



**ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
им. Г.К. БОРЕСКОВА**

**МАССИВНЫЕ Ni-Mo-W КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРООЧИСТКИ: ВЛИЯНИЕ
АТОМНОГО СООТНОШЕНИЯ АКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ НА
АКТИВНОСТЬ**

**Е.С. Быкова*, С.В. Будуква, Ю.В. Ватутина, К.А. Надеина, П.П. Мухачева, В.П. Пахарукова,
Е.Ю. Герасимов, О.В. Климов, А.С. Носков**

«Глубокая переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков», Казань, 10 ноября - 11 ноября 2022г.

Актуальность

Причина



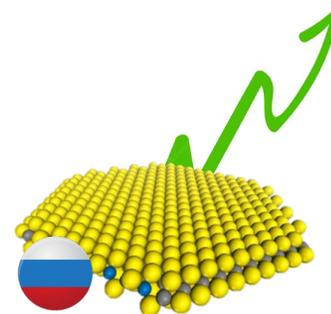
Вовлечение в переработку **труднопревращаемого углеводородного сырья**, например дистиллятов переработки тяжёлой нефти и битумов или продуктов утилизации отходов пластиков

Проблема



Для снижения количества выбросов оксидов серы и азота, образующихся при сжигании топлива **необходимо снизить содержание в нем серы и азота** путем гидроочистки в присутствии катализатора

Решение



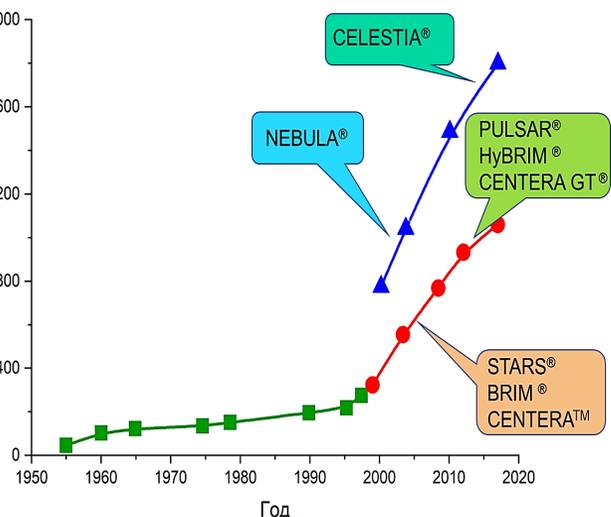
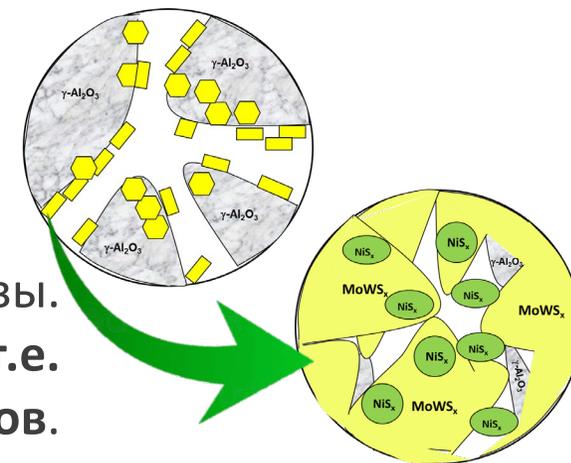
Разработка более активных, конкурентоспособных отечественных катализаторов гидроочистки, обеспечивающих получение продукта, соответствующего современным экологическим стандартам качества.

Катализаторы гидроочистки:

Сульфиды MoS_2/WS_2 , промотированные атомами $\text{Ni}(\text{Co})$ нанесенные на носитель, в роли которого используют различные пористые оксиды, например, гамма оксид алюминия.

Основной принцип увеличения активности:

Поиск пути синтеза наибольшего количества активных центров сульфидной фазы. Одним из таких путей является создание каталитических систем без носителя, т.е. полностью состоящих из сульфидов активных металлов.



Плюсы использования массивных катализаторов:

- ✓ многократно **возрастает доля активных центров** в объеме катализатора;
- ✓ возможность их применения в облагораживании **тяжелых нефтей и остатков**;
- ✓ **не имеют проблем с дезактивацией** из-за образования отложений кокса;
- ✓ возможность использования, как в индивидуальном порядке во всем реакторе, так и в качестве **одного из слоев в реакторе**

