

ФИО соискателя

Надеина Ксения Александровна

Название диссертации

Новые подходы к синтезу высокоактивных и высокопрочных Со-Мо катализаторов гидроочистки

Шифр специальности

Химические науки

Шифр диссертационного совета

Д 002.222.02

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института
<http://zioc.ru/>

12 мая 2015 года

Дата приема к защите

23 июня 2015 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК vak2.ed.gov.ru

20 июля 2015 года

На правах рукописи



НАДЕИНА Ксения Александровна

**НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ВЫСОКОАКТИВНЫХ И ВЫСОКО-
ПРОЧНЫХ Co-Mo КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ**

02.00.15. – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководители: доктор химических наук, профессор
Носков Александр Степанович
Институт катализа СО РАН
заведующий лабораторией

кандидат химический наук, доцент
Климов Олег Владимирович
Институт катализа СО РАН
старший научный сотрудник

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Восмериков Александр Владимирович
Институт химии нефти СО РАН
заведующий лабораторией

доктор химических наук, доцент
Максимов Антон Львович
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
заведующий лабораторией

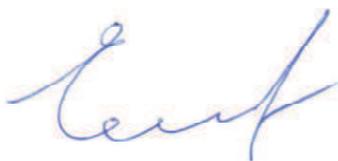
Ведущая организация: Российский государственный университет
нефти и газа им. И. М. Губкина,
кафедра «Технологии переработки нефти»

Защита состоится 22 сентября 2015 г. в 11.00 на заседании диссертационного совета Д 002.222.02, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН и на сайте <http://zioc.ru/>

Автореферат разослан 24 июля 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н.



Елисеев Олег Леонидович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Основными задачами нефтеперерабатывающей промышленности настоящего времени являются увеличение глубины переработки нефти и улучшение качества товарных нефтепродуктов. Рост потребления нефтепродуктов в России и в мире делает необходимым вовлечение в переработку тяжелых нефтяных фракций, что в свою очередь приводит к увеличению содержания серосодержащих соединений в сырье, используемом для получения целевых нефтепродуктов, таких как дизельное топливо и автомобильный бензин.

Правительством РФ принят технологический регламент, который накладывает ограничения на содержание сернистых соединений в товарных нефтепродуктах. Для того чтобы нефтеперерабатывающие заводы могли выполнить требования данного регламента, необходимо проводить работы в нескольких направлениях, одним из которых является создание новых высокоактивных катализаторов гидроочистки.

Для получения высокоактивного катализатора гидроочистки необходимо, чтобы он обладал следующими свойствами: высокая активность, селективность и стабильность каталитического действия, обусловленные селективным синтезом активного компонента и оптимального по своим параметрам носителя.

Ранее в Институте катализа им. Борескова СО РАН был разработан метод приготовления катализаторов гидроочистки, в основе которого лежит пропитка носителя раствором, содержащим биметаллическое комплексное соединение, состав которого соответствует формуле $(CoL_x)[Mo_4(C_6H_5O_7)_2O_{11}] \cdot xH_2O$. Данный метод приготовления реализован в промышленных масштабах и на его основе разработан катализатор ИК-ГО-1, который показал высокие эксплуатационные характеристики в гидроочистке дизельных фракций. Однако необходимо было провести исследования для усовершенствования метода приготовления катализатора гидроочистки с возможностью получения широкого спектра высокоактивных катализаторов гидроочистки различных нефтяных дистиллятов, удовлетворяющих требованиям нефтеперерабатывающих заводов, и, в частности, для улучшения эксплуатационных характеристик катализатора ИК-ГО-1.

Цель работы - изучение влияния состава и строения биметаллических комплексов, используемых в качестве предшественника активного компонента, морфологии частиц и текстурных характеристик носителя и условий проведения термообработки катализаторов на основе биметаллических комплексов, на строение и эксплуатационные характеристики Co-Mo сульфидных катализаторов гидроочистки.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие **задачи**:

1. исследование влияния азот- и углерод-содержащих хелатирующих агентов на строение сульфидных соединений, входящих в состав катализатора, и активность катализаторов гидроочистки;
2. исследование влияния условий термообработки на состав катализаторов гидроочистки, приготовленных из различных биметаллических комплексов;
3. исследование влияния морфологии исходных частиц псевдобемита на взаимосвязь текстурных и прочностных характеристик катализаторов;
4. исследование локализации активного компонента в зависимости от текстуры носителя и предшественника активного компонента.

Научная новизна результатов, выносимых на защиту. Впервые синтезирована серия биметаллических комплексов, строение которых отвечает формуле $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_x[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Mo}_2\text{O}_7\text{L}]\cdot\text{H}_2\text{O}$, где L – лиганд, координационно связанный с молибденом и представляющий депротонизированные щавелевую, лимонную или нитрилотриуксусную кислоты. Определено влияние природы хелатирующих лигандов в составе комплексов на строение и активность катализаторов гидроочистки, а также оптимальные значения температуры предварительной термообработки катализаторов, приготовленных с использованием различных биметаллических комплексов. Показано, что соединения азота и углерода – продукты разложения хелатирующих лигандов, остаются в катализаторах, термообработанных при $T \leq 300^\circ\text{C}$ перед стадией сульфидирования. Обнаружено положительное влияние углерода на активность катализаторов гидроочистки, тогда как присутствие азота приводит к снижению каталитической активности. Изучено влияние морфологии исходных частиц псевдобемита на текстурные характеристики и механическую прочность получаемых носителей $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, и активность катализаторов на основе данных носителей. Впервые показано, что оптимальное сочетание прочностных и каталитических свойств катализаторов гидроочистки обеспечивается использованием псевдобемита игольчатой морфологии. Установлено, что локализация активного компонента при использовании биметаллических комплексов различного состава происходит в порах, доступных для молекул гидроочищаемого сырья. Впервые выявлен эффект образования вторичной пористости в сульфидных катализаторах на основе биметаллических комплексов.

Практическая значимость. В диссертационной работе исследовано влияние хелатирующих агентов различной природы в составе комплексных соединений на строение и активность катализаторов гидроочистки. Установлено влияние продуктов разложения хелатирующих лигандов на состав суль-

фидных катализаторов гидроочистки. Определены условия термообработки для получения максимальной активности катализаторов, приготовленных с использованием биметаллических комплексов с различными хелатирующими агентами. Впервые обоснованы причины образования вторичной пористости в непрокаленных катализаторах на основе биметаллических комплексов. Установлено, что оптимальным для катализа реакции гидроочистки дизельного топлива является преобладание в составе катализатора пор с диаметром 7-13 нм, и показано, что метод приготовления, основанный на использовании биметаллических комплексных соединений, обеспечивает локализацию сульфидного активного компонента преимущественно в этих порах. Установлено и обосновано влияние морфологии частиц исходного псевдобемита на текстурные, прочностные и каталитические характеристики катализаторов гидроочистки. Показано, что получение катализаторов гидроочистки, сочетающих высокую активность и высокую прочность, достигается при использовании псевдобемита игольчатой морфологии с размером частиц $150 \times 8 \times 8$ нм.

Результаты диссертационной работы использованы при разработке технических условий на производство катализатора НИКА-01-01.

