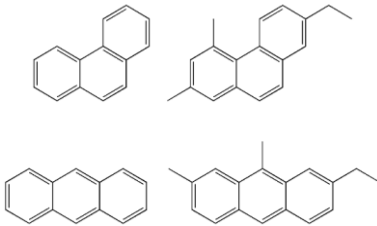
в молекуле, в том числе и не сопряженных. По этой классификации тетралин, например, является бициклическим моноароматическим углеводородом.

Следует отметить, что в большинстве регламентов о требованиях к топливам и маслам, ароматические углеводороды делят только на моноароматические и полициклические ароматические. В данном случае под термином «полициклические ароматические», в отличие от классификации, используемой в органической химии, подразумеваются все углеводороды с двумя или более ароматическими ядрами, а не только конденсированные ароматические углеводороды. Здесь и далее в работе под этим термином и аббревиатурой «ПАУ» будет подразумеваться именно такое их значение.

Интересным является тот факт, что поскольку состав ароматических углеводородов в средних дистиллятах определяется методом ВЭЖХ в соответствии с международным стандартом IP 391 [40] (аналог в РФ – ГОСТ Р ЕН 12916-2008 [41]), то такие гетероароматические соединения, как, например, производные дибензотиофена формально тоже идентифицируются как ПАУ, несмотря на то что фактически ими не являются. Это обусловлено погрешностью данного метода, связанной с делением хроматограммы анализируемой фракции на области ассоциируемые с ароматическими углеводородами разных типов, вместо идентификации каждого компонента. Тем не менее, такой подход позволяет намного быстрее проводить анализ ароматических углеводородов в дистиллятах без существенной погрешности. Собственно, по этой причине он и применяется повсеместно в большинстве стран.

К средним дистиллятам, используемым для приготовления топлив, относятся керосиновые (пределы выкипания 120-240°C), дизельные (180-350 °C) и газойлевые фракции (200-420°C), а также газойлевые фракции вторичных процессов, в частности легкий газойль каталитического крекинга (200-360°C). Моноароматические углеводороды в средних дистиллятах представлены гомологами бензола, тетралина, а также соединениями, имеющими три и более цикла, но с одним ароматическим ядром. Диароматические соединения представлены, в основном, гомологами нафталина, а также три- и тетрациклические углеводородами, имеющими два ароматических кольца. Триароматические соединения преимущественно представляют собой алкилзамещенные антрацены и фенантрены [12,42–43] (таблица 5).

Таблица 5 – Основные структуры ароматических углеводородов, входящих в состав средних дистиллятов [12]

Тип ароматического углеводорода	Типичные структуры
<p>Моноароматические:</p> <p>алкилбензолы</p> <p>бензоциклопарафины</p> <p>бензодициклопарафины</p>	
<p>Диароматические:</p> <p>нафталин и алкилнафталины</p> <p>бифенилы</p> <p>индолы</p> <p>нафтоциклопарафины</p> <p>флуорены</p>	
<p>Триароматические:</p> <p>антрацены</p> <p>фенантрены</p>	

Как уже отмечалось, среди средних дистиллятов различного происхождения больше всего ароматических соединений (до 75-80 об. %) содержит легкий газойль каталитического крекинга [10-12, 28]. Данная фракция является одним из основных типов сырья в производстве дизельных топлив. После гидроочистки на сульфидных

катализаторах общее содержание ароматических соединений в различных дизельных фракциях уменьшается на 20-50%: меньше всего снижается содержание ароматики при гидроочистке газойля каталитического крекинга, больше всего – при гидроочистке прямогонной дизельной фракции. Большинство ароматических углеводородов прямогонных дизельных фракций являются алкилзамещенными производными нафталина, в то же время основными компонентами гидроочищенных прямогонных фракций являются алкилбензолы, бензоциклопарафины, бензодициклопарафины. Аналогичное изменение структурно-группового состава характерно и для процесса гидроочистки легкого газойля каталитического крекинга (таблица 6) [12].

Таблица 6 – Характеристики легкого газойля каталитического крекинга до и после гидроочистки на никельсульфидном катализаторе на пилотной установке [12]

Показатели	До гидроочистки	После гидроочистки
Плотность при 15°C, г/мл	0,923	0,888
Содержание углеводородов (об.%):		
насыщенных парафиновых	18,5	14,1
насыщенных моноциклических	3,9	3,0
насыщенных бициклических	4,9	14,6
моноароматических	21,5	53,2
полиароматических	51,2	15,1
Общее содержание аромат. соед., об.%	72,7	68,3
Содержание серы, мг/кг	2400	16
Содержание азота, мг/кг	461	2
Результаты разгонки (ASTM D86):		
10/50/90 об.%	238/272/318	228/259/312
Цетановое число	26,8	34,2

Как видно из приведенных данных, в результате гидроочистки наиболее значительные изменения в структурно-групповом составе наблюдаются относительно содержания полиароматических соединений – их доля снижается с 51,2 до 15,1 об. %, а также по содержанию моноароматических соединений – их доля увеличивается с 21,5 до 53,2 об. %, при этом почти на 10 об. % увеличивается содержание бициклических насыщенных углеводородов – с 4,9 до 14,6 об. %. Сопоставляя приведенные результаты, можно полагать, что в условиях гидроочистки наиболее интенсивно протекают процессы гидрирования полиароматических соединений до моноароматических (таких как производные тетралина), а также до бициклических насыщенных (производные декалина).

Аналогичные результаты по изменению структурно-группового состава ароматических углеводородов в сырье наблюдаются и при гидроочистке прямогонного газойля (таблица 7).

Таблица 7 - Изменение доли ароматических соединений в результате гидроочистки прямогонного газойля [12]

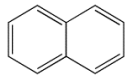
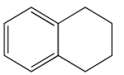
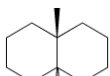
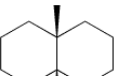
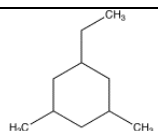
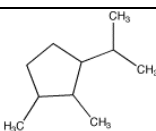
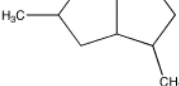
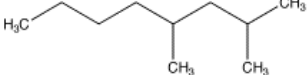
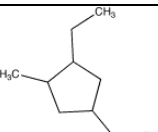
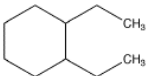
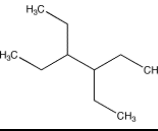
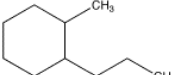
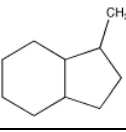
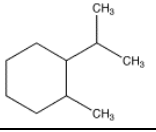
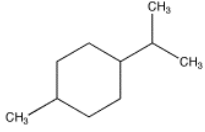
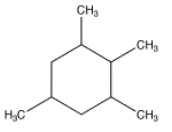
Тип ароматических углеводородов	Прямогонный газойль	
	До гидроочистки, мас. %	После гидроочистки, мас. %
Всего	33,7	31,6
Моноароматические	17,7	22,4
Диароматические	11,5	5,7
Три ⁺ ароматические	4,5	3,5

В качестве сырья для двухстадийной гидродеароматизации чаще всего используют не отдельные фракции, а их смеси. Так, например, газойль каталитического крекинга, согласно [12], разбавляют прямогонным газойлем в массовом соотношении 30 к 70 соответственно. Возможно, это связано с высоким содержанием ароматических углеводородов в газойле каталитического крекинга, даже после гидроочистки. Так как реакция гидрирования ароматических углеводородов является в высокой степени экзотермичной, то вероятно, что использование сырья с высоким содержанием ароматических углеводородов может привести к локальным перегревам в реакторе и, как следствие, деструкции катализатора и агломерации частиц металла на его поверхности, что приведет к его дезактивации [44].

Таким образом (таблица 6), продукт гидроочистки газойля каталитического крекинга содержит 15,1 об. % ПАУ, а также 53,2 об. % моноароматических углеводородов. В результате гидроочистки содержание серы уменьшается до 16 мг/кг, что позволяет использовать полученный продукт в качестве сырья для процесса глубокой гидродеароматизации. Кроме того, гидроочистка приводит к существенному повышению ЦЧ углеводородных фракций – с 26,8 до 34,2. Данный факт объясняется тем, что после гидроочистки средних дистиллятов, как, впрочем, и в результате первого этапа двухстадийной гидродеароматизации, в них снижается доля ПАУ, которые среди прочих углеводородов обладают минимальными значениями ЦЧ. Уменьшение содержания ПАУ, в свою очередь в основном обусловлено их гидрированием, в некоторой степени гидрокрекингом циклогексановых колец продуктов их гидрирования, а также перегруппировкой циклогексановых структурных фрагментов молекул в

изомерные метилциклопентановые. В таблице 8 в качестве примера продуктов, образующихся в результате описанных выше химических превращений ПАУ, представлены структурные формулы и цетановые числа основных углеводородов, образующихся в результате гидроконверсии нафталина.

Таблица 8 – Значения ЦЧ основных продуктов гидроконверсии нафталина в условиях первого этапа двухстадийной гидродеароматизации средних дистиллятов [45]

	1		10
	32		42
	30		15
	19		44
	28		39
	34		39
	25		24
	25		18

Следует отметить, что из-за термодинамических ограничений в условиях гидроочистки или первого этапа двухстадийной гидродеароматизации нафталин и его гомологи гидрируются в основном с образованием моноароматических углеводородов, а гидрирование ПАУ с тремя или более конденсированными приводит преимущественно к полиароматическим неконденсированным углеводородам. На рисунке 2, для большей ясности последнего тезиса, представлено уравнение реакции гидрирования фенантрена с образованием основного продукта гидрирования, доля которого среди других продуктов гидрирования фенантрена в условиях гидроочистки составляет более 95 мас. % [46].

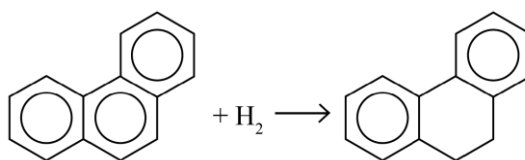


Рисунок 2 – Основное направление реакции (95%) гидрирования фенантрена в условиях первой стадии гидродеароматизации[46]

В случае наличия у молекулы ПАУ алкильных радикалов, прикрепленных к ароматическому ядру, в ходе первой стадии, побочно может протекать также процесс миграции заместителя. Так, например, из 1-метилнафталина могут образовываться как 5- так и 6-метилтетралины, а также в некоторой степени 1- и 2-метилдекалины. Качественный состав изомерных метилдекалинов не отличается от описанного в работе [47], в которой авторы изучали гидроконверсию 1-метилнафталина в автоклаве с использованием катализатора $\text{NiMo/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, при температуре 325°C , и давлении водорода 70 атм. В статье [47] также представлены структурные формулы и времена выходов всех образующихся продуктов. На рисунке 3 изображена хроматограмма смеси изомерных метилдекалинов, а также название и структурная формула каждого из них.

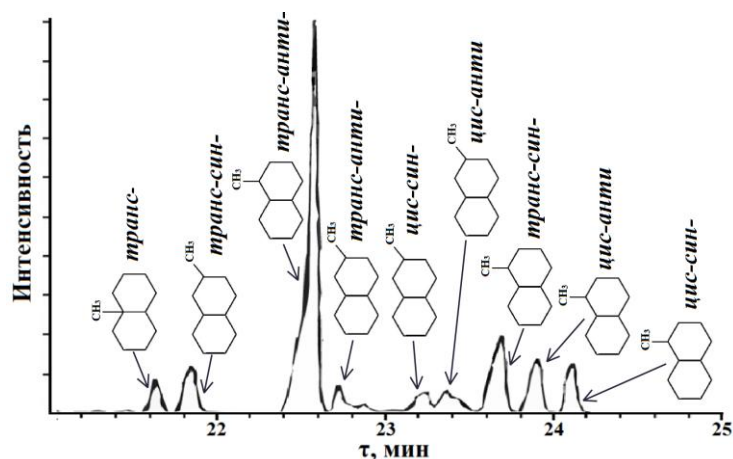


Рисунок 3 – Хроматограмма смеси изомерных метилдекалинов, образовавшихся в результате гидроконверсии 1-метилнафталина на катализаторе $\text{NiMo/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ в автоклаве при 325°C , $P(\text{H}_2) = 70$ атм и соотношении катализатор/субстрат = 0,1 г/г [47]

На основании данной хроматограммы, можно сделать вывод, что как 1- так и 2-метилдекалин имеют по 4 пространственных изомера. Помимо этого образуется также небольшое количество изомера, в структуре молекул которого метильный радикал прикреплен к третичному атому углерода.

В отдельных случаях, в частности при достаточной кислотности катализатора, высокой температуре и длительном контакте катализатора с сырьем, помимо продуктов гидрокрекинга алифатического кольца могут образовываться также и низкомолекулярные газообразные углеводороды, являющиеся нежелательными

продуктами, в связи с тем, что по температуре кипения не попадают даже в нижнюю границу температур кипения бензинов.

Следует отметить, что изменение структурно-группового состава дизельных фракций на первом этапе двухстадийного процесса гидродеароматизации в целом аналогично наблюдаемому в результате гидроочистки, что связано с проведением обоих процессов на близких по составу катализаторах. Однако в результате первой ступени гидродеароматизации, благодаря более жестким условиям процесса, общее содержание ароматических соединений в дистиллятах снижается существенно больше – на 50-90% по сравнению с гидроочисткой.

Соотношение различных типов продуктов в результате гидродеароматизации связано с такими факторами как природа катализатора (металл, физико-химические свойства носителя), скорость подачи сырья, состав сырья, давление водорода и рядом других. Важную роль в превращении ароматических углеводородов играют также термодинамические ограничения протекания реакций, а также кинетические аспекты.

2.1.2. Термодинамические и кинетические аспекты гидрирования моно- и полиароматических углеводородов

Моноароматические углеводороды, входящие в состав средних дистиллятов, представляют собой алкилзамещенные бензолы с температурой кипения между 180°C и 300°C. Тем не менее, в научных публикациях для моделирования используемого в двухстадийной гидродеароматизации сырья, широко распространено использование смесей, содержащих толуол [22,26,48-53]. Указанное соединение имеет довольно низкую температуру кипения (111 °C), поэтому не является компонентом средних дистиллятов. Распространенное использование толуола в качестве модельного соединения связано с тем, что данный углеводород имеет, в одинаковых условиях, сопоставимую с другими алкилзамещенными бензолами скорость гидрирования, но в отличие, от, например, диалкилбензолов, дает значительно меньше побочных продуктов [54]. Этот факт значительно облегчает анализ состава продуктов и позволяет сравнивать именно гидрирующую активность катализаторов. Кроме того, использование толуола в качестве компонента модельных смесей позволяет в полной мере учесть влияние конкуренции субстратов за каталитические центры в гидрировании полиароматических

углеводородов, благодаря отсутствию значительных стерических затруднений при его адсорбции на поверхности катализатора.

При изучении низкотемпературного гидрирования бензола и его гомологов (при 30-40°C) в присутствии благородных металлов установлено, что введение алкильных заместителей в ароматическое кольцо приводит к снижению скорости процесса. Это объясняется наличием стерических препятствий на стадии адсорбции, а также трудностями доступа водорода к адсорбированной молекуле субстрата. В то же время очевидно, что алкилзамещенные ароматические соединения образуют более устойчивые π -комплексы с металлами, поскольку заместители повышают электронную плотность на кольце [55].

Влияние заместителей на скорости высокотемпературного (например, выше 200°C) гидрирования не столь однозначны. Например, скорость высокотемпературного гидрирования тетралина намного превышает скорость гидрирования бензола и толуола. Использование бензола и толуола в качестве компонентов модельных смесей позволяет оценивать влияние различных факторов, таких как природа металла, способ его введения, особенности свойств носителя на активность и сероустойчивость катализаторов гидрирования, содержащих благородные металлы [49,56-57].

Важную роль в понимании того, в каких условиях может достигаться наиболее полное гидрирование ароматических углеводородов, играют не только кинетические, но и термодинамические аспекты. Так, известно, что по мере увеличения молекулярного веса ароматических углеводородов равновесная глубина их гидрирования при одной и той же температуре уменьшается. Зависимость состава равновесной смеси бензол-циклогексан и толуол-метилциклогексан от температуры при различных парциальных давлениях водорода показана на рисунке 4 [54].

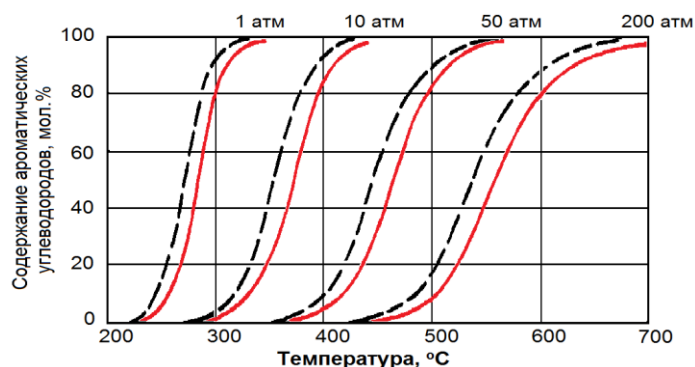


Рисунок 4 – Влияние парциального давления водорода и температуры на содержание ароматического углеводорода в равновесной смеси при гидрировании: а) система бензол-циклогексан (сплошные линии); б) толуол-метилциклогексан (пунктирные линии) [54]

Из представленных зависимостей следует, что повышение соотношения водород/сырье и снижение температуры позволяет уменьшить остаточное содержание ароматических углеводородов в равновесной смеси. Следует отметить, что при гидрировании бензола в продуктах не обнаруживаются такие соединения, как циклогексадиен и циклогексен. Аналогичная картина наблюдается и при гидрировании его гомологов. На примере гидрирования бензола, такое поведение моноароматических углеводородов объясняется тем, что скорость гидрирования бензола до циклогексадиена значительно ниже скорости гидрирования циклогексадиена и циклогексена. Кроме того, существует и другое возможное объяснение отсутствия промежуточных продуктов гидрирования, которое заключается в том, что по одному из механизмов гидрирование может протекать по секстетному механизму, то есть происходит одновременное гидрирование всех связей [55]. По всей видимости, данный механизм если и имеет место, то, скорее всего, только в гидрировании бензола, поскольку для его осуществления требуется адсорбция ароматического ядра всей плоскостью, а наличие алкильных заместителей делает этот процесс затруднительным.

Использование катализаторов на основе благородных металлов позволяет проводить гидрирование ароматических углеводородов с довольно большой скоростью, даже при низких температурах (200-250°C) и давлении водорода (около 10 атм). В этих условиях термодинамически возможно количественное гидрирование бензола. Полнота гидрирования ароматических углеводородов зависит от молекулярной массы углеводорода. Так, при общем давлении 50 атм. и температуре 397°C глубина гидрирования бензола может достигать 95%, а амилбензола - 80% [54]. Таким образом, для повышения степени гидрирования моноциклических ароматических углеводородов следует проводить процесс при пониженных температурах и высоком общем давлении при небольшом содержании водорода или при более низком давлении, но больших значениях соотношения водород-сырье.

При использовании цеолитсодержащих катализаторов на основе платины в гидрировании модельных углеводородов (бензола, толуола) в условиях, близким к промышленным (1-2 ч⁻¹, 240-260°C) достигается практически 100%-ная конверсия субстратов. Поэтому изучение гидрирующей активности катализаторов на основе благородных металлов следует проводить в условиях, в которых возможно сравнение

конверсий, например, при большой скорости подачи сырья (8-50 ч⁻¹), и увеличении содержания сернистых соединений в сырье.

При гидрировании бензола и толуола в присутствии катализаторов, обладающих сильными кислотными свойствами, образуется большое количество побочных продуктов. Так, при изучении гидрирования толуола на цеолите H β с нанесенными металлами было установлено, что при температуре выше 150°C протекает не только гидрирование ароматического кольца, но и образование продуктов крекинга – циклогексана и метана (рисунок 5) [49]:

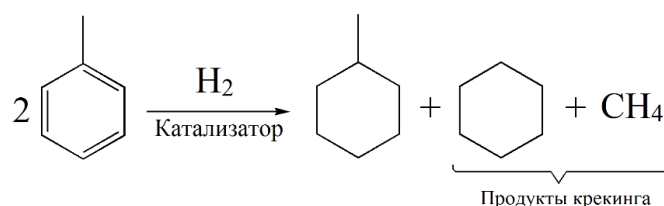


Рисунок 5 – Схема превращения толуола на катализаторах на основе цеолита H β [49]

При гидрировании ПАУ, в отличие от бензола, возможно образование промежуточных продуктов гидрирования. Так, например, при гидрировании нафталина образуется смесь, состоящая из тетралина и изомерных *цис*- и *транс*-декалинов (рисунок 6).

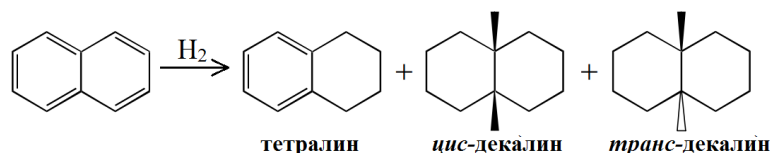


Рисунок 6 – Продукты гидрирования нафталина [58]

Такое поведение нафталина в реакции гидрирования может быть связано с двумя факторами. Первый заключается в том, что скорость гидрирования нафталина до тетралина значительно выше, чем скорость гидрирования тетралина до декалинов, в связи с чем становится возможным накопление тетралина в реакционной смеси. Другой фактор связан с тем, что при высоких температурах (выше 300°C) при недостаточно высоком давлении водорода, полное гидрирование нафталина до декалинов невозможно из-за термодинамических ограничений, о которых уже говорилось ранее, но в отношении гидрирования полиароматических углеводородов в процессе гидродеароматизации средних дистиллятов. Составы равновесных смесей гидрирования нафталина для различных давлений и температур представлены на рисунке 7 [54].

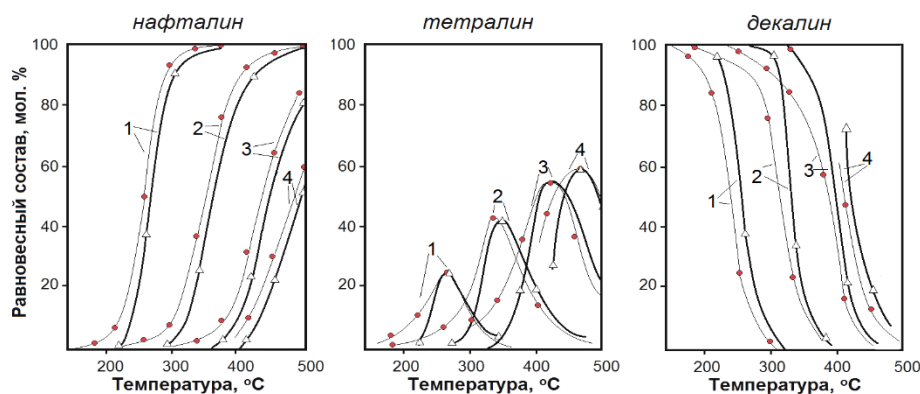


Рисунок 7 – Влияние давления и температуры на равновесный состав продуктов гидрирования нафталина при различных давлениях (1 – 1 атм., 2 – 10 атм., 3 – 50 атм., 4 – 100 атм.) и соотношениях H_2 /нафталин: ● – 5:1; △ – 10:1 [54]

Если исходить только из термодинамических особенностей гидрирования нафталина, то для того чтобы получить преимущественно тетралин, целесообразно применять повышенное давление водорода (50-100 атм) и температуру 400-500°C. Максимальный выход декалина достигается при температурах ниже 300°C. Так, при давлении 100 атм, температуре 450°C и молярном соотношении водорода к нафталину 5:1 равновесная смесь, состоит на 30 мол. % из нафталина, на 55 мол. % из тетралина и 15 мол. % из декалина, а при 300°C, давлении 50 атм и том же молярном соотношении водорода к сырью состав равновесной смеси следующий: нафталин – менее 1 мол. %, тетралин – 6 мол. %, декалин – 93 мол. %.

Декалины обладают значительно большими цетановыми числами по сравнению с тетралином [45], желательно осуществлять полное гидрирование нафталина. Это утверждение справедливо также и для его гомологов. Для получения декалинов в качестве основных продуктов гидрирования нафталина, при давлениях 30-70 атм, процесс целесообразно проводить при температуре 240-300°C. Причиной применения невысоких температур, помимо отсутствия необходимости использования высоких давлений, также является снижение выходов газов гидрокрекинга.

2.1.3. Превращение сернистых соединений в условиях гидродеароматизации

После первой ступени двухстадийной гидродеароматизации средних дистиллятов сырье содержит в качестве сернистых соединений, в основном, гомологи дибензотиофена, основными представителями которых являются моно- и диалкилзамещенные дибензотиофены с заместителями в 4,6-положениях [59-62]. Это связано с тем, что 4,6-алкилзамещенные дибензотиофены гидрируются среди прочих

намного труднее, и на этапе гидроочистки практически не удаляются. Данная их особенность связана с возникающими стерическими затруднениями при адсорбции молекул на поверхности катализатора [63-65]. Основным подходом к решению этой проблемы является использование катализаторов на основе кислотных носителей, таких как, например, цеолиты. Наличие кислотных центров позволяет протекать миграции алкильных заместителей из 4,6-положений в положения, при которых адсорбция молекул и, как следствие, гидрирование протекает намного легче. Таким образом, на бифункциональных катализаторах, обладающих гидрирующими и кислотными свойствами, гидрообесеривание протекает с комбинацией таких механизмов, как непосредственное гидрирование C-S связей, миграция алкильных заместителей и гидрирование ароматических колец (рисунок 8) [66]. Сера удаляется из системы, главным образом, в виде сероводорода.

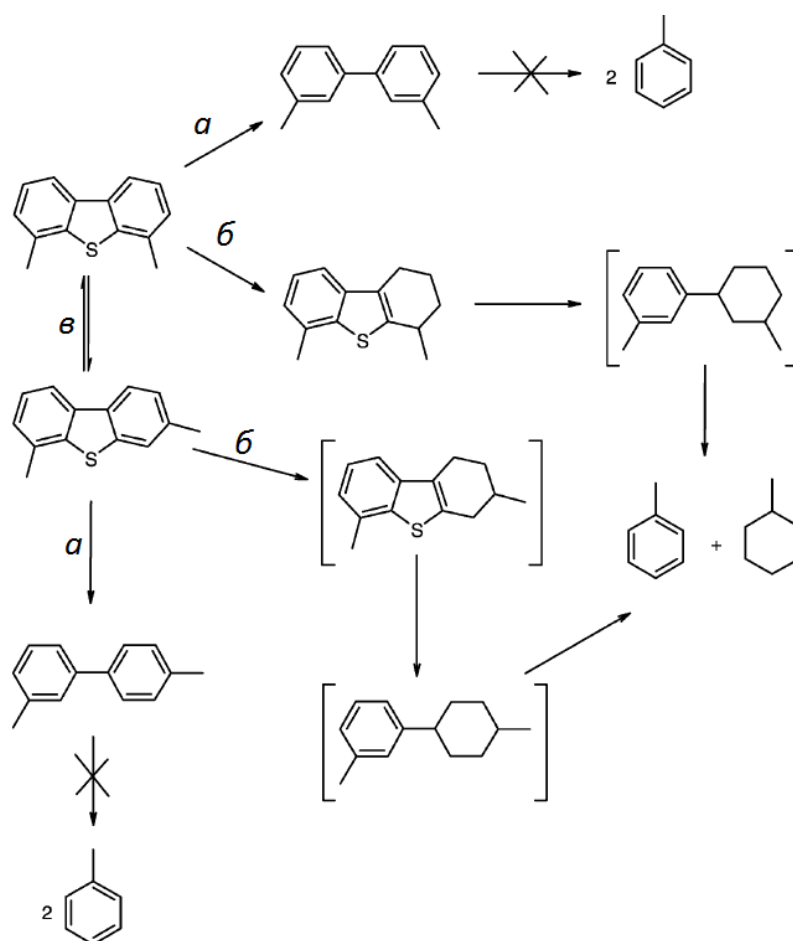


Рисунок 8 – Схема превращений 4,6-диметилдибензотиофена в условиях гидродеароматизации, а – гидрирование связей углерод-сера, б- гидрирование ароматического кольца, в – миграция алкильного радикала [66]

Несмотря на то, что сернистые соединения в гидроочищенных средних дистиллятах представлены преимущественно алкилзамещенными дибензотиофенами с локализацией заместителей в 4- и 6- положениях, в качестве модельного сернистого соединения при изучении сероустойчивости катализаторов на основе благородных металлов чаще всего используют незамещенный дибензотиофен [67-68]. Это связано с тем, что использование указанных алкилпроизводных дибензотиофена с высокой вероятностью может приводить к получению на исследуемых катализаторах завышенных конверсий ароматических углеводородов. Такое искажение результатов может возникнуть в случае невысокой гидрирующей активности катализатора в отношении используемого 4,6-алкилизамещенного дибензотиофена, когда значительная его часть может без всяких превращений пройти через слой катализатора в проточном реакторе гидродеароматизации.

Важным является то, что на отравление биметаллических катализаторов влияет не столько содержание серы в сырье, сколько ее количество, проходящее в единицу времени через проточный реактор на единицу массы катализатора [69]. То есть при снижении скорости подачи сырья увеличение глубины деароматизации будет связано не только с увеличением времени контакта катализатора с сырьем, но также и в значительной степени с уменьшением парциального давления сероводорода в реакторе. Зависимость активности катализатора от концентрации сероводорода обусловлена тем, что равновесие реакций образования сульфидов благородных металлов при снижении парциального давления сероводорода будет смещаться в сторону исходных металлов. В некоторых работах, в частности в [70], было показано, что среди прочих сернистых соединений, именно сероводород обладает наибольшей отравляющей способностью. В патенте [69] указывается, что разработанные фирмой Shell катализаторы показывают высокую активность вплоть до содержания серы в сырье до 1000 мг/кг. Такая сероустойчивость представляется крайне высокой, если не принимать во внимание тот факт, что активность катализаторов в [69] изучалась в интервале скоростей подачи 0,05-2,5 ч⁻¹. При скорости подачи 0,05 ч⁻¹ в единицу времени через реактор проходит такое же количество серы, сколько прошло бы при скорости подачи 1 ч⁻¹ и содержании серы в сырье 50 мг/кг.

2.1.4. Гидрирующая активность Pt-Pd катализаторов и их устойчивость к отравлению сернистыми соединениями в сырье

Как отмечалось выше, в связи с наблюдающимся ужесточением требований к топливам и маслам, все большее внимание исследователей привлекает разработка катализаторов, позволяющих проводить глубокую деароматизацию и десульфуризацию средних дистиллятов. Использование сульфидных катализаторов гидроочистки не позволяет достичь глубокой деароматизации без значительного увеличения парциального давления водорода. В связи с этим для деароматизации средних дистиллятов разрабатывались катализаторы на основе платины, обладающие высокой гидрирующей активностью [10-11,20-24] при более низких температурах и давлениях, по сравнению с катализаторами гидроочистки. Тем не менее, использование платиновых катализаторов осложняется тем, что платина легко дезактивируется даже небольшим количеством сернистых соединений, находящихся в сырье [71,72].

