

6  
А 40

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

---

*На правах рукописи*

А. А. ПОПОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА,  
ФИЗИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ  
АЛЮМОНИКЕЛЕВЫХ И АЛЮМОМОЛИБДЕНОВЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ДЕСТРУКТИВНУЮ  
ГИДРОГЕНИЗАЦИЮ НЕФТИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ  
30 АТМОСФЕР

Автореферат  
диссертации, представленной на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель — кандидат технических наук  
Я. Р. Кацобашвили

*И. Макашев*  
*В. И. Ваванову*  
*дир. от. А. А. Попов*  
*И. Р. Кацобашвили*  
*И. Ф. Фанин*

Москва — 1961

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

---

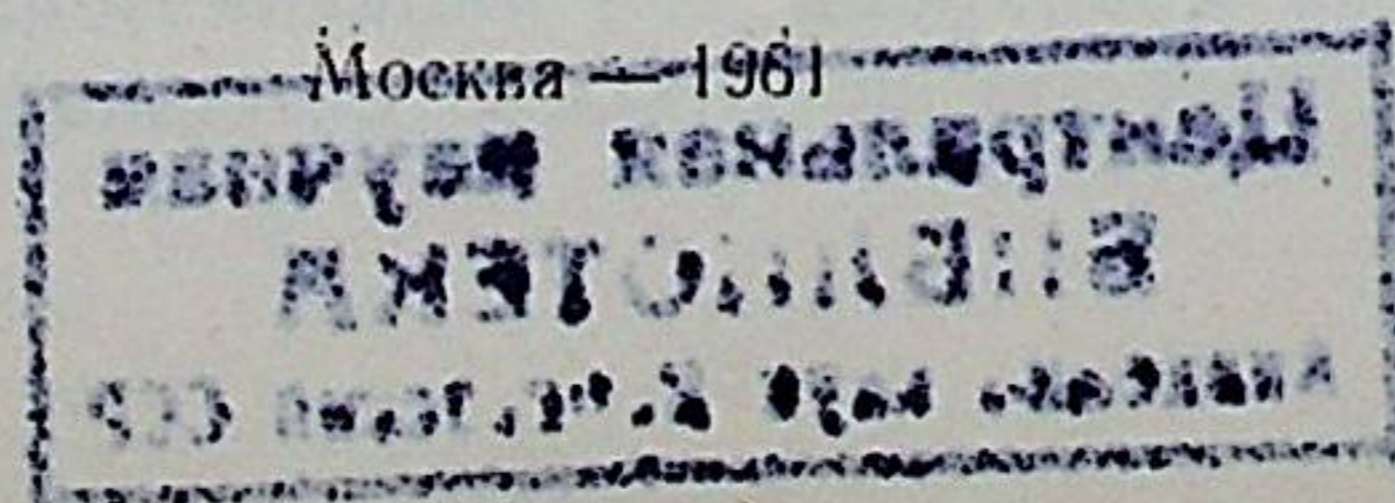
*На правах рукописи*

А. А. ПОПОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА,  
ФИЗИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ  
АЛЮМОНИКЕЛЕВЫХ И АЛЮМОМОЛИБДЕНОВЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ДЕСТРУКТИВНУЮ  
ГИДРОГЕНИЗАЦИЮ НЕФТИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ  
30 АТМОСФЕР

Автореферат  
диссертации, представленной на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель—кандидат технических наук  
Я. Р. Кацобашвили



Планом развития народного хозяйства СССР предусматривается значительный рост транспортных средств и особенно реактивной авиации, тепловозов, тяжелых грузовых автомобилей и тракторов. Топливный баланс страны сдвигается в сторону преимущественного использования газа и жидких топлив. Планом намечается также широкое использование котельных топлив для вновь строящихся и реконструируемых тепловых электростанций.

В связи с этим, добыча нефти к 1965 году должна возрасти до 230—240 млн. т/год. К концу этого года доля сернистых и высокосернистых нефтей в общем балансе добычи достигнет 82%.

Переработка больших количеств сернистой и высокосернистой нефти вызывает необходимость создания новых процессов, могущих либо самостоятельно, либо в сочетании с существующими процессами, давать продукты нужных качеств. Такими процессами могут быть процессы гидрогенизационной переработки. Их разработка не может базироваться на старых немецких технологических схемах гидрогенизации, в которых использовались высокое давление водорода (300—700 ат) и малоактивные катализаторы. Кроме этого, для районов, не имеющих своих нефтяных ресурсов, остается актуальной проблема переработки нефти с максимальным отбором моторных топлив и масел.

В Институте нефтехимического синтеза АН СССР проводятся работы по исследованию деструктивной гидрогенизации нефти, нефтяных дистиллатов и нефтяных остатков под невысоким давлением водорода (30 атм), а также по подбору и изучению гидрирующих и гидрокрекирующих катализаторов. По данным этих работ, на одном из промышленных предприятий в настоящее время строится крупная пилотная установка деструктивной гидрогенизации под давлением 30 атм и установка по приготовлению катализаторов. На этом же предприя-

тии должна быть построена полупромышленная установка деструктивной гидрогенизации под невысоким давлением и установка по приготовлению катализаторов для нее. Строительство последней начато в январе 1961 года.

Технологическая схема процесса гидрогенизации предусматривает применение катализаторов как в циркулирующем, так и в стационарном слое с непрерывной окислительной регенерацией.

В промышленности не имеется катализаторов, пригодных для регенеративных процессов деструктивной гидрогенизации с движущимся или кипящим слоем. В связи с этим разработка и изучение катализаторов, отвечающих требованиям указанного процесса, является необходимой предпосылкой осуществления его в промышленном масштабе.