Апробация работы. Основные результаты исследований по теме диссертации были представлены на XLIX Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (2011 г., Новосибирск, Россия), XIX Международной конференции по синхротронному излучению (2012, Новосибирск, Россия), VIII международной конференции «Химии нефти и газа» (2012 г., Томск, Россия), Всероссийских научных молодежных школах-конференциях «Химия под знаком Сигма: исследования, инновации, технологии» (2010 и 2012 гг., Омск, Россия), школе-конференции молодых ученых, посвященной памяти профессора Ю.А. Дядина «Неорганические соединения и функциональные материалы» (2010 г., Новосибирск, Россия), пятом Международном симпозиуме о молекулярных аспектах катализа сульфидами «MACS-V» (2010 г., Дания), «Europacat X» (2011 г., Глазго, Великобритания), восьмом Международном симпозиуме «Поверхностные гетерогенные эффекты в адсорбции катализе на твердых веществах» ISSHAC-8 (2012 г., Краков, Польша), Международном симпозиуме о достижениях в гидропереработке нефтяных дистиллятов ISAHOF-2013 (2013 г., Акапулько, Мексика).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 5 статей в международных научных журналах, рекомендованных ВАК, и 14 тезисов докладов.

Личный вклад соискателя. Соискатель участвовала в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, самостоятельно проводила эксперименты по приготовлению катализаторов и измерению каталитической активности, принимала участие в обработке и интерпретации данных физико-химических методов исследования катализаторов, осуществляла представление полученных результатов в форме устных докладов и публикацию статей в научных журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, заключения и библиографического списка из 203 источников. Общий объем работы составляет 133 страницы, содержит 33 рисунка и 23 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, дано описание структуры диссертации.

Глава I является литературным обзором, который посвящен сведениям о влиянии различных параметров приготовления катализаторов на их строение и активность. Подробно представлен обзор литературных данных об использовании хелатирующих агентов в приготовлении катализаторов. Определены наиболее важные параметры носителя и активного компонента, которые оказывают влияние на текстурные характеристики катализаторов. Проведен анализ литературы о влиянии морфологии исходных частиц носителя на его механическую прочность. Обоснован выбор задач исследования.

В **Главе II** описаны материалы и оборудование, которые использовали в работе. Приведены методики тестирования катализаторов в гидроочистке смеси, моделирующей бензиновую фракцию, и в гидроочистке дизельного топлива. Описаны используемые физико-химические методы исследования, методики анализа исходного сырья и получаемого гидрогенизата.

В **Главе III** приведены данные о строении впервые синтезированных биметаллических комплексов, а также нанесенных катализаторов до и после сульфидирования, предварительно термообработанных при разных температурах. Определены основные закономерности влияния хелатирующих агентов в составе биметаллических комплексов, на строение и активность катализаторов гидроочистки.

Для изучения влияния азотсодержащих хелатирующих агентов разработана методика синтеза Co-Mo комплексных соединений и по этой методике впервые синтезированы три новых комплекса. Для установления строения комплексных соединений использовали физико-химические методы, а именно РФА, УФ, ИКС, КРС и EXAFS. Установлено, что в состав комплексов входят ион Co^{2+} в октаэдрическом окружении трех молекул этилендиамина и

два иона Mo^{6+} в тетраэдрическом и октаэдрическом кислородном окружении, причем к Mo^{6+} в октаэдрическом окружении координирована карбоновая кислота. Строение комплексов соответствует формуле $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_x[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Mo}_2\text{O}_7\text{L}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (далее CoMoL), где L – щавелевая, лимонная или нитрилотриуксусная кислоты, координированные к молибдену в октаэдрическом кислородном окружении через депротонированные карбоксильные группы. В результате определено, что по разработанной методике синтеза получены изоструктурные комплексные соединения, отличающиеся только карбоновой кислотой, координированной к молибдену.

Катализаторы на основе азотсодержащих комплексов получены пропиткой носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (производство Sasol GmbH, Германия) раствором, содержащим CoMoL комплекс. Исследования нанесенных катализаторов методами ИКС, КРС, EXAFS, HCNS и РФЭС показали, что комплексы сохраняют свое строение при нанесении и при термообработке катализаторов до 200°C . В диапазоне температур $200\text{-}400^\circ\text{C}$ происходит разложение комплексов и удаление углерода и азота из состава катализаторов.

По данным HCNS анализа сульфидные катализаторы, высушенные 120°C перед сульфидированием, содержат C ($3,8\pm 0,7$ вес.%) и N ($1,6\pm 0,3$ вес.%), которые являются продуктами разложения хелатирующих агентов. При увеличении температуры термообработки содержание C и N снижается и практически достигает нуля для катализаторов, прокаленных 500°C перед сульфидированием.

Кривые радиального распределения атомов (РРА) ближайшего окружения Mo и Co для всех сульфидных катализаторов содержат расстояния, характерные для активной Co-Mo-S фазы. Так, кривые РРА ближайшего окружения Mo содержат два интенсивных пика, соответствующих расстояниям Mo-S $R\text{-}\delta=2,40\pm 0,01$ Å и Mo-Mo $R\text{-}\delta=3,16\pm 0,01$ Å в первой и второй координационных сферах соответственно. Кривые РРА ближайшего окружения Co содержат один интенсивный пик, который в результате обработки спектров был приписан расстоянию Co-S= $2,21\pm 0,01$ Å. В области $R\text{-}\delta \geq 2$ Å интенсивность пиков очень мала. Также как и в случае нанесенных образцов, для всех сульфидных катализаторов наблюдается одинаковый набор расстояний. Однако, для катализатора, прокаленного 400°C перед сульфидированием, выделено расстояние Co-Mo в области $R\text{-}\delta=2,8$ Å, характерное для Co-Mo-S фазы. Кроме того, для катализатора, прокаленного 500°C перед сульфидированием, наряду с расстояниями Co-S и Co-Mo, было выделено расстояние $3,38$ Å, приписываемое в литературе к связи Co-Co в соединениях типа Co_9S_8 .

Образование индивидуальных сульфидов кобальта подтверждают данные РФЭС сульфидных катализаторов, прокаленных 500°C перед сульфидирова-

нием. В спектрах Co2p для этих катализаторов наблюдается уширение пика, что характерно для Co-Mo катализаторов, содержащих помимо Co-Mo-S фазы индивидуальные сульфиды Co. Установлено, что все сульфидные катализаторы содержат Mo^{4+} и Co^{2+} , энергия связи которых не зависит от температуры термообработки. Отмечено, что при увеличении температуры термообработки происходит сдвиг энергий связи в спектрах S2p и Al2p в сторону больших значений одновременно с уменьшением количества C и N в составе катализаторов. Это может быть связано с тем, что между активным компонентом и носителем располагается промежуточный слой, состоящий из соединений C и N - продуктов разложения хелатирующих лигандов.

По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ ВР) катализаторы, обработанные при одинаковой температуре перед сульфидированием, содержат активный компонент близкой морфологии. Установлено, что катализаторы, предварительно термообработанные $120^{\circ}C$, содержат преимущественно однослойные пакеты. При увеличении температуры термообработки происходит увеличение количества слоев в пакете. При этом средняя длина слоя практически не зависит от температуры термообработки и равна $2,8 \pm 0,2$ нм.

Исходя из данных физико-химических исследований нанесенных и сульфидированных катализаторов, построена модель формирования активного компонента в катализаторах, приготовленных с использованием биметаллических комплексных соединений (рис. 1).

Согласно этой модели, сульфидные катализаторы, приготовленные с использованием биметаллических комплексов и обработанные перед сульфидированием при температуре до $200^{\circ}C$, содержат продукты разложения хелатирующих агентов, которые располагаются между активным компонентом и носителем в виде промежуточного слоя.

