

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения РАН

На правах рукописи



Надеина Ксения Александровна

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

(02.00.15 – Кинетика и катализ)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научные руководители
доктор технических наук
Носков Александр Степанович
кандидат химических наук
Климов Олег Владимирович

Москва – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Оглавление

Введение.....	6
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	16
1.1. Применение хелатирующих агентов в приготовлении катализаторов гидроочистки.....	16
1.1.1. Строение активного компонента катализаторов гидроочистки	16
1.1.2. Взаимодействие хелатирующих агентов и активных металлов в пропиточном растворе.....	16
1.1.3. Влияние хелатирующих агентов на свойства катализаторов гидроочистки.....	22
1.1.4. Выбор хелатирующего агента.....	28
1.1.5. Термообработка катализаторов гидроочистки, приготовленных с использованием хелатирующих агентов	29
1.2. Параметры носителя катализаторов гидроочистки.....	30
1.2.1. Текстуальные характеристики носителей и катализаторов.....	32
1.2.2. Механическая прочность носителей и катализаторов.....	35
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	41
2.1. Используемые реактивы	41
2.2. Синтез, активация и тестирование катализаторов на основе $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_x[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Mo}_2\text{O}_7\text{L}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ комплексов.....	42
2.2.1. Синтез биметаллических комплексов	42
2.2.2. Синтез пропиточных растворов.....	43
2.2.3. Синтез катализаторов на основе биметаллических комплексов состава $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_x[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Mo}_2\text{O}_7\text{L}]\cdot\text{H}_2\text{O}$	44
2.2.4. Сульфидирование и тестирование катализаторов	44
2.2.5. Приготовление катализаторов сравнения.....	45
2.3. Синтез, активация и тестирование катализаторов для изучения влияния текстуры носителя на локализацию активного компонента.....	45
2.3.1. Приготовление катализаторов для изучения влияния текстуры носителя на локализацию активного компонента.....	45
2.3.2. Активация и тестирование катализаторов для изучения влияния текстуры носителя на локализацию активного компонента.....	46
2.4. Синтез, активация и тестирование катализаторов на основе псевдобемитов различной морфологии.....	46
2.4.1. Приготовление носителей из псевдобемитов различной морфологии.....	46
2.4.2. Приготовление катализаторов на основе носителей из бемитов различной морфологии	47

2.4.3. Активация и тестирование катализаторов на основе носителей из псевдобемитов различной морфологии	47
2.5. Методы исследования физико-химических свойств растворов и твердых образцов.....	48
2.5.1. Химический анализ.....	48
2.5.2. Анализ содержания серы, углерода, водорода и азота в твердых образцах	48
2.5.3. ИК-спектроскопия (ИКС).....	48
2.5.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КРС).....	48
2.5.5. EXAF-спектроскопия.....	49
2.5.6. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопии (РФЭС).....	49
2.5.7. Спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой области (УФ).....	49
2.5.8. Измерение текстурных характеристик методом адсорбции азота.....	50
2.5.9. Измерение механической прочности	50
2.5.10. Рентгенофазовый анализ (РФА)	50
2.5.11. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР).....	50
Глава 3. Исследование влияния состава хелатирующих лигандов на строение и активность нанесенных Со-Мо катализаторов гидроочистки	51
3.1. Установление состава комплексных соединений физико-химическими методами	51
3.1.1. Исследование комплексов методом РФА	51
3.1.2. Исследование комплексов методом УФ	52
3.1.3. Исследование комплексов методом ИКС	54
3.1.4. Исследование комплексов методом КРС.....	56
3.1.5. Исследование комплексов методом EXAFS.....	57
3.1.6. Исследование комплексов методом РФЭС	59
3.1.7. Строение комплексов.....	61
3.2. Влияние состава комплексных соединений и температуры предварительной термообработки на состав и строение Со-Мо катализаторов гидроочистки	62
3.2.1. Установление состава образцов катализаторов СоМоL-Al-T	62
3.2.2. Установление состава образцов катализаторов СоМоL-S-T	70
3.3. Модель строения нанесенных и сульфидных катализаторов	77
3.4. Установление влияние хелатирующих лигандов различного состава на активность катализаторов.....	78
Глава 4. Исследование влияния текстурных характеристик носителя и хелатирующего агента на текстурные характеристики катализаторов гидроочистки	83
4.1. Каталитическая активность и морфология сульфидного активного компонента.....	83
4.2. Локализация активного компонента в катализаторе и причины формирования вторичной пористости	86

Глава 5. Исследование влияния морфологии частиц псевдобемита на прочностные и каталитические характеристики катализаторов гидроочистки	93
5.1. Исследование порошков псевдобемита, носителей и катализаторов на их основе физико-химическими методами	93
5.2. Исследование активности катализаторов на основе псевдобемитов различной морфологии.....	105
Практическое применение материалов диссертационной работы.....	110
ВЫВОДЫ	112
Приложение 1	114
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	115

Сокращения

NTA – нитрилотриуксусная кислота

ПМА – парамолибдат аммония

Citr – лимонная кислота

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота

ИЭТ – изоэлектрическая точка

Ох – щавелевая кислота

en – этилендиамин

L – лиганд, координированный к одному из атомов молибдена в комплексе

$\text{NH}_4(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_{0,5}[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Mo}_2\text{O}_7\text{L}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Al – Al_2O_3

ИКС – инфракрасная спектроскопия

КРС – спектроскопия комбинационного рассеяния

EXAFS – спектроскопия протяжённой тонкой структуры рентгеновского поглощения

РФЭС – фотоэлектронная спектроскопия

УФ – спектроскопия ультрафиолетовой и видимой области

ПЭМ ВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

T – температура

S – сульфидированный катализатор

OS – катализатор, предварительно прокаленный перед сульфидированием

РФА – рентгенофазовый анализ

РРА – радиальное распределение атомов

ДТ – дизельное топливо

КЧ – координационное число

ОСПС – объемная скорость подачи сырья

KGO – комплексное соединение, строение которого отвечает формуле $(\text{CoL}_x)[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$

Введение

Актуальность темы исследования

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.

Согласно принятому правительством Российской Федерации Технологическому Регламенту «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» от 27 февраля 2008 года [1], ужесточаются требования к товарным автомобильным бензинам и дизельному топливу по содержанию серосодержащих соединений. Так, выпуск моторных топлив, качество которых отвечает стандартам ниже ЕВРО-4, должен быть прекращен 31 декабря 2015 года.

Для решения экологической проблемы, связанной с содержанием сернистых соединений в товарных нефтепродуктах, необходимо проведение работ в двух основных направлениях – это глобальная перестройка имеющегося на нефтеперерабатывающих производствах оборудования и создание новых высокоактивных катализаторов гидроочистки. Перестройка оборудования является дорогостоящим, долгим и необходимым процессом, результатом которого станет повышение эффективности эксплуатации катализатора. Однако без использования новых высокоактивных и селективных катализаторов будет невозможно достичь производства ультрачистых моторных топлив, соответствующих экологическим стандартам.

Катализаторы гидроочистки, используемые в промышленности в настоящее время, имеют два основных недостатка – с одной стороны, относительно невысокая активность, селективность и стабильность каталитического действия, обусловленная неселективным синтезом активного компонента и неоптимального по своим параметрам носителя; с другой стороны, неоправданно завышенное содержание активных металлов в катализаторе, связанное с локализацией значительной их части в порах, недоступных для катализа. В связи с этим, чрезвычайно актуальными являются исследование и

разработка нанесенных катализаторов гидроочистки, содержащих оптимальный по составу, строению и текстуре носитель и все нанесенные металлы только в форме активного компонента, локализованного в порах, доступных для катализа.

Степень разработанности темы

В Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН был разработан метод синтеза Со-Мо катализаторов гидроочистки, в основе которого лежит пропитка носителя раствором, содержащим биметаллические комплексы, состав которых отвечает формуле $(\text{CoL}_x)[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [2]. Метод приготовления катализатора на основе данного подхода был реализован в промышленных масштабах. На основе использования биметаллического комплекса $(\text{CoL}_x)[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ был создан катализатор ИК-ГО-1, который показал высокие эксплуатационные характеристики в гидроочистке дизельных фракций, а именно в гидрообессеривании и гидрировании полициклических ароматических соединений [3]. Исследования показали, что биметаллические комплексные соединения, которые являются предшественниками активного компонента в катализаторе ИК-ГО-1, обладают рядом достоинств, а именно:

1. возможность получения стабильного водного раствора с заданной концентрацией Мо и Со;
2. сохранение структуры комплекса на поверхности носителя после стадии пропитки;
3. возможность получения комплекса из недорогих и доступных исходных компонентов;
4. минимизация взаимодействия носитель-активный компонент за счет присутствия хелатирующих агентов в составе комплексов.

Присутствие хелатирующих агентов в составе комплексов и близкое расположение Со и Мо на всех стадиях синтеза позволяет селективно сформировать активный компонент на поверхности носителя и избежать формирования малоактивных фаз в составе катализатора. Однако остается нерешенным ряд проблем, требующих дополнительных исследований для оптимизации метода приготовления катализаторов на основе биметаллических комплексов и унификации свойств катализаторов по отношению к процессу гидроочистки различных по составу нефтяных дистиллятов. Так, $(\text{CoL}_x)[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ не является универсальным предшественником активного компонента в катализаторах гидроочистки.

Хелатирующие лиганды, используемые в приготовлении биметаллических комплексов для катализаторов гидроочистки можно условно разделить на карбоновые кислоты и азотсодержащие хелатирующие лиганды. Природа хелатирующего лиганда оказывает влияние на pH пропиточного раствора. Так, лимонная кислота, входящая в состав комплекса $(CoL_x)[Mo_4(C_6H_5O_7)_2O_{11}] \cdot xH_2O$, создает кислую среду в пропиточном растворе. Однако в некоторых случаях необходимо использовать пропиточные растворы с щелочной или нейтральной средой. Пропиточные растворы с щелочной или нейтральной средами можно получить при использовании азотсодержащих хелатирующих лигандов, таких как этилендиамин и его производные. Использование таких пропиточных растворов способствует снижению количества образующихся в процессе приготовления катализатора пыли и крошки из-за уменьшения травления носителя раствором. Кроме того, при взаимодействии щелочных и нейтральных растворов с носителем сорбция предшественников активных металлов будет происходить иначе, чем в случае кислых растворов, что окажет влияние на строение поверхности катализатора. В настоящее время в литературе не удалось найти работы, в которых была бы приведена систематизированная информация о влиянии азотсодержащих лигандов на строение и активность катализаторов гидроочистки.

Ранее было показано, что катализаторы, при приготовлении которых используют карбоновые кислоты, обладают высокой активностью в гидрообессеривании дизельных фракций. Поэтому ожидается, что катализаторы, полученные с использованием азотсодержащих хелатирующих агентов, также проявят высокие эксплуатационные характеристики в гидроочистке различных нефтяных фракций. В настоящей работе приведены исследования по влиянию азотсодержащих хелатирующих лигандов, а также проведено сравнение с влиянием карбоновых кислот на состав, строение и активность Co-Mo катализаторов гидроочистки.

Для изучения влияния азотсодержащих карбоновых кислот на активность катализаторов гидроочистки было необходимо синтезировать биметаллические комплексы, в которых происходит связывание активных металлов с азотсодержащими лигандами. Однако такие биметаллические комплексы зачастую характеризуются связыванием азотсодержащего лиганда только с одним из металлов, поэтому для связывания второго металла в комплексное соединение необходимо использовать дополнительные лиганды. В качестве таких дополнительных лигандов могут также

выступать карбоновые кислоты. При использовании различных кислот гомогенного ряда связывание кислоты с металлом будет происходить похожим образом. В результате становится возможным синтезировать ряд изоструктурных комплексов с одним изменяемым параметром, что делает возможным изучение влияния состава хелатирующего лиганда на состав, строение и активность катализаторов гидроочистки. Для выявления влияния азотсодержащих карбоновых кислот в случае присутствия в комплексе как азотсодержащей, так и азотнесодержащей карбоновых кислот необходимо проводить сравнение с катализаторами на основе биметаллических комплексов с карбоновыми кислотами, не содержащими азот.

В зависимости от типа и природы хелатирующих агентов условия термообработки катализаторов существенно отличаются. В литературе приведены данные о том, что при приготовлении катализаторов с использованием органических хелатирующих лигандов, таких как лимонная и щавелевая кислоты, катализаторы необходимо подвергать только сушке при низкой температуре и исключить стадию прокаливания. Так, для катализаторов гидроочистки дизельного топлива, приготовленных с использованием $(\text{CoL}_x)[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ комплексов, температура термообработки не должна превышать 200°C . Несмотря на большое количество литературных данных, в случае азот-содержащих органических хелатирующих лигандов оптимальная температура термообработки не установлена.

Помимо активного компонента свойства катализатора определяются его носителем. Для обеспечения эффективности использования поверхности и объема гранул катализатора необходимо, чтобы активный компонент равномерно распределялся в пористой структуре носителя. Это достигается за счет оптимальных текстурных характеристик. При этом размер молекул предшественника активного компонента должен позволять локализовать его в порах доступных для катализа.

В современных катализаторах гидроочистки используют носители на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для обеспечения оптимальной диффузии компонентов сырья по грануле катализатора следует использовать гранулы с минимальным отношением объёма к поверхности и минимально возможным диаметром гранулы, при этом, наиболее эффективными в гидроочистке являются гранулы с сечением в форме трилистника или четырёхлистника, диаметр которых не превышает 1,5 мм. Однако с уменьшением размеров гранул неизбежно снижается их механическая прочность. В последние годы, при переходе к

производству низкосернистых топлив, при сохранении общей производительности промышленных установок по сырью, объём загрузки катализатора пришлось увеличить более чем в 3 раза [4]. Соответственно, резко возросли требования к механической прочности катализаторов. Фактически для катализаторов гидроочистки, которые загружаются в реактор в виде плотного слоя, механическая прочность определяет количество крошки и пыли, образовавшееся при разрушении гранул при оказании механического воздействия на весь слой. Чем больше образуется пыли и крошки, тем больше перепад давления по реактору [5]. Следовательно, при изучении катализаторов гидроочистки корректно использовать методики, основанные на определении механической прочности не отдельной гранулы, а на определении степени разрушения гранул в достаточно большом объёме катализатора. К таким методикам относятся Shell SMS 1471 или ASTM 7084-4.

Прочность и текстура катализаторов гидроочистки на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ зависит от множества факторов, однако наибольшее влияние оказывает прочность и текстура исходных носителей, которые в свою очередь определяются свойствами исходного порошка псевдобемита. При близком химическом и фазовом составе исходных порошков AlOOH , используемых для грануляции, а также при равных условиях приготовления формовочных паст, свойства получаемых экструдатов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ больше всего зависят от морфологии первичных кристаллов псевдобемита.

В связи с тем, что настоящая работа направлена на оптимизацию приготовления катализатора ИК-ГО-1 и улучшения его эксплуатационных свойств, необходимо было провести исследование влияния морфологии исходного псевдобемита на текстурные и прочностные характеристики сульфидных катализаторов для установления возможности подбора оптимального порошка псевдобемита промышленного производства для синтеза высокоактивного и прочного катализатора.

Цель работы

Основной целью данной работы является 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

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 собой 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 температуре $\leq 300^\circ\text{C}$ перед стадией сульфидирования. Катализаторы, обработанные при температуре выше 400°C перед сульфидированием, содержат только сульфиды активных металлов. 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 каталитическую активность катализаторов на основе данных носителей. 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.

Теоретическая и практическая значимость работы

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 сульфидных 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.

По результатам диссертационной работы разработаны технические условия ТУ 2177-002-62356730-2011 на производство катализатора НИКА-01-01. Справка об использовании результатов диссертации приведена в Приложении 1.

Оценка достоверности результатов исследований

Достоверность полученных экспериментальных результатов подтверждается проведением измерений с помощью стандартных приборов и оборудования по методикам, общепризнанным научным сообществом. Экспериментальные результаты воспроизводятся с течением времени и согласуются с литературными данными. Результаты исследований опубликованы в научно-исследовательских журналах, рецензируемых ведущими специалистами.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. общий метод синтеза биметаллических комплексов состава $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_{0,5}[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Mo}_2\text{O}_7\text{L}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, где L – лиганд, координационно связанный

с молибденом и представляющий собой депротонизированные щавелевую, лимонную или нитрилотриуксусную кислоты;

2. влияние температуры термообработки на строение и активность катализаторов гидроочистки, приготовленных с использованием биметаллических комплексов различного состава;

3. влияние органических хелатирующих агентов с азотом и без азота на активность катализатора;

4. влияние текстурных характеристик носителя и состава биметаллического комплекса на локализацию активного компонента и каталитические свойства катализатора;

5. влияние морфологии частиц исходного псевдобемита на взаимосвязь текстурных, прочностных характеристик и активности катализаторов гидроочистки.

Личный вклад автора

Автор 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.

Апробация работы и публикации

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 сульфидом «MACS-V» (2010 г., Дания), «Europacat X» (2011 г., Глазго,

Великобритания), восьмом Международном симпозиуме «Поверхностные гетерогенные эффекты в адсорбции и 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.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, заключения, приложения и библиографического списка из 203 источников. Общий объём работы составляет 132 страницы, содержит 33 рисунка и 23 таблицы.

Первая глава – литературный обзор, посвященный сведениям о влиянии различных факторов 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. **Во второй главе** 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 третьей главе** 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. **В четвертой главе** 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. **Пятая глава** посвящена изучению влияния морфологии частиц псевдобемита на эксплуатационные характеристики катализаторов

гидроочистки. Определены оптимальные параметры псевдобемита для получения высокопрочного и высокоактивного катализатора.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук в период 2011-2014 гг.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Применение хелатирующих агентов в приготовлении катализаторов гидроочистки

1.1.1. Строение активного компонента катализаторов гидроочистки

Нанесенные $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo}(\text{W})/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы в сульфидированной форме используют в гидроочистке нефтяных дистиллятов из-за их высокой активности в реакциях гидрогенолиза гетероатомных и гидрирования ненасыщенных и ароматических соединений. Для установления взаимосвязи между строением сульфидных соединений и каталитической активностью было проведено множество работ по изучению активного компонента [6-14]. Структурная информация о строении активного компонента, полученная на основании физико-химических исследований, представлена в литературе в виде нескольких моделей, например, «монослойной» [15-17], «интеркаляционной» [18] и контактно-синергической моделей [19-20]. Однако наибольшую популярность приобрела модель Co-Mo-S фазы, предложенная Н. Topsøe и др. [6, 21, 22]. Согласно этой модели, Co-Mo-S фаза представляет собой частицы MoS_2 со структурой молибденита, на боковых гранях которых расположены атомы промотора. Различают три типа Co-Mo-S фазы: низкоактивная Co-Mo-S фаза Тип I [6], которая характеризуется неполным сульфидированием и сильным взаимодействием с носителем через Mo-O-Al связи, высокоактивная Co-Mo-S фаза Тип II [6], которая характеризуется полным сульфидированием, что указывает на слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие между активным компонентом и носителем, и высокоактивная Co-Mo-S фаза Тип III, отличие которой от Co-Mo-S фазы Тип II состоит в наличии пар атомов Co на краях MoS_2 кристаллитов, соединенных между собой мостиками S [23, 24]. Таким образом, для получения катализатора, обладающего высокой активностью, необходимо, чтобы весь активный компонент катализатора представлял собой высокоактивные Co-Mo-S фазы Тип II и III.

1.1.2. Взаимодействие хелатирующих агентов и активных металлов в пропиточном растворе

По разработке селективного метода синтеза активной Co-Mo-S фазы в катализаторах гидроочистки в литературе приведено большое количество работ [25-29]. Среди всех возможных способов приготовления особое внимание уделено методу, основанному на

использовании хелатирующих агентов. Хелатирующие агенты – это молекулы с двумя или более потенциальными парами донорных электронов, которые могут взаимодействовать с ионом металла с образованием различных комплексов. При этом стабильность образуемых комплексов высока вследствие замещения молекул сольвата молекулами хелата [30, 31]. К наиболее часто используемым при приготовлении нанесенных катализаторов гидроочистки хелатирующим агентам относятся лимонная (ЛК), нитрилотриуксусная (НТА) и этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА) многоосновные карбоновые кислоты.

Добавление хелатирующих агентов в растворы, содержащие ионы металлов, позволяет получать комплексные соединения, стабильные в широком интервале pH. Количество координированных к иону металла хелатирующих лигандов зависит от pH раствора, числа донорных электронных пар лиганда, присутствия других ионов металла в растворе и концентрации хелатирующего агента.