Задачей настоящей работы было исследование влияния содержания активного компонента, физических и структурных свойств алюмоникелевых и алюмомолибденовых катализаторов на превращения нефти в реакциях деструктивной гидрогенизации под невысоким давлением, приготовленных по методу ИНХС АН СССР.

Изучение влияния катализаторов на деструктивную гидрогенизацию производилось на пилотной установке проточного типа с объемом реактора 250 см<sup>3</sup> под давлением 30 ат. Температура в зоне реакции варьировалась в пределах 390—500°, скорость подачи сырья изменялась от 1 до 3 кг л. час, при постоянной подаче водорода—1000 нл/кг. сырья. Чтобы получить материалы, которые можно было бы использовать и для технических целей, в качестве сырья использовалась одна из сернистых нефтей—туймазинская нефть с плотностью 0,8493; содержанием серы 1,40%; фракционным составом (в вес. %): до 180°—21,2; 180—300°—23,8; 300—350°—11,4; 350—400°—6,5; 400—450°—7,9; остаток выше 450—28,3.

Катализаторы для настоящей работы готовились методом раздельного осаждения. Гели гидроокисей алюминия и активного компонента смешивались в заданных соотношениях, центрифугировались, формовались, просушивались и затем прокачивались. Режим термообработки для всех исследованных катализаторов был одинаков.

Изучению влияния содержания активного компонента и структурных свойств катализатора на скорость реакции деструктивной гидрогенизации, на выход и качество образующихся продуктов, предшествовало исследование влияния самой окиси алюминия на деструктивную гидрогенизацию.

Для этой цели была использована окись алюминия, приготовленная в качестве носителя для получения алюмомолибденовых катализаторов группы 60М—64М. Она формовалась и подвергалась термообработке так же, как и катализаторы.

Данные, полученные при деструктивной гидрогенизации нефти на чистой окиси алюминия, показали, что кажущаяся энергия активации реакции расщепления в интервалах температур 390—430° и 430—470° соответственно равна 34,4 и 35,6  $\frac{\text{к. кал}}{\text{моль}}$ . Температурные коэффициенты в этих же условиях составляют 1,42—1,46. Активность окиси алюминия, так же как и в реакциях расщепления, в реакциях обессеривания и гидрирования, очень низка. Максимальная степень обессеривания не превышает 0,46. Иодные числа гидрогенизаторов составляют 14—30.

## II.

До настоящего времени в процессах промышленной деструктивной гидрогенизации не применялись окисные алюмоникелевые катализаторы. В литературе также не имеется данных по исследованию деструктивной гидрогенизации сернистых нефтей и нефтяных дистиллатов на этих катализаторах.

Одним из преимуществ алюмоникелевых катализаторов является их сравнительная дешевизна. По этой причине они намечаются для промышленного использования в деструктивной гидрогенизации под невысоким давлением.

Для изучения алюмоникелевых катализаторов были приготовлены образцы, характеристика которых приведена в таблице 1.

Влияние содержания NiO в катализаторах на их активность и кинетику процесса исследовалось на образцах 51Н, 50Н и 49Н, приготовленных на гидроокиси алюминия, осажденной в один прием, к которой добавлялось заданное количество активного компонента.

Скорость расщепления сырья на катализаторах оценивалась по уравнению Фроста для реакций первого порядка в потоке:

$$v_0 \ln \frac{1}{1-y} = \alpha + \beta v_0 v,$$

где  $v_0$  — объемная скорость подачи сырья на катализатор,

Краткая характеристика алюмоникелевых катализаторов.

№№ катализ.	% NiO	Насыпн. вес, г/см <sup>3</sup>	S <sub>г</sub> м <sup>2</sup> /г	Преобл. радиус пор, Å	Форма	Размеры зерен, мм	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Мех. прочность	
								сопр. на раскол, г/мм	индекс проч. %
51Н	4,7	0,68	156	30	цилиндр	d=1,2 h=3	0,54	5200	97,0
53Н	8,8	0,33	100	100	"	"	1,19	450	87,0
50Н	9,3	0,61	123	80	"	"	0,66	4600	97,0
52Н	11,0	0,68	163	40	"	"	0,49	4200	100,0
49Н	21,5	0,59	110	120	"	"	0,71	3500	99,0
76Н	30,0	0,61	158	95 (ср)	"	"	0,75	2030	51,0
77Н	50,0	0,68	112	95 (ср)	"	"	0,79	1638	44,0

Примечание: S<sub>г</sub> определялась по методу БЭТ, за исключением образцов 76Н и 77Н, для которых она определялась по адсорбции толуола из раствора и изоктане.

$\alpha$  и  $\beta$  — постоянные уравнения,  $y$  — глубина превращений  $\equiv$

$$\frac{(100 - G_1) - G_2}{100 - G_1}$$

в которой  $G_1$  — весовое количество фракций, содержащихся в сырье и выкипающих до 300°,  $G_2$  — весовое количество фракций, выкипающих выше 300° содержащихся в гидрогенизате.

Графическое определение постоянных уравнения показало, что  $\alpha$  — величина, пропорциональная скорости реакции для температур 390 и 430° не зависит от содержания активного компонента в катализаторах и составляет 0,02 и 0,06 соответственно. Постоянная  $\beta$ , при этом равна 1,15. При температурах выше 470° сопоставить  $\alpha$  для катализаторов с разным содержанием NiO оказалось невозможным, так как  $\beta$  при этом имеют различные значения и намного больше единицы.

