

**ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЦЕОЛИТОВ НА АКТИВНОСТЬ И
СЕЛЕКТИВНОСТЬ NiMo-КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОКРЕКИНГА К ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ**

И. С. Голубев, П. П. Дик, М. О. Казаков

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

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5,
630090

E-mail: golubev.i.s@mail.ru

**INFLUENCE OF ACIDIC CHARACTERISTICS OF ZEOLITES ON ACTIVITY AND SELECTIVITY
TO DIESEL FRACTION OF NiMo HYDROCRACKING CATALYSTS**

I. S. Golubev, P. P. Dik, M. O. Kazakov

Scientific Supervisor: PhD, O. V. Klimov

Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk, Lavrentieva str, 5, 630090

E-mail: golubev.i.s@mail.ru

***Abstract.** In the present study, we investigated the influence of acid properties of NiMo hydrocracking catalysts on activity and selectivity to the diesel fraction. NiMo catalysts were prepared with using following acid components: ultrastable zeolite Y (UZ-Y), recrystallized zeolite Y (RMZ-Y) and nanocrystalline zeolite BEA (NCZ-BEA). Hydrocracking catalysts were tested in a down-flow, fixed bed reactor. Concentration and strength of Bronsted (BAS) and Lewis (LAS) acid sites of the zeolites were determined by infrared spectroscopy of adsorbed CO. Supports containing γ -Al₂O₃ and 20, 30 or 40 wt. % of UC-Y zeolite were prepared. It was shown that the higher zeolite content the higher activity and the lower selectivity to diesel fraction of the catalysts are. Testing of the catalysts prepared from different zeolites in hydrocracking showed that selectivity to diesel fraction is greatly influenced by the ratio of BAS concentration on outer surface of zeolite crystals to concentration strongest BAS on internal surface.*

Введение. В настоящее время в нефтеперерабатывающей промышленности наблюдается увеличение мощностей переработки более тяжелой нефти, рост спроса на средние дистилляты, а так же переход на качество выпускаемого топлива Евро-5. Все это, в совокупности с тем, что на данный момент на российском рынке наблюдается 100% импорт катализаторов гидрокрекинга, привело к тому, что гидрокрекинг стал одним из наиболее важных процессов вторичной нефтепереработки. Поэтому исследование катализаторов гидрокрекинга, в частности их носителей, является важной задачей. Целью данной работы является изучение влияния кислотных свойств цеолитсодержащих NiMo-катализаторов гидрокрекинга на их активность и селективность по отношению к дизельной фракции.

Материалы и методы исследования. Для исследования были выбраны NiMo-катализаторы, приготовленные на основе ультрастабильного цеолита Y (УЦ-Y), рекристаллизованного цеолита Y (РМЦ-Y) и нанокристаллического цеолита BEA (НКЦ-BEA). Тестирование катализаторов гидрокрекинга проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Катализаторы сульфидировали в реакторе раствором диметилдисульфида (2,5 масс. %) и анилина (0,75 масс. %) в прямогонной дизельной фракции. Условия процесса гидрокрекинга: давление 160 атм., объемная скорость подачи сырья 0,71 ч⁻¹,

объемное соотношение H_2 /сырье 1500 нл/л, температура 390–410°C. В качестве сырья использовали смесь тяжелых углеводородных фракций омского НПЗ. Для исследования кислотных свойств был выбран метод ИК спектроскопии адсорбированного CO, позволяющий измерить силу и концентрацию брентстедовских (БКЦ) и льюисовских (ЛКЦ) кислотных центров [1,2]. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре FTIR-8400 фирмы Shimadzu в области 700–6000 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} и числом сканов, равным 300.

Результаты. В спектрах образцов УЦ-У, РМЦ-У и НКЦ-ВЕА в области валентных колебаний ОН-групп наблюдаются полосы поглощения нескольких типов гидроксильных групп. Концентрация и сила БКЦ в цеолитах по данным ИКС адсорбированного CO приведены табл.1.

Таблица 1

Концентрация БКЦ по данным ИКС адсорбированного CO

Тип центров	БКЦ на внутренней поверхности кристаллов цеолита	БКЦ на внешней поверхности кристаллов цеолита	Соотношение
РА, кДж/моль	1145	1180	
Образцы	Концентрация, мкмоль/г		
УЦ-У	32	18	0,56
РМЦ-У	38	25	0,66
НКЦ-ВЕА	85	37	0,44

Наибольший интерес представляют данные по содержанию сильных БКЦ на внешней и внутренней поверхности цеолитов. Для серии с варьированием содержания УЦ-У в носителе было показано, что чем выше общая концентрация сильных кислотных центров, тем выше активность и ниже селективность катализатора к дизельной фракции (рис 1).