Следует отметить, что в связи с высокой стоимостью платиносодержащих катализаторов на нефтеперерабатывающих заводах применяют катализаторы, которые содержат, как правило, не более 0,25-0,30 мас. % платины. На наш взгляд, наибольший интерес с практической точки зрения представляют исследования, в которых изучается влияние различных факторов на повышение гидрирующей активности платиносодержащих катализаторов (0,25-0,30 мас. % Pt) в присутствии сернистых соединений.

Анализ литературных данных показал, что существует два подхода к решению вопроса повышения сероустойчивости платиновых катализаторов. Первый заключается в использовании носителей, обладающих кислотными свойствами [73]. Эффективность данного приема объясняется тем, что при достаточно тесном контакте частиц платины с кислотными центрами на их поверхности уменьшается электронная плотность, что в свою очередь делает образование связи Pt-S энергетически менее выгодным, и как следствие, сероустойчивость катализатора возрастает [11,22,24].

Другой способ увеличения гидрирующей активности платиновых катализаторов в присутствии сернистых соединений заключается в использовании второго металла в качестве легирующей добавки, в результате чего образуется сплав платины с другим металлом на поверхности носителя. Наилучшие результаты достигаются при использовании палладия [74].

На основании немногочисленных сведений об использовании палладия как легирующей добавки и различных цеолитов в качестве компонентов носителей промышленных катализаторов [10-15], можно сделать вывод о том, что промышленные катализаторы как раз сочетают в себе эти два приема по увеличению активности катализаторов на основе платины в глубокой гидродеароматизации средних дистиллятов, содержащих сернистые соединения.

Активность таких биметаллических платино-палладиевых катализаторов в гидрировании ароматики в присутствии соединений серы зависит от многих физико-химических характеристик катализатора, таких как степень образования сплава платины и палладия, размеры частиц металлов и степень их взаимодействия с поверхностью носителя [11,22,24, 75,76].

На рисунке 9 представлена фазовая диаграмма биметаллической платино-палладиевой системы, из которой можно сделать вывод о принципиальной возможности получения твердого раствора (сплава) платины и палладия при обычно используемых температурах восстановления катализаторов (400-450°C).

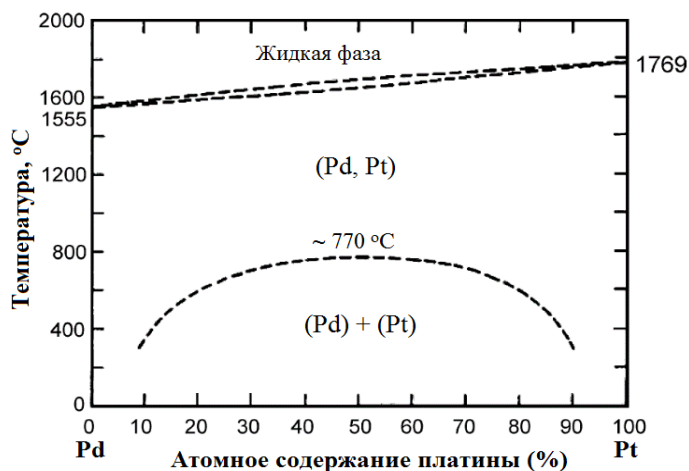


Рисунок 9 – Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы платина-палладий. Условные обозначения (Pd,Pt) – область существования твердого раствора платины и палладия (сплава), (Pd)+(Pt) – зоны, обогащенные палладием и платиной, соответственно [10]

Большая часть платино-палладиевых катализаторов, описанных в научной и патентной литературе,готавливаются методом пропитки носителя водными растворами различных соединений, с последующей сушкой и активацией в различных режимах. На свойства получаемых катализаторов влияет большое число факторов: тип прекурсоров платины и палладия, pH пропиточных растворов, дзета-потенциал поверхности носителя и значения окислительно-восстановительных потенциалов металлов содержащих анионов/катионов, соотношение платины и палладия и общее их

содержание в катализаторе, кислотность носителя [75-77]. Все это влияет на расположение на поверхности носителя исходных соединений благородных металлов и, как следствие на свойства частиц металлов в готовых катализаторах. Более того, последующие условия сушки и активации также оказывают значительное влияние на активность катализаторов [24].

2.1.4.1. Влияние свойств носителя на активность катализаторов на основе благородных металлов в гидрировании ароматических углеводородов

Свойства носителя оказывает принципиальное влияние на сероустойчивость катализаторов гидрирования. Во многих ранних работах проводилось детальное исследование влияния свойств носителя на активность катализаторов гидрирования, содержащих только платину. Так, в работе [78] авторы исследовали влияние кислотности цеолита типа морденит на активность платинового катализатора на его основе в гидрировании бензола в присутствии тиофена. С целью получения образцов с разной кислотностью исходный цеолит обрабатывался солями щелочных металлов (Li^+ , K^+ и Cs^+) (рисунок 10).

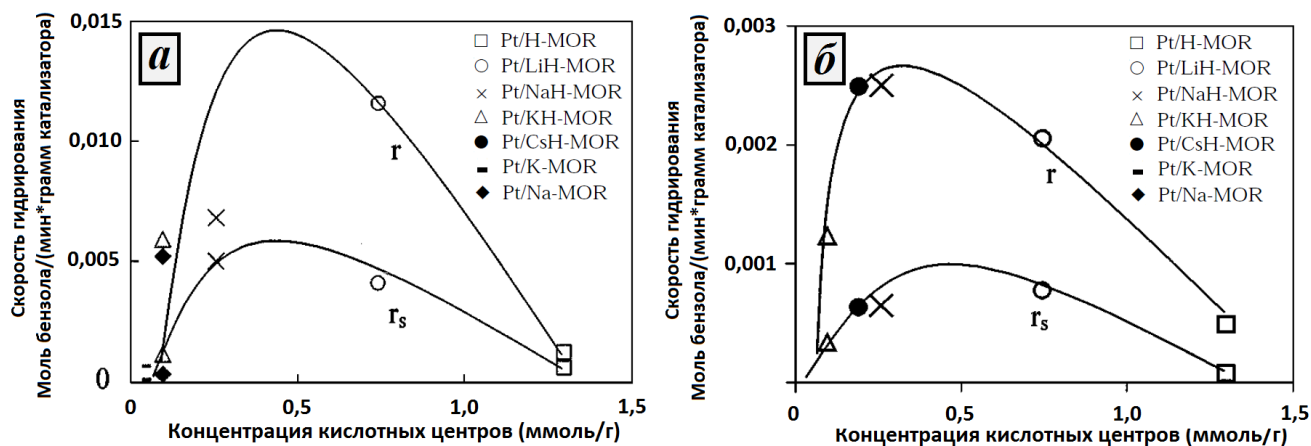


Рисунок 10 – Зависимость скорости гидрирования бензола от кислотности носителя типа морденит в отсутствие тиофена (r) и в его присутствии (r_s) в количестве 50 мг/кг в пересчете на серу, где X-MOR- и XH-MOR- морденит с полностью и частично замещенными катионами водорода на щелочной металл X (350°C , $\text{H}_2/\text{C}_6\text{H}_6 = 7,6$, $P(\text{H}_2) = 10$ атм (а) и 25 атм (б) [78]

Как можно заметить, кривые зависимости скорости гидрирования бензола от концентрации кислотных центров цеолита, как в присутствии, так и в отсутствие тиофена, проходят через максимум. Увеличение скорости гидрирования бензола без добавления тиофена с ростом кислотности носителя можно объяснить теми же

электронными эффектами, что и увеличение сероустойчивости катализатора: в связи с уменьшением электронной плотности на поверхности частиц металла, облегчается адсорбция ароматических колец на их поверхности.

Аналогичное влияние кислотные свойства носителя оказывают не только на активность платиновых катализаторов, но и на активность катализаторов на основе других благородных металлов или их композиций [75,79,80]. Так, в частности, авторы [75], исследовавшие биметаллические Pt-Pd катализаторы, получили аналогичные результаты. Наличие максимума активности катализаторов от кислотности они объясняют тем, что при высокой кислотности цеолита труднее достигается удаление адсорбированной воды. Это приводит к менее плотному осаждению соединений благородных металлов на поверхности носителя, и, как следствие, к более слабому взаимодействию кластеров металла с кислотным носителем после активации катализатора.

Помимо кислотности носителя, на гидрирующую активность катализатора влияют также и другие физико-химические характеристики носителя, такие как, например, удельная поверхность и средний размер пор. Так, в работе [24] было исследовано гидрирование нафталина (10%-ный раствор в *n*-тридекане) на платиновых катализаторах, в качестве носителей которых использовались Al_2O_3 , ZSM-5 и мезопористый цеолит MZ-5. Эксперименты проводились при 4 МПа H_2 в интервале температур 200-300°C при объемной скорости подачи $1,0 \text{ ч}^{-1}$, загрузка катализатора – 1,5 г. Перед изучением сероустойчивости катализаторов проводились эксперименты с гидрированием нафталина без добавления дибензотиофена в сырье. Из полученных результатов авторы заключили, что в интервале температур 200-300°C образец на основе ZSM-5 показывает меньшую активность по сравнению с катализатором на основе мезопористого цеолита MZ-5. После этого более активный катализатор Pt/MZ-5, а также катализатор Pt/ Al_2O_3 были исследованы в гидрировании сырья, содержащего дибензотиофен. Такой подход нельзя считать удачным, поскольку катализаторы на основе благородных металлов и разных носителей нередко в присутствии и в отсутствие сернистых соединений в сырье показывают совершенно различные ряды активности. Тем не менее, результаты, полученные при 300°C, приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Влияние носителя катализатора на результаты гидрирования нафталина в его 10 мас. % растворе в *n*-тридекане в присутствии дибензотиофена при 300°С [24]

Катализатор	Характеристики носителя			Доля ДБТ, мг/кг	Конверсия, %	Состав продуктов, мас. %		
	S _{уд.} , мг/г	V _{пор.} , см ³ /г	Дисперсность Pt, %			Нафталин	Тетралин	Декалин
Pt/MZ-5	506,4	0,51	33	0	98,9	1,1	0,7	98,2
				300	98,8	1,2	1,4	97,4
				3000	95,9	4,1	6,5	89,4
Pt/Al ₂ O ₃	240,4	0,39	76	0	97,3	2,7	13,7	83,6
				300	94,2	5,8	11,0	83,2
				3000	94,9	5,1	43,5	51,4

Поскольку ЦЧ и *цис*- и *транс*-декалина намного больше, чем ЦЧ тетралина и, тем более нафталина, то целесообразно проводить процесс в условиях, когда преимущественно происходит образование продуктов полного гидрирования. Авторы [24] показали, что в отсутствие серы высокая селективность по декалину наблюдается уже при 220°С как на Pt/MZ-5, так и на Pt/Al₂O₃. Однако в присутствии дибензотиофена (3000 мг/кг) высокой селективности по декалину (90%) удастся добиться только при 300°С. Также установлено, что в данных условиях скорость гидрирования нафталина до тетралина выше скорости гидрирования тетралина до декалина примерно в 30 раз, и конверсия нафталина и селективность по декалину существенно выше на катализаторах Pt/MZ-5, чем на Pt/Al₂O₃ и Pt/ZSM-5.

Следует отметить, что подход с использованием кислотного носителя оказывается эффективным для увеличения сероустойчивости не только платиновых катализаторов, но и также катализаторов на основе других благородных металлов, например палладия [80]. Данный прием, однако, теряет свои преимущества при наличии в сырье высокого содержания азотистых соединений, которые обладают способностью отравлять кислотные центры [81]. Тем не менее, при эффективной первой стадии гидродеароматизации, когда соединения азота удаляются в высокой степени, данный подход может иметь место.

В работе [75] авторы изучали влияние кислотности ультрастабильного Y-цеолита на активность Pt-Pd катализаторов в гидрировании тетралина с добавлением дибензотиофена (500 мг/кг в пересчете на серу). Кислотность цеолита меняли варьированием в его составе соотношения кремния к алюминию. На рисунке 11

представлена зависимость конверсии от времени для двух катализаторов с разным соотношением Si/Al.

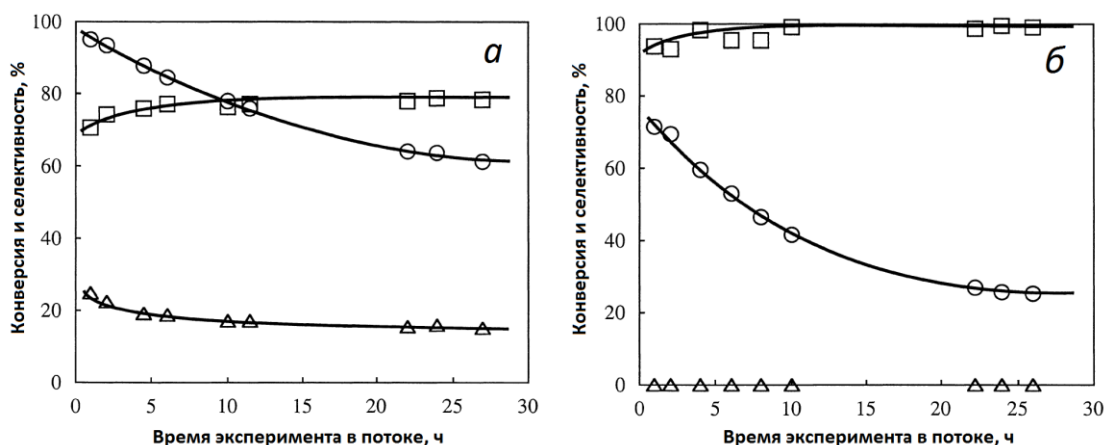


Рисунок 11 – Зависимости активности катализаторов Pt-Pd/USY с соотношением Si/Al в цеолите равным 20 (а) и 340 (б) от времени в гидроконверсии тетралина в присутствии дибензотиофена. Обозначения: «○» – конверсия тетралина, «□» – селективность по декалинам, «△» – селективность по метилпергидроинданам. Общее содержание металлов у обоих катализаторов – 1,2 мас.%, соотношение Pd:Pt = 4:1 (моль/моль), 280 °С, P(H₂) = 39 атм, WHSV = 16 ч⁻¹ [75]

Как можно заметить, конверсия и селективности по разным продуктам меняются с течением времени и приходят к стационарным значениям примерно через 24 ч после начала эксперимента. Данный факт объясняется тем, что в реакторе с течением времени устанавливается равновесие в реакции образования сульфидов металлов, которое упрощенно можно записать как $x\text{Me} + y\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{Me}_x\text{S}_y + \text{H}_2$, где Me – металл, а Me_xS_y его сульфид. Следует отметить, что с увеличением кислотности растет также селективность по продуктам изомеризации декалина. В случае достаточно высокой кислотности цеолита, может образовываться также большое количество газов крекинга [46].

2.1.4.2. Влияние соотношения Pd/Pt на активность катализаторов в гидрировании ароматических углеводородов в присутствии сернистых соединений

Среди немногочисленных статей влияние соотношения Pt/Pd в гидрировании модельных субстратов, описаны в работе [82]. Авторы изучали влияние соотношения платины к палладию на константы скорости гидрирования тетралина с присутствии дибензотиофена. В качестве сырья был использован раствор тетралина (30 мас. %) в

n-гексадекане с добавлением дибензотиофена в количестве 500 мг/кг в пересчете на серу. В таблице 10 представлены полученные зависимости.

Таблица 10 – Активность Pd-Pt катализаторов на основе цеолита HY-680 в гидрировании тетралина. 280°C, $P(H_2)=39$ атм. В экспериментах с добавлением дибензотиофена в субстрат $WHSV = 16 \text{ ч}^{-1}$, а без добавления – 400 ч^{-1} . Общее содержание металлов 1,2-1,3 мас. %, k_s – константа скорости гидрирования без ДБТ, k – константа скорости гидрирования с ДБТ [82]

Металл	Атомное соотношение	Дисперсность	Константа скорости		k_s/k	Отношение k_s после 24 ч эксперимента к k_s после 1 ч эксперимента
			$k_s(10^2 \text{ ч}^{-1})$	$k(10^2 \text{ ч}^{-1})$		
Pt	-	0,57	2,0	1,0	0,020	0,15
Pd-Pt	9:1	0,59	3,2	-	-	0,18
Pd-Pt	4:1	0,43	5,9	1,8	0,032	0,24
Pd-Pt	3:2	0,53	3,9	1,8	0,022	0,20
Pd-Pt	3:7	0,55	2,9	-	-	0,20
Pt	-	0,43	3,0	2,6	0,012	0,28

Как видно из таблицы 10, в присутствии дибензотиофена между платиной и палладием наблюдается синергетический эффект в отношении их гидрирующей активности. Активность катализаторов увеличивается с ростом доли платины и достигает максимума при мольном соотношении Pd/Pt равном 4. При дальнейшем увеличении содержания платины активность катализатора снижается. Очевидно, что увеличение дисперсности металлических частиц катализатора будет положительно влиять на увеличение его активности в присутствии сернистых соединений, благодаря увеличению общей поверхности частиц металла. Но, согласно данным таблицы 10, дисперсность меняется незначительно, из чего авторы делают вывод о том, что в данном случае увеличение сероустойчивости связано со спецификой электронных состояний платины и палладия при мольном соотношении Pd/Pt равном 4. Следует отметить, что данные исследования были проведены при фиксированном общем количестве металлов на уровне 1,2-1,3 мас. % и варьировании соотношения Pt/Pd. Как известно из-за высокой цены на платину катализаторы, используемые в промышленности, редко содержат ее более 0,3 мас. %. В связи с этим, на наш взгляд, выводы авторов о наиболее оптимальном соотношении платины и палладия без исследования активности платино-палладиевых катализаторов при фиксированном содержании платины, и варьировании содержания палладия являются недостаточно обоснованными. Вполне вероятным может

оказаться, что среди катализаторов с одинаковым содержанием платины, но разным мольным соотношением Pd/Pt, более активным будет катализатор с более высоким содержанием палладия отличным от 4:1.

Немногочисленные, но более детальные исследования, посвященные влиянию соотношения Pt/Pd на сероустойчивость катализаторов, описаны в статьях, посвященных гидродеароматизации средних дистиллятов. Они будут рассмотрены в разделе 2.2.1.

Следует отметить также, что указанные подходы увеличения активности катализаторов на основе платины, заключающиеся в использовании кислотного носителя и легирующего металла, в гидрировании ароматических углеводородов в присутствии сернистых соединений не являются исчерпывающими, а лишь не характерны для всех типов катализаторов гидрирования. Очевидно, что на эффективность гидрирования ароматических углеводородов оказывает также и множество других факторов, таких как, например, парциальное давление водорода, соотношение водорода к сырью, скорость подачи сырья, содержание сернистых соединений в сырье.

В работе [83] имеются результаты по гидрированию тетралина при различном содержании серы в сырье. На рисунке 12 представлена зависимость конверсий тетралина, а также выходов различных продуктов от содержания серы на катализаторе Pd-Pt/SiO₂-ZrO₂ в импульсном режиме.

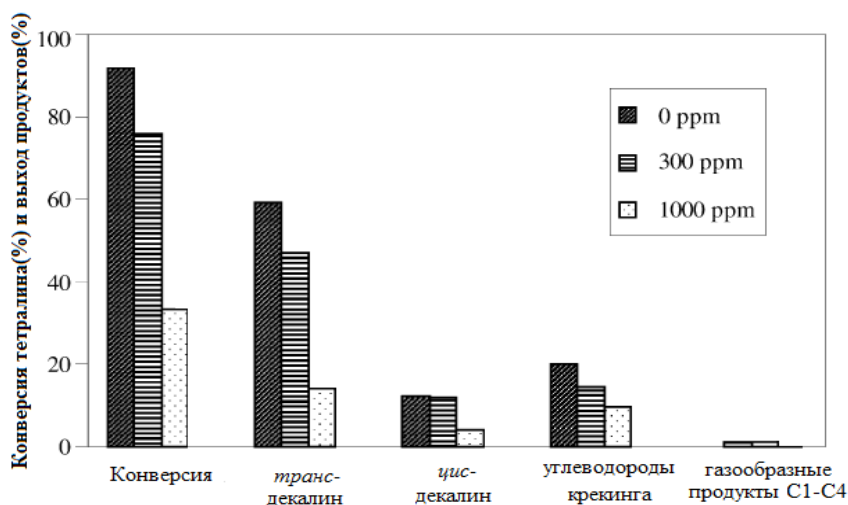


Рисунок 12 – Влияние содержания серы в сырье на конверсию тетралина и выходы продуктов реакции на катализаторе Pd-Pt/SiO₂-ZrO₂. Условия эксперимента: T = 350°C, H₂/тетралин = 10,1 моль/моль, P(H₂) = 60 атм, время контакта сырья 3,6 с. [83]

Как можно заметить, конверсия тетралина сильно зависит от содержания серы в сырье.

2.1.4.3. Мезопористые алюмосиликаты, как компоненты носителей катализаторов гидрирования ароматических углеводородов

В литературе имеются немногочисленные сведения о применении мезопористых алюмосиликатов типа Al-SBA-15 в качестве компонентов катализаторов гидрирования ароматических соединений. Так, в недавно опубликованных работах [84,85] изучалось влияние источника алюминия, использованного при синтезе, на активность катализаторов в гидрировании 1-метилнафталина. Материалы были получены из сульфата, нитрата и изопророксида алюминия; атомное отношение кремния к алюминию составляло 20. Синтез мезопористого алюмосиликата осуществлялся по оригинальной методике Zhao и его сотрудников [86]. Как видно из таблицы 11, физико-химические параметры материалов Al-SBA-15(S), Al-SBA-15(N) и Al-SBA-15(IP) очень близки.

Таблица 11 - Данные, полученные низкотемпературной адсорбцией-десорбцией азота и рентгенофазовым анализом прокаленных Al-SBA-15(Y)* материалов [84]

Образец	Свойства материалов		
	$S_{уд.}, м^2/г$	$D_{пор}, \text{Å}$	$V_{пор}, см^3/г$
Al-SBA-15(S)	875	95	1,3
Al-SBA-15(N)	800	105	1,4
Al-SBA-15(IP)	798	105	1,1

* Y – материал получен из сульфата (S), нитрата (N) и изопророксида (IP) алюминия

В то же время образец Al-SBA-15(S) и, в меньшей степени Al-SBA-15(N), содержат, по данным твердотельного ^{27}Al ЯМР, вне решеточный алюминий, сигнал которого находится в области, близкой к 0 м.д. (рисунок 13). Полученные в виде порошков алюмосиликаты были сформованы с бемитом (20 мас. %), и на гранулированные носители была нанесена платина (1,5 мас. %).

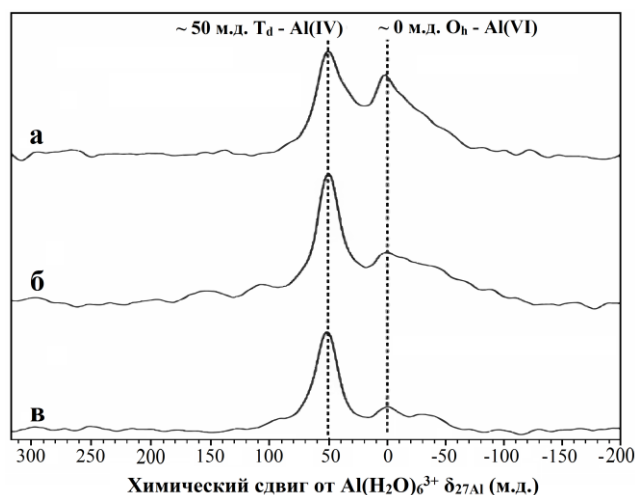


Рисунок 13 – ^{27}Al ЯМР Al-SBA-15(S) (а), Al-SBA-15(N) (б) и Al-SBA-15(IP) (в) [84]

Катализаторы были исследованы в гидрировании 1-метилнафталина в составе его 10 %-ного раствора (по массе) в *n*-гептане. Из данных, приведенных в таблице 12 видно, что конверсия 1-метилнафталина мало зависит от источника алюминия и не достигает количественного значения в изученном интервале температур. Возможно, это связано с тем, что авторы не учли, что 1-метилнафталин (Aldrich) содержал сераорганические соединения, отравляющие катализатор на основе платины. Так, согласно анализам имеющегося у нас в распоряжении реактива 1-метилнафталина той же фирмы, в нем содержится примерно 1600 мг/кг с серы. Наличие минимума конверсии при 280°C, авторы объясняют тем, что при указанной температуре равновесие сдвигается в сторону исходного углеводорода, а при 320-350°C увеличивается активность бренstedовских кислотных центров, способствующих протеканию побочных реакций, таких как гидрокрекинг. Наличие дополнительных центров указанного типа исследователи связывают с остаточным содержанием ионов хлора, источником которого являлся раствор HCl, используемый при синтезе.

Таблица 12 – Влияние источника алюминия при синтезе Al-SBA-15 на конверсию 1-метилнафталина на Pt/Al-SBA-15(Y) [84]

Образец	Конверсия 1-метилнафталина, мас. %			
	240°C	280°C	320°C	350°C
Pt/Al-SBA-15(S)	78,2	63,4	68,1	69,6
Pt/Al-SBA-15(N)	79,9	65,6	69,4	69,4
Pt/Al-SBA-15(IP)	79,0	62,5	67,6	67,8

Этими же авторами было изучено влияние дисперсности и удельной поверхности металлов на конверсию 1-метилнафталина при его гидрировании на платиновых катализаторах на основе SBA-15 [85]. Были получены два типа катализаторов. Синтез

первого заключался в том, что мезопористый силикат SBA-15 пропитывался платинохлористоводородной кислотой, сушился, прокаливался и после этого получались экструдаты добавлением бемита. Второй тип получали пропиткой раствором платинохлористоводородной кислоты смеси бемита с SBA-15 с последующей сушкой, прокаливанием и формовкой. Все экструдаты были высушены и прокалены. Были получены, соответственно, катализаторы Pt/Al-SBA-15(1) и Pt/Al-SBA-15(2). Установлено, что Pt/Al-SBA-15(2) проявляет бóльшую активность при 240-350°C (таблица 13), что авторы связывают с более высокой дисперсностью платины на его поверхности.

Таблица 13 – Активность Pt/SBA-15 в гидрировании 1-метилнафталина при 1 атм.[85]

Показатели	Носитель катализатора	
	SBA-15(1)	SBA-15(2)
Содержание Pt, мас. %	1,86	1,88
Дисперсность Pt, %	16,1	23,9
S_{Met} (м ² /г)	40,1	59,6
$S_{ВЕТ}$ (м ² /г)	425	441
Конверсия 1-метилнафталина (%) при температуре:		
240°C	72,1	78,2
280°C	48,2	63,4
320°C	60,9	68,1
350°C	66,0	69,6

Следует отметить тот факт, что в данных условиях также наблюдается минимум конверсии 1-метилнафталина при 280°C, объяснение которого приведено выше.

2.2. Гидродеароматизация нефтяных фракций

2.2.1. Гидродеароматизация нефтяных фракций различного состава на биметаллических платино-палладиевых катализаторах

Общее число научных публикаций, в которых изучалось влияние различных факторов на глубину деароматизации средних дистиллятов с использованием биметаллических катализаторов, значительно меньше, чем число публикаций, в которых изучается гидрирование модельных углеводородов. Наиболее полные исследования по изучению влияний различных факторов на активность биметаллических катализаторов в гидрировании ароматических углеводородов в средних дистиллятах опубликованы в серии работ японских [20,24,75,82,87-89] и венгерских [76,90-91] ученых. В них

изучалась гидродеароматизация газойлей различного происхождения, прошедших гидрообработку. Так, в работе [76] авторы изучали влияние различного соотношения платины к палладию при фиксированном их общем массовом содержании в гидродеароматизации газойлей венгерского и российского происхождения. Состав указанных фракций приведен в таблице 14.

Таблица 14 – Свойства углеводородных фракций, используемых в качестве сырья при изучении гидродеароматизации [76]

Свойства	Сырье			
	А	Б	В	Г
Плотность при 15°C, г/мл	0,837	0,836	0,832	0,861
Содержание серы, мг/кг	5	8	117	188
Содержание азота, мг/кг	<1	30	78	193
Содержание ароматических соединений, мас. %	24,3	32,7	25,7	38,4
в том числе:				
моноароматических соединений	21,9	29,5	21,4	26,8
полиароматических соединений	2,4	3,2	4,3	11,6
Температуры выкипания, °С	184-356	167-361	205-363	220-375

В качестве носителя приготовленных авторами катализаторов использовался ультрастабильный Y-цеолит в кислой форме (H-USY) с соотношением кремния к алюминию равным 16,75. Платину и палладий наносили из водного раствора $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ и $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$. Состав полученных катализаторов и дисперсность частиц металлов представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Массовое соотношение палладия и платины, общее их содержание в катализаторе (мас. %) и дисперсность металлов [76]

Свойство	Катализаторы				
	I	II	III	IV	V
Pd/Pt соотношение	6:1	4:1	2:1	1:1	1:3
Содержание Pd, мас. %	0,80	0,72	0,60	0,45	0,23
Содержание Pt, мас. %	0,13	0,18	0,31	0,46	0,69
Общее содержание металлов, мас. %	0,93	0,90	0,91	0,91	0,92
Дисперсность	0,55	0,51	0,48	0,43	0,41

Авторы изучали гидродеароматизацию фракций на указанных в таблице 15 катализаторах и фиксировали значения содержаний ароматических углеводородов в катализатах после выхода их на стационарные значения. На рисунке 14 представлена зависимость активности данных катализаторов в деароматизации от соотношения Pd/Pt. Активность авторы высчитывали по формуле, $\text{ГДА, \%} = 100 \cdot (\omega_{\text{сырье}} - \omega_{\text{продукт}}) / \omega_{\text{сырье}}$, где $\omega_{\text{сырье}}$ и $\omega_{\text{продукт}}$ массовые доли ароматических углеводородов в исходной фракции и продуктах соответственно.