Предварительная термооб-

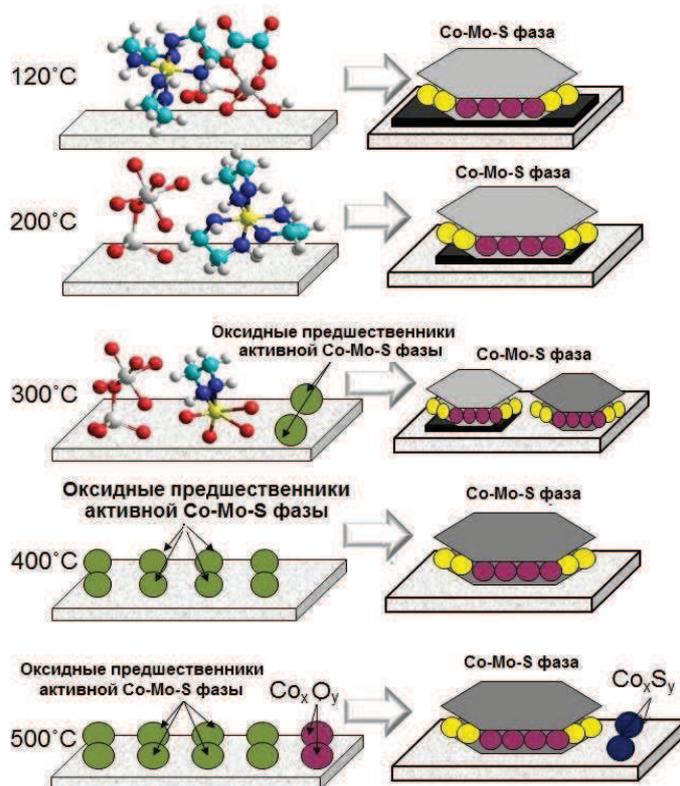


Рис. 1. Модель формирования активного компонента в катализаторах гидроочистки на основе биметаллических CoMo комплексных соединений

работка при температуре $\geq 200^\circ\text{C}$ приводит к удалению продуктов разложения и исчезновению промежуточного слоя. При $T \geq 500^\circ\text{C}$ в катализаторах начинается образование соединений Co и Mo, которые на стадии сульфидирования не превращаются в активную Co-Mo-S фазу.

Катализаторы на основе азотсодержащих комплексов тестировали в гидроочистке модельного сырья в следующих условиях: 2,5 МПа, $T=260^\circ\text{C}$, объемная скорость подачи сырья 5 ч^{-1} и $\text{H}_2/\text{сырье}=150 \text{ м}^3 \text{ H}_2/\text{м}^3 \text{ сырья}$. Состав модельного сырья был следующим, % мас.: 5% тиофена, 10% гексена-1, 5% толуола и 80% гептана. Аналогичным способом тестировали катализаторы сравнения на основе Co-Mo комплекса, состав которого отвечает формуле $(\text{CoL}_x)[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (KGO-S-T), где L-NH₃ или H₂O. Стоит отметить, что формирование активного компонента в катализаторах сравнения в зависимости от температуры термообработки перед сульфидированием происходит аналогичным образом, как показано на рис.1. Однако продукты разложения хелатирующих агентов в системе сравнения содержат углерод и не содержат азот. По результатам тестирования построены зависимости констант скорости превращения тиофена и содержания C и N от температуры термообработки (рис. 2).

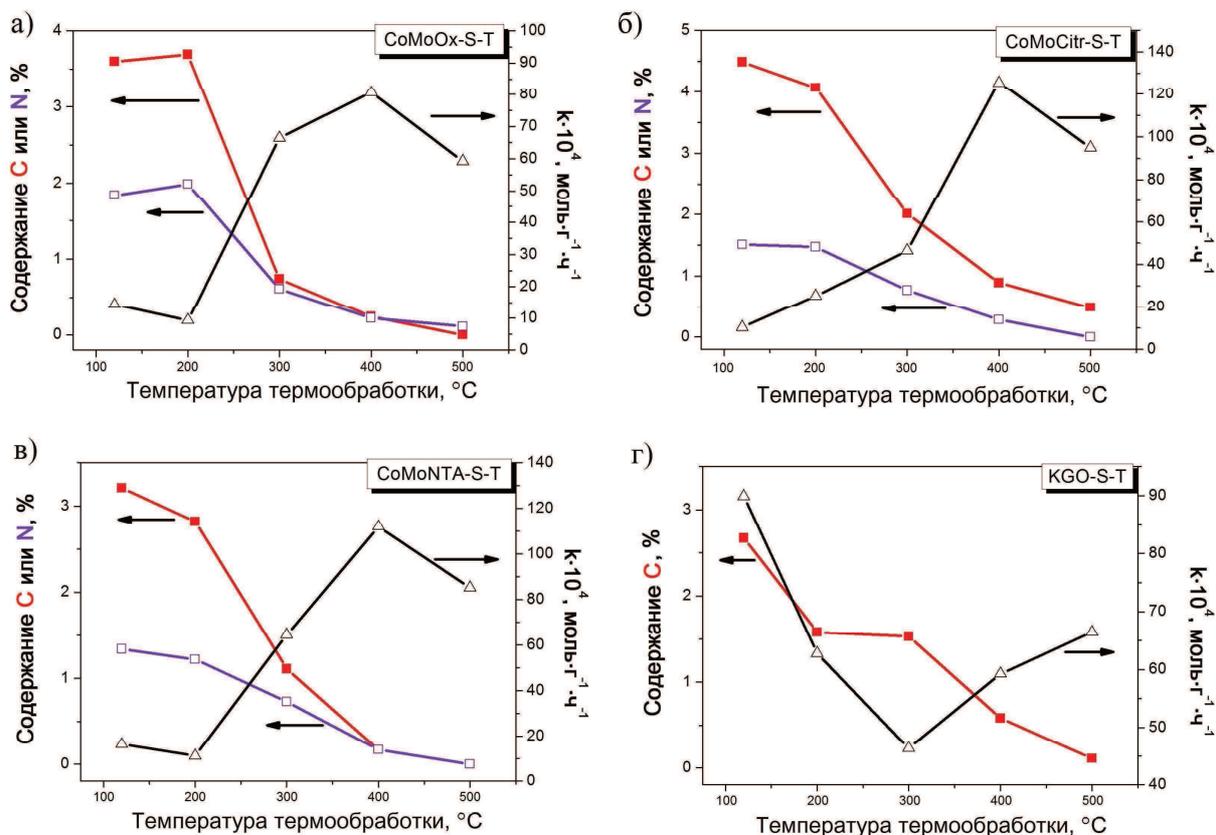


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции и содержания углерода и/или азота от температуры термообработки в катализаторах: а) CoMoOx-S-T б) CoMoCitri-S-T, в) CoMoNTA-S-T, г) KGO-S-T

Установлено, что катализаторы на основе азотсодержащих комплексов имеют одинаковую зависимость константы скорости гидрообессеривания тиофена от температуры термообработки. Катализаторы, предварительно обработанные при $T \leq 200^\circ\text{C}$ перед сульфидированием, обладают наименьшей активностью. При увеличении температуры термообработки происходит увеличение константы скорости гидрообессеривания тиофена при одновременном удалении С и N из состава катализаторов. Наибольшей активностью обладают катализаторы, прокаленные 400°C перед сульфидированием. При более высоких температурах происходит снижение значения константы скорости из-за образования малоактивных соединений Со.