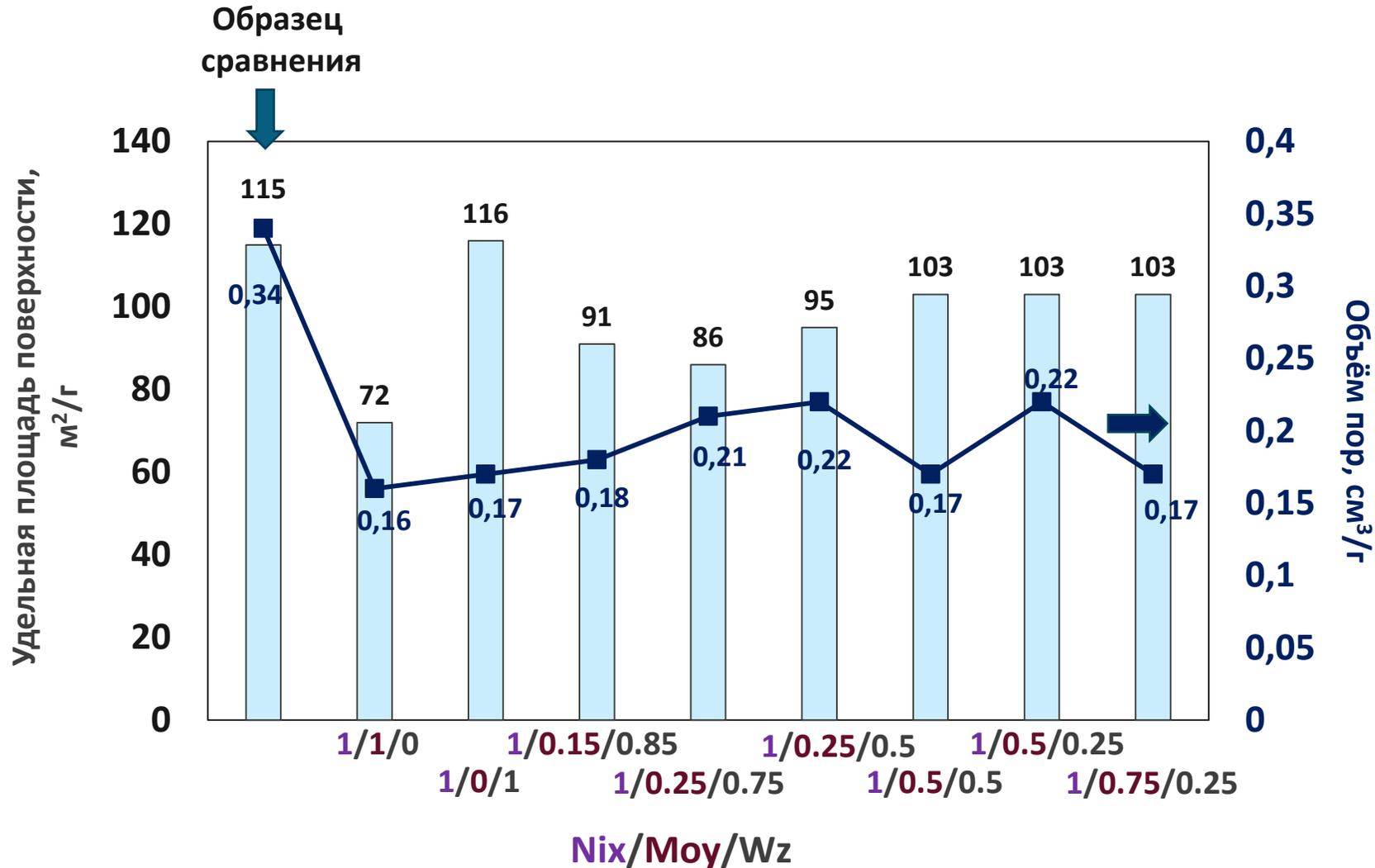
Синтез катализаторов



Обозначение образцов

Катализатор	Атомное соотношение активных металлов			Насыпная плотность, г/см ³
	Ni	Mo	W	
NiMo/Al ₂ O ₃	0.5	1	-	0.97
Ni ₁ Mo ₁	1	1	-	1.1
Ni ₁ W ₁	1	-	1	1.0
Ni ₁ Mo _{0.15} W _{0.85}	1	0.15	0.85	1.1
Ni ₁ Mo _{0.25} W _{0.75}	1	0.25	0.75	1.3
Ni ₁ Mo _{0.25} W _{0.5}	1	0.25	0.5	1.1
Ni ₁ Mo _{0.5} W _{0.5}	1	0.5	0.5	1.0
Ni ₁ Mo _{0.5} W _{0.25}	1	0.5	0.25	0.9
Ni ₁ Mo _{0.75} W _{0.25}	1	0.75	0.25	1.0

Текстурные характеристики



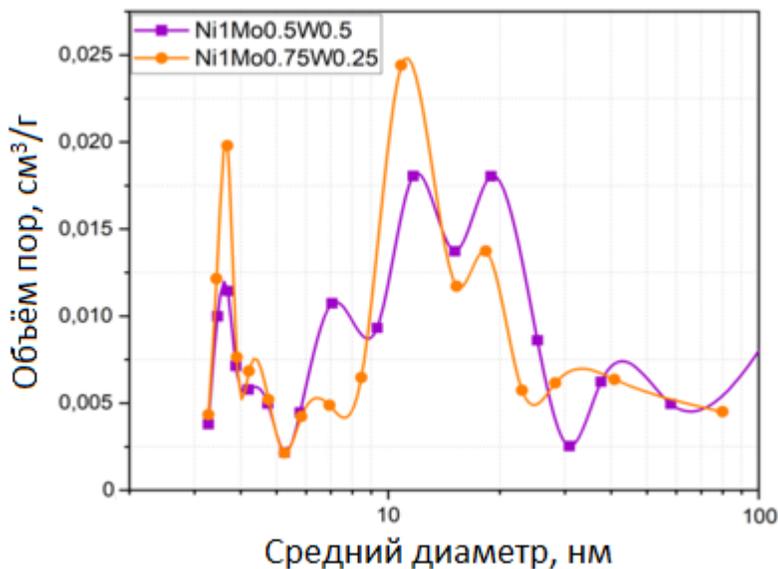
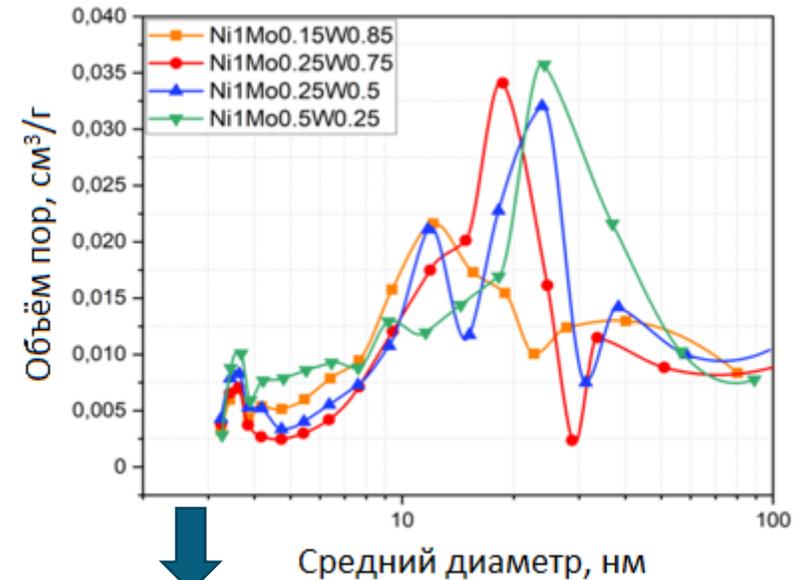
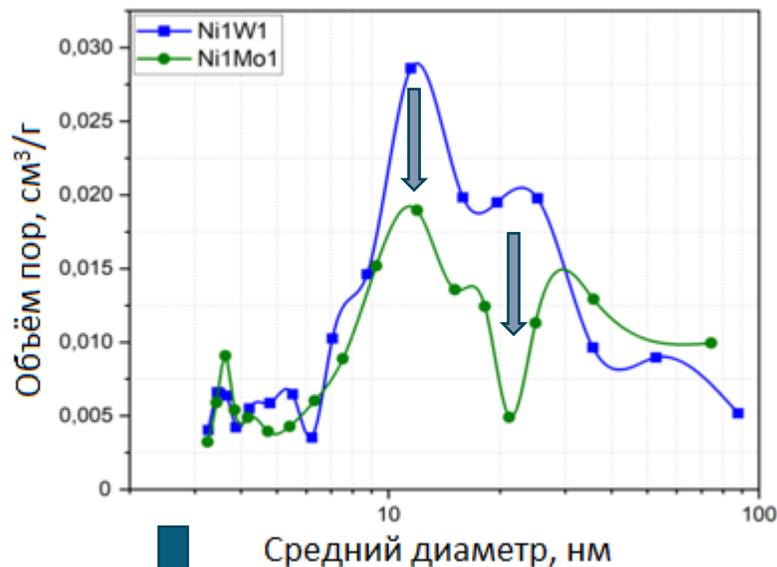
Для образца Ni_1/W_1
 $S_{уд.}$ выше с сравнении
с Ni_1/Mo_1

