

**УВЕЛИЧЕНИЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОЙ ГИДРООЧИСТКИ
ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ ПУТЁМ ВВЕДЕНИЯ БОРА И ФОСФОРА**

Ю. В. Ватутина, К. А. Надеина, А. В. Шаверина

Научный руководитель: доцент, к.х.н О. В. Климов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова

Сибирского отделения РАН,

Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: y.vatutina@catalysis.ru

**INCREASE OF DEEP HYDROTREATING CATALYST ACTIVITY OF DIESEL FUEL BY
ADDITION OF A BORON AND A PHOSPHORUS**

Yu. V. Vatutina, K. A. Nadeina, A. V. Shaverina

Scientific Supervisor: PhD in chemistry, O. V. Klimov

Boraskov Institute of Catalysis of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences

Russia, Novosibirsk Pr. Akad. Lavrentieva, 5, 630090,

E-mail: y.vatutina@catalysis.ru

***Abstract.** CoMo-catalysts with modified by Boron and Phosphorus were studied. Supports and catalysts were characterized by nitrogen adsorption, XPS, HTEM, IR-spectroscopy of adsorbed CO, UV-Vis DRS. Catalysts were tested in hydrotreating of diesel fraction (initial S and N contents were 4100 ppm and 210, respectively). Catalysts were tested in hydrotreating of model mix (initial S and N contents were 1500 ppm and 100 ppm, respectively). All modified catalysts provided production of ultra-low sulfur diesel fuels (less than 10 ppm). The catalysts with a boron content of 1–1,5 wt.% and a phosphorus of 1 wt.% were shown to have the highest activity.*

Введение. В настоящее время существует необходимость в получении высокоактивных катализаторов глубокой гидроочистки дизельного топлива. Так как на российских нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) доля использования импортных катализаторов для процессов гидроочистки составляет более 97 %. В качестве катализаторов гидроочистки используют Co(Ni)Mo-системы, нанесённые на инертный носитель. В качестве носителя наиболее распространён γ -Al₂O₃. Для увеличения активности катализаторов известно использование модифицирующих агентов, таких как бор, фосфор [1–3]. Целью данной работы является получение высокоактивного катализатора гидроочистки дизельных фракций с добавлением бора и фосфора, исследование влияния модификаторов на свойства и каталитическую активность катализатора, выявление оптимальной концентрации модифицирующих агентов.

Материалы и методы исследования. В ходе работы были приготовлены катализаторы с 1 мас.% фосфора и различным содержанием бора. Псевдобемит производство Китай использовали как предшественник γ -Al₂O₃. Морфология и свойства данного псевдобемита обеспечивают получение катализатора с высоким значением удельной поверхности и механической прочности на раздавливание. Смешение исходных реагентов осуществляли в смесителе с Z-образными лопастями. Предшественник бора вводили на стадии приготовления носителя в концентрациях от 1–3 мас.% вместе с раствором

пептизирующего агента. Мольное отношение $\text{HNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляло 0,03. Формование гранул носителя осуществляли методом экструзии. Полученные гранулы носителя имели форму трилистника длиной от 3–6 мм с диаметром сечения до 1,5 мм. Носитель термообрабатывали при 110 °С и 550 °С в токе воздуха. Носители здесь и далее обозначены как Al_x , где x – массовая концентрация бора в носителе. Для приготовления катализаторов в качестве предшественников Co и Mo использовали карбонат кобальта и оксид молибдена, соответственно. Предшественник фосфора вводили в пропиточный раствор в концентрации 1 мас.%. Для нанесения активных металлов использовали метод вакуумной пропитки по избытку пропиточного раствора. Катализаторы термообрабатывали при 120 °С. Катализаторы здесь и далее обозначены CoMo1/C , где C – носитель. В качестве образца сравнения был приготовлен образец без добавления модифицирующих агентов — CoMo/Al . Полученные носители были исследованы методом азотной порометрии, ИКС, адсорбированного CO . Катализаторы, исследовали методом азотной порометрии, ПЭМВР, РФЭС, УФ-Вид спектроскопии. Катализаторы испытывали в проточном трубчатом реакторе в гидроочистке прямогонного дизельного топлива с содержанием серы 4100 ppm и азота 210 ppm. Условия процесса следующие: $P=38$ атм, $\text{LHSV}=1,5$ ч⁻¹, объёмное отношения водорода к сырью 300, $T_1=360$ °С, $T_2=370$ °С. Катализаторы были испытаны в гидроочистке модельной смеси с содержанием серы 1500 ppm и азота 100 ppm, условия испытания: $P=35$ атм., $\text{LHSV}=20$ ч⁻¹, объёмное отношения водорода к сырью 500, $T=280$ °С.

