

На правах рукописи



Наранов Евгений Русланович

Микро-мезопористые никель-вольфрамовые сульфидные катализаторы для гидродеароматизации дизельных фракций

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2016

Работа выполнена на кафедре химии нефти и органического катализа Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент, профессор РАН
Максимов Антон Львович

Официальные оппоненты: **Хавкин Всеволод Артурович,**
доктор технических наук, профессор, заместитель генерального директора ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти»

Михайлов Михаил Николаевич
кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

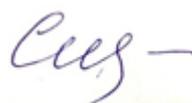
Защита состоится «02» декабря 2016 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.97 при Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В.Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте Химического факультета <http://www.chem.msu.ru>

Автореферат диссертации размещён на сайте ВАК Министерства образования и науки РФ: vak.ed.gov.ru

Автореферат разослан «26» октября 2016 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 501.001.97
кандидат химических наук



Синикова Н.А.

Актуальность и степень разработанности темы исследования

С развитием вторичных процессов, увеличивающих глубину переработки нефти, в производство дизельных топлив в значительных количествах вовлекаются фракции, полученные при применении углубляющих процессов. В ряде таких процессов как каталитический крекинг, термический крекинг, замедленное коксование, висбрекинг и др. образуется значительное количество среднестиллятных фракций, характеризующихся высоким содержанием сернистых и ароматических соединений и низким цетановым числом. С учетом жестких требований, предъявляемых к моторным топливам, необходимо облагораживание таких вторичных фракций с целью улучшения физико-химических и эксплуатационных характеристик конечных продуктов. Так, дизельное топливо Класса 5, согласно Техническому Регламенту Таможенного союза России, Белоруссии и Казахстана, должно обладать высоким цетановым числом (не менее 51 для летнего топлива) и содержать не более 10 миллионных долей (м.д.) серы и не более 8 масс. % полициклических ароматических углеводородов. Повышенное содержание в дизельном топливе ароматических углеводородов приводит к значительному снижению его качества: появляется склонность к нагарообразованию, снижается цетановое число топлива. Ограничение содержания сернистых соединений связано, прежде всего, с экологическими требованиями. Удаление указанных соединений обеспечивается использованием комплекса гидропроцессов, в частности гидрокрекинга, гидроочистки и гидродеароматизации, в основе которых лежит реакция гидрирования: в присутствии гетерогенных катализаторов моно- и полиароматические углеводороды превращаются в нафтены и алкилароматические соединения, а сера удаляется из системы в виде легколетучего сероводорода.

Процесс гидрокрекинга требует больших капиталовложений, так как проводится при высоких давлениях водорода чистотой более 90% при температурах порядка 400°C, что ограничивает его широкое использование. Применение же традиционной гидроочистки средних дистиллятов позволяет снизить содержание серы до уровня 30-100 м.д. при небольшом снижении содержания ароматических углеводородов. Поэтому на ряде НПЗ для снижения содержания ароматических углеводородов дополнительно используется процесс глубокой гидродеароматизации, который представляет собой, как правило, двухстадийную переработку, в результате которой получают высококачественное дизельное топливо с содержанием серы менее 10 м.д. и содержанием полициклических ароматических углеводородов менее 5 масс. %.

Катализаторы упомянутых гидропроцессов представляют собой, как правило, сульфиды переходных металлов Co-Mo, Ni-Mo, Ni-W, нанесенные на пористый носитель, обладающий кислотными свойствами. В качестве такого компонента для катализаторов

гидродеароматизации дизельных фракций используют, как правило, гамма-оксид алюминия с добавками микропористых кристаллических алюмосиликатов (цеолитов). Цеолиты, в отличие от оксида алюминия, характеризуются высоким содержанием сильных кислотных центров, катализирующих протекание таких процессов, как изомеризация, гидрогенолиз и др. Кислотный компонент играет важную роль в процессе гидродеароматизации, поскольку протекание указанных превращений может положительно сказываться на качестве получаемых продуктов благодаря смещению равновесия реакции гидрирования и увеличению цетанового числа продуктов за счет реакции гидродециклизации. Однако использование цеолитов может приводить к диффузионным ограничениям из-за небольшого диаметра пор, как правило, не превышающего 1 нм. Кроме того, высокое содержание сильных кислотных центров в цеолитах может приводить к образованию значительных количеств газообразных и легких продуктов, снижая выход целевых фракций. Альтернативой цеолитам могут служить мезопористые материалы, характеризующиеся высокой удельной поверхностью (до 1200 м²/г), узким распределением пор по размерам (2-50 нм), а также возможностью управления структурными характеристиками на стадии синтеза. Основные их недостатки – низкая кислотность и меньшая стабильность по сравнению с цеолитами. Поэтому разработка высокоэффективных катализаторов гидродеароматизации дизельных фракций, в которых бы сочетались преимущества мезопористых материалов и цеолитов, является актуальной задачей.

Одним из перспективных путей её решения может быть использование микро-мезопористых материалов как кислотных компонентов. Данные материалы представляют собой пористые композиции, обладающие двухуровневой системой пор – микропористой (до 2 нм) и мезопористой (от 2 до 50 нм). Диффузия молекул к активным центрам катализатора на основе таких носителей протекает легче, чем для цеолитов, а кристаллическая природа материалов придает им большую стабильность и кислотность по сравнению с мезопористыми материалами. В настоящее время известен целый спектр таких материалов (ZSM-5/MCM-41, BEA/SBA-15, MOR/MCM-41, Y/MCM-48 и др.), причем катализаторы на их основе демонстрируют большую стабильность и активность в ряде кислотнокатализируемых реакций, таких как изомеризация, крекинг, и др., чем их мезопористые и микропористые аналоги. В то же время информация об их применении в гидродеароматизации дизельных фракций практически отсутствует. Использование катализаторов гидродеароматизации дизельных фракций на основе таких материалов позволит дополнительно получить продукты гидродециклизации диароматических и триароматических углеводородов, имеющих более высокие цетановые числа, что является важным условием получения высококачественного дизельного топлива.

Цели и задачи

Целью настоящей работы является разработка новых микро-мезопористых NiW-катализаторов гидродеароматизации и изучение закономерностей гидропревращения ароматических углеводородов и сернистых соединений в модельных смесях и в дизельных фракциях на микро-мезопористых никель-вольфрамовых сульфидных катализаторах.

Для достижения этой цели в работе предполагалось решить следующие задачи:

- 1) Получить различными методами микро-мезопористые материалы и сульфидные катализаторы на их основе; исследовать особенности строения и свойств материалов и катализаторов комплексом физико-химических методов анализа.
- 2) Исследовать на полученных сульфидных катализаторах, содержащих микро-мезопористые материалы, закономерности гидрирования смесей, моделирующих состав среднестиллятных фракций.
- 3) Изучить возможность применения разработанных катализаторов для гидродеароматизации дизельных фракций с высоким содержанием ароматических углеводородов, таких как метилнафталиновая фракция и фракция легкого газойля каталитического крекинга.

Научная новизна

Впервые на основе микро-мезопористых материалов различных типов получены эффективные Ni-W сульфидные катализаторы для гидродеароматизации дизельных фракций. Установлено, что микро-мезопористые материалы, синтезированные двойным темплатным синтезом, являются перспективными кислотными компонентами катализаторов гидродеароматизации благодаря развитой мезопористой поверхности и регулируемым кислотным свойствам. Показано, что использование микро-мезопористого материала ZSM-5/MCM-41, обладающего высокой кислотностью и высокой кристалличностью, в качестве кислотного компонента сульфидных катализаторов приводит к высоким выходам продуктов гидродециклизации, что является важным условием для получения высококачественного дизельного топлива. Предложен катализатор состава Ni-W/ZSM-5/MCM-41/ γ -Al₂O₃ для гидродеароматизации дизельных фракций в проточной системе. Использование данного катализатора в гидродеароматизации фракции легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК), содержащего 3500 м.д. серы, 28 масс.% моноароматических углеводородов, 24 масс.% диароматических углеводородов и 3,5 масс.% полиароматических углеводородов, позволяет снизить суммарное содержание ди- и полиароматических углеводородов до 7,4 масс. %, что соответствует требованиям, предъявляемым к дизельному топливу Класса 5, а также втрое снизить содержание серы.

Практическая значимость работы

Изучено влияние типа микро-мезопористого кислотного компонента в катализаторе на глубину гидродеароматизации модельных смесей и метилнафталиновой фракции.

На основе проведенных исследований разработан высокоэффективный катализатор, содержащий микро-мезопористый материал в качестве кислотного компонента, что позволяет значительно снизить содержание ароматических и сернистых соединений в дизельных фракциях, при этом в процессе гидродеароматизации, наряду с продуктами гидрирования, образуются углеводороды с раскрытием одного ароматического кольца.

Положения, выносимые на защиту

- Принципы выбора варианта синтеза микро-мезопористых материалов как носителей для получения сульфидных катализаторов гидрирования.
- Закономерности превращения модельных ароматических углеводородов и легкого газойля каталитического крекинга на никель-вольфрамовых катализаторах на основе микро-мезопористых материалов различного строения в процессе гидродеароматизации.
- Особенности влияния свойств микро-мезопористого носителя на активность и селективность катализаторов в гидродеароматизации и гидродециклизации.