Для смешанных систем —
обратная зависимость:
- добавление W приводит к
снижению уд. поверхности

Объём пор в образцах
от 0.16 до 0.22 cm^3/g , что ниже,
чем в образце сравнения

Исследование катализаторов методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота
Удельная площадь поверхности рассчитана методом БЭТ

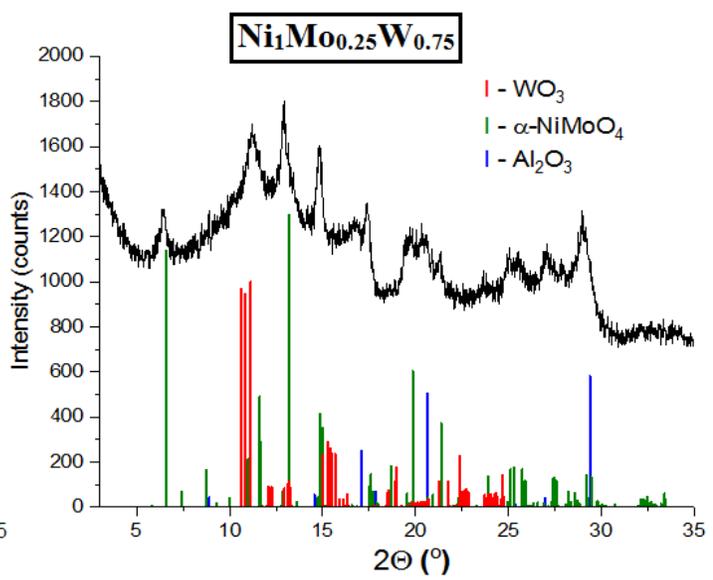
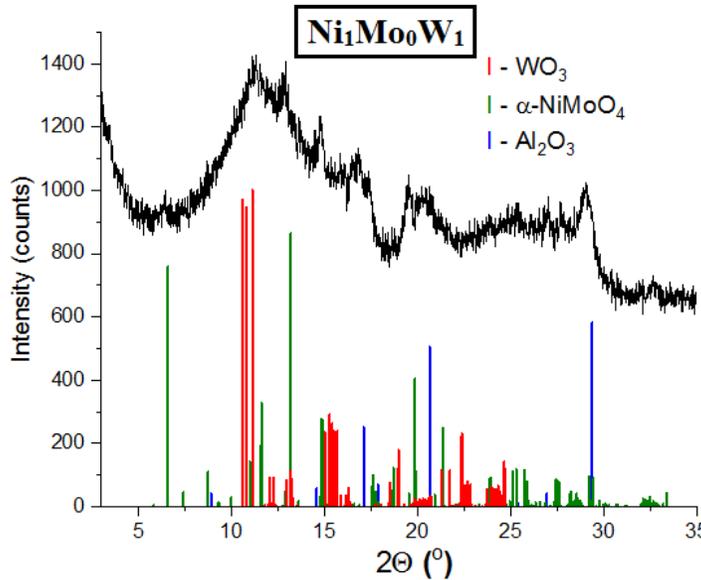
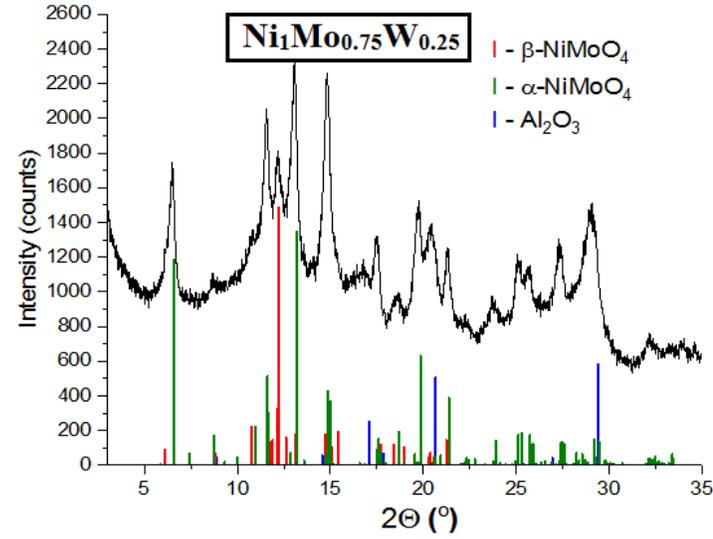
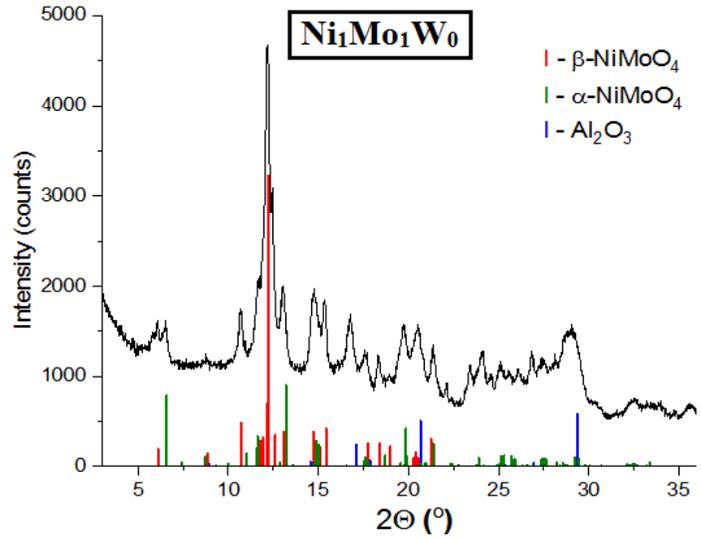
Текстурные характеристики