1.1.2.1. Взаимодействие хелатирующего агента и Co(Ni) в растворе

Температура, pH и концентрация компонентов относятся к факторам, определяющим состояние Co и Ni в растворе. Щелочные среды способствуют образованию малорастворимых осадков гидрооксидов этих элементов, тогда как в кислой среде происходит образование устойчивых растворимых соединений. В присутствии хелатирующих агентов Co и Ni образуют комплексные соединения, формирование которых оказывает положительное влияние на стабильность раствора и предотвращает нежелательное осаждение соединений типа $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Так, в присутствии НТА осаждение гидрооксида Ni сдвигается в область значений $\text{pH} \geq 12$ [32]. В общем случае можно утверждать, что осаждение гидрооксидов металлов может быть сдвинуто в сторону больших значений pH при добавлении хелатирующего агента. Этот факт является важным при приготовлении катализаторов, так как хелатирование позволяет оставлять предшественник активного компонента в растворимом состоянии при pH требуемом для приготовления пропиточного раствора.

1.1.2.2. Взаимодействие хелатирующего агента и Mo(W) в растворе

В случае индивидуальных растворов, содержащих соединения молибдена или вольфрама, ситуация усложняется образованием сложных структур в растворе при разных pH. Так, при приготовлении молибден-содержащих катализаторов обычно

используют парамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ПМА) в качестве предшественника активного компонента. Особенности данного реактива являются сложные равновесия в растворе, определяемые значением pH, температурой, концентрацией компонентов. В растворах с pH более 2 и высокими концентрациями молибдена ($>10^{-3}$ моль в пересчете на молибденовую кислоту) преобладают полиядерные соединения типа $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ и $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$. При более высоких $\text{pH} \geq 6,5$ полимолибдаты переходят в моноанионы MoO_4^{2-} . Яцимирский и Алексеева [33] условно выделили три области существования различных форм молибден-содержащих анионов в зависимости от pH раствора: I – при которой молибден находится в виде анионов MoO_4^{2-} , II – существование анионов MoO_4^{2-} совместно с полианионами, III – отвечает существованию только полимерных анионных форм (рис. 1). Существование различных форм молибдена в пропиточном растворе усложняет строение поверхности катализатора и приводит к неомогенному распределению молибдена на носителе.

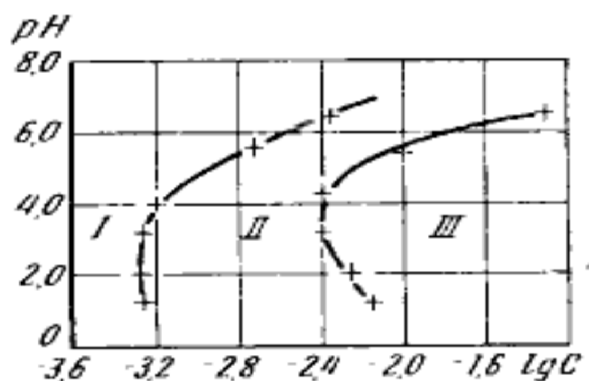


Рис. 1. Зависимость формы существования молибдена от pH раствора [33]

В растворе, содержащем ПМА и хелатирующий агент, происходит образование различных комплексов, состав которых зависит от pH раствора, природы и концентрации хелатирующего агента. Так, в растворах ПМА-лимонная кислота обнаружены стабильные комплексы с соотношениями Мо:цитратный лиганд 1:1, 1:2, 2:1, 2:2, 4:2 и 4:4 [34], причем подбирая условия существования пропиточного раствора за счет варьирования pH и концентрации хелата можно унифицировать состав раствора. J.A. Bergwerff и др. [35] установили, что формирование цитратных комплексов молибдена оказывает положительное влияние на дисперсность активного компонента на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в молибден-содержащих катализаторах. Стоит отметить, что все цитратные комплексы с молибденом содержат отрицательно заряженный молибден-содержащий анион и положительно заряженный катион. При этом катион и анион

взаимодействуют друг с другом за счет ионного взаимодействия. Поэтому строение молибденового аниона, а именно его отрицательный заряд, влияет на равномерность сорбции молибдена из раствора на поверхность носителя из-за возникновения кулоновского отталкивания за счет одинакового заряда поверхности носителя и сорбируемого аниона.

Таким образом, добавление хелатирующих агентов в молибденсодержащий раствор унифицирует формы молибдена в растворе, что позволяет получить в дальнейшем однородное распределение активного металла на стадиях пропитки и сушки.

1.1.2.3. Взаимодействие хелатирующих агентов с Со и Мо в пропиточном растворе

В растворе, содержащем соединения Со(Ni) и Мо(W), происходят гораздо более сложные взаимодействия по сравнению с индивидуальными растворами, химия которых представлена в п. 1.1.2.1 и 1.1.2.2.

Все хелатирующие агенты могут быть разделены на две группы: хелатирующие агенты, образующие комплексы с Мо и Со и не образующие комплексы, но взаимодействующие с носителем. К комплексообразующим хелатирующим агентам относятся все карбоновые кислоты и азотсодержащие соединения, такие как этилендиамин. К хелатирующим агентам, не образующим комплекс, относят соединения класса гликолей. Химическое взаимодействие с активными металлами для двух указанных групп существенно отличается друг от друга.

При изучении совместных Со-Мо пропиточных растворов, содержащих гликоли, не было отмечено образование комплексов Со-гликоль или Мо-гликоль. Обычно гликоли добавляют в растворы, содержащие помимо активных металлов фосфорную кислоту [36-39]. В растворе, содержащем Со, Мо, триэтиленгликоль и фосфорную кислоту, в зависимости от условий среды происходит образование фосформолибдат анионов со структурой Кеггина ($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{7-}$), Доусона ($\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$) и дифосформолибдатов. В зависимости от структуры фосформолибдат анионов, Со или Ni находятся в растворе в виде аквакомплексов или образуют комплексы с фосформолибдатами. В своей работе D. Nicosia и R. Prins [40] показали методами КРС, ^{31}P ЯМР и Мо К-края EXAFS, что в таких растворах гликоль не связан с кобальтом и молибденом и присутствует в пропиточном растворе обособленно. Установлено, что присутствие гликоля оказывает положительное влияние на активность катализаторов,

нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, за счет сильного взаимодействия с ОН группами носителя, что приводит к изменению значения рН нулевого заряда поверхности и предотвращает разложение фосформолибдатов на стадии пропитки. Несмотря на то, что фосформолибдаты образуют более сильные связи с носителем по сравнению с гликолем, сорбция гликоля будет предпочтительна по двум причинам. В первую очередь, молярные концентрации гликоля, используемые в совместных растворах Со-Мо-гликоль-фосфорная кислота при приготовлении катализаторов, обычно превышают молярные концентрации фосформолибдатов в четыре и более раз, что приводит к преимущественной сорбции гликоля на поверхностных группах носителя и предотвращает нежелательное разложение фосформолибдата. Также сорбция гликоля не приводит к его разложению, тогда как фосформолибдаты при сорбции разлагаются, что приводит к отдельной сорбции фосфатов и молибдатов на центрах носителя. Прямое взаимодействие молибдатов с носителем приводит в дальнейшем к увеличению взаимодействия сульфидного активного компонента с носителем и снижению каталитической активности.

Стоит отметить, что отечественные запатентованные технологии производства катализаторов гидроочистки в большинстве случаев основаны на использовании фосфорной и борной кислот [41-43]. Использование этих кислот позволяет увеличить активность катализаторов за счет снижения взаимодействия активного компонента и носителя. Однако в данном случае невозможно гарантировать селективный синтез активной фазы из-за сложного состава пропиточного раствора.

В растворах с комплексообразующими хелатами происходят сложные взаимодействия, которые определяются константами устойчивости образуемых комплексов, рН растворов, концентрациями хелатирующих агентов и активных металлов. Существует несколько точек зрения о взаимодействиях активных металлов в совместных растворах с комплексообразующими хелатирующими агентами. Одно из них основано на образовании индивидуальных комплексов Со(Ni) и Мо(W) в растворе. Так, в своей работе L. Medici и R. Prins [32] привели кривые существования комплексов Ni и Mo с NTA в индивидуальных растворах, как функцию от рН раствора и соотношения активных металлов, и дали термодинамические предсказания существования комплексов, отличающихся по составу, в совместном растворе при разных соотношениях Ni:Mo:NTA. Термодинамическое равновесие между молибдат и

Ni^{2+} ионами и хелатирующими лигандами позволяет утверждать, что в водном растворе НТА преимущественно связывается с Ni^{2+} ионами, так как $[\text{Ni}(\text{NTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ комплекс намного более стабильный, чем $[\text{MoO}_3(\text{NTA})]^{3-}$. При соотношении $\text{Ni}:\text{NTA} \leq 1$, весь НТА связан с Ni. При более высоких соотношениях $\text{Ni}:\text{NTA}$ и в области $\text{pH}=2\div 8$ не связанный с никелем НТА образует комплексы с молибденом. Например, в растворе, содержащем никель, молибден и НТА в соотношении 1:2:2, все ионы Ni^{2+} связаны с НТА, тогда как только половина молибдат ионов образует комплексы Мо-НТА. Оставшийся молибден присутствует в растворе в виде гептамолибдат или молибдат ионов.

Аналогичные результаты были получены при исследовании пропиточных растворов, содержащих Со, Мо и НТА [44]. Показано, что при соотношении $\text{Со}:\text{NTA}=1$, индивидуальные комплексы Со-НТА превалируют в растворе, тогда как образование комплексов Мо-НТА практически подавлено. При соотношении $\text{Со}:\text{NTA} > 1$ начинается происходит комплексообразование Мо с НТА. В случаях других хелатирующих агентов, например ЭДТА, щавелевой, лимонной кислот, этилендиамина и др., основное отличие от НТА будет состоять только в количестве связей, образуемых между хелатирующим агентом и металлом. Поэтому при правильном подборе концентрации хелатирующего агента можно регулировать комплексообразование активных металлов с хелатирующим агентом. Возможность синтеза в растворах комплексов активных металлов определенного состава позволяет оказывать влияние на строение активного компонента, а именно на дисперсность активного компонента, степень промотирования, количество активного компонента в виде нежелательных массивных сегрегированных частиц и т.д.

Согласно другому мнению, добавление в совместный $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo}(\text{W})$ пропиточный раствор хелатирующего агента приводит к образованию биметаллических комплексных соединений. В своей работе J.A.R. van Veen и др. [45] методом мёссбауэровской спектроскопии впервые показали, что добавление нитрилотриуксусной кислоты в совместный Со-Мо пропиточный раствор при соотношении $\text{NTA}:\text{Мо} > 1$ приводит к связыванию Со и Мо в биметаллическое комплексное соединение. При этом показано, что образующиеся в пропиточном растворе биметаллические комплексы стабильны на стадиях пропитки и сушки при невысоких температурах.

Формирование биметаллического Со-Мо комплекса в растворе, содержащем Со, Мо и ЛК в качестве хелатирующего агента, было подтверждено методами ЯМР, КРС, ИКС

и EXAFS [2]. Определено, что катион Co^{2+} координирован к тетрамерному $[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]^{4-}$ аниону, который образуется в растворе из ПМА и ЛК, через терминальные атомы кислорода, атомы кислорода, связанные с центральным атомом цитратного лиганда, и кислородами от двух карбоксильных групп. Образование биметаллических комплексов оказывает положительное влияние на формирование активного компонента, так как обеспечивает одновременный транспорт активных металлов в поры носителя и способствует селективному образованию активной Co-Mo-S фазы.

1.1.3. Влияние хелатирующих агентов на свойства катализаторов гидроочистки

Несколько патентов было опубликовано о положительном влиянии хелатирующих добавок на активность катализаторов гидроочистки [46-48]. Исследования показали, что увеличение активности катализаторов происходит в результате изменения свойств пропиточных растворов, взаимодействия активный компонент-носитель и, как следствие, изменения строения активного компонента в составе катализатора.

1.1.3.1. Вязкость раствора

Изменение свойств пропиточных растворов в первую очередь связано с возникающими взаимодействиями между хелатирующими агентами и активными металлами. Образование комплексных соединений позволяет получать воспроизводимые пропиточные растворы заданного состава. При постепенном удалении растворителя вязкость растворов хелатирующих комплексов увеличивается в результате образования геле-подобной субстанции [49-51]. Считается, что хелатирующие агенты играют роль не только лигандов, но и образуют мостики между активными металлами при удалении сольвата, тем самым формируя протяженные структуры и увеличивая вязкость раствора. В результате при сушке катализатора происходит уменьшение миграции активного компонента из середины гранулы носителя к её внешней поверхности и предотвращение образования массивных кристаллов, содержащих активные металлы, что обуславливает равномерное распределение активных металлов по поверхности носителя и их высокую дисперсность.

1.1.3.2. Дисперсность активных металлов

Помимо изменения вязкости раствора хелатирующие агенты оказывают влияние на дисперсность активного компонента за счет изменения взаимодействия носитель-

активный компонент на стадии пропитки. На стадии пропитки происходит распределение предшественников активного компонента на носителе в зависимости от следующих параметров: изоэлектрической точки (далее ИЭТ) носителя, химического состояния предшественников активных металлов и pH пропиточного раствора. ИЭТ определяет pH раствора, при котором заряд поверхности носителя будет равен нулю. В условиях пропитки в зависимости от pH раствора заряд поверхности носителя будет изменяться, и оказывать влияние на распределение предшественников активного компонента за счет различных взаимодействий с поверхностными группами носителя [52]. Введение хелатирующих агентов позволяет получать пропиточные растворы, содержащие Co(Ni) и/или Mo(W), в большом интервале pH и избежать формирования малорастворимых соединений или осадков при взаимодействии с поверхностью носителя. Формирование различных комплексов с хелатирующими агентами позволяет контролировать зарядовое состояние активных металлов и, следовательно, взаимодействие металл-содержащих комплексов с поверхностными группами носителя. Считается, что хелатирующие агенты препятствуют взаимодействию активный компонент-носитель. Поэтому при правильном подборе концентрации хелатирующего агента можно контролировать дисперсность активных металлов [53].

1.1.3.3. Сульфидирование активных металлов

Сульфидирование предшественников активного компонента – это важный шаг в приготовлении катализаторов, на котором происходит формирование сульфидного активного компонента. При этом активность и строение работающего катализатора зависит от сульфидирующей среды, параметров проведения процесса и строения катализатора после термообработки.

В своих работах A.M. de Jong и др. [54, 55] и L. Coulier и др. [56] показали методом РФЭС, что в отсутствии хелатирующего агента сульфидирование Co начинается при температуре 323 K и заканчивается при 373 K. При этом происходит замещение атомов кислорода на атомы серы в окружении Co. Сульфидирование Mo начинается при температуре 323°K и заканчивается при 448°K в случае Mo катализаторов [57] и при 493 K для CoMo катализаторов [58]. При сульфидировании катализаторов происходит замещение атомов кислорода на атомы серы в окружении активных металлов и формирование Co-Mo-S фазы со структурой молибденита MoS_2 . На первой стадии сульфидирования происходит переход оксида молибдена MoO_3 в сульфид молибдена

MoS₃. Далее происходит восстановление Mo⁶⁺ в Mo⁴⁺ с одновременным удалением избыточной серы из окружения молибдена, что приводит к формированию MoS₂. Стоит отметить, что при неполном сульфидировании молибдена на первой стадии в промежуточной области Mo находится в виде окисульфидных соединений. При этом формирование Mo⁴⁺ начинается при T > 423 К. Таким образом, сульфидирование Co завершается раньше формирования MoS₂. В своей работе Craje и др. [59], показали, что Co-Mo-S фаза формируется только при наличии Mo в виде кристаллического MoS₂. То есть в случае, если сульфидирование Co завершается ранее начала сульфидирования Mo, активная Co-Mo-S фаза не образуется. В отсутствии кристаллитов MoS₂ дисперсный сульфид кобальта агломерирует в относительно крупные частицы Co₉S₈.

Использование хелатирующего агента приводит к увеличению температуры сульфидирования Co(Ni) и практически не оказывает влияние на сульфидирование Mo. Температура сульфидирования Co в присутствии хелатирующего агента сдвигается в область 423 – 523 К. При этом изменяется порядок сульфидирования: сульфидирование кобальта начинается тогда, когда кристаллиты MoS₂ уже сформированы [54]. Таким образом, изменение температурного интервала позволяет сформировать частицы сульфида кобальта на краях уже образовавшейся MoS₂ фазы, что приводит к селективному синтезу Co-Mo-S фазы Тип II и III.

1.1.3.4. Взаимодействие активный компонент-носитель

Наиболее распространенный метод приготовления катализаторов гидроочистки основан на пропитке носителя растворами соединений активных металлов. При таком методе приготовления катализаторы после пропитки сушат и/или прокаливают. При использовании хелатирующих агентов стадия прокаливания не проводится во избежание разложения и удаления хелатирующих агентов из состава катализатора.

В отсутствии хелатирующих агентов Co(Ni) и Mo(W) в водном растворе в зависимости от pH раствора и концентраций металлов образуют соединения, описанные в п. 1.1.2.1 и 1.1.2.2. При нанесении эти соединения либо сорбируются на поверхности носителя, превращаясь при прокаливании в соответствующие оксиды, либо внедряются в решетку носителя, образуя с ним различные соединения. В обоих случаях сильное взаимодействие с носителем приводит к снижению активности катализатора. Добавление хелатирующих агентов в растворы, содержащие активные металлы, приводит к образованию комплексных соединений. При этом после адсорбции на

поверхности носителя снижение взаимодействия активный компонент-носитель происходит за счет экранирования металлов от носителя хелатирующими лигандами [45, 60, 61].

Взаимодействие хелатирующих агентов с предшественниками активных металлов, которое приводит к уменьшению силы взаимодействия последних с функциональными группами носителя, может осуществляться двумя путями: образование комплексов с одним или несколькими активными металлами и связывание хелатирующих агентов с определенными группами носителя.

Взаимодействие хелатирующих агентов с активными металлами в большинстве случаев приводит к образованию комплексных соединений. Причем в зависимости от концентрации хелатирующего агента происходит образование стабильных комплексов с одним или несколькими металлами. При пропитке комплексы не распадаются на металл и хелатирующий агент, а сорбируются на поверхности носителя. При этом отмечено, что между носителем и активным металлом образуется некоторое подобие «экрана», который снижает влияние носителя на активный компонент. В качестве примера можно привести систему Ni-Mo-этилендиамин, нанесенную на оксид кремния. Так, для системы Ni-Mo, нанесенной на SiO_2 , было показано, что на спектрах EXAFS К-края Ni в области $3 \text{ \AA}$ присутствует сигнал от решетки Si, что указывает на образование соединений Ni с Si [60]. При добавлении этилендиамина в раствор и увеличении соотношения этилендиамин/Ni происходит уширение пика от Si в спектре. Пик полностью исчезает при соотношении около 6, когда Ni полностью окружен молекулами этилендиамина, что указывает на то, что этилендиамин предотвращает гидролитическую адсорбцию никеля на носитель и формирование соединений никеля с кремнием. Приведенный пример описывает образование комплекса с одним из активных металлов. Однако при выборе определенного хелатирующего агента и подборе его концентрации возможно образование комплексов с присутствующими в растворе активными металлами, как, например, в случае с ЭДТА или НТА в совместных Co-Mo растворах. Взаимодействие хелатирующих агентов с двумя металлами приведет к уменьшению гидролитической адсорбции обоих металлов на поверхности носителя, тем самым снижая их взаимодействие. Однако положительный эффект от снижения взаимодействия с носителем может быть нивелирован различиями в температурах сульфидирования, как описано в п.1.1.3.3.

Если хелатирующие агенты не образуют связей с активными металлами, то снижение взаимодействия активных металлов с носителем осуществляется за счет образования связей хелатирующего агента с определенными функциональными группами носителя [62]. Использование таких хелатов дает возможность контролировать взаимодействие активных металлов с поверхностью носителя. То есть можно ограничить сорбцию активных металлов только на функциональных группах носителя, на которых происходит формирование высокоактивной фазы II и III типа.

Таким образом, природа хелатирующего агента влияет на его химическое взаимодействие с компонентами катализатора и определяет сорбцию металлов на поверхности носителя. Во всех случаях использования хелатирующих агентов в приготовлении катализаторов спектральными методами показано уменьшение взаимодействия активных металлов с носителем.