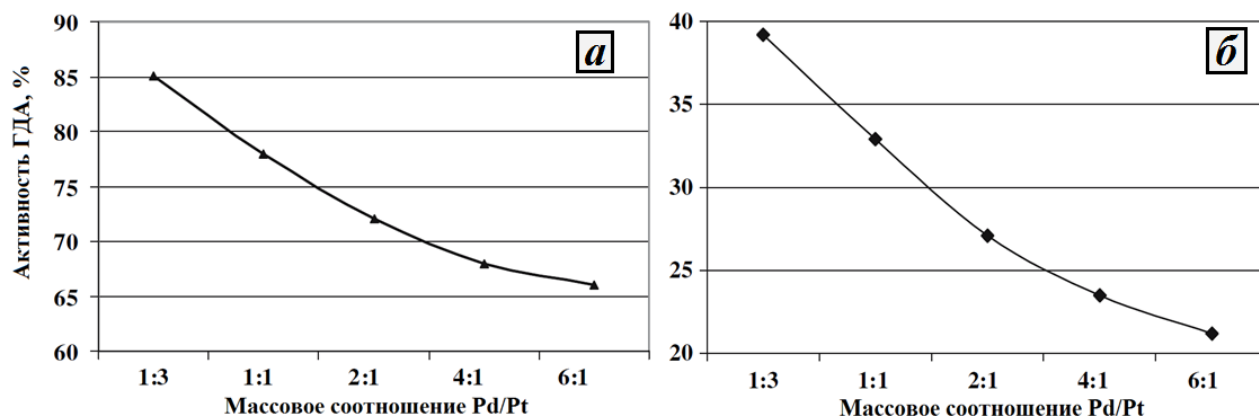


Рисунок 14 – Зависимость активности катализаторов Pd-Pt/H-USY с общим содержанием благородных металлов 0,90-0,93 мас.% в деароматизации сырья А (а) и сырья Б (б) от соотношения палладия и платины. 320°C , $P(\text{H}_2) = 45 \text{ атм}$, соотношение $\text{H}_2/\text{сырье} = 600 \text{ нсм}^3/\text{см}^3$. $\text{LHSV} = 1,0 \text{ ч}^{-1}$ [76]

Как следует из рисунка 14, активность катализаторов в гидродеароматизации снижается с уменьшением содержания платины в образцах. Тем не менее, в отношении гидрирования сернистых и азотистых соединений зависимости активности катализаторов сильно отличаются:

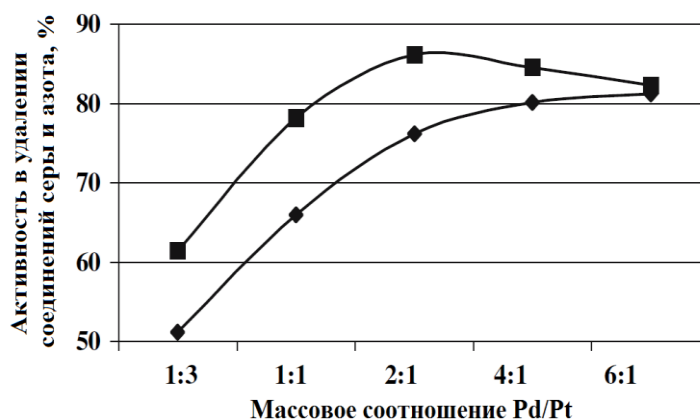


Рисунок 15 – Влияние соотношения Pd:Pt на активности катализаторов Pd-Pt/H-USY с общим содержанием благородных металлов 0,90-0,93 мас.% в гидрировании сернистых (-♦-) и азотистых (-■-) соединений в сырье Б. 320°C , $P(\text{H}_2) = 45 \text{ атм}$, соотношение $\text{H}_2/\text{сырье} = 600 \text{ нсм}^3/\text{см}^3$, $\text{LHSV} = 1,0 \text{ ч}^{-1}$ [76]

Из представленных на рисунке 15 зависимостей следует, что степень удаления сернистых соединений зависит противоположным образом от гидрирования ароматических углеводородов, т.е. увеличивается с уменьшением содержания платины в образцах и ростом содержания палладия. Видимо, с этим связан тот факт, что большинство научных публикаций данных авторов, посвященных изучению биметаллических катализаторов описывают свойства катализаторов с массовым соотношением Pd/Pt равном 2, поскольку цель второй стадии двухстадийной гидродеароматизации состоит не только в максимальном удалении ароматических углеводородов, но и удалении сернистых и азотистых соединений, оставшихся после первой стадии, содержание которых также строго регламентируется современными стандартами на моторное топливо. Таким образом, как считают авторы, данное соотношение платины и палладия можно считать «золотой серединой» и в удалении и ароматических углеводородов и гетероатомных соединений в гидроочищенных дистиллятах.

Следует отметить, что в литературе не встречается сравнение катализаторов при фиксированном содержании платины и различном содержании палладия в гидрировании дистиллятов, но данный момент является в достаточно степени существенным, поскольку, как уже было сказано, катализаторы на основе платины, используемые в промышленности, редко содержат более 0,3% платины из-за ее значительной дороговизны, и дополнительное количество более дешевого палладия могло бы увеличить активность катализатора.

Также как и в случае гидрирования модельных углеводородов, кислотность носителя катализатора в значительной степени влияет на активность Pt-Pd катализаторов в гидродеароматизации средних дистиллятов. В работе [75] авторы изучали Pt-Pd катализаторы на основе ультрастабильного Y-цеолита, обработанного водными растворами ацетата иттербия различной концентрации. Как утверждают авторы, добавление иттербия позволяет снизить долю сильных кислотных центров цеолита, что, по их мнению, приводит к увеличению дисперсности металлических частиц на поверхности носителя и как следствие росту активности катализаторов в присутствии серосодержащих соединений. В таблице 16 представлены основные свойства рассматриваемых ими в этой работе катализаторов.

Таблица 16 – Свойства Pt-Pd катализаторов на основе ультрастабильного Y-цеолита (USY) и модифицированных обработкой водными растворами ацетата иттербия с разной концентрацией (2,4%, 2,5%, 5,0%). Общее содержание металлов в катализаторах 1,2 мас. %. Мольное соотношение Pd/Pt = 4 [75]

Катализатор	$S_{уд}$, м ² /г	Дисперсность	Концентрация кислотных центров, ммоль/г
Pd-Pt/USY	550	0,51	0,20
Pd-Pt/Yb(2,4)-USY	518	0,41	0,27
Pd-Pt/Yb(2,5)-USY	540	0,61	0,20
Pd-Pt/Yb(5,0)-USY	532	0,60	0,19

На указанных катализаторах были проведены предварительные эксперименты с использованием модельного сырья, имеющего следующий состав: 30 мас. % тетралина, 69,7 мас. % *n*-гексадекана, дибензотиофена (500 мг/кг в пересчете на серу) и *n*-бутиламина (20 мг/кг в пересчете на азот). Из полученных результатов следует такой ряд активности катализаторов: Pd-Pt/Yb(2,4)-USY < Pd-Pt/Yb(2,5)-USY < Pd-Pt/USY < Pd-Pt/Yb(5,0)-USY. Этот ряд совпадает с рядом данных катализаторов расположенных в порядке снижения концентрации кислотных центров их носителей. Этот факт, на первый взгляд, противоречит описанной выше теории положительного влияния кислотности носителя на активность катализаторов на основе благородных металлов в гидрировании ароматических углеводородов в присутствии сернистых соединений. Но, как уже было показано в работе [78], рост кислотности увеличивает активность катализаторов лишь до определенного предела, выше которого наблюдается обратная картина. По нашему мнению, исходный цеолит, использованный в работе [75], имел не оптимальное соотношение Si/Al, в связи с чем обладал избыточной кислотностью.

После эксперимента с модельным сырьем, образец, на котором была достигнута наибольшая активность (Pd-Pt/Yb(5,0)-USY), а также катализатор на основе исходного цеолита (Pd-Pt/USY) были исследованы в гидродеароматизации дизельной фракции на проточной установке. Свойства исходной дизельной фракции, а также ее свойства после гидродеароматизации представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Свойства дизельной фракции до и после гидродеароматизации на платино-палладиевых катализаторах. 280°С, P(H₂)=39 атм, WHSV = 4 ч⁻¹ [75]

Свойства	Исходное сырье	После ГДА на Pd-Pt/USY		После ГДА на Pd-Pt/Yb(5,0)-USY	
		t = 55 ч	t = 192 ч	t = 55 ч	t = 192 ч
Содержание серы, мг/кг	263	5	27	12	17
Общее содержание ароматических углеводородов, мас. %	26,3	2,1	6,1	3,6	4,5
в том числе:					
моноароматических	19,4	1,5	5,1	3,1	3,7
полиароматических	6,9	0,6	1,0	0,5	0,8

Из представленных в таблице 17 результатов следует, что катализатор на основе Yb(5,0)-USY показывает меньшую активность в гидродеароматизации и десульфуризации сырья по истечению 55 ч эксперимента в потоке. Тем не менее, ситуация становится обратной по истечению 192 ч. Авторы также отмечают, что на катализаторе Pd-Pt/USY в течение всего времени эксперимента наблюдаются более высокие выходы легких продуктов, в том числе газообразных углеводородов.

В работе [92] было изучено влияние скорости подачи сырья, давления водорода и температуры на эффективность гидродеароматизации гидроочищенного вакуумного газойля, с содержанием серы 6 мг/кг, азота <1 мг/кг, общим содержанием ароматических соединений 25,5 мас. %, среди которых 3,4 мас. % составляют полиароматические соединения. Катализатор, на котором проводились эксперименты, представлял собой платину и палладий, нанесенные на ультрастабильный Y-цеолит с соотношением Si/Al равным 16,8. Общее содержание металлов составляло 0,9 мас. %, мольное соотношение палладия к платине 3,7 : 1. Полученные зависимости представлены на рисунке 16.

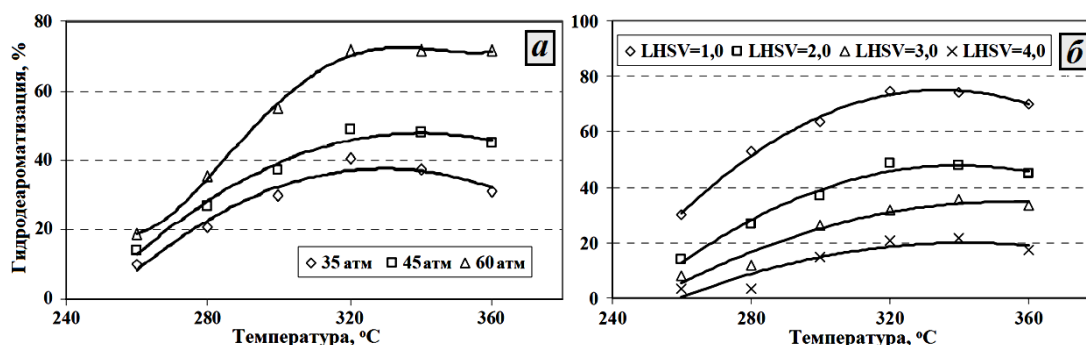


Рисунок 16 – Влияние давления водорода (а), скорости подачи сырья (б) и температуры (а,б) на эффективность гидродеароматизации гидроочищенного вакуумного газойля на катализаторе Pt-Pd/USY с атомным соотношением Si/Al равным 16,8 [92]

Как следует из рисунка 16, степень удаления ароматических соединений сильно зависит от давления водорода и скорости подачи сырья. Максимальная степень удаления

ароматических углеводородов достигается при температуре между 320-340°C, при более высоких температурах происходит ее снижение, что, по-видимому, связано с термодинамическими ограничениями. С ростом температуры наблюдается монотонное снижение выходов жидких продуктов, начиная от 260°C (рисунок 17).

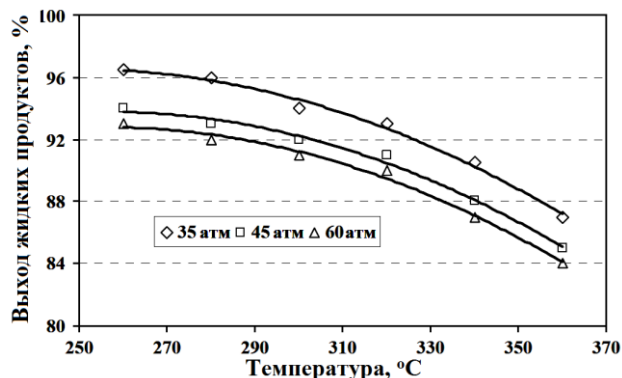


Рисунок 17 – Зависимость выхода жидких продуктов гидродеароматизации гидроочищенного вакуумного газойля на катализаторе Pd-Pt/USY от температуры и давления. $LHSV = 1,0 \text{ ч}^{-1}$, $H_2/\text{сырье} = 600 \text{ нсм}^3/\text{см}^3$ [92]

Таким образом, по мнению авторов, оптимальной температурой проведения процесса является температура 320°C, при которой выход жидких продуктов при давлении 35 атм превышает 94%, а глубина деароматизации составляет около 70 %.

Также влияние температуры и скорости подачи сырья на активность катализаторов гидродеароматизации изучалось в работе [90]. В качестве носителей катализаторов использовались цеолит USY, аморфный алюмосиликат и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Основная часть исследований проводилась при содержании 0,3 мас. % Pt и 0,6 мас. % Pd на катализаторе. Свойства использованного сырья приведены в таблице 18.

Таблица 18 – Свойства углеводородных фракций, используемых в качестве сырья при изучении гидродеароматизации на платино-палладиевых катализаторах на основе цеолитов Y [90]

Характеристики	Сырье					
	А	Б	В	Г	Д	Е
Плотность при 15,6 °C, г/мл	0,837	0,836	0,832	0,860	0,842	0,850
Содержание серы, мг/кг	5	152	280	190	302	320
Содержание азота, мг/кг	<1	8	14	58	153	203
Содержание ароматических соединений, мас. %	24,3	32,7	25,7	38,4	32,6	34,5
в том числе:						
моноароматических	21,9	29,5	21,4	26,8	25,4	26,4
полиароматических	2,4	3,2	4,3	11,6	7,2	8,1
Температуры выкипания, °C	184-356	167-361	205-363	220-375	210-368	212-367

Поскольку авторы работ [90] и [76] одни и те же, то часть характеристик используемого сырья совпадает с указанными в таблице 14. Для сырья А с содержанием серы 5 мг/кг

было установлено, что наибольшая степень деароматизации в интервале температур 260-360°C достигается на катализаторе, содержащем ультрастабильный цеолит Y и составляет от 30 до 65%, а общее содержание ароматических углеводородов в продуктах достигает минимума при 300-320°C и составляет не более 10 мас. % при скорости подачи $LHSV = 1\text{ ч}^{-1}$ (рисунок 18).

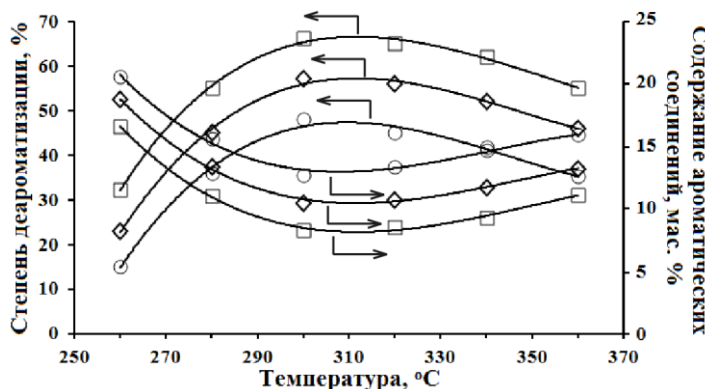


Рисунок 18 – Влияние температуры на степень гидродеароматизации сырья А (таблица 18) на катализаторах с различным типом носителя. $P(H_2) = 45\text{ атм.}$, $LHSV = 1,0\text{ ч}^{-1}$, $H_2/\text{сырье} = 600\text{ нсм}^3/\text{см}^3$. Обозначения: \square – Pt-Pd/USY, \diamond – Pt-Pd/SiO₂-Al₂O₃, \circ – Pt-Pd(0,6%)/γ-Al₂O₃ [90]

Наименьшая степень деароматизации наблюдается для катализатора на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Увеличение скорости подачи до 4 ч^{-1} при температуре 320°C для всех катализаторов приводит к снижению степени деароматизации на 12-18 %. Аналогичные закономерности по влиянию носителя на степень деароматизации были получены также для сырья Б и В с более высоким содержанием серы (152 и 280 мг/кг соответственно), причем катализатор на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проявил не только наименьшую активность в гидродеароматизации, но и меньшую сероустойчивость по сравнению с другими образцами, и его активность в гидродеароматизации сырья В с содержанием серы 280 мг/кг при скорости подачи 1 ч^{-1} составляла менее 10% (рисунок 19).

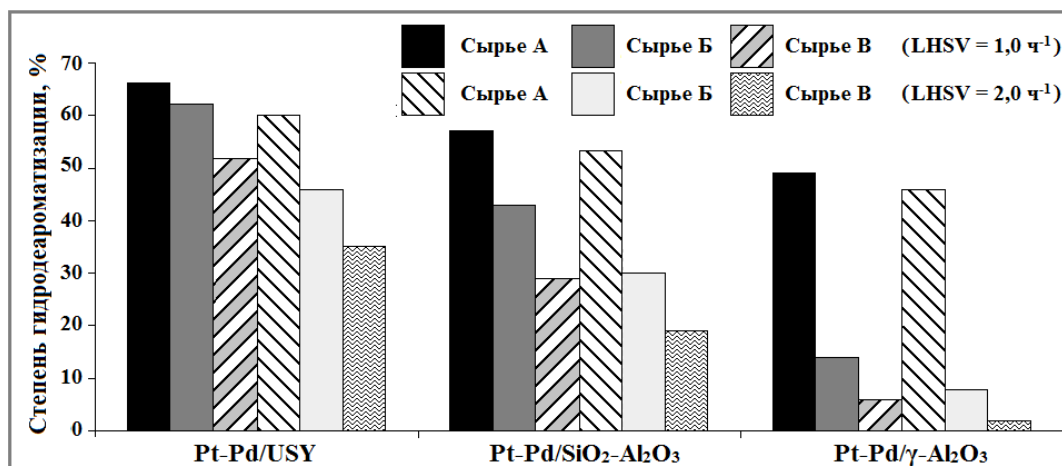


Рисунок 19 – Деароматизация различных типов сырья на Pt-Pd катализаторах [90]

В этих же условиях (320°C , 1 ч^{-1}) наибольший выход целевой фракции достигался при деароматизации тяжелого сырья В, причем для всех образцов катализаторов выход снижался в ряду $\text{Pt,Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Pt,Pd}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Pt,Pd}/\text{USU}$. Для сырья Г, Д и Е с высоким содержанием полиароматических углеводородов было установлено, в интервале отношений Pd/Pt от 1 до 6 (при общем содержании металлов на катализаторе 0,9 мас. %) активность в деароматизации достигает максимума (70-82%) при соотношении Pd/Pt от 3 до 4, и с дальнейшим ростом соотношения меняется мало. Степень удаления соединений серы из сырья Г, Д и Е также увеличивается с ростом соотношения Pd/Pt, причем если для сырья А, Б и В в результате деароматизации при $320\text{-}340^{\circ}\text{C}$ остаточное содержание серы снижается до 1-9 мг/кг, то для сырья В, Г и Д даже при $340\text{-}360^{\circ}\text{C}$ – до 35-45 мг/кг. Авторы [90] связывают это с тем, что в сырье В, Г и Д в значительном количестве содержатся диалкилдибензотиофены, для которых гидрирование с образованием производных бифенила наиболее затруднительно в связи с наличием стерических препятствий.

Влияние свойств носителя на степень деароматизации углеводородной фракции также было изучено авторами [93]. Сырьем служил гидроочищенный легкий газойль каталитического крекинга, содержащий 77 мас. % ароматических соединений и 400 мг/кг серы. Исследования проводились при температурах 300 и 350°C в присутствии образцов катализаторов, содержащих 1 мас. % Pt. На основании полученных результатов авторами был сделан вывод о том, что катализатор на основе цеолита USY ($\text{Si}/\text{Al}=28$) более активен в деароматизации, чем катализатор на основе аморфного алюмосиликата, содержащего 25 мас. % Al_2O_3 (таблица 19). Образец на основе синтезированного авторами цеолита ITQ-2 был даже более активен, чем Pt/USY, что авторы связывают с его высокой удельной поверхностью ($895 \text{ м}^2/\text{г}$), наличием мезопористой структуры и наибольшей среди образцов льюисовой кислотностью.

Таблица 19 – Содержание ароматических соединений в продуктах деароматизации гидроочищенного легкого газойля каталитического крекинга (ГЛГКК), содержащего 400 мг/кг сернистых соединений в пересчете на серу на катализаторе $\text{Pt}(0,3\%)\text{Pd}(0,6\%)/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [93]

Содержание ароматических соединений	Исходный ГЛГКК	1% Pt/ITQ-2		1% Pt/USY		1% Pt/ASA*	
		300°C	350°C	300°C	350°C	300°C	350°C
Всего, мас. %, в том числе:	77	46	40	53	44	62	54
моно-	24	22	21	21	33	22	22
ди-	31	15	14	23	11	30	24
три-	12	9	5	9	1	10	8

* аморфный алюмосиликат

Таким образом, авторами [93] при изучении влияния носителя на активность монометаллических Pt-содержащих катализаторов были установлены закономерности, аналогичные полученным в [90] при изучении влияния носителя на активность биметаллических Pt/Pd-катализаторов. Сравнить достигнутые абсолютные результаты в рассматриваемых работах достаточно сложно, поскольку эксперименты проводились в различных условиях с использованием различного сырья. Полученные в [93] результаты по снижению содержания ароматических соединений с 77 до 44-62% выглядят заметно скромнее, чем результаты, полученные в [90] при одинаковой скорости подачи и близком суммарном содержании металлов на катализаторе. В то же время, следует отметить, что именно деароматизация легкого газойля каталитического крекинга, в связи с особенностями его химического состава и высоким содержанием ароматических углеводородов, является наиболее трудной задачей.

В ОАО ВНИИ НП для глубокой деароматизации разработаны палладиевые цеолитсодержащие катализаторы типа ГТ, позволяющие получать дизельные фракции с очень низким содержанием ароматических углеводородов. Результаты лабораторных испытаний одного из катализаторов приведены в таблице 20 [94]. Как видно из приведенных данных, в присутствии палладиевого катализатора содержание ароматических углеводородов в гидроочищенной дизельной фракции снижается с 20 до 8 мас. %, а содержание серы – до 10 мг/кг.

Таблица 20 - Результаты деароматизации гидроочищенного дизельного дистиллята малосернистой нефти на катализаторе типа ГТ. 300°C, LHSV = 1 ч⁻¹, H₂/сырье = 1500 нсм³/см³ [94]

Показатель	Сырье	Продукт
Плотность при 20°C, г/мл	0,854	0,841
Содержание ароматических углеводородов, мас. %, в том числе нафталиновых	20 4	8,0 0,05
Содержание общей серы, мг/кг	50	10
Фракционный состав, °C (нк-кк)	190-320	180-320

Таким образом, применение катализаторов, содержащих благородные металлы, для гидродеароматизации углеводородных фракций различного состава позволяет получать дизельные фракции, отвечающие требованиям, предъявляемым к дизельным топливам по содержанию серы и ароматических углеводородов.

2.2.2. Промышленные процессы гидродеароматизации средних дистиллятов

Процесс глубокой гидродеароматизации является неотъемлемой стадией при производстве современных высококачественных дизельных топлив, авиационного керосина и ракетных топлив. Применение для этой цели катализаторов на основе переходных металлов требует проведения процесса при высоких давлениях и температурах. Так, деароматизация дистиллятов с целью получения реактивных топлив для сверхзвуковой авиации, как правило, осуществляется на сульфидных катализаторах при давлении 150-200 атм. Следует отметить, что одновременное глубокое удаление сернистых и ароматических соединений из нефтяных фракций является сложной задачей. Для ее решения крупнейшими нефтяными компаниями были разработаны двухстадийные процессы, в которых на первой стадии происходит значительное обессеривание и частичное гидрирование сырья в присутствии сероустойчивых сульфидных катализаторов, а на второй стадии достигается глубокая гидродеароматизация и глубокое обессеривание в присутствии катализатора на основе благородных металлов [10-15].

Впервые метод двухстадийной глубокой гидродеароматизации с использованием на второй стадии сероустойчивых цеолитсодержащих катализаторов на основе благородных металлов был разработан и начал применяться в производстве в 90-х годах компанией Shell. Разработанная технология, имеющая английскую аббревиатуру «SMDH» (Shell Middle Distillates Hydrogenation) позволяет проводить глубокое насыщение ароматических соединений в газойлях при относительно низких парциальных давлениях водорода и температурах. Сырье с высоким содержанием серы и азота, до 1000 и 50 мг/кг соответственно, после первой стадии подвергается глубокому гидрированию на катализаторах второй стадии, сохраняющих в присутствии высокого содержания каталитических ядов, свою высокую активность. Кроме того, данный катализатор показывает хорошие результаты в раскрытии алифатических циклов компонентов дистиллята [69], в результате достигается большее увеличение цетанового числа по сравнению с обычными катализаторами гидрирования. Таким образом, описанный процесс хорошо подходит для гидрогенизации фракций, получаемых в результате вторичных процессов переработки нефти, таких как, например, газойль каталитического крекинга. Принципиальная схема данного процесса представлена на рисунке 20.

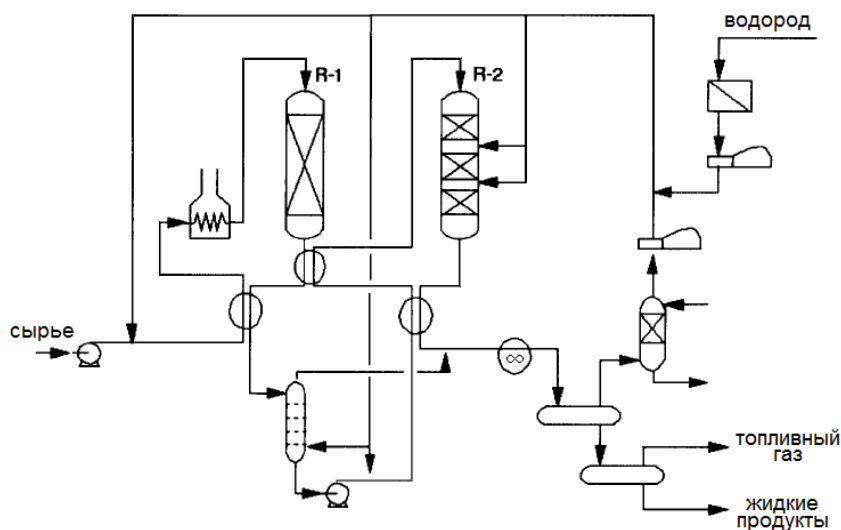


Рисунок 20 – Принципиальная схема процесса SMDH компании Shell. Обозначения: R-1 – реактор гидродесульфуризации, R-2 – реактор гидродеароматизации [69]

Вслед за компанией Shell большое число аналогичных двухстадийных процессов глубокой гидродеароматизации были разработаны другими ведущими зарубежными компаниями (таблица 21).

Таблица 21 – Фирмы-разработчики промышленных двухстадийных процессов гидродеароматизации дизельных фракций [10-15]

Фирма-разработчик	Состав катализатора	
	I стадия	II стадия
Shell	Ni-Mo	Благородный металл на цеолите
Criterion	Ni-Mo	Сульфиды благородных металлов
IFP	Ni-Mo	Благородные металлы
Haldor Topsoe	Ni-Mo	Благородные металлы на цеолите
UOP	Не указывается	Не указывается
Amoco	-	Pt, Pd на цеолите типа морденит
Akzo Nobel	Ni-Mo	Благородные металлы на носителе

Фирмой UOP для глубокой деароматизации разработан процесс MQD Unionfining [2]. Деароматизация с использованием благородных металлов является также составной частью процесса МАК Fining, который разработан для получения дизельных топлив, отвечающего строгим техническим и экологическим требованиям. Процесс запатентован совместно ExxonMobil, Akzo Nobel, Kellogg и Total-Fina [2] и в результате него наблюдается:

- сверхглубокое обессеривание на Co-Mo катализаторах;
- гидрокрекинг тяжелых дистиллятов на Ni-Mo катализаторах;
- деароматизацию – гидрирование полиароматических соединений на катализаторах, содержащих благородные металлы;

- депарафинизацию – снижение содержания *n*-алканов путем изомеризации в углеводороды *изо*-строения;
- улучшение низкотемпературных характеристик путем селективного гидрокрекинга *n*-алканов.

Технологии глубокой гидроочистки дизельного топлива, включающие глубокое обессеривание и гидродеароматизацию, применяются на ряде российских заводов. Так, на Комсомольском НПЗ по технологии «SynSat» в присутствии катализатора фирмы «Criterion Catalyst and Technology» двухстадийному гидрооблагораживанию подвергают смесь прямогонной дизельной фракции, легкого газойля коксования и нефти коксования. Описание основных характеристик указанного процесса, а также данные о его эффективности в литературе отсутствуют. Имеются лишь сведения о результатах опытного пробега установки с использованием в качестве сырья прямогонной дизельной фракции осуществленного в 2006 году. При 235-238°C и давлении водорода 50 атм. были получены целевые фракции (с концом кипения 360°C), содержащие 5 мг/кг серы, от 2,75 до 8,0 об. % ароматических углеводородов, в том числе 0,36-0,495 об. % ПАУ. Фракции имели цетановые числа от 56 до 62, плотность при 15°C 0,840-0,845 г/мл и температуру застывания минус 15°C. В то же время следует отметить, что при опытном пробеге использовалось сырье, которое достаточно легко подвергается деароматизации [95].

Следует заметить, что в настоящее время для получения дизельных топлив применяются и двухстадийные процессы деароматизации, в которых на обеих стадиях применяются никельсульфидные катализаторы. Однако в этом случае не удастся достичь низкого содержания ароматических соединений. Например, такой блок двухстадийной деароматизации входит в состав установки T-Star, работающей на Пермском НПЗ (разработчик - фирма Техасо). Это позволяет снизить содержание ароматических соединений в дизельной фракции, полученной с установки гидрокрекинга, с 45 до 25 мас. %, при этом обе стадии проводятся в жестких условиях - при 320-350°C и давлении 107-108 атм. [96].

Сотрудниками компании ЛУКОЙЛ на заводе в Бургасе (Болгария) было изучено влияние различных факторов (состав сырья, условия) на свойства продуктов, получаемых на промышленной установке каталитического крекинга [97]. Легкий газойль с установки каталитического крекинга далее смешивался с прямогонной

дизельной фракцией; затем смесевое сырье подвергалось гидрообработке с целью получения дизельных топлив. Детальное изучение характеристик различных легких газойлей крекинга позволило рассчитать, что замена одностадийной гидрообработки на Со-Мо катализаторах на двухстадийное гидрооблагораживание-деароматизацию с использованием на второй стадии Pt-Pd катализаторов значительно увеличит эффективность процесса. Это будет достигнуто за счет двукратного увеличения содержания легкого газойля каталитического крекинга в смесевом сырье; при этом в продукте будут содержаться только моноароматические соединения в количестве 12-16 мас. %.

Таким образом, процесс гидродеароматизации с использованием катализаторов на основе благородных металлов приобретает все большее значение для получения высококачественных дизельных и реактивных топлив. В связи с постоянным ужесточением требований, предъявляемых к указанным видам топлив, актуальной задачей является исследование как гидрирования модельного сырья так и гидродеароматизации средних дистиллятов на разрабатываемых катализаторах.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Вещества, использованные в работе

При приготовлении мезопористых материалов типа Al-HMS и Al-SBA-15 с различным соотношением Si/Al в качестве источника кремния использовали тетраэтоксисилан $\text{Si}(\text{OEt})_4$ производства фирмы “Merck” с $T_{\text{кип.}} = 168\text{ }^\circ\text{C}$, $d(20\text{ }^\circ\text{C}) = 0,934\text{ г/мл}$, $n_{\text{D}}^{20} = 1,382$ с содержанием основного вещества не менее 98%. В качестве источника алюминия использовали втор-бутоксид алюминия $\text{Al}(\text{втор-BuO})_3$ фирмы “Merck”, $T_{\text{кип.}} = 206\text{ }^\circ\text{C}$, $d(25\text{ }^\circ\text{C}) = 0,967\text{ г/мл}$.

