

Аннотация проекта (ПНИЭР), выполняемого в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы»

Номер Соглашения о предоставлении субсидии/государственного контракта: 14.577.21.0140

Название проекта: Управляемый синтез нанесенных сульфидных наноразмерных фаз с заданными геометрическими параметрами и электронными свойствами в качестве катализаторов гидроочистки нефтяных фракций

Основное приоритетное направление: Индустрия наносистем

Исполнитель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Самарский государственный технический университет"

Руководитель проекта: Пимерзин Андрей Алексеевич

Должность: Заведующий кафедрой "Химическая технология переработки нефти и газа"

E-mail: tonysgu@yandex.ru

Ключевые слова: сульфидные наноразмерные фазы, геометрические параметры, электронные свойства, катализаторы глубокой гидроочистки, технология производства, нефтяные фракции

Цель проекта

1) Согласно принятому Правительством РФ Техническому регламенту (№118 от 27.02.2008 г.), содержание серы в товарных дизельных топливах устанавливается до 31.12.2012 г. на уровне менее 50 ppm, и до 31.12.2013г - менее 10 ppm. Актуальность планируемых исследований обусловлена наличием серьезной научной и практической проблемы - отсутствием отечественных технологий производства катализаторов глубокой гидроочистки нефтяных фракций.

2) Создание научных основ химической технологии управляемого синтеза нанесенных наноразмерных частиц сульфидов переходных металлов (фазы "CoMoS" и NiMoS" II типа) с заданными геометрическими параметрами и электронными свойствами в качестве катализаторов гидроочистки нефтяных фракций.

Основные планируемые результаты проекта

1.1 Разработана методика проведения испытания каталитической активности и стабильности сульфидных катализаторов глубокой переработки нефтяного сырья.

1.2 Исследовано влияние пористой структуры носителя сульфидных катализаторов на степень ГДС и гидрирования полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Показано, что максимальную активность проявляют как CoMo, так и NiMo катализаторы, нанесенные на мезопористый оксид алюминия ($R_{эф}=60 \text{ \AA}$).

1.3 Исследовано влияние исходных соединений активных компонентов сульфидных катализаторов на степень ГДС и гидрирования ПАУ. В качестве исходных соединений были протестированы гетерополисоединения молибдена 12 ряда $H_8-x[X+x(Mo_{12}O_{40})] \cdot nH_2O$, где X - B(III), Si(IV), P(V), Ti(IV), V(V), Zn(II), Ge(IV), Zr(IV), Sn(IV), Sb (V), Ce(IV). Показано, что наблюдается

снижение логарифма кажущейся константы скорости реакции гидродесульфуризации серосодержащих соединений с ростом электроотрицательности гетероэлемента (для X = Ti, V, Zn, Ge, Zr, Sn, Sb, Ce).

1.4 Показано, что существует тенденция уменьшения логарифма кажущейся константы скорости реакции ГДС серосодержащих соединений (для X= Ti, V, Zn, Ge, Zr, Sn, Sb, Ce) с ростом электроотрицательности элемента (коэффициенты линейной корреляции для образцов, лежат в пределах от -0.62 до -0.78). Проведен выбор исходных соединений для синтеза и способов синтеза катализаторов гидроочистки.

1.5 Для синтеза катализаторов были выбраны комплексообразователи перспективные для синтеза наноструктурированной сульфидной фазы Co(Ni)MoS: нитрилотриуксусная кислота, этилендиамин-тетрауксусная кислота, лимонная кислота, этиленгликоль, триэтиленгликоль, глицерин и сахараза.

1.6 Синтезировано четыре серии катализаторов (28 катализаторов) с использованием носителя, предшественников и промоторов, выбранных на 1 этапе работы, и органических комплексообразователей, указанных выше.

1.7 Установлены экспериментальные закономерности влияния природы используемого комплексообразователя на каталитические свойства: активность синтезированных катализаторов в реакциях гидродесульфуризации (ГДС) и гидрирования (ГИД) полициклических ароматических углеводородов (ПАУ).