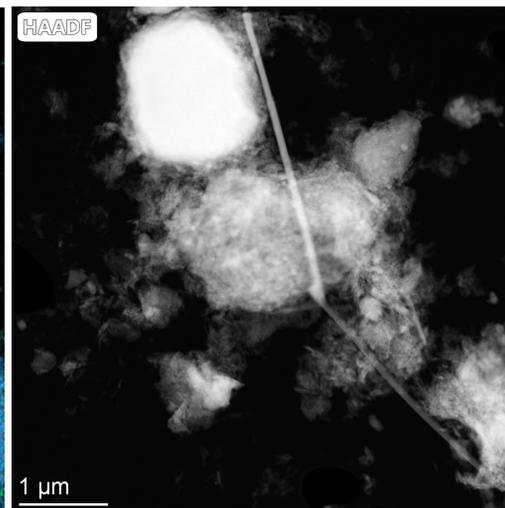
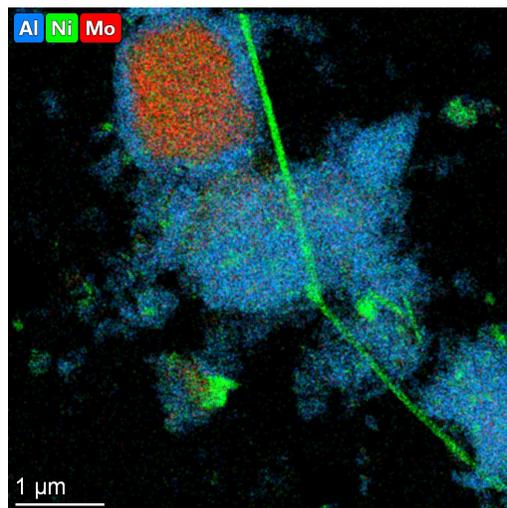
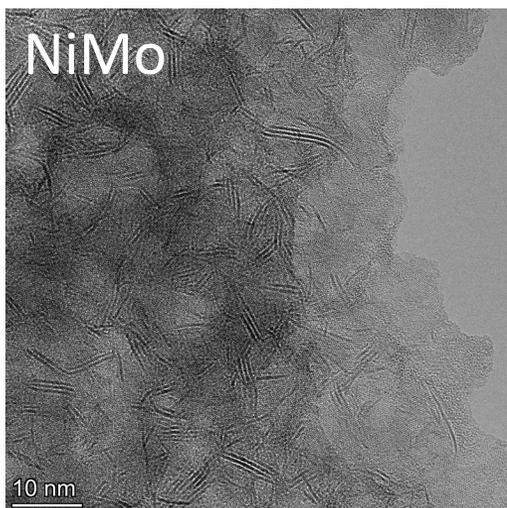
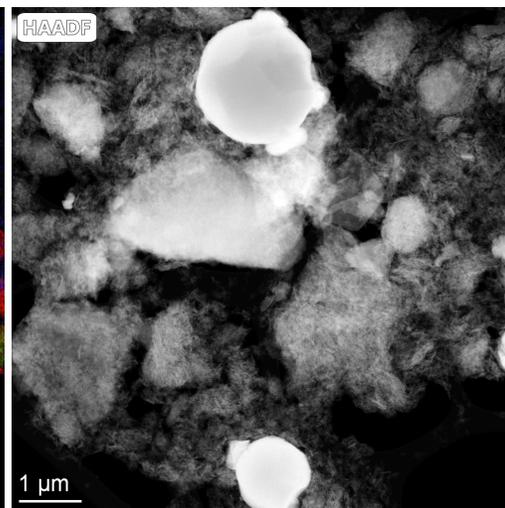
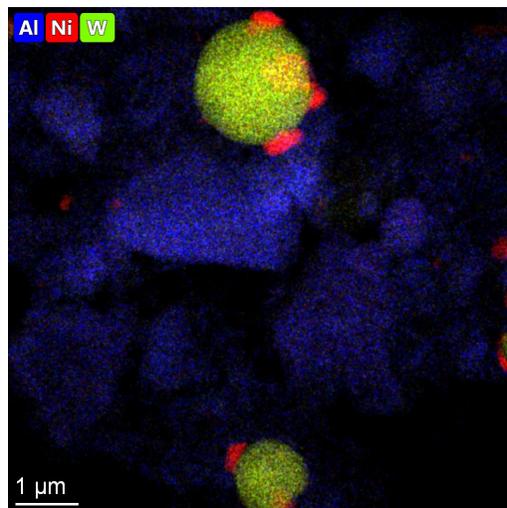
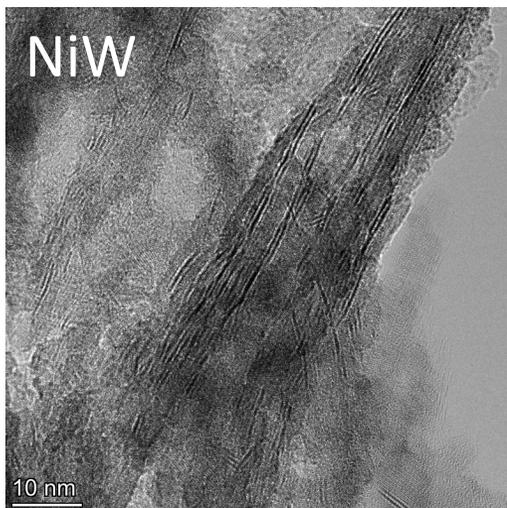