Личный вклад автора

Автор лично выполнял все приведенные в работе синтезы микро-мезопористых материалов и катализаторов на их основе, проводил каталитические эксперименты и самостоятельно обрабатывал полученные результаты. Автор принимал участие в постановке задач и планировании эксперимента, в обработке и интерпретации данных физико-химических методов исследования и результатов каталитических экспериментов, занимался подготовкой статей и тезисов докладов к публикации, участвовал в научных конференциях.

Степень достоверности и апробация результатов

Строение и свойства всех полученных материалов и катализаторов на их основе были подтверждены широким спектром современных физико-химических методов анализа: низкотемпературной адсорбцией/десорбцией азота, просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ), ИК-спектроскопией, спектроскопией твердотельного ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^{27}Al , термопрограммируемой десорбцией аммиака (ТПД NH_3), рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС), растровой электронной микроскопией (РЭМ), энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным анализом. Каталитические эксперименты проводили в автоклаве и на лабораторной проточной установке. Продукты гидрирования нефтяного сырья анализировали методами высокоэффективной жидкостной

хроматографии (ВЭЖХ), газожидкостной хроматографии (ГЖХ), газовой хроматографии – масс-спектрометрии (ГХ-МС).

Основные результаты работы были представлены на российских и международных научных конференциях: XI конференция молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, 16-19 сентября 2014 г.), II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ-2014» (Самара, 2-5 октября 2014 г.), Всероссийская цеолитная конференция «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (Звенигород, 16-18 июня 2015 г.), XII Европейский конгресс по катализу «Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources» (Казань, Россия, 30 августа – 4 сентября 2015 г.), Научно-технологический симпозиум «Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы» (Сербия, Белград, 2016 г.), Международная конференция «Faraday Discussion: Designing New Heterogeneous Catalysts» (Лондон, 4-6 апреля 2016).

По материалам диссертации опубликовано 8 печатных работ, из них 2 статьи в рецензируемых научных журналах, отвечающих требованиям Высшей аттестационной комиссии, и 6 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, основных результатов и выводов, списка сокращений, а также списка цитируемой литературы. Работа изложена на 139 страницах машинописного текста, содержит 76 рисунков и 32 таблицы. Список литературы включает 119 наименований.

Автор выражает искреннюю благодарность Садовникову А.А. (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН), Голубничему А.А. (ВНИИНМ им. А.А. Бочвара) и Иванову А.О. (ИНХС им. А.В. Топчиева РАН) за помощь в проведении физико-химических исследований носителей и катализаторов. Особую признательность автор выражает компании Haldor Topsøe A/S за стипендиальную программу для аспирантов, работающих в области катализа, и всему коллективу кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова за поддержку при работе над диссертацией.

Работа выполнена на кафедре химии нефти и органического катализа Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014-2020 годы» (Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60714X0074).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, изложены научная новизна и практическая значимость результатов исследования, указана их апробация.

Литературный обзор состоит из двух основных разделов. В первом разделе приведены сведения о современных гидропроцессах, позволяющих получать дизельное топливо с низким содержанием ароматических углеводородов и сернистых соединений, а также сведения о составе катализаторов гидропроцессов и влиянии мезопористой структуры на активность и селективность сульфидных катализаторов. Во втором разделе приводится классификация методов синтеза микро-мезопористых материалов, их физико-химические и каталитические свойства.

В главе **Экспериментальная часть** описаны методики синтеза микро-мезопористых носителей (ZSM-5/SBA-15(1;2), BEA/SBA-15, BEA/TUD, ZSM-5/MCM-41(0;6;16)) и сульфидных Ni-W катализаторов на их основе. Для подтверждения состава и структуры носителей были использованы методы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, ИК-спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), растровая электронная микроскопия (РЭМ), рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), ЯМР-спектроскопия, термопрограммируемая десорбция аммиака (ТПД NH₃), рентгенофазовый анализ (РФА). Приведена схема лабораторной установки гидрирования и методики проведения каталитических экспериментов.

Для исследования состава продуктов гидродеароматизации модельных смесей и углеводородных фракций использовался метод газо-жидкостной хроматографии. Для определения содержания серы в сырье и продуктах применялся метод энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа, для определения содержания ароматических углеводородов в продуктах гидрирования легкого газойля каталитического крекинга применялся метод высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Обсуждение результатов. На первом этапе работы стояла задача получения структурированных микро-мезопористых алюмосиликатов, обладающих оптимальными кислотными характеристиками и высокой удельной поверхностью. Были получены пять различных типов микро-мезопористых алюмосиликатов, обладающих высокой удельной поверхностью и различной кислотностью. На их основе были синтезированы сульфидные Ni-W катализаторы и изучена их активность в гидрировании ароматических соединений в модельных смесях и в нефтяных фракциях.

1. Катализаторы гидродеароматизации дизельных фракций, содержащие микро-мезопористые материалы типа ZSM-5/SBA-15, BEA/TUD, BEA/SBA-15

Первый тип синтезированного нами носителя – структурированный микро-мезопористый алюмосиликат типа ZSM-5/SBA-15(1), был получен битемплатным методом. При приготовлении структурированных микро-мезопористых алюмосиликатов второго типа (BEA/SBA-15) был использован метод кристаллизации цеолитов в прокаленном мезопористом материале. Синтез структурированного микро-мезопористого носителя третьего типа ZSM-5/SBA-15 (2) проводился путем приготовления мезопористого материала SBA-15 и дальнейшей кристаллизации в его стенках цеолита. Структурированный микро-мезопористый алюмосиликат типа BEA/TUD получали мезоструктурированием цеолита BEA.

Согласно данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, полученные материалы имеют удельную поверхность от 290 до 400 м²/г и средний размер пор от 9 до 14 нм (рисунок 1). Наибольшей удельной поверхностью (400 м²/г) обладал образец ZSM-5/SBA-15(1), полученный битемплатным синтезом. Следует отметить, что изотермы адсорбции-десорбции материалов ZSM-5/SBA-15(1) и BEA/TUD занимают промежуточное положение между IV типом с характерной петлей гистерезиса для мезопористых материалов и I типом, характерным для микропористых материалов (рисунок 1). Для образца типа BEA/SBA-15 изотерма адсорбции-десорбции явно не относится ни к I, ни к IV типам. Изотерма адсорбции/десорбции материала ZSM-5/SBA-15(2) относится к IV типу, что указывает на наличие регулярной мезопористой структуры.

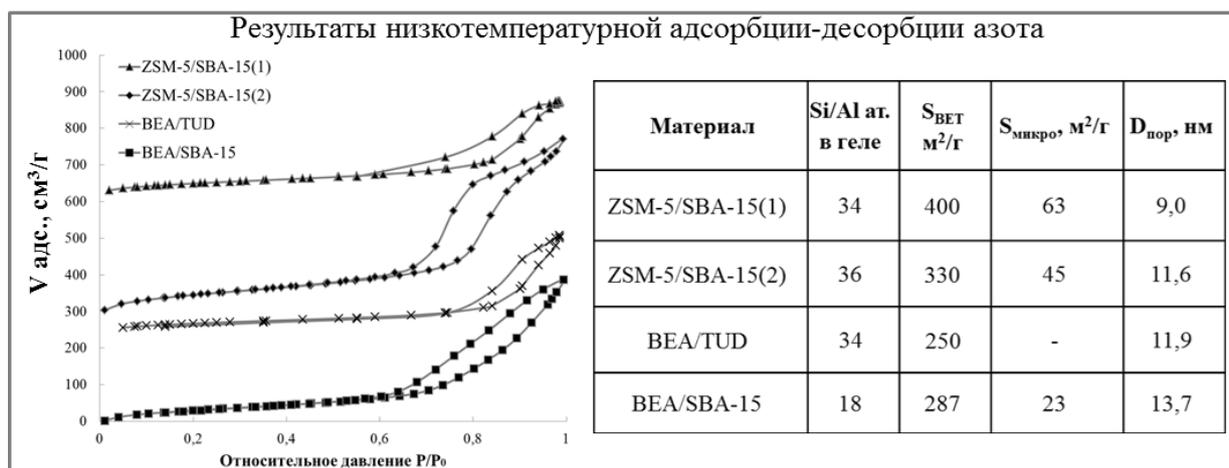


Рисунок 1 – Текстурные характеристики микро-мезопористых материалов

Фазовый состав полученных материалов был изучен методом рентгенофазового анализа. Присутствие рефлексов в области значений углов 5-10° и 20-30° на рентгенограмме образца BEA/TUD свидетельствует о наличии кристаллической структуры

цеолита BEA (рисунок 2). Для материалов ZSM-5/SBA-15(1,2) явно выраженные рефлексы отсутствуют, но наблюдаются широкие рефлексы в области 5-10° и 15-30°, относящиеся к фазе цеолита ZSM-5. С использованием уравнения Шеррера $D(\text{Å}) \sim 0.94 / \Delta(2\Theta) \cos(\Theta)$ (0.94 – постоянная Шеррера, $\Delta(2\Theta)$ – ширина рефлекса на полувысоте, Θ – угол дифракции) был определен средний размер кристаллитов. В материалах ZSM-5/SBA-15(1,2) присутствуют кристаллиты размера до 5 нм. Эти значения сопоставимы с размером элементарной ячейки цеолита (рисунок 2). Для материала BEA/SBA-15 рефлекс в области 5-10° отсутствует, что, по-видимому, связано с его аморфной природой.