В качестве структурирующего агента при синтезе материалов типа Al-SBA-15, использовали триблоксополимер полиэтилен- и полипропиленоксида Pluronic P₁₂₃, $(\text{EtO}_{20}\text{PrO}_{70}\text{EtO}_{20})$, с молярной массой равной 5800, Aldrich). При синтезе Al-HMS – *n*-гексадециламин (HDA, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$), $T_{\text{кип.}} = 330\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл.}} = 43\text{-}45\text{ }^\circ\text{C}$, Acros Organics),

В процессе формовки носителей катализаторов в виде экструдатов как связующее использовали псевдобемит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,5\text{ H}_2\text{O}$ зернением менее 56 мкм (90 мас. %). Характеристики псевдобемита: насыпная плотность 0,5 г/см³; влажность 15 мас. %; потери при прокаливании при 300^oC – 12,5 мас. %, при 800^oC – 26,8 мас. %; удельная поверхность 281 м²/г; примесь оксида натрия 0,03 мас. %, примесь оксида железа 0,05 мас. %.

Характеристики дизельной фракции, используемой для изучения активности катализаторов в гидрировании, приведены в главе «Обсуждение результатов»

Другие вещества:

- *n*-гептан «эталонный»;
- толуол марки осч;
- нафталин (99%, Aldrich);
- тетралин (99%, Aldrich);
- 2-метилнафталин (99%, Aldrich);
- дибензотиофен (Aldrich);
- кислота азотная марки осч;
- кислота соляная марки хч;
- кислота муравьиная марки хч;
- пероксид водорода 30%-ный раствор;

- гексагидрат платинохлористоводородной кислоты $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- хлорид палладия PdCl_2 ;
- аммиак водный концентрированный, марки ХЧ.

3.2. Синтез мезопористых алюмосиликатов типа Al-SBA-15

В стакан объемом 50 мл, снабженный магнитной мешалкой, поместили 20,83 г (0,1 моль) $\text{Si}(\text{OEt})_4$ и 2,46 г (0,01 моль) $\text{Al}(\text{втор-BuO})_3$. Полученную смесь перемешивали в течение 1 ч, затем добавляли ее по каплям к 25 мл водного раствора соляной кислоты с pH 1,5 и перемешивали еще 3 ч.

В колбу из полипропилена объемом 500 мл поместили 9,9 г (0,0017 моль) плуроника P_{123} , прибавили 350 мл раствора HCl (pH 1,5), перемешивали при 40°C до полного растворения темплата. Затем к раствору темплата при данной температуре прибавили смесь тетраэтоксисилана, вторбутоксид алюминия и разбавленной соляной кислоты и перемешивали в течение 3 ч. Колбу закрыли герметично, поместили в термостат и выдерживали при 95°C в течение 48 ч. Полученный осадок отфильтровали на воронке Бюхнера и высушили на воздухе. Далее образец помещали в муфельную печь и сушили при температуре 90°C в течение 5 ч, а затем при 110°C – 2 ч. После этого, с целью удаления темплата, температуру увеличивали со скоростью $60^\circ\text{C}/\text{ч}$ до значения 600°C и выдерживали 4 ч. В результате получили 6,50 г образца, с выходом близким к количественному.

Синтез образцов Al-SBA-15(5), Al-SBA-15(40) и Al-SBA-15(100) проводили по методике для Al-SBA-15(10) описанной выше, за исключением того, что было взято $\text{Al}(\text{втор-BuO})_3$ 4,92 г (0,02 моль), 0,615 г (0,0025 моль) и 0,246 г (0,001 моль), соответственно. Выходы, как и в случае синтеза Al-SBA-15(10) близки к количественным.

3.3. Синтез мезопористых алюмосиликатов типа Al-HMS

В полипропиленовый стакан объемом 500 мл, снабженный магнитной мешалкой и капельной воронкой, поместили раствор 0,615 г (0,0025 моль) $(\text{втор-BuO})_3\text{Al}$ в 35 мл изопропилового спирта.

При интенсивном перемешивании прибавили к нему по каплям 20,83 г (0,1 моль) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Перемешивали раствор 5 минут, прибавили к нему по каплям 40 мл дистиллированной воды, перемешивали в течение 30 минут.

В полипропиленовую колбу объемом 500 мл, снабжённую механической мешалкой и капельной воронкой, поместили 6,0 г (0,025 моль) *n*-гексадециламина, прибавили 30 мл изопропанола, перемешивали до полного растворения, после чего прибавили 100 мл дистиллированной воды. Получили густую однородную массу. К ней при интенсивном перемешивании порциями прибавили раствор смеси соединений кремния и алюминия, перемешивали 10 мин, прибавили по каплям 40 мл воды и перемешивали при комнатной температуре в течение 6 ч.

Смесь выдерживали без перемешивания при комнатной температуре в течение 20 ч. Осадок отфильтровали на воронке Бюхнера, сушили 24 ч при комнатной температуре, а затем медленно нагрели в сушильном шкафу до 110°C, сушили в течение 3 ч при температуре 110°C. Перенесли образец в муфельную печь, нагрели до 300°C со скоростью 3°/мин. Выдерживали при этой температуре 1 ч, нагрели от 300°C до 550°C со скоростью 3°/мин., прокаливали при 550°C в течение 6 ч, а затем при 650°C в течение 3 ч при интенсивной циркуляции воздуха. Выход готового мезопористого материала был близок к количественному.

Синтез образцов Al-HMS(10) и Al-HMS(100) проводили по методике, описанной выше для Al-HMS(40) за исключением того, что количество взятого (*втор*-BuO)₃Al составляло 2,46 (0,01 моль) и 0,246 г (0,001 моль), соответственно.

3.4. Формовка носителей катализаторов в виде экструдатов

При формовании носителей для катализаторов в виде экструдатов в качестве связующего использовали псевдобемит. Вначале готовили смесь, состоящую из мезопористого алюмосилката и псевдобемита тщательно перемешивали ее и растирали. Далее к этой смеси добавляли разбавленный дистиллированной водой раствор азотной кислоты, вымешивали «лепешку», нагревая ее при необходимости на водяной бане. Полученную массу продавливали через фильеры, сушили и прокаливали. Были получены экструдаты с содержанием активного компонента 35 мас. %.

Приготовление экструдатов, содержащих 35 мас. % мезопористого алюмосилката и 65 мас. % γ -Al₂O₃ осуществляли одинаковым образом для всех синтезированных материалов по следующей методике:

В фарфоровую ступку поместили 8,0 г мезопористого алюмосилката и 26,7 г псевдобемита, тщательно растерли в течение 20 минут. При перемешивании небольшими порциями постепенно прибавили раствор 0,53 мл концентрированной

азотной кислоты в 42 мл дистиллированной воды и перемешивали в течение 30 минут. Далее растирали в течение 20 минут, нагревая смесь на горячей водяной бане. После того как смесь стала вязкой и пластичной, она была сформована с помощью экструдера с диаметром выходного отверстия 1 мм. Экструдаты оставили сушиться на ночь, разделили на части длиной 4-5 мм, сушили при циркуляции воздуха 2 ч при 60°C, затем 2 ч при 80°C, 2 ч при 110°C, затем при 140°C в течение 2 ч. Прокаливали в муфельной печи в токе воздуха при 550°C в течение 3 ч. В результате после сушки и прокаливания получили экструдаты диаметром около 0,8 мм.

3.5. Нанесение платины и палладия на формованные носители

Образцы приготовленных в виде экструдатов носителей для катализаторов, пропитывали раствором, содержащим соединения платины и палладия. В качестве источников металлов при приготовлении катализаторов на основе Al-SBA-15 использовали хлорид тетраамминплатины (II) и хлорид тетраамминпалладия (II). Катализаторы на основе Al-HMS также получали методом пропитки, используя водный гексагидрат платинохлористоводородной кислоты и водный раствор H_2PdCl_4 полученный растворением хлорида палладия (II) в 0,2 М растворе соляной кислоты взятой в соответствии со стехиометрией.

Образцы приготовленных в виде экструдатов носителей для катализаторов, перед нанесением солей металлов прокаливали в муфельной печи при 380-400°C в течение 2 ч, охлаждали в атмосфере сухого аргона до 200°C, быстро переносили в бюкс с притертой крышкой, охлаждали до 40-50°C и взвешивали. Далее прокаленные носители пропитывались водными растворами соединений благородных металлов. Количество нанесенных платины и палладия для носителей на основе Al-SBA-15 составляло 0,25 мас. % и 1,0 мас. %, а для образцов на основе Al-HMS – 0,2 и 0,8 мас. %, соответственно. Общий объем пропиточного раствора рассчитывали исходя из того, чтобы после прибавления раствора к носителю слой жидкости над экструдатами в бюксе не превышал 2 мм. Пропиточный раствор прибавляли к носителю при перемешивании. Бюкс закрывали крышкой, аккуратно перемешивали в течение 10 минут. Далее перемешивание осуществляли периодически один раз в 10 минут в течение 2 часов, образцы оставляли на сутки. Воду удаляли, нагревая на роторном испарителе при 60°C.

В зависимости от используемых соединений платины и палладия, сушка осуществлялась в различных режимах. Образцы, полученные нанесением хлорида

тетраамминплатины (II) и хлорида тетраамминпалладия (II) сушили в вакууме на роторном испарителе при 60°C в течение 6 ч. Образцы, полученные нанесением из водного раствора платинохлористоводородной кислоты (IV) и тетрахлоропалладиевой кислоты (II) сушили 1 ч при 60-70°C, 2 ч при 80-85°C, 2 ч при 120°C и затем 3 ч при 160°C.

3.6. Активация образцов с нанесенными соединениями платины и палладия

Далее носители с нанесенными соединениями благородных металлов в зависимости от типа прекурсоров были подвергнуты активации в различных условиях. Образцы, полученные пропиткой водными растворами хлорида тетраамминплатины (II) и хлорида тетраамминпалладия (II) после сушки при 60°C в вакууме, помещали в трубчатый кварцевый реактор. После этого, через реактор начинали продувать воздух. Далее с помощью регулятора температуры «Термодат» был задан нагрев реактора по следующей схеме:

- 1) Нагрев до 300°C со скоростью 30 °C/ч;
- 2) Термостатирование при 300°C в течение 3 ч.

Далее с целью удаления воздуха из реактора его продували аргоном в течение 5 минут, после чего вместо аргона начинали подавать водород и установили программу нагрева реактора до 400°C за 1 ч. Далее следовала активация катализаторов в токе водорода при 400°C в течение 15 ч.

Образцы, пропитанные раствором платинохлористоводородной (IV) кислоты и тетрахлоропалладата (II) водорода после сушки описанной в п.2.5 активировали в токе водорода в следующих условиях:

- 1) нагрев до 250°C со скоростью 100°C/ч;
- 2) выдержка при 250°C в течение 1 ч;
- 3) нагрев от 250°C до 450°C со скоростью 50°C;
- 4) выдержка при 450°C в течение 3 ч.

3.7. Методы исследования физико-химических характеристик мезопористых материалов и катализаторов

Количественный анализ на содержание кремения и алюминия в мезопористых алюмосиликатах осуществляли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с

использованием прибора AAnalyst производителя PerkinElmer. Для этого материалы предварительно сплавляли со смесью тетрабората лития и фторида лития, после чего растворяли в винной кислоте.

Характеристики структуры образцов, такие как удельную поверхность, общий объем пор и их распределение определяли методом низкотемпературной (77К) адсорбции-десорбции азота, используя прибор Gemini VII 2390 (V1.02 t) фирмы Micromeritics. С целью дегазации образцов их выдерживали в вакууме при 300°C в течение 12 ч до установления стационарного значения давления около $3 \cdot 10^{-3}$ атм. Удельная поверхность была рассчитана по модели BET (Brunauer–Emmett–Teller) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0,2$. Общий объем пор и распределение пор по радиусам рассчитан по модели ВЈН (Barret-Joyner-Halenda) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0,95$.

Наличие упорядоченной структуры устанавливали методом рентгенофазового анализа на малых углах. Рентгенограммы снимали на дифрактометре SAXSess производства Anton Paar, излучение CuK_α , $\lambda = 1,5418$. Расчет межплоскостных расстояний d проведен по формуле $d = \lambda/2\sin\theta$, где θ – угол при котором наблюдается максимум рефлекса.

Просвечивающие электронные микрофотографии (ПЭМ) образцов мезопористых алюмосиликатов и катализаторов были выполнены на приборе LEO912 AB OMEGA, с кратностью увеличения от 80 до 500 000 раз, и разрешением изображения 0,2 – 0,34 нм.

Кислотность мезопористых алюмосиликатов определяли на приборе УСГА-101. Для этого исследуемый образец в виде фракции 0,5-0,25 мм массой ~0,1 г помещали в кварцевый реактор между слоями частиц кварца фракции 1-0,5 мм. Образец обрабатывали в токе гелия при 500°C в течение 1 ч с последующей продувкой азотом. Насыщение проводили в токе осушенного аммиака, разбавленного азотом, при температуре 60°C в течение 15 мин. Удаление физически адсорбированного аммиака проводили при 100°C в токе сухого гелия в течение 1 ч со скоростью продувки гелием 30 мл/мин. Для получения кривой ТПД образец остужали до 50-60°C и постепенно повышали температуру до 500°C со скоростью 8°/мин. Сигналы от катарометра и от датчика температуры регистрировали параллельно через многоканальный АЦП с помощью программы ESCOCHROM.

Регистрацию спектров ЯМР производили на спектрометре Bruker AVANCE-II 400 с магнитным полем 9,4 Тс, что соответствует рабочим частотам $\nu^{27}\text{Al}=104.23$ МГц. Спектры ЯМР на ядрах ^{27}Al записывали для воздушно-сухих образцов при вращении под магическим углом ($54,7^\circ$) с частотой 12 кГц и использованием ротора 4 мм ZrO_2 . В качестве внешнего стандарта (0 м.д.) использовался 1М водный раствор $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Для регистрации спектров использовалась одноимпульсная последовательность (15°-импульс). Период повторения импульсной последовательности составлял 0,5 с. Количество повторов – 2048.

3.8. Модельные смеси, используемые для изучения гидрирования

Для изучения гидрирования моно- и диароматических соединений использовались следующие растворы в *n*-гептане, содержащие :

- 1) 6 мас. % 2-метилнафталина;
- 2) 4 мас.% нафталина и 18 мас. % толуола;

Ароматические соединения, используемые для приготовления смесей, содержали, по данным флуоресцентного анализа, следующие количества серы:

нафталин – 130 мг/кг (получали возгонкой исходного вещества фирмы Aldrich, содержащего 315 мг/кг S);

2-метилнафталин – 530 мг/кг (получали очисткой исходного вещества фирмы Aldrich методом окислительного обессеривания, методика которого описана ниже).

2-метилнафталин, содержащий 5120 мг/кг серы, перед использованием очищали методом окислительного обессеривания до уровня 530 мг/кг. Для этого в стакан, снабженный магнитной мешалкой, поместили 50 г 2-метилнафталина, содержащего 5120 мг/кг серы, прибавили 50 г *n*-гептана, а затем прибавили 5 г 86%-ной муравьиной кислоты и 17,7 г 30%-ного раствора пероксида водорода; смесь перемешивали 4 ч при 50°C . Далее смесь была промыта 5 раз дистиллированной водой в делительной воронке и оставлена сушиться на ночь над хлористым кальцием на 24 ч. Раствор пропустили через колонку длиной 15 см и диаметром 7 мм, наполненную силикагелем для удаления продуктов окисления. Далее через силикагель был пропущен небольшим порциями гептан для более полного удаления 2-метилнафталина. Соединили промывные растворы с основной порцией продукта. Далее с объединенным раствором были дважды проведены описанные выше операции, за исключением того, что для окисления использовались другие количества муравьиной кислоты и перекиси водорода: при

первом повторе было взято 1,7 г муравьиной кислоты и 5,9 г пероксида водорода; во втором - 0,55 г и 1,97 г, соответственно. В полученном растворе 2-метилнафталина в *n*-гептане содержание компонентов определяли методом ГЖХ, содержание серы – флуоресцентным методом. В результате трех последовательных очисток содержание серы снизилось, в пересчете на исходный 2-метилнафталин, в 10 раз. Полученный раствор был использован в дальнейшем при приготовлении модельных смесей для изучения гидрирования.

При изучении влияния серы на результаты гидрирования в автоклаве, в модельную смесь добавляли дибензотиофен в количестве 400 мг/кг в пересчете на серу. При изучении влияния серы на результаты гидрирования на проточной установке, в исходную смесь добавляли дибензотиофен в количестве 150 мг/кг в пересчете на серу.

3.9. Методика проведения каталитических экспериментов в автоклаве

Реакцию проводили в автоклаве (внутренний объем 7 см³), снабженном магнитной мешалкой и манометром. В автоклав загружали 100 мг мелкорастёртого катализатора и 1 мл субстрата. Катализатор предварительно был восстановлен в проточном реакторе в режиме, указанном в п.3.4. Автоклав заполняли водородом до давления 3 МПа. Реакцию проводили в интервале температур от 200 до 300°C при постоянном перемешивании в течение заданного времени (от 0,5 до 9 ч). После окончания реакции автоклав быстро охлаждали до комнатной температуры, давление снижали до атмосферного. Анализ продуктов проводили методами ГЖХ и хроматомасс-спектрометрии.

3.10. Тестирование катализаторов гидрирования на проточной установке

Активность катализаторов, полученных по п.3.4, исследовали также на проточной установке с неподвижным слоем катализатора. Схема установки приведена на рисунке 21. Установка состоит из стального реактора диаметром 10 мм (1), помещенного в трубчатую печь с регулируемым нагревом (3). Реактор соединен с приемником для сбора жидких продуктов с отводом образующихся газов, а также линией подачи водорода (4) и сырья (2) в реактор. Приемник для сбора жидких продуктов (6) термостатирован при 0°C. Катализатор в количестве 4,0 г загружали в реактор на сетку из стали следующим образом. Вначале загружали 2,0 г катализатора, затем насыпали слой инертного материала (SiC), равный по высоте слою катализатора, затем снова 2,0 г катализатора и такой же слой инертного материала.

После загрузки реактора систему герметизировали, заполняли аргоном, и опрессовывали. Далее, подачу аргона отключали, и включали подачу водорода тем самым, постепенно замещая им инертный газ. Далее реактор нагревали до требуемой температуры от 200 до 340°C, выдерживали в течение 1 ч и подавали смесь сырья с водородом. Сырье подавали насосом от хроматографа ВЭЖХ со скоростью 0,2 мл в минуту. Массовая скорость подачи модельных углеводородных смесей составляла 1,7-2,1 ч⁻¹, массовая скорость подачи дизельной фракции составляла 2,4 ч⁻¹; объемное соотношение водород: углеводород - 300 нсм³/см³.

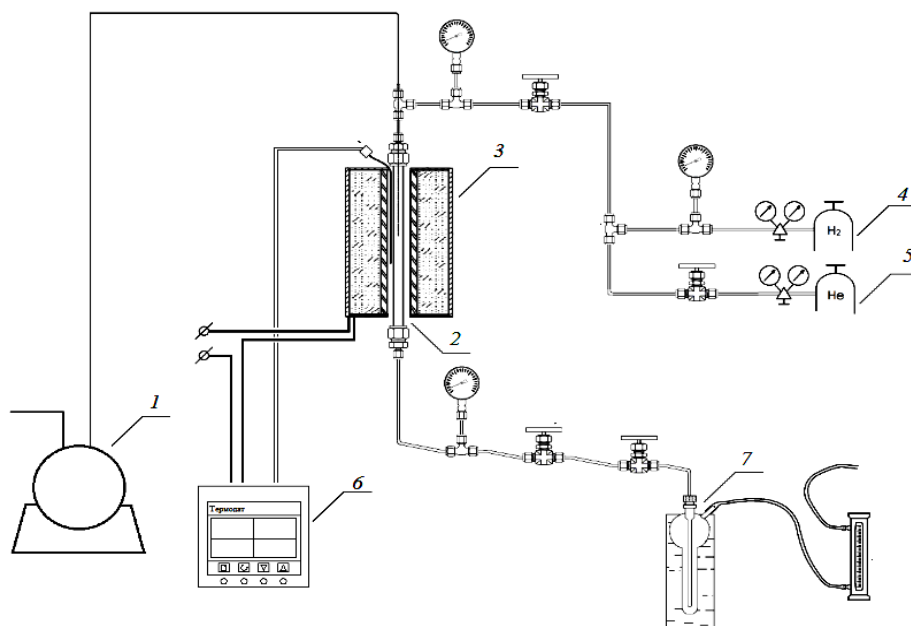


Рисунок 21 – Схема установки для изучения гидрирования под давлением водорода. Обозначения: 1 - жидкостной насос для подачи сырья, 2 - трубчатый реактор, 3 - трубчатая печь, 4 - баллон с водородом, 5 - баллон с гелием, 6 - регулятор и контролер температуры «Термодат-17Е3», 7 - охлаждаемый приемник для сбора жидких продуктов

Первую пробу начинали отбирать через 1 ч после начала подачи сырья и отбирали в течение 1 ч, далее аналогичные пробы отбирали до тех пор, пока в течение нескольких часов не образуются жидкие продукты одинакового состава. Как правило, отбирались 7-10 проб. Жидкие продукты анализировали методом ГЖХ и хроматомасс-спектрометрии (п.3.9 и 3.10). Выход газообразных продуктов рассчитывали по разнице между массой поданного сырья и собранных жидких продуктов.

3.11. Анализ состава продуктов гидрирования методом ГЖХ

Количественный анализ жидких продуктов проводили на газожидкостном хроматографе Кристалл-Люкс с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной

колонкой Petrocol™ (Supelco), 0,25 мм x 50 м, газ-носитель – гелий при программировании температуры, указанном в таблице 22.

Таблица 22 – Программирование температуры колонки при анализе продуктов гидрирования

Точка нагрева	T, °C	Время выдержки, мин	Скорость нагрева до следующей точки, °C/мин
1	35	15	5
2	80	10	10
3	150	10	10
4	200	15	0

Обсчет хроматограмм производился при помощи программного обеспечения NetChrom 2.1.

3.12. Анализ состава продуктов методом хроматомасс-спектрометрии

Качественный состав жидких продуктов определяли методом хроматомасс-спектрометрии на приборе Finnigan MAT 95 XL, оборудованном хроматографом с капиллярной колонкой Varian VF-5MS (30 м x 0.25 мм x 0.25 мкм), газ-носитель – гелий (1,5 см³/мин). Программирование температуры проводили в следующем режиме: выдержка при 34°C в течение 5 мин, затем нагрев до 290°C со скоростью 10°C/мин, затем выдержка в течение 10 мин. Обработка результатов проводилась с использованием программного комплекса Xcalibur. Идентификацию продуктов проводили на основании сравнения их масс-спектров со спектрами соединений, имеющихся в библиотеке, прилагаемой к программе.

3.13. Определение содержания серы в продуктах

Содержание серы в исходных соединениях и продуктах реакции определяли флуоресцентным методом на приборе Multi EA3100 с детектором HORIBA AP5A-360A.

3.14. Определение содержания ароматических углеводородов в дизельных фракциях

Содержание ароматических углеводородов в дизельных фракциях определяли в соответствии со стандартом ГОСТ Р ЕН 12916-2008.: Нефтепродукты. Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции. Анализ проводили во ВНИИ по переработке нефти (Москва) на хроматографе Shimadzu 005221 А, длина колонки 25 см, температура анализа 24°C, жидкая фаза – *n*-гептан, сорбент – силикагель с цианоаминогруппами.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании анализа научных публикаций и патентов можно сделать вывод о том, что активность гетерогенных катализаторов на основе благородных металлов в гидродеароматизации углеводородного сырья, содержащего сернистые соединения, зависит как от природы и количества нанесенных металлов, так и от физико-химических свойств носителя. Согласно ряду исследований, посвященных данной тематике, биметаллические платино-палладиевые катализаторы, в отличие от монометаллических платиновых и палладиевых, имеют значительно более высокую активность в гидрировании ароматических углеводородов в присутствии сернистых соединений. Среди различных физико-химических свойств носителя катализатора большое влияние на его активность оказывают такие характеристики, как удельная поверхность, удельный объем пор и их распределение по размеру. Тем не менее, для катализаторов на основе благородных металлов, в особенности при их использовании в реакциях гидрирования ненасыщенных углеводородов в присутствии сернистых соединений, особого внимания заслуживают кислотные характеристики носителя, поскольку особенности их влияния не характерны в целом для всех катализаторов гидрирования. В общем случае, с ростом кислотности носителя при условии плотного осаждения частиц металлов на его поверхности активность катализаторов возрастает. Это объясняется тем, что с поверхности частиц благородных металлов, из-за их близкого расположения относительно кислотных центров, происходит частичное снятие электронной плотности, что в свою очередь улучшает адсорбцию ароматических углеводородов на поверхности металлических частиц, и кроме того приводит к тому, что образование связи металл-сера становится энергетически менее выгодным. Последний факт является причиной повышения сероустойчивости катализаторов на основе благородных металлов. Тем не менее, в литературе описано множество экспериментов, с использованием в качестве кислотных носителей цеолитов, и в них установлено, что зависимость активности катализаторов от кислотности носителей, при достаточной ширине ее диапазона, проходит через максимум. Данный факт, обусловлен тем, что носители после пропитки соединениями платины и палладия подвергаются сушке, а в случае сильной кислотности носителя возникает сложность с полным удалением воды. Это в последствие приводит к тому, что частицы металлов после активации не имеют достаточно плотного контакта с поверхностью кислотного

носителя, и описанные выше электронные эффекты не могут быть реализованы. Таким образом, можно сделать вывод о крайней важности тщательной сушки носителей с нанесенными соединениям металлов перед их активацией.

Исходя из небольшого числа публикаций, в которых очень поверхностно описаны составы некоторых промышленных катализаторов второй стадии двухстадийной гидродеароматизации [10-15], следует, что используемые в промышленности катализаторы представляют собой биметаллическую платино-палладиевую композицию на цеолитсодержащем носителе. Поскольку, получение таких катализаторов в виде прочных и износостойких гранул невозможно без использования связующего то состав промышленного катализатора можно представить как Pt-Pd/цеолит/связующее.

Несмотря на то, что за рубежом процесс двухстадийной гидродеароматизации довольно распространен, а для его осуществления уже разработаны и применяются катализаторы на основе благородных металлов и цеолитов, разработка новых катализаторов для второй стадии данного процесса не прекращается и более того, активно ведется и в настоящее время. В основном это связано с недостатками цеолитов, как кислотных компонентов носителей катализаторов. Первый их недостаток заключается в том, что цеолиты обладают преимущественно сильными кислотными центрами, что может приводить в условиях второй стадии гидродеароматизации к значительному выходу побочных продуктов крекинга, в том числе газов. Другой недостаток цеолитов, связан, с тем, что они имеют небольшие значения среднего диаметра пор 5-10 Å, сопоставимые с размерами молекул многих веществ, входящих в состав средних дистиллятов. Очевидно, что в таких условиях имеют место диффузионные ограничения, приводящие в конечном итоге к снижению выходов целевых продуктов и необходимости проводить процесс при меньших скоростях подачи сырья.

В связи с этим, перспективными кислотными компонентами носителей биметаллических платино-палладиевых катализаторов второй стадии двухстадийной гидродеароматизации, по нашему мнению, являются структурированные мезопористые алюмосиликаты типов Al-SBA-15 и Al-HMS. Указанные материалы обладают мягкой кислотностью, большим диаметром пор – от 30 до 80 Å, а также высокими значениями удельной поверхности – до 1050 м²/г. Помимо этого преимущества, в процессе синтеза материалов Al-SBA-15 и Al-HMS, в отличие цеолитов, не требуется применение

высоких температур и давлений, при том, что исходные реагенты, как и в случае цеолитов, представляют собой продукты крупнотоннажного производства.

В настоящей работе были получены мезопористые алюмосиликаты Al-SBA-15 и Al-HMS с различными кислотными характеристиками. Для решения этой задачи на стадии синтеза материалов варьировали соотношение соединений кремния и алюминия, которое в пересчете на атомное соотношение Si/Al составляло от 5 до 100. После исследования различными физико-химическими методами, на основе алюмосиликатов Al-SBA-15 и Al-HMS с применением связующего были получены платино-палладиевые катализаторы, качественный состав каждого из которых Pt-Pd/(мезопористый алюмосиликат)/ γ -Al₂O₃. Данные катализаторы были охарактеризованы методами РФЭС, ПЭМ, после чего на них было изучено гидрирование ароматических углеводородов в составе различных модельных смесей, а также процесс гидродеароматизации гидроочищенной дизельной фракции.

4.1. Гидродеароматизация углеводородного сырья на катализаторах состава Pt-Pd/Al-SBA-15/ γ -Al₂O₃

4.1.1. Синтез алюмосиликатов типа Al-SBA-15 и их свойства

На первом этапе приготовления серии Pt-Pd катализаторов на основе алюмосиликатов типа Al-SBA-15 с различным соотношением Si/Al, стояла задача синтеза данных материалов. Для ее решения был использован подход сотрудников кафедры Химии нефти и органического катализа Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, описанный в работе [98] и основанный на методике авторов [99]. Основное различие методики в [98] от [99] заключается в том, что вместо *трет*-бутоксид алюминия в качестве исходного соединения алюминия был использован его *втор*-бутоксид.

Принципиальный подход к синтезу алюмосиликатов Al-SBA-15, не отличается от такового для структурированных мезопористых алюмосиликатов любого другого типа. Суть его заключается в том, что к концентрированному раствору поверхностно активного вещества, молекулы которого входят в состав гексагонально упакованных цилиндрических мицелл, прибавляют смесь соединений кремния и алюминия. В результате ее гидролиза, на поверхности указанных мицелл образуется

структурированный осадок смешанных гидроксидов. Далее этот осадок промывают, сушат и с целью удаления органического темплата, а также разложения гидроксидов Si и Al до их оксидов, прокаливают в токе воздуха (рисунок 22).