Ni₁W₁ катализатор имеет распределение пор по размерам – от 7 до 35 нм, с двумя максимумами в области 11 и 19 нм. В Ni₁Mo₁ наблюдается снижение по объему широких мезопор – 15-25 нм.

Ni₁Mo_{0.15}W_{0.85}, Ni₁Mo_{0.25}W_{0.75}, Ni₁Mo_{0.25}W_{0.5} и Ni₁Mo_{0.5}W_{0.25} имеют распределение пор по размерам от 5 до 28 нм. Чем меньше содержание W, тем больше сдвигается распределение пор в область широких мезопор 20-40 нм.

РФА





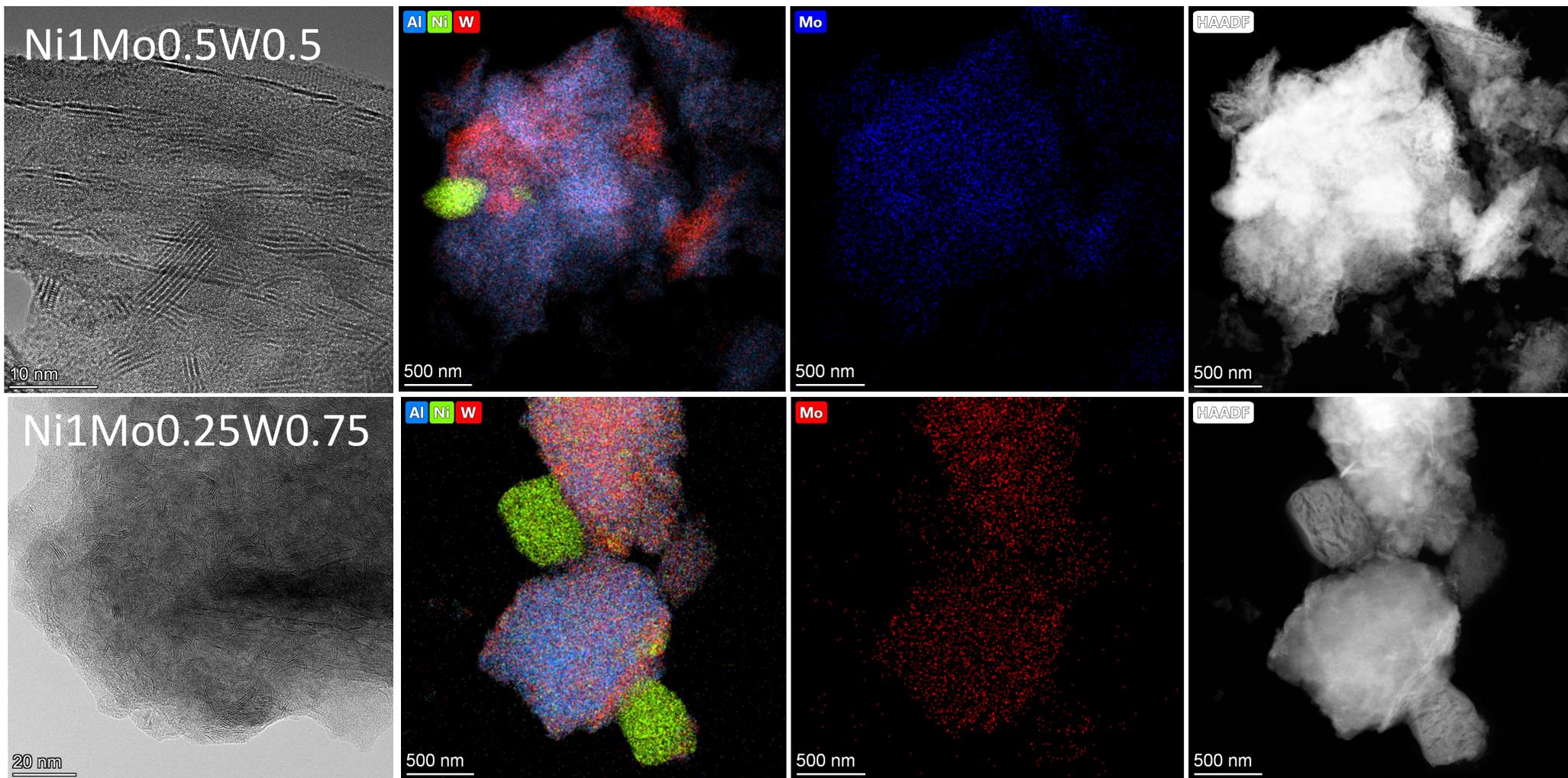
В катализаторах присутствует два типа фазы:

1. Сульфидные частицы NiMo или NiW фазы, диспергированные на оксиде алюминия.
2. Массивные сульфидные частицы NiMo и NiW.