Для катализаторов сравнения KGO-S-T на основе углеродсодержащих лигандов наблюдается обратная зависимость. Надо отметить, что сульфидные катализаторы, высушенные при $T \leq 300^\circ\text{C}$ перед сульфидированием, содержат только углерод, как продукт разложения хелатирующего лиганда. Наиболее активными для этой системы являются катализаторы, высушенные 120°C перед сульфидированием. При увеличении температуры термообработки и удалении углерода из катализатора происходит снижение активности. На основании сопоставления двух систем можно предположить, что углерод в составе катализаторов, как продукт разложения хелатирующих лигандов, оказывает положительное влияние на каталитическую активность и его удаление нежелательно, тогда как присутствие азота приводит к ингибированию активности катализаторов гидроочистки. Поэтому для катализаторов на основе биметаллических комплексов с азотсодержащими хелатирующими агентами необходимо тщательно подбирать температуру термообработки таким образом, чтобы полностью удалить азот из состава катализатора, но предотвратить образование малоактивных соединений кобальта и молибдена.

В **Главе IV** приведены данные о влиянии текстурных характеристик носителя и биметаллических комплексов на текстуру и активность сульфидных катализаторов. Определены причины образования вторичной пористости при использовании биметаллических комплексов в качестве предшественников активного компонента катализаторов гидроочистки.

Для изучения локализации активного компонента использовали два носителя с широким (Al-1: $S=217 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}}=0,75 \text{ см}^3/\text{г}$ и $D_{\text{пор}}=138 \text{ \AA}$) и узким (Al-2: $S=216 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}}=0,51 \text{ см}^3/\text{г}$ и $D_{\text{пор}}=94 \text{ \AA}$) распределением пор по размерам. В качестве предшественника активного компонента использовали комплекс $(\text{CoL}_x)[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где L-NH₃ или H₂O. Ранее было показано, что катализаторы на основе такого комплекса наиболее активны при температуре предварительной обработки 120°C . Для типичных систем, которые используют в промышленных процессах гидроочистки различных нефтяных фрак-

ций, температура предварительной термообработки может достигать 550°C. В настоящей работе для определения влияния морфологии и локализации активного компонента на каталитическую активность использовали катализаторы, прокаленные при температурах 120 и 550°C для возможности перенесения полученных результатов на типичные системы, используемые в гидроочистке нефтяных дистиллятов.

Морфология сульфидного активного компонента катализаторов, приготовленных нанесением биметаллического комплекса, содержащего Co, Mo и лимонную кислоту, текстурные характеристики катализаторов и их активность в гидроочистке различных фракций зависит от условий предварительной термообработки. Установлено, что катализаторы, высушенные при температуре 120°C, содержат после сульфидирования поры с диаметром менее 40 Å, тогда как в исходном носителе эти поры не наблюдаются. Причина формирования этих пор состоит в образовании углерод-содержащих продуктов разложения цитратного лиганда, которые формируются на стадии сульфидирования. Эти углерод-содержащие отложения способствуют образованию пакетов активного компонента со средним числом слоев $2,1 \pm 0,2$ в высушенных и сульфидированных катализаторах. Для предварительно прокаленных при $T=550^\circ\text{C}$ катализаторов среднее число слоев в пакете значительно выше ($2,8 \pm 0,3$).

Различия в морфологии сульфидных частиц не оказывают значительного влияния на текстурные характеристики катализаторов. Текстурные характеристики существенно изменяются за счет изменения концентрации металлов и их локализации в определенных порах носителя. Определено, что использование биметаллических комплексов в качестве предшественников активного компонента, позволяет локализовать активный компонент преимущественно в порах с диаметром 70-130 Å. При этом характер локализации активного компонента не зависит от того, какой носитель использован при приготовлении – с узким или широким распределением пор по размерам. Установлено, что активность катализаторов в гидроочистке дизельных фракций зависит от морфологии сульфидных частиц, которые в свою очередь зависят от условий предварительной термообработки, текстурных характеристик носителя и катализатора. Катализаторы, предварительно высушенные при температуре 120°C и содержащие частицы активного компонента со средним количеством слоев в пакете $2,1 \pm 0,2$, которые локализованы в порах с диаметром 70÷130 Å, проявляют наибольшую активность в гидроочистке дизельных фракций.

Глава V посвящена изучению влияния морфологии частиц псевдобемита на эксплуатационные характеристики катализаторов гидроочистки. Опреде-

лены оптимальные параметры псевдобемита для получения высокопрочного и высокоактивного катализатора.

Основной промышленный способ получения носителей катализаторов гидроочистки состоит в экструзии паст, полученных смешением бемитов или псевдобемитов с пептизирующими и пластифицирующими агентами с последующей термообработкой. При равных условиях приготовления носителей, основным параметром, влияющим на их текстурно-прочностные характеристики, является морфология частиц исходных порошков псевдобемита.

В настоящей работе для синтеза экструдатов носителей использовали промышленные порошки псевдобемита $AlO(OH)$:

1. Псевдобемиты марок Pural SB, TH-60, TH-80, TM-50, TM-70 производства (Sasol GmbH, Германия), синтезированные по алкоксидной технологии;
2. Псевдобемит производства ЗАО «Химтэк Инжиниринг» (Челябинск, Россия), синтезированный по технологии осаждения (Химтек);
3. Псевдобемиты производства ИСХЗК (Ишимбай, Россия), синтезированные по технологии термохимической активации (ТХА) гиббсита с последующей пластификацией в автоклаве азотной кислотой и распылительной сушкой, и отличающиеся по условиям пластификации (ИСХЗК-1 и ИСХЗК-2).

Все носители и катализаторы отличались только порошком исходного псевдобемита. Порошки псевдобемитов были близки по химическому и фазовому составу и отличались только морфологией частиц. Морфологию частиц устанавливали методом ПЭМ ВР.

Размеры, величины поверхностей и объёмов частиц, определённые по данным ПЭМ ВР в приближении к форме параллелепипеда, приведены в табл. 1. Все изученные нами образцы по форме частиц можно разделить на три группы: 1) кристаллы в виде пластинок, 2) кристаллы в виде удлинённых пластинок, 3) кристаллы в виде иголок и тонких пластинок. При этом образцы производства Sasol имели морфологию частиц, типичную для образцов, полученных гидролизом алкоголятов Al , и представляли собой пластинчатые кристаллы и удлинённые пластинчатые кристаллы. Образец Химтек представлял собой смесь тонких пластинок и иголок, типичных для псевдобемита, полученного переосаждением, а образцы ИСХЗК-1 и ИСХЗК-2 представляли собой иглы различной длины (ИСХЗК-1 – короткие, ИСХЗК-2 – длинные), типичные для псевдобемита, полученного методом термохимической активации гиббсита с последующей пластификацией в автоклаве азотной кислотой и распылительной сушкой.

По данным РФА после пептизации, экструзии, сушки и прокалки во всех случаях были получены носители, содержащие $\gamma-Al_2O_3$ и не содержащие дру-

гих фаз, но при этом сильно отличающиеся по текстурным характеристикам и механической прочности. По данным ПЭМ ВР всех носителей и катализаторов следует, что хотя при прокалке исходный псевдобемит полностью перешёл в форму $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, частицы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ сохранили основные признаки частиц псевдобемита по форме. Несмотря на то, что не удаётся рассчитать точные размеры частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в носителях и катализаторах вследствие образования агломератов, существует возможность качественно оценить форму отдельных частиц, преобладающих в каждом конкретном образце.