Вычисление кажущейся энергии активации деструктивной гидрогенизации туймазинской нефти для температурных пределов 390—430° дало величину 27,4 к.кал/моль, а температурный коэффициент в этом же интервале равен 1,32.

Для оценки влияния активного компонента на активность поверхности катализатора в реакциях расщепления, изучалась их удельная активность. При этом показано, что удельные выходы гидрогенизатов тем выше, чем больше NiO содержится в образце. Выход кокса практически не зависит от состава катализатора. Скорость расщепления сырья оценивалась при помощи преобразованного уравнения Фроста, в котором использовалась удельная скорость подачи сырья на единицу поверхности катализатора:

$$v_s = \frac{G_c}{f \cdot S \cdot \tau} = v_0 \frac{\gamma_c}{f \cdot S_g \gamma_{II}}$$

где  $G$  — вес пропущенного сырья,  $S$  — поверхность катализатора,  $\tau$  — время опыта,  $\gamma_c$  — удельный вес сырья,  $f$  — коэффициент доступности поверхности катализатора,  $S_g$  — его удельная поверхность и  $\gamma_{II}$  — насыпной вес.

В этом случае постоянная, пропорциональная константе скорости реакции в уравнении, принимает вид:

$$\alpha' = \alpha \frac{\gamma_c}{f S_g \gamma_{II}}$$

Как и в случае объемной активности, определение величины  $\alpha'$  удалось провести только до температуры 470°, при этом для всех образцов постоянная  $\beta$  оказалась равной 1,05. Изме-

нение  $\alpha'$  в зависимости от температуры для катализаторов, содержащих различное количество NiO, показано в таблице 2.

Из этой таблицы видно, что скорость реакции при температуре 390° нарастает с увеличением количества активного компонента в катализаторе. При температуре 430° эта зависимость выражена несколько слабее, а при 470° практически стирается грань между каталитической активностью различных

Таблица 2

Катализаторы	390°	430°	470°
51Н— 4,7% NiO	$0,23 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-3}$
50Н— 9,3% NiO	$0,70 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$4,10 \cdot 10^{-3}$
49Н—21,5% NiO	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$4,20 \cdot 10^{-3}$

образцов, что говорит о значительном увеличении роли реакций термического разложения при повышении температуры.

Определение кажущейся энергии активации в интервале температур 390—430° показало, что наиболее резкое понижение ее наблюдается при содержании 5—15% NiO в образцах. Увеличение содержания активного компонента в катализаторах свыше 15% для ускорения превращения сырья является малоэффективным. Менее резкое изменение величины энергии активации в пределах 430—470° в зависимости от содержания NiO в катализаторах говорит и о меньшем влиянии химического состава катализатора на скорость расщепления сырья. В соответствии с этими положениями находится и зависимость изменения температурных коэффициентов от состава катализаторов, что можно видеть из таблицы 3.

Таблица 3

катализаторы	интервал рабочих температур	
	390—430°	430—470°
51Н— 4,7% NiO . . . . .	1,59	1,32
50Н— 9,3% NiO . . . . .	1,26	1,27
49Н—21,5% NiO . . . . .	1,10	1,19

Влияние содержания активного компонента на реакции гидрогенизации видно из изменения качества гидрогенизатов. С увеличением содержания закиси никеля в катализаторах, в одинаковых условиях опытов, снижается плотность гидрогенизатов, коэффициент рефракции, иодное число и количество сульфируемых. Повышается также степень обессеривания и количество присоединившегося водорода к продуктам реакции.

Тепловой эффект реакции тем выше, чем больше закиси никеля содержит катализатор.

Важной характеристикой катализаторов для деструктивной гидрогенизации сернистого сырья является их активность в реакциях обессеривания. Показано, что с увеличением содержания закиси никеля в алюмоникелевых катализаторах возрастает степень обессеривания сырья. Однако, с увеличением содержания NiO свыше 20% степень обессеривания возрастает незначительно.

При гидрогенизации туймазинской нефти на катализаторе 49Нс 21,5% NiO при скорости подачи сырья 1 кг/л. час и при температуре 430°, получаются бензин, дизельное и котельное топливо, удовлетворяющее требованиям ГОСТ на малосернистые продукты.

Изменение количества активного компонента в катализаторах изменяет и их структуру. С увеличением NiO в образцах падает механическая прочность, уменьшается удельная поверхность, возрастает радиус пор.

Для изучения влияния структуры алюмоникелевых катализаторов на их активность были использованы образцы 50Н, 52Н и 53Н, содержащие практически одинаковое количество NiO, но имевшие разную структуру и различавшиеся между собой насыпным весом, величиной удельной поверхности, объемом и размером пор. Как показали опыты, (таблица 4) при одинаковых условиях ( $t=430^\circ$ ,  $v_0=1$ ,  $P=30$  атм) с увеличением размеров пор, уменьшается глубина превращения сырья, увеличивается выход гидрогенизата и уменьшается выход кокса. Чем шире поры катализатора и меньше удельная поверхность, тем ниже глубина обессеривания сырья, меньше процент присоединившегося водорода. Плотность, коэффициент преломления, количество сульфируемых у одноименных фракций гидрогенизатов практически одинаковы.