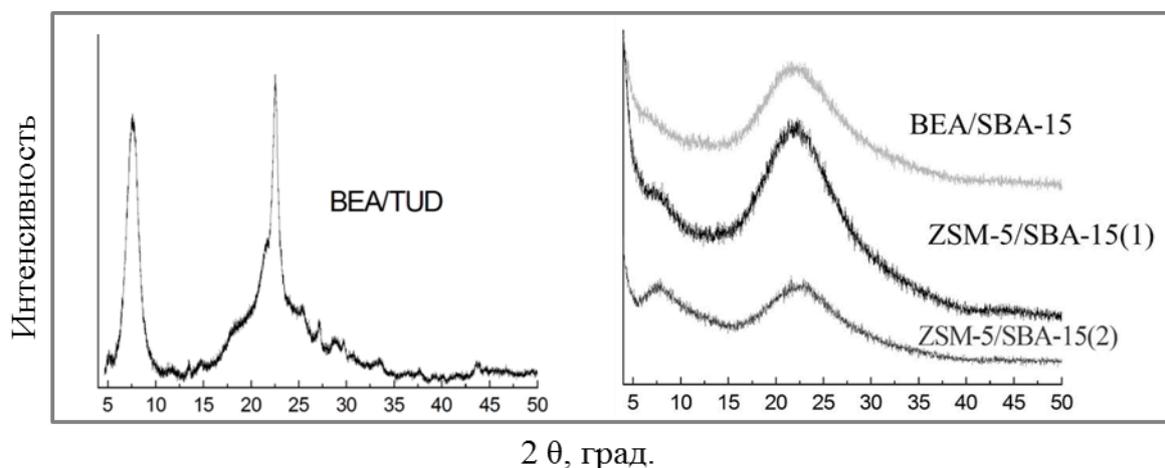


Рисунок 2 – Рентгенограммы микро-мезопористых материалов BEA/TUD, BEA/SBA-15, ZSM-5/SBA-15(1;2)

Для установления состояния атомов алюминия в материале использовали метод ЯМР-спектроскопии твердого тела на ядрах ^{27}Al . В спектре ЯМР ^{27}Al образца ZSM-5/SBA-15 (1) присутствуют два сигнала, из которых наиболее интенсивный сигнал при $\delta = 54$ ppm соответствует атомам алюминия, имеющим тетраэдрическое окружение в структуре материала (Рисунок 3Б). Доля вне решеточного алюминия в октаэдрическом состоянии, образующегося в результате неполной кристаллизации цеолита (а в случае материала BEA/TUD – частичного растворения цеолита BEA), сравнительно мала. В то же время в материалах BEA/SBA-15 и ZSM-5/SBA-15(2) содержится значительное количество вне решеточного алюминия, что косвенно свидетельствует о небольшой доле алюминия в решетке цеолита. Анализ образцов методом ТПД аммиака показал, что наибольшей кислотностью обладает материал ZSM-5/SBA-15(1) (рисунок 3А). Для него характерно наличие большего числа кислотных центров средней силы и сильных кислотных центров по сравнению с остальными образцами. В материале BEA/TUD присутствуют в основном кислотные центры слабой и средней силы. Кривые термодесорбции имеют выраженные

максимумы около 190°C, соответствующие слабым кислотным центрам, неявные максимумы около 320°C, соответствующие кислотным центрам средней силы, и неявные максимумы при 550°C, соответствующие сильным кислотным центрам.

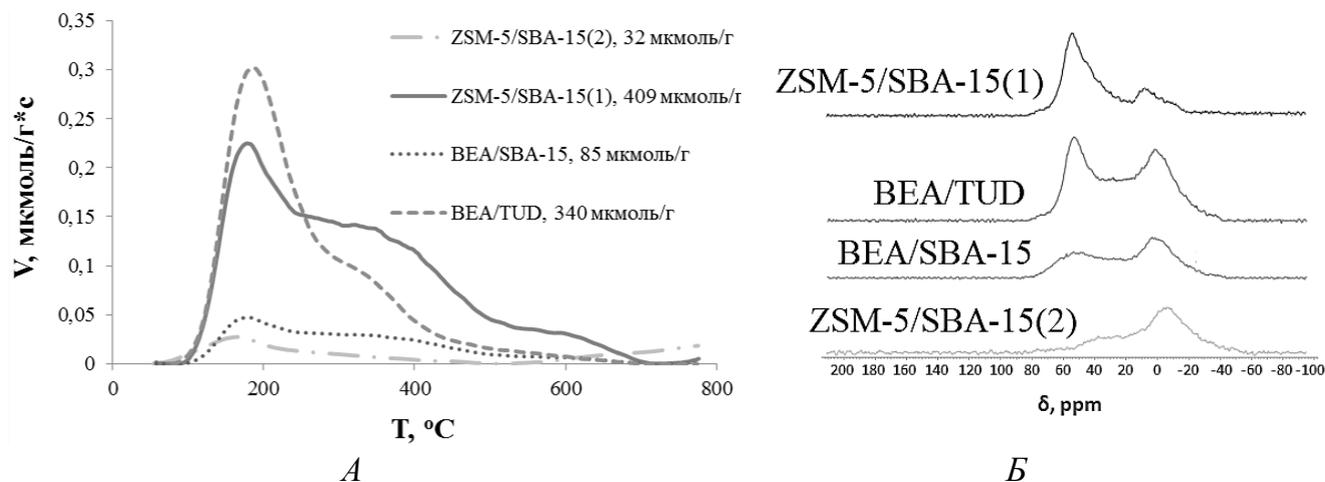


Рисунок 3 – Спектры ТПД аммиака микро/мезопористых материалов (А), спектры ЯМР ^{27}Al микро-мезопористых материалов (Б)

Принимая во внимание результаты низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и РФА, можно констатировать, что образец BEA/SBA-15 имеет аморфную природу, а образец ZSM-5/SBA-15(2) содержит в основном цеолит с высоким модулем – с низким содержанием алюминия в решетке. Алюминий (внерешеточный шестикоординационный) в их составе преимущественно находится в виде отдельных аморфных частиц Al_2O_3 . Как следствие, образцы ZSM-5/SBA-15(2) и BEA/SBA-15 обладают низкой кислотностью – 32 мкмоль/Г и 85 мкмоль/Г, соответственно. Образец ZSM-5/SBA-15(1) практически не содержит внерешеточного алюминия и характеризуется присутствием сильных кислотных центров и кислотных центров средней силы.

Для получения высокоактивных катализаторов гидродеароматизации дизельных фракций в настоящей работе была проведена серия синтезов по получению сульфидных катализаторов с применением различных вариантов пропитки кислотных носителей. Для изучения влияния способа нанесения металлов на состав и морфологию активной фазы в качестве кислотного компонента сульфидных катализаторов был выбран коммерческий цеолит ZSM-5 марки Zeolyst (CBV 55246). Нанесением солей $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе и в растворе щавелевой кислоты были получены два образца. Далее нанесенные образцы сушили, прокаливали и сульфидировали раствором элементарной серы в толуоле. Общая формула катализаторов – NiW/ZSM-5, массовое содержание металлов в пересчете на оксиды составляет 32,7 масс. % WO_3 и 20,0 масс. % NiO. Морфологию и фазовый состав синтезированных катализаторов изучали методом ПЭМ и РФЭС. Результаты показали, что нанесение металлов в растворе

щавелевой кислоты позволяет получить сульфидные частицы с меньшей длиной, а также глубже провести процесс сульфидирования.

Для исследования особенности процесса сульфидирования был выбран катализатор на основе микро-мезопористого материала BEA/TUD, обладающего удельной поверхностью $S_{\text{ВЕТ}}=330 \text{ м}^2/\text{г}$ и кислотностью – $340 \text{ мкмоль}/\text{г}$. Исследование изменения морфологии образцов до и после сульфидирования проводили с помощью растровой электронной микроскопии (рисунок 4).