Таблица 1. Характеристики частиц AlOOH по данным ПЭМ ВР: длина (L), ширина (B) и высота (H) кристаллов, S – площадь поверхности частицы, V – объём частицы

Псевдобемит	Ср. размеры частиц, нм	S, нм ²	V, нм ³	S/V	Форма частиц
Pural SB	15×10×5	550	750	0,73	Пластинки
ТН-60	20×10×8	880	1600	0,55	
ТН-80	40×20×10	2800	8000	0,35	
ТМ-50	25×10×8	1060	2000	0,53	Удлиненные пластинки
ТМ-70	35×8×8	1680	2248	0,75	
Химтек	110×5×5/	2250/	2750/	0,82/	Тонкие пластинки и иглы
	110×40×5	10300	22000	0,47	
ИСХЗК-1	150×8×8	4928	9600	0,51	Короткие иглы
ИСХЗК-2	1000×10×10	40000	100000	0,40	Длинные иглы

Средние текстурные характеристики каждого из полученных носителей (табл. 2) укладываются в достаточно узкие рамки – площадь поверхности 216-270 м²/г, объем пор 0,45-0,70 см³/г, средний диаметр пор 7,3-12,7 нм. Однако распределение пор по размерам и механическая прочность сильно отличаются.

Отмечено, что все носители на основе порошков Sasol и ИСХЗК-1 имеют узкое распределение пор по размерам и характеризуются практически полным отсутствием пор с диаметром менее 40 Å (рис. 3). Носители на основе ИСХЗК-2 и Химтек имеют широкое распределение пор по размерам, включая значительное количество пор с диаметром менее 40 Å и большое количество пор с диаметром более 100 Å. Поры с диаметром менее 40 Å в носителе нежелательны для катализа, так как при нанесении активный компонент локализуется в этих порах и далее становится недоступным для серосодержащих компонентов сырья.

Таблица 2. Текстуальные характеристики и механическая прочность носителей и катализаторов

AlOOH	Образец	S, м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D _{пор} , нм	Механическая прочность, МПа*
Pural SB	Носитель	270	0,49	7,3	0,45
	Катализатор	206	0,33	6,5	0,86
ТН-60	Носитель	235	0,70	11,8	0,35
	Катализатор	155	0,43	11,0	0,70
ТН-80	Носитель	214	0,68	12,7	0,24
	Катализатор	142	0,44	12,3	0,68
ТМ-50	Носитель	263	0,65	9,9	0,33
	Катализатор	193	0,45	9,3	0,66
ТМ-70	Носитель	254	0,68	10,8	0,48
	Катализатор	162	0,40	10,0	0,70
Химтек	Носитель	216	0,45	7,8	0,77
	Катализатор	147	0,31	8,3	1,53
ИСХЗК-1	Носитель	203	0,58	11,4	0,77
	Катализатор	157	0,40	10,1	1,60
ИСХЗК-2	Носитель	230	0,53	9,2	1,01
	Катализатор	145	0,37	10,3	1,80

* - по методу Shell SMS 1471 или ASTM 7084-4

Катализаторы имеют такой же характер распределения пор по размерам, как и носители. При нанесении активный компонент распределяется равномерно по носителю. Для носителей производства Sasol и ИСХЗК-1 уменьшение общего объёма пор связано с уменьшением объёма пор, имеющих диаметр 6,0-15,0 нм, поскольку содержание более узких и более широких пор в этих носителях очень низкое. Для носителей Химтек и ИСХЗК-2 при аналогичном уменьшении объёма пор 6,0-15,0 нм, отмечено также значительное уменьшение объёма узких пор, диаметр которых менее 6,0 нм (рис. 3). Соответственно, для этих групп носителей принципиально отличаются изменения среднего диаметра пор – если для носителей Sasol во всех случаях отмечено снижение диаметра пор на 0,4-0,8 нм, то для носителей Химтек и ИСХЗК-2 диаметр пор возрастает на 0,5-1,1 нм.

После нанесения Co и Mo форма пор не меняется, что подтверждается сохранением формы петли гистерезиса на изотермах для всех носителей и катализаторов. В носителях и катализаторах на основе порошков Sasol и ИСХЗК-1 поры, согласно классификации de Boer, имеют цилиндрическую форму. В образцах на основе порошков Химтек и ИСХЗК-2 поры имеют форму

щели или клина. Таким образом, данные азотной порометрии показывают, что активные металлы равномерно распределены по поверхности катализатора и устья пор не заблокированы.

Изученные носители по прочности можно разделить на две группы – малопрочные (<0,48 МПа), к которым относятся все носители, приготовленные из псевдобемитов Sasol, частицы которых имеют пластинчатую форму с длиной, не превышающей 40 нм; и высокопрочные (>0,77 МПа), приготовленные из псевдобемитов Химтек, ИСХЗК-1 и ИСХЗК-2, частицы которых преимущественно имеют игольчатую морфологию и длину больше 110 нм (табл. 2).

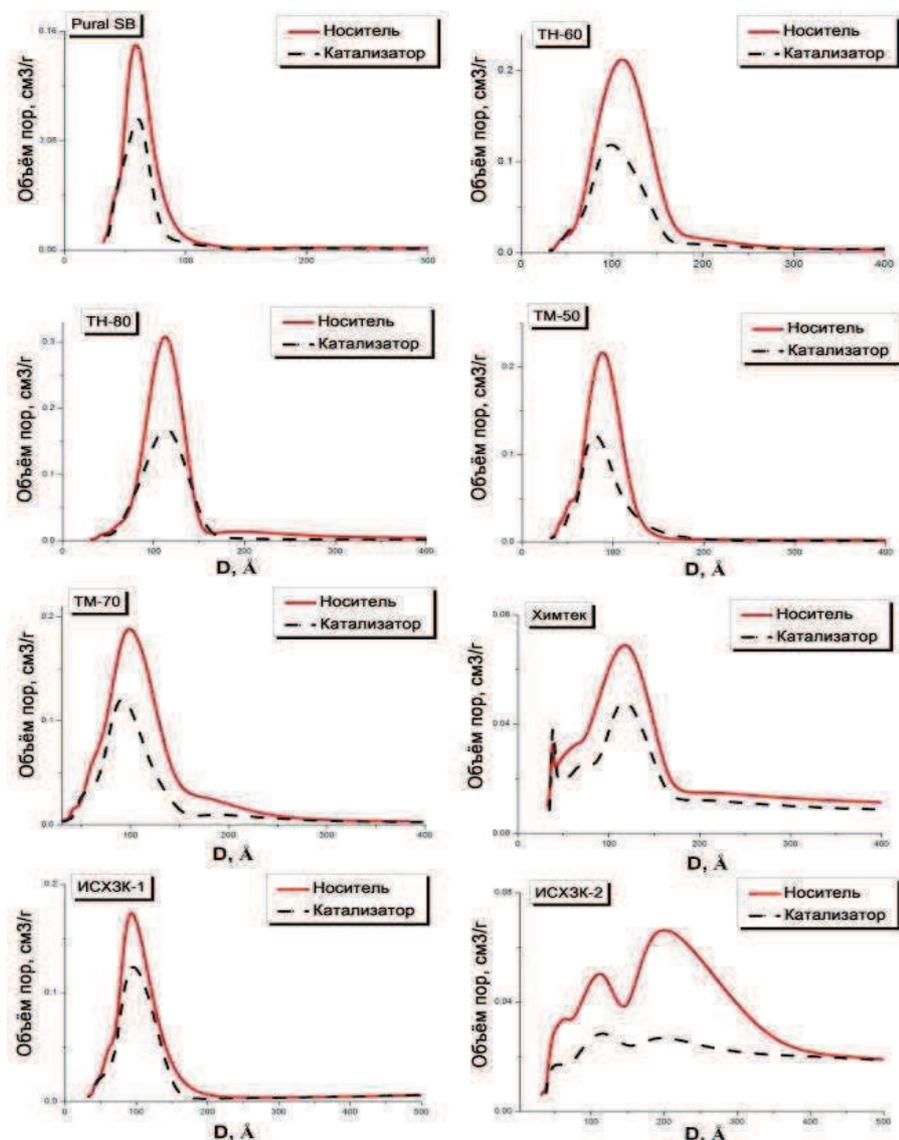


Рис. 3. Распределение пор по размерам в носителях и катализаторах

Сравнивая свойства катализаторов и носителей, можно сделать вывод, что нанесение 11% Мо и 3,5% Со приводит к увеличению механической прочности образцов на 0,5-0,8 МПа (табл. 2). Наиболее вероятным объяснением этого является локализация части активных металлов в местах, либо близких к точкам контакта между отдельными частицами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, либо в узких щелевидных порах. Поскольку в носителях, содержащих параллельно ориентированные сопряжённые частицы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ игольчатой или протяжённой пластинчатой морфологии велика доля узких пор, то именно для таких носителей и характерно большее увеличение механической прочности при нанесении Со и Мо.