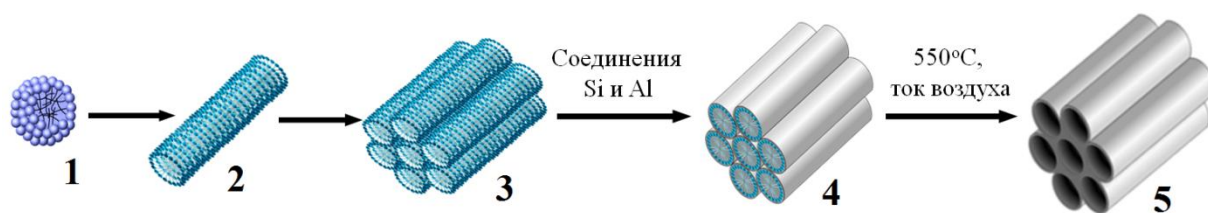


Рисунок 22 – Принципиальная схема синтеза структурированных мезопористых алюмосиликатов. Обозначения: 1,2,3 – формы мицелл в растворе поверхностно активного вещества при его различных концентрациях, 4 – структурированный осадок смешанных гидроксидов кремния и алюминия, 5 – мезопористый материал

В данной работе, в соответствии с методикой в [98], в качестве исходных соединений кремния и алюминия для синтеза материалов Al-SBA-15, были выбраны тетраэтоксисилан – $\text{Si}(\text{OEt})_4$ и втор-бутоксид алюминия – $\text{Al}(\text{втор-BuO})_3$. Поверхностно активное вещество представляло собой триблок-сополимер полиэтилен- и пропиленоксида $(\text{EtO})_{20}(\text{PrO})_{70}(\text{EtO})_{20}$ – плуроник P123. Структурирование осадка смешанных гидроксидов кремния и алюминия происходило в герметично закрытой полипропиленовой колбе при температуре 95°C , в течение 48 ч. После сушки и прокаливания в токе воздуха были получены мезопористые алюмосиликаты в виде мелкодисперсных порошков с количественными выходами. Синтез каждого образца Al-SBA-15, без учета временных пауз между стадиями, занимал около 77 ч.

Следует отметить, что помимо условий, указываемых в оригинальных методиках синтеза структурированных мезопористых алюмосиликатов, заметное влияние, на их свойства оказывают и такие тонкости, как, например, интенсивность перемешивания или скорость прибавления реагентов. В связи с этим, в научных публикациях, в которых каким-либо образом исследуются структурированные мезопористые алюмосиликаты, в частности Al-SBA-15, обязательно приводятся их характеристики, полученные комплексом различных физико-химических методов.

Все синтезированные алюмосиликаты типа Al-SBA-15, согласно данным низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, обладают высокими удельными поверхностями ($686\text{--}848\text{ м}^2/\text{г}$), большим удельным объемом пор ($0,64\text{--}1,18\text{ см}^3/\text{г}$) и средним диаметром пор от 43 до 70 \AA . Материалы с Si/Al 5 и 10 имеют меньшие значения удельной поверхности, по сравнению с образцами с более низким

содержанием алюминия. Так, Al-SBA-15(100) имеет $S_{уд.}$ 848 м²/г, то Al-SBA-15(10) – 758 м²/г. Явной зависимости между содержанием в материалах алюминия и их средним размером пор не наблюдается (таблица 23).

Таблица 23 – Структурные характеристики материалов Al-SBA-15 (X)*

Мезопористый материал	$S_{уд.}, м^2/г$	$D_{пор}, \text{Å}$	$V_{пор}, см^3/г$
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

* X – соотношение Si/Al (ат.) в смеси реагентов на стадии синтеза.

Для синтезированных в данной работе материалов Al-SBA-15 на изотермах адсорбции/десорбции азота характерно наличие петли гистерезиса IV типа, и узкое распределение пор по размерам с положением максимумов в интервале 40-75Å. В качестве примера на рисунке 23 представлены изотерма и распределение пор по размерам образца Al-SBA-15(100).

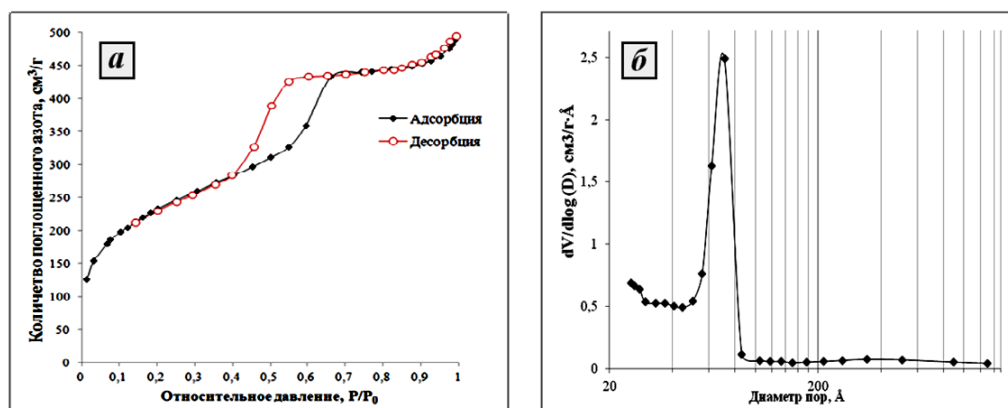


Рисунок 23 – Изотерма адсорбции/десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) образца Al-SBA-15(100)

Упорядоченность пористой структуры материалов подтверждается методом рентгеновского малоуглового рассеяния. Для рентгенограмм всех образцов характерно наличие пиков в области малых углов, так, например, для Al-SBA-15(100) (рисунок 24а) рассчитанное значение межплоскостного расстояния составляет 81Å. Гексагональный порядок расположения пор и их вытянутая форма, наглядно подтверждаются данными просвечивающей электронной микроскопии. На рисунках 24б и 24в в качестве примера представлены микрофотографии материала Al-SBA-15(100).

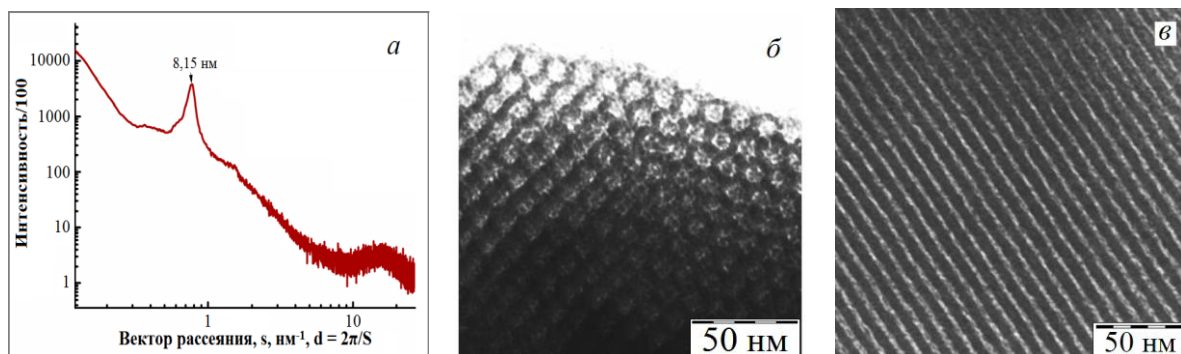


Рисунок 24 – Рентгенограмма малоуглового рассеяния (а) и микрофотографии поперечной (а) и продольной (б) структуры пор частиц образца Al-SBA-15(100)

Методом атомно-адсорбционного анализа установлено, что атомное соотношение Si/Al в материалах Al-SBA-15 близко к мольному соотношению реагентов в реакционной смеси, что, учитывая высокие выходы, свидетельствует о количественном осаждении алюминия и кремния. Тем, не менее, очевидно, что, несмотря на это, алюминий в каждом образце алюмосиликата может с большой вероятностью находиться как в структуре алюмосиликата, так и в виде отдельных мелких частиц Al_2O_3 . Это связано со значительно большей скоростью гидролиза *втор*-бутоксид алюминия по сравнению с тетраэтоксисиланом.

Поэтому, с целью установить долю ионов Al^{3+} с тетраэдрическим окружением, то есть входящих в состав атомной структуры алюмосиликата, материалы были исследованы методом твердотельного ЯМР ^{27}Al . В спектре образца Al-SBA-15(10) присутствуют два пика с положениями максимумов при 51,8 и 3,9 м.д. (рисунок 25). Площадь первого пика, соответствующего тетраэдрическому окружению составляет более 63 % от общей площади этих пиков, что говорит о преимущественном нахождении ионов алюминия в структуре алюмосиликата.

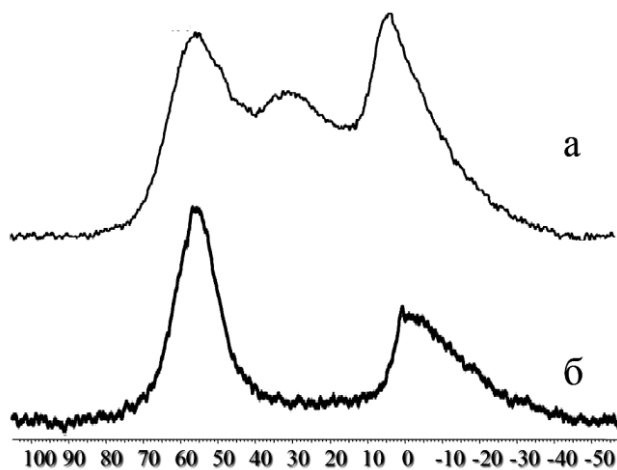


Рисунок 25 - Результаты твердотельного ЯМР ^{27}Al образцов Al-SBA-15(5)(а) и Al-SBA-15(10) (б)

В случае материала Al-SBA-15(5), доля вне решеточного алюминия выше, чем в случае Al-SBA-15(10). Кроме того, помимо указанных двух пиков, в спектре этого материала имеется пик с положением максимума около 30 м.д. В соответствии с литературными сведениями, данный пик относят к алюминию с пентаэдрическим окружением (рисунок 25).

Термопрограммируемая десорбция аммиака показала, что для образца Al-SBA-15(5) общая концентрация кислотных центров составляет 495 мкмоль/г, причем спектр кислотности имеет четко выраженный максимум при 203°C. Для материала Al-SBA-15(10) общая концентрация кислотных центров составляет 310 мкмоль/г, для Al-SBA-15(100) – 25 мкмоль/г. Кислотность образцов снижается с уменьшением содержания в них алюминия (рисунок 26).

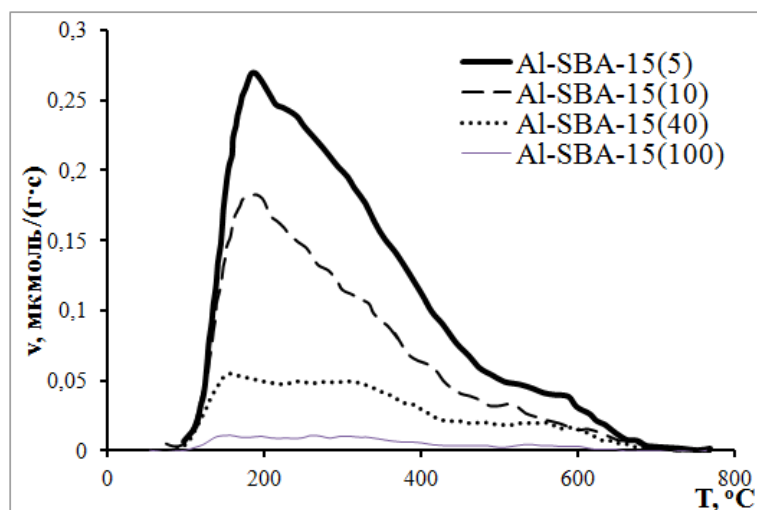


Рисунок 26 – Спектры кислотности образцов Al-SBA-15(X), полученные методом ТПД NH₃

Таким образом, полученные материалы Al-SBA-15 имеют средние диаметры пор от 43 до 74 Å, высокую удельную поверхность (до 848 м²/г) и большой удельный объем пор. С ростом содержания алюминия общая кислотность материалов увеличивается. Подтверждена гексагональная упорядоченность структуры всех образцов.

4.1.2. Приготовление катализаторов состава Pt-Pd/Al-SBA-15/γ-Al₂O₃ и их физико-химические характеристики

В большинстве научных публикаций, посвященных изучению гидрирования ароматических соединений на катализаторах на основе благородных металлов, носители

катализаторов являются порошками, либо частицами размером 0,05-0,1 мм. В то же время известно, что промышленные катализаторы представляют собой гранулы (экструдаты), обладающие высокой прочностью и износостойкостью, показателей по которым нельзя достичь без применения связующего. Очевидно, что свойства цеолитсодержащего носителя, полученного с использованием связующего, значительно отличаются от свойств самого цеолита. Это, в свою очередь приводит и к различной активности приготовленных на их основе катализаторов. В связи с этим, в настоящей работе катализаторы формовали в цилиндрические гранулы с использованием в качестве связующего псевдобемита российского производства. В тех случаях, когда гидрирование ароматических углеводородов проводили в автоклаве, гранулы катализатора после активации измельчали в мелкодисперсный порошок, а при проведении экспериментов в проточном реакторе их использовали в неизменном виде.

Одной из основных задач в процессе приготовления Pt-Pd катализаторов является получение на поверхности его носителя преимущественно частиц интерметаллидов. В особенности, это касается необходимости максимальной степени вхождения в структуру интерметаллида атомов платины, как более склонных к образованию сульфидов, как следствие отравлению сернистыми соединениями. В связи с этим, следует, что пропитка носителей должна осуществляться с использованием раствора, содержащего одновременно соединения и платины, и палладия, для обеспечения равномерности их распределения на поверхности носителя. Кроме того, на степень образования интерметаллидов платины и палладия, большое влияние оказывают последующие условия сушки и активации.

В литературных данных имеются сведения о некоторых преимуществах использования на стадии пропитки соединений платины и палладия, в которых ионы металла входят в состав катиона, в частности, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Данное преимущество авторы [24] объясняют тем, что благодаря возможности химического взаимодействия данных катионов с гидроксильными группами носителя, после активации катализаторов, увеличивается энергия адгезии частиц благородных металлов с поверхностью кислотного носителя. Тем не менее, в других научных публикациях, в частности [26], имеются также и результаты, показывающие, что высокой адгезии

платино-палладиевых частиц, и как следствие значительной сероустойчивости катализаторов можно добиться, используя и анионные комплексы благородных металлов, например, более доступные H_2PtCl_6 и H_2PdCl_2 .

Фактически, авторы [24] показали преимущество использования катионных комплексов платины и палладия только лишь для катализаторов на основе цеолитов. В связи с этим, сделанный ими вывод о распространении этого явления на свойства платино-палладиевых катализаторов на основе кислотного материала любого другого типа нельзя назвать корректным. Как известно, цеолиты, благодаря наличию у них сильных кислотных центров, способны крайне прочно связывать адсорбированную воду и для обеспечения высокой степени ее удаления на стадии сушки требуется применение высоких температур (400-450°C). Следует отметить, что максимальная температура, при которой еще не наблюдается разложение исходных соединений платины и палладия намного ниже. Так, например, при использовании таких веществ, как H_2PtCl_6 и H_2PdCl_4 пропитанные ими носители нельзя нагревать выше 160°C. Очевидно, что после сушки в таких условиях в носителе будет наблюдаться значительное количество не десорбированной воды. Но, как уже было сказано выше, недостаточное удаление воды приводит к значительному снижению энергии адгезии частиц металлов с поверхностью носителя. В результате этого частичное снятие электронной плотности с их поверхности затрудняется и, как следствие, увеличение активности катализатора с ростом кислотности его носителя может и не наблюдаться.

Таким образом, на основании вышеизложенного, преимущество использования катионных комплексов благородных металлов, вероятно, имеет место только в случае невозможности проведения эффективной сушки носителя после пропитки. Другими словами, активность катализаторов, кислотные компоненты которых значительно менее гигроскопичны, будет в существенно меньшей степени зависеть от природы используемых на стадии пропитки соединений благородных металлов.

В связи с тем, что мезопористые алюмосиликаты Al-SBA-15, обладают мягкими кислотными центрами, то активность катализаторов на их основе, в отличие от цеолитов, должна в значительно меньшей степени зависеть от выбора исходных соединений платины и палладия. Тем не менее, в связи с тем, что преимущество

использования соединений платины и палладия, в которых атомы металлов входят в состав катиона, все же имеет место, хотя бы как способ снижения влияния условий сушки на активность получаемых катализаторов, было принято решение использовать рекомендованные авторами [24,25] $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и проводить активацию катализаторов в рекомендованных ими условиями.

В тех же работах, в которых указывается, преимущество данных соединений платины и палладия, представлен также вывод, об оптимальном их соотношении при пропитке носителей. По мнению авторов, таковым можно считать атомное соотношение Pt/Pd равное 1/4, в связи с тем, что частицы интерметаллида платины и палладия, как они установили, имеют именно такой состав. Недостатком стратегии проведения экспериментов авторами можно считать фиксирование суммарной массовой доли обоих металлов в каждом катализаторе, в результате чего, в отдельных катализаторах содержание металлической платины доходило до 1,1 мас. %, при том, что для промышленных катализаторов даже содержание более 0,3 мас. % часто считается неприемлемым из-за ее дороговизны. Поэтому, в связи со значительно большей доступностью палладия, имело бы смысл провести часть экспериментов с одним и тем же количеством платины и варьируя содержание палладия. Несмотря на то, что при атомном соотношении Pd/Pt более 4 часть палладия не войдет в состав интерметаллида, весьма вероятно, что активность катализатора может увеличиться за счет гидрирующей активности монометаллических палладиевых частиц и их сульфидов. Кроме того, в работах [90,92], имеются данные, из которых следует, что образцы с большим содержанием палладия при одном и том же количестве платины обладают более высокой активностью в гидрировании серосодержащих соединений, из-за специфики анализа по ГОСТ Р ЕН 12916-2008 формально идентифицируемых как ПАУ.

На основании вышеизложенной информации, было решено приготовить серию катализаторов, с содержанием металлических платины 0,25, а палладия и 1,0 мас. %, соответственно. Общая схема приготовления катализаторов представлена на рисунке 27.

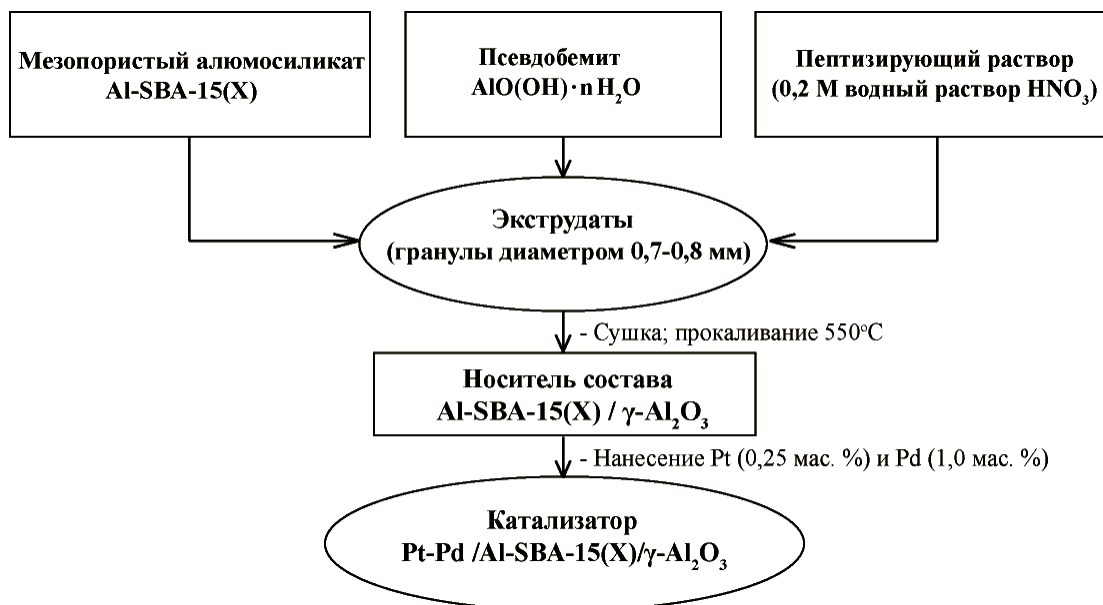


Рисунок 27 - Схема приготовления Pt-Pd катализаторов на основе материалов Al-SBA-15

В процессе получения носителей катализаторов сначала готовилась смесь порошков мезопористого материала и связующего в массовом соотношении 30/70. Далее к смеси добавлялся разбавленный раствор HNO₃ с целью пептизации, в результате которой происходило взаимодействие поверхностных гидроксильных групп мезопористого 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 γ -Al₂O₃ и воды, то массовое содержание мезопористого материала в них после прокаливания увеличивается с 30 до 35 мас. %. Как известно из литературы, для обеспечения равномерного потока при проведении экспериментов в проточном реакторе требуется, чтобы его внутренний диаметр как минимум, в 10 раз превышал размер частиц катализатора. Поскольку в нашем случае диаметр внутреннего сечения трубчатого реактора имел значение 10 мм, то в процессе формования носителей был использован экструдер с диаметром выходного отверстия 1 мм. В результате, после сушки и прокаливания получались экструдаты диаметром 0,7-0,8 мм. На них 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)/ γ -Al₂O₃, где X – атомное соотношение Si/Al на стадии синтеза мезопористого материала. Также, в качестве образцов сравнения были приготовлены: катализатор Pt-Pd/ γ -Al₂O₃, не содержащий мезопористый алюмосиликат, и Pt-Pd/HY/ γ -Al₂O₃, в качестве кислотного компонента которого был использован Y-цеолит в кислотной форме с модулем (SiO₂/Al₂O₃) 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 28 представлены микрофотографии катализаторов и гистограммы распределений частиц металлов по размерам образцов катализаторов на основе Al-SBA-15(5) и Al-SBA-15(100). Распределение частиц для каждого образца строилось на основании его нескольких микрофотографий.

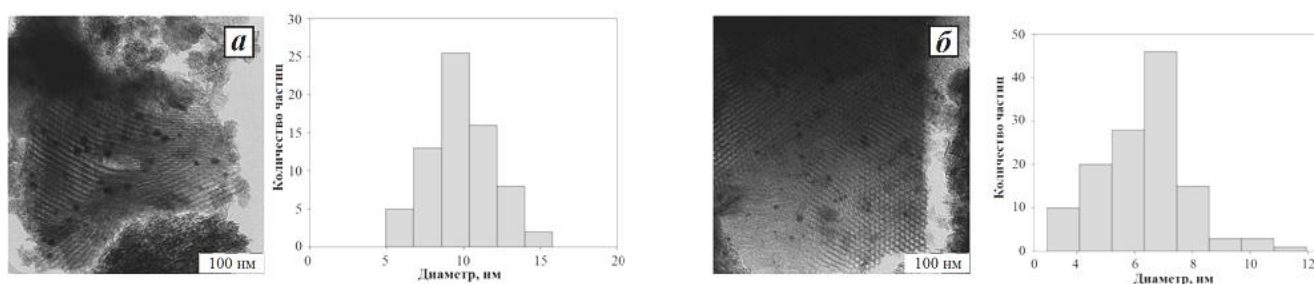


Рисунок 28 – Микрофотографии (ПЭМ) и распределение частиц благородных металлов по размерам для катализаторов Pt-Pd/Al-SBA-15(5)/ γ -Al₂O₃ (а) и Pt-Pd/Al-SBA-15(100)/ γ -Al₂O₃ (б)

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 рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). В случае катализатора на основе

Al-SBA-15(5) в спектре поверхностного слоя присутствуют пики металлического палладия Pd^0 с энергиями связи 337,3 эВ – для $3d^{5/2}$ и 341,5 эВ – для $3d^{3/2}$, и двухвалентного палладия Pd^{2+} (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 Al2p-электронов связи накладывается на их спектр, в исследованных образцах, из-за высокого содержания алюминия не наблюдается.

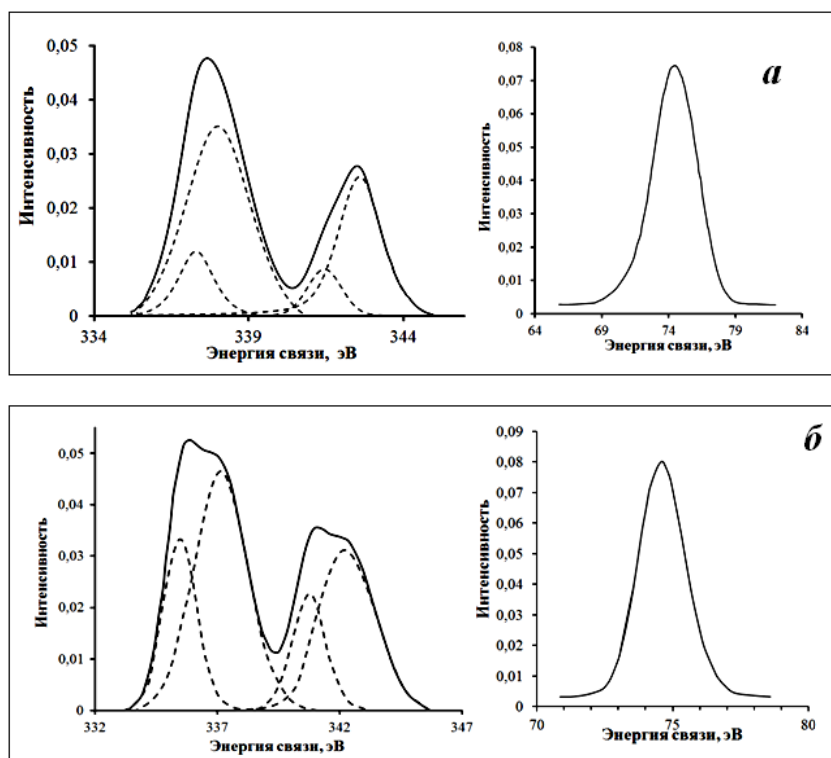


Рисунок 29 – РФЭС спектры образцов Pt-Pd/Al-SBA-15(5)/ γ -Al₂O₃ (а) и Pt-Pd/Al-SBA-15(10)/ γ -Al₂O₃ (б)

В спектре Pt-Pd/Al-SBA-15(10)/ γ -Al₂O₃ 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.

Таким образом, методом РФЭС подтверждаются литературные сведения о том, что кислотный носитель способен снижать электронную плотность в поверхностном слое нанесенных на него Pt-Pd частиц. Это в свою очередь должно приводить к повышению сероустойчивости платино-палладиевых катализаторов на его основе, благодаря снижению прочности связи металл-сера и смещению равновесия реакции сульфидирования в сторону исходного металла.

Индивидуальный состав частиц благородных металлов на поверхности носителя катализатора Pt-Pd/Al-SBA-15(5)/ γ -Al₂O₃ был определен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, с использованием ЭРС-спектрометра подключенного в просвечивающему микроскопу с высоким разрешением (JEM-2100F).

Согласно полученным результатам, на поверхности носителя расположены в основном небольшие, с диаметром 2-8 нм, частицы, но имеется также и заметное число крупных, с диаметром достигающим 25 нм. На рисунке 30 представлены микрофотографии таких частиц, снимки сделаны в темном поле.

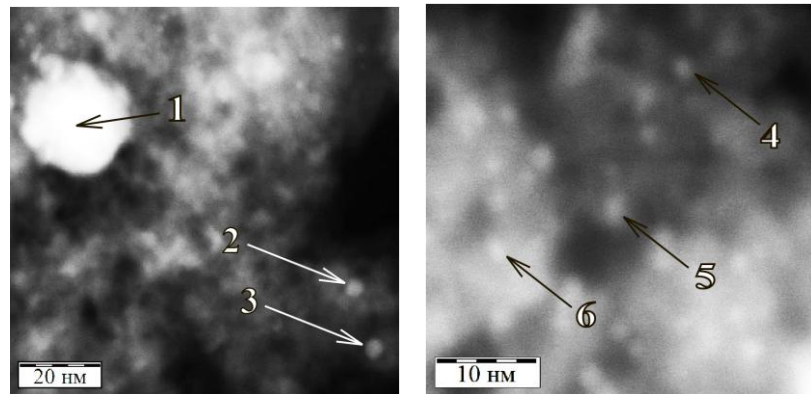


Рисунок 30 – Микрофотографии частиц благородных металлов на поверхности носителя катализатора Pt-Pd/Al-SBA-15(5)/ γ -Al₂O₃. Номерами 1-6 на снимках обозначены частицы, состав которых анализировали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Составы частиц, которым на снимках присвоены номера от 1 до 6 были установлены методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Поскольку спектры частиц 2-6 практически не отличались друг от друга, на рисунке 31 представлены только спектры частиц с номерами 1, 2.

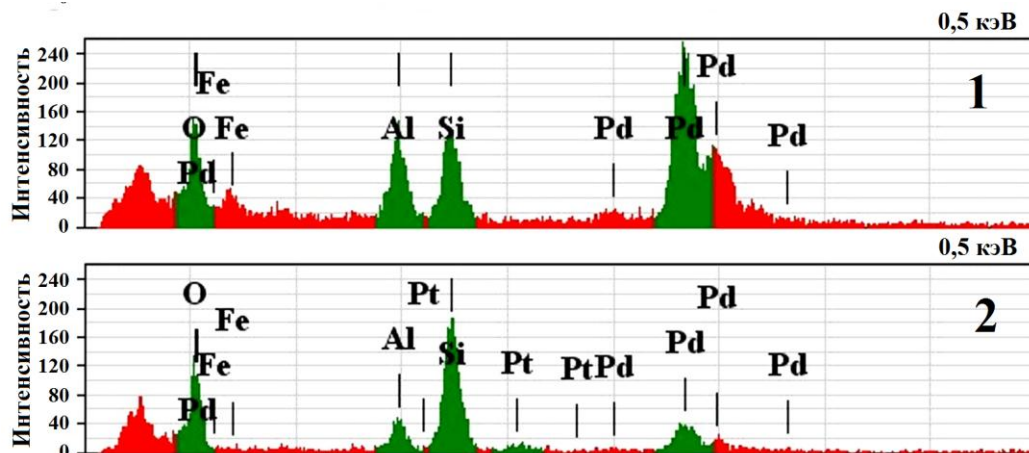


Рисунок 31 – Энергодисперсионный рентгеновский спектр двух частиц благородных металлов на поверхности носителя катализатора Pt-Pd/Al-SBA-15(5)/ γ -Al₂O₃. 1- крупная частица с диаметром около 20 нм, 2 – частица с диаметром около 3 нм

Согласно представленным спектрам, крупная металлическая частица с номером 1 не содержит атомов платины, а частица с номером 2, как и 3, 4, 5, 6 состоит как из атомов палладия, так и платины. Помимо благородных металлов в составе отдельных частиц в незначительных количествах встречаются также атомы железа и кислорода. Для того сделать окончательный вывод о составе крупных частиц, был снят спектр еще одной крупной частицы. В результате, пики данного спектра, а также спектра частицы 1, оказались практически идентичными.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что частицы небольшого размера представляют собой интерметаллиды платины и палладия, а крупные являются монометаллическими палладиевыми.

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

Практически во всех опубликованных исследованиях, посвященных гидрированию на катализаторах на основе благородных металлов, используемые полициклические ароматические углеводороды не подвергаются очистке от сернистых соединений. Зачастую в работах даже не говорится о принципиальном наличии данных примесей в исходных углеводородах, а из характеристик ПАУ указывается лишь марка их производителя. Следует отметить, что полиароматические углеводороды даже одного изготовителя могут сильно отличаться по содержанию в них серы, поскольку данный параметр сильно зависит от свойств каменноугольной смолы, используемой в качестве сырья при их производстве. Кроме этого, многие авторы, изучающие активность катализаторов на основе благородных металлов в гидрировании ароматических углеводородов в присутствии добавленных сернистых соединений, не берут во внимание, что общее содержание серы в используемых ими модельных смесях, включая ту, что изначально находится в исходных веществах может отличаться от заявленной в разы.

