
КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

УДК 665.658.2+66.097

DOI: 10.15372/KhUR20160613

Гидроочистка нефтяных фракций на NiMoV/Al₂O₃-катализаторах

Н. Н. ТОМИНА, Н. М. МАКСИМОВ, А. А. РОГАНОВ, А. А. ПИМЕРЗИН

*Самарский государственный технический университет,
Самара, Россия**E-mail: tominann@yandex.ru*

(Поступила 01.11.16)

Аннотация

Исследовано влияние введения V₂O₅ в Ni-Mo/Al₂O₃-катализаторы на их активность в реакциях гидроочистки нефтяного сырья. Определена активность в гидродесульфуризации и гидрировании полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) прямогонной дизельной фракции и легкого газойля коксования. Обнаружена высокая степень гидродесульфуризации и высокая степень гидрирования ПАУ в присутствии катализаторов Ni-MoV/γ-Al₂O₃. Установлено, что при использовании различных соединений молибдена наибольшей активностью в гидродесульфуризации и гидрировании ПАУ обладает катализатор, синтезированный с использованием H₃[VMo₁₂O₄₀] · nH₂O.

Ключевые слова: катализатор, гидроочистка, добавки ванадия

Разработка отечественных катализаторов гидроочистки дизельных фракций нового поколения актуальна в связи с ужесточением требований к качеству дизельных топлив [1] и ростом доли вторичных газойлей в сырье процесса гидроочистки.

Эффективный способ повышения активности катализаторов гидроочистки – введение модифицирующих добавок [2] и, в частности, ванадия [3]. Показано, что при введении в катализатор Ni-Mo/γ-Al₂O₃ оксида ванадия в молярном отношении V/Mo = 1 : 12 на поверхности катализатора образуется ванадиймолибденовое гетерополисоединение (ГПС) 12-го ряда [4].

Цель данной работы – сравнение активности в реакциях гидродесульфуризации (ГДС) и гидрирования ПАУ катализаторов Ni-MoV/Al₂O₃, приготовленных с применением ванадиймолибденовых гетерополисоединений.

Катализаторы H₄[P(VMo₁₁O₄₀)] · nH₂O и H₃[VMo₁₂O₄₀] · nH₂O синтезировали согласно [5] и [6] соответственно, их структура подтверждена методами инфракрасной спектроскопии. Способ синтеза, соединения активных компонентов, последовательность введения компонентов активной фазы, содержание активных компонентов в катализаторах и результаты гидроочистки легкого газойля коксования, содержащего 2.06 мас. % серы и 14.32

ТАБЛИЦА 1

Способ синтеза, соединения активных компонентов, содержание активных компонентов в катализаторах и результаты гидроочистки легкого газойля коксования

Соединения активных компонентов		Содержание, мас. %			Степень ГДС, % при температуре, °С				Степень гидрирования ПАУ, % при температуре, °С			
I стадия пропитки	II стадия пропитки	MoO ₃	NiO	V ₂ O ₅	340	360	390	410	340	360	390	410
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	11.3	2.4	–	37.5	50.0	72.9	85.4	15.3	19.4	28.6	26.5
H ₃ [PVMo ₁₂ O ₄₀] · nH ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	10.7	2.5	0.5	47.9	64.6	93.8	89.6	24.5	30.6	39.8	29.6
H ₃ [VMo ₁₂ O ₄₀] · nH ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	10.0	2.1	0.5	50.0	65.6	87.5	91.7	29.6	38.8	42.9	30.6

мас. % ПАУ, описаны в табл. 1. Содержание Mo, V и Ni в катализаторах и серы в гидрогенизатах определяли рентгенофлуоресцентным методом. Определение ПАУ проводили согласно [7]. Гидроочистку осуществляли на лабораторной проточной установке под давлением водорода. Условия проведения процесса: давление водорода 3.5 МПа, объемная скорость подачи сырья 2.5 ч⁻¹, объемное соотношение водород/сырье равно 450 нл/л. Температура в реакторе составляла 340, 360, 390 и 410 °С. Вычислялись степени гидроdesульфуризации (ГДС) и гидрирования ПАУ.

Установлено, что степень конверсии серосодержащих соединений и степень гидрирования ПАУ в присутствии катализаторов на основе гетерополиоксидов (ГПО) достигает максимальных значений. Степень гидрирования ПАУ в присутствии катализатора на основе VMo₁₂-ГПО при 340–390 °С в 1.5–2 раза выше, чем для образца сравнения.

Таким образом, присутствие катализаторов Ni-MoV/γ-Al₂O₃ с содержанием V₂O₅ 0.5 мас. % обеспечивает высокую степень ГДС и высокую степень гидрирования ПАУ в составе легкого газойля коксования. Наиболее активный в ГДС и гидрировании ПАУ катализатор приготовлен с использованием VMo₁₂-ГПО.

Нами впервые описано использование для синтеза катализатора гидроочистки VMo₁₂-ГПО и показана его максимальная по сравнению с другими Ni-MoV/Al₂O₃-катализаторами активность в ГДС и гидрировании. Во всех случаях повышение степени гидрогенизации серосодержащих соединений сопровож-

дается увеличением степени гидрирования ПАУ. Высокая активность в реакциях гидрирования ПАУ способствует снижению отложений кокса на поверхности катализаторов на основе ГПО.

Работа выполнена в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы” (соглашение № 14.577.21.0140 от 28.11.2014, уникальный идентификатор ПНИЭР (проекта) – RFMEFI57714X0140) в организации-исполнителе ФГБОУ ВО “Самарский государственный технический университет” и организациях-соисполнителях: ООО “Системы для микроскопии и анализа” (договор №221/14-П от 08.12.2014), ООО “МАУ-РИС” (договор № 4 от 08.12.2014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Постановление Правительства Российской Федерации от 27 февраля 2008 г., № 118, г. Москва. Технический регламент “О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту” // Российская газета. 2008. 5 марта. № 47 (4604). С. 24.
- 2 Topsøe H., Clausen B. S., Massoth F. E. Hydrotreating Catalysis. Science and Technology // Catalysis – Science and Technology / J. R. Anderson and M. Boudart (Eds) Vol. 11. Berlin etc.: Springer-Verlag, 1996. 310 p.
- 3 Берг Г. А., Хабибуллин С. Г. Каталитическое гидрооблагораживание нефтяных остатков. Л.: Химия, 1986.
- 4 Томина Н. Н., Пимерзин А. А., Логинова А. Н., Шарихина М. А., Жилкина Е. О., Еремина Ю. В. // Нефтехимия. 2004. Т. 44, № 4. С. 274–277.
- 5 Quan-Zheng Zh., Can-Zhong L., Wen-Bin Y. // J. Cluster Sci. 2003. Vol. 3. P. 381–390.
- 6 Никитина Е. А. Гетерополиоксиды. М.: Госхимиздат, 1962.
- 7 Сирюк А. Г., Зимина К. И. // ХТТМ. 1963. № 2. С. 52–56.