Отмечено, что ни один катализатор на основе псевдобемита Sasol не достигает требуемой в промышленности механической прочности в 1,5 МПа. Катализаторы на основе Химтек, ИСХЗК-1 и ИСХЗК-2 достигают и превышают требуемое значение по прочности.

При одном и том же методе приготовления, одинаковом содержании металлов в катализаторе и близкой морфологии частиц Co-Mo-S фазы, различия в каталитических свойствах должны преимущественно определяться текстурными характеристиками исходных носителей и катализаторов.

Катализаторы сравнивали по относительной активности в гидроочистке дизельного топлива, которую определяли как отношение остаточного содержания серы в продукте реакции для наиболее активного катализатора к остаточному содержанию серы одного из катализаторов. Для лучшего понимания на рис. 4а дано остаточное содержание серы для каждого катализатора.

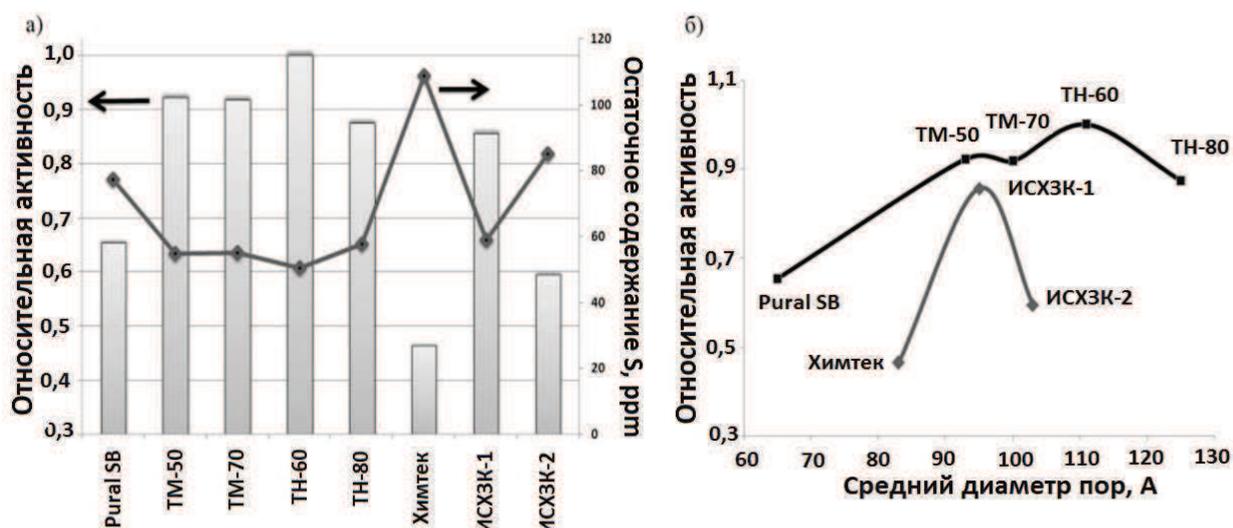


Рис. 4. а) Относительная активность в гидрообессеривании дизельного топлива и остаточное содержание серы в гидрогенизате в зависимости от природы исходного AlOOH; б) Относительная активность в зависимости от среднего диаметра пор катализатора

За единицу был принят наиболее активный катализатор на основе псевдобемита TH-60. При одинаковых условиях тестирования катализаторов остаточное содержание серы в получаемом дизельном топливе отличалось примерно на 30-40 ppm. Для каждого катализатора это точные и неоднократно воспроизведённые результаты. Например, для наименее активного катализатора (Химтек) достигалось остаточное содержание серы 100 ppm, а лучших катализаторов (TH-60, TH-80, TM-50, TM-70, ИСХЗК-1) – 50-60 ppm. Абсолютная разница в остаточном содержании серы кажется не очень большой, и может быть компенсирована увеличением температуры процесса на 10-20°C. С другой стороны, для снижения температуры для достижения заданного

остаточного содержания даже на 5-10°C разрабатывают новые марки катализаторов. Например, для катализаторов фирмы Haldor Topsoe ТК-574, ТК-576BRIM и ТК-569 HyBRIM™ характерны именно такие различия в температуре гидроочистки.

В зависимости от морфологии частиц исходных псевдобемитов, катализаторы можно разделить на две группы. Для катализаторов на основе пластинчатых псевдобемитов Sasol и игольчатого ИСХЗК-1, имеющих узкое распределение пор по размерам, активность с увеличением среднего диаметра пор проходит через максимум, соответствующий 11 нм, и далее незначительно снижается (рис. 4б). Для катализаторов, приготовленных из псевдобемитов с длинными игольчатыми (ИСХЗК-2) или широкими пластинчатыми (Химтек) частицами, содержащих большое количество узких щелевидных пор, зависимость между активностью и средним диаметром пор отсутствует. При этом катализаторы на носителях Химтек и ИСХЗК-2 значительно уступают по активности катализаторам на носителях ТМ-50 и ТМ-70, имеющим примерно такой же средний диаметр пор. Очевидно, причиной таких различий является локализация значительной части активных металлов в составе катализаторов на носителях Химтек и ИСХЗК-2 в узких порах, диаметром менее 5 нм, в которые затруднён доступ крупных серосодержащих молекул сырья. Данный вывод подтверждается рис. 5, где показана корреляция между активностью и содержанием в катализаторе пор диаметром 7-13 нм, предпочтительных для гидроочистки дистиллятов. В катализаторах на основе псевдобемитов Pural SB, ИСХЗК-2 и Химтек объём пор диаметром 7-13 нм не превышает 25%. Соответственно, эти катализаторы имеют низкую активность, недостаточную для получения низкосернистых топлив. В катализаторах на основе псевдобемитов ТН-60, ТН-80, ТМ-50 и ТМ-70 доля объёма пор диаметром 7-13 нм составляет более 50%. Эти катализаторы имеют высокую активность, однако их механическая прочность в несколько раз меньше по сравнению с прочностью катализаторов на основе Химтек, ИСХЗК-1 и ИСХЗК-2 (табл. 2).

Катализатор на носителе ИСХЗК-1, в котором доля пор с диаметром 7-13 нм составляет около 33% (рис. 5), почти не уступает по активности образцам на носителях из порошков Sasol и значительно превосходит образцы на основе порошков Химтек и ИСХЗК-2. При этом высокая прочность катализатора на основе ИСХЗК-1 позволяет рекомендовать его для промышленного использования.

