

**ОЧИСТКА ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ ОТ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ
NiMo/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРОВ**

А.А. Олейник, М.О. Казаков

Научный руководитель: профессор, д.т.н А.С. Носков

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: oleinik@catalysis.ru

**PURIFICATION OF DIESEL FRACTIONS FROM SILICON COMPOUNDS WITH NiMo/Al₂O₃
CATALYSTS**

A.A.Oleinik, M.O. Kazakov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.S. Noskov

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, pr. Lavrentiev, 5, 630090

E-mail: oleinik@catalysis.ru

***Abstract.** The influence of chemical composition and textural properties of NiMo/Al₂O₃ on the removal of silicon compounds from diesel fractions was studied. It was found that the increase of the average pore diameter from 80 to 130–185 Å provides the increase in Si capacity from 1,4 to 2,7 wt. %. Maximal Si capacity for studied NiMo/Al₂O₃ samples was 3 wt. %. The composition of NiMo/Al₂O₃ guard bed catalyst with optimal textural characteristics for silicon removal from diesel fractions was proposed.*

Введение. Современные тенденции в нефтепереработке, такие как увеличение в общем сырьевом балансе доли тяжелых нефтей при одновременном ужесточении требований к качеству товарных нефтепродуктов и необходимости увеличения глубины переработки нефти, обуславливают повышенный интерес к процессам гидропереработки. Отдельной проблемой при гидрогенизационной переработке является наличие в нефтяных дистиллятах соединений кремния, которые приводят к необратимой дезактивации катализаторов гидроочистки. Источником кремния в этом случае выступают различные добавки на основе полидиметилсилоксана (антивспенивающие, антикоррозионные и др.), которые используются на нефтеперерабатывающих предприятиях. Для увеличения срока службы катализаторов гидроочистки и гидрокрекинга применяют катализаторы защитного слоя, которые предназначены для удаления кремния из нефтяных дистиллятов. В качестве таких катализаторов обычно используются Co(Ni)Mo/Al₂O₃ системы, которые загружают послойно поверх основного катализатора. Разработка более эффективных катализаторов защитного слоя является актуальной задачей, так как это позволит увеличить межрегенерационный пробег и уменьшить количество необратимо дезактивированного катализатора гидроочистки. Целью данной работы является изучение влияния химического состава и текстурных характеристик системы NiMo/Al₂O₃ на очистку дизельной фракции от соединений кремния.

Экспериментальная часть. Носители готовили из псевдобемита с использованием различных пептизирующих агентов (азотной кислоты либо водного раствора аммиака). Носители в виде цилиндрических гранул были получены методом экструзии с последующей сушкой и термообработкой на воздухе при 550 °С. Катализаторы (1–3 мас. % Ni + 3–7 мас. % Mo)/Al₂O₃ синтезировали методом

пропитки по влагеёмкости гранул носителя раствором, содержащим предшественники никеля, молибдена и лимонную кислоту, с последующей сушкой при 110 °С.

Физико-химические свойства образцов исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, сканирующей электронной микроскопии и элементного CHNS анализа. Исследование каталитических свойств проводили в автоклавной установке при давлении 3,8 МПа, температуре 360 °С, массе катализатора 1,5 г и объеме сырья 100 мл. В качестве сырья использовали дизельную фракцию с добавлением полидиметилсилоксана (содержание кремния в сырье от 350 до 1800 ppm).

Результаты. Зависимость количества поглощенного кремния для образца 3 (табл. 1) от содержания кремния в дизельной фракции представлена на рис. 1. При увеличении содержания Si в сырье с 350 до 1800 ppm, количество поглощенного катализатором кремния увеличивается до 3 мас. %. При дальнейшем увеличении содержания кремния количество поглощенного Si не увеличивается. Таким образом, емкость по кремнию для данного катализатора составляет 3 мас. %.