Результаты. В таблице приведены результаты азотной порометрии для носителей и катализаторов. Введение бора в носитель не приводит к значительному изменению значения удельной поверхности, объёма и диаметра пор, за исключением образцов Al1 , Al2 , Al2,5 . Для данных образцов значение удельной поверхности составляет 297 м²·г⁻¹, 326 м²·г⁻¹, 345 м²·г⁻¹. При нанесении активных металлов значение удельной поверхности значительно не изменяется и укладывается в рамки неопределённости метода. Изотермы адсорбции-десорбции для носителей и катализаторов близки, относятся к типу IVa, что типично для мезопористых материалов. Форма петли гистерезиса соответствует типу H2, что указывает на преобладание пор цилиндрической формы. Во всех случаях не отмечено изменений изотерм адсорбции-десорбции и форм петли гистерезиса, что указывает на равномерное распределение активного компонента по поверхности носителя и отсутствие блокировки пор. По данным разложения РФЭ-спектров Mo3d и Co2p , выявлено, что более 60 % Mo и Co находятся в валентных состояниях Mo^{4+} и Co^{2+} , а полученные энергии связи главных пиков для Mo и Co равны 229,1эВ и 779,0эВ соответственно, что типично для CoMoS фазы [4]. На рисунке 1 приведены примеры микрофотографий сульфидных катализаторов CoMo/Al и CoMo1/Al1 , полученных методом ПЭМВР. По данным ПЭМВР длина слоя частиц активного компонента и количество частиц активного компонента в пакете близки для всех образцов и равны $2,92\pm 0,16$ нм и $1\pm 0,08$, соответственно. Данные значения типичны для CoMoS фазы II типа [5]. В модифицированных образцах наблюдается увеличение степени визуализации активного компонента, что указывает на уменьшение взаимодействия между активным компонентом и носителем катализатора.

Катализаторы с добавлением бора, фосфора более активны в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования в сравнении с катализатором CoMo/Al . Модифицированные катализаторы при 370 °С обеспечивают получение дизельного топлива с содержанием серы не более 10 ppm. Максимальная активность была отмечена для образцов катализаторов CoMo1/Al1 , CoMo1/Al1,5 .

Таблица 1

Результаты азотной порометрии для носителей и катализаторов

Бор/фосфор в катализаторе, мас.%/мас.%	Удельная поверхность, м ² г ⁻¹		Объём пор, см ³ г ⁻¹		Диаметр пор, нм	
	Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор
0/0	276	173	0,72	0,44	104	101
1/1	297	184	0,7	0,43	94	93
1,5/1	269	195	0,69	0,44	102	91
2/1	326	196	0,74	0,43	91	88
2,5/1	345	164	0,81	0,43	94	106
3/1	270	187	0,68	0,41	101	88

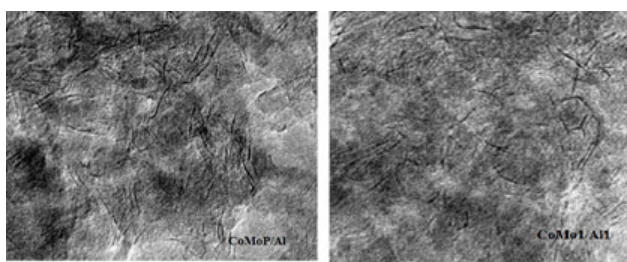


Рис. 1. Микрофотография ПЭМВР для CoMo/Al(слева) и CoMoI/AlI(справа)

Заключение. Совместная добавка бора, фосфора приводит к увеличению каталитической активности в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования. Наиболее активными являются катализаторы CoMoP/AlI, CoMoP/AlI,5. Введение бора, фосфора не влияет значительно на значение удельной поверхности и объёма пор катализатора. Однако, введение бора, фосфора приводит к увеличению степени визуализации активного компонента, что указывает на уменьшение взаимодействия между активным компонентом и носителем катализатора. Это может быть связано с образованием на поверхности носителя В–ОН и Р–ОН групп.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации: проект № 14.610.21.0008, идентификационный номер проекта RFMEFI61015X0008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Usman U., Takaki M. and other // Applied Catalysis A: General. – 2005. – 286. – С. 148–154.
2. Tong-na Zhou, Hai-liang Yin and other // Journal of fuel chemistry and technology. – 2009. – 37(3). – С.330–334.
3. Ferdous D., Dalai A.K., Adjaye J. // Applied Catalysis A: General 260. – 2004. – С. 137–151.
4. Xiang C.-e., Chai Y.-m., Fan j., Liu C.-g. // Journal of Fuel Chemistry and Technology. – 2011. – 39. – С. 355–360.
5. H. Topsøe, B. S. Candia at all // Bull.Soc.Chim.Belg. – 1984. – 93. – С.783–805.