Очевидно, морфология частиц порошка ИСХЗК-1 (иглы 150×8×8 нм) обеспечивает получение носителя и далее катализатора с хорошим сочетанием механической прочности и текстуры. Средний размер кристалла порошка АЮОН оптимального для приготовления катализаторов глубокой гидроочистки дизельного топлива может варьироваться по одной из осей. Однако общая тенденция должна быть сохранена – порошок должен представлять собой иглы длиной 100-200 нм, шириной и высотой 8-10 нм. Увеличение длины игл приведёт к увеличению в катализаторе доли нежелательных для катализа щелевидных узких пор. Уменьшение длины игл неизбежно снизит механическую прочность катализатора.

Практическое применение

Полученные данные о влиянии азосодержащих хелатирующих лигандов, температуры термообработки и морфологии частиц исходных псевдобемитов на состав, текстурно-прочностные и каталитические характеристики Со-Мо катализаторов гидроочистки позволили усовершенствовать метод приготовления катализаторов гидроочистки на основе биметаллических комплексов.

Наработаны опытные партии катализатора гидроочистки (НКГО) дизельных фракций с использованием псевдобемита ИСХЗК-1 в качестве связующего, морфология частиц которого позволяет получать катализаторы, сочетающие высокую каталитическую активность и механическую прочность. При приготовлении опытной партии катализатора использовали температурные режимы, оптимальные для предшественников активного компонента. В состав предшественника активного компонента входили хелатирующие агенты, не содержащие азот, поэтому температура термообработки составила 120°C.

Характеристики катализатора НКГО сопоставляли с показателями катализатора ИК-ГО-1, который при промышленной эксплуатации, как минимум не уступал современным импортным катализаторам последнего поколения.

В сравнении с катализатором ИК-ГО-1 гранулы катализатора НКГО имеют меньший диаметр описанной окружности, что позволяет улучшить диф-

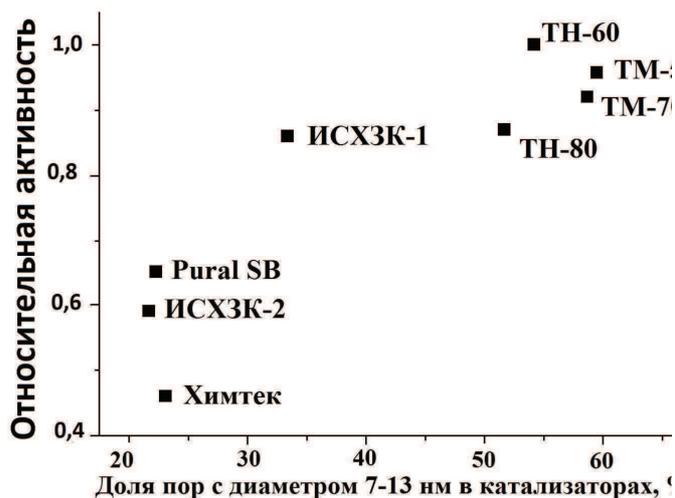


Рис. 5. Зависимость между каталитической активностью и содержанием пор с диаметрами 7-13 нм в катализаторах

фузию сырья по грануле катализатора. Кроме того, при меньшем поперечном сечении гранулы механическая прочность НКГО по методу Shell SMS 1471 превышает 1,5 МПа. Каталитические характеристики НКГО позволяют гарантированно получать гидроочищенное дизельное топливо с содержанием серы не более 10 ppm при содержании серы в исходном сырье до 2,0 вес.%. Таким образом, использование НКГО позволит вовлекать в переработку сырье с большим содержанием серы. В табл. 3 приведены показатели процесса, при которых возможно получение продукта, характеристики которого соответствуют Классу 5. Возможны варианты процесса, при котором используют повышенные показатели по объемной скорости подачи сырья (ОСПС), пониженное давление, или более низкую стартовую температуру процесса. Стоит отметить, что изменение каждого из этих показателей приводит к увеличению энергоэффективности процесса и межрегенерационного периода за счет увеличения срока эксплуатации катализатора.

Таблица 3. Гарантированные показатели гидроочищенного дизельного топлива для катализаторов ИК-ГО-1 и НКГО

Параметр		ИК-ГО-1	НКГО		
Форма и диаметр гранул	мм	Трилистник 1,47-1,52	Трилистник 1,20- 1,30		
Механическая прочность (Shell SMS 1471)	МПа	1,2	>1,5		
S в сырье	вес.%	<1,2	<2,0		
S в продукте	ppm	10	10	10	10
ОСПС	ч ⁻¹	1,0	1,2	1,0	1,0
H ₂ /сырье	мм ³ /м ³	400	400	400	400
H ₂ чистота	% об.	90	90	90	90
Давление	МПа	5,0	5,0	3,5	5,0
Температура	°С	345	340	345	335

ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые подходы к синтезу высокоактивных и высокопрочных катализаторов гидроочистки, основанные на использовании биметаллических комплексов, содержащих азотсодержащие хелатирующие агенты, в качестве предшественников активного компонента и носителей с оптимальной текстурой и высокой прочностью, которые обеспечиваются использованием псевдобемитов с оптимальной морфологией частиц.
2. Впервые синтезированы комплексные соединения, строение которых соответствует формуле $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_x[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Mo}_2\text{O}_7\text{L}]\cdot\text{H}_2\text{O}$, где L – лиганд,

координационно связанный с молибденом и представляющий собой депротонизированные щавелевую, лимонную или нитрилотриуксусную кислоты. Показано, что комплексы имеют изоструктурное строение.

3. Для катализаторов, приготовленных с использованием $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_x[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Mo}_2\text{O}_7\text{L}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ комплексов, изучено влияние условий предварительной термообработки перед сульфидированием на строение активного компонента и каталитические свойства. Проведено сравнение с катализаторами на основе $(\text{CoL}_x)[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ комплекса. Построена модель формирования активного компонента в катализаторах на основе биметаллических комплексов.

4. Установлено, что катализаторы, приготовленные с использованием хелатирующих агентов различного состава и обработанные при одинаковой температуре перед сульфидированием, содержат однородный активный компонент, данные физико-химических методов исследования которого (РФА, EXAFS, РФЭС, КРС, ПЭМ ВР, элементный анализ) хорошо соответствуют описанным в литературе данным для Co-Mo-S фазы Тип II.

5. Найдена зависимость между каталитической активностью и содержанием в катализаторе соединений азота, которые являются продуктами разложения хелатирующих лигандов. Установлено, что катализаторы, приготовленные с использованием азотсодержащих хелатирующих лигандов достигают максимальной активности в гидроочистке при термообработке 400°C в токе воздуха.

6. Показано, что использование биметаллического комплексного соединения в качестве предшественника активного компонента позволяет получить активный компонент, преимущественно локализованный в порах с диаметром $70\div 130 \text{ \AA}$, независимо от распределения пор по размерам в исходном носителе. Активный компонент, расположенный в этих порах, доступен для молекул гидроочищаемого сырья.

7. При изучении катализаторов и носителей, приготовленных по одинаковой процедуре и отличающихся только типом исходного псевдобемита, выявлена зависимость между текстурными, прочностными и каталитическими характеристиками катализаторов и морфологией частиц псевдобемитов. Впервые показано, что оптимальным сочетанием каталитической активности и механической прочности обладает катализатор, приготовленный из псевдобемита игольчатой морфологии с размером частиц $150\times 8\times 8 \text{ нм}$.

8. Результаты диссертационной работы позволили усовершенствовать метод приготовления катализаторов гидроочистки на основе биметаллических комплексов. На основании полученных данных, разработан катализатор, обладающий повышенной прочностью и позволяющий получать дизельные топ-

лива, соответствующие Классу 5 из сырья с повышенным содержанием серы при снижении стартовой температуры гидроочистки на 5-10°C по сравнению с катализатором ИК-ГО-1.