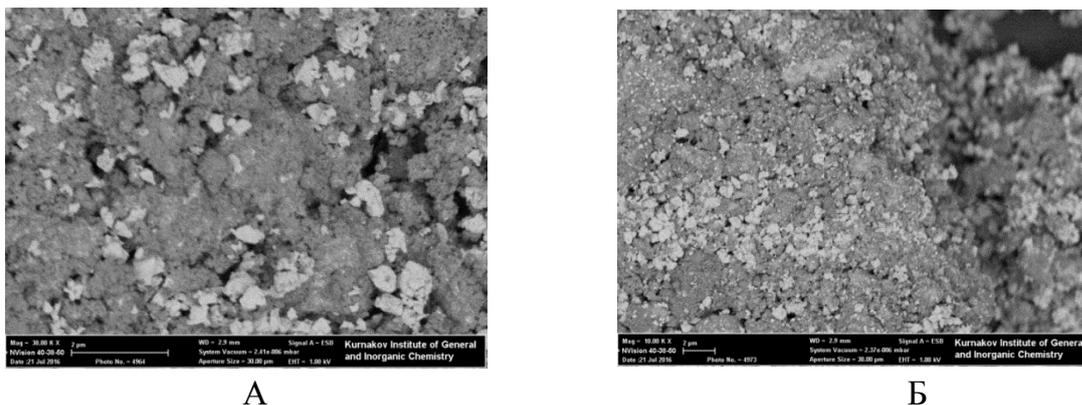


Рисунок 4 – Микрофотографии РЭМ, полученные с использованием детектора обратно рассеянных электронов: оксидная форма катализатора NiW/BEA/TUD (А) и сульфидная форма катализатора NiW/BEA/TUD (Б)

Средний размер Ni-W частиц практически не изменяется после сульфидирования, что свидетельствует об отсутствии сегрегации сульфидных частиц. Элементный анализ оксидной и сульфидной фаз проводили методом энергодисперсионной спектроскопии. Результаты показали, что содержание серы в образце составляло $16,1 \pm 4,8$ атом. %, что говорит о полном сульфидировании никеля и вольфрама, так как для этого достаточно содержания серы $13,4 \pm 1,0$ атом. % (таблица 1). Также стоит отметить тот факт, что результаты элементного анализа адекватно согласуются с содержанием Ni и W, введённых на стадии синтеза. Атомное отношение на стадии синтеза Si:Ni:W = 5,6:2,0:1,0. По данным элементного анализа атомное соотношение в оксидной форме катализатора Si:Ni:W = 5,9:2,3:1,0.

Таблица 1 - Элементный анализ, полученный обработкой энергодисперсионного рентгеновского спектра катализатора NiW/BEA/TUD

Образец	Атомные концентрации, %					
	O	Si	Al	S	Ni	W
NiW/BEA/TUD в оксидной форме	71,7	17,7	0,65	-	6,9	3,0
NiW/BEA/TUD в сульфидной форме	58,3	14,7	0,50	16,0	7,8	2,8

Фазовый состав данных образцов был изучен с помощью рентгенофазового анализа (рисунок 5). В оксидной форме катализатора NiW(O)/BEA/TUD присутствуют рефлексы, соответствующие оксидам никеля и вольфрама, при этом на рентгенограмме катализатора

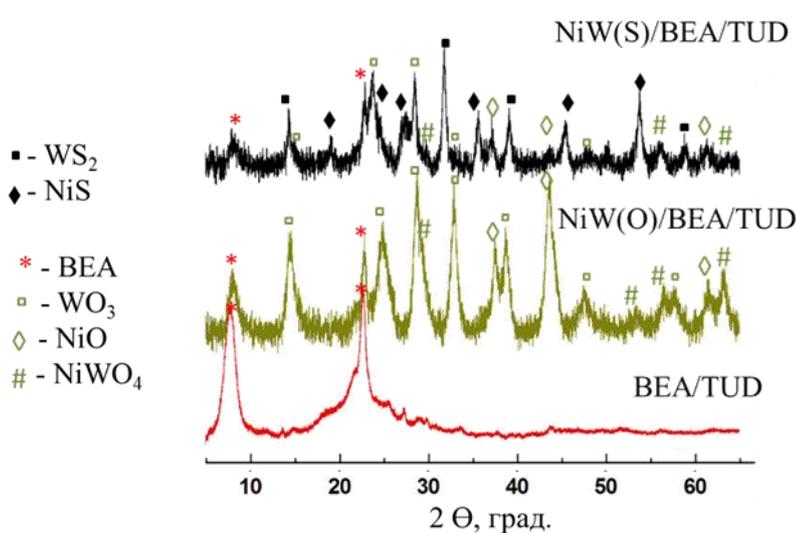


Рисунок 5 – Рентгенограммы микро-мезопористого материала BEA/TUD и NiW-катализатора на его основе (в оксидной и сульфидной формах).

субстрат/активная фаза = 25 г/г. Полученные катализаторы проявили высокую активность в гидрировании диароматических соединений. В гидрировании модельной смеси, содержащей 15% нафталина и 25% толуола, наибольшую активность проявили Ni-W катализаторы на основе материалов ZSM-5/SBA-15(1) и BEA/TUD, для которых конверсия нафталина превысила 95 масс. %, а селективность по продуктам полного гидрирования – декалинам (смесь цис- и транс-изомеров) составила от 41 до 46 %, соответственно (таблица 2). Для этих же образцов наблюдалась максимальная конверсия толуола – 9 масс. %. Основной продукт превращения толуола на всех катализаторах – метилциклогексан. В то же время использование катализаторов NiW/BEA/SBA-15 и NiW/BEA/TUD приводило к образованию этилциклопентана с селективностью более 14 %, что свидетельствует о наличии у них изомеризирующей активности.

При гидрировании смеси, содержащей 2-метилнафталин, на катализаторах, содержащих микро-мезопористые материалы, селективность по 2-метилдекалинам составила от 29 до 72 % при практически 100%-ной конверсии (таблица 2). Указанные катализаторы обладали также небольшой активностью в изомеризации *n*-C₁₆H₃₄. Так, конверсия *n*-C₁₆H₃₄ на катализаторе NiW/BEA/TUD составила 2%.

NiW(S)/BEA/TUD данные сигналы отсутствуют, что подтверждает высокую степень сульфидирования катализаторов.

Эксперименты по гидрированию модельных смесей, содержащих ароматические углеводороды, проводили в стальном автоклаве. Все эксперименты проводили при температуре 300°C, начальном давлении водорода 50 атм., массовом соотношении

Таблица 2 - Влияние состава катализатора на результаты гидрирования модельных смесей при 300°C, 50 атм. H₂, τ=3 ч, 1200 м.д. серы, (m(NiW)/m(субстр))=25)

Показатель	NiW ZSM-5/SBA-15(1)	NiW BEA/SBA-15	NiW BEA/TUD	NiW ZSM-5/SBA-15(2)	СГК-5
15% нафталина+25% толуола в n-C₇H₁₆					
Конверсия нафталина, масс. %	95	~100	~100	83	77
Селективность по декалинам, %	41	35	46	4	2
Конверсия толуола, масс. %	9	6	9	1	1
Селективность по этилциклопентану, %	7	14	15	~0	~0
5% 2-метилнафталина + 5% n-C₁₆H₃₄ в n-C₇H₁₆					
Конверсия 2-метилнафталина, масс. %	~100	~100	~100	~100	95
Селективность по 2-метилдекалинам, %	72	52	68	29	16
Конверсия n-C ₁₆ H ₃₄ , масс. %	2	2	2	1	~0

Катализаторы Ni-W/ZSM-5/SBA-15(1) и Ni-W/BEA/TUD проявили также высокую активность в гидрировании метилнафталиновой фракции, представляющей собой смесь замещенных диароматических углеводородов с содержанием серы 3660 м.д. Основные продукты реакции – моноароматические углеводороды (таблица 3). Селективности по декалинам не превышали 5% из-за высокого отношения субстрат/активный компонент катализатора в реакционной смеси.

Таблица 3 - Результаты гидрирования метилнафталиновой фракции на сульфидных катализаторах при 300°C, 50 атм. H₂, τ=3 ч, (m(NiW)/m(субстр))=13)

Содержание	Исходная фракция	NiW ZSM-5/SBA-15(1)	NiW BEA/SBA-15	NiW BEA/TUD	NiW ZSM-5/SBA-15(2)	NiW ZSM-5
Диароматические УВ, масс. %	99,9	53,4	96,5	81,7	83,0	85,1
Моноароматические УВ, масс. %	~0	41,6	3,0	15,3	15,0	11,9
Предельные УВ, масс. %	0,1	5,0	0,5	3,0	2,0	3,0
сера, м.д.	3660	250	3500	400	520	550

Наибольшую активность в снижении содержания ароматических и сернистых соединений также продемонстрировал катализатор Ni-W/ZSM-5/SBA-15(1). Содержание

серы снизилось примерно в 15 раз, а содержание диароматических соединений - до 53,4 масс. %. Вторым по активности оказался катализатор NiW/BEA/TUD. Содержание серы снизилось более чем в 9 раз, а содержание диароматических соединений - до 81,7 масс. %. Наименьшей активностью обладал катализатор NiW/BEA/SBA-15, что, по-видимому, связано с неоднородной структурой аморфного носителя и его низкой кислотностью. Катализатор на основе коммерческого цеолита ZSM-5 проявил существенно меньшую активность как в гидродеароматизации, так и в обессеривании, по-видимому, из-за диффузионных ограничений. Более того, наличие большого числа сильных кислотных центров в носителе не приводит к повышению активности сульфидного катализатора в отсутствие мезопористой структуры. При этом рост активности катализаторов в ряду Ni-W/ZSM-5/SBA-15(2) < NiW/BEA/TUD < Ni-W/ZSM-5/SBA-15(1) совпадает с увеличением кислотности носителей. Материал ZSM-5/SBA-15(1), полученный битемплатным синтезом, обладает самой большой удельной поверхностью среди полученных микро-мезопористых материалов ($S_{\text{ВЕТ}} = 400 \text{ м}^2/\text{г}$) и наибольшей кислотностью (409 мкмоль/г). Данный результат позволяет предполагать, что при достижении высокой активности сульфидных катализаторов гидродеароматизации среднестиллятных фракций ключевую роль играет кислотность и удельная поверхность носителей.