1.8 На основании данных каталитической активности, стабильности и физико-химических свойств катализаторов выбраны наиболее эффективные катализаторы (Co₆-(ЛК)-PMo₁₂ГПК/Al₂O₃ и Ni₆-(ТЭГ)-PMo₁₂ГПК/Al₂O₃) и определены наиболее перспективные комплексообразователи (лимонная кислота и триэтиленгликоль) для управляемого синтеза нанесенных сульфидных наноразмерных фаз с заданными геометрическими параметрами и электронными свойствами в качестве катализаторов гидроочистки нефтяных фракций.

2.1 Методика испытаний каталитической активности и стабильности работы сульфидных катализаторов глубокой переработки нефтяного сырья.

2.2 Экспериментальные образцы катализаторов, полученных при варьировании различных параметров синтеза и сульфидирования.

2.3 Лабораторный технологический регламент синтеза наноразмерных частиц сульфидов переходных металлов (фаза "CoMoS" и NiMoS" II типа) с заранее заданными геометрическими и электронными параметрами.

2.4 Экспериментальные образцы наноразмерных частиц сульфидов переходных металлов (фаза "CoMoS" и NiMoS" II типа) с заранее заданными геометрическими и электронными параметрами, на развитой поверхности носителя.

2.5 Лабораторный технологический регламент активации (сульфидирования) наноструктурированных Co(Ni)-Mo/Al₂O₃ катализаторов гидроочистки дизельного топлива.

2.6 Технические требования и предложения по разработке, производству и эксплуатации продукции с учетом технологических возможностей и

особенностей индустриального партнера - организации реального сектора экономики.

Краткая характеристика создаваемой/созданной научной (научно-технической, инновационной) продукции

1. Описание конечного продукта, создаваемого с использованием результатов, планируемых при выполнении проекта:

1.1 Экспериментальные образцы катализаторов, полученных при варьировании различных параметров синтеза и сульфидирования, должны иметь следующие характеристики:

- средний радиус пор, 30-80 Å;
- удельная площадь поверхности, 220-280 м²/г;
- диаметр гранул, 1,2-1,4 мм;
- массовая доля Mo, от 8 до 13 % масс.;
- массовая доля Co (Ni), от 2,4 до 4,0 % масс.;
- массовая доля серы в образцах после сульфидирования, от 3,0 до 5,5 % масс.

1.2 Экспериментальные образцы наноразмерных частиц сульфидов переходных металлов (фаза "CoMoS" и NiMoS" II типа) с заранее заданными геометрическими и электронными параметрами, на развитой поверхности носителя должны иметь следующие характеристики:

- средняя длина слоев наноразмерных частиц сульфидов переходных металлов, 2-6 нм;
- 50 % слоев в полислойных упаковках, содержащих от 2 до 6 слоев.

2. Анализ патентов и литературы позволил установить, что приемы и методики выполнения ПНИЭР для изучаемых объектов носят элементы новизны научных решений. Результаты полностью соответствуют требованиям Соглашения о предоставлении субсидии, технического задания, плана-графика работ.

3. Анализ методических подходов, приемов обработки данных, а так же материально-техническое обеспечение работ позволяет считать, что работы соответствуют мировому уровню.

4.1 Выбор носителя для наноструктурированной сульфидной фазы Co(Ni)-XMoS. Пути решения. Синтез образцов Al₂O₃ из различных исходных гидроксидов: алкоголятного AlOОН фирмы Sasol; переосажденных гидроксидов (алюминатного и сульфатного); очищенного термоударом. Исследование физико-химических характеристик образцов Al₂O₃ (ДТА-ТГА, определение пористой структуры, определение химического состава примесей, микроскопия – СЭМ, определение прочности на раскалывание острой гранью). Синтез оксидных катализаторов Co(Ni)-XMo/Al₂O₃ по стандартной методике. Исследование физико-химических характеристик катализаторов (определение химического состава, РФЭС и ПЭМ ВР после сульфидирования, ДТА-ТГА, определение пористой структуры, определение химического состава, микроскопия – СЭМ, определение кислотности поверхности методом адсорбции аммиака и методом адсорбции H₂).