### III

Из известных промышленных окисных катализаторов гидрогенизации наибольшее распространение получили алюмокобальтмолибденовый и алюмомолибденовый, применяемые для гидроочистки и ароматизации. Эти катализаторы, получаемые многократной пропиткой окиси алюминия активными компонентами, имеют невысокую механическую прочность. Поэтому

Таблица 4

	52Н	50Н	53Н
% NiO в катализаторе . . . . .	11,0	9,3	8,8
Насыпной вес, г/см <sup>3</sup> . . . . .	0,68	0,61	0,33
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г . . . . .	163	123	100
Объем пор, см <sup>3</sup> /г . . . . .	0,49	0,66	1,19
Преобладающий радиус пор, А° . . . . .	40	80	60—120
1. Выходы продуктов (вес % от сырья):			
Газ . . . . .	9,2	8,5	8,5
Гидрогенизат . . . . .	87,0	88,0	89,0
Кокс . . . . .	3,8	3,5	2,8
2. Превращение сырья по остатку выше 300° . . .			
	51,0	41,7	42,2
3. Степень обессеривания, % . . . . .			
	77,0	74,5	62,7

в регенеративных процессах с движущимся или кипящим слоем они не могут использоваться. Это вызывает необходимость разработки новых активных и механически прочных катализаторов для деструктивной гидрогенизации нефти и ее дистиллатов. В настоящей работе изучались алюмомолибденовые катализаторы, приготовленные отдельным осаждением, которые по механической прочности и стабильности удовлетворяют жестким требованиям регенеративных процессов как в стационарном, так и в движущемся слое.

Для исследования влияния содержания MoO<sub>3</sub> на активность алюмомолибденовых катализаторов были использованы

образцы, приготовленные отдельным осаждением по прописи ИНХС АН СССР 73М—75М и 60М—64М, краткая характеристика которых дается в таблице 5.

Испытание катализаторов производилось при температуре 430°С и разных скоростях подачи сырья. Выходы продуктов и качество гидрогенизата для V<sub>0</sub>=1 даны в таблице 6.

Выходы гидрогенизата, газа и кокса практически не зависят от содержания MoO<sub>3</sub> в катализаторах.

Определение постоянной α, пропорциональной константе скорости реакции, по уравнению Фроста показало, что содержание MoO<sub>3</sub> практически не влияет на скорость реакций расщепления при оценке катализаторов по объемной активности. При 430° величины α и β в этом уравнении оказались постоянными и соответственно равны 0,05 и 1,09.

При изучении удельной активности катализаторов, влияние содержания MoO<sub>3</sub> на скорость реакций расщепления выявилась более отчетливо.

В таблице 7 приведены величины α' при 430° для катализаторов с разным содержанием MoO<sub>3</sub>.

При содержании MoO<sub>3</sub> в катализаторах до 10% происходит резкое повышение удельной активности катализаторов и увеличение расщепления сырья. В дальнейшем, повышение содержания MoO<sub>3</sub> незначительно увеличивает каталитическую активность поверхности образцов.

Увеличение содержания MoO<sub>3</sub> в катализаторах примерно до 10% также способствует росту присоединения водорода к продуктам реакции, понижению плотности гидрогенизатов, понижению йодных чисел, содержания серы и сульфорируемых. Увеличение MoO<sub>3</sub> свыше 10% меньше сказывается на ускорении реакций гидрирования.

Алюмомолибденовые катализаторы отличаются более высокой обессеривающей активностью, чем алюмоникелевые. Так, например, в опытах на образцах 67М, 62М, 63М и 64М степени обессеривания составляли соответственно 90,0; 87,7; 90,1; 94,3 при объемной скорости равной единице.

Изучение влияния содержания активного компонента на структуру алюмомолибденовых катализаторов проводилось на образцах 60М, 61М, 62М, 63М и 64М, приготовленных на гидроокиси алюминия, осажденной в один прием.

С увеличением содержания MoO<sub>3</sub> в образце сокращается объем пор и их средний радиус, уменьшается удельная поверхность. Значительное падение механической прочности заметно у образцов с содержанием MoO<sub>3</sub> выше 20% (22,7 и 34,4).

Краткая характеристика алюмомолибденовых катализаторов

Показатели	Образцы												
	73М	74М	75М	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> для 66М—64М	60М	61М	67М	62М	63М	64М	88М	7П	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> для 7П
% MoO <sub>3</sub> в образце	1,0	2,0	3,0	—	3,8	5,7	9,5	14,6	22,7	34,0	9,5	10,2	—
Удельная поверхность:	—	—	194	187	164	157	168	171	115	103	280	212	303
1) по БЭТ	212	180	168	—	134	135	160	121	96	96	—	—	—
2) по адсорбции толуола	0,78	0,70	0,76	0,59	0,67	0,68	0,85	0,70	0,80	1,05	0,43	0,76	—
Насыпной вес, г/см <sup>3</sup>	цил.	цил.	цил.	цил.	цил.	цил.	цил.	цил.	цил.	цил.	цил.	цил.	шар
Форма зерен	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3
Средние размеры, мм:	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	—
1) диаметр	0,64	0,63	0,45	0,70	0,60	0,54	0,40	0,47	0,27	0,24	1,00	0,44	0,41
2) высота	60	70	47	75	73	68	47	55	47	40	71	41	27
Объем пор, см <sup>3</sup> /г	3346	4170	3670	—	39,00	4200	6900	3700	1300	1600	3670	6900	—
Средний радиус пор, Å	94,0	97,0	96,0	—	96,0	98,0	100,0	97,0	44,0	44,0	99,8	95,0	—
Сопротивление на раскол, г/мм диаметра	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Индекс прочности, %	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 6

Выходы продуктов и качество гидрогенизаторов, полученных на алюмомолибденовых катализаторах. Загрузка катализатора 250 см<sup>3</sup>, время опыта—2 часа, t=430°, подача водорода 1000 л/кг