Поскольку катализатор Ni-W/ZSM-5/SBA-15(1) проявил самую высокую активность в гидродеароматизации ароматических соединений в модельных смесях и метилнафталиновой фракции, было принято решение испытать его в проточном режиме в условиях, максимально приближенных к промышленным. Для сравнения использовали измельченный промышленный катализатор АГКД-400, соответствующий ТУ 2177-020-46693103-2006. Результаты экспериментов по гидродеароматизации ЛГКК представлены на рисунке 6.

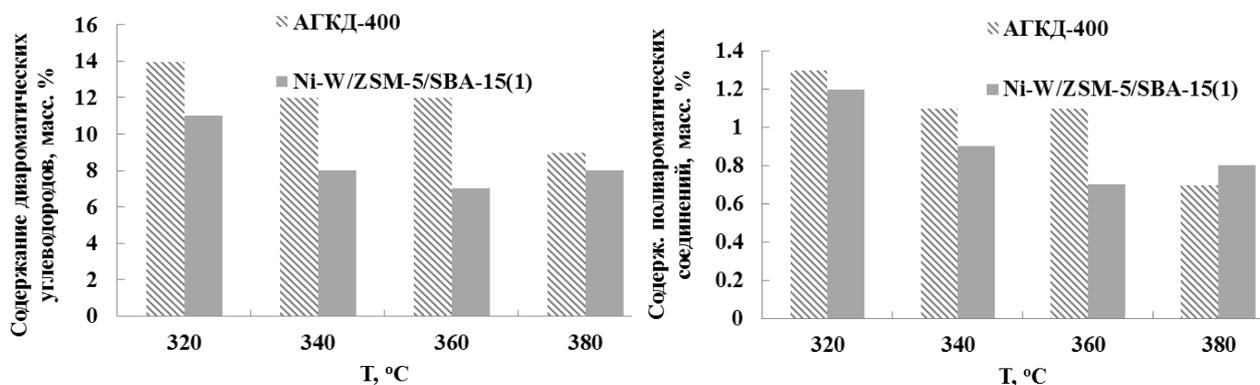


Рисунок 6 – Сравнение активностей катализаторов гидродеароматизации ЛГКК (50 атм. H_2 , $\text{H}_2/\text{сырье}=300 \text{ л/л}$, $\text{LHSV}=1,5 \text{ ч}^{-1}$)

Как видно из приведенных данных, наибольшая глубина гидродеароматизации на промышленном Ni-Mo катализаторе АГКД-400 достигается при 380°C, причем суммарное содержание ди- и полиароматических (три+) углеводородов составляет 9,7 масс. %. Проведение аналогичной серии экспериментов на катализаторе Ni-W/ZSM-5/SBA-15(1) показало, что наибольшее снижение ароматических углеводородов достигается при 360°C, суммарное содержание ди- и триароматических углеводородов составляет 7,7 масс. %. При этом катализатор АГКД-400 эффективнее снижает содержание сернистых соединений в исследуемом температурном интервале. Так, при температуре 360°C содержание серы в продуктах гидрирования ЛГКК при использовании катализатора Ni-W/ZSM-5/SBA-15(1) составляет 1200 м.д., а в случае катализатора АГКД 400 – 830 м.д.

2. Катализаторы гидродеароматизации дизельных фракций, содержащие микро-мезопористый материал типа ZSM-5/MCM-41

В ходе исследования было установлено, что высокая глубина гидродеароматизации достигается на никель-вольфрамовых сульфидных катализаторах, содержащих микро-мезопористые композиции, полученные битемплатным методом. Применение последнего предполагает, что как цеолит, так и мезопористый материал, образуется в схожих условиях. Это требование соблюдается для условий синтеза цеолита типа ZSM-5 и мезопористого алюмосиликата MCM-41.

Были синтезированы образцы ZSM-5/MCM-41 с применением предварительного термостатирования материала MCM-41 для стабилизации мезопористой структуры. Для этого сначала получали раствор органического темплата для MCM-41 заданной концентрации и pH, прибавляли источники оксидов кремния и алюминия, и после гидролиза данных соединений полученная смесь термостатировалась в течение разного промежутка времени (0, 6 и 16 ч). Затем к данному раствору прибавляли зародыши цеолита ZSM-5, и смесь повторно термостатировалась для получения кристаллической фазы. Микро-мезопористые материалы были маркированы как ZSM-5/MCM-41(X), где X- время термостатирования мезопористой фазы в часах.

Текстурные характеристики синтезированных материалов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Изотермы материалов ZSM-5/MCM-41(6;16) занимают промежуточное положение между IV типом с характерной петлей гистерезиса для мезопористых материалов при значении относительного давления близкого к единице и I типом, характерным для микропористых материалов, при низких относительных давлениях (рисунок 7). Микро-мезопористые материалы ZSM-5/MCM-41(6;16) обладают близкими значениями удельного объема пор (0,50 и

0,55 см³/г соответственно), при этом удельная поверхность оказалась выше у материала ZSM-5/MCM-41(16). При синтезе материала, полученного без термостатирования мезопористой структуры, удельная поверхность и объём пор оказались невелики.

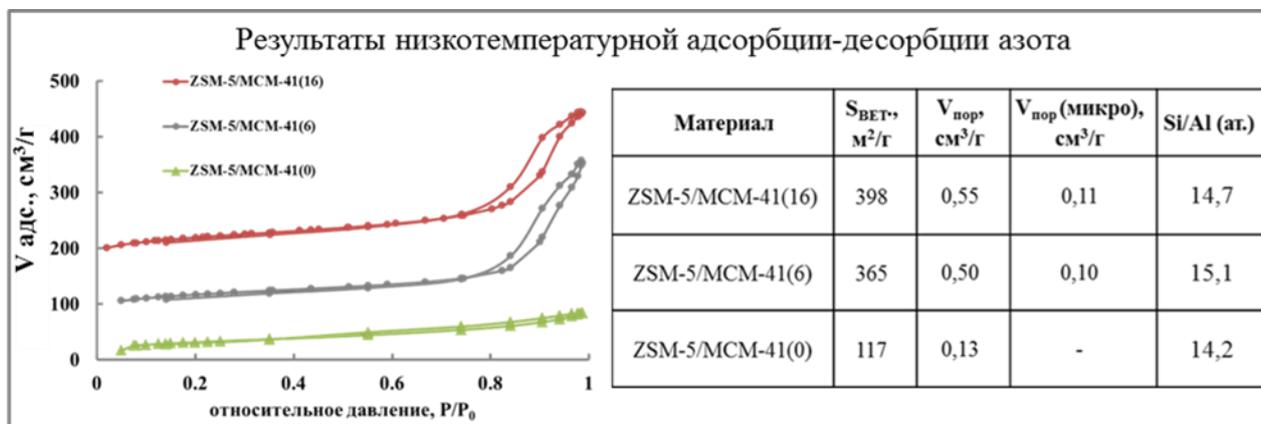


Рисунок 7 – Текстурные характеристики образцов ZSM-5/MCM-41 (0;6;16)

Полученные данные с использованием рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что образцы обладают высокой степенью кристалличности, положение рефлексов полностью совпадает с положением рефлексов в коммерческом цеолите ZSM-5 (рисунок 8). При этом аморфное гало в области 15-30°, присутствующее на рентгенограмме материала ZSM-5/MCM-41(0), не наблюдается в рентгенограммах полученных образцов ZSM-5/MCM-41(6;16).