4.2 Выбор соединений - прекурсоров Mo для синтеза катализаторов гидроочистки дизельного топлива.

Пути решения. Адаптация методики синтеза ряда кислот $H_8-x[X+x(Mo_{12}O_{40})] \cdot nH_2O$, где X – p и d элементы 3 и 4 периодов, к условиям катализаторного производства, для последующего синтеза катализаторов гидроочистки дизельного топлива. Жидкофазное сульфидирование и определение каталитических свойств в целевом процессе (глубокая гидроочистка смеси дизельных фракций с вторичными газойлями) на проточной установке под давлением водорода. Определение физико-химических свойств образцов катализаторов после измерения каталитической активности (содержание серы и кокса, результаты ДТА-ТГА, текстурные характеристики активной фазы (ПЭМ ВР), распределение металлов по грануле (СЭМ), кислотность методом адсорбции аммиака, фазовый состав (РФЭС)).

4.3 Выбор соединений - прекурсоров Co(Ni).

Пути решения. Синтез оксидных катализаторов Co(Ni)-XMo/Al₂O₃ с использованием выбранной ГПК Mo и различных соединений Co(Ni). Исследование физико-химических характеристик катализаторов (определение химического состава, РФА и ПЭМ ВР после сульфидирования, ДТА-ТГА, определение химического состава, микроскопия – СЭМ, определение кислотности поверхности методом адсорбции аммиака, исследования методом адсорбции H₂). Жидкофазное сульфидирование и определение каталитических свойств в целевом процессе (глубокая гидроочистка смеси дизельных фракций с вторичными газойлями, 6 образцов) на проточной установке под давлением водорода.

4.4 Выбор комплексообразователей из ряда неорганических и органических соединений для использования на стадии пропитки носителя.

Пути решения. Синтез оксидных катализаторов Co(Ni)-XMo/Al₂O₃ с использованием выбранных ГПК Mo и соединений Co или Ni, с различными комплексообразователями. Исследование физико-химических характеристик катализаторов (определение химического состава, РФА и ПЭМ ВР после сульфидирования, ДТА-ТГА, определение химического состава, микроскопия – СЭМ, определение кислотности поверхности методом адсорбции аммиака, исследования адсорбции H₂). Жидкофазное сульфидирование и определение каталитических свойств в целевом процессе (глубокая гидроочистка смеси дизельных фракций с вторичными газойлями) на проточной установке под давлением водорода. Определение физико-химических свойств образцов катализаторов после измерения каталитической активности (содержание серы и кокса, результаты ДТА-ТГА, текстурные характеристики активной фазы (ПЭМ ВР), распределение металлов по грануле (СЭМ), кислотность методом адсорбции аммиака, фазовый состав (РФЭС)). Сопоставление полученных результатов, выбор комплексообразователей.

4.5 Выбор состава пропиточного раствора и условий проведения стадии пропитки носителя.

Пути решения. Синтез оксидных катализаторов Co(Ni)-XMo/Al₂O₃ с использованием выбранных ГПК Mo, соединений Co(Ni), комплексообразователя, при варьировании состава пропиточного раствора и условий пропитки (концентрация соединений, температура, время пропитки, циркуляционная пропитка или по влагоемкости), исследование физико-химических характеристик, в т.ч. состояние исходных соединений,

адсорбированных на поверхности носителя. Жидкофазное сульфидирование и определение каталитических свойств в целевом процессе (глубокая гидроочистка смеси дизельных фракций с вторичными газойлями) на проточной установке под давлением водорода. Определение физико-химических свойств образцов катализаторов после измерения каталитической активности (содержание серы и кокса, результаты ДТА-ТГА, текстурные характеристики активной фазы (ПЭМ ВР), распределение металлов по грануле (СЭМ), кислотность методом адсорбции аммиака, фазовый состав (РФЭС)). Сопоставление полученных результатов, выбор состава пропиточного раствора и условий проведения стадии пропитки носителя.