Массивные частицы NiMo и NiW хорошо сульфидированы

Сульфидные частицы NiMo или NiW фазы равномерно распределены на оксиде алюминия



В смешанных катализаторах распределение молибдена и вольфрама достаточно равномерно. Наблюдаются массивные образования сульфида никеля, смешанных NiMoW частиц, также NiMo и NiW сульфидных частиц

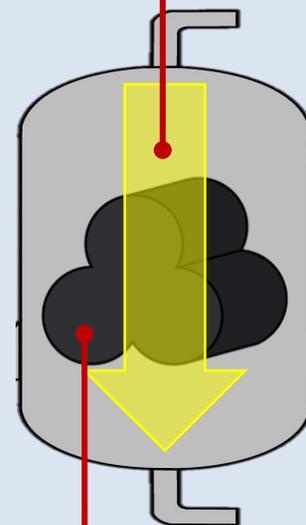
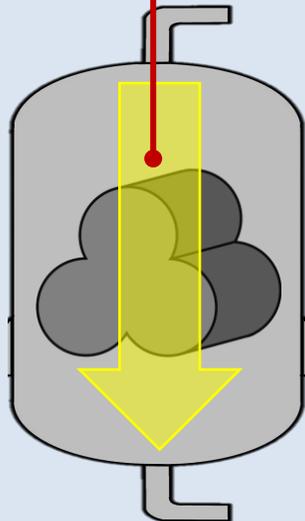
Тестирование катализаторов

Сульфидирование смесью
прямогонного дизельного топлива и
диметилдисульфида

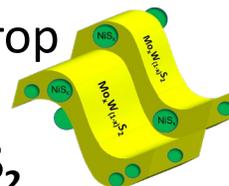


Катализатор с различным атомным
соотношением активных металлов
Ni/Mo/W

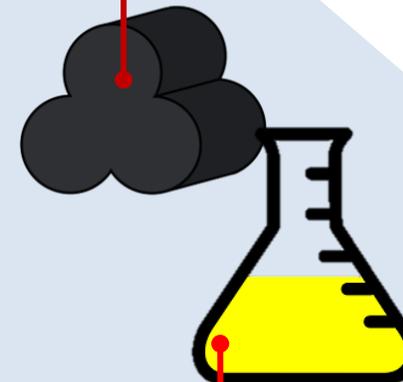
Гидроочистка прямогонного
вакуумного газойля
S = **7080** ppm, N = **958** ppm



Сульфидный катализатор
с активным
компонентом **NiMoWS₂**



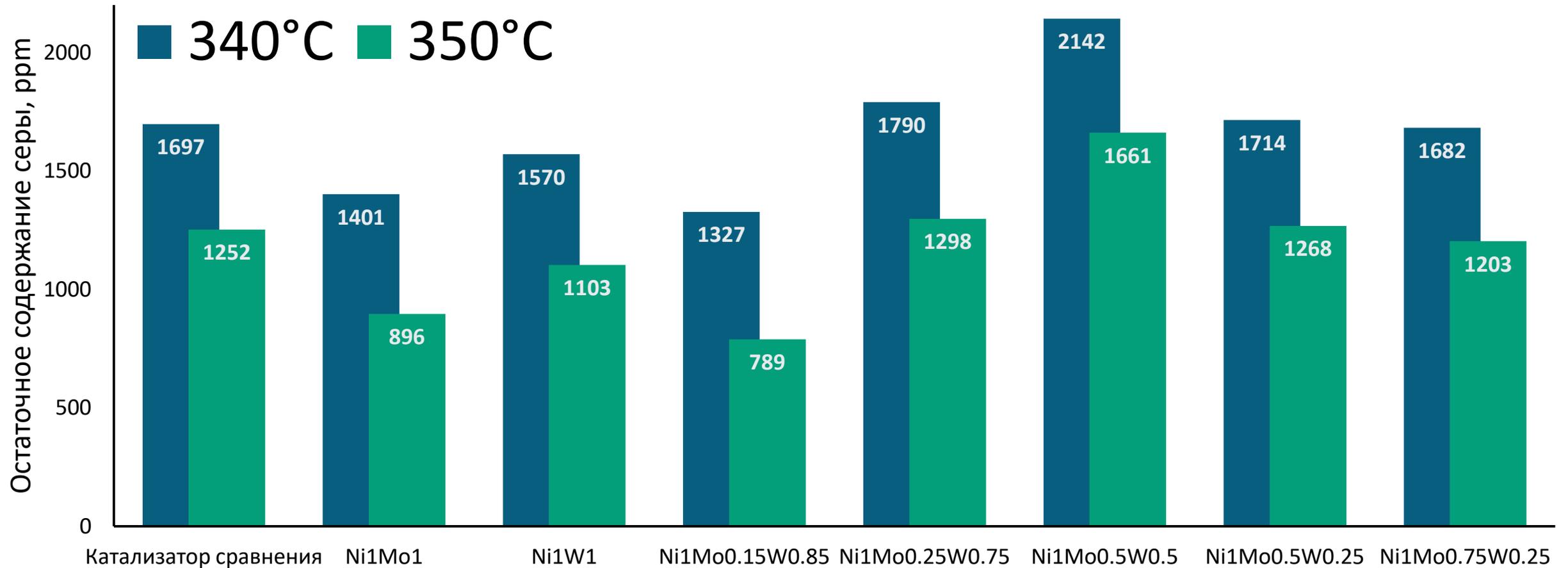
Сульфидный катализатор на
исследование
физико-химических свойств