Катализатор	Соержание MoO <sub>3</sub> в %	Выходы в % от сырья			Присоединилось водорода в % от сырья	Качество гидрогенизата			содержание серы, в %	содержание сульфидных в %
		газ	гидрогенизат	кокс		ρ <sub>4</sub> <sup>20</sup>	ρ <sub>D</sub> <sup>20</sup>	йодное число		
73М	1,0	7,6	87,6	4,8	0,8164	1,4576	18,1	0,54	33,3	
74М	2,0	8,6	87,2	4,2	0,8136	1,4579	15,0	0,47	34,0	
75М	3,0	9,0	88,0	3,0	0,8117	1,4556	14,0	0,45	33,5	
60М	3,8	10,4	86,7	2,9	0,8124	1,4614	10,9	0,47	32,0	
61М	5,7	13,8	84,2	2,0	0,8100	1,4604	9,9	0,36	27,1	
67М	9,5	8,9	87,0	4,1	0,8033	1,4624	4,7	0,16	33,6	
62М	14,6	10,0	87,2	2,8	0,8059	1,4577	7,2	0,20	31,5	
63М	22,7	11,6	84,7	3,7	0,8048	1,4563	5,2	0,17	40,8	
64М	34,4	9,6	87,0	3,4	0,8048	1,4599	4,5	0,10	27,6	



Таблица 7

Катализатор	73М	74М	75М	60М	61М	62М
$\alpha'$	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$

Влияние структурных свойств алюмомолибденовых катализаторов, приготовленных отдельным осаждением, на их активность изучалось на образцах 88М, 67М и 7П, содержащих примерно одинаковое количество  $\text{MoO}_3$ . Как и в опытах с алюмоникелевыми катализаторами, установлено, что чем шире поры образца, тем ниже удельный вес получаемого газа, выше выход гидрогенизата и ниже выход кокса на сырье, что иллюстрируется таблицей 8, для опытов при  $430^\circ$  и  $V_0=1$ . Качественные показатели гидрогенизатов, полученных на этих катализаторах, за исключением содержания серы, практически одинаковы. Наименьшее количество серы содержит гид-

Таблица 8

	7П	67М	88М
% $\text{MoO}_3$ в катализаторе . . . . .	10,2	9,5	9,5
Насыпной вес, г/см <sup>3</sup> . . . . .	0,76	0,85	0,43
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г . . . . .	212	168	280
Объем пор, см <sup>3</sup> /г . . . . .	0,44	0,40	1,0
Преобладающий радиус пор, Å . . . . .	30	40	50
1. Выход продуктов в вес. % на сырье:			
газ . . . . .	13,9	13,7	13,4
гидрогенизат . . . . .	82,5	83,0	84,0
кокс . . . . .	3,6	3,3	2,6
2. Степень превращения сырья по остатку выше $300^\circ$ , % . . . . .			
	64,2	63,3	57,6
3. Степень обессеривания, % . . . . .			
	94,5	91,0	86,1

рогенизат, полученный на наиболее тонкопористом катализаторе 7П. Степень обессеривания сырья и глубина превращения остатка выше  $300^\circ$  увеличивается с уменьшением радиуса пор.

## IV

Для приготовления катализаторов с высокой механической прочностью представляет интерес возможность применения в качестве носителя, синтетического алюмосиликатного катализатора каталитического крекинга. Сопоставление активности гидрирующих катализаторов на основе синтетического алюмосиликатного катализатора и окиси алюминия было проведено на образцах, приготовленных методом однократной пропитки фабричной окиси алюминия и алюмосиликатного катализатора.

Краткая характеристика катализаторов с разным содержанием окиси молибдена дана в таблице 9. Как видно из этой таблицы, увеличение количества  $\text{MoO}_3$ , осаждаемого на носителе, уменьшает удельную поверхность катализатора и повышает насыпной вес.

Выход гидрогенизата на катализаторах во всех опытах, где в качестве носителя употреблялась окись алюминия, выше, чем у катализаторов, где носителем является алюмосиликат. Последний дает более высокие выходы газа и кокса, которые, так же как и выходы гидрогенизата, практически не зависят от состава катализаторов в изученных пределах.

Например, на алюмомолибденовом катализаторе ПОА-1, содержащем 1%  $\text{MoO}_3$  выходы газа, гидрогенизата и кокса составляют 7,9; 88,3 и 3,8% на сырье. Для катализатора ПАС-1 с таким же количеством активного компонента выходы соответственно 15,9; 79,1 и 5,0%, или газа на 6%, кокса на 1,2% больше, а гидрогенизата на 9,2% меньше, чем на катализаторе ПОА-1.

Плотность гидрогенизатов, полученных на алюмомолибденовых катализаторах, не изменяется с изменением их состава. Плотность же гидрогенизатов на алюмосиликатмолибденовых катализаторах минимальна при содержании  $\text{MoO}_3$  на носителе порядка 1–2%, чему соответствует максимальный выход фракций, выкипающих до  $180^\circ$ . Гидрогенизаты на этих катализаторах имеют более низкое качество, чем гидрогенизаты, полученные на алюмомолибденовых образцах.

Алюмомолибденовые катализаторы дают сравнительно высокий выход наиболее ценных средних фракций—керосина и дизельного топлива, низкие выходы фракций, выкипающих до

180° и остатка, кипящего выше 450°. Алумосиликатмолибденовые—наоборот: гидрогенизаты, полученные на них, содержат много фракций до 180° и, вместе с этим довольно высокий процент тяжелого остатка.