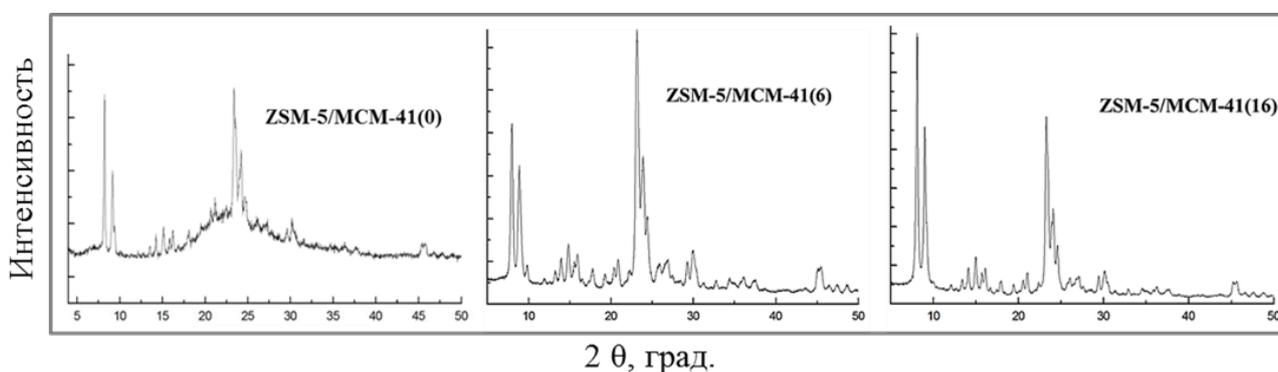


Рисунок 8 – Рентгенограммы микро-мезопористых материалов ZSM-5/MCM-41(0, 6, 16)

Наличие бимодальной системы в материале ZSM-5/MCM-41(16) подтверждено методом просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 9). На микрофотографиях присутствуют упорядоченные поры, размер которых составляет 2-4 нм. При высоком разрешении снимков можно отчетливо наблюдать пористую структуру цеолита ZSM-5 ($d_{\text{пор}} \sim 1$ нм).

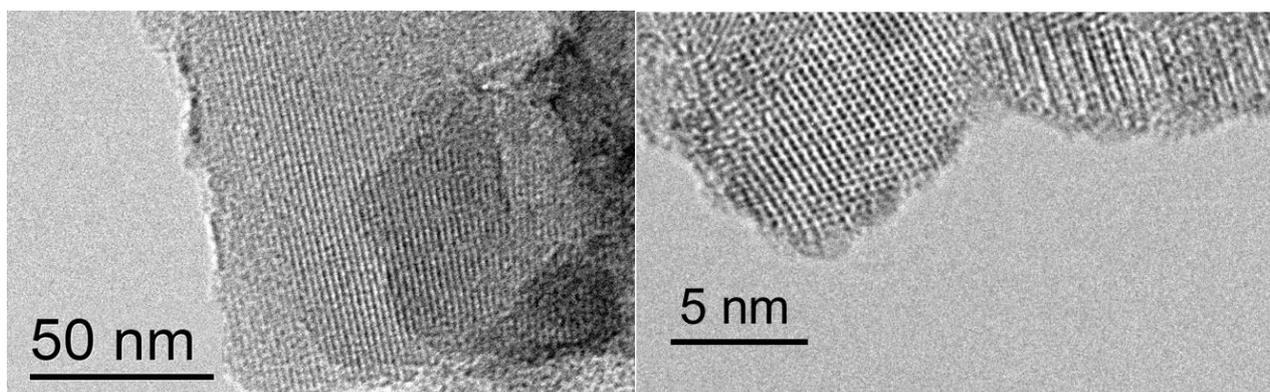


Рисунок 9 – Микрофотографии ПЭМ образца ZSM-5/MCM-41(16)

Как видно из данных ЯМР ^{27}Al (рисунок 10 А), в спектре образцов ZSM-5/MCM-41(6;16) присутствует только один сигнал при $\delta = 54$ ppm, соответствующий атомам алюминия, имеющим тетраэдрическое окружение в структуре материала. Доля вне решеточного шестикоординатного алюминия (сигнал при $\delta = 0$ ppm), образующегося в результате неполной кристаллизации цеолита, крайне мала. Анализ образцов методом ТПД аммиака показал, что наибольшей кислотностью характеризуется материал ZSM-5/MCM-41(16) (рисунок 10 Б).

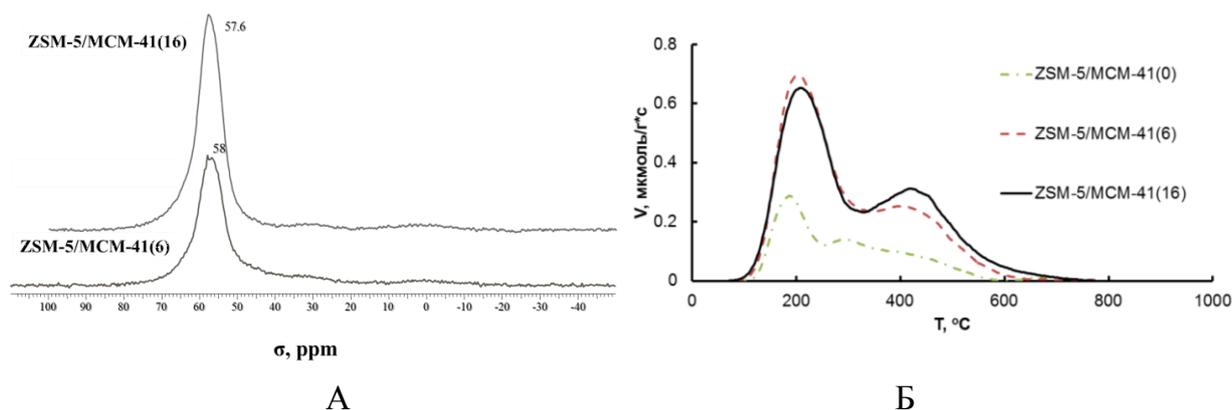


Рисунок 10 – Спектры ЯМР ^{27}Al (А), спектры ТПД аммиака (Б) образцов ZSM-5/MCM-41(0, 6, 16)

Кривые термодесорбции имеют выраженные максимумы около 205°C , соответствующие слабым кислотным центрам, неявные максимумы около 310°C , соответствующие кислотным центрам средней силы, и выраженные максимумы при 440°C , соответствующие сильным кислотным центрам. Для образца ZSM-5/MCM-41(16) характерно наличие большего числа кислотных центров по сравнению материалом, полученным без термостатирования мезопористой структуры (ZSM-5/MCM-41(0)).

Для проведения каталитических экспериментов полученные материалы типа ZSM-5/MCM-41(X) были использованы в синтезе NiW-сульфидных катализаторов. Для этого на прокаленный материал наносили соли переходных металлов в 0,5 М растворе щавелевой кислоты, после чего оксидную форму катализаторов получали прокаливанием

нанесенных образцов. Для исследования влияния природы сульфидирующего агента на активность катализаторов было получено два типа катализаторов. Первый тип катализаторов получали сульфидированием раствором элементарной серы в толуоле, а второй - раствором диметилдисульфида (ДМДС) в *n*-гептане.

На рисунке 11 представлены типичные микрофотографии ПЭМ полученных катализаторов. Как и в случае NiW-катализаторов на основе материалов BEA/SBA-15, BEA/TUD, ZSM-5/SBA-15 на полученных снимках наблюдается характерная слоистая структура, представляющая собой частицы WS₂. Стоит отметить, что на микрофотографиях присутствуют кристаллиты с ровной слоистой структурой (расстояние между слоями ~0,2 нм), соответствующие кристаллитам сульфида никеля (рисунок 11).

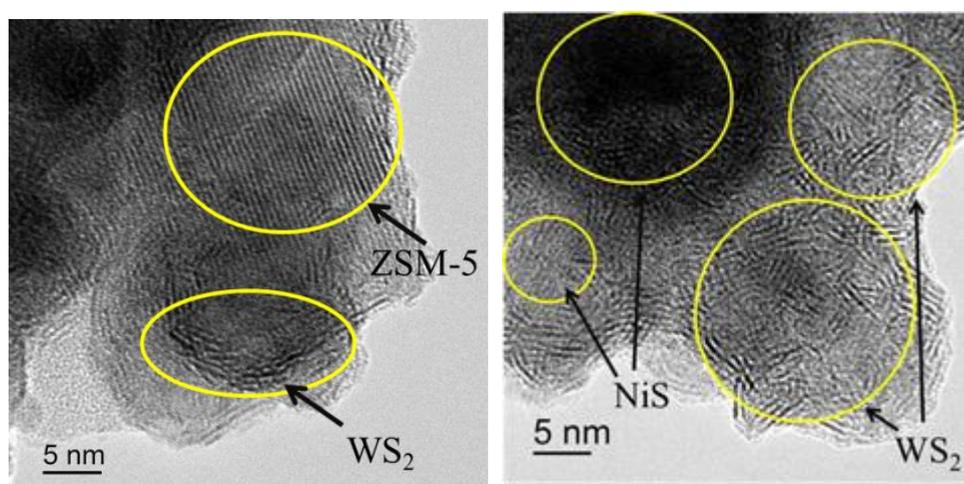


Рисунок 11 – Микрофотографии ПЭМ катализаторов NiW/ZSM-5/MCM-41(16), полученных сульфидированием элементарной S

Распределения сульфидных частиц (WS₂) по их длине и по количеству слоев приведены на рисунке 12. Средняя длина сульфидных частиц в катализаторе, полученном сульфидированием элементарной серой, составляет $\bar{L} = 4,5$ нм, а среднее число слоев $\bar{N} = 4,0$, сульфидирование с помощью диметилдисульфида увеличивает значение средней длины частиц до $\bar{L} = 5,5$ нм при среднем числе слоев $\bar{N} = 4,9$.