4.6 Разработка условий проведения стадии термической обработки готового катализатора.

Пути решения. Синтез оксидных катализаторов $\text{Co(Ni)-XMo/Al}_2\text{O}_3$ с использованием выбранных ГПС Мо, соединений Co(Ni) , комплексообразователя, с выбранным составом пропиточного раствора, при варьировании условий термической обработки. Исследование физико-химических характеристик катализаторов (определение химического состава, РФА и ПЭМ ВР после сульфидирования, ДТА-ТГА, определение химического состава, микроскопия – СЭМ, определение кислотности поверхности методом адсорбции аммиака, исследования методом адсорбции H_2). Жидкофазное сульфидирование и определение каталитических свойств в целевом процессе (глубокая гидроочистка смеси дизельных фракций с вторичными газойлями) на проточной установке под давлением водорода. Определение физико-химических свойств образцов катализаторов после измерения каталитической активности (содержание серы и кокса, результаты ДТА-ТГА, текстурные характеристики активной фазы (ПЭМ ВР), распределение металлов по грануле (СЭМ), кислотность методом адсорбции аммиака, фазовый состав (РФЭС)). Сопоставление полученных результатов, выбор условий термической обработки готового катализатора

4.7 Разработка стадии сульфидирования нанесенных наноструктурированных катализаторов $\text{Co(Ni)-XMo/Al}_2\text{O}_3$.

Пути решения. Синтез оксидных катализаторов $\text{Co(Ni)-XMo/Al}_2\text{O}_3$ с использованием выбранных ГПС Мо, соединений Co(Ni) , комплексообразователя, с выбранным составом пропиточного раствора и условий термической обработки. Жидкофазное и газофазное сульфидирование в разных условиях (температура, расход сульфидирующего агента) с извлечением сульфидированных катализаторов без доступа воздуха для исследования характеристик наноструктурированной сульфидной активной фазы. Исследование физико-химических характеристик катализаторов, сульфидированных в различных условиях (определение химического состава, РФЭС и ПЭМ ВР после сульфидирования, ДТА-ТГА, определение химического состава, ПЭМ ВР, определение кислотности поверхности методом адсорбции аммиака, исследования методом адсорбции H_2). Жидкофазное и газофазное сульфидирование в различных условиях и определение каталитических свойств в целевом процессе (глубокая гидроочистка смеси дизельных фракций с вторичными газойлями, 6 образцов) на проточной установке под давлением водорода. Извлечение отработанных

катализаторов без доступа воздуха.

4.8 Выпуск опытных партий нанесенных наноструктурированных катализаторов $\text{Co}(\text{Ni})\text{-XMo/Al}_2\text{O}_3$ на ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов».

Пути решения. Разработка «Лабораторного регламента» и «Прописей» на выпуск опытных партий $\text{Co}(\text{Ni})\text{-XMo/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов на оборудовании и в условиях ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» («ИСХЗК»). Авторский надзор за выпуском опытных партий $\text{Co}(\text{Ni})\text{-XMo/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в условиях ООО «ИСХЗК». Исследование физико-химических характеристик катализаторов (определение химического состава, РФА и ПЭМ ВР после сульфидирования, ДТА-ТГА, определение пористой структуры, определение химического состава, микроскопия – СЭМ, определение кислотности поверхности методом адсорбции аммиака и методом адсорбции H_2). Сульфидирование в выбранном режиме и определение каталитических свойств в целевом процессе (глубокая гидроочистка смеси дизельных фракций с вторичными газойлями) на проточной установке под давлением водорода на кафедре ХТПНГ СамГТУ. Определение физико-химических свойств образцов катализаторов после измерения каталитической активности (содержание серы и кокса, результаты ДТА-ТГА, текстурные характеристики активной фазы (ПЭМ ВР), распределение металлов по грануле (СЭМ), кислотность методом адсорбции аммиака, фазовый состав (РФЭС)).