Жидкие продукты реакции
для анализа содержания
серы и азота

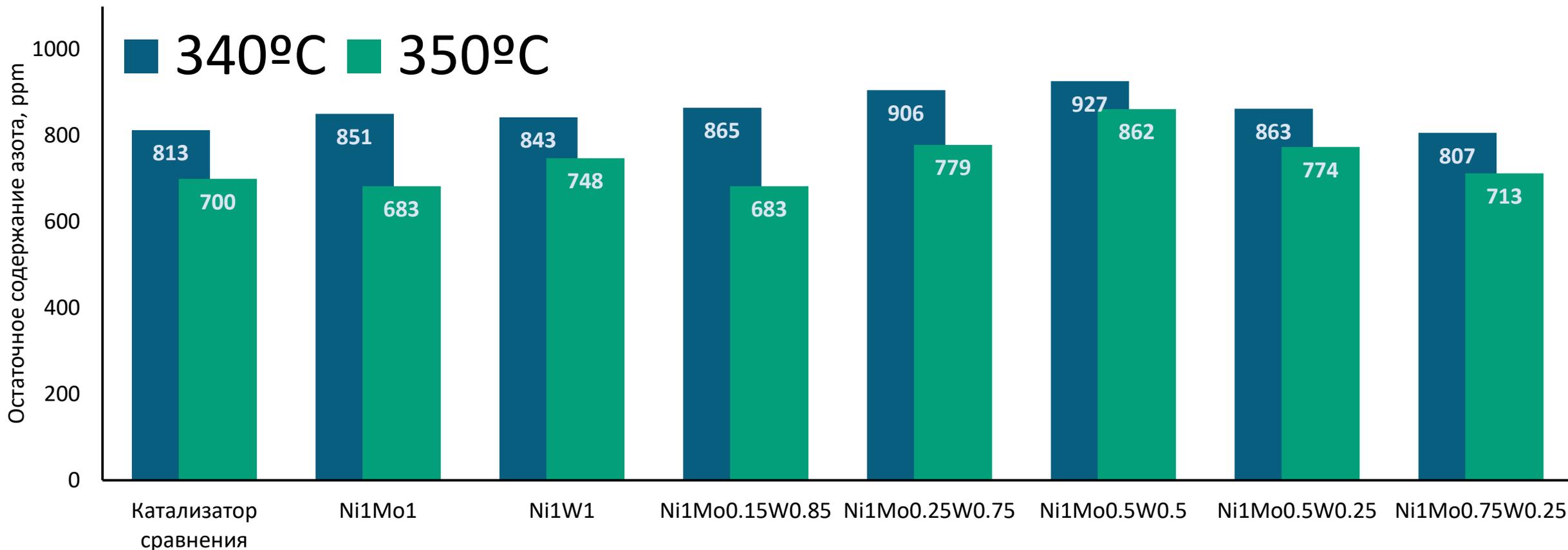
Активность катализаторов в реакциях гидрообессеривания

$Ni_1Mo_{0.5}W_{0.5} < Ni_1Mo_{0.25}W_{0.75} < Ni_1Mo_{0.5}W_{0.25} \sim NiMo/Al_2O_3 < Ni_1Mo_{0.75}W_{0.25} < Ni_1W_1 < Ni_1Mo_1 < Ni_1Mo_{0.15}W_{0.85}$



Активность катализаторов в реакциях гидродеазотирования

Значительного увеличения активности по сравнению с промышленным образцом не было обнаружено.



ВЫВОДЫ

1. Разработан метод получения гранулированных массивных NiMoW-катализаторов с разным соотношением Ni:Mo:W.
2. Согласно данным азотной порометрии разработанный метод синтеза массивных катализаторов позволяет получать катализаторы с развитой пористой структурой, что обеспечивает доступ молекул тяжёлого сырья к активным центрам.
3. Обнаружено влияние соотношения Ni:Mo:W на фазовый состав предшественника активного компонента в массивных катализаторах. По данным РФА при введении вольфрама отмечается увеличение доли α -NiMoO₄.
4. Установлено, что в сульфидных катализаторах присутствует два типа активного компонента: «массивный активный компонент» и сульфидный активный компонент, нанесённый на связующее. Отмечено достаточно равномерное распределение молибдена и вольфрама в объёме сульфидной частиц и формирование крупных агломератов сульфида никеля.
5. Тестирование массивных катализаторов Ni₁Mo₁ и Ni₁W₁ в гидроочистке прямогонного вакуумного газойля показало, что катализаторы проявляет большую активность в гидрообессеривании в сравнении с нанесённым промышленным катализатором.
6. Установлено, что введение третьего металла может привести как к ухудшению, так и к увеличению активности. Соотношение активных металлов оказывает значительное влияние на активность катализатора в целевых реакциях гидроочистки. Наименьшая активность достигается при соотношениях Ni:Mo:W=1:0.5:0.5, тогда как наибольшая активность — при соотношениях Ni:Mo:W=1:0.15:0.85.



**ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
им. Г.К. БОРЕСКОВА**

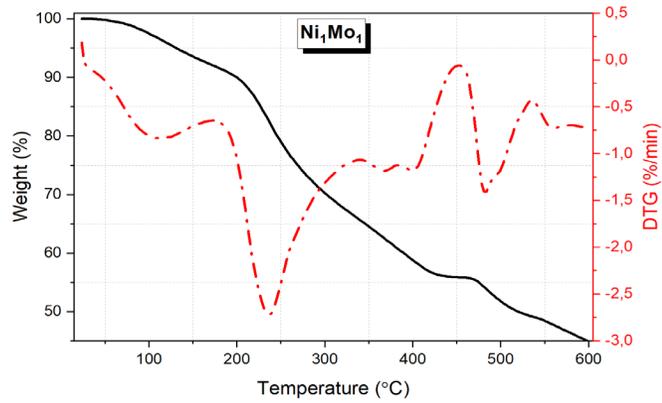
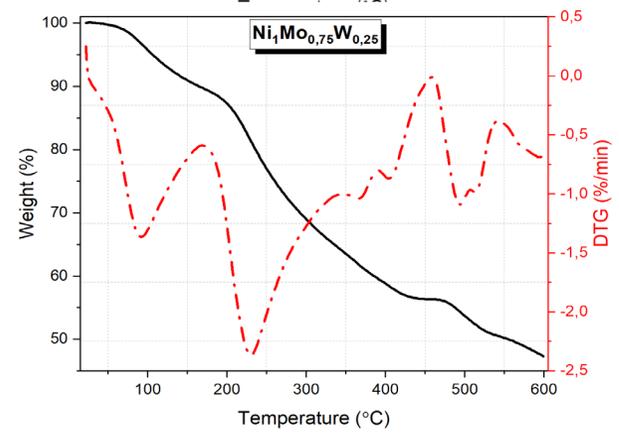
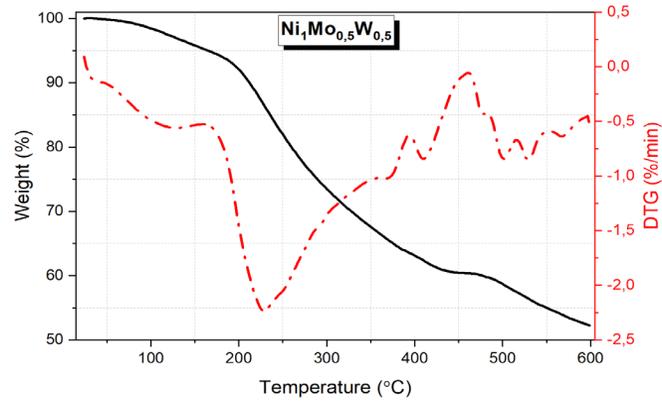
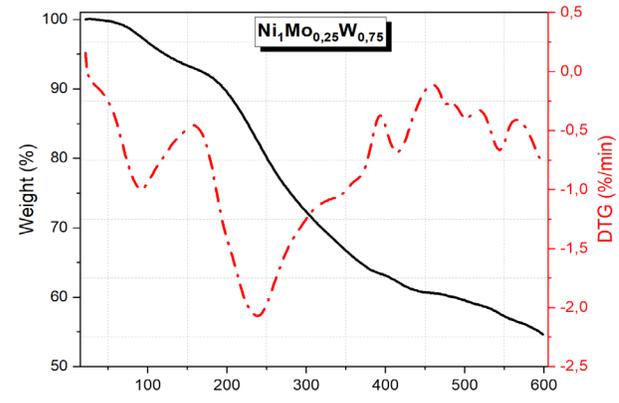
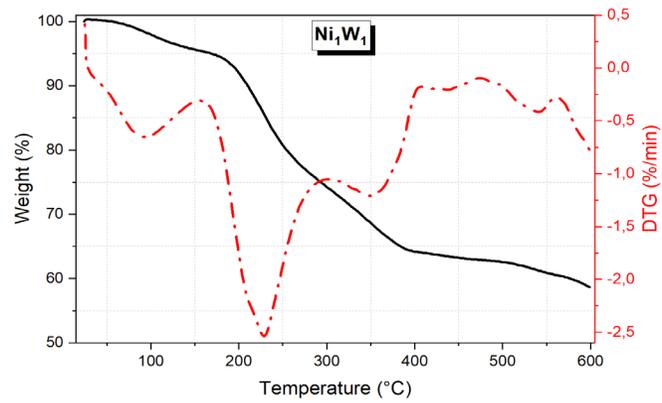
СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

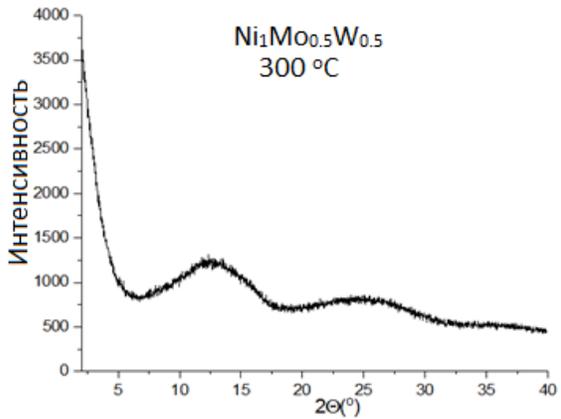
**МАССИВНЫЕ Ni-Mo-W КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРООЧИСТКИ: ВЛИЯНИЕ АТОМНОГО
СООТНОШЕНИЯ АКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ НА АКТИВНОСТЬ**



**Е.С. Быкова*, С.В. Будуква, Ю.В. Ватутина, К.А. Надеина,
П.П. Мухачева, В.П. Пахарукова, Е.Ю. Герасимов, О.В.
Климов, А.С. Носков**
Институт катализа СО РАН
e-mail: bykova.e@catalysis.ru

«Глубокая переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков», Казань, 10 ноября - 11 ноября 2022г.





500 °C

Сложность оценить разницу в полученных образцах

РФА