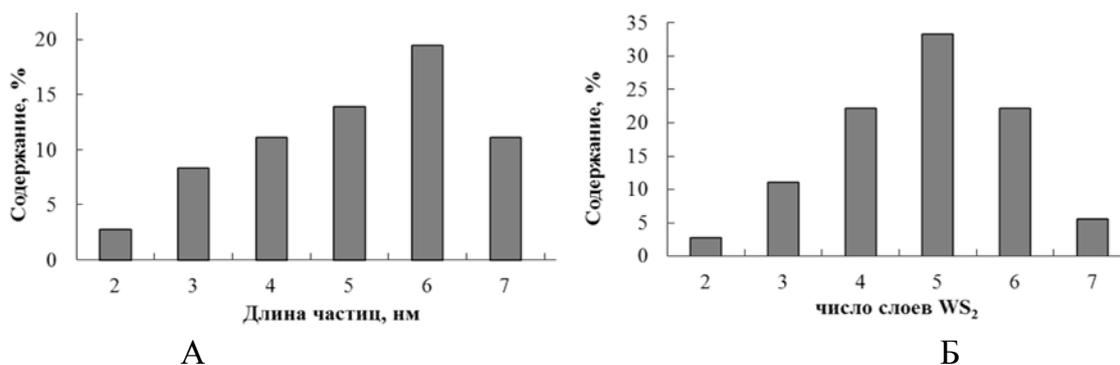


Рисунок 12 – Распределение сульфидных частиц в катализаторе NiW/ZSM-5/MCM-41(16), полученном сульфидированием ДМДС, по их длине (А) и по количеству слоев (Б)

Для определения количественного состава сульфидной фазы был применен метод РФЭС. Полученные РФЭС спектры катализаторов NiW/ZSM-5/MCM-41(16) содержат пики, относящиеся к соединениям Ni, W, S, Si, C. Присутствие углерода связано с использованием органического растворителя для сульфидирующего агента: для элементарной серы – толуол, для диметилдисульфида – *n*-гептан. Для определения фазового состава соединений W и S была проведена деконволюция W4f и S2p уровней. Обработанные спектры представлены на рисунке 13.

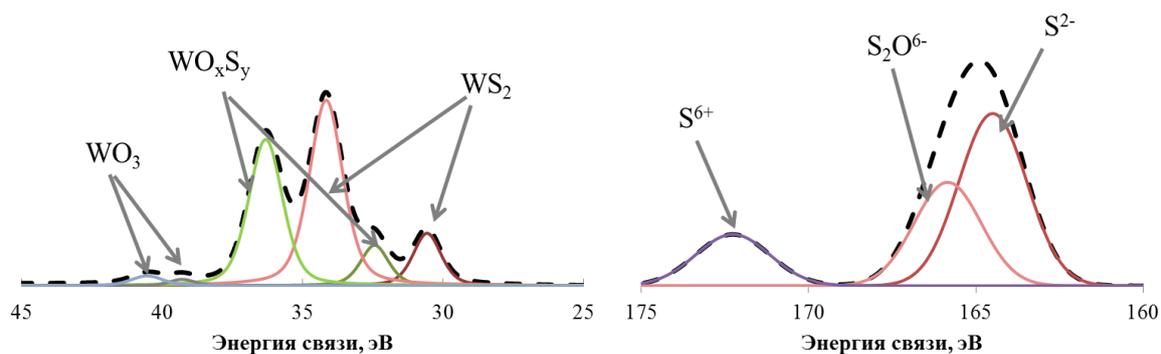


Рисунок 13 – РФЭС спектры катализаторов NiW/ZSM-5/MCM-41(16) W4f и S2p уровня, полученных сульфидированием ДМДС в *n*-гептане

Содержание вольфрама в виде WS_2 в катализаторе NiW/ZSM-5/MCM-41(16), полученном с помощью сульфидирования ДМДС, составляет 54,6 ат. %, в то время как бóльшая часть вольфрама в катализаторе NiW/ZSM-5/MCM-41(16), полученном с помощью сульфидирования элементарной серой, находится в оксисульфидной форме. Низкое содержание сульфидной фазы подтверждается характером спектра S2p уровня. В образце с бóльшим содержанием фазы WS_2 , содержание серы в виде сульфида составляет 52,1 ат. %, а в образце с бóльшим содержанием оксисульфида содержание серы в виде сульфида составляет 43,3 ат. %.

В катализаторе NiW/ZSM-5/MCM-41(16), полученном с помощью сульфидирования ДМДС, содержание никеля в виде оксида, согласно данным РФЭС, составляет 41,6 ат. %, в то время как для катализатора, полученного сульфидированием элементарной серой, содержание никеля в виде оксида составляет 35,7 ат. %. Данный результат, по-видимому, связан с тем, что в случае сульфидирования ДМДС никель преимущественно находится в Ni-W-S фазе - 44,1 ат. %, а в катализаторе, полученном сульфидированием элементарной серой, содержание никеля в Ni-W-S фазе - 26,8 ат. %.

Элементный состав поверхности полученных образцов также оценивались с применением метода РФЭС (таблица 4).

Таблица 4 - Элементный анализ поверхности, полученный обработкой рентгенофотоэлектронного спектра катализатора NiW/ZSM-5/MCM-41(16) в сульфидной форме

Образец	Атомные концентрации, %				
	O	Si,	S	Ni	W
NiW/ZSM-5/MCM-41(16) S в толуоле	67,4	17,3	5,5	6,1	3,7
NiW/ZSM-5/MCM-41(16) ДМДС в <i>n</i> -гептане	65,9	17,4	4,9	7,4	4,4

Результаты элементного анализа также подтверждают неполное сульфидирование катализаторов. Так, содержание серы в случае 100% сульфидирования должно составлять более 13 ат. %, а в полученных образцах содержание серы составляет от 4,9 до 6,3 ат. %. Содержание вольфрама на поверхности полученных образцов оказалось завышенным по сравнению с загрузкой металлов на стадии синтеза. Данный результат, по-видимому, связан с тем, что сульфид никеля имеет более широкое распределение частиц по размерам, за счет чего некоторые кристаллиты сульфида никеля способны глубже проникать в пористую систему материала ZSM-5/MCM-41(16).

Таким образом, физико-химический анализ катализаторов типа NiW/ZSM-5/MCM-41(16) показал, что сульфидирование образцов с помощью ДМДС, по сравнению с сульфидированием с помощью элементарной серы, приводит к образованию более крупных кристаллитов WS₂. Никель в данном образце преимущественно находится в Ni-W-S фазе.

Полученные катализаторы типа NiW/ZSM-5/MCM-41(X) были протестированы в гидрировании модельной смеси, содержащей 15 масс. % нафталина и 25 масс. % толуола в *n*-C₇H₁₆. Для сравнения активностей катализаторов на основе материалов ZSM-5/MCM-41(0;6) в гидрировании модельной смеси оксидная форма катализаторов была сульфидирована с помощью элементарной серы. Катализатор NiW/ZSM-5/MCM-41(0) проявил самую низкую активность в гидрировании модельной смеси. Конверсия нафталина составила 80 масс. %, а селективность по продуктам полного гидрирования – 8 %. При этом сульфидный катализатор на основе материала ZSM-5/MCM-41(6) проявил высокую активность в гидродециклизации и в гидроизомеризации нафталина. Селективность по продуктам с раскрытием цикла составила 36% (таблица 5).

Таблица 5 – Гидрирование модельной смеси 15% нафталина+25% толуола в $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ при 300°C , 50 атм H_2 , $\tau=3$ ч, 1200 м.д. серы, $(m(\text{NiW})/m(\text{субстр}))=25$

Показатель	NiW/ZSM-5/MCM-41(0)	NiW/ZSM-5/MCM-41(6)
Конверсия нафталина, масс. %	80	~85
Селективность по декалинам, %	8	~0
Селективность по продуктам гидроизомеризации нафталина, %	~0	8,8
Селективность по алкилбензолам, %	~0	36
Конверсия толуола, масс. %	~0	1

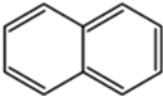
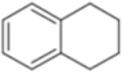
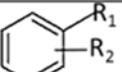
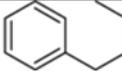
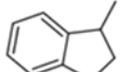
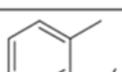
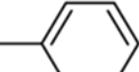
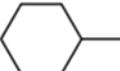
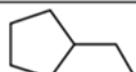
Схема образования продуктов гидродециклизации представлена на рисунке 14. Гидрирование нафталина до тетралина происходит гораздо быстрее гидрирования тетралина до декалинов. Далее происходит гидрирование тетралина до изомерных декалинов либо разрыв С-С связей с образованием алкилбензолов. Поскольку данная стадия практически необратима в условиях эксперимента, то образование продуктов с раскрытием цикла смещает равновесие реакции гидрирования в сторону конечных продуктов, что является возможным объяснением более высокой конверсии нафталина на катализаторе NiW/ZSM-5/MCM-41(6) по сравнению с NiW/ZSM-5/MCM-41(0).