1.1.3.5. Оптимальные соотношения хелатирующий агент/активный металл

Ранее в своей работе J.A.R. van Veen и др. [45] обнаружили, что активная Co-Mo-S фаза Тип II селективно формируется на поверхности носителя, если при приготовлении катализаторов гидроочистки добавлять NTA в пропиточный раствор. Обнаружено, что Co-Mo катализаторы, приготовленные с NTA, более активны по сравнению с катализаторами, приготовленными традиционными методами, которые содержат в своем составе активный компонент преимущественно в виде Co-Mo-S фазы Тип I.

Позднее M.A. Lelias и др. [58] показали, что NTA оказывает существенное влияние на активность Co-Mo катализаторов в гидрообессеривании тиофена в газовой фазе. В данном случае при использовании NTA авторы смогли увеличить активность катализатора более чем в 2,5 раза. Обнаружено, что активность зависит от концентрации NTA в катализаторе и достигает максимума для соотношения $NTA/Co = 3,5$. В тоже время K. Inatuga и др. [44] показали, что оптимальным соотношением NTA/Co для Co-Mo катализаторов составляет 2. Разница в полученных соотношениях для одного и того же хелатирующего агента связана с различиями в методах приготовления и в условиях испытаний катализаторов.

В работе R. Cattaneo и др. [60] показано, что положительный эффект на каталитическую активность оказывают не только аминокислоты, такие как NTA. Амины, краун-эфиры и органические кислоты также увеличивают каталитическую

активность. Однако, лиганды с большим количеством функциональных групп (NTA, ЭДТА, ЛК) оказывают наибольшее влияние.

Различие в количестве координационных групп хелатирующего лиганда и в его способности образовывать комплексы с активными металлами определяет оптимальные соотношения хелатирующий лиганд/активный металл в растворе, необходимые для достижения максимальной активности катализатора. Так, было показано [63], что при использовании этилендиамина в качестве хелатирующего агента наибольшая активность Ni-Mo/SiO₂ катализатора достигается при соотношении этиленdiamин/Ni > 4. При использовании других хелатирующих агентов оптимальное соотношение хелатирующий агент/Ni будет другим. Например, если заменить этиленdiamин на NTA, то оптимальное соотношение NTA/Ni составляет 2. Дальнейшее увеличение соотношения хелатирующий агент/Ni в обоих случаях приводит к уменьшению активности катализатора. Зависимость активности катализатора от концентрации хелатирующего агента легко объяснить, если принять во внимание взаимодействие хелатирующих агентов с активными металлами в растворе. Этиленdiamин в совместном Ni-Mo растворе образует комплексы только с Ni. При соотношении этиленdiamин/Ni > 4 весь Ni связан с этиленdiamином. Избыточный этиленdiamин находится в растворе в свободной форме и сорбируется на носителе на стадии пропитки. Вероятно, этиленdiamин блокирует группы носителя, которые являются предпочтительными для сорбции молибдена для образования высокоактивной Ni-Mo-S фазы. В присутствии избыточного количества NTA происходит формирование [MoO₃(NTA)]³⁻ комплекса. Образование такого комплекса расширяет температурный интервал сульфидирования Mo, при этом температурный интервал сульфидирования Ni остается неизменным. Надо учесть, что формирование активной Ni-Mo-S фазы происходит на уже сформированных слоях MoS₂ структур. Поэтому в случае расширения температурного интервала сульфидирования молибдена часть никеля будет превращена в сульфид до того, как будут сформированы все слои MoS₂ необходимые для формирования активной фазы.

Образование комплекса хелатирующий агент-Co(Ni) накладывает ограничение на концентрацию хелатирующего агента в пропиточном растворе. Оптимальным содержанием хелатирующего агента будет концентрация, соответствующая полной координации к Co(Ni). Избыточное содержание хелатирующего агента нежелательно из-за возможности растворения носителя при пропитке. Кроме того избыток

хелатирующего агента увеличивает стоимость катализатора из-за лишней траты реактивов. В случае хелатирующих агентов, способных образовывать стабильные комплексы с молибденом, ситуация отличается. Так, добавление лимонной кислоты в совместный Со-Мо раствор приводит к формированию биметаллического комплексного соединения [2, 64]. Образование комплекса было доказано различными физико-химическими методами [2]. Биметаллические комплексы обладают рядом свойств, которые позволяют селективно синтезировать высокоактивную фазу. Так, лимонная кислота в комплексе $(\text{CoL}_x)[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, которая входит в координационную сферу молибдена и связывает катион кобальта, препятствует взаимодействию активных металлов с носителем, что положительно влияет на активность катализатора.

Все исследования по использованию хелатирующих агентов в приготовлении катализаторов гидроочистки показали, что присутствие хелатирующих агентов в пропиточном растворе, содержащем активный металл, позволяет получить более активный катализатор по сравнению с катализатором без добавления хелатирующего агента. Для получения высокоактивного катализатора, необходимо учитывать природу хелатирующего агента, его взаимодействие с активными металлами в пропиточном растворе и при нанесении на носитель.

1.1.4. Выбор хелатирующего агента

Выбор хелатирующего агента при приготовлении катализаторов гидроочистки складывается из нескольких факторов, которые определяют химизм пропиточного раствора. В первую очередь необходимо иметь представление о взаимодействии хелатирующих агентов с активными металлами. Образование стабильных комплексов – ключевой момент приготовления пропиточного раствора. Хелатирующие агенты влияют на pH пропиточного раствора, который определяет сорбцию соединений активных металлов на поверхности носителя. При взаимодействии раствора с носителем поверхностные группы последнего приобретают определенный заряд в зависимости от ИЭТ. При этом комплексные соединения, присутствующие в растворе, будут реагировать с определенными группами носителя. Таким образом, можно регулировать распределение активных металлов на поверхности катализатора.

Наибольшее распространение получили хелатирующие агенты, добавление которых в пропиточный раствор приводит к образованию кислой среды. К таким хелатирующим

агентам относят карбоновые кислоты, например, лимонную, винную, нитрилотриуксусную кислоты. Однако при использовании $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве носителя необходимо учитывать, что в кислых растворах происходит растворение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в результате чего происходит образование крошки и пыли и снижается механическая прочность. За счет разрушения носителя во время пропитки возможна потеря части активного компонента. Поэтому для кислых пропиточных растворов существует ограничение по времени пропитки. В случае щелочных растворов эффект травления наблюдается в меньшей степени.

«Кислые» хелатирующие агенты часто используют в приготовлении катализаторов гидроочистки и широко представлены в научной литературе. В то время как «щелочные» хелатирующие агенты относятся к малоизученной области. Исследование возможностей использования «щелочных» хелатов поможет расширить представления о химии хелатов различной природы при приготовлении катализаторов гидроочистки.

1.1.5. Термообработка катализаторов гидроочистки, приготовленных с использованием хелатирующих агентов

При традиционном приготовлении катализаторов носитель, пропитанный водным раствором ионов металлов, сушат при 110-120°C и прокаливают при 550°C [65]. Прокаливание катализаторов необходимо для удаления нежелательных соединений, присутствие которых ингибирует каталитическую активность.

Известно, что присутствие хелатирующих лигандов в составе катализаторов, таких как карбоновые кислоты, приводит к увеличению каталитической активности за счет взаимодействия с активными металлами. Поэтому при использовании карбоновых кислот прокаливание катализаторов нецелесообразно, так как органические лиганды будут разлагаться при высоких температурах и удаляться из состава катализатора [66]. Удаление лиганда приводит к увеличению взаимодействия активный компонент-носитель, что снижает активность катализатора.

В научных работах, посвященных использованию азотсодержащих лигандов для приготовления катализаторов гидроочистки, не сделаны однозначные выводы по влиянию термообработки на свойства катализаторов. С одной стороны, присутствие хелатирующих агентов должно ограничивать взаимодействие металлов с носителем. С другой стороны, в таких лигандах присутствует азот, который может ингибировать

каталитическую активность также как и в случае нитратов. Поэтому вопрос о необходимости проведения высокотемпературной обработки остается спорным.

1.2. Параметры носителя катализаторов гидроочистки

Эксплуатационные характеристики катализатора относят к важным параметрам, которые необходимо учитывать при разработке эффективного промышленного катализатора гидроочистки.

Большинство исследований катализаторов гидроочистки направлены на охарактеризацию и улучшение свойств каталитических центров или активной фазы. Активность катализаторов гидроочистки во многом зависит от строения активного компонента и процентного содержания активных металлов в составе катализатора. Строение активного компонента определяет методика приготовления катализатора, в частности методика нанесения активных металлов, параметры термообработки и активации. В настоящее время описано большое количество работ по селективному синтезу активного компонента, отличающегося строением и морфологией, в катализаторах гидроочистки различных нефтяных дистиллятов. Соответственно, подходы к частным решениям данной проблемы достаточно хорошо определены [7, 12, 29, 67, 68].

При использовании катализатора в промышленном масштабе необходимо учитывать множество факторов. В частности, выбор реактора накладывает ограничение на размер и форму каталитических частиц из-за требований к перепаду давлений по реактору, распределению газожидкостных потоков и т.д. Поэтому для повышения эффективности работы катализатора необходимо варьировать текстуру и морфологию частиц носителя и катализатора таким образом, чтобы обеспечить максимальную скорость реакции гидрирования сернистых соединений, продиктованную соотношением скорости реакции и диффузии. В частности, для гранул катализатора, которые используют в реакторах гидроочистки, взаимодействие между кинетикой и скоростями диффузии молекул реагентов и продуктов может изменяться путем варьирования размера носителя, его формы и пористой структуры.

В качестве носителей катализаторов гидроочистки могут быть использованы индивидуальные оксиды, например Al_2O_3 [16, 35, 59, 69], SiO_2 [49, 60], TiO_2 [70, 71], MgO [72, 73], ZrO_2 [74, 75] и т.д., или их смеси [76, 77], цеолиты [78, 79], алюмосиликаты [80], углеродные и композитные материалы [81]. Несмотря на то, что

катализаторы, приготовленные на оксидах титана, кремния, циркония и магния, могут проявлять гораздо большую активность в реакциях гидрообессеривания, в промышленности преимущественно используется $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, благодаря проявлению следующих свойств:

1. возможность получения носителя с формой и размером гранул и текстурными характеристиками, оптимальными для гидроочистки нефтяных дистиллятов;
2. практически полное отсутствие активности к протекающим в процессе гидроочистки реакциям гидрирования и гидрообессеривания;
3. термическая стабильность в условиях проведения процесса гидроочистки;
4. низкая стоимость.

Параметры носителя задают на стадии его приготовления. Так как $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ получают преимущественно путем термической дегидратации бемита (или псевдобемита) или в редких случаях байерита, то большинство промышленных способов приготовления активного оксида алюминия сводятся к получению этих гидроксидов (рис. 2) [82, 83]. Метод получения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для катализаторов гидроочистки, получивший наибольшее распространение, основан на осаждении гидроксида алюминия из растворов алюмината натрия или солей алюминия (азотной или сернокислрой) кислотой или щелочью с последующим его разложением. Условия осаждения (температура, pH, время и температура последующего старения осадка и другие параметры процесса) влияют на свойства гидроксида: его пористую структуру (при $T=110^\circ\text{C}$), дисперсность, компоновку первичных частиц во вторичные агрегаты и т.д. Для получения носителя порошок гидроксида петизируют щелочью или кислотой для получения формовочной пасты. Далее проводят формование экструдатов из пасты посредством экструдера. Полученные экструдаты сушат при температурах $110\text{-}120^\circ\text{C}$ и прокаливают при температурах выше 500°C . При данной температуре прокаливания происходит термическая дегидратация моногидроксида и его преимущественное превращение в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Рассматривая схему приготовления $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ путем осаждения гидроксида щелочами и кислотами можно отметить, что если варьировать условия проведения каждой стадии, можно существенно изменять свойства конечного носителя. Поэтому для получения носителя с требуемыми характеристиками необходимо тщательно контролировать условия проведения процесса.

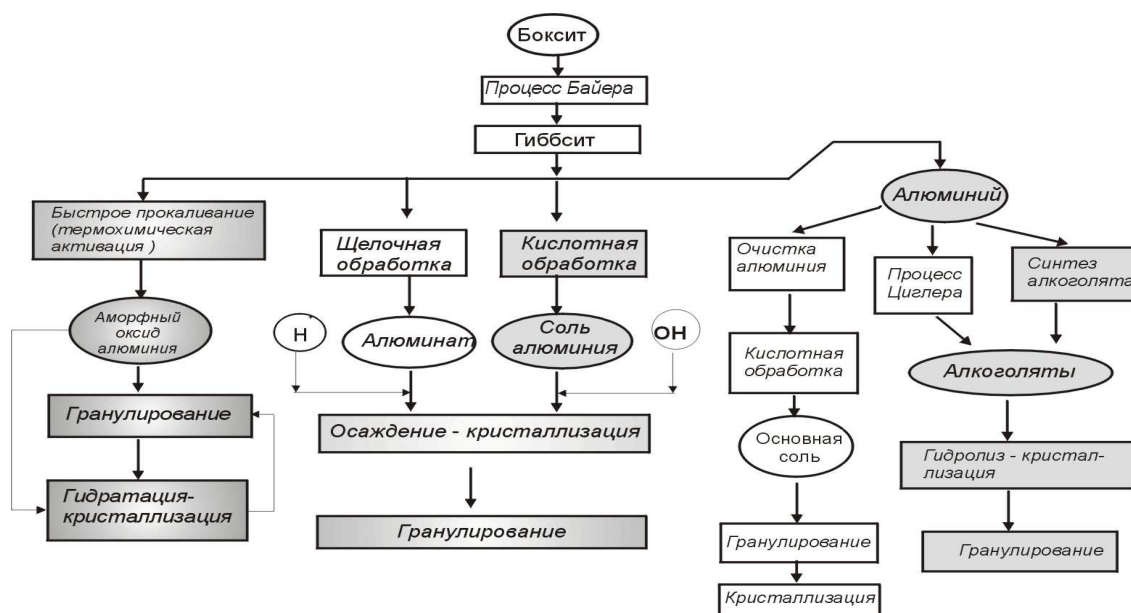


Рис. 2. Способы приготовления носителя на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [84]

Носители катализаторов гидроочистки должны удовлетворять определенным требованиям, а именно иметь оптимальные текстурные характеристики, такие как удельная поверхность и другие показатели пористой структуры. Кроме того, в процессе гидроочистки используют гранулированный катализатор и, как следствие гранулированный носитель, что выдвигает жесткое требование к механической прочности.

1.2.1. Текстурные характеристики носителей и катализаторов

Важными параметрами катализатора, которые влияют на его активность, являются текстурные характеристики. К текстурным характеристикам, оказывающим наибольшее влияние на активность и эксплуатационные характеристики катализатора, относят площадь поверхности, средние объем и диаметр пор. При этом существует несколько факторов, которые необходимо учитывать для оптимизации вышеприведенных текстурных параметров.

В первую очередь, при приготовлении катализатора необходимо тщательно подбирать содержание активных металлов для оптимизации его каталитических свойств. Принимая во внимание исследования структуры активного компонента, можно утверждать, что один из критериев выбора содержания активных металлов обусловлен получением максимального количества активной Co-Mo-S фазы Тип II [85]. В результате содержание Mo в катализаторе подбирают таким образом, чтобы увеличить общую концентрацию краевых MoS_2 центров необходимых для расположения

промотирующих атомов Со. Таким образом, содержание металлов в нежелательных низкоактивных фазах сводится к минимуму [85]. Поэтому для получения катализатора с максимальным содержанием активной Со-Мо-S фазы Тип II необходимо стремиться к монослойному покрытию поверхности носителя активным компонентом. Высокоактивные катализаторы для производства низкосернистых топлив содержат 8-15% Мо и 1-5% Со(Ni) [86, 87], что приблизительно соответствует монослойному покрытию оксида алюминия с площадью поверхности 200-250 м²/г.

Удельная поверхность катализаторов зависит от среднего диаметра пор, который в свою очередь подбирают в зависимости от размера серосодержащих молекул сырья (рис. 3). Катализаторы с высокой поверхностью и средним диаметром пор до 120 Å проявляют высокую активность в гидроочистке средних дистиллятов из-за высокой дисперсности металлов. В случае тяжелого высококипящего сырья требуется большой средний диаметр пор для увеличения доступа молекул сырья к внутренней поверхности катализатора [88]. Кроме того, необходимо учитывать зауглероживание катализатора в результате протекания различных побочных реакций, а также осаждение на поверхности катализатора тяжелых металлов, присутствующих в сырье. Исследование катализаторов до и после реакции позволило установить, что из-за отложения углерода и металлов форма пор катализатора изменяется от «цилиндрической» до «бутылочного горлышка» [89]. В результате возникают диффузионные ограничения, что приводит к снижению каталитической активности. С другой стороны, катализаторы с маленькой поверхностью и большим объемом пор менее активны из-за низкой концентрации активных центров. Однако дезактивация таких катализаторов в результате закупорки пор происходит медленнее и их способность аккумулировать металлы, такие как ванадий, намного больше.

В работе [90] приведена формула для оценки начальной десульфуризационной активности катализатора: степень гидрообессеривания (вес. %) = $K + 13,2V_p + 2356V_p/d_p + 0,006d_p$, где K – константа, зависящая от условий реакции, V_p – объем пор, d_p – диаметр пор. Если считать, что объем пор является постоянной величиной, то для конкретного процесса можно вычислить оптимальный диаметр пор из формулы: $d_p = (2356V_p/0,006)^{0,5}$. Тогда для гидроочищаемого сырья известного состава можно подобрать носитель с оптимальным диаметром пор. В обзоре Ancheyta и др. [91] приведены диапазоны оптимальных значений площади поверхности и диаметра пор для

гидроочистки различных нефтяных дистиллятов. На рис. 3 видно, что для гидроочистки средних дистиллятов, таких как дизельное топливо и бензин, необходимо подбирать мезопористые носители с площадью поверхности более 200 м²/г и средним диаметром пор 7-18 нм.

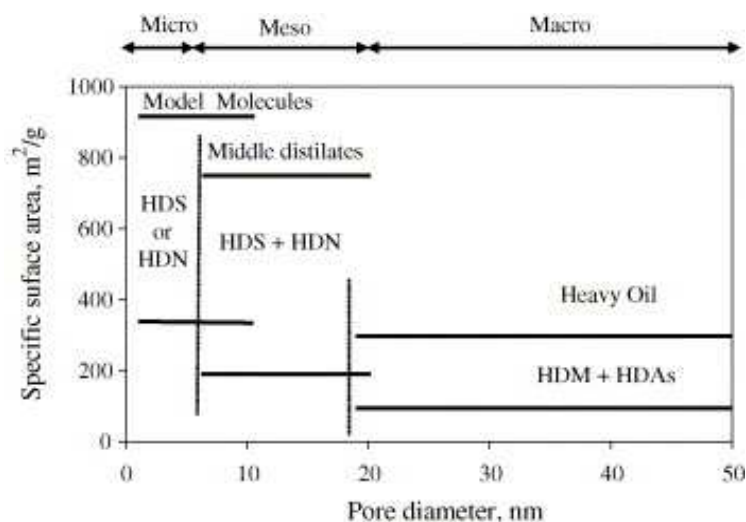


Рис. 3. Оптимальные значения диаметра пор и площади поверхности для катализаторов гидроочистки различных нефтяных дистиллятов [91]

Объем пор носителя задается на стадии получения формовочной пасты [92]. Формовочную пасту готовят смешением порошка для приготовления носителя с водой. При этом для пептизации к полученной смеси добавляют кислоту. В качестве кислоты обычно используют азотную кислоту, так как она свободно удаляется при термообработке конечных экструдатов. Для каждой формовочной пасты тщательно подбирают кислотный модуль, который определяется мольным отношением азотной кислоты к молю Al₂O₃ (моль HNO₃/моль Al₂O₃). Кислотный модуль влияет на объем пор носителя. Как правило, чем выше значение кислотного модуля, тем меньше объем пор конечного носителя.