В данной работе, полиароматические углеводороды, предполагаемые для использования в качестве компонентов модельных смесей, по данным метода флуоресцентного анализа, содержали значительное количество сернистых соединений. Так, в нафталине, доля сернистых соединений составляла 315, а в 2-метилнафталине 5120 мг/кг в пересчете на серу.

В связи с этим требовалось провести очистку указанных веществ. Нафталин, был очищен методом возгонки, после чего остаточное содержание серы в нем составляло 130 мг/кг. 2-метилнафталин, в отличие от нафталина, представляет собой жидкость, из-за чего проведение его очистки аналогичным способом не являлось возможным. Вместо этого был использован метод окислительного обессеривания, более подробно описанный в методической части данной работы. Таким способом удалось снизить долю сернистых соединений в 2-метилнафталине до 530 мг/кг в пересчете на серу, то есть почти в пять раз. Модельные смеси, используемые для исследования гидрирования без добавления сераорганического вещества, имели следующий состав (таблица 24):

Таблица 24 - Модельные смеси, использованные для изучения активности катализаторов в гидрировании ароматических углеводородов

Состав смеси	Содержание серы*, мг/кг
6 мас. % 2-метилнафталина в n -C ₇ H ₁₆	33
18 мас. % толуола и 4 мас. % нафталина в n -C ₇ H ₁₆	5

* без добавления дибензотиофена

Эксперименты по изучению гидрирования 6 мас. % раствора 2-метилнафталина в n -гептане, проводили в автоклаве. Катализатор, на котором достигалась наибольшая конверсия и селективность по продуктам полного гидрирования в присутствии дибензотиофена, был исследован также и на лабораторной проточной установке. Условия для тестирования образцов катализаторов в автоклаве, были выбраны на основании анализа литературных данных, а также из соображений минимального влияния остаточной серы в сырье на активность катализаторов. 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. Методами ГЖХ и хроматомасс-спектрометрии было установлено, что в продуктах гидроконверсии данного субстрата встречаются только изомерные 2-метилдекалины, а также 2- и 6-метилтетралины (рисунок 32). Образование продуктов разрыва колец не наблюдалось.

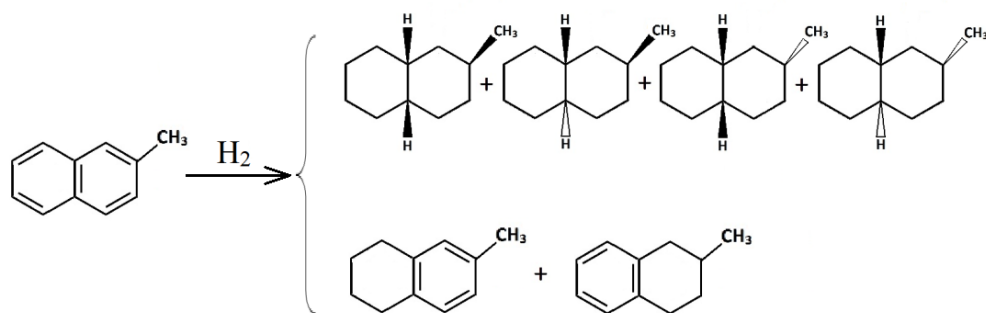


Рисунок 32 – Продукты гидрирования 2-метилнафталина в автоклаве при 220-300°С

Так, конверсия 2-метилнафталина на образце Pt-Pd/Al-SBA-15(100) в изученном интервале температур составляла от 82 % до количественной (таблица 25). Как видно из приведенных данных, при температуре 280°С наблюдается минимум конверсии субстрата.

Таблица 25 – Влияние температуры на результаты гидрирования 2-метилнафталина на Pt-Pd/Al-SBA-15(100)/ γ -Al₂O₃; ($P(H_2)_{нач.}$ = 30 атм., τ = 3 ч, субстрат/(Pt+Pd) = 30 (моль/моль), избыток водорода $v_{эксп.}(H_2)/v_{теор.}(H_2)$ = 5

Показатель	Температура, °С				
	220	240	260	280	300
Конверсия, %	100	100	100	82	99
Селективность, %:					
2-метилдекалины	35	99	69	39	56
2-метилтетралин	21	следы	9	20	13
6-метилтетралин	44	следы	22	41	31

Такая необычная зависимость активности катализаторов от температуры описана так же и в литературных данных в отношении 1-метилнафталина [84]. В этой работе авторы объясняют это тем, что активности кислотных центров Бренстеда и Льюиса по-разному зависят от температуры – активность одних с ростом температуры увеличивается, а других уменьшается. Косвенно данная версия подтверждается тем, что на исследуемых катализаторах с иными кислотными характеристиками носителя положение минимума сдвигается относительно температурной шкалы.

Кроме конверсии на катализаторе Pt-Pd/Al-SBA-15(100)/ γ -Al₂O₃, от температуры сильно зависит также состав продуктов гидрирования, причем его зависимость в отличие от конверсии еще более сложная. Так, селективность по 2-метилдекалинам при 240°С составляет 99%, затем с ростом температуры до 280°С снижается, после чего снова незначительно возрастает (таблица 25). Оптимальной температурой для гидрирования на указанном катализаторе, по-видимому, можно считать 240°С, при

которой конверсия близка к количественной, а содержание продуктов полного гидрирования (2-метилдекалинов) достигает максимального значения.

Индивидуальный состав изомерных 2-метилдекалинов, строение которых приведено на рисунке 33, был установлен с использованием хроматомасс-спектрометрии, а также сравнением температур кипения из литературных данных [100].

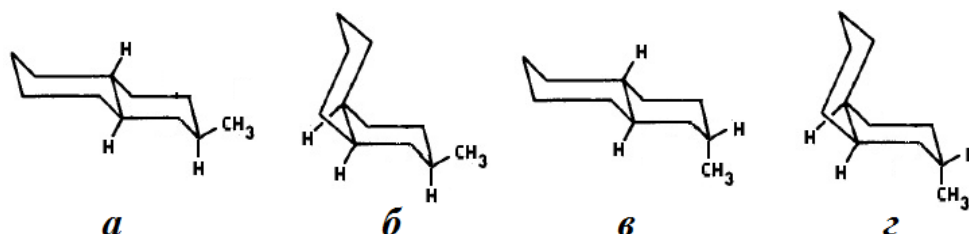


Рисунок 33 – Изомеры 2-метилдекалина: *транс-син* (а), *цис-син* (б), *транс-анти* (в) и *цис-анти* (г)

В изученном интервале температур основным продуктом является *транс-син*-2-метилдекалин, содержание которого от общего количества 2-метилдекалинов во всех случаях превышает 50 % (рисунок 34), при конверсии более 94 %.

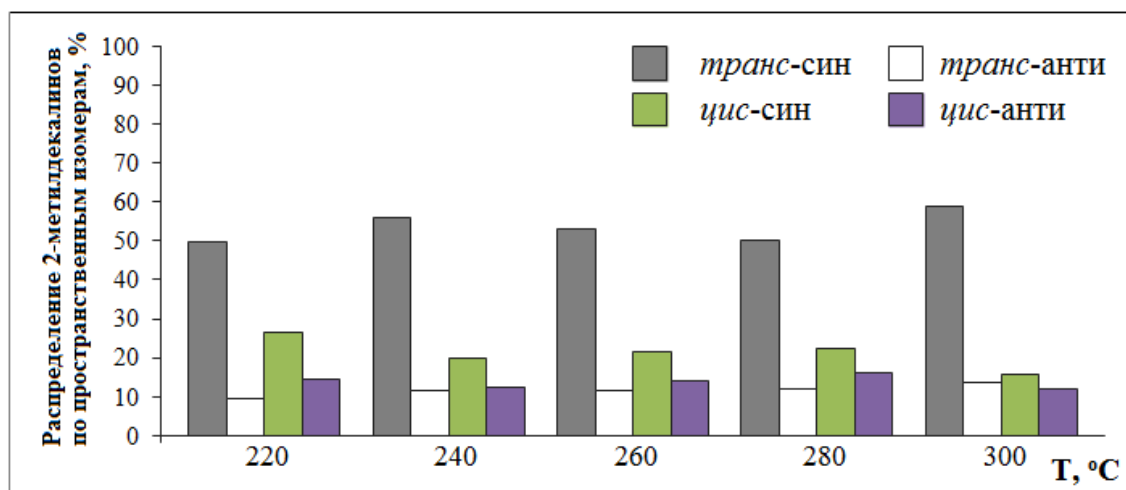


Рисунок 34 – Распределение 2-метилдекалинов по четырем пространственным изомерам в зависимости от температуры. Катализатор Pt-Pd/Al-SBA-15(100), сырье – 6 мас. % раствор 2-метилнафталина в *n*-гексадекане с общим содержанием серы из исходного ПАУ – 33 мг/кг. $P(H_2)_{нач.} = 30 \text{ атм.}$; $\tau = 3 \text{ ч.}$; $\text{субстрат}/(Pt+Pd) = 30 \text{ моль/моль}$

Аналогичная закономерность по составу 2-метилдекалинов установлена и для других образцов катализаторов Pt-Pd/Al-SBA-15/ γ -Al₂O₃.

Исходя из литературных данных, *транс-син*-2-метилдекалин является из всех изомеров термодинамически наиболее устойчивым, и его содержание в равновесной смеси в температурном интервале 175-300°C составляет более 75% [100]. Образование указанного изомера через промежуточные интермедиаты можно проследить на схеме,

предложенной авторами [12] (рисунок 35). Схема предполагает, что *транс-син* изомер может образовываться двумя путями:

1) 2-метилнафталин => 2-метилтетралин => 8-метилокталин-1 => *транс-син*

2) 2-метилнафталин => 6-метилтетралин => 4-метилокталин-1 => *транс-син*

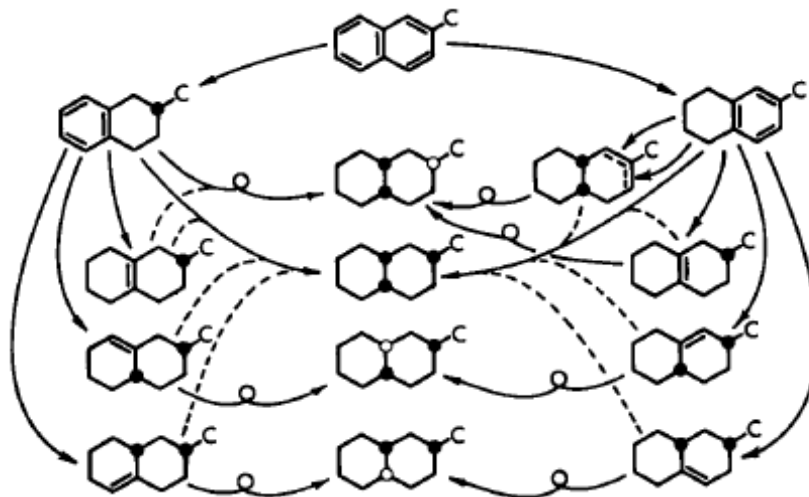


Рисунок 35 – Схема образования 2-метилдекалинов через промежуточные соединения [12]

Поскольку скорость гидрирования незамещенного кольца 2-метилнафталина примерно на порядок выше скорости гидрирования замещенного кольца [12], то можно сделать предположение, что при гидрировании 2-метилнафталина преимущественно образуется 6-метилтетралин, что подтверждается экспериментальными данными, в том числе и полученными в настоящей работе (таблица 25). И этот факт указывает на то, что преимущественное образование *транс-син*-2-метилдекалина происходит по второму пути. Тепловой эффект реакции превращения *транс-син* изомера в *транс-анти*, составляет минус 2 ккал/моль.

Изучение изменения состава продуктов гидрирования 2-метилнафталина на образце Al-SBA-15(100) в зависимости от времени показало, что постоянный состав продуктов при 240°C достигается через 4 ч проведения реакции, что можно наблюдать на кинетической кривой, представленной на рисунке 36.

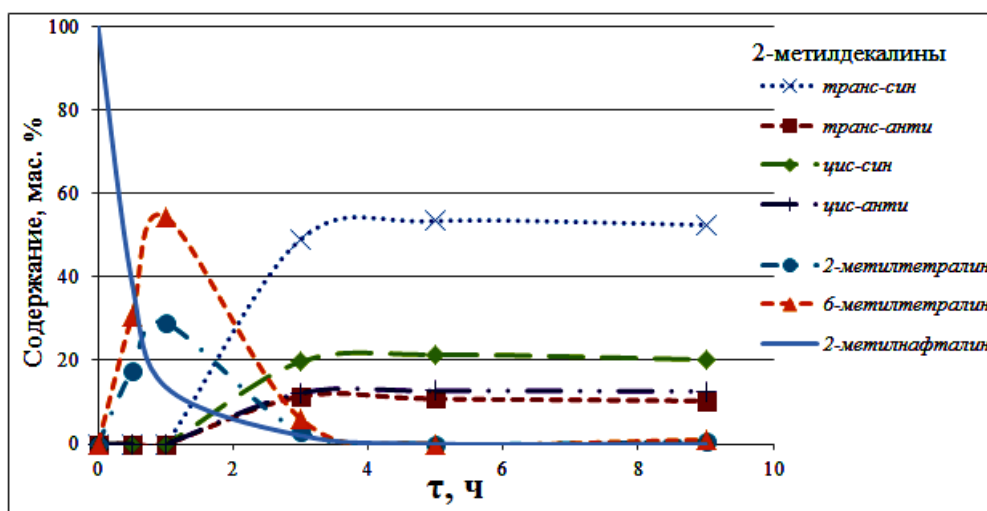


Рисунок 36 – Зависимость состава продуктов гидрирования 2-метилнафталина от времени эксперимента в автоклаве на катализаторе Pt-Pd/Al-SBA-15(100)/ γ -Al₂O₃. 240°C, $P(H_2)_{нач.} = 30 \text{ атм.}$; субстрат/(Pt+Pd)=30 моль/моль

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, а селективность по 2-метилдекалинам близкой к 100% (таблица 26). Вторым по активности в данных условиях оказался катализатор Pt-Pd/Al-SBA-15(5)/ γ -Al₂O₃. На нем конверсия 2-метилнафталина составляла 99%, а селективность по продуктам полного гидрирования 87%. Среди катализаторов, содержащих мезопористый алюмосиликат, наименее активным оказался образец на основе Al-SBA-15(40) (таблица 26).

Таблица 26 – Влияние кислотного компонента носителя Pt-Pd/Al-SBA-15/ γ -Al₂O₃ на результаты гидрирования 2-метилнафталина (260°C; $\tau = 3 \text{ ч}$, $P(H_2)_{начальное} = 30 \text{ атм.}$, 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
2-метилтетралин	39	4	18	30	следы
6-метилтетралин	55	9	45	52	следы
T = 260°C					
Конверсия, %	-	98	96	~100	~100
Селективность, %					
2-метилдекалины	-	82	41	39	70
2-метилтетралин	-	4	17	18	8
6-метилтетралин	-	14	42	43	22

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

Для всех образцов селективность по 6-метилтетралину во всем интервале температур выше, чем по 2-метилтетралину, что объясняется стерическими затруднениями при адсорбции 2-метилнафталина на поверхности катализатора замещенным ароматическим кольцом.

При проведении эксперимента при температуре 260°C, в случае катализаторов на основе Al-SBA-15(5) и Al-SBA-15(100) селективность по продуктам полного гидрирования при практически тех же значениях конверсии оказалась ниже, чем при 240°C. На катализаторах, содержащих Al-SBA-15(10) и Al-SBA-15(40) напротив гидрирование происходило более эффективно. В частности, селективность по 2-метилдекалинам на катализаторе Pd/Al-SBA-15(100)/ γ -Al₂O₃ при количественной конверсии субстрата при температуре 240°C составляла 18 %, а при 260°C – 39 %. Тем не менее, наибольшую активность и в этом случае проявляют катализаторы на основе Al-SBA-15(5) и Al-SBA-15(100), с той лишь разницей, что катализатор на основе Al-SBA-15 при этой температуре оказывается активнее. 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(5). Ухудшение адсорбции происходит из-за более выраженного снижения электронной плотности с поверхности частиц металлов более кислого образца. Следует отметить, что катализатор на основе Al-SBA-15(5) оказался среди других наиболее активным при температуре, при которой осуществляется глубокая гидродеароматизация средних дистиллятов (260-300°C).

Для всех образцов изменение селективности по декалинам с ростом температуры от 220 до 300°C значительно различается. Так, для катализатора на основе Al-SBA-15(10) наблюдается равномерный рост конверсии и селективности по декалинам. Для катализатора на основе Al-SBA-15(5) и Al-SBA(100) наблюдается минимум селективности по тетралинам при 240°C (рисунок 37).

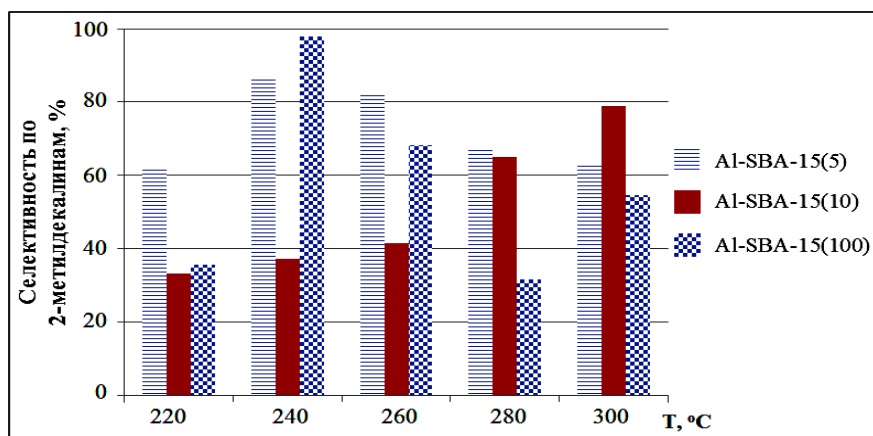


Рисунок 37 – Зависимость селективности по 2-метилдекалинам на катализаторах на основе Al-SBA-15 от температуры ($P_{нач.}(H_2)=30$ атм.; $\tau = 3$ ч, субстрат/(Pt+Pd) = 30 моль/моль)

Как уже отмечалось, в подавляющем числе публикаций, посвященных изучению гидрирования ароматических соединений, благородные металлы наносились на порошкообразный кислотный носитель, представляющий цеолит или какой-либо другой материал, обладающий кислотностью. Очевидно, что свойства таких катализаторов должны сильно отличаться от тех, что приготовлены с использованием связующего. В связи с этим, в настоящей работе было проведено сравнение образца Pt-Pd/Al-SBA-15(5)/ γ -Al₂O₃ с катализатором похожего состава, но не содержащим γ -Al₂O₃. Синтез такого катализатора осуществляли нанесением на порошкообразный мезопористый материал Al-SBA-15(5) 0,25 мас. % платины и 1,0 мас. % палладия, по методике, описанной выше для экструдированных образцов.

Установлено, что при температуре 240°C и длительности эксперимента в автоклаве 1 ч, конверсия 2-метилнафталина на катализаторе Pt-Pd/Al-SBA-15(5), составляет 88 % в то время как на Pt-Pd/Al-SBA-15(5)/ γ -Al₂O₃ – 72%, при селективности по 2-метилдекалинам 10 и 2,9 % соответственно. Показанное в этом эксперименте значительное различие активностей данных катализаторов говорит о том, что, по-видимому, авторы описываемых в литературе исследований гидрирования на катализаторах, приготовленных без использования связующего, ставили своей целью проведение сравнительной оценки катализаторов между собой.

На основании представленных результатов проведенных экспериментов, можно сделать заключение о том, что гидрирование 2-метилнафталина на всех платино-палладиевых катализаторах на основе материалов Al-SBA-15 в интервале температур 220-280°C протекает с его высокой конверсией и селективностью по продуктам полного

гидрирования. При этом выход 2-метилдекалинов сильно зависит от температуры проведения эксперимента.

Одним из главных требований, которым должен соответствовать катализатор второй стадий гидродеароматизации, это устойчивость к отравлению сернистыми соединениями. Это связано с тем, их содержание в средних дистиллятах, после первой стадии, довольно значительно и может составлять от 30 до 100 мг/кг в пересчете на серу. Поэтому в данной работе катализаторы, показавшие в гидрировании 2-метилнафталина наибольшую активность, было решено исследовать в гидрировании модельного углеводородного сырья, содержащего сернистое соединение. В качестве модельного сырья для проведения таких экспериментов было решено использовать такую же как и в предыдущих экспериментах смесь – раствор 6 мас. % 2-метилнафталина в *n*-гептане, с той лишь разницей что в него был добавлен дибензотиофен в количестве 0,23 мас. % (или, в пересчете на серу, 400 мг/кг). Выбор ДБТ обусловлен тем, что в средних дистиллятах, после первой стадии, сернистые соединения представлены преимущественно его алкилзамещенными производными. С учетом того, что исходная смесь 2-метилнафталина в *n*-гептане и без добавления ДБТ содержала в пересчете на серу около 33 мг/кг сернистых соединений, то общее их содержание в смеси, предполагаемой для изучения отравления катализаторов, составляло 433 мг/кг. Далее в тексте диссертации, при упоминании содержания серы в модельных смесях будет указываться только ее количество из добавленного дибензотиофена, если иного не требует контекст.

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 гидрировании 2-метилнафталина в растворе *n*-гептана 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/ γ -Al₂O₃, не содержащий мезопористый алюмосиликат. Эксперименты проводили следующим образом. В автоклав загружали катализатор и модельное сырье, содержащее дибензотиофен. Длительность реакции в автоклаве составляла 3 ч, после чего продукты

декантировали, а на уже использованном катализаторе после промывания его *n*-гептаном и сушки повторно проводили такой же эксперимент. Для каждого из образцов было проведено по 5 последовательных опытов, после которых активность катализаторов переставала снижаться. Во всех встреченных в литературе описаниях изучения сероустойчивости катализаторов в автоклаве, их авторы делают выводы на основании результатов только одного эксперимента для каждого катализатора. Следует отметить, что в этих работах используется модельное сырье с содержанием серы до 400 мг/кг, и кроме того такие параметры как мольные соотношения субстрат/металл и металл/сера также достаточно близки с используемыми в данной работе. Поэтому, очевидно, стабильных значений конверсий и селективностей на исследуемых катализаторах авторам, по-видимому, наблюдать не удавалось. Кроме того, использование такого подхода может дать совершенно неверное представление сероустойчивости катализаторов относительно друг друга. Так, например, по результатам только одного опыта активность одного катализатора по сравнению с другим, может просто оказаться следствием большей дисперсности металлических частиц, для полного сульфидирования поверхности которых, было недостаточно сернистого вещества в автоклаве.

На рисунке 38 приведены результаты двух последовательных опытов по изучению влияния носителя на сероустойчивость катализаторов. Для сравнения приведены также результаты эксперимента с использованием сырья, не содержащего серу. Отдельно была проведена серия экспериментов по повторному использованию катализаторов в гидрировании сырья, не содержащего серу, и было показано, что их активность в течение 5 циклов практически не меняется.

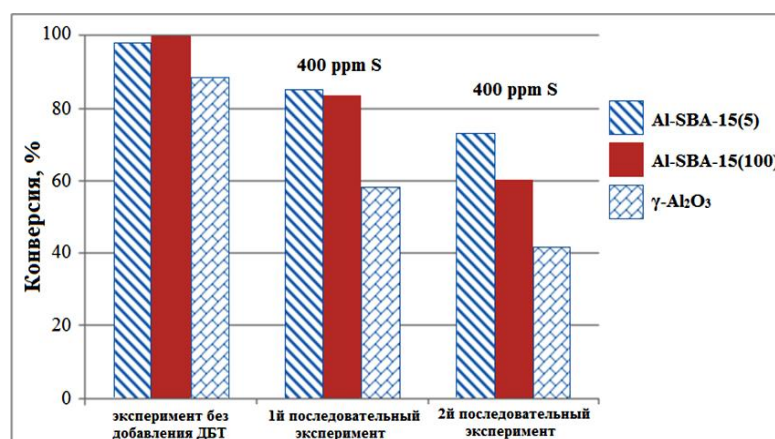


Рисунок 38 – Влияние дибензотиофена на конверсию 2-метилнафталина на Pt-Pd/Al-SBA-15(X)/γ-Al₂O₃. 260°C, P_{нач.} (H₂)=30 атм.; τ = 3 ч; субстрата/(Pt+Pd) = 30 моль/моль

Как видно из данных, приведенных на рисунке, 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. Также следует отметить, что на образце, содержащем Al-SBA-15(100), отношение 2-метилтетралина к 6-метилтетралину практически во всех экспериментах составляет приблизительно 2 к 3, а на образце на основе Al-SBA-15(5) и γ -Al₂O₃ указанное отношение близко к единице. Из этого следует, что образец, содержащий Al-SBA-15(5), показал лучшие результаты, поскольку цетановое число 2-метилтетралина выше, чем 6-метилтетралина.

Таким образом, изучение гидрирования в автоклаве в присутствии Pt-Pd/Al-SBA-15/Al₂O₃ показало, что наибольшей активностью в гидрировании 2-метилнафталина в интервале температур 260-280°C обладает катализатор на основе Al-SBA-15(5), несколько меньшей активностью при 280°C – катализатор на основе Al-SBA-15(10). Катализатор, не содержащий мезопористого алюмосиликата состава Pt-Pd/ γ -Al₂O₃ проявил не только более низкую активность, но и меньшую сероустойчивость по сравнению с Pt-Pd/Al-SBA-15(100)/ γ -Al₂O₃, и тем более по сравнению с Pt-Pd/Al-SBA-15(5)/ γ -Al₂O₃.

При изучении гидрирования 2-метилнафталина в проточной системе при 260-280°C, массовой скорости подачи 2,1 ч⁻¹ было показано, что в этих условиях достигается практически количественная конверсия при более 99%-ной селективности по декалинам (при давлении водорода 30 атм. и соотношении H₂/углеводород = 300 нсм³/см³). В этих же условиях исследовали гидрирование смеси, содержащей 4 мас. % толуола, 18 мас. % нафталина и 78 мас. % *n*-гептана. Указанное соотношение моно- и диароматических углеводородов отражает состав дизельных фракций, прошедших гидроочистку. Было установлено, что в интервале температур 200-300°C для всех изученных Pt-Pd катализаторов в отсутствие дибензотиофена достигается количественное превращение нафталина (конверсия близка к количественной). Основными продуктами являются *цис*- и *транс*-декалины и тетралин, селективность образования которых зависит от состава носителя. В таблице 27 приведены результаты гидрирования смеси толуол-нафталин-*n*-гептан при температурах от 200 до 280°C.

Таблица 27 – Влияние носителя на состав продуктов гидрирования нафталина на Pt-Pd катализаторах (сырье: раствор 4 мас. % нафталина, 18 мас. % толуола в *n*-гептане, $WHSV=2,1ч^{-1}$, $P(H_2)=30атм.$)

Носитель	Продукт	Температура, °С				
		200	220	240	260	280
$\gamma-Al_2O_3$	<i>транс</i> -декалин	62	82	85	89	90
	<i>цис</i> -декалин-	11	11	10	10	10
	тетралин	27	7	5	следы	следы
Al-SBA-15(5)/ $\gamma-Al_2O_3$	<i>транс</i> -декалин	84	87	89	92	87
	<i>цис</i> -декалин-	16	13	10	8	9
	тетралин	следы	следы	следы	следы	4

Как видно из приведенных данных, при температурах до 260°C катализатор на основе $\gamma-Al_2O_3$ обладает наименьшей активностью. Соотношение *цис*- и *транс*-декалинов для всех образцов близко и составляет от 1/13 до 1/9. Следует отметить, что как компонент дизельных фракций, *цис*-декалин представляет большую ценность, поскольку его цетановое число составляет 42, а *транс*-изомера – 32.

В этих же условиях гидрирование толуола протекает значительно труднее. Так, конверсия толуола (в составе смеси с нафталином и *n*-гептаном) при температурах 200-220°C составляет менее 90%, при этом катализатор на основе $\gamma-Al_2O_3$ обладает наименьшей активностью, а катализатор с носителем Al-SBA-15(5)/ $\gamma-Al_2O_3$ обладает наибольшей активностью (таблица 28).

Таблица 28 – Влияние носителя на конверсию толуола при гидрировании на Pt-Pd катализаторах (сырье: раствор 4 мас. % нафталина, 18 мас. % толуола в *n*-гептане, $WHSV=2,1ч^{-1}$, $P(H_2)=30атм.$)

Показатель	Температура, °С				
	200	220	240	260	280
Конверсия толуола (%) на катализаторе с носителем:					
$\gamma-Al_2O_3$	62	77	88	95	99
Al-SBA-15(5)/ $\gamma-Al_2O_3$	71	86	95	~100	~100

Основными продуктами гидрирования толуола является метилциклогексан; в небольшом количестве в продуктах присутствует также этилциклопентан, селективность образования которого возрастает с увеличением температуры и кислотности носителя. При 300°C на всех трех образцах конверсия толуола близка к

количественной, однако во всех случаях наблюдается значительное образование продуктов крекинга – от 5 до 10 мас. %.

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 $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3) = 55$. Следует отметить, что состав продуктов гидрирования в присутствии цеолитсодержащего катализатора более сложен. Так, уже при 220°C , помимо метилциклогексана и этилциклопентана, образуются легкие продукты изомеризации-крекинга, имеющие температуры выкипания ниже 100°C (их основными компонентами, по данным хроматомасс-спектрометрии, являются изомерные гептаны), а также тяжелые продукты крекинга. С ростом температуры доля продуктов изомеризации-крекинга резко возрастает, что не позволяет оценивать активность цеолитсодержащего катализатора по содержанию в продуктах декалинов и метилциклогексана. Более того, при использовании в качестве сырья чистого n -гептана было показано, что при температурах $280\text{-}300^\circ\text{C}$ происходит также изомеризация и крекинг n -гептана. При 280°C основными продуктами его превращения являются изомерные гептаны, доля которых от общего содержания углеводородов C_7H_{16} составляет 8 мас. %. В связи с вышеизложенным, результаты гидрирования смеси толуола, нафталина и n -гептана на цеолитсодержащем катализаторе приведены в виде состава продуктов реакции при различных температурах (таблица 29).