Основные результаты изложены в следующих работах:

Статьи в журналах из перечня ВАК

1. K.A. Leonova (Надеина), O.V. Klimov, D.I. Kochubey, Yu.A. Chesalov, E.Yu. Gerasimov, I.P. Prosvirin, A.S. Noskov // Optimal pretreatment conditions for Co–Mo hydrotreatment catalysts prepared using ethylenediamine as a chelating agent, *Catalysis Today*, 2014, 220-222, 327–336.

2. O.V. Klimov, K.A. Leonova (Надеина), G.I. Koryakina, E.Yu. Gerasimov, I.P. Prosvirin, S.V. Cherepanova, S.V. Budukva, V.Yu. Pereyma, P.P. Dik, O.A. Parakhin, A.S. Noskov // Supported on alumina Co-Mo hydrotreating catalysts: Dependence of catalytic and strength characteristics on the initial AlOOH particle morphology, *Catalysis Today*, 2014, 220-222, 66-77.

3. K. A. Leonova (Надеина), O. V. Klimov, E. Yu. Gerasimov, P. P. Dik, V. Yu. Pereyma, S. V. Budukva, A. S. Noskov // Textural characteristics of sulphided hydrotreatment catalysts prepared using Co–Mo complex compounds, *Adsorption*, 2013, 19, 723-731.

4. Ksenia A. Leonova (Надеина), Oleg V. Klimov, Dmitri I. Kochubey, Yuri A. Chesalov, Igor P. Prosvirin, Tatyana V. Larina, Alexandr S. Noskov // Synthesis and characterisation of Co–Mo complexes containing the $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$ cation and $[\text{Mo}_2\text{O}_7\text{L}]^{4-}$ anion, where L is an oxalic, tartaric, citric or nitrilotriacetic acid residue, *Polyhedron*, 2012, 47, 65-72.

5. O.V. Klimov, A.V. Pashigreva, K.A. Leonova (Надеина), G.A. Bukhtiyarova, S.V. Budukva, A.S. Noskov // Bimetallic Co-Mo-complexes with optimal localization on the support surface: A way for highly active hydrodesulfurization catalysts preparation for different petroleum distillates, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2010, 175, 509-512.

Тезисы и доклады на конференциях

6. Leonova (Надеина) K.A., Klimov O.V., Kochubey D.I., Chesalov Yu.A., Larina T.V., Prosvirin I.P. Optimal pretreatment conditions for Co-Mo hydrotreating catalysts prepared using ethylenediamine as chelating agent//International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions (ISAHOF-2013) – Acapulco, 2013.

7. Klimov O.V., Leonova (Надеина) K.A., Koryakina G., Gerasimov E.Yu., Prosvirin I.P., Budukva S.V., Pereyma V.Yu., Dik P.P., Parakhin O.A. Supported catalysts for ULSD production: The dependence of catalytic and strength characteris-

tics on initial AlOOH particle morphology//International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions (ISAHOFF-2013) – Asapulco, 2013.

8. Леонова (Надеина) К.А. , Климов О.В. , Кочубей Д.И. , Зайковский В.И. , Носков А.С. Влияние условий сушки на строение сульфидного активного компонента в нанесенных катализаторах гидроочистки, приготовленных из биметаллического Со-Мо соединения // XIX Национальная конференция по использованию Синхротронного Излучения "СИ-2012" – Новосибирск, 2012. – С.113-114.

9. Леонова (Надеина) К.А. , Климов О.В., Чесалов Ю.А., Ларина Т.В., Кочубей Д.И., Просвирин И.П. , Зайковский В.И., Носков А.С. Влияние температуры термообработки на строение и активность катализаторов гидроочистки, приготовленных с использованием биметаллических Со-Мо комплексов // VIII Международная конференция «Химия нефти и газа» – Томск, 2012. – С.469-471.

10. Klimov O.V., Leonova (Надеина) К.А., Budukva S.V., Pereyma V.Yu., Dik P.P., Zajkovskij V.I., Noskov A.S. The influence of initial AlOOH particles' morphology on the strength, textural characteristics and catalytic properties for catalysts of deep hydrotreatment // Eighth International Symposium "Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on Solids" (ISSHAC-8) – Krakow, 2012. – С.108-110.

11. Леонова (Надеина) К.А., Климов О.В., Чесалов Ю.А., Кочубей Д.И., Зайковский В.И., Носков А.С. // Труды Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» 14-22 мая 2012. – Новосибирск, 2012. – с. 184-185.

12. Leonova (Надеина) К.А., Klimov O.V. , Zaikovskii V.I. , Prosvirin I.P. , Noskov A.S. Textural characteristics of sulfided hydrotreating catalysts prepared with the usage of Co-Mo complex compounds // Eighth International Symposium "Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on Solids" (ISSHAC-8) – Krakow, 2012.

13. К.А. Leonova (Надеина), O.V. Klimov, D.I. Kochubey, Yu.A. Chesalov, T.V. Larina, I.P. Prosvirin, A.S. Noskov Hydrotreating catalysts, prepared with the use of bimetallic Co-Mo complex compounds// Europacat X 29.08.11-02.09.11.-Glasgow, 2011.

14. O.V. Klimov, K.A. Leonova (Надеина), S.V.Budukva, V.U. Pereima, G.I. Koryakina, O.A. Parakhin*, A.S. Noskov Usage of Bimetallic Complexes for Industrial Preparation of the Supported Catalysts for Deep Hydrotreatment // Europacat X 29.08.11-02.09.11.-Glasgow, 2011.

15. К.А. Леонова (Надеина), О.В. Климов, М.С. Мельгунов, Т.В.Ларина, Д.И. Кочубей, Ю.А. Чесалов, А.С. Носков Со-Мо катализаторы гидрообессерива-

ния средних и легких нефтяных дистиллятов// Материалы XLIX Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» 16-20 апреля 2011. – Новосибирск, 2011.

16. O.V. Klimov, K.A. Leonova (Надеина), A.V. Pashigreva, M.V. Melgunov, V.I. Zaikovskii and A.S. Noskov The intentional synthesis of the catalyst active sites located inside of the carrier pores defined size // 5th International symposium on the molecular aspects of catalysis by sulfides, MACS V 30мая-3июня 2010.-Denmark, 2010.

17. O.V. Klimov, A.V. Pashigreva, K.A. Leonova (Надеина), G.A. Bukhtiyarova, M.A. Fedotov, D.I. Kochubey, Yu.A. Chesalov, V.I. Zaikovskii, I.P. Prosvirin, A.S. Noskov The superior activity of the CoMo hydrotreating catalysts prepared using citric acid: what's the reason? // 5th International symposium on the molecular aspects of catalysis by sulfides, MACS V 30мая-3июня 2010.-Дания, 2010.

18. К.А. Леонова (Надеина), О.В.Климов, М.С. Мельгунов, Т.В. Ларина, Д.И. Кочубей, С.В. Будуква, А.С. Носков Катализатор гидроочистки легких нефтяных фракций, полученный путем локализации биметаллического кобальт-молибденового соединения в порах носителя заданного размера// Труды Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» 16-24 мая 2010. – Новосибирск, 2010.

19. К.А. Леонова (Надеина), О.В.Климов, М.С. Мельгунов, Т.В. Ларина, Д.И. Кочубей, Ю.А. Чесалов, А.С. Носков Исследование комплекса, выступающего в роли предшественника активного компонента в катализаторах гидроочистки бензиновых фракций// Неорганические соединения и функциональные материалы: Программа и тез. Докл. Школы-конференции молодых ученых, посвященная памяти профессора Ю.А. Дядина 16 – 18 июля 2010 г. – Новосибирск, 2010.