Оптимальный объем пор катализатора гидроочистки определяется типом гидроочищаемого сырья. Для тяжелого по фракционному составу гидроочищаемого сырья требуется высокая температура процесса. Как следствие срок службы катализатора значительно меньше по сравнению с катализаторами гидроочистки более легких фракций вследствие его дезактивации. Дезактивация катализатора происходит за счет зауглероживания и осаждения металлов из сырья. При этом за первые месяцы работы может осажаться до 20 вес.% углерода (т.е. 20 г углерода на 100 г свежего катализатора) на поверхности и в объеме катализатора [93, 94]. С учетом неизбежно

образующихся углеродистых отложений нижняя граница допустимого объема пор для катализаторов средних и легких нефтяных дистиллятов не должна быть ниже $0,4 \text{ см}^3/\text{г}$. Верхняя допустимая граница зависит от концентрации активного компонента на единицу объема катализатора и составляет $0,7 \text{ см}^3/\text{г}$. Для исходных носителей объем пор должен быть выше из-за его уменьшения при нанесении активных металлов – $0,5 \div 0,8 \text{ см}^3/\text{г}$.

Несмотря на довольно точное определение требуемых текстурных характеристик для конкретного типа сырья, остается вопрос о локализации активного компонента в порах носителя. Локализация активного компонента может значительно изменяться в зависимости от распределения пор в носителе и от природы самого активного компонента. При изучении конкретного катализатора исследователи в основном обращают внимание на изменение показателей текстурных характеристик. Однако для оптимизации текстуры и строения катализатора необходимо учитывать характер распределения пор по размерам, который будет определять характер распределения активного компонента на стадии нанесения. Как было показано выше, для каждого типа сырья существует оптимальный диаметр пор катализатора. Поэтому необходимо, чтобы максимальную долю пор катализатора составляли поры данного диаметра. В случае широкого распределения пор по размерам, когда носитель содержит одинаковые доли пор разного диаметра, активный компонент будет неравномерно распределен по поверхности носителя и часть поверхности катализатора не будет задействована в реакции. Кроме того, некоторые носители могут содержать микропоры, которые на стадии нанесения заполняются активными металлами. При этом активный компонент, находящийся в микропорах недоступен для молекул серосодержащего сырья, что снижает степень его использования.

1.2.2. Механическая прочность носителей и катализаторов

Известно, что качественные промышленные катализаторы должны обладать не только высокой активностью и селективностью, но и высокой механической прочностью. Катализаторы в процессе эксплуатации подвергаются различным воздействиям, которые приводят к их постепенному разрушению.

В промышленных процессах гидроочистки нефтяных дистиллятов используют трехфазные реакторы. Эти реакторы включают в себя неподвижный слой катализатора, который находится в контакте с движущейся газо-жидкостной смесью реагентов и

продуктов. В процессе реакции потоки жидкого и газового сырья вызывают эрозию гранул, что способствует их разрушению. Механическое разрушение твердых катализаторов приводит к формированию фрагментов и частичек, которые вызывают неравномерное распределение жидкого и теплового потоков, увеличению давления в реакторе, загрязнению выходящего продукта, а в некоторых случаях и к загрязнению окружающей среды при попадании в стоки частиц катализатора. Физическое разрушение гранул катализатора приводит к остановке процесса и выгрузке катализатора чаще, чем потеря активности [95].

Одним из параметров, отвечающих за эксплуатационные характеристики катализатора, является его прочность. Выделяют два вида прочности катализатора: стойкость к истиранию и прочность на раздавливание. В зависимости от процесса один из этих видов прочности является наиболее значимым. Так, для коммерческих катализаторов гидроочистки значимым показателем является прочность на раздавливание. Недостаточная величина прочности катализатора может свести к нулю положительный вклад высокой каталитической активности, что зачастую является ограничивающим фактором при эксплуатации и регенерации промышленных катализаторов.

Раньше для определения механической прочности катализаторов гидроочистки широко использовались методы ASTM D4179-88a (Стандартный метод определения прочности на раздавливание одной гранулы формованного катализатора и носителя катализатора) и ASTM D6175-98 (Стандартный метод определения сопротивления радиальному раздавливанию прессованного катализатора вытянутой формы и частиц носителя катализатора). Эти методы основаны на измерении прочности отдельных, тщательно отобранных гранул, не имеющих дефектов и искривлений. Соответственно, эти методы не всегда давали достоверные результаты для реальных катализаторов, в особенности для катализаторов в форме экструдатов сложного сечения и небольших размеров, к которым относятся практически все современные катализаторы гидроочистки для получения низкосернистых топлив. Более достоверными являются методы, такие как Shell SMS 1471 или ASTM 7084-4, основанные на определении прочности гранул, находящихся в слое. В настоящее время заводы требуют, чтобы прочность катализаторов гидроочистки по этим методам была не ниже 1,5 МПа.

На практике катализаторы гидроочистки используют в виде экструдатов с различной формой сечения. Оптимальной формой гранул катализатора является та, при которой достигается равномерное распределение потока сырья по слою катализатора и низкий перепад давления по реактору. При этом для быстропотекающих реакций при медленной диффузии реагентов необходимо учитывать возникновение внутридиффузионных ограничений, которые приводят к неэффективному использованию зерна катализатора. Исследование фракций катализаторов с диаметром частиц $1/20 \div 1/8$ мм показало, что диффузионные ограничения играют важную роль в промышленном процессе гидроочистки, однако, использование мелких частиц не рационально из-за большого перепада давления по слою катализатора. Диффузионные ограничения обычное явление в процессах, где используют катализаторы с большими размерами частиц [96]. Эффективность использования катализатора зависит от геометрического фактора, который, в свою очередь определяют как соотношение между внешней поверхностью и объемом частицы. Обратное соотношение, которое будет иметь размерность длины, может быть рассмотрено как среднее расстояние, которое необходимо для проникновения молекулы вглубь частицы катализатора. На рис. 4 приведены возможные формы нанесенных катализаторов. Исследования показали, что наивысшую активность в гидроочистке проявляют катализаторы с маленьким диаметром и высоким соотношением поверхности к объему. Поэтому наиболее эффективными в гидроочистке являются гранулы с сечением в форме трилистника или четырёхлистника, диаметр которых не превышает 1,5 мм [91, 96, 97]. Однако с уменьшением размеров гранул неизбежно снижается их механическая прочность.

При заданной форме гранул катализатора механическая прочность зависит от его текстурных характеристик, которые задают на стадии формирования носителя и нанесения активных металлов. Наличие макроструктурных неоднородностей (трещин и других дефектов) и больших внутренних напряжений снижает прочность катализатора. Поэтому необходимо избегать формирования очень крупных пор. Кроме того, с увеличением объема пор механическая прочность носителя и катализатора также снижается. Поэтому подбирают оптимальную пористость катализатора для сохранения его прочности при необходимом значении внутренней поверхности. Выше было показано, что оптимальным для катализаторов гидроочистки средних дистиллятов является носитель с площадью поверхности $200-250 \text{ м}^2/\text{г}$, средним диаметром пор $7-18 \text{ \AA}$

и средним объемом пор 0,4-0,6 см³/г. При нанесении активных металлов наблюдается увеличение прочности катализаторов за счет уменьшения объема пор [98]. В некоторых случаях наблюдают увеличение прочности катализатора в два раза по сравнению с носителем при введении активных металлов, однако это типично для хрупких носителей и для большого содержания металлов.

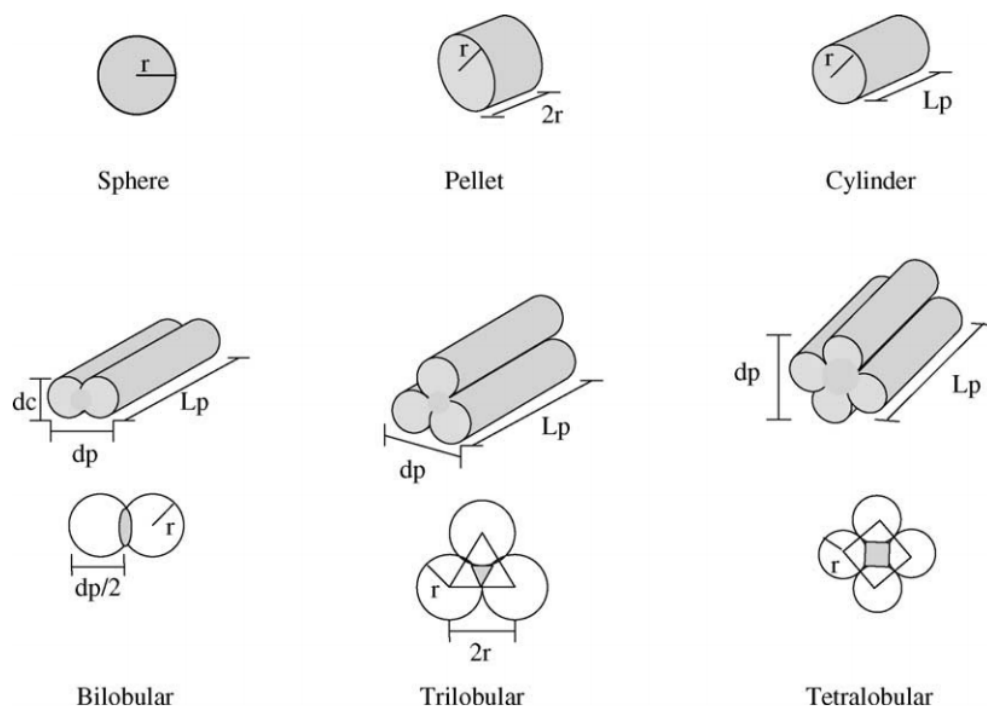


Рис. 4. Формы гранул катализаторов гидроочистки [91]

Прочность и текстурные характеристики катализаторов, оказывающие значительное влияние на каталитические свойства, в основном определяются прочностью и текстурой исходных носителей – экструдатов оксида алюминия, которые в свою очередь зависят от множества параметров. В случае одного и того же исходного псевдобемита в зависимости от природы и концентрации пептизирующего агента, влажности пасты, условий смешения, грануляции, сушки и прокалики могут быть получены самые разные результаты [99-101]. Условия промышленных методов приготовления экструдатов γ - Al_2O_3 укладываются в достаточно узкие рамки, поэтому текстура и прочность получаемых носителей в основном определяются свойствами исходного псевдобемита. При близком химическом и фазовом составе исходных порошков AlOOH , используемых для грануляции, свойства получаемых экструдатов γ - Al_2O_3 больше всего зависят от морфологии первичных кристаллов бемита или псевдобемита. Представленные на рынке бемиты отличаются способом получения и, как следствие, морфологией частиц.

При синтезе носителя на стадии пептизации происходит соединение частиц, что в процессе термообработки носителя приводит к образованию мест контактов. Число контактов определяется размерами первичных частиц и способом их упаковки. За счет образования контактов между частицами формируется текстура носителя и задается его механическая прочность. К настоящему моменту в литературе мало освещён вопрос влияния морфологии (псевдо-)бемита на механическую прочность носителей и катализаторов гидроочистки и не выделены параметры оптимальных частиц для синтеза механически прочного катализатора с высокой активностью в процессе гидроочистки.

Заключение

В настоящее время все большую популярность приобретает метод приготовления катализаторов гидроочистки, основанный на добавлении хелатирующих агентов в пропиточные растворы. Хелатирующие агенты обладают множеством свойств, которые позволяют селективно синтезировать высокоактивную Co-Mo-S фазу Тип II и III на поверхности носителя. В основном в качестве хелатирующих агентов используют карбоновые кислоты, например, лимонную, нитрилотриуксусную, винную кислоты. Эти хелатирующие агенты способствуют созданию кислой среды в пропиточном растворе, что вносит ограничения на стадии пропитки. При контакте кислого раствора с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит травление поверхности носителя и, как следствие, образование значительного количества крошки и пыли после пропитки. Использование пропиточных растворов с щелочной или нейтральной средой позволяет уменьшить количество образуемых крошки и пыли за счет уменьшения травления $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. К щелочным агентам относят такие соединения как этилендиамин и его производные. Применение щелочных агентов при приготовлении катализаторов гидроочистки мало распространено и малоизучено. Однако известно, что в некоторых случаях их использование может оказывать сильное влияние на химию взаимодействия активных металлов в растворе и их дальнейшее взаимодействие с носителем, значительно упрощая технологию приготовления катализаторов.

Помимо усовершенствования способа приготовления существует проблема по оптимизации параметров носителя. В настоящее время потребители устанавливают новые требования к катализаторам гидроочистки и их носителям. Так, прочность катализаторов гидроочистки, измеренная по методу Shell SMS 1471 или ASTM 7084-4, не должна быть ниже 1,5 МПа. При этом необходимо, чтобы текстура катализатора

обеспечивала эффективное использование поверхности и объема гранул катализатора. Текстуру катализатора и его прочность определяют характеристики носителя, которые, в свою очередь зависят от множества факторов. В приведенном выше обзоре показано, что условия промышленных методов приготовления экструдатов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ укладываются в достаточно узкие рамки, поэтому текстура и прочность получаемых носителей в основном определяются свойствами исходного псевдобемита. В случае если псевдобемиты мало отличаются по химическому и фазовому составу, то текстура и прочность катализаторов будет определяться морфологией частиц исходного псевдобемита. Поэтому, изучение влияния морфологии исходных частиц является важной задачей для оптимизации свойств носителя.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Используемые реактивы

Реактивы для синтеза комплексных соединений

Для синтеза комплексных соединений и катализаторов использовали реактивы производства Sigma-Aldrich и Alfa Aesar: аммония парамолибдат $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, кобальта (II) оксалат двухводный $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кобальта (II) гидроксид $\text{Co}(\text{OH})_2$, лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, нитрилотриуксусная кислота $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6$, этилендиамин $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ и кобальта (II) цитрат двухводный $\text{Co}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Нитрилотриацетат кобальта $\text{Co}_3(\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ синтезировали из $\text{Co}(\text{OH})_2$ и нитрилотриуксусной кислоты по методикам, аналогичным описанным в [102, 103].

Носители для синтеза катализаторов для изучения влияния текстуры носителя на локализацию активного компонента

Для изучения влияния текстуры носителя на локализацию активного компонента использовали два носителя на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, сформованных в виде трилистника, производства Sasol GmbH (Германия) и ЗАО «Промышленные катализаторы» (Рязань, Россия) с текстурными характеристиками, приведенными в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ производства Sasol GmbH (Германия) и ЗАО «Промышленные катализаторы»

Обозначение	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний диаметр пор, $\text{\AA}$
Al-1*	217	0,75	138
Al-2**	216	0,51	94

* - носитель ЗАО Промышленные катализаторы (Рязань, Россия);

** - носитель Sasol GmbH (Германия).

В работе использовали экструдаты с внешним диаметром 1,3 мм, длиной 2-7 мм. Перед нанесением комплексов носитель прокачивали на воздухе при 550°C 4 ч.

Реактивы для синтеза экструдатов носителей для изучения влияния морфологии частиц псевдобемита на активность и прочностные характеристики носителей и катализаторов

Для синтеза экструдатов носителей использовали промышленные порошки псевдобемита AlOOH :

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;

3. Псевдобемиты производства ИСХЗК (Ишимбай, Россия), синтезированные по технологии термохимической активации гиббсита с последующей пластификацией в автоклаве азотной кислотой и распылительной сушкой [104], и отличающиеся условиями пластификации (ИСХЗК-1 и ИСХЗК-2)

Основные характеристики порошков даны в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики порошков псевдобемита, использованных для приготовления носителей

Образец	Pural SB	ТН-60	ТН-80	ТМ-50	ТМ-70	Химтэк	ИСХЗК -1	ИСХЗК -2
Содержание Al_2O_3 , %	72,0	72,5	73,0	72,5	73,0	72,0	72,0	72,5
Кристаллическая структура	Псевдобемит							
Примеси, вес. %	0,001Na					0,07Ca 0,01Fe 0,005Na 0,002Mg	0,05Ca 0,005Fe 0,04Na 0,01Mg	0,03Ca 0,02Fe 0,02Na 0,01Mg
Средний размер кристаллов (РФА), нм	5	8	10	7	8	10	10	17
Размер частиц порошка (d_{50} мкм)	58	31	32	45	45	56	57	59

Носитель для синтеза катализаторов для исследования влияния природы комплексных соединений и условий приготовления катализаторов на их активность

В качестве носителя катализаторов для исследования влияния природы комплексных соединений и условий приготовления катализаторов на их активность использовали носитель Al-1, характеристики которого приведены в табл. 2. Перед нанесением комплексов носитель прокачивали на воздухе при 550°C 4 часа.

2.2. Синтез, активация и тестирование катализаторов на основе $NH_4(C_2H_{10}N_2)_x[Co(C_2H_8N_2)_3][Mo_2O_7L] \cdot H_2O$ комплексов

2.2.1. Синтез биметаллических комплексов

Синтез $NH_4(C_2H_{10}N_2)_{0,5}[Co(C_2H_8N_2)_3][Mo_2O_7C_2O_4] \cdot H_2O$

В дистиллированной воде при перемешивании и комнатной температуре последовательно растворяли этилендиамин (далее обозначен еп), оксалат кобальта и ПМА, концентрации которых в полученном прозрачном растворе тёмно-коричневого цвета равны соответственно 2,282; 0,652 и 0,186 моль/л. Значение рН раствора составило 8,7. Готовили 100 мл раствора, далее 10 мл отделяли для записи УФ спектра, к оставшимся 90 мл при перемешивании добавляли 500 мл этилового спирта, образовавшийся оранжевый осадок (далее обозначен СоМоОх) отделяли на фильтре, промывали спиртом, сушили в вытяжном шкафу. Выход 96 %. Весовое содержание по химическому анализу, %: Мо, 26,8; Со, 8,7; N, 15,6; С, 16,0; Н, 4,8. Расчетное весовое содержание, %, для $\text{CoMo}_2\text{N}_8\text{C}_9\text{O}_{12}\text{H}_{21}$, %: Мо, 27,5; Со, 8,5; N, 16,1; С, 15,5; Н, 5,0.

Синтез $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Mo}_2\text{O}_7\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Синтез и выделение комплекса, далее обозначенного СоМоСитр, проводили аналогично синтезу СоМоОх с той разницей, что концентрации этилендиамина, цитрата кобальта и ПМА в растворе равны соответственно 2,604; 0,217 и 0,186 моль/л. Значение рН раствора составило 10,4. Кроме того, для обеспечения необходимого соотношения компонентов, в раствор после цитрата кобальта добавлена лимонная кислота с концентрацией 0,217 моль/л. Выход 95%. Весовое содержание по химическому анализу, %: Мо, 22,7; Со, 7,1; N, 14,8; С, 20,6; Н, 5,6. Расчетное весовое содержание, %, для $\text{CoMo}_2\text{N}_9\text{C}_{14}\text{O}_{15}\text{H}_{45}$, %: Мо, 23,1; Со, 7,1; N, 15,2; С, 20,2; Н, 5,4.

Синтез $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Mo}_2\text{O}_7\text{NC}_6\text{H}_6\text{O}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Синтез и выделение комплекса, далее обозначенного СоМоНТА, проводили аналогично синтезу СоМоСитр с той разницей, что концентрации этилендиамина, нитрилотрицетата кобальта, нитрилотриуксусной кислоты и ПМА в растворе равны соответственно 2,608; 0,217; 0,217 и 0,186 моль/л. Значение рН раствора составило 7,8. Выход 95 %. Весовое содержание по химическому анализу, %: Мо, 22,9; Со, 7,1; N, 16,2; С, 21,1; Н, 5,3. Расчетное весовое содержание, %, для $\text{CoMo}_2\text{N}_{10}\text{C}_{14}\text{O}_{14}\text{H}_{46}$, %: Мо, 23,2; Со, 7,1; N, 16,9; С, 20,3; Н, 5,5.

2.2.2. Синтез пропиточных растворов

Пропиточные растворы, содержащие $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_x[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Mo}_2\text{O}_7\text{L}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (СоМоL), синтезировали согласно следующей методике: в дистиллированной воде растворяли 0,984 моль/л гидрооксида кобальта $\text{Co}(\text{OH})_2$, 3,5 моль/л этилендиамина

$C_2H_8N_2$ и карбоновую кислоту. Мольное соотношение Co/карбоновая кислота составило 1 для всех комплексов. К получившемуся раствору темно-рыжего цвета добавили 0,278 моль/л ПМА. Концентрации комплексов подбирали таким образом, чтобы получить в конечном катализаторе содержание металлов Mo – 9 вес. %, Co – 3,5 вес. %.

2.2.3. Синтез катализаторов на основе биметаллических комплексов состава $NH_4(C_2H_{10}N_2)_x[Co(C_2H_8N_2)_3][Mo_2O_7L] \cdot H_2O$

Для всех образцов был использован одинаковый оксид алюминия производства Sasol GmbH (Германия). Носитель в форме трилистника имел следующие текстурные параметры: удельная площадь поверхности 216 м²/г, средний объем пор 0,50 см³/г, средний диаметр пор 93 Å.