Особенно сильно характер носителя влияет на скорость реакции гидрирования и обессеривания. При одинаковом содержании активного компонента, катализаторы, приготовленные на алумосиликате, дают гидрогенизаты с более высокими

Таблица 9

Краткая характеристика пропитных катализаторов

№ катализатора	% MoO <sub>3</sub>	Насып- ной вес г/см <sup>3</sup>	Удельная поверх- ность* м <sup>2</sup> /г	Форма	Средний размер, мм
Катализаторы пропитные на окиси алюминия					
Окись алюминия	—	0,55	175	непра- вильн.	2
ПОА-1,0	1,0	0,56	160	"	2
ПОА-3,0	3,0	0,56	140	"	2
ПОА-5,0	5,0	0,58	117	"	2
Катализаторы пропитные на алумосиликате					
Алумосиликат	—	0,73	240	шарик	4
ПАС-0,2	0,2	0,76	218	"	4
ПАС-0,5	0,5	0,76	214	"	4
ПАС-1,0	1,0	0,77	211	"	4
ПАС-3,0	3,0	0,79	162	"	4
ПАС-5,0	5,0	0,82	120	"	4

Примечание: \*) Определялась по адсорбции толуола из раствора в изооктане.

йодными чилами, содержанием сульфидируемых и серы, чем алумомолибденовые.

Совокупность данных по выходам и качеству получаемых продуктов показывает, что для деструктивной гидрогенизации под невысоким давлением катализаторы, приготовленные на алумосиликатном носителе, значительно менее активны, чем катализаторы на окиси алюминия. В их присутствии в большей степени протекает реакция перераспределения водорода.

Одним из факторов, характеризующих процесс деструктивной гидрогенизации под невысоким давлением является выход кокса. Влияние содержания активного компонента в катализаторе на величину выхода кокса показано в таблице 10, в которой сопоставлены опыты на катализаторах с малым содержанием MoO<sub>3</sub> и на их носителях при t=430° и V<sub>0</sub>=1.

Таблица 10

Катализатор	%MoO <sub>3</sub> в ката- лизато- ре	Удель- ная по- верх- ность, м <sup>2</sup> /г	Выход кокса на сырье % вес	Удельный выход в % кокса на 1 м <sup>2</sup> ката- лизатора
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> для катализатора 60М . . . . .	—	187	6,3	0,227 · 11 <sup>-3</sup>
60М . . . . .	3,8	134	2,9	0,105 · 10 <sup>-3</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> для катализатора ПОА-1,0 . . . . .	—	175	6,0	0,236 · 10 <sup>-3</sup>
ПОА-1,0 . . . . .	1,0	160	3,8	0,169 · 10 <sup>-3</sup>
Алумосиликат для катализато- ра ПАС-0,2 . . . . .	—	240	6,1	0,139 · 10 <sup>-3</sup>
ПАС-0,2 . . . . .	0,2	218	4,2	0,100 · 10 <sup>-3</sup>

Из этой таблицы видно, что небольшие добавки активного компонента к носителям заметно понижают образование кокса в процессе гидрогенизации.

Значительное влияние на образование кокса оказывает структура катализаторов. В таблице 11 сопоставляется выход кокса на катализаторах при t=430° и V<sub>0</sub>=1, содержащих, примерно, одинаковое количество активного компонента (~10%), но обладающих разной структурой.

Как показывают данные этой таблицы, чем шире поры катализаторов и чем меньше их удельная поверхность, тем ниже выход кокса на сырье и тем выше удельный выход кокса на единицу активной поверхности. Это говорит о том, что у широкопористых катализаторов коксовая пленка толще, чем у

**Центральная научная  
Библиотека**  
Академии наук Казахской ССР

тонкопористых. Исключение в таблице составляет катализатор 88М, который обладает самой большой удельной поверхностью (280 м<sup>2</sup>/г). Однако, судя по невысокому выходу кокса на нем, по величине преобладающего радиуса пор, а также по кривой распределения пор, можно заключить, что тонкие поры, образующие значительную долю поверхности этого образца, являются, в основном, недоступными для реагирующих молекул и реакция протекает, главным образом, на поверхности широких пор.

Таблица 11

Катализатор	Характеристика катализаторов				Выход кокса	
	насыпной вес, г/см <sup>3</sup>	удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	объем пор, см <sup>3</sup> /г	преобладающий радиус пор, А°	в % вес, на сырье	% на 1 м <sup>2</sup> катализатора
Алюмоникелевые катализаторы						
52Н	0,68	163	0,49	30	3,8	0,137 · 10 <sup>-3</sup>
50Н	0,61	123	0,66	80	3,5	0,181 · 10 <sup>-3</sup>
53Н	0,33	100	1,19	120	2,8	0,312 · 10 <sup>-3</sup>
Алюмомолибденовые катализаторы						
7П	0,76	212	0,44	30	3,6	0,090 · 10 <sup>-3</sup>
67М	0,85	168	0,40	40	3,3	0,096 · 10 <sup>-3</sup>
88М	0,43	280	1,00	50	2,6	0,087 · 10 <sup>-3</sup>

О том, что в большей мере влияет на коксообразование, величина активной поверхности катализатора или содержание активного компонента, в некоторой степени, можно судить по данным таблицы 12. В ней собраны результаты опытов при

Таблица 12

№ катализатора	Активный компонент	% активного компонента	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Общая поверхность катализатора в реакторе, м <sup>2</sup>	Выход кокса	
					в % вес, на сырье	в % кокса на 1 м <sup>3</sup> катализатора
ПАС-5	MoO <sub>3</sub>	5,0	120	24,5 · 10 <sup>-3</sup>	3,6	0,147 · 10 <sup>-3</sup>
63М	MoO <sub>3</sub>	22,7	96	23,0 · 10 <sup>-3</sup>	3,7	0,160 · 10 <sup>-3</sup>
ПОА-1	MoO <sub>3</sub>	1,0	160	22,5 · 10 <sup>-3</sup>	3,8	0,169 · 10 <sup>-3</sup>
50Н	NiO	9,3	123	19,0 · 10 <sup>-3</sup>	3,5	0,184 · 10 <sup>-3</sup>

430° и V<sub>0</sub>=1 на различных катализаторах, имеющих примерно одинаковую величину общей поверхности при загрузке в реактор.