4.9 Пилотные испытания разработанных катализаторов в целевом процессе гидроочистки дизельных фракций в смеси с газойлями вторичного происхождения.

Пути решения. Сульфидирование и определение каталитических свойств в целевом процессе (глубокая гидроочистка смеси дизельных фракций с вторичными газойлями) на пилотной установке с загрузкой не менее 500 г. катализатора под давлением водорода. Определение физико-химических свойств образцов катализаторов после измерения каталитической активности (содержание серы и кокса, результаты ДТА-ТГА, текстурные характеристики активной фазы (ПЭМ ВР), кислотность методом адсорбции аммиака, фазовый состав (РФЭС)).

Назначение и область применения, эффекты от внедрения результатов проекта

1. Катализаторы, полученные с использованием разрабатываемых методов синтеза наноразмерных частиц сульфидов переходных металлов (фаза « CoMoS » или NiMoS » II типа) с заранее заданными геометрическими и электронными параметрами, на развитой поверхности носителя, будут обеспечивать осуществление гидроочистки нефтяных фракций с заданной глубиной. Результаты ПНИЭР могут быть востребованы для создания/модернизации технологических линий производства катализаторов гидроочистки.

2.1 Потребителями ожидаемых результатов (состав и технология производства катализаторов гидроочистки дизельного топлива) могут быть катализаторные производства РФ и предприятия, принадлежащие НК

«Роснефть», «Башнефть», «Лукойл» и др.

2.2 Применение ожидаемых результатов позволит достичь технологического суверенитета РФ. Технология управляемого синтеза нанесенных сульфидных наноразмерных фаз с заданными геометрическими параметрами и электронными свойствами может быть применена для промышленного производства катализаторов гидроочистки и других сульфидных катализаторов (гидрокрекинга).

3.1 Значимость внедрения результатов проекта включает два аспекта: создание новых рабочих мест на катализаторных заводах и улучшение экологических условий эксплуатации транспортных средств за счет применения топлив, изготовленных на современных отечественных катализаторах.

3.2 Полученные патенты, регламенты на процедуры синтеза катализаторов и другие нормативные документы могут быть предметом коммерциализации, потребителями их могут быть катализаторные производства.

4. Результаты ПНИЭР, полученные при выполнении проекта могут быть использованы в рамках международного сотрудничества в области синтеза и исследования сульфидных наноструктурированных катализаторов. Демонстрация и обсуждение результатов проекта возможно и необходимо в рамках международных конференций и для эффективного развития материально-технической базы профильных научно-исследовательских лабораторий и катализаторных производств.

Текущие результаты проекта

Для модифицирования носителей катализаторов были выбраны следующие элементы: углерод, кремний, фосфор, сера, цинк. На их основе синтезировано 36 катализаторов. Для них определены текстурные характеристики в оксидном, сульфидном и отработанном состоянии, состав и морфология наноразмерных $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ сульфидной фазы, исследованы каталитические свойства образцов в реакциях модельных смесей. Катализаторы испытаны в процессе гидроочистки смеси дизельных фракций с вторичными газойлями. Для дальнейших испытаний были выбраны образцы, приготовленные на носителе, модифицированном фосфором.

Индустриальным партнером проведены испытания наиболее активных катализаторов в непрерывном круглосуточном режиме в процессе гидроочистки нефтяного сырья.

В настоящий момент Индустриальным партнером проводятся испытания стабильности в непрерывном круглосуточном режиме в процессе гидроочистки нефтяного сырья.