Катализаторы готовили методом вакуумной пропитки [64] по влагоёмкости носителя растворами, содержащими CoMoL комплексы. После пропитки полученные образцы были разделены на 5 частей и высушены в токе воздуха при температуре 120, 200, 300, 400 и 500°C. В результате были получены три серии нанесенных катализаторов CoMoOx-Al-T, CoMoCitr-Al-T, CoMoNTA-Al-T, где T – температура термообработки. Для определения содержания активных металлов катализаторы прокаливали 550°C. Концентрации активных металлов составили: CoMoOx-Al-T – 9,1 вес. % Mo, 2,5 вес. % Co; CoMoCitr-Al-T – 9,1 вес. % Mo, 2,5 вес. % Co; CoMoNTA-Al-T – 9,1 вес. % Mo, 2,5 вес. % Co.

2.2.4. Сульфидирование и тестирование катализаторов

Для сульфидирования и тестирования в гидроочистке катализаторы использовали в виде фракции 0,25-0,50 мм. Сульфидирование катализаторов проводили в токе H_2S 500 ч⁻¹ при атмосферном давлении с подъемом температуры от 20 до 200°C в течение 1 ч, затем выдерживали 2 ч при 200°C, 1 ч поднимали температуру до 400°C и опять выдерживали при 400°C в течение 2 ч. Сульфидированные катализаторы обозначены CoMoOx-S-T, CoMoCitr-S-T и CoMoNTA-S-T.

Катализаторы CoMoOx-S-T, CoMoCitr-S-T и CoMoNTA-S-T тестировали в гидроочистке модельного сырья в следующих условиях: 2,5 МПа, T=260°C, объемная скорость подачи сырья (ОСПС) 5 ч⁻¹ и H_2 /сырье=150 нм³ H_2 /м³сырья. Состав модельного сырья был следующим, % мас.: 5% тиофена, 10% гексена-1, 5% толуола и 80% гептана. В таких условиях выход продукта составлял 94-98%. Состав газа и жидкого продукта анализировали на хроматографе серии «Хромос ГХ-1000», оснащенного капиллярной

колонок Rtx-DHA 100 м, 0,25мм ID, 0,5мкм. Далее сводили материальный баланс. Активность катализаторов оценивали по конверсии тиофена в реакции гидрообессеривания:

$$\chi = \frac{C_s^0 - C_s}{C_s^0} \times 100\%,$$

где C_s^0 - содержание тиофена в сырье (мас. %) и C_s - содержание тиофена в продукте гидроочистки (мас. %).

Константы скорости реакции псевдопервого порядка гидрообессеривания тиофена k_{HDS} [моль·г⁻¹·ч⁻¹] для всех катализаторов были рассчитаны с использованием формулы, приведенной в [26]:

$$k_{hds} = -\frac{F_T}{W} \ln(1 - \chi_T),$$

где F_T – поток тиофена [моль·ч⁻¹], W – вес катализатора, χ – конверсия тиофена.

Тестирование катализаторов проводили в течение 24 часов, из которых первые 12 часов катализатор выдерживали в заданных условиях, а последующие 12 часов отбирали пробы для анализа.

2.2.5. Приготовление катализаторов сравнения

В качестве предшественника активного компонента для катализаторов сравнения использовали $(CoL)_x[Mo_4(C_6H_5O_7)_2O_{11}] \cdot xH_2O$ (здесь и далее KGO) комплекс, синтезированный в растворе из $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ и $(NH_4)_4[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$ по методике, описанной в [2]. Синтез катализаторов, их термообработку, сульфидирование и тестирование осуществляли по методике, описанной в п. 2.2.3. и 2.2.4. Сульфидированные катализаторы обозначали KGO-S-T. Содержание активных металлов в образцах KGO-S-T составило 10,0% Mo и 2,9% Co.

2.3. Синтез, активация и тестирование катализаторов для изучения влияния текстуры носителя на локализацию активного компонента

2.3.1. Приготовление катализаторов для изучения влияния текстуры носителя на локализацию активного компонента

Для синтеза катализаторов использовали носители Al-1 и Al-2, параметры которых даны в п. 2.1. В качестве предшественника активного компонента использовали биметаллический комплекс KGO. Методика нанесения активного компонента описана в [64]. Концентрации комплекса в растворе подбирали таким образом, чтобы получить

четыре образца катализатора с различным содержанием молибдена и кобальта, концентрация которых в сульфидном образце должна лежать в пределах 3,5÷12,5 %. После пропитки все катализаторы были высушены при температуре 120°C в течение 5 ч или высушены, а затем прокалены при 550°C в течении 5 ч. Характеристики полученных образцов приведены в табл. 3

Таблица 3. Характеристики образцов катализаторов для изучения влияния текстуры носителя на локализацию активного компонента

Название образца	Носитель	Условия термообработки, °C – количество часов	Содержание металлов, %
KGO-S-Al-1	Al-1	120 - 5	1) Co-3,9, Mo-12,3 2) Co-3,3, Mo-10,3
KGO-OS-Al-1	Al-1	120 - 5, 550 - 5	3) Co-2,4, Mo-7,9 4) Co-1,4, Mo-4,5
KGO-S-Al-2	Al-2	120 - 5	1) Co-3,0, Mo-9,3 2) Co-2,4, Mo-7,7
KGO-OS-Al-2	Al-2	120 - 5, 550 - 5	3) Co-2,6, Mo-5,3 4) Co-1,1, Mo-3,6

2.3.2. Активация и тестирование катализаторов для изучения влияния текстуры носителя на локализацию активного компонента

Сульфидирование катализаторов осуществляли по методике, описанной в п. 2.2.4. Катализаторы тестировали в гидроочистке дизельного топлива (далее обозначено как ДТ1), содержащего 1,05 вес.% S, при следующих условиях: T=345°C, P=3,5 МПа, ОСПС=2 ч⁻¹ и соотношении H₂/сырье=300 нм³/м³. Во всех случаях брали 4,0 г сульфидированного катализатора. В таких условиях выход жидкого продукта составил 94–96%. Выход на режим и отбор проб осуществляли по методике, описанной в п. 2.3.2.

2.4. Синтез, активация и тестирование катализаторов на основе псевдобемитов различной морфологии

2.4.1. Приготовление носителей из псевдобемитов различной морфологии

Все носители синтезировали по идентичной процедуре. В смесителе с Z-образными лопастями в течение 1 ч готовили формовочную пасту при массовом соотношении компонентов AlOOH/H₂O/HNO₃=1/0,7-0,8/0,014 (мольное отношение HNO₃/Al₂O₃=0,03). Такие соотношения компонентов были специально подобраны на основании множества предварительных экспериментов и достаточно хорошо подходят для каждого из изученных порошков. Увеличение количества воды в пасте приводит к резкому снижению механической прочности и слипанию гранул, кроме того, избыточная вода отжимается при формовке. Уменьшение количества воды приводит к резкому

возрастанию давления формовки и образованию задигов (драконовских гребней) на поверхности гранул. Увеличение количества HNO_3 приводит к уменьшению диаметра пор, кроме того, получаемые носители становятся стеклообразными и хрупкими. Уменьшение количества HNO_3 приводит к снижению механической прочности.

Полученную пасту формовали через фильеру из фторопласта с отверстием в форме трилистника на поршневом экструдере VINCI при давлении $P=3,5-4,0$ МПа и скорость движения поршня экструдера 1,2 мм/с. Экструдаты сушили 4 ч при 120°C в потоке воздуха; затем в течение 2 ч нагревали до 550°C со скоростью $4^\circ/\text{мин}$ и прокаливали при этой температуре 4 ч. Образцы имели различную усадку, но во всех случаях диаметр сечения укладывался в интервал 1,3-1,4 мм. Все образцы измельчали так, чтобы длина экструдатов лежала в интервале 3-6 мм. Далее эти образцы использовали для приготовления катализаторов и определения механической прочности.

2.4.2. Приготовление катализаторов на основе носителей из бемитов различной морфологии

Все катализаторы готовили методом вакуумной пропитки носителя раствором, содержащим биметаллический комплекс $(\text{CoL}_x)[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (далее обозначен как KGO), синтезированный в растворе из $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ по методике, описанной в [2]. Методика нанесения и сушки описана в [64]. Во всех случаях подбирали такие концентрации пропиточных растворов, чтобы готовый катализатор, содержал 11,0 вес. % Мо и 3,5 вес. % Со. Перед определением концентрации нанесённых металлов и измерением текстурных характеристик катализаторы прокаливали при 550°C 4 ч. Во всех остальных случаях использовали катализаторы, высушенные при 120°C . По данным элементного анализа, все катализаторы содержали $11,5 \pm 0,5$ % Мо и $3,3 \pm 0,2$ % Со.

2.4.3. Активация и тестирование катализаторов на основе носителей из псевдобемитов различной морфологии

Сульфидирование катализаторов осуществляли по методике, описанной в п. 2.2.4. Катализаторы тестировали в гидроочистке дизельного топлива (далее обозначено как ДТ2) со следующими характеристиками: содержание серы - 10800 wppm, плотность при 20°C – 0,855 г/мл и КК - 360°C). Во всех случаях брали 4,0 г сульфидированного катализатора. Эксперименты проводили в проточном реакторе из нержавеющей стали с неподвижным слоем катализатора при 3,8 МПа, $T=340^\circ\text{C}$, объемной скорости потока

сырья $2,0 \text{ ч}^{-1}$ и $\text{H}_2/\text{сырье}=300$. В таких условиях выход жидкого продукта составил 94–96 %, главным образом за счет эффективности сепаратора. Каждый тест проводили в течение 12 ч, в течение первых 6 ч пробы не анализировали, поскольку в это время проходила промывка установки и выход катализатора на стационарный уровень активности. В течение последующих 6 ч отбирали пробы каждый час и результаты анализов усредняли. Как правило, различия в измеренном содержании серы в каждом анализе не превышали 5 ppm.

2.5. Методы исследования физико-химических свойств растворов и твердых образцов

2.5.1. Химический анализ

Анализ на содержание молибдена и кобальта в катализаторах и исходных комплексах выполнен методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на приборе Optima 4300DV Perkin Elmer.

2.5.2. Анализ содержания серы, углерода, водорода и азота в твердых образцах

Анализ содержания серы, углерода и азота проводили с помощью элементного анализатора Vario EL Cube (ELEMENTAR Analysensysteme GmbH). Работа прибора основана на сжигании образца в каталитической колонке, отделении инородных газов, выделении оксидов углерода и азота и серы с помощью адсорбционно-десорбционных колонок и их определении на детекторе по теплопроводности.

2.5.3. ИК-спектроскопия (ИКС)

Инфракрасные спектры твердых комплексов и катализаторов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре BOMEM MB-102 (Канада) в диапазоне частот $4000\text{--}250 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} .

Твердые образцы для съемки готовились по стандартной методике прессованием таблеток 1,5 мг исследуемого порошка с 500 мг KBr.

2.5.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КРС)

Спектры комбинационного рассеяния твердых образцов комплексов и катализаторов записывали в диапазоне частот $3600\text{--}100 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} на КР-Фурье спектрометре RFS 100/S BRUKER (Германия). В качестве источника возбуждения использовалась линия 1064 нм Nd-YAG лазера мощностью 100–450 мВт. Спектры твердых образцов снимали в стандартных алюминиевых кюветах.

2.5.5. EXAF-спектроскопия

Рентгеновские спектры поглощения К-края молибдена и кобальта были сняты на EXAFS-станции Сибирского центра синхротронного излучения (г. Новосибирск) по стандартной методике на пропускание [105]. Спектры снимались при энергии электронов в накопителе ВЭПП-3 2 ГэВ и токе 100 мА. Спектрометр имеет двухкристальный разрезной монохроматор Si(111) и пропорциональные камеры в качестве детекторов. Для всех образцов осциллирующая часть EXAFS-спектров ($\chi(k)$) анализировалась в виде $k^2\chi(k)$ в интервале волновых чисел $k=2,5-14,0 \text{ \AA}^{-1}$. Выделение осциллирующей части коэффициента поглощения и моделирование спектров для определения структурных данных производилось с помощью программы VIPER [106] квантовохимические параметры расчета и построение модельных кривых производилось с использованием программы FEFF7 [107].

2.5.6. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Исследование образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводилось на электронном спектрометре VG ESCA-3 с использованием немонахроматизированного излучения MgK_α ($h\nu=1253,6 \text{ эВ}$, 200 Вт). Шкала энергий связи ($E_{\text{св}}$) была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней $\text{Au}4f_{7/2}$ (84,0 эВ) и $\text{Cu}2p_{3/2}$ (932,6 эВ). Образцы загружались в спектрометр в виде порошка, нанесенного на проводящий скотч. Для корректной калибровки фотоэлектронных линий использовался метод внутреннего стандарта, в качестве которого использовалась линия $\text{Al}2p$ (входящего в состав образцов) с $E_{\text{св}}=74,4 \text{ эВ}$. Для детального анализа химического состава приповерхностной области катализаторов применялось разложение спектров на индивидуальные составляющие. После вычитания фона по методу Ширли, экспериментальная кривая раскладывалась на ряд линий, соответствующих фотоэмиссии электронов с внутренних уровней атомов в различном химическом окружении. Кроме обзорных фотоэлектронных спектров, дополнительно были записаны узкие спектральные регионы $\text{Al}2p$, $\text{Mo}3d$, $\text{S}2p$, $\text{C}1s$, $\text{O}1s$, $\text{Co}2p$. Спектры записывались при энергии пропускания анализатора – 50 эВ.

2.5.7. Спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой области (УФ)

Исследование образцов методом спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой области (УФ) проводили с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-2501 PC,

оснащенным диффузным отражателем ISR-240 A. Спектры записывали в области 11000–53000 см⁻¹ с использованием BaSO₄ в качестве образца сравнения.

2.5.8. Измерение текстурных характеристик методом адсорбции азота

Текстурные характеристики носителей и катализаторов определяли методом адсорбции азота на приборе ASAP 2400 (США). Перед анализом образцы продували в токе N₂ при температуре 200°C в течение 2 ч. Площадь поверхности рассчитывали из количества адсорбированного азота при значениях относительного давления 0,05÷0,30. Объем пор определяли из количества адсорбированного азота при относительном давлении, близком к единице (фактически при P/P⁰=0,995) в приближении, что все доступные поры заполнены конденсированным азотом в жидком состоянии. Распределение пор по размерам считали по методу ВЈН с использованием изотерм адсорбции и десорбции.

2.5.9. Измерение механической прочности

Механическую прочность на раздавливание измеряли по методу Shell SMS 1471 или аналогичному стандарту ASTM method 7084-4 (Стандартный метод для определения механической прочности на раздавливание катализаторов и носителей) на приборе Bulk Crushing Strength, VINCI Technologies (Франция).

2.5.10. Рентгенофазовый анализ (РФА)

РФА проводили с использованием дифрактометра HCG 4-C (Freiberger Präzisionsmechanik, Германия) с медным анодом Cu-Kα с длиной волны 1,54 Å.

2.5.11. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР)

Микрофотографии образцов были получены на электронном микроскопе HRTEM JEM-2010 (JEOL, Япония) разрешением по решетке 0.14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы для исследования готовили на перфорированной углеродной пленке, помещенной на медную сетку.

Глава 3. Исследование влияния состава хелатирующих лигандов на строение и активность нанесенных Со-Мо катализаторов гидроочистки

Для изучения влияния хелатирующих лигандов в литературе был найден комплекс, состав которого соответствует формуле $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_{0,5}[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Mo}_2\text{O}_7\text{C}_2\text{O}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [108]. Здесь и далее образец комплекса, синтезированный по методике, приведенной в статье, обозначен СоМоОхRef. Была разработана новая методика синтеза биметаллического комплекса состава $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_{0,5}[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Mo}_2\text{O}_7\text{C}_2\text{O}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (далее СоМоОх), которая описана в п. 2.2 экспериментальной части, и впервые по этой методике синтезированы новые комплексы $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_x[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Mo}_2\text{O}_7\text{L}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (далее СоМоL), где L – лиганд, координационно связанный с молибденом и представляющий собой депротонизированные щавелевую, лимонную или нитрилотриуксусную кислоты. Каждый комплекс содержал катион Со в окружении трех молекул этилендиамина и анион, отличающийся остатком карбоновой кислоты, координированным к Мо. Для сравнительных целей использовали катализаторы на основе $(\text{CoL}_x)[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ комплексов, приготовленные по методике, описанной в п. 2.2.5.

3.1. Установление состава комплексных соединений физико-химическими методами

3.1.1. Исследование комплексов методом РФА

Все выделенные из растворов комплексы имели оранжевый цвет, отличающийся по интенсивности. Следует отметить, что при добавлении этилового спирта к раствору СоМоОх сразу образовывался сыпучий окристаллизованный осадок. Во всех остальных случаях были получены липкие гелеобразные осадки, которые становились сыпучими только после высушивания при комнатной температуре в течение суток и растирания в ступке. Отсутствие способности комплексов образовывать кристаллическую фазу позволило предположить их аморфность.

Порошковая рентгенограмма полученного нами комплекса СоМоОх содержит набор пиков, положение которых полностью совпадает с теоретической рентгенограммой, рассчитанной из структурных данных для СоМоОхRef, описанного в [108] и не содержит заметных пиков от каких либо других фаз. Менее интенсивные пики на экспериментальной рентгенограмме (рис. 5) СоМоОх свидетельствуют о несколько

меньшей окристаллизованности полученного по новой методике синтеза порошка по сравнению с CoMoOxRef. Достаточно хорошее совпадение рентгенограмм и данных элементного анализа для CoMoOx и CoMoOxRef, позволяет считать, что использованный нами простой метод синтеза, основанный на последовательном растворении в воде этилендиамина, оксалата кобальта и ПМА позволяет получить $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_{0,5}[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Mo}_2\text{O}_7\text{C}_2\text{O}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ с высоким выходом. Полученные аналогичным способом порошки CoMoCitr и CoMoNTA, как и ожидалось, оказались аморфными. В связи с этим, выводы о строении полученных комплексов были сделаны на основании сопоставления данных УФ спектров видимого излучения, ИКС, КРС, РФЭС и EXAFS.

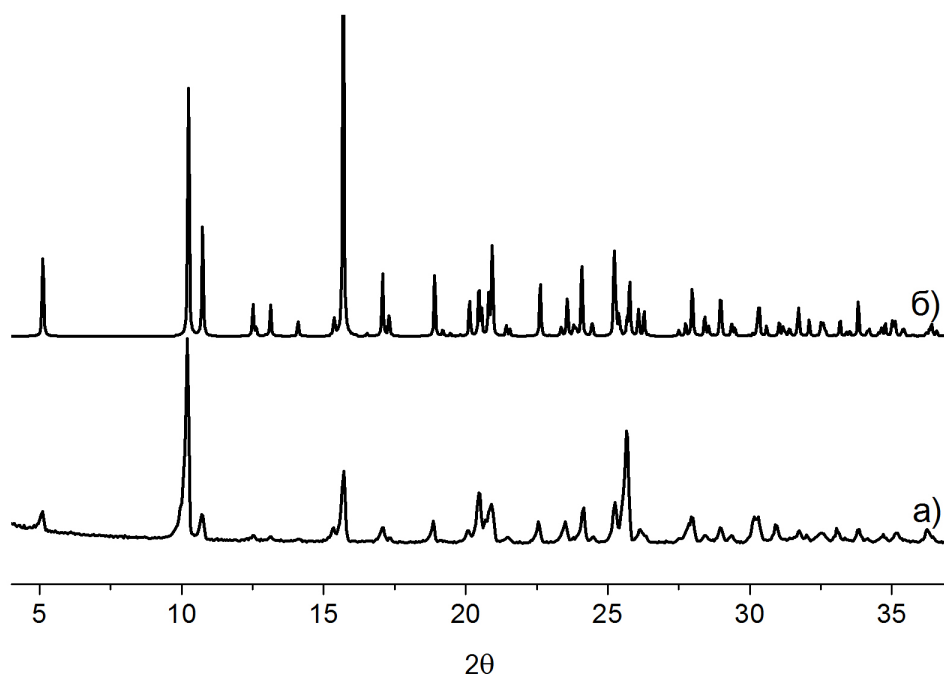


Рис. 5. Дифрактограммы: (а) полученная экспериментально для порошка CoMoOx; (б) рассчитанная из структурных данных [108] для CoMoOxRef

3.1.2. Исследование комплексов методом УФ

На рис. 6 приведены УФ спектры растворов CoMoL комплексов. В спектрах всех комплексов присутствуют три интенсивные полосы поглощения в области 470, 340 ± 25 и 300 ± 30 нм. Первые две полосы в соответствии с [109, 110] отнесены к поглощениям катиона $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$, содержащего Co^{2+} в октаэдрическом окружении атомов азота этилендиамина. Положение полосы 470 нм не зависит от состава комплекса, а изменение положения полосы 340 ± 25 нм для всех комплексов является следствием

искажений симметрии октаэдра CoN_6 под влиянием различных карбоновых кислот, входящих в состав комплексов.