Рисунок 14 – Схема образования продуктов с раскрытием цикла в результате гидродеароматизации нафталина

Тестирование никель-вольфрамовых сульфидных катализаторов в гидрировании модельной смеси показало, что конверсия ароматических углеводородов существенным образом не изменяется при варьировании сульфидирующего агента. Так, конверсия нафталина в случае катализатора, полученного с использованием элементарной серы, составляет 95 масс. %, а при использовании ДМДС – 93 масс. %. При этом селективность по продуктам раскрытия насыщенного цикла оказалась несколько выше при использовании катализатора, полученного сульфидированием ДМДС (таблица 6).

Таблица 6 – Распределение продуктов гидрирования модельной смеси, состоящей из 15 масс. % нафталина+25 масс. % толуола в $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, на катализаторах NiW/ZSM-5/MCM-41(16), полученных сульфидированием элементарной серой и ДМДС, ($m(\text{NiW})/m(\text{субстр})=25$)

300°C, 50 атм H ₂ , τ=3 ч, 1200 м.д. S (ДБТ)		Селективность, %	
Субстрат	Продукт	NiW/ZSM-5/MCM-41(16) S в толуоле	NiW/ZSM-5/MCM-41(16) ДМДС в <i>n</i> -гептане
		64,0	63,6
		12,8	14,3
		13,8	13,0
		6,1	4,3
		3,3	4,8
		74	78
		26	22

* $R_1 + R_2 = -C_4H_7$

Для проведения экспериментов по гидродеароматизации ЛГКК был выбран катализатор типа NiW/ZSM-5/MCM-41(16) вследствие подходящих физико-химических и каталитических свойств. Для этого микро-мезопористый материал переводили в гранулированную форму с использованием связующего (бемит Pural SB), после чего на прокаленный носитель наносили активную фазу. Перед проведением каталитических экспериментов оксидная форма катализаторов была сульфидирована раствором 1 масс.% ДМДС в ЛГКК. Таким образом, были получен катализатор состава NiW/ZSM-5/MCM-41(16)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Результаты экспериментов по гидродеароматизации фракции ЛГКК приведены в таблице 7.

Таблица 7 - Результаты гидродеароматизации фракции ЛГКК на
 $NiW/ZSM-5/MCM-41(16)/\gamma-Al_2O_3$
 ($P=50$ атм. H_2 , $H_2/сырье=300$ л/л, $LHSV=2$ ч⁻¹)

Т, °С	Содержание углеводородов, масс. %			Содерж. серы, ppm
	Моноароматические	Диароматические	Полиароматические	
Исх. ЛГКК	28,0	23,8	3,5	3500
300	31,3	9,7	1,3	1900
320	34,0	7,3	0,8	1840
340	37,6	7,1	0,6	1610
360	36,7	6,9	0,5	1150
380	35,1	7,6	0,8	900

Как видно из приведенных данных, при повышении температуры с 300°С до 360°С наблюдается плавное снижение содержания диароматических и полиароматических (три+) углеводородов, а при повышении до 380°С – увеличение до 7,6 и 0,8 масс. %, соответственно. Также стоит отметить, что наиболее существенное снижение содержания серы происходит при росте температуры с 340 до 360°С.

Таким образом, применение катализатора $NiW/ZSM-5/MCM-41(16)/\gamma-Al_2O_3$ в проточном режиме при оптимальных условиях гидроочистки ЛГКК (360°С, 50 атм. H_2 , $LHSV=2$ ч⁻¹, $H_2/сырье=300$ л/л) позволило снизить содержание полиароматических углеводородов с 3,5 до 0,5 масс. %, диароматических углеводородов с 23,8 до 6,9 масс. % и сернистых соединений с 3500 м.д. до 1150 м.д.

Основные результаты и выводы

1. Впервые получены эффективные Ni-W сульфидные катализаторы на основе микро-мезопористых материалов различного строения для гидродеароматизации дизельных фракций. Состав и структура носителей и катализаторов на их основе были подтверждены методами ИК и ЯМР спектроскопии, ПЭМ, РФА, РФЭС, ТПД NH_3 , низкотемпературной адсорбцией-десорбцией азота.
2. Установлено, что метод двойного темплатного синтеза является оптимальным для получения микро-мезопористых материалов с высоким содержанием средних и сильных кислотных центров, что позволяет создать эффективные сульфидные катализаторы гидродеароматизации дизельных фракций.
3. Установлено, что Ni-W-катализаторы на основе микро-мезопористых материалов демонстрируют высокую активность в гидрировании ароматических, в том числе сернистых соединений. Так, в гидрировании 2-метилнафталина конверсия при использовании катализатора Ni-W/ZSM-5/SBA-15 составила $\sim 100\%$, при селективности по метилдекалинам более 70%. В гидродеароматизации метилнафталиновой фракции, содержащей более 99 масс. % диароматических углеводородов, тот же катализатор позволяет снизить их содержание практически в два раза.
4. Показано, что в гидродеароматизации фракции ЛГКК, содержащей 23,8 масс. % диароматических соединений и 3500 м.д. серы, наиболее эффективно проявили себя каталитические системы на основе ZSM-5/MCM-41(16) и ZSM-5/SBA-15(1). Так, в присутствии NiW/ZSM-5/SBA-15(1)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ удалось достичь снижения доли диароматических углеводородов в 1,7 раза по сравнению с промышленным NiMo-катализатором АГКД-400. В случае NiW/ZSM-5/MCM-41(16)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ содержание диароматических углеводородов снизилось до 6,9 масс. %, а содержание сернистых соединений снизилось в 3 раза.
5. Показано, что в гидрировании тяжелых нефтяных остатков кислотность материалов играет менее значимую роль, чем размер пор и величина удельной поверхности. Так, использование NiW-катализатора на основе материала ZSM-5/SBA-15(2) (обладающего самой низкой кислотностью – 32 мкмоль/г) в гидрировании нефтешлама ($T = 400^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 90$ атм., $\tau = 3$ ч) позволило увеличить содержание светлых фракций ($T_{\text{кип.}} < 350^\circ\text{C}$) с 44 до 72 масс. %.
6. Показано, что использование Ni-W сульфидного катализатора на основе ZSM-5/MCM-41(16), обладающего сильными кислотными центрами, в гидрировании смеси нафталина и толуола позволило получить продукты гидродециклизации, обладающие более высокими цетановыми числами. Селективность по продуктам раскрытия цикла составила $\sim 30\%$.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Наранов Е.Р. Гидрирование ароматических углеводородов на Ni–W сульфидных катализаторах, содержащих мезопористые алюмосиликаты различной природы / Наранов Е.Р., Бадеева А.С., Садовников А.А., Кардашев С.В., Максимов А.Л., Винокуров В.А., Караханов Э.А. // Нефтехимия – 2016. – т. 56. – № 4. – С. 367-374
2. Наранов Е.Р. Разработка NiW-катализаторов, содержащих микро-мезопористые алюмосиликаты, для гидроочистки дизельных фракций / Наранов Е.Р., Голубев О.В., Садовников А. А., Лысенко С.В., Максимов А.Л., Егазарьянц С.В., Караханов Э.А. // Технологии нефти и газа – 2016. – №5. – С. 7-10
3. Наранов Е. Р., Максимов А.Л., Караханов Э. А. «Применение катализаторов на основе микро-мезопористых материалов типа SBA-15/цеолит в гидрооблагораживании средних дистиллятов» // 7-ая Всероссийская цеолитная конференция «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы». Звенигород, 16-18 июня 2015. СД-К02. С.154
4. Наранов Е.Р., Максимов А.Л., Караханов Э.А. «Гидродеароматизация на сульфидных Ni-W катализаторах, содержащих микро/мезопористые алюмосиликаты» // XI конференция молодых ученых по нефтехимии, 16-19 сентября 2014 г., Звенигород, Московская обл., С-56, С.141
5. Наранов Е.Р., Максимов А.Л., Караханов Э.А. «Гидрирование ароматических соединений на сульфидных Ni-W мезопористых катализаторах, содержащих нанокристаллиты цеолитов» // II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ-2014», 2-5 октября 2014 г., г. Самара, С3 Удк-18, С.104
6. Naranov E.R., Badeeva A.S., Maximov A.L., Karakhanov E.A. «Development of New NiW Catalysts Supported on SBA-15/Zeolite for Oil Sludge Hydrotreating» // XII European Congress on Catalysis «Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources». 30 августа – 4 сентября 2015 г., Казань, Россия, I-PP30
7. Naranov E.R., Golubev O.V., Sadovnikov A.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A. «Hydrodearomatization of middle distillates on sulfided niw catalysts containing micro/mesoporous nanocrystals» // II Scientific-Technological Symposium Catalytic Hydroprocessing in Oil Refining. Belgrade, Serbia, April 17-23, 2016. VP-28, P.175
8. Evgeny R. Naranov, Oleg V. Golubev, Alexey A. Sadovnikov, Anton L. Maximov and Eduard A. Karakhanov «Development of sulfided catalysts based on micro/mesoporous materials for middle distillates hydrotreating» // Faraday Discussion: Designing New Heterogeneous Catalysts. London, April 4-6, 2016, P-50