Таблица 1

Влияние содержания NiMo на текстурные характеристики образцов и емкость по кремнию

Образец	Содержание, мас. %		$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$D_{пор}$, Å	Емкость по Si, мас. %
	Ni	Mo				
1	2,2	6,8	191	0,59	125	1,8
2	1,8	5,5	190	0,61	129	2,4
3	0,9	3,1	225	0,69	124	3,0
Al ₂ O ₃	-	-	280	0,78	112	3,9

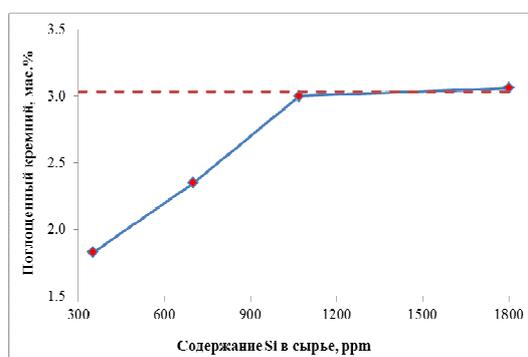


Рис. 1. Влияние содержания кремния в дизельной фракции на количество поглощенного Si для катализатора 3

Наибольшая емкость по кремнию достигается на оксиде алюминия (табл.1), что согласуется с литературными данными [1], поскольку соединения кремния взаимодействуют с OH-группами поверхности Al₂O₃ и присутствия активной NiMoS фазы не требуется. При введении NiMo в оксид алюминия емкость по кремнию снижается из-за снижения удельной поверхности катализаторов (табл.1). Однако, несмотря на это, введение активных металлов необходимо для обеспечения стабильной работы катализатора защитного слоя в условиях процесса гидроочистки.

В таблице 2 представлены свойства катализаторов с различным диаметром пор, для которых были определены защитные свойства по отношению к соединениям кремния.

Таблица 2

Химический состав и текстурные характеристики катализаторов NiMo/Al₂O₃

Образец	Содержание, мас. %				S _{уд} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D _{пор} , Å
	Ni	Mo	B	P			
4	2,0	7,9	-	0,8	141	0,65	185
5	1,8	5,5	-	-	190	0,61	129
6	1,5	5,1	-	-	194	0,62	127
7	1,6	5,6	1,5	0,7	284	0,71	100
8	1,6	5,1	-	-	213	0,45	84
9	2,5	11,7	-	-	273	0,53	77

Увеличение диаметра пор в катализаторе с 80 до 130 Å позволяет увеличить емкость по кремнию с 1,3 до 2,7 мас. % (рис.2). Однако, образец 4, который имеет поры большего размера (185 Å) поглощает такое же количество кремния, как и образцы с диаметром пор около 130 Å (образцы 5 и 6). Следует отметить, что данный катализатор обладает более низкой удельной поверхностью по сравнению с образцами 5 и 6 (табл.2).

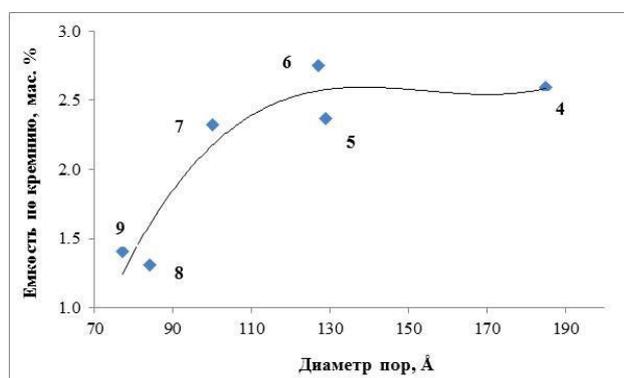


Рис. 2. Влияние диаметра пор катализаторов NiMo/Al₂O₃ на емкость по кремнию

Удаление соединений кремния катализаторами защитного слоя из дизельной фракции происходит за счет взаимодействия с поверхностью оксида алюминия. При введении NiMo в Al₂O₃ емкость по кремнию снижается за счет уменьшения удельной поверхности. Увеличение среднего диаметра пор системы NiMo/Al₂O₃ с 80 до 130–185 Å приводит к увеличению емкости по кремнию с 1,4 до 2,7 мас. %. Предположительно, дальнейшее увеличение емкости по кремнию возможно за счет увеличения удельной поверхности (>> 200 м²/г) при сохранении среднего диаметра пор выше 130 Å.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Perez-Romo P. Silica poisoning in HDT catalysts by light coker naphtha // Applied Catalysis A: General. –2012. – V. 449. – P. 183 – 187.