Полоса 300 ± 30 нм отнесена к поглощению молибдена в окружении атомов кислорода и хорошо соответствует литературным данным для Na_2MoO_7 - 270-330 нм [111], в котором, в соответствии со структурными данными [112], Mo^{6+} присутствует в виде двух связанных между собой одиночным кислородным мостиком фрагментов с тетраэдрическим и октаэдрическим окружением атомами кислорода. Такое же строение молибденсодержащего аниона характерно и для изучаемых нами комплексов, при этом положение максимума полосы 300 ± 30 нм для всех комплексов несколько отличается между собой вследствие различных искажений октаэдра MoO_6 , в состав которого входят атомы кислорода от карбоксильных или спиртовых групп различных карбоновых кислот для каждого комплекса.

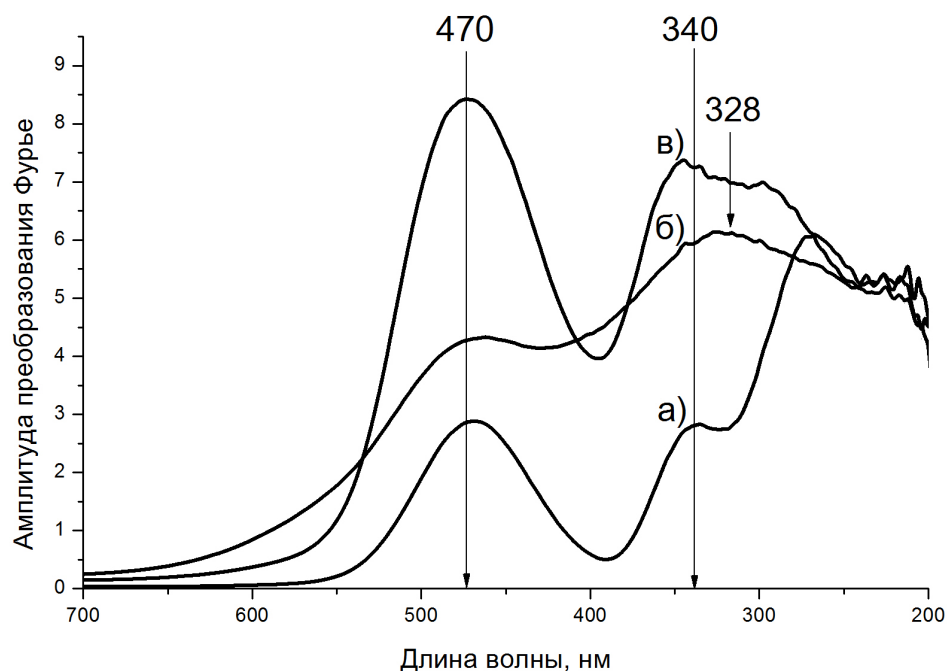


Рис. 6. УФ спектры комплексов: а) CoMoOx , б) CoMoCitr , в) CoMoNTA

Таким образом, результаты УФ спектроскопии позволяют считать, что все синтезированные комплексы имеют сходное строение и содержат следующие фрагменты: катион Co^{2+} в октаэдрическом окружении атомов азота этилендиамина с различной степенью искажения; молибденсодержащий анион $[\text{Mo}_2\text{O}_7\text{L}]$, в состав которого входят атомы молибдена в тетраэдрическом и искажённом октаэдрическом окружении атомов кислорода, соединённые одиночным кислородным мостиком.

3.1.3. Исследование комплексов методом ИКС

Инфракрасные спектры порошков комплексов в области $500-1800\text{ см}^{-1}$ приведены на рис. 7, частоты колебаний и отнесения для наиболее интенсивных полос приведены в табл. 4.

Полосы в области $1000-1680\text{ см}^{-1}$ отнесены к колебаниям лигандов – этилендиамина и остатков карбоновых кислот. Для всех комплексов отмечена широкая и интенсивная полоса $1520-1680\text{ см}^{-1}$ от замещённых карбоксильных групп, на которой можно выделить отдельные максимумы колебаний NH_2 этилендиамина. При этом отсутствие на всех спектрах линий в области $1700-1800\text{ см}^{-1}$, типичных для свободных карбоновых кислот, свидетельствует о депротонировании всех карбоксильных групп кислот. Из того, что кобальт, по данным УФ спектроскопии, находится в окружении лигандов этилендиамина и не может взаимодействовать с кислотными остатками, следует считать, что карбоксильные группы координированы к молибдену.

В области $1000-1500\text{ см}^{-1}$ во всех спектрах содержится однотипный набор пиков, соответствующий колебаниям фрагментов NH_2 , C-C , C-N , CH_2 от этилендиамина, аммиака и карбоновых кислот. Здесь на спектре CoMoNTA можно выделить пик 1115 см^{-1} от колебаний C-N в составе нитрилотриуксусной кислоты. Пик 1088 см^{-1} в спектре CoMoCitr отнесен к протонированным спиртовым гидроксильным группам. Это позволяет считать, что лимонная кислота координирована к молибдену только через карбоксильные группы.

В области $800-940\text{ см}^{-1}$ содержатся пики от колебаний Mo=O и MoO_2 . Поскольку в соответствии со структурой CoMoOxRef [108], комплексы содержат по 6 фрагментов Mo=O , при этом часть из них входит в состав искажённых октаэдров MoO_6 . В этой области отмечено большое количество пиков и плеч, из которых для каждого комплекса можно выделить по 6 пиков, некоторые различия в положении которых обусловлены влиянием различных карбоксилатных лигандов. В состав каждого из комплексов также входят фрагменты Mo-O-Mo , которые проявляются в спектрах в виде пиков в области $750-800\text{ см}^{-1}$. В самой низкочастотной области присутствуют пики $550-590\text{ см}^{-1}$ от асимметричных колебаний Mo-O .

Высокочастотная область спектров всех комплексов содержит широкий и интенсивный пик $3600-3200\text{ см}^{-1}$, на котором можно выделить максимумы, соответствующие νNH колебаниям аммония и $\nu\text{H}_2\text{O}$ кристаллизационной воды.

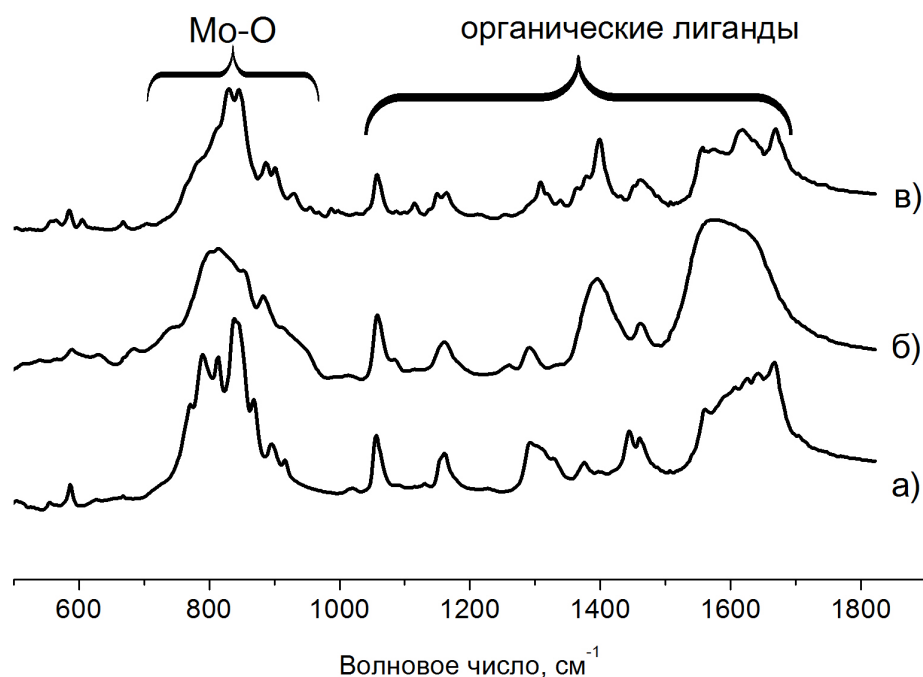


Рис. 7. ИК спектры образцов твердых комплексов: а) CoMoOx, б) CoMoCitr, в) CoMoNTA.

Таблица 4. Соотнесение полос в спектрах CoMoL, см⁻¹

Колебания	CoMoOx	CoMoCitr	CoMoNTA	Ссылка на лит. данные
$\nu_{\text{acc}}(\text{Mo-O})$	555, 586	564, 587	564, 584	[113]
$\nu(\text{Mo-O-Mo})$	770, 789	777, 797	762, 781	[114-117]
$\nu(\text{Mo=O})$, $\nu_{\text{сим}}(\text{MoO}_2)$, $\nu_{\text{асс}}(\text{MoO}_2)$	814, 837, 846, 868, 895, 917	816, 831, 857, 884, 912, 936	807, 830, 846, 887, 902, 931	[114, 115, 117-122]
C-C, C-N, CH ₂ (вращательное)	1056	1058	1056	[123-125]
C-OH (от спиртовой группы)	-	1088	-	[2, 126]
C-N (NTA)	-	-	1115	[127, 128]
NH ₂ (веерное)	1160	1160	1160	[123]
NH ₂ (деформационное)	1295, 1377	1295, 1396	1308, 1398	[129]
CH ₂ деформационное и ножничное	1460	1463	1462	[125, 129]
NH ₂ деформационное, ножничное $\nu_{\text{асс}} \text{CO}_2$, $\nu_{\text{сим}} \text{COO}^-$	1560-1670	1520-1680	1550-1680	[2, 123, 125, 127-136]

3.1.4. Исследование комплексов методом КРС

Спектры КРС образцов CoMoL показаны на рис. 8. В табл. 5 приведены соотношения наблюдаемых частот. Большинство колебаний можно отнести к группам Mo-O и этилендиамину. В области $440\text{--}450\text{ см}^{-1}$ появляется полоса, относящаяся к связи металл-N. Присутствие данного колебания во всех спектрах подтверждает координацию кобальта к этилендиамину. Присутствие группы колебаний в области $120\text{--}300$, 550 и $800\text{--}850\text{ см}^{-1}$ указывает на наличие мостиковой связи между атомами молибдена. Кроме того, в комплексах присутствуют группы Mo=O, что подтверждается колебаниями O=Mo=O и Mo=O_{терминальный} в области $300\text{--}400$ и $900\text{--}1000\text{ см}^{-1}$.

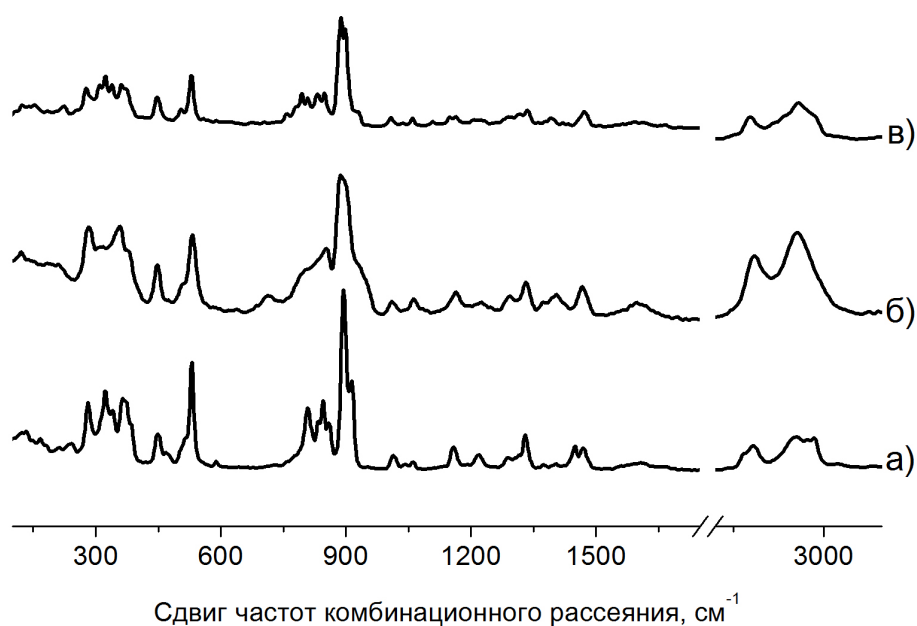


Рис. 8. КР спектры образцов твердых комплексов: а) CoMoOx, б) CoMoCitr, в) CoMoNTA

Определение положения линий карбоновых кислот усложняется их перекрыванием с линиями этилендиамина. Тем не менее, можно утверждать, что отсутствие колебательных мод в области $1700\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ обусловлено полным депротонированием карбоксильных групп. В соответствии с описанным в [137] для сдвига в сторону меньших частот от 1700 к 1596 см^{-1} при координации боковой карбоксильной группы к атому металла, можно предположить, что широкая линия $1591\text{--}1610\text{ см}^{-1}$, присутствующая в спектре каждого комплекса, соответствует координации карбоновых кислот к атому металла через карбоксильную группу. Отличительным признаком CoMoNTA комплекса является наличие атома азота в составе лиганда и, как следствие, проявление дополнительных колебаний группы C-N в области 1007 , 1035 , 1059 см^{-1} .

[138]. В случае CoMoCitр стоит отметить моды спиртовых групп в области 1161, 1226, 3211 см⁻¹ [139]. В целом можно отметить, что несмотря на различия в карбоксилатных лигандах, спектры всех комплексов достаточно близки между собой, что позволяет предполагать их однотипное строение.

Таблица 5. Соотнесение полос в спектрах КР для CoMoL, см⁻¹

Колебания [140-145]	CoMoOx	CoMoCitр	CoMoNTA
Mo-O-Mo _(деформационные) , хелатирующего кольца от этилендиамина	124, 163, 233, 275	282	277
Mo=O _(поперечное колебание) , $\delta(\text{MoO}_2)$	323, 372, 442	282, 354, 443	309, 322, 338, 361, 372
$\nu_{\text{сим}}(\text{Mo-O-Mo})$	528	530	505, 528
$\nu_{\text{асс}}(\text{Mo-O-Mo})$	809, 842	843	807, 831, 847
$\nu(\text{Mo=O})$, $\nu(\text{MoO}_2)$, CH ₂ _(маятниковое колебание)	890	887	889
Mo=O _(терминальной группы) , NH ₂ _(вращательное колебание) , $\nu(\text{CN})$	1004	1006	1007
$\nu(\text{M-N})$	442	443	445
NH ₂ _(маятниковое колебание)	528	530	528
C-N _(поперечное колебание) , $\nu\text{C-C}$	1064,	1061	1059
CH ₂ _(крутильно колебание)	1154, 1218, 1287	1161, 1224, 1296	1164, 1207, 1224, 1289, 1296
NH ₂ _(веерное колебание)	1330	1332	1334
CH ₂ _(поперечное колебание) , CH ₂ _(ножничное колебание)	1474	1466	1470
NH ₂ _(поперечное колебание) , NH ₂ _(ножничное колебание)	1603	1591	1594
$\nu(\text{CH}_2)$	2897, 2959, 2989	2902, 2959	2897, 2965

3.1.5. Исследование комплексов методом EXAFS

Радиальные функции распределения атомов ближайшего окружения Co и Mo представлены на рис. 9 и 10 соответственно.

На кривых радиального распределения атомов (РРА) ближайшего окружения Co в области $R-\delta=1,1-2,7$ Å для всех комплексов присутствует однотипный набор пиков. Моделирование спектров показало, что наибольшей достоверностью обладает модель, где наиболее интенсивный пик соответствует расстоянию Co-N=1,96 Å с координационным числом $4,5\pm0,3$. Такое расстояние хорошо согласуется со структурными данными [108] для октаэдра CoN₆, и с данными EXAFS для комплексов кобальта с этилендиамином [146], а заниженное координационное число является следствием искажения октаэдра, причём по возрастанию степени искажения комплексы можно расположить в ряд CoMoOx <CoMoCitр <CoMoNTA. Для CoMoNTA отмечено расщепление этого пика на две составляющие. При этом, моделирование спектров с введением в них расстояний Co-O 1,96 и 2,02 Å, описанных для комплексов кобальта с

этилендиамином в [146], привело к отрицательному значению фактора Дебая-Валлера, что однозначно свидетельствует об отсутствии атомов кислорода в первой координационной сфере кобальта в изучаемых нами комплексах. Пик $R-\delta=2,32\pm0,03$ Å отнесён к усреднённым расстояниям $\text{Co-C}=2,80\pm0,03$ Å от кобальта до атомов углерода координированного этилендиамина. В области $R-\delta=2,6-3,8$ Å набор пиков ожидаемо отличается для всех комплексов, поскольку эти пики соответствуют расстояниям от кобальта до атомов кислорода и углерода, входящих в состав фрагмента $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{L}$, строение которого различно и зависит от природы карбоновой кислоты, являющейся лигандом. Следует отметить хорошее совпадение для всех комплексов пиков в области $R-\delta=3,8-4,9$ Å. Хотя интенсивность этих пиков невелика и близка к уровню шума, можно с большой долей вероятности предположить, что в них содержатся расстояния $\text{Co-O}=4,2-5,4$ Å и $\text{Co-Mo}=5,1$ Å, примерно такие же, как и в CoMoOxRef .

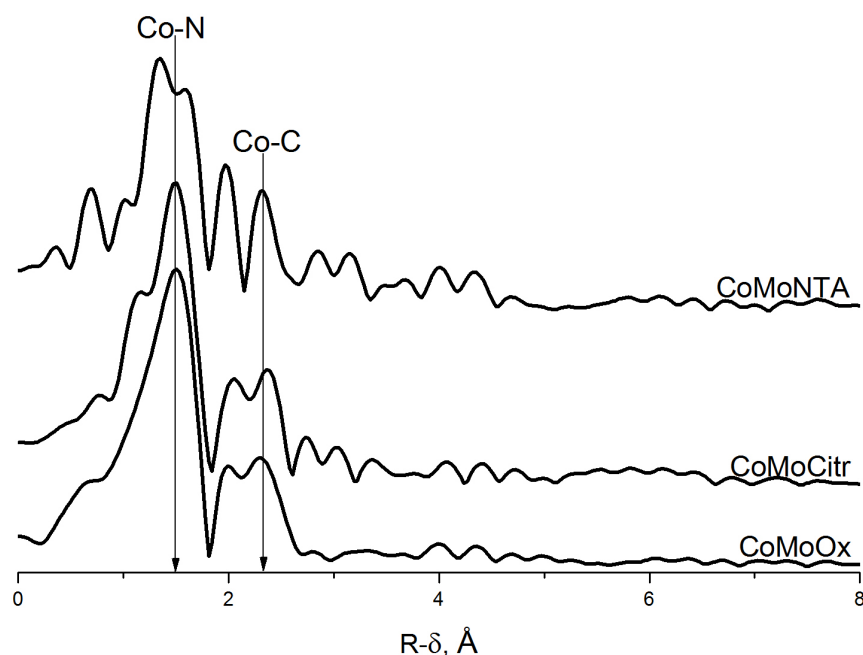


Рис. 9. Кривые РРА ближайшего окружения Co для твердых CoMoL комплексов.

Кривые РРА ближайшего окружения молибдена всех комплексов содержат интенсивный пик $R-\delta=1,33\pm0,02$ Å, соответствующий усреднённому расстоянию $\text{Mo-O}=1,75\pm0,02$ Å. Эта величина типична для расстояний от Mo до терминальных атомов кислорода. Для всех комплексов координационные числа по этому расстоянию укладываются в интервал $3,2\pm0,5$. Причиной столь низкого координационного числа является то, что в этот пик вносят вклад расстояния от двух различных атомов молибдена, находящихся в искажённом тетраэдрическом и октаэдрическом окружении

атомов кислорода. Пик $R-\delta=1,80\pm0,03$ Å соответствует усреднённому расстоянию Mo-O $2,20\pm0,03$ Å от молибдена в октаэдрическом окружении до мостикового атома кислорода и атомов кислорода координированных карбоксильных групп. В данном случае надёжно определить координационное число Mo-O не удаётся. Интенсивность пиков в области $R-\delta>2,0$ Å незначительно превышает уровень шума, однако при моделировании спектров с достаточно высокой достоверностью было установлено, что в них содержатся расстояния Mo-Mo=3,6-3,9 Å и Mo-Co=5,1-5,2 Å, что хорошо согласуется со структурой CoMoOxRef.