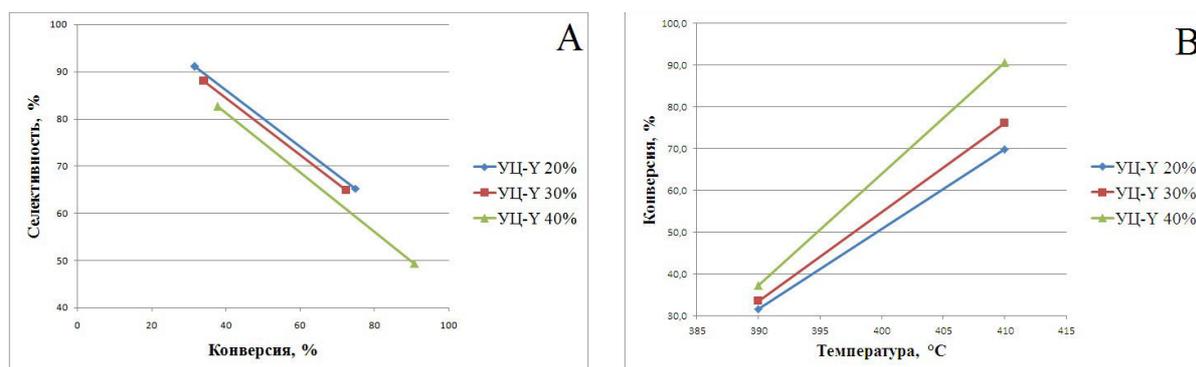


Рис. 1. Зависимость селективности от конверсии (А) и конверсии от температуры (В) для серии с варьированием содержание цеолита

Для серии с варьированием типа цеолита было показано, что на селективность катализаторов к дизельной фракции значительно оказывает влияние отношение содержания сильных БКЦ на внешних

поверхностях кристаллов цеолитов к содержанию сильных БКЦ на внутреннее поверхности цеолита. Так катализатор на основе РМЦ-У, с самым высоким соотношением имел наилучшую селективность, по сравнению с остальными образцами (рис 2). Таким образом, можно сделать вывод, что чем выше соотношение содержания кислотных центров на внешней поверхности кристаллов цеолитов к содержанию кислотных центров на внутренней поверхности, тем выше селективность катализатора к дизельной фракции.

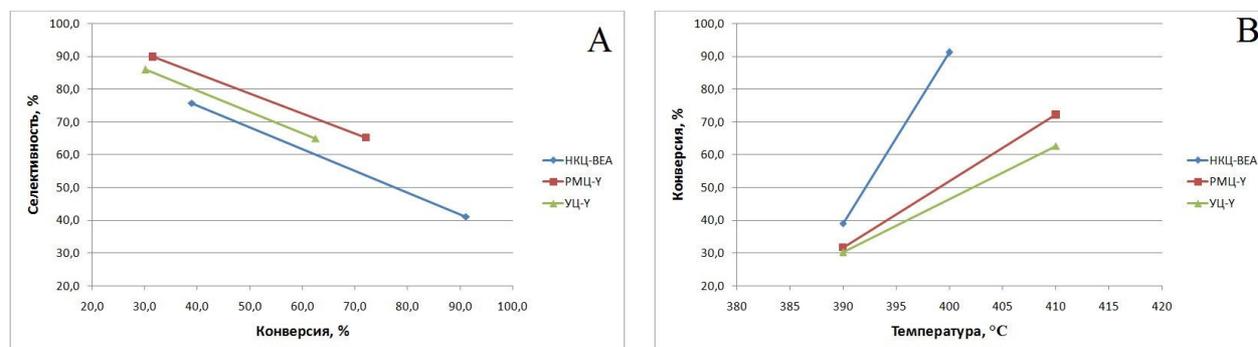


Рис. 2. Зависимость селективности от конверсии (А) и конверсии от температуры (В) для серии с варьированием типа цеолита

Выводы. В результате исследования было показано, что на активность катализаторов оказывает влияние общая концентрация кислотных центров, а на селективность к дизельной фракции отношение содержания кислотных центров на внешней поверхности цеолитов к содержанию кислотных центров на внутренней поверхности цеолитов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Paukshtis, E.A., Yurchenko, E.N.. Study of the Acid-Base Properties of Heterogeneous Catalysts by Infrared Spectroscopy // Russian Chemical Reviews. – 1983. – Т. 52. – С. 242–258.
2. Soltanov, R.I., Paukshtis, E.A., Yurchenko, E.N.. IR spectroscopic investigation of the thermodynamics of the reaction of carbon-monoxide with the surface of several oxide adsorbents // Kinetics and Catalysis. – 1982. – Т. 23. – С. 135–141.