Таблица показывает, что при содержании активного компонента в катализаторе свыше примерно 5%, ни его характер, ни количество, ни способ приготовления образцов не влияют на величину выхода кокса. Вместе с этим наблюдается прямая связь между величиной общей поверхности катализатора, загруженного в реактор, и выходом кокса на единицу поверхности. Это положение также подтверждается и характером коксообразования на пропитных катализаторах, где концентрация активного компонента на поверхности носителя изменяется очень резко. При этом изменяется их удельная поверхность, уменьшаясь с увеличением количества активного компонента на носителе и, следовательно, меняется общая поверхность в реакторе. У пропитных катализаторов при значительном изменении состава активной поверхности общий выход кокса на сырье почти не изменяется. Удельный же выход его меняется значительно с изменением величины катализирующей поверхности в реакторе.

Таким образом, при прочих равных условиях, основной причиной, влияющей на величину выхода кокса при деструктивной гидрогенизации под невысоким давлением, является пористая структура катализаторов. Очевидно, в целях снижения выхода кокса, в допустимых пределах изменения качества получаемых продуктов, целесообразно использовать широкопористые катализаторы, что позволяет также получать и высокие выходы гидрогенизата.

## VI

Проведенное изучение влияния содержания активного компонента, физических и структурных свойств катализаторов на их активность в реакциях деструктивной гидрогенизации нефти позволило выбрать несколько образцов катализаторов, которые могут служить основой для дальнейшего изучения с целью усовершенствования их свойств и уточнения прописи приготовления для использования в промышленных условиях.

В таблице 13 сопоставлены данные по деструктивной гидрогенизации туймазинской нефти на этих образцах и на промышленных алюмокобальтмолибденовом и катализаторе 7360.

Таблица показывает, что в отличие от промышленных катализаторов, исследованные образцы обладают высокой механической прочностью. Выходы продуктов на различных ката-

лизаторах близки между собой, хотя можно отметить, что синтезированный образец 7П и промышленный алюмокобальтмолибденовый катализаторы дают несколько повышенный выход газа и пониженный выход гидрогенизата. Катализаторы 49Н и 7360 дают высокие выходы гидрогенизата (88,0 и 89,0 соответственно).

В отличие от выходов, качество гидрогенизатов, полученных на сопоставляемых катализаторах, весьма различно. Это нашло свое отражение также в степенях превращения и обессеривания сырья.

Гидрогенизаты, полученные на алюмоникелевых катализаторах 52Н и 49Н, имеют низкое количество сульфорируемых, сравнительно высокие йодные числа и выход остатка выше 300°. Содержание серы в них составляет 0,37 и 0,26%, что ниже содержания серы в гидрогенизате, полученном на промышленном катализаторе 7360, который содержит 14% MoO<sub>3</sub>.

Катализаторы 52Н и 49Н содержат в качестве активного компонента NiO и вследствие этого имеют относительно невысокую стоимость. Поэтому они представляют большой интерес для дальнейшего изучения и совершенствования с целью промышленного применения.

Сопоставление качества гидрогенизатов, полученных на двух алюмомолибденовых катализаторах с одинаковым количеством MoO<sub>3</sub>—62М и 7360, показало, что промышленный катализатор значительно уступает синтезированному 62М. Полученный на нем гидрогенизат имеет йодное число 13,0 и содержит 0,40% серы, по сравнению с 7,2 и 0,20% в гидрогенизате катализатора 62М, соответственно.

Качество гидрогенизатов и их фракций, полученных на катализаторах 7П и 67М и промышленном алюмокобальтмолибденовом практически одинаково и со значительным запасом удовлетворяет требованиям ГОСТ по содержанию серы в моторных и малосернистых котельных топливах.

Так как в алюмокобальтмолибденовом промышленном катализаторе в сумме содержится 20% активного компонента (14% MoO<sub>3</sub> и 6% CoO) и он не обладает необходимой механической прочностью, по сравнению с ним образцы 7П и 67М, имея одинаковую активность, весьма выгодно отличаются своей механической прочностью и вдвое меньшим содержанием активного компонента, причем совершенно не содержат окиси кобальта.

Таблица 13

Сравнительная характеристика активности различных катализаторов при деструктивной гидрогенизации туймазинской нефти под давлением 30 ат.  
Условия опытов:  $t=430^\circ$ ;  $v_0=1$ ;  $P=30$  ат.