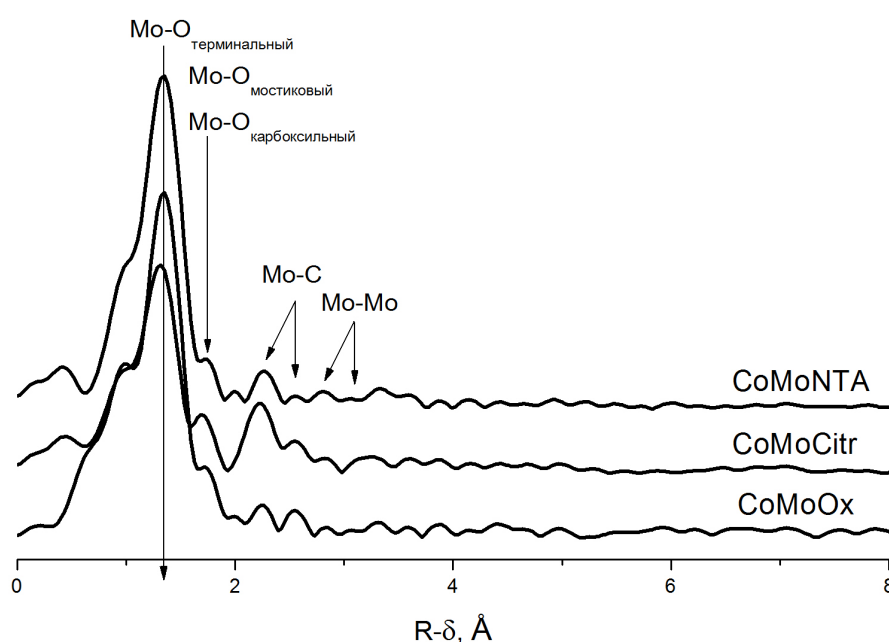


Рис. 10. Кривые РРА ближайшего окружения Мо для твердых CoMoL комплексов

3.1.6. Исследование комплексов методом РФЭС

Спектры РФЭС представлены на рис. 11. Значения энергий связи приведены в табл. 6. Поскольку в состав каждого из комплексов входило значительное количество углерода, различного по химической природе, стандартная калибровка по пику C1s ($E_{св}=284,8$ эВ) в данном случае была невозможна. Калибровка проводилась относительно пиков N1s от аминогрупп координированного к кобальту этилендиамина, имеющих узкий максимум, положение которого точно совпадало на всех спектрах. В соответствии с данными для $CH_3-CH_2-NH_2$ [147] для пика N1s было принято значение $E_{св}=399,1$ эВ (рис. 11а).

Спектры C1s всех комплексов содержат два основных пика 285,0-284,9 и 288,0 эВ (рис. 11б). Первый пик соответствует углероду в составе групп C_2H_x , при этом его высокая интенсивность, примерно равная для всех комплексов, позволяет считать, что основной вклад в этот пик вносят группы C_2H_4 координированного к кобальту этилендиамина. Следует отметить, что полученное значение энергии связи около 285,0 эВ хорошо согласуется с литературными данными для фрагментов C_2H_4 в составе различных соединений [148]. Это подтверждает достоверность выбранной калибровки по пику N1s. Пик 288,3 эВ соответствует координированным к молибдену карбоксильным группам карбоновых кислот, что также достаточно хорошо согласуется с литературными данными [149].

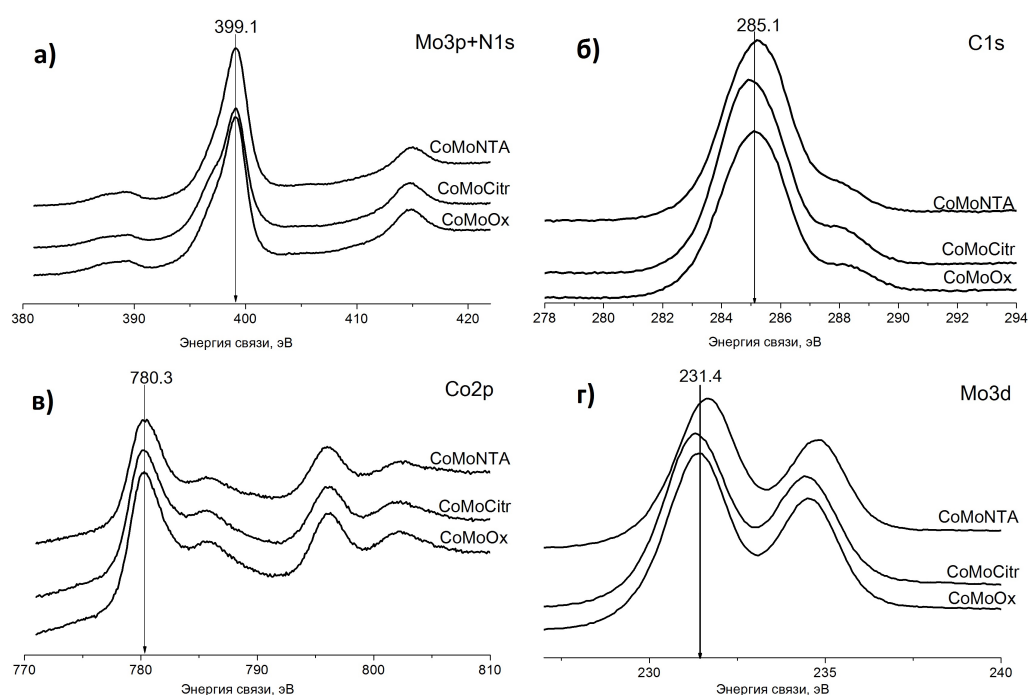


Рис. 11. РФЭ спектры образцов комплексов CoMoOx, CoMoCitr и CoMoNTA: а) Mo3p + N1s, б) C1s, в) Co2p и г) Mo3d

Для всех спектров Co2p (рис. 11в) отмечено очень хорошее совпадение в положении основного пика с $E_{\text{св}}=780,3$ эВ. При этом пики имеют форму, соответствующую состояниям $\text{Co}2p_{3/2}$ и $\text{Co}2p_{1/2}$, которые сопровождаются сателлитами [150-152], характерными для катиона Co^{2+} и отсутствующими в РФЭС для Co^{3+} . Сочетание полученных значений энергий связи с наличием сателлитов позволяет однозначно считать, что во всех изученных комплексах кобальт имеет степень окисления 2+. Узкий и симметричный основной пик исключает присутствие в нём кобальта в других степенях окисления. Следовательно, в наших условиях, в присутствии этилендиамина,

карбоновых кислот и молибденсодержащего аниона не происходит окисления Co^{2+} до Co^{3+} кислородом воздуха, как это было отмечено при растворении $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе, содержащем только этилендиамин [146].

Значения энергий связи 231,3-231,6 эВ, полученные из спектров Mo3d характерны для Mo^{6+} в кислородном окружении [153-155]. Несмотря на то, что в каждом комплексе присутствуют два молибденсодержащих фрагмента с различным строением кислородного окружения, спектры Mo3d содержат достаточно узкие пики. Причиной этого являются близкие значения энергий связи для Mo^{6+} в октаэдрическом и тетраэдрическом кислородном окружении. Например, для $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (тетраэдр) и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (октаэдр) энергии связей равны соответственно 231,5 и 231,7 эВ [155]. В нашем случае наибольшее влияние на энергию связи Mo3d оказывают имеющие различные электроноакцепторные свойства карбоксилатные лиганды, что и проявляется в виде смещения энергии связи от 231,3 эВ для CoMoCitr до 231,6 эВ для CoMoNTA (рис. 11г, табл. 6). Данный вывод подтверждается спектрами O1s, где в зависимости от природы карбоновой кислоты также отмечено смещение энергии связи (табл. 6). Однако если для уровня Mo3d при переходе от CoMoCitr к CoMoNTA энергия связи возрастала, то для уровня O1s напротив отмечено снижение на 0,4 эВ.

Таблица 6. Данные РФЭС для CoMoL комплексов

Комплекс	Co2p	Mo3d	C1s	N1s	O1s
CoMoOx	780,3	231,4	285,0; 288,3	399,1	530,5
CoMoCitr	780,3	231,3	284,9; 288,3	399,1	530,7
CoMoNTA	780,3	231,6	285,0; 288,3	399,1	530,3

3.1.7. Строение комплексов

Согласно данным, полученным из физико-химических исследований, комплексы содержат две координационные сферы. В первую координационную сферу входит Co^{2+} в октаэдрическом окружении трех молекул этиледиамина. Вторая координационная сфера включает два иона Mo^{6+} в октаэдрическом и тетраэдрическом кислородном окружении, соединенных кислородным мостиком, причем к октаэдрическому молибдену координирована карбоновая кислота. Для наглядности были построены модели комплексов, которые приведены на рис. 12. Комплексы изоструктурны и отличаются только лигандом, координированным к молибдену. Это позволяет изучить влияние этилендиамина на состав и активность катализаторов, приготовленных с использованием трех различных соединений, близких по составу.



Рис. 12. Модели строения комплексов CoMoOx, CoMoCitric и CoMoNTA

3.2. Влияние состава комплексных соединений и температуры предварительной термообработки на состав и строение Co-Mo катализаторов гидроочистки

3.2.1. Установление состава образцов катализаторов CoMoL-Al-T

3.2.1.1. Исследование образцов CoMoL-Al-T методом HCNS-анализа

По данным HCNS анализа (табл. 7) содержание углерода и азота в составе нанесенных образцов снижается при увеличении температуры термообработки. При нагревании катализаторов от 120 до 200°C из образцов удаляется около 2,5-3 % углерода и азота, что может быть связано с удалением аммония и этилендиамина из внешней сферы комплексов. Наибольшее изменение концентрации углерода и азота наблюдается в интервале температур 200-300°C, что обусловлено разложением комплексов и удалением большей части лигандного окружения кобальта и молибдена. Минимальное содержание продуктов разложения лигандов достигается уже при температуре 500°C для всех нанесенных образцов.

Таблица 7. Данные HCNS-анализа для образцов CoMoL-Al-T, вес. %

Кат-ор/ Т термо- обра- ботки	CoMoOx-Al-T					CoMoCitric-Al-T					CoMoNTA-Al-T				
	120	200	300	400	500	120	200	300	400	500	120	200	300	400	500
H	2,2	1,3	1,0	1,0	0,9	2,0	1,2	0,9	0,8	0,7	2,0	1,3	0,9	0,9	1,0
C	7,4	6,5	1,5	0,3	0,0	7,1	6,3	1,8	0,4	0,0	6,6	6,3	2,5	0,6	0,0
N	4,9	3,4	1,0	0,3	0,0	3,3	2,1	0,7	0,2	0,1	3,9	2,4	1,4	0,5	0,0

3.2.1.2. Исследование CoMoL-Al-T катализаторов методом ИКС

На рис. 13 в качестве примера приведены ИК спектры нанесенных образцов CoMoOxAl-T. В табл. 8 приведены частоты колебаний и их соотнесение. Для всех нанесенных образцов, обработанных 120 и 200°C, отмечено сохранение положения и интенсивности вибрационных мод в сравнении с твердыми комплексами [156], что указывает на сохранение строения комплексных соединений на поверхности носителя при температуре термообработки $\leq 200^\circ\text{C}$.

Таблица 8. ИК колебания и их соотнесение образцов CoMoL-Al-T, cm^{-1}

Катализа- тор, Т		$\nu(\text{Mo-O-Mo})$, $\nu(\text{Mo=O})$, $\nu_{\text{сим}}(\text{C-O})$, $\delta(\text{O-C-O})$	$\nu(\text{C-O})$, $\delta(\text{OH})$, (C-N), (C-C)	NH^{4+} , $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\nu_{\text{acc}}(\text{COO})$, $\delta(\text{NH}_2)$, $\delta(\text{H-O-H})$	$\nu(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{NH}_2)$,
CoMoOx-Al-T	120	582-830	1056, 1156, 1248, 1275, 1298	1388	1459	1594, 1679, 1702, 1719	2855, 2925	3131, 3240, 3297, 3485
	200							
	300							
	400		-	-	-	-	-	
	500							
CoMoCitr-Al-T	120	554-849	1056, 1157, 1296	1397	1462	1622	3299	3476
	200							
	300		-	-	-		-	
	400		-	-	-	-		
	500							
CoMoNTA-Al-T	120	561-866	1058, 1157	1400	1462	1628	3230	3477
	200		-			1648	-	
	300				1626			
	400			1619				
	500			-	1620			

Все спектры нанесенных образцов, обработанных при температуре 120 и 200°C, могут быть разделены на три основные области – область колебаний групп молибдена в кислородном окружении ($600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) и карбоновых кислот, колебания этилендиамина и карбоновых кислот в области $1000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ и полоса $2800\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$, относящаяся к колебаниям групп воды, OH групп Al_2O_3 и этилендиамина. На рис. 13 видно, что в области $600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ возникает существенное перекрытие колебаний Mo-O полосами оксида алюминия. Стоит отметить, что видимые частоты колебаний

могут быть отнесены преимущественно к симметричным или несимметричным колебательным модам $\nu(\text{Mo-O-Mo})$ и $\nu(\text{Mo-O})$ [113, 117, 119, 157]. Вычитание колебаний чистого оксида алюминия из спектров нанесенных образцов позволяет выделить колебания $\nu_{\text{acc}}(\text{MoO}_2)$ и $\nu(\text{Mo-O-Mo})$ в области приблизительно 580, 630 и 820 cm^{-1} . Присутствие этих колебаний указывает на то, что часть терминальных атомов кислорода, связанных с молибденом, не взаимодействует с носителем и связь двух атомов молибдена через кислородный мостик остается. Координация карбоновой кислоты к атому молибдена в октаэдрическом окружении атомов кислорода подтверждается широкими полосами в области 1620-1680 cm^{-1} [127, 158], отнесенными к асимметричным колебаниям COOM. Кроме того, для каждого нанесенного образца можно выделить колебательные моды от групп карбоновых кислот. Так, в случае CoMoOx-Al-120 спектр отличается присутствием ряда колебаний 1246, 1276, 1293_(плечо), 1465 и широкой полосы 1678 cm^{-1} , относящихся к $\nu_s(\text{C-O})$, $\delta(\text{O-C=O})$, $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$ и $\nu_s(\text{CO}_2)$ [64, 159, 160]. Для CoMoCitric-Al-120 было отмечено появление симметричных и несимметричных колебаний карбоксильных групп $\nu(\text{COO}^-)$, $\nu_s(\text{C=O})$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ при 1397, 1465 и широкой полосы 1622 cm^{-1} , соответственно [2, 131]. На спектрах CoMoNTA-Al-120 колебания групп $\nu_s(\text{COO}^-)$ появляются в области 1462 и в виде широкой центрированной полосы 1650 cm^{-1} [127, 128]. Колебательные моды этилендиамина в области 1000-1800 cm^{-1} перекрываются с колебаниями карбоновых кислот, однако можно отметить присутствие колебаний в области 2700-3700 cm^{-1} , относящиеся к $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{CH})$ и $\nu(\text{CH}_2)$ [123, 125, 129].

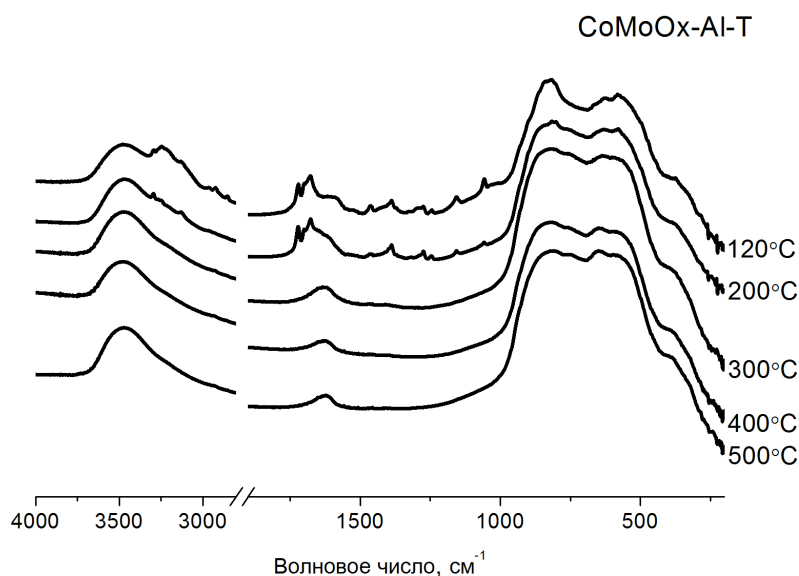


Рис. 13. ИК спектры образцов CoMoOx-Al-T

Спектры образцов, термообработанных при температурах выше 300°C (рис. 13), отличаются от образцов CoMoL-Al-120 и CoMoL-Al-200 отсутствием колебаний в области 1000-1800 см⁻¹, относящихся к колебаниям карбоновых кислот. Это указывает на разложение комплексов и удаление хелатирующих лигандов, частичное или полное, из состава катализаторов. При этом наблюдаемые в спектрах этих образцов колебания в области 1620 и 3470 см⁻¹ относятся к деформационным и валентным колебаниям воды, адсорбированной образцами при стоянии на воздухе, и ОН группам носителя.

3.2.1.3. Исследование CoMoL-Al-T катализаторов методом КРС

Частоты и их соотнесение для образцов CoMoL-Al-120 приведены в табл. 9. Большая часть колебательных мод нанесенных комплексов перекрывается колебаниями оксида алюминия, затрудняя идентификацию линий. Тем не менее, можно утверждать, что нанесение комплексов на поверхность носителя приводит к упорядочиванию их структуры – практически все наблюдаемые линии в полученных катализаторах отличаются друг от друга в пределах 5 см⁻¹. Ряд колебаний в области 250-450, 530, 895 и 1008 см⁻¹ был отнесен к функциональной группе [Mo₂O₇L]⁴⁻ [156]. В этой области спектра преобладают колебания, относящиеся к группе Mo-O-Mo. Моды, отнесенные ранее к группам Mo=O, практически исчезают, указывая на взаимодействие молибдена с носителем через терминальные атомы кислорода. Положение линии в области 445 см⁻¹, характерной для связи M-N, остается неизменным, что подтверждает сохранение координации этилендиамина к атому кобальта при нанесении. Сравнение спектров нанесенных и твердых комплексов позволяет сделать вывод, что колебания в области 1200-1300 см⁻¹, относящиеся к моде CH₂(вращательное) этилендиамина, исчезают за счет сорбции на носителе, обуславливая контакт кобальта с поверхностью алюминия через лиганд. Кроме того, в нанесенных образцах отсутствуют колебания NH₂(поперечное) и NH₂(ножничное) этилендиамина, указывая на упорядочивание и фиксацию структуры комплекса на поверхности оксида алюминия. Идентификация линий карбоновых кислот затруднена их присутствием в области взаимного перекрывания с колебаниями этилендиамина и [Mo₂O₇L]⁴⁻. Тем не менее, в спектрах можно выделить ряд колебаний диссоциированных карбоксильных групп. Так, в случае CoMoOx-Al-120 колебания 445, 529, 1327, 1463 см⁻¹ были отнесены соответственно к CO₂(вращательное), δ_{сим}CO₂, ν_{сим}COO и νCO₂. Причем последнее значение сдвигается относительно исходного комплекса на 10 см⁻¹ в сторону меньших частот. В спектрах образца CoMoCitr-Al-120 были выделены

колебания в области 528, 1060, 1154 от δCOO^- , νCO и δCONH . Для последнего колебания наблюдается сдвиг в сторону меньших частот на 8 см^{-1} . В случае CoMoNTA-Al-120 колебательные моды $\nu\text{C-COO}^-$ и δCOO^- проявляются в области 1330 и 525 см^{-1} соответственно. Наряду с этим, в нанесенных образцах наблюдается исчезновение ряда колебательных мод карбоксильных групп, как следствие координации комплекса к носителю через карбоновые кислоты. Так, в образцах CoMoOx-Al-120 исчезают колебательные моды карбоксильных групп δOCO и $\nu_{\text{сим}}\text{COO}^-$, в CoMoCitr-Al-120 – $\nu_{\text{асс}}\text{COO}^-$ и CoMoNTA-Al-120 – $\nu_{\text{сим}}\text{CO}_2$ соответственно.