Таблица 29 – Состав продуктов превращения смеси толуол-нафталин- n -гептан на катализаторе $\text{Pt-Pd}/\text{HY}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при различных температурах

Продукт	Температура, $^\circ\text{C}$		
	220	240	260
Газы крекинга, $\text{C}_1\text{-C}_4^*$	0	0	4
Жидкие углеводороды крекинга: $\text{C}_5\text{-C}_6$ и продукты раскрытия циклов декалина**	3,4	10	22
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	78	75	62
Метилциклогексан	17	14	10
Этилциклопентан	1,0	1,4	1,2
<i>Транс</i> -декалин	1,4	0,3	0,2
<i>Цис</i> -декалин	0,1	0	0

* долю газов определяли по разнице масс поданного сырья и собранных жидких продуктов;

** углеводороды с температурой кипения ниже 100°C , главным образом разветвленные гептаны, а также нормальные и разветвленные пентаны и гексаны.

Как видно из приведенных данных, на цеолитсодержащем катализаторе в значительной степени протекают побочные процессы. При 280°C в продуктах отсутствуют не только тетралин, но и декалины.

Добавление дибензотиофена 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 трех часов от момента подачи сырья, и проявляется в уменьшении конверсии толуола и появлении в катализате тетралина. Наиболее резко происходит снижение активности катализатора, не содержащего кислотного компонента, для которого конверсия толуола через 10 ч составила менее 1% (таблица 30).

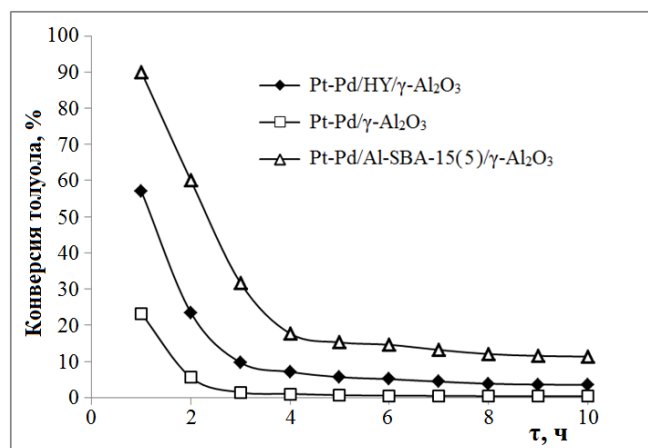


Рисунок 39 – Зависимость конверсии толуола от времени эксперимента в потоке. Сырье: раствор 4 мас. % нафталина, 18 мас.% толуола и 150 мг/кг ДБТ (в пересчете на серу) в *n*-гептане. 240°C, $WHSV = 2,1 \text{ ч}^{-1}$

В то же время селективность по декалинам снижается заметно меньше, чем конверсия толуола (рисунок 40), что позволяет предположить, что тетралин в этих условиях гидрируется быстрее, чем толуол. Наибольшую сероустойчивость среди изученных образцов проявил катализатор на основе Al-SBA-15(5).

Значительное снижение активности цеолитсодержащего катализатора в присутствии ДБТ обусловлено, скорее всего, слабой адгезией платино-палладиевых частиц с кислотной поверхностью носителя. Объяснение этого эффекта дано в литературном обзоре, а также во введении данной главы при описании факторов влияющих на активность цеолитсодержащих Pt-Pd катализаторов.

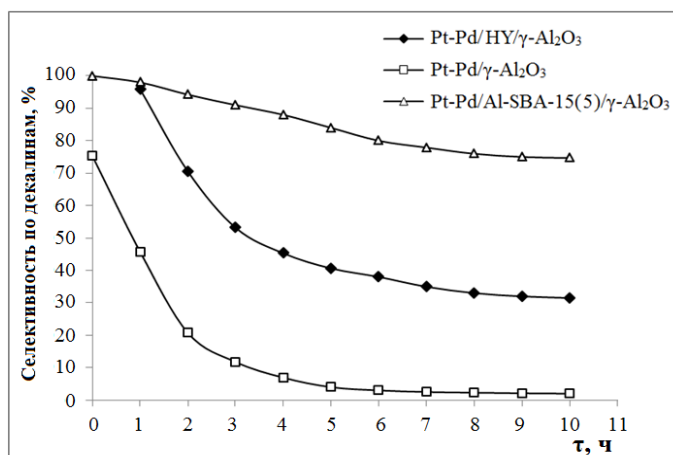


Рисунок 40 – Зависимость селективности гидрирования нафталина до декалинов от времени эксперимента в потоке. Сырье: раствор 4 мас. % нафталина, 18 мас. % толуола и 150 мг/кг ДБТ (в пересчете на серу) в *n*-гептане. 240°C; $WHSV = 2,1 \text{ ч}^{-1}$

Как видно из рисунков 39 и 40, при изучении влияния дибензотиофена на активность катализаторов состав продуктов не меняется после 7-8 ч от начала подачи сырья. Результаты, полученные через 10 часов после начала подачи сырья, приведены в таблице 30.

Таблица 30 – Результаты гидрирования ароматических углеводородов на Pt-Pd катализаторах в присутствии 150 мг/кг серы через 10 ч после начала подачи сырья. Сырье – раствор 4 мас. % нафталина, 18 мас. % толуола и 0,2 мас. % ДБТ в *n*-гептане. 240°C, $P(H_2)=30 \text{ атм}$, $WHSV=2,1 \text{ ч}^{-1}$.

Носитель	Конверсия толуола, %	Конверсия нафталина, %	Селективность, %		
			<i>транс</i> -декалин	<i>цис</i> -декалин	Тетралин
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,4	~100	2	следы	98
Al-SBA-15(5) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	12	~100	51	23	26
цеолит/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	3,6	~100	27	4	69

На основании проведенных исследований для деароматизации дизельной фракции был выбран катализатор на основе Al-SBA-15(5). Процесс проводили при температуре 260 °C и давлении 30 атм. Гидроочищенная дизельная фракция, полученная с нефтеперерабатывающего завода, имела пределы выкипания 180-360 °C 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 ЕН 12916-2008), представлены в таблице 31. Согласно проведенному

анализу, содержание диароматических углеводородов в полученном продукте находится за минимальными пределами определения данным методом.

Таблица 31 – Результаты гидродеароматизации дизельной фракции (45 мг/кг серы) 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. %	Исходная дизельная фракция	после гидродеароматизации
Всего,	28,4	Менее 6,5
в том числе:		
моноароматических	23,0	5,4
диароматических	4,3	Менее 1
три+ ароматических*	1,1	0,1

* соединения, имеющие три и более конденсированных ароматических кольца. В Техническом Регламенте ограничивается суммарное содержание ПАУ (ди+ ароматических соединений)

Таким образом, применение катализатора Pt-Pd/Al-SBA-15(5)/ γ -Al₂O₃ в гидродеароматизации гидроочищенной дизельной фракции позволило более чем в 4 раза снизить общее содержание ароматических соединений и уменьшить содержание ПАУ до уровня менее 1,1 мас. %.

4.2. Гидродеароматизация углеводородного сырья на катализаторах состава Pt-Pd/Al-HMS/ γ -Al₂O₃

Поскольку гидрирование модельных углеводородных смесей содержащих ДБТ, а также гидродеароматизация гидроочищенной дизельной фракции с содержанием серы 45 мг/кг, 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 в значительно более мягких условиях. Так, в частности, структурирование осадка смешанных гидроксидов кремния и алюминия осуществляется при комнатной температуре в течение суток, в то время как в случае синтеза Al-SBA-15 требуется термостатирование осадка 48 ч при 95°C. 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 апробацию данных материалов было решено далее проводить, ориентируясь также на другие важные с точки зрения промышленности 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.

4.2.1. Синтез материалов Al-HMS и их свойства

Также как и в случае с Al-SBA-15, приготовление катализаторов на основе материалов Al-HMS началось с их синтеза. Образцы Al-HMS с соотношением Si/Al на стадии синтеза 10, 40 и 100, получали по методике, разработанной в лаборатории катализа и нефтехимического синтеза для образца с соотношением 10 [98], в основе

которой лежал подход, предложенный в работе [101]. В качестве темплата использовали *n*-гексадециламин, исходные соединения кремния и алюминия были такие же как при синтезе Al-SBA-15 – тетраэтоксисилан и *втор*-бутоксид алюминия.

Реакционную смесь, содержащую $\text{Si}(\text{OEt})_4$ и $\text{Al}(\text{втор-BuO})_3$, перемешивали при комнатной температуре, затем прибавляли к раствору *n*-гексадециламина, после чего снова перемешивали, а затем выдерживали без перемешивания. Все действия осуществлялись при комнатной температуре без применения нагрева. Основное отличие методики получения, разработанной в лаборатории катализа и нефтехимического синтеза, от описанной в [101] заключается в том, что в [101] источником алюминия служил *изо*-пропоксид алюминия, однако указанное соединение плохо растворимо в изопропанол, что создает определенные трудности при проведении синтеза. Так, в этом случае достаточно сложно получить алюмосиликат, в котором соотношение Si/Al соответствовало бы указанному соотношению в реакционной смеси. После фильтрования, сушки и прокаливания на воздухе при 650°C были получены материалы в виде порошков, обладающие высокими удельными поверхностями, большим удельным объемом пор и средним размером пор от 35 до 39 Å. Наибольшей удельной поверхностью – 935 м²/г обладал образец Al-HMS(10) (таблица 32).

Таблица 32 - Структурные характеристики материалов Al-HMS(X)*

Мезопористый материал	$D_{\text{пор}}, \text{Å}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$
Al-HMS(10)	35	1,04	935
Al-HMS(40)	37	1,10	881
Al-HMS(100)	36	1,17	898

* X – соотношение Si/Al в исходной смеси реагентов.

Соотношение Si/Al в конечных материалах близко соотношению реагентов в реакционной смеси. Поэтому в дальнейшем в работе материалы будут обозначены по уже использованному с Al-SBA-15 принципу, то есть как Al-HMS(X), где X – соотношение реагентов на стадии синтеза.

Для всех образцов на изотермах низкотемпературной адсорбции/десорбции азота характерно наличие петли гистерезиса IV типа, кроме того они имеют узкое распределение пор по размерам. На рисунке 41 в качестве примера представлена

изотерма адсорбции/десорбции азота и распределение пор по размерам образца Al-HMS(100).

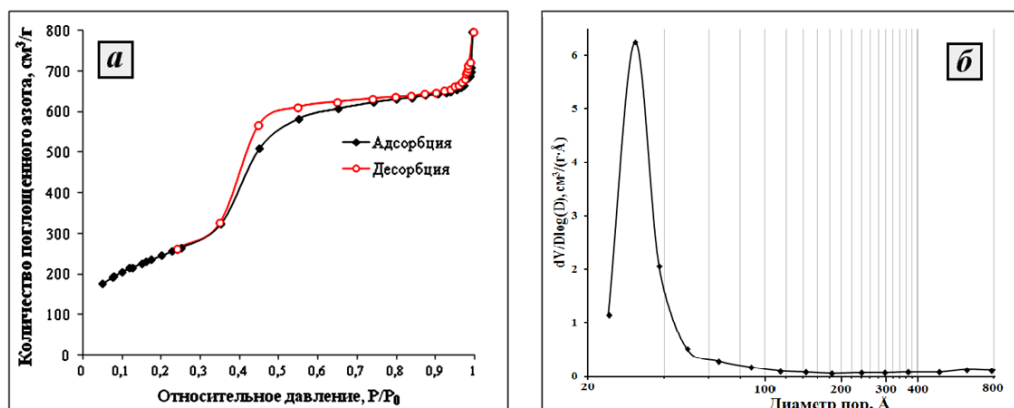


Рисунок 41 - Изотерма адсорбции/десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) материала Al-HMS(100)

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 образца Al-HMS(10) (рисунок 42,а) пик интенсивности находится в области 2,7°, а для образца Al-HMS(40) – 2,24°, что при длине волны используемого излучения 1,54Å соответствует межплоскостным расстояниям 33 Å и 39 Å, соответственно. Также наличие упорядоченной пористой структуры подтверждается микрофотографиями образцов, снятых методом просвечивающей микроскопии (ПЭМ). На рисунке 42 б и 42 в) представлены микрофотографии образцов Al-HMS (40) и Al-HMS (100), на которых можно видеть гексагональный характер расположения пор.

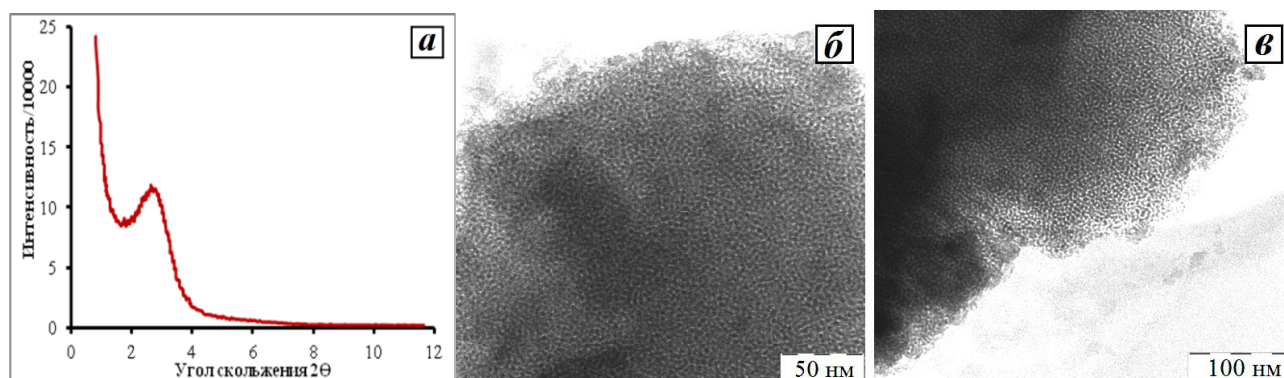


Рисунок 42 – Рентгенограмма образца Al-HMS(10), а также микрофотографии образцов материалов Al-HMS (40) (а) и Al-HMS (100) (б), полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ)

С помощью метода термопрограммированной десорбции 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 мкмоль/г, 162 мкмоль/г и 47 мкмоль/г. Данные значения очень близки для материалов Al-SBA-15 с тем же соотношением Si/Al. Из приведенных спектров кислотности (рисунок 43) следует, что при температурах 150-190°C для всех образцов характерно по одному пику десорбции аммиака, что говорит о наличии преимущественно мягких кислотных центров, возникающих за счет поверхностных гидроксильных групп. Максимальная интенсивность десорбционного пика наблюдается в случае образца Al-HMS(10) и составляет 0,1750 мкмоль/(г·с), в то время как для Al-HMS(40) и Al-HMS(100) она составляет, соответственно, 0,0817 мкмоль/(г·с) и 0,0252 мкмоль/(г·с). В спектрах кислотности всех образцов отсутствуют пики десорбции в области высоких температур, что говорит об отсутствии сильных Льюисовских кислотных центров.

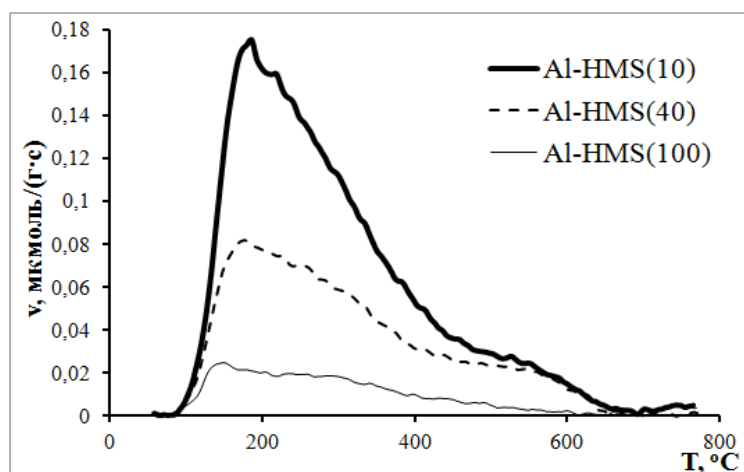


Рисунок 43 – Спектры кислотности образцов Al-HMS(10), Al-HMS(40) и Al-HMS(100), полученные методом ТПД NH_3

Следует отметить, что синтез всех мезопористых алюмосиликатов был проведен неоднократно, при этом наблюдалась высокая воспроизводимость результатов. Так, образцы, полученные в разных опытах, имели близкие значения удельной поверхности (отклонение от средней величины порядка 800-900 м²/г не превышало 30-50 м²/г) и объема пор (отклонение от средней величины 1,1 см³/г не превышало 0,04 см³/г).

4.2.2. Приготовление платино-палладиевых катализаторов на основе материалов 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 – H_2PtCl_6 и H_2PdCl_4 , из расчета получить, соответственно, 0,2 и 0,8 мас. % металлических платины и палладия в готовом катализаторе.

Сушка носителей после нанесения на них указанных соединений не требовала применения вакуума, в отличие от катализаторов на основе Al-SBA-15, приготовленных с $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, и осуществлялась в муфельной печи с постепенным увеличением температуры. В заключительной стадии сушки экструдаты были термостатированы при 160°C в течение 2 ч. Таким образом, благодаря тому, что платинохлористоводородная и тетрахлоропалладиевая кислоты значительно термически более устойчивы, чем хлориды тетраамминплатины и тетраамминпалладия, разница в допустимой температуре сушки составляет около 100°C . Как уже неоднократно говорилось, недостаточное удаление воды при сушке может сильно уменьшать энергию адгезии частиц благородных металлов с поверхностью носителя, из-за чего вклад его кислотности в увеличение сероустойчивости катализатора становится минимальным.

Следует отметить, еще одно преимущество применения H_2PtCl_6 и H_2PdCl_4 по сравнению с $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, которое заключается в отсутствии необходимости разлагать исходные соединения при высоких температурах в токе воздуха в течение длительного времени перед восстановлением в токе водорода.

Таким образом, в отличие от Al-SBA-15, активация катализаторов на основе Al-HMS осуществлялась в проточном реакторе в токе водорода с программируемым повышением температуры, сразу после сушки образцов без каких-либо дополнительных промежуточных стадий.

Далее в работе восстановленные образцы катализаторов обозначены как Pt-Pd/Al-HMS(X)/ γ - Al_2O_3 . Аналогичным образом был приготовлен также образец катализатора без мезопористого материала Pt-Pd/ γ - Al_2O_3 с таким же массовым содержанием платины и палладия, и использовался в качестве образца сравнения.

Анализ катализаторов методом ПЭМ, показал, что частицы металлов равномерно распределены по поверхности катализаторов, а размер их частиц составляет 70-120 Å (рисунок 44).

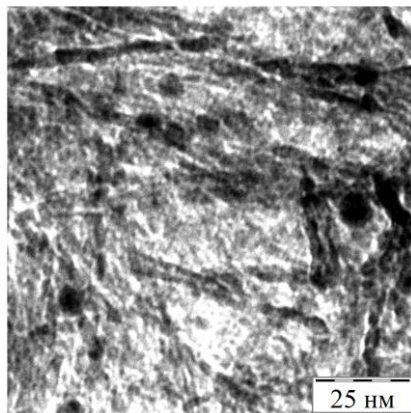


Рисунок 44 – Микрофотография образца катализатора Pt-Pd/Al-HMS(40)/ γ -Al₂O₃

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, из-за наложения спектра Pt4f электронов на намного более интенсивный спектр Al2p электронов от носителя.

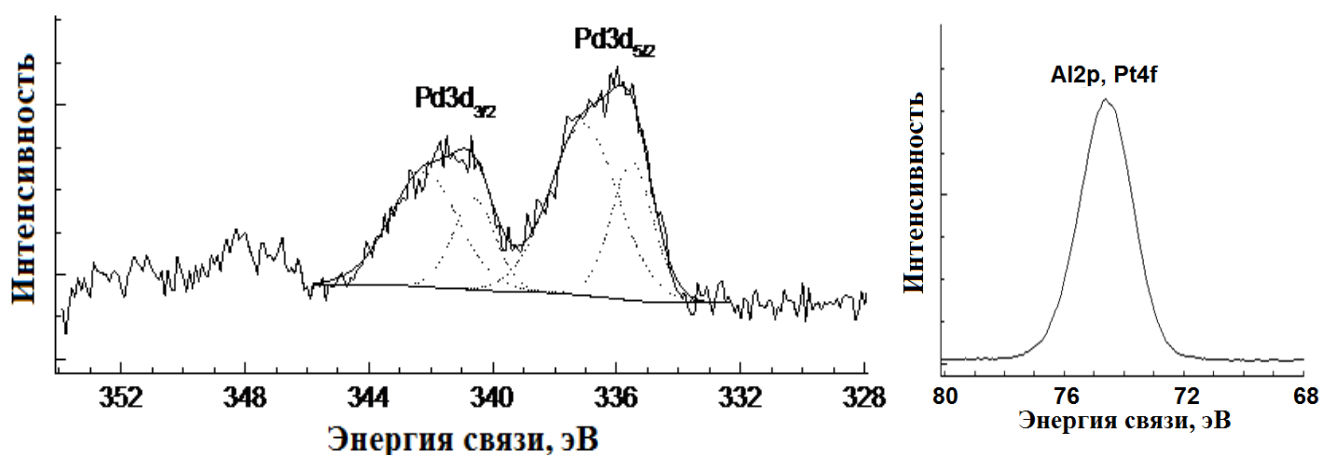


Рисунок 45 – РФЭС спектры образца Pt-Pd/Al-SBA-15(10)/ γ -Al₂O₃

Эксперименты по гидрированию модельной смеси проводили при температуре 240°C, давлении водорода 30 атм., массовой скорости подачи сырья 2,1 ч⁻¹ и соотношении водород/сырье 300 нсм³/см³.

4.2.3. 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 катализаторах на основе алюмосиликатов Al-HMS осуществляли на лабораторной проточной установке. В качестве модельной смеси углеводородов был приготовлен раствор, состоящий по массе из 74 мас. % *n*-гептана, 18 мас. % толуола, 4 мас. % тетралина и 4 мас. % нафталина. Отличие данной модельной смеси от той, что использовалась при исследовании катализаторов 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.

Для изучения влияния серы на активность катализаторов в модельную смесь добавляли ДБТ, в количестве необходимом для достижения его концентрации 150 мг/кг в пересчете на серу. Анализ продуктов гидрирования проводили методом ГЖХ.

Следует отметить, что в выбранных условиях при 200-240°C суммарное образование побочных метилинданов, для всех изученных образцов не превышало 0,4 мас. %, а продукты раскрытия циклов декалинов и тетралина не наблюдались даже в следовых количествах. Поэтому при расчете конверсий и селективностей оба типа побочных продуктов их не учитывались.

Следует сразу отметить, что для всех образцов конверсия нафталина при 200 и 240°C была практически количественной – площадь пика не прогидрированного нафталина на хроматограммах всех катализаторов не превышала 0,01%. Все дальнейшие расчеты производили на основании сравнения площадей пиков на исходной хроматограмме и хроматограмме после проведения гидрирования.

Изучение активности каждого из образцов катализаторов проводили следующим образом. В реактор проточной установки загружали 4 г высушенного при 160°C образца с нанесенными металлами двумя порциями по 2 г, между слоями помещали 2 мл инертного материала (экспериментальная часть).

Реактор с катализатором нагревали до 200°C, выдерживали 1 ч, затем подавали сырье. Начало отбора пробы №1 – через один час после начала пропускания. Каждую из проб отбирали в течение 1 ч. При каждой температуре отбирали 7 проб, что позволило изучить изменение активности катализатора во времени. В отдельных случаях

эксперимент проводился в течение 8-16 ч, для чего реактор с катализатором охлаждали до комнатной температуры в токе водорода и оставляли на ночь, после чего продолжали эксперимент.

Сероустойчивость катализаторов изучали при 240°C, для чего в модельную смесь добавляли ДБТ в количестве 150 и 400 мг/кг в пересчете на серу. Выбор указанного количества серы обусловлен тем, что гидроочищенные средние дистилляты содержат, как правило, от 50 до 150 мг/кг серы в зависимости от происхождения и в то же время представляет интерес применение биметаллических катализаторов для гидрирования менее очищенных фракций.

Все полученные образцы Pt-Pd/Al-HMS(X)/ γ -Al₂O₃ проявили высокую активность в гидрировании модельной смеси при температурах 200 и 240°C. Так, при 200°C на всех катализаторах происходило близкое к количественному гидрирование нафталина.

На катализаторе на основе материала Al-HMS(100), с наименьшей кислотностью среди полученных мезопористых алюмосиликатов, при 200°C соотношение *цис*-декалина к *транс*-декалину через 6 ч проведения эксперимента составляло 0,14. Из литературных данных известно, что *транс*-декалин является наиболее термодинамически устойчивым из двух изомеров, при этом наибольшую ценность как компонент дизельной фракции представляет *цис*-декалин, поскольку он имеет цетановое число 42, а *транс*-декалин - 32. При этой же температуре на катализаторе Pt-Pd/Al-HMS(10)/ γ -Al₂O₃ на основе более кислого алюмосиликата, соотношение *цис*- и *транс*-декалинов составляло 0,07.

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. %.

При 240°C на образцах Pt-Pd/Al-HMS(X)/ γ -Al₂O₃ и Pt-Pd/ γ -Al₂O₃ достигается практически количественная конверсия всех трех ароматических соединений, что не позволяет в указанных условиях проводить сравнение их активностей. С ростом температуры от 200 до 240°C не происходит значительных изменений в соотношении *цис*- и *транс*-декалинов, однако значительно возрастает доля этилциклопентана,

являющегося изомером метилциклогексана, среди продуктов гидрирования толуола. Например, содержание этилциклопентана среди моноциклических углеводородов для образца на основе Al-HMS(10) увеличивается от следовых количеств до примерно 0,7 мас. %.

Введение дибензотиофена 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 трех часов после начала пропускания сырья. На рисунке 46 показано изменение конверсии толуола для всех изученных образцов.

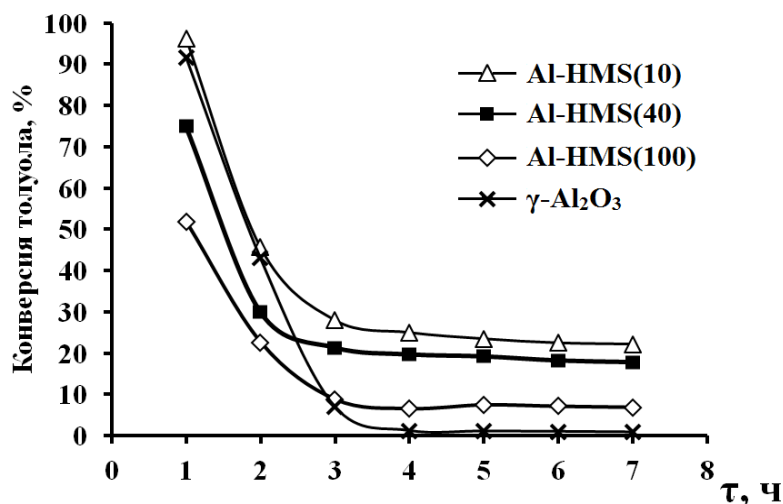


Рисунок 46 - Зависимость конверсии толуола от времени подачи сырья, содержащего 150 мг/кг серы, для образцов катализаторов Pt-Pd/Al-HMS(X)/γ-Al₂O₃ и Pt-Pd/γ-Al₂O₃. P(H₂)= 30 атм.; WHSV=2,1 ч⁻¹; H₂/сырье = 300 нсм³/см³

Как видно из данных рисунка 46, 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. %. Также низкую сероустойчивость показал катализатор на основе Al-HMS(100), для которого конверсия толуола через 7 ч составила 7,1%. Наибольшей сероустойчивостью обладал катализатор Pt-Pd/Al-HMS(X)/γ-Al₂O₃.

Аналогичным образом происходит и снижение конверсии бициклических ароматических соединений. Поскольку исходная смесь для гидрирования содержала, помимо нафталина, тетралин, который является промежуточным продуктом гидрирования нафталина до декалина, то для сравнения активности катализаторов сравнивали долю декалинов (мас. %) от общего содержания всех бициклических

углеводородов в катализате. На рисунке 47 показана зависимость этого параметра от времени эксперимента в потоке.

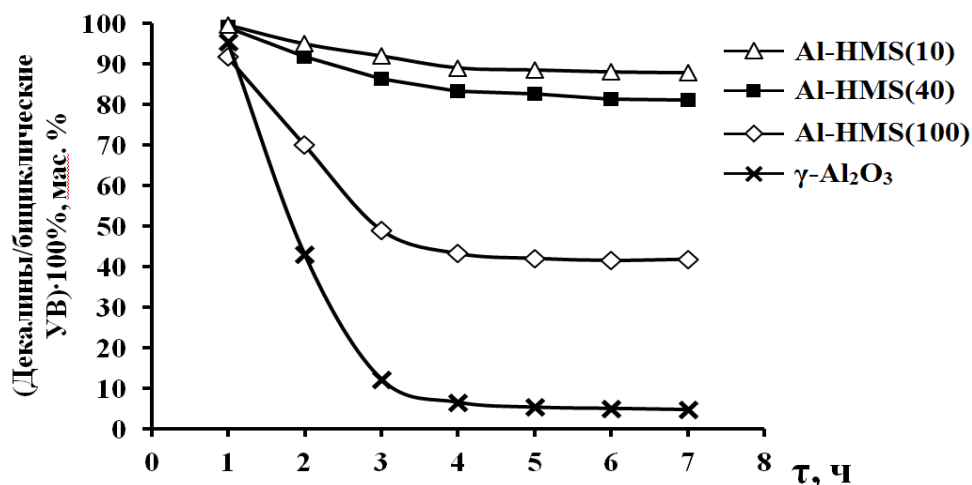


Рисунок 47 - Зависимость содержания декалинов в смеси бициклических углеводородов от времени подачи сырья, содержащего 150 мг/кг серы, для образцов катализаторов Pt-Pd/Al-HMS(X)/ γ -Al₂O₃ и Pt-Pd/ γ -Al₂O₃. P(H₂)= 30 атм.; WHSV=2,1 ч⁻¹; H₂/сырье = 300 нсм³/см³

Как видно из приведенных данных, содержание декалинов в смеси бициклических углеводородов, как и в случае с катализаторами на основе Al-SBA-15, снижается заметно меньше, чем конверсия толуола. Образцы на основе Al-HMS(10) и Al-HMS(40) обладают близкой активностью в гидрировании бициклических ароматических соединений.

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

Следует отметить, что поскольку согласно литературным сведениям момент прекращения снижения активности катализаторов говорит об установлении в каталитической проточной системе равновесия в реакции $xMe + yH_2S \Leftrightarrow Me_xS_y + H_2$. Поэтому исходя из принципа Ле Шателье степень сульфидирования металлов катализатора будет зависеть от доли сернистых соединений в сырье, давления водорода и температуры.

Поэтому, при увеличении содержания серы в сырье от 150 до 400 мг/кг происходит дальнейшее снижение гидрирующей активности катализаторов. Так, на образце на основе Al-HMS(100) конверсия толуола снижается до 4,1 мас. %, а на образце на основе Al-HMS(10) – до 11 % мас. В то же время катализатор, не содержащий мезопористого материала, практически не обладал в этих условиях гидрирующей активностью

(таблица 33). Образец на основе Al-HMS(10) обладал наибольшей активностью и в гидрировании тетралина (таблица 33).