Полученные продукты	Катализаторы						
	Синтезированные					Промышленные	
	49Н 21,5% NiO	52Н 11,0% NiO	62М 14,6% MoO <sub>3</sub>	7П 10,2% MoO <sub>3</sub>	67М 9,5% MoO <sub>3</sub>	Al—Co—Mo 6%—CoO 14%—MoO <sub>3</sub>	7360 14% MoO <sub>3</sub>
1. Выходы продуктов % вес:							
газ . . . . .	9,3	9,2	10,0	13,9	8,9	12,1	8,2
гидрогенизат . . . . .	88,0	87,0	87,2	82,5	87,0	85,2	89,0
кокс . . . . .	2,7	3,8	2,8	3,6	4,1	2,7	2,8
2. Качество гидрогенизата:							
$\rho_4^{20}$	0,8129	0,8188	0,8059	0,8174	0,8033	0,8118	0,8140
$n_D^{20}$	1,4660	0,4644	1,4577	0,4554	1,4624	1,4581	—
йодное число . . . . .	7,7	11,7	7,2	4,2	4,7	7,5	13,0
S, % . . . . .	0,26	0,37	0,20	0,10	0,16	0,11	0,40
сульфируемых, % . . . . .	27,6	30,0	3,5	33,9	33,6	31,0	31,0
3. Выходы и качество фракций:							
до 180° выход %:							
вес . . . . .	23,8	27,2	28,5	29,4	30,5	26,7	объемн.
$\rho_4^{20}$	0,7310	0,7319	0,7288	0,7360	0,7260	0,7231	разгонка
$n_D^{20}$	1,4081	1,4171	1,4112	1,4074	1,4135	1,4051	гидригенизата
S, % . . . . .	0,02	0,03	0,016	0,011	0,013	0,012	п.к.—65°
сульфируемых, % . . . . .	19,3	18,0	15,6	21,0	16,0	15,9	5%—93°
180—300° выход %:							
вес . . . . .	31,6	31,8	33,7	32,1	32,0	32,2	10%—110

Полученные продукты	Катализаторы						
	Синтезированные					Промышленные	
	49Н 21,5% NiO	52Н 11,0% NiO	62М 14,6% MoO <sub>3</sub>	7П 10,2% MoO <sub>3</sub>	67М 9,5% MoO <sub>3</sub>	Al—Co—Mo 6%—CoO 14%—MoO <sub>3</sub>	7360 14% MoO <sub>3</sub>
$\eta_{21}^{21}$	0,8241	0,8218	0,8216	0,8263	0,8211	0,8187	50% - 240
$\eta_D^{20}$	1,4597	1,4640	1,4635	1,4593	1,4653	1,4584	до 360°
S, % . . . . .	0,16	0,27	0,12	0,08	0,14	0,08	86%
сульфируемых, % . .	31,0	34,3	30,3	37,7	30,5	27,3	
Остаток выше 300°							
выход % вес . . . . .	32,6	28,0	24,8	21,0	24,5	23,6	
S % . . . . .	0,53	0,85	0,37	0,26	0,22	0,26	
4. Механическая прочность катализаторов:							
Сопротивление на раскол Г/мм диам.	3500	4200	3700	6900	6900	1896	
Индекс прочности, %	99,0	100,0	97,0	95,0	100		
5. Степень превращения по остатку выше 300° . . . . .							
	44,8	51,0	55,0	61,2	63,3	57,1	—
6. Степень обессеривания, %							
	84,0	77,0	87,7	94,5	91,0	93,3	74,6

1. Исследована деструктивная гидрогенизация туймазинской нефти под давлением 30 ат на алюмоникелевых и алюмомолибденовых катализаторах, полученных отдельным осаждением, зависимость их активности от содержания активного компонента, структуры и носителя. Исследована кинетика процесса на этих катализаторах.

2. Показано, что активность исследованных катализаторов увеличивается с увеличением содержания в них активного компонента. Однако, увеличение содержания NiO в алюмоникелевых катализаторах свыше 15% и MoO<sub>3</sub> свыше 10% в алюмомолибденовых катализаторах не дает значительного улучшения качества получаемых продуктов.

3. Увеличение содержания активного компонента понижает механическую прочность и удельную поверхность катализаторов. При этом у алюмоникелевых катализаторов увеличиваются размеры пор и объем пор. У алюмомолибденовых, наоборот, с увеличением содержания MoO<sub>3</sub> уменьшается объем и размер пор.

4. При одинаковом содержании активного компонента в катализаторах их активность в реакциях гидрогенизации тем выше, чем меньше размер их пор. Наибольший выход гидрогенизата и наименьший выход кокса дают наиболее широкористые катализаторы. При прочих равных условиях с уменьшением размеров пор увеличивается выход кокса.

5. Сравнение активности промышленных катализаторов гидрогенизации и гидрообессеривания с синтезированными алюмомолибденовыми показало, что последние не уступают им в активности и содержат при этом в 1,5—2 раза меньше активного компонента, а также имеют высокую механическую прочность.

Показана возможность применения для деструктивной гидрогенизации сернистых нефтей под невысоким давлением алюмоникелевых катализаторов. Моторные и котельные топлива, полученные с их применением, удовлетворяют требованиям ГОСТ по содержанию серы.

Синтезированные катализаторы могут служить основой для изучения и разработки промышленных образцов для процессов деструктивной гидрогенизации под невысоким давлением с непрерывной регенерацией.

Основные материалы диссертации опубликованы в статьях:

1. Я. Р. Кацобашвили и А. А. Попов. Журнал прикладной химии АН СССР, т. XXXIII, стр. 1607—1613, № 7, (1960).
2. Я. Р. Кацобашвили и А. А. Попов. Журнал прикладной химии АН СССР, т. XXXIII, стр. 1613—1617, № 7 (1960).
3. Я. Р. Кацобашвили и А. А. Попов. Известия АН СССР. ОТН «Металлургия и топливо», стр. 173—177, № 6 (1960).
4. Я. Р. Кацобашвили и А. А. Попов. Известия АН СССР. ОТН «Металлургия и топливо», стр. 173—181, № 2 (1961).
5. Принята к печати журналом Известия АН СССР. ОТН «Металлургия и топливо» статья Я. Р. Кацобашвили и А. А. Попова «Влияние состава и структурных свойств катализаторов на коксообразование при деструктивной гидрогенизации туймазинской нефти под невысоким давлением».