Таблица 9. КР колебания и их соотношение для образцов CoMoL-Al-T, см^{-1}

Колебание	CoMoOx-Al-T		CoMoCitr--T		CoMoNTA-Al-T	
	120°C	200-500°C	120°C	200-500°C	120°C	200-500°C
$\delta(\text{Mo-O-Mo})$, $(\text{Mo=O})_{(\text{поперечное})}$, $\delta(\text{MoO}_2)$, колебания хелатирующего кольца	275, 377, 445	-	277, 377, 447	-	277, 374, 444	-
$\nu(\text{Mo-O-Mo})_{\text{сим}}$, $\text{NH}_2_{(\text{маятниковое})}$	529		528		527	
$\nu(\text{Mo=O})$, $\nu(\text{MoO}_2)$, $\text{CH}_2_{(\text{маятниковое})}$	895	+	894	+	896	+
$\text{Mo=O}_{\text{терминальный}}$, $\text{NH}_2_{(\text{вращательное})}$	1007	-	1010	-	1008	-
$\text{M-N}_{(\text{валентное})}$	445		447		444	
$\text{C-N}_{(\text{поперечное})}$, $\text{C-C}_{(\text{валентное})}$	1060		1060		1042	
$\text{CH}_2_{(\text{вращательное})}$	1157		1154		1158	
$\text{NH}_2_{(\text{вращательное})}$	1327		1331		1330	
$\text{CH}_2_{(\text{поперечное})}$	1463		1460		1464	
$\text{CH}_2_{(\text{валентное})}$	2902, 2966		2901,296 2		2899, 2966	
Al_2O_3	2046-2331	+	2037- 2347	+	2027-2360	+

Спектры нанесенных образцов, обработанных при температуре $\geq 200^\circ\text{C}$, содержат один пик в области $940\text{--}960\text{ см}^{-1}$, отнесенный к группе $\nu_{\text{сим}}(\text{MoO}_2)$ [142], и небольшой набор пиков $2000\text{--}2400\text{ см}^{-1}$ от гидроокисных групп Al_2O_3 . Пики от хелатирующих лигандов полностью исчезают за счет малой интенсивности и перекрывания линией Al_2O_3 .

3.2.1.4. Исследование CoMoL-Al-T катализаторов методом РФЭС

Значения энергий связи CoMoL-Al-T приведены в табл. 10.

Анализ спектров Co2p (рис. 14) позволяет сделать вывод, что независимо от температуры термообработки кобальт в нанесенных образцах находится в состоянии

Co^{2+} , что подтверждается присутствием сателлитов большой интенсивности со стороны больших энергий связи. Энергия связи 781,6, наблюдаемая для кобальта в нанесенном состоянии, на 1,3 эВ больше по сравнению с энергией связи в твердых комплексах [156] и согласуется с данными, приведенными в литературе для соединений кобальта со смешанным кислород-азотным окружением [161, 162]. Можно предположить, что при сорбции кобальта на поверхность носителя происходит координация катиона к носителю путем частичной замены лигандного окружения на кислород. При более высоких температурах термообработки наблюдается небольшой сдвиг пика $\text{Co}2p_{3/2}$ в сторону больших энергий связи 782,0 эВ – значение, характерное для Co в кислородном окружении [151, 163]. Образцы, прокаленные $\geq 200^\circ\text{C}$, существенно отличаются по количеству азота и углерода от хелатирующих лигандов и аммония, однако соответствующие им спектры $\text{Co}2p$ содержат пик $\text{Co}2p_{3/2}$ с одинаковым значением энергии связи 782,0 эВ. При внимательном изучении спектров отмечено, что удаление азота из состава катализаторов сопровождается сдвигом пика $\text{Co}2p_{1/2}$ в сторону больших энергий связи. Поэтому для всех нанесенных систем были посчитаны значения мультиплетных расщеплений $\Delta = \text{Co}2p_{3/2} - \text{Co}2p_{1/2}$. Видно, что при увеличении температуры прокаливания происходит увеличение значения Δ , что связано с постепенной заменой этилендиамина на кислород в сфере кобальта.

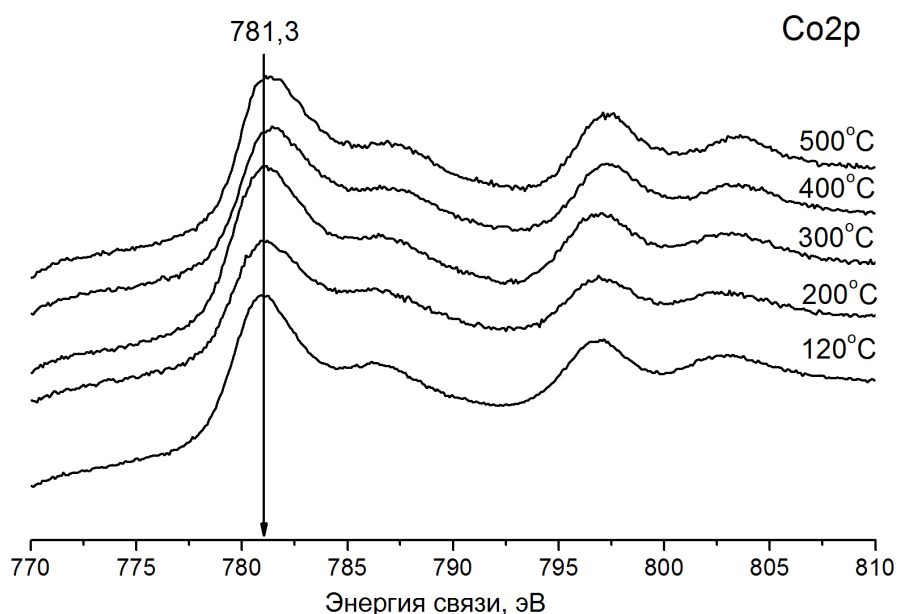


Рис. 14. $\text{Co}2p$ РФЭ-спектры образцов CoMoOx-Al-T

Значение энергии связи пика Mo3d, полученное для образцов CoMoL-Al-120, составляет 232,0 эВ независимо от лиганда, координированного к молибдену. Следовательно, при сорбции на поверхности носителя симметрия окружения молибдена одинакова для всех комплексов. Нагревание нанесенных образцов приводит к сдвигу линии Mo3d в область больших энергий связи за счет постепенного удаления лиганда из координационной сферы молибдена. Отмечено, что чем выше температура термообработки катализатора, тем более симметричным становится пик Mo3d, что указывает на выравнивание электронной плотности на молибдене.

Из разложения РФЭ-спектров Mo3p+N1s (рис. 15а) для CoMoL-Al-Т образцов видно, что на поверхности катализаторов, прокаленных 120 и 200°C, присутствует азот. Причем энергия связи соответствует азоту в составе CN-и аминных соединений [164]. Спектры образцов CoMoL-Al-300 содержат следовые количества азота, что согласуется с данными HCNS анализа. При более высоких температурах термообработки фотоэлектронных линий азота не обнаружено.

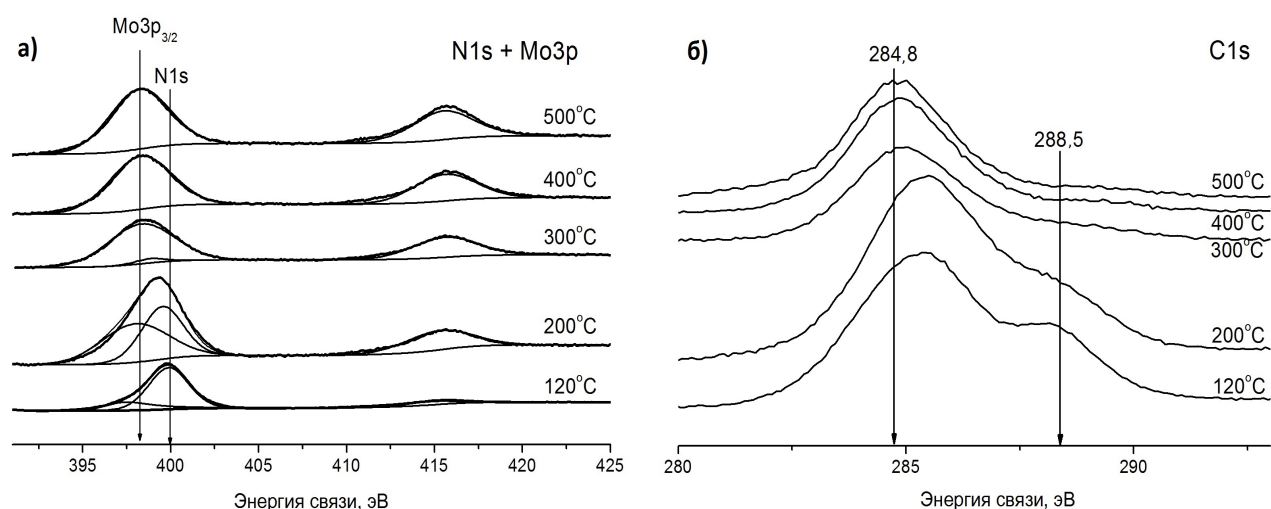


Рис. 15. РФЭ-спектры образцов CoMoOx-Al-T: а) N1s+Mo3p, б) C1s

Спектры C1s (рис. 15б) образцов CoMoL-Al-120, CoMoL-Al-200 и CoMoL-Al-300 содержат два интенсивных пика с энергиями связи $285,5 \pm 0,1$ и $288,7 \pm 0,2$ эВ. Такие значения энергий связи характерны для образцов, в составе которых присутствуют карбоксильные и CH_2 группы [164]. В данном случае это свидетельствует о присутствии в образцах карбоновых кислот и этилендиамина. При более высоких температурах прокаливании происходит полное удаление лигандов, координированных к кобальту и

молибдену, что подтверждается сдвигом пика C1s в сторону меньших энергий связи $284,9 \pm 0,1$ эВ.

Таблица 10. Данные РФЭС для образцов CoMoL-Al-T, эВ

Катализатор	T°C	Mo3d	Co2p	C1s	N1s	Δ , эВ
CoMoOx-Al-T	120	232,0	780,3	285,4; 288,5	399,9	15,7
	200	232,4	781,3	285,5; 288,5	399,5	15,7
	300	232,4	781,3	285,0; 288,5	398,8	15,8
	400	232,4	781,3	284,8	-	16,1
	500	232,4	781,3	284,8	-	16,2
CoMoCit-Al-T	120	232,1	781,6	285,6, 288,9	399,9	15,6
	200	232,5	782,0	285,6, 288,9	399,6	15,6
	300	232,8	782,0	285,3, 288,9	399,0	15,8
	400	232,8	782,0	285,0	-	15,9
	500	232,8	782,0	285,0	-	15,9
CoMoNTA-Al-T	120	232,3	781,7	285,6, 288,9	399,9	15,6
	200	232,6	782,0	285,6, 288,9	399,6	15,7
	300	232,7	782,0	285,3, 288,9	399,0	15,7
	400	232,9	782,0	285,2	-	15,9
	500	232,9	782,0	285,0	-	15,9

3.2.1.5. Исследование CoMoL-Al-T катализаторов методом EXAFS

Так как системы на основе CoMoL комплексов имеют похожее строение и состав, то для исследования методом EXAFS была взята серия образцов CoMoOx-Al-T. На рис. 16 представлены кривые радиального распределения атомов ближайшего окружения Mo и Co образцов CoMoOx-Al-T.

Кривая РРА ближайшего окружения Mo катализатора CoMoOx-Al-120 содержит интенсивный пик в области $R-\delta = 1,33 \pm 0,01$ Å, который относится к расстоянию Mo-O. При более высоких температурах термообработки данный пик сдвигается в область $R-\delta = 1,24 \pm 0,02$ Å. Это связано с изменением симметрии окружения Mo при увеличении температуры прокаливания за счет удаления лиганда. С увеличением температуры прокаливания в области $R-\delta = 2,83 \pm 0,03$ Å возникает пик, который согласно литературным данным относится к расстоянию Mo-Mo [2, 165]. Интенсивность данного пика увеличивается при переходе от CoMoOx-Al-120 к CoMoOx-Al-400. Кроме того, происходит увеличение интенсивности соседнего пика $R-\delta = 3,11 \pm 0,03$ Å, относящегося к расстоянию Mo-Co. Присутствие этих двух расстояний характерно для соединений типа CoMoO₄ [2, 165]. Снижение интенсивности этих двух пиков при прокаливании образцов при T=500°C происходит за счет перехода Co и Mo в отдельные оксидные соединения.

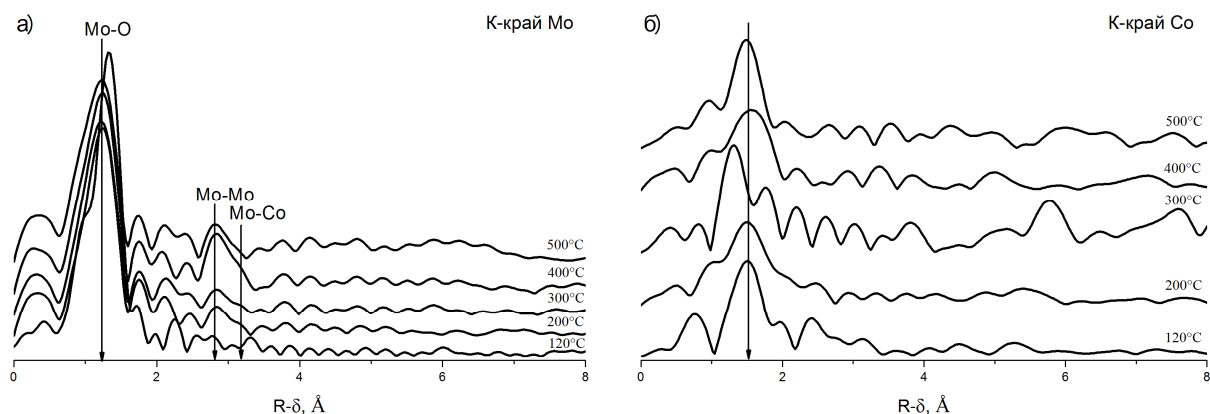


Рис. 16. EXAFS образцов CoMoOx-Al-T: а) К-края Мо, б) К-края Со

Интерпретация кривых РРА ближайшего окружения Со затруднена из-за сильного зашумления спектров вследствие маленькой концентрации кобальта в нанесенных образцах. Поэтому в спектрах рассматривали только первый пик наибольшей интенсивности. Согласно строению комплексов в первую координационную сферу кобальта входит этилендиамин. Поэтому пик на расстоянии $R-\delta=1,49\pm0,01$ Å в катализаторах CoMoOx-Al-120 и CoMoOx-Al-200 был отнесен к расстоянию Со-N. Интенсивность данного пика снижается при увеличении температуры сушки до 200°C, что свидетельствует о начале изменения азотного окружения кобальта. В спектрах образца CoMoOx-Al-300 наблюдается раздвоение основного пика. Если предположить, что первый пик относится к расстоянию Со-О, а второй к Со-N, координационные числа, соответствующие данным расстояниям, принимают отрицательное значение. Поэтому первый пик $R-\delta=1,31$ Å был отнесен к расстоянию Со-N ($KЧ=0,6$), а второй $R-\delta=1,76$ Å ($KЧ=2,8$) к расстоянию Со-О. Таким образом, при температуре термообработки 300°C в образцах присутствует смешанное азот-кислородное окружение. Прокаливание при более высоких температурах приводит к удалению азота из окружения кобальта и полной замене азота на кислород.

3.2.2. Установление состава образцов катализаторов CoMoL-S-T

3.2.2.1. Исследование образцов CoMoL-S-T методом HCNS-анализа

Анализ HCNS данных сульфидированных образцов (табл. 11) показал наличие углерода и азота в составе всех катализаторов, обработанных при температуре <500°C. CoMoL-S-T катализаторы, предварительно обработанные 120 и 200°C, содержат наибольшее количество азота и углерода, которое существенно уменьшается в диапазоне температур 200-300°C. Отмечено, что удаление лигандов из состава

катализаторов приводит к увеличению степени сульфидирования образцов, что может существенно влиять на каталитическую активность.

Таблица 11. Данные HCNS-анализа для образцов CoMoL-S-T, вес. %

Кат-ор, Т термо- обрабо- тки	CoMoOx-S-T					CoMoCittr-S-T					CoMoNTA-S-T				
	120	200	300	400	500	120	200	300	400	500	120	200	300	400	500
H	0,9	0,8	0,9	0,8	0,7	0,7	0,7	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5	0,4	0,4	0,4
C	3,6	3,7	0,7	0,2	0,0	4,5	4,1	2,0	0,9	0,5	3,2	2,8	1,1	0,2	0,0
N	1,8	2,0	0,6	0,2	0,1	1,5	1,5	0,8	0,3	0,0	1,3	1,2	0,7	0,2	0,0
S	7,8	7,9	9,4	8,8	11,9	9,6	9,8	10,8	11,8	11,5	10,8	10,7	11,1	12,4	12,3

3.2.2.2. Исследование образцов CoMoL-S-T методами EXAFS и ПЭМ ВР

В связи с тем, что EXAFS спектры образцов CoMoL-S-120 полностью совпадали, для дальнейшего рассмотрения генезиса строения катализаторов EXAFS данные будут описаны только для серии образцов CoMoOx-S-T.

Кривые РРА ближайшего окружения Мо сульфидированных CoMoOx-S-T образцов содержат два интенсивных пика (рис. 17а), соответствующие расстояниям Мо-S $R-\delta=2,40\pm0,01$ Å и Мо-Мо $R-\delta=3,16\pm0,01$ Å в первой и второй координационных сферах соответственно. Положение пиков хорошо согласуется с данными для массивного MoS₂.

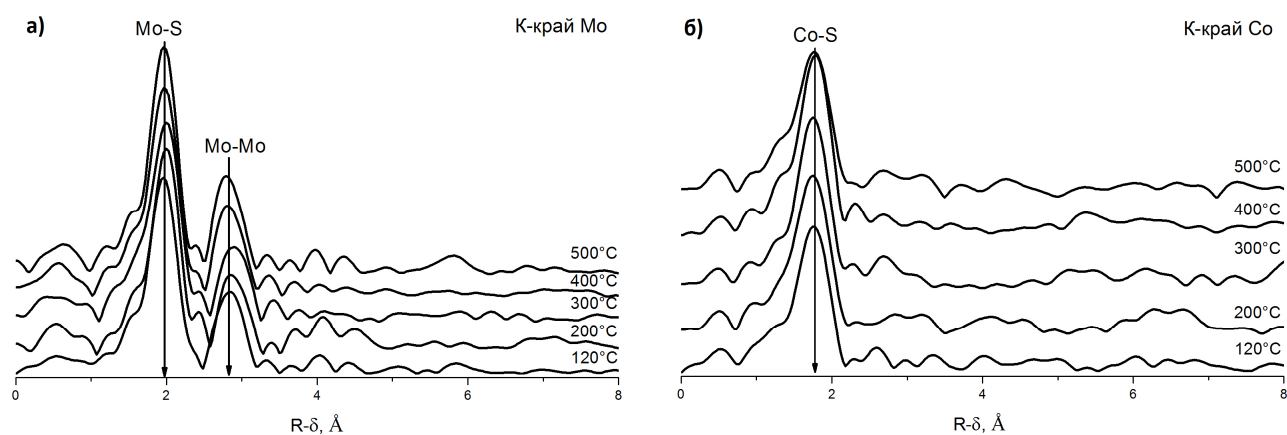


Рис. 17. EXAFS образцов CoMoOx-S-T: а) К-края Мо, б) К-края Со

Координационные числа (КЧ), соответствующие данным расстояниям, претерпевают значительные изменения в зависимости от температуры прокаливания. КЧ первой координационной сферы Мо-S изменяется в пределах от 4,41 до 5,24, достигая минимального значения для образца CoMoOx-S-200 и максимального для CoMoOx-S-400 (рис. 18а,б). Такое изменение КЧ в значительной степени обусловлено поверхностными перегруппировками активного компонента и удалением углерода и

азота из состава катализатора. Для второй координационной сферы зависимость КЧ от температуры также имеет нелинейный характер с минимальными значениями для CoMoOx-S-200 и $\text{CoMoOx-S-500}^\circ\text{C}$.