Таблица 33 – Результаты гидрирования на платино-палладиевых катализаторах смеси *n*-гептан – толуол – тетралин – нафталин, содержащей дибензотиофен, через 7 ч после начала подачи сырья. 240°C, P(H₂) = 30 атм., WHSV=2,1 ч⁻¹; H₂/сырье = 300 нсм³/см³

Состав носителя	Содержание метилциклогексана и этилциклопентана в смеси моноциклических углеводородов, %		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

При том же содержании серы в исходной смеси (400 мг/кг в виде ДБТ) при проведении гидрирования при 200°C на образце катализатора на основе Al-HMS(40) наблюдается более значительное отравление катализатора, чем при 240°C. Так, если конверсия толуола, нафталина и тетралина, не содержащих дибензотиофена, при 200°C составляла почти 100%, то при содержании серы 400 мг/кг конверсия толуола составляла всего 1,2% (таблица 34). В несколько меньшей степени снижалась конверсия бициклических ароматических соединений.

Таблица 34 – Результаты гидрирования смеси *n*-гептан – толуол – тетралин – нафталин, содержащего 400 мг/кг серы, на Pt-Pd/Al-HMS(40)/γ-Al₂O₃ при 200°C

Время от начала подачи сырья, ч	Конверсия толуола, %	Доля декалинов среди бициклических углеводородов, мас. %
1	2,0	22
2	1,6	19
3	1,4	16
4	1,3	12
5	1,3	11
6	1,2	11
7	1,2	11

Таким образом, наибольшую устойчивость к отравлению соединениями серы при содержании в сырье до 400 мг/кг среди катализаторов Pt-Pd/Al-HMS(X)/γ-Al₂O₃ проявил образец на основе Al-HMS(10), для которого достигалась максимальная конверсия

ароматических углеводородов, при этом не происходило образования газообразных и жидких продуктов.

Как уже было сказано, имеется ряд работ [24,25], в которых утверждается, что оптимальным атомным соотношением платины к палладию является значение 1/4, что обусловлено тем, что именно такое соотношение наблюдается в частицах интерметаллида данных металлов. С целью подтвердить наше предположение о том, что дополнительное количество палладия способно увеличить активность катализатора при том же содержании платины, было решено провести два эксперимента – с катализатором состава 0,2%Pt-0,8%Pd/Al-HMS(100)/ γ -Al₂O₃ и 0,2%Pt-0,44%Pd/Al-HMS(100)/ γ -Al₂O₃. Количество металлов в последнем соответствует мольному соотношению Pt/Pd равному 1/4. Для того чтобы различие активности двух катализаторов было более наглядным, было решено использовать сырье с более высоким содержанием ароматических углеводородов – 15 мас. % нафталина, 25 мас. % толуола и 150 мг/кг ДБТ (в перечете на серу), в растворе *n*-гептана. Эксперимент проводили в проточном реакторе при скорости подачи сырья 2,1 ч⁻¹, температуре 280°C и давлении водорода 30 атм. Более высокая температура была использована для того, чтобы сравнить оба катализатора в условиях более близких к второй стадии гидродеароматизации (260-300°C).

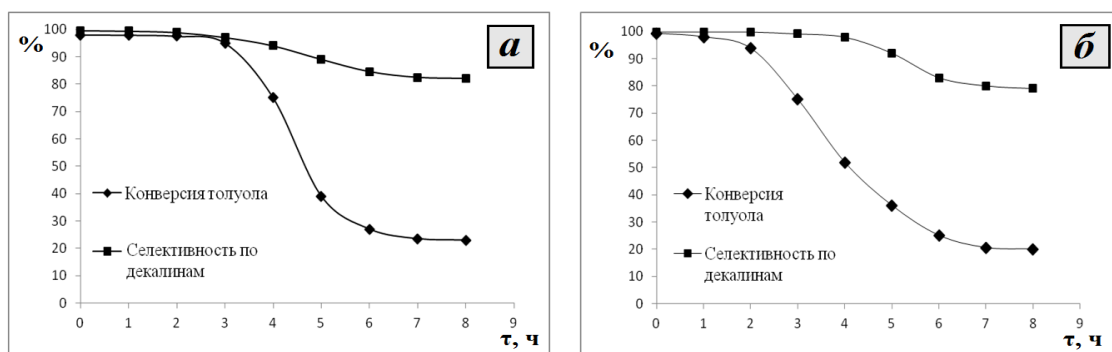


Рисунок 48 – Зависимости конверсии толуола и селективности гидрирования нафталина до декалинов от времени эксперимента в потоке на катализаторах 0,2%Pt-0,8%Pd/Al-HMS(100)/ γ -Al₂O₃ (а) и 0,2%Pt-0,44%Pd/Al-HMS(100)/ γ -Al₂O₃ (б)

На основании графиков рисунка 48 можно сделать вывод о том, что активности обоих катализаторов достаточно близки. Основное различие в их активности заключается в том, что на катализаторе с большим количеством палладия резкое падение конверсии толуола и селективности по продуктам полного гидрирования нафталина происходит не через 2, а через 3 ч. Кроме того, конверсия и селективность по декалинам по истечению 8 ч, достигаемые на катализаторе с 0,8% мас. палладия,

составляет 24% и 82% соответственно, в то время как на катализаторе 0,2%Pt-0,44%Pd/Al-HMS(100)/ γ -Al₂O₃ – 20% и 79%. Таким образом, несмотря на то, что в данном катализаторе мольное соотношение платины к палладию отлично от 1/4, дополнительное количество палладия увеличивает его активность даже после установления равновесия метал – сульфид металла.

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 с технологической установки НПЗ. Процесс гидродеароматизации, как и в случае с катализаторами на основе материалов Al-SBA-15 проводили на проточной лабораторной установке при температуре 260°C, под давлением водорода 30 атм, массовой скорости подачи сырья 2,4 ч⁻¹ и соотношении водород/сырьё равном 300 нсм³/см³. Характеристики фракции приведены в таблице 34.

Таблица 35 – Характеристики гидроочищенной дизельной фракции

Показатель	Величина
Плотность при 15 °С, г/мл	0,828
Температура застывания, °С	минус 14
Содержание серы, мг/кг.	45
Температуры выкипания, °С	182-342

Начало отбора проб – через 5 ч после начала пропускания сырья. Общее время пропускания дизельной фракции составило 12 ч. Полученные результаты, анализ которых проводился методом ВЭЖХ, согласно стандарту ГОСТ Р ЕН 12916-2008, представлены в таблице 36. Согласно проведенному анализу, содержание диароматических углеводородов снижается до значений меньше предела определения данным методом (1 мас. %), а углеводородов с тремя и более ароматическими кольцами до 0,1 мас. % .

Таблица 36 – Результаты гидродеароматизации дизельной фракции на катализаторе Pt-Pd/Al-HMS(10)/ γ -Al₂O₃. 260°C, P(H₂)= 30 атм., WHSV=2,4 ч⁻¹, H₂/сырьё=300 нсм³/см³

Содержание ароматических углеводородов, мас. %	Исходная фракция	После гидродеароматизации
Всего,	28,4	Менее 6,7
в том числе:		
моноароматические	23,0	5,7
диароматические	4,3	менее 1
три+ ароматические*	1,1	0,1

* соединения, имеющие три и более конденсированных ароматических колец. В Техническом Регламенте ограничивается суммарное содержание полиароматических (ди+) соединений

Таким образом, применение катализатора Pt-Pd/Al-HMS(10)/ γ -Al₂O₃ в гидродеароматизации гидроочищенной дизельной фракции позволило более чем в 4 раза снизить общее содержание ароматических соединений и уменьшить содержание ПАУ до уровня менее 1,1 мас. %.

5. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И 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. %.

6. СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ГДА – гидродеароматизация

ГЖХ – газо-жидкостная хроматография

ГТК – газойль термического крекинга

ДБТ – дибензотиофен

ЛГКК – легкий газойль каталитического крекинга

ПАВ – поверхностно активное вещество

ПАУ – полициклические ароматические углеводороды

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ТПД NH₃ – термопрограммируемая десорбция аммиака

7. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vallero D. Fundamentals of Air Pollution. – San. Diego: Academic Press, 2014. – 996 p.
2. Шальковска У., Штайнер П. Становление спецификационных требований к качеству моторных топлив в Европе // Мир нефтепродуктов. – 2011. – №2. – С.3-9.
3. Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production // Catalysis Today. – 2010. – V. 153. – P. 1-68.
4. Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel // Catalysis Today. – 2003. – V. 86. – P. 211–263.
5. EN 590:2010, Automotive fuels – diesel – requirements and test methods. SIS.
6. The California Diesel Fuel Regulations. 2011. Section 2282, Title 13, Division 3, Chapter 5, P.7.
7. Swedish Standard SS 155435:2011, Automotive fuels - Diesel fuel oil of environmental class 1 and 2 for high-speed diesel engines.
8. ТР ТС 013/2011, Технический регламент таможенного союза. О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту.
9. ТУ 38.1011025-85, Масло трансформаторное гидрокрекинга ГК. Технические условия.
10. Van der Berg J.P., Lucien J.P., Germaine G., Thielemans G.L.B. a Deep desulphurization and aromatic saturation for automotive gasoil manufacturing // Fuel Processing Technology. – 1993. – V. 35. – P. 119-136.
11. Cooper B.H., Donnis B.B.L. Aromatic saturation of distillates : An overview // Applied Catalysis A: General. – 1996. – V. 137. – P. 203-223.
12. Stanislaus A., Cooper B.H. Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review // Catalysis Reviews: Science and Engineering. – 1994. – V. 36. – №1. – P.75-123.
13. Peries J. P., Billon A., Hennico A., Kressmann S. IFP deep desulphurization and aromatics hydrogenation on straight run and pyrolysis middle distillates //NPRO Annual Meeting : 1991. San Antonio. AM-91-38.
14. Haun E.C., Thompson G.J., Gorawara J.K., Sullivan D.K. Two-stage hydrodesulphurization and hydrogenation process for distillate hydrocarbons // U.S. Patent 5 114 562 (1992) (to UOP).

15. Kukes S.G., Clark F.T., Hopkins D. Distillate hydrogenation //U.S. Patent 5 147 426 (1991) (to Amoco).
16. Martin-Aranda R.M., Cejka J. Recent Advances in Catalysis Over Mesoporous Molecular Sieves //Topics in Catalysis. – 2010. – V. 53. – P. 141-153.
17. Trong On D., Desplandier-Giscard D., Danumah C., Kaliaguine S. // Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials // Applied Catalysis A: General. – 2003. – V.253. – P. 545-602.
18. Taguchi A., Schuth F. Ordered mesoporous materials in catalysis // Microporous and Mesoporous Materials. – 2005. – V. 77. – P. 1-45.
19. Taillades-Jacquín M., Jones D.J., Roziere J., Moreno-Tost R., Jimenez-Lopez A., Albertazzi S., Vaccari A., Storaro L., Lenarda M., Trejo-Menayo J.M. Novel mesoporous aluminosilicate supported palladium-rhodium catalysts for diesel upgrading II. Catalytic activity and improvement of industrial diesel feedstocks // Applied Catalysis A: General. – 2008. – V. 340. – P. 257–264.
20. Yasuda H., Kameoka T., Sato T., Kijima N., Yoshimura Y. Sulfur-tolerant Pd-Pt/Al₂O₃-B₂O₃ catalyst for aromatic hydrogenation // Applied Catalysis A: General. 1999. V. 185. L199–L201.
21. Yanzhe Yu, Oliver Y. Gutiérrez, Gary L. Haller, Robert Colby, Bernd Kabius, J.A. Rob van Veen, Andreas Jentys, Johannes A. Lercher. Tailoring silica–alumina-supported Pt–Pd as poison-tolerant catalyst for aromatics hydrogenation // Journal of Catalysis. – 2013. – V. – 304. – P. 135-148.
22. Pawelec B., Mariscal R., Navarro R.M., Bokhorst S., Rojasa S., Fierro J.L.G. Hydrogenation of aromatics over supported Pt-Pd catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2002. – V. 225. – P. 223-237.
23. Jongpatiwut S., Rattanapuchapong N., Rirksomboon Th., Osuwan S., Resasco D.E.. Enhanced Sulfur Tolerance of Bimetallic PtPd/Al₂O₃ Catalysts for Hydrogenation of Tetralin by Addition of Fluorine // Catalysis Letters. – 2008. – V. 122. – P. 214–222.
24. Yoshimura Y., Toba M., Matsui T., Harada M., Ichihashi Y., Bando K.K., Yasuda H., Ishihara H., Morita Y., Kameoka T. Active phases and sulfur tolerance of bimetallic Pd-Pt catalysts used for hydrotreatment // Applied Catalysis A: General. – 2007. – V. 322. – P. 152-171.

25. Ito K., Satoh K., Tomino T., Miyake M., Ohshima M., Kurokawa H., Sugiyama K., Miura H. Sulfur-tolerance of Al_2O_3 - and TiO_2 -supported Bimetallic Pt-Pd Catalysts for Naphthalene Hydrogenation // *Journal of the Japan Petroleum Institute*. – 2003. – V. 46. – № 5. – P. 315-321.
26. Navarro R.M., Pawelec B., Trejo J.M., Mariscal R., Fierro J.L.G. Hydrogenation of Aromatics on Sulfur-Resistant PtPd Bimetallic Catalysts // *Journal of Catalysis*. – 2000. – V. 189. – P. 184-194.
27. Babich I.V., Moulijn J.A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review // *Fuel*. – 2003. – V. 82. – P. 607-631
28. Song Ch., Ma X. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2003. – V. 41. – P. 207–238.
29. Элверс Б. (ред.) Топлива. Производство, применение, свойства. Справочник : пер. с англ. под ред. Т. Н. Митусовой. СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. - 416 с.
30. Навалихина М.Д., Крылов О.В. Гетерогенные катализаторы гидрирования // *Успехи химии*. – 1998. – Т. 67. – С.656-687.
31. Wilson M. F., Fisher I. P., Kriz J. F. Hydrogenation of aromatic compounds in synthetic crude distillates catalyzed by sulfide Ni-W/ γ - Al_2O_3 // *Journal of Catalysis*. – 1985. – V. 95. – P. 155.
32. Topsoe H., Clausen B.S., Massoth F.E. *Hydrotreating catalysts*. Springer 1996.
33. Pinilla J.L., Garcia A.B., Philippot K., Lara P., Garcia-Suarez E.J., Millan M. Carbon-supported Pd nanoparticles as catalysts for anthracene hydrogenation // *Fuel*. – 2014. – V. 116. – P. 729–735.
34. Fujikawa T, Idei K., Ebihara T., Mizuguchi H., Usui K. Aromatic hydrogenation of distillates over SiO_2 - Al_2O_3 -supported noble metal catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2000. – V. 192. – P. 253-261.
35. Albonetti S., Baldi G., Barzanti A., Castellon E.R., Jimenz Lopez A.J., Quesada D.E., Vaccaria A. Nanosized Pd/Pt and Pd/Rh catalysts for naphthalene hydrogenation and hydrogenolysis/ring-opening // *Catalysis Letters*. – 2006. – V. 108. – №. 3–4. – P. 194-207.

36. Fujikawa T., Idei K., Ohki K., Mizuguchi H., Usui K. Kinetic behavior of hydrogenation of aromatics in diesel fuel over silica–alumina-supported bimetallic Pt–Pd catalyst // *Applied Catalysis A: General.* – 2001. – V. 205. – P. 71-77.
37. Brandao D.S., Galvao R.M., Graca M, Rocha M.C., Bargiela P., Sales E.A. Pt and Pd catalysts supported on Al₂O₃ modified with rare earth oxides in the hydrogenation of tetralin, in the presence of thiophene // *Catalysis Today.* – 2008. – V. 133–135. – P. 324-330.
38. Santes V., Herbert J., Cortez M.T., Zarate R., Diaz L., Swamy P.N., Aouine M., Vrinat M. Catalytic hydrotreating of heavy gasoil FCC feed on alumina –titania-supported NiMo catalysts // *Applied Catalysis A: General.* – 2005. – V. 281. – P. 121-128.
39. Ramirez S., Cabrera C., Aguilar C., Vaca H., Vega P., Agueda R., Garcia A., Santiago R., Schacht P. Two stages light gasoil hydrotreating for low sulfur diesel production // *Catalysis Today.* – 2004. – V. 98. – P. 323-332.
40. IP 391/01 Petroleum products - Determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates - High performance liquid chromatography method with refractive index detection.
41. ГОСТ Р ЕН 12916-2008.: Нефтепродукты. Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции.
42. Yoshikazu S., Miki Y., Oba M., Yamadaya Sh. Dehydrogenation of Hydroaromatic Components in Coal-Derived Hydrocarbons For Structural Analysis // *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* – 1990. – V. 63. – P. 967-969.
43. Vendeuvre C., Ruiz-Guerrero R., Bertoncini F., Duval L., Thiebaut D., Hennion M.C. Characterisation of middle-distillates by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC): A powerful alternative for performing various standard analysis of middle-distillates // *Journal of Chromatography A.* – 2005. – V. 1086. – P. 21-28.
44. Pawelec B., Parola V., Navarro R.M., Murcia-Mascaros, J.L.G. Fierro. On the origin of the high performance of MWNT-supported PtPd catalysts for the hydrogenation of aromatics // *Carbon.* – 2006. – V. 44. – P. 84–98.

45. Santana R.C., Do P.T., Santikunaporn M., Alvarez W.E. et al. Evaluation of different reaction strategies for the improvement of cetane number in diesel fuels // *Fuels*. – 2006. – V. 85. – P. 643-656.
46. González-Cortés S.L., Rugmini S., Xiao T., Green M.L.H., Rodulfo-Baechler S.M., Imbert F.E. Deep hydrotreating of different feedstocks over a highly active Al₂O₃-supported NiMoW sulfide catalyst // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – V. 475. – P. 270–281.
47. Demirel B., Wisler W.H. High conversion (98%) for the hydrogenation of 1-methylnaphthalene to methyldecalins // *Fuel Processing Technology*. – 1997. – P. 157-169.
48. Thomas K., Binet C., Chevreau T., Cornet D., Gilson J. P. Hydrogenation of toluene over supported Pt and Pd catalysts: Influence of structural factors on the sulfur tolerance // *Journal of Catalysis*. – 2002. – V.212. – P.63-75.
49. Loiha S., Föttinger K., Zorn K., Klysubun W., Rupprechter G., Wittayakun J. Catalytic enhancement of platinum supported on zeolite beta for toluene hydrogenation by addition of palladium // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2009. – V.15. – P.819-823.
50. Sidhpuria K.B., Parikh P.A., Bahadur P., Tyagi B., Jasra R.V. Influence of the surface acidity of ZSM-5 support on the catalytic activity of Rh/ZSM-5 for hydrodearomatization of toluene // *Catalysis Today*. – 2009. – V. 141. – P. 12-18.
51. Hu L., Xia G., Qu L., Li C., Xin Q., Li D. Strong effect of transitional metals on the sulfur resistance of Pd/HY-Al₂O₃ catalysts for aromatic hydrogenation // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2001. – V. 171. – P. 169-179.
52. Barrio V.L., Arias P.L., Cambra J.F., Güemez M.B. Aromatics hydrogenation on silica–alumina supported palladium–nickel catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – V. 242. – P.17–30
53. Pawelec B., Campos-Martin J.M., Cano-Serrano E., Navarro R.M., Thomas S., Fierro J.L.G. Removal of PAH Compounds from Liquid Fuels by Pd Catalysts // *Environmental Science & Technology*. – 2005. – V. 39. – P. 3374-81.
54. Орочко Д.И., Сулимов А.Д., Осипов Л.Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. Издательство «Химия», Москва 1971.
55. Калечиц И.В. Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив. М., Химия. – 1973. – С.130.

56. Gohlich M., Bottcher S., Rauchle K., Reschetilowski W. Influence of platinum dispersion on the hydrodearomatization of toluene to light alkanes on Pt/H-ZSM-5 // *Catalysis Communications*. – 2011. – V.12. – P.757-760.
57. Srikant Gopal, Panagiotis G. Smirniotis. Pt/H-ZSM-12 as catalyst for the hydroisomerization of C5-C7 *n*-alkanes and simultaneous saturation of benzene // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – V. 247. – P. 113-123.
58. C. G. Frye And A. W. Weitkamp. Equilibrium Hydrogenations of Multi-Ring Aromatics // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 1969. – V. 14. – №. 3. – P. 372-376.
59. Schulz H., Bohringer W., Ousmanov F. Refractory sulfur compounds in gas oils // *Fuel Processing Technology*. – 1999. – V. – 61. – P. 5–41.
60. Navarro R.M., Castano P., Alvarez-Galvan M.C., Pawelec B. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and a SRGO on sulfide Ni(Co)Mo/Al₂O₃ catalysts. Effect of Ru and Pd promotion // *Catalysis Today*. – 2009. – V. 143. – P. 108-114.
61. He T., Wang Y., Miao P., Li J., Wu J., Fang Y. Hydrogenation of naphthalene over noble metal supported on mesoporous zeolite in the absence and presence of sulfur // *Fuel*. – 2013. – V. 106. – P. 365–371.
62. Egorova M., Prins R. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃, CoMo/ γ -Al₂O₃, and Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts // *Journal of Catalysis*. – 2004. – V. 225. – P. 417–427.
63. Egorova M., Prins R. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃ CoMo/ γ -Al₂O₃, and Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts // *Journal of Catalysis*. – 2004. – V. 225. – P. 417–427.
64. Sakanishi K., Ando M., Mochida I. Extensive Desulfurization of diesel fuel through catalytic two-stage hydrotreatment. (Part 2). Influence of reaction pressure on desulfurization and reactivity of refractory sulfur compounds // *Journal of the Japan Petroleum Institute*. – 1992. – V. 35. – №. 5. – P. 403-408.
65. Serrano D.P., Aguado J., Escola J.M. Hierarchical zeolites: materials with improved accessibility and enhanced catalytic activity // *Catalysis*. – 2011. – V. 23. – P. 253-283.
66. Breyse M., Djega-Mariadassou G., Pessayre S., Geantet Ch., Vrinat M., Pérot G., Lemaire M. Deep desulfurization: reactions, catalysts and technological challenges // *Catalysis Today*. – 2003. – V. 84. – P. 129–138.

67. Pawelec B., Cano-Serrano E., Campos-Martin J.M., Navarro R.M., Thomas S., Fierro J.L.G. Deep aromatics hydrogenation in the presence of DBT over Au–Pd/ γ -alumina catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – V. 275. – P. 127–139.
68. Eliche-Quesada D., Merida-Robles J.M., Rodriguez-Castellon E., Jimenez-Lopez A. Influence of the incorporation of palladium on Ru/MCM hydrotreating catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2006. – V. 65. – P. 118–126.
69. Minderhoud J.K., Lucien J. Process for the Hydrogenation of Hydrocarbon Oils // US 4960505. – 1990.
70. Petitto C., Giordano G., Fajula F., Moreau C. Influence of the source of sulfur on the hydroconversion of 1-methylnaphthalene over a Pt–Pd/USY catalyst // *Catalysis Communications*. – 2002. – V. 3. – P. 15–18.
71. Barbier I., Lami-Pitara E., Marecot P., Boitiaux J.P. Role of Sulfur in Catalytic Hydrogenation Reactions // *Advances in Catalysis*. – 1995. – V. 37. – P. 279-318.
72. Arcoya A., Cortes A., Fierro J.L.G., Seoane X.L. Comparative Study of the Deactivation of Group VIII Metal Catalysts by Thiophene Poisoning in Ethylbenzene // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1991. – V. 68. – P. 557-56.
73. Simon L.J., Ommen van, J.G., Jentys A., Lercher J.A., Sulfur-Tolerant Pt-Supported Zeolite Catalysts for Benzene Hydrogenation: I. Influence of the Support // *Journal of Catalysis*. – 2001. – V. 201. – P. 60-69.
74. Kovach S.M., Wilson G.D. Selective Hydrogenation Of Aromatics And Olefins In Hydrocarbon Fractions // US 3943053. – 1976.
75. Yasuda H., Sato T., Yoshimura Y. Influence of the acidity of USY zeolite on the sulfur tolerance of Pd–Pt catalysts for aromatic hydrogenation // *Catalysis Today*. – 1999. – V. 50. – P. 63-71.
76. Nagy G., Hancsók J., Varga Z., Pölcsmann G., Kalló D. Investigation of hydrodearomatization of prehydrogenated gas oil fractions on Pt-Pd/H-USY catalysts // *Topics in Catalysis*. – 2007. – V. 45. – №1-4. – P. 195-201.
77. Albertazzi S., Donzel N., Jacquin M., Jones D.J., Morisi M., Roziere J., Vaccari A. Role of the organic feed and support acidity in hydrotreating reactions on Pd-Pt on MCM-41 catalysts // *Catalysis Letters*. – 2004. – V.96. – №3-4. – P. 157-164.

78. Simon L.J., van Ommen J.G., Jentys A., Lercher J.A. Sulfur-tolerant Pt-supported catalysts for benzene hydrogenation. II. Influence of cation exchange level for Pt/MOR-based catalysts // *Journal of Catalysis*. – 2001. – V. 203. – P. 434-442.
79. Nassreddine S., Massin L., Aouine M., Geantet Ch., Piccolo L. Thiotolerant Ir/SiO₂–Al₂O₃ bifunctional catalysts: Effect of metal–acid site balance on tetralin hydroconversion // *Journal of Catalysis*. – 2011. – V. 278. – P. 253-265.
80. Ito K., Tomino T., Ohshima M., Kurokawa H., Sugiyama K., Miura H. Sulfur tolerance of Pd/Al₂O₃ and Pd/TiO₂ in naphthalene hydrogenation in the presence of dimethyldisulfide // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – V. 249. – P. 19–26.
81. Niquille-Röthlisberger A., Prins Roel. Influence of nitrogen-containing components on the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Pt, Pd, and Pt-Pd on alumina catalysts // *Topics in Catalysis*. – 2007. – V.46. – № 1-2. – P. 65-78.
82. Yasuda H., Yoshimura Y. Hydrogenation of tetralin over zeolite-supported Pd-Pt catalysts in the presence of dibenzothiophene // *Catalysis Letters*. – 1997. – V. 46. – P. 43-48.
83. Rodriguez-Castellon E., Mérida-Robles J., Diaz L., Maireles-Torres P., Jones D.J., Roziere J., Jiménez-López A. Hydrogenation and ring opening of tetralin on noble metal supported on zirconium doped mesoporous silica catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – V. 260. – P. 9–18.
84. Jaroszevska K, Masalska A., Baczowska K., Grzechowiak J.R. Conversion of decalin and 1-methylnaphthalene over AISBA-15 supported Pt catalysts // *Catalysis Today*. – 2012. – V. 196. – P. 110-118.
85. Grzechowiak J.R., Masalska A., Jaroszevska K., Sadowska K. Hydroconversion of 1-methylnaphthalene over Pt/SBA-15 catalysts: Effect of SBA-15 chemical composition and method of binder incorporation // *Catalysis Today*. – 2011. – V. 176. – P. 149-153.
86. Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N. et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom pores // *Science*. – 1998. – V. 279. – P. 548-552.
87. Matsui T., Harada M., Bando K.K., Toba M., Yoshimura Y. Sulfur Tolerance of Pd, Pt and Pd-Pt catalysts supported on amorphous silica // *Journal of the Japan Petroleum Institute*. – 2004. – V.47. – № 3. – P. 222-223.
88. Yoshimura Y., Yasuda H., Sato T., Kijima N., Kameoka T. Sulfur-tolerant Pd-Pt/Yb-USY zeolyte catalysts used to reformulated diesel oils // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – V. 207. – P. 303-307.

89. Yoshimura Y., Toba M., Miki Y., Morita Y., Horie T., Takamori Y., Ishihara H., Kameoka T. Catalysts for ultra-deep hydrodesulfurization and/or aromatic saturation of middle distillates // 17th Saudi Arabia – Japan Joint Symposium. Dhahran, Saudi Arabia. – 2007. – Nov. 11-12.
90. Nagy G., Polczmanna G., Kallob D., Hancsok J. Investigation of hydrodearomatization of gas oils on noble metal/support catalysts // Chemical Engineering Journal. – 2000. – V. 154. – P. 307–314.
91. Nagy G., Hancsók J., Varga Z., Pölczmán G., Kalló D. Hydrodearomatization of gas oil fractions on Pt-Pd/USY catalyst. // Petroleum & Coal. – 2007. – V. 49. – P. 24-32.
92. Nagy G., Varga Z., Kallo D., Hancsok J. Investigation of hydrogenation of aromatic hydrocarbons on Pt/Pd/USY catalyst // Hungarian Journal of Industrial Chemistry Veszprem. – 2009. – V.37. – P. 69-75.
93. Corma A., Martínez A., Martínez-Soria V. Catalytic Performance of the New Delaminated ITQ-2 Zeolite for Mild Hydrocracking and Aromatic Hydrogenation Processes. // Journal of Catalysis. – 2001. – V. 200. – P. 259-269.
94. Хавкин В.А., Каминский Э.Ф., Гуляева Л.А., Бычкова Д.М., Лощенкова И.Н., Зеленцова Ю.Н. Деароматизация дизельных дистиллятов. // Катализ в промышленности. – 2002. – № 4. – С. 19-28.
95. Нападовский В.В., Ежов В.В., Баклашов К.В., Лебедев Ю.Н., Левандовский А.С., Мелехин В.В., Зайцев В.Г. Установка глубокого гидрооблагораживания дизельного топлива // Химия и технология топлив и масел. – 2006. – №5. – С. 13-17.
96. Жуков В.Ю., Якунин В.И., Купустин В.М., Семенов В.Н. Установка гидрокрекинга T-Star ООО «Лукойл-Пермнефтеоргсинтез» // Химия и технология топлив и масел. – 2009. – №1. – С.17-19.
97. Sharafutdinov I., Stratiev D., Shishkova I., Dinkov R., Petkov P. Industrial investigation on feasibility to raise near zero sulfur diesel production by increasing fluid catalytic cracking light cycle oil production // Fuel Processing Technology. – 2012. – V. 104. – P. 211-218.
98. Лысенко С.В., Крюков И.О., Саркисов О.А., Абикенова А.Б., Баранова С.В. и др. Свойства мезопористых алюмосиликатов, полученных с использованием неионогенных ПАВ // Вестник Московского Университета. Сер.2. Химия. – 2011. – Т. 52. – № 2. – С. 139-144.

99. Yue Y., Gedeon A., Bonardet J.-L. Melosh N., D'Espinose J.-B., Fraissard J. Direct synthesis of AlSBA mesoporous molecular sieves: characterization and catalytic activities // *Chemical Communications*. – 1999. – P. 1967-1968.
100. Weitkamp . A. W. Stereochemistry and mechanism of hydrogenation of naphthalenes on transition metal catalysts and conformational analysis of the products // *Advances in Catalysis*. – 1968. – V. 18. – P. 1-110.
101. Chiranjeevi T., Muthu Kumaran G., Gupta J.K., Murali Dhar G. // Synthesis and characterization of acidic properties of Al-HMS materials of varying Si/Al ratios // *Termochimica Acta*. – 2006. – V.443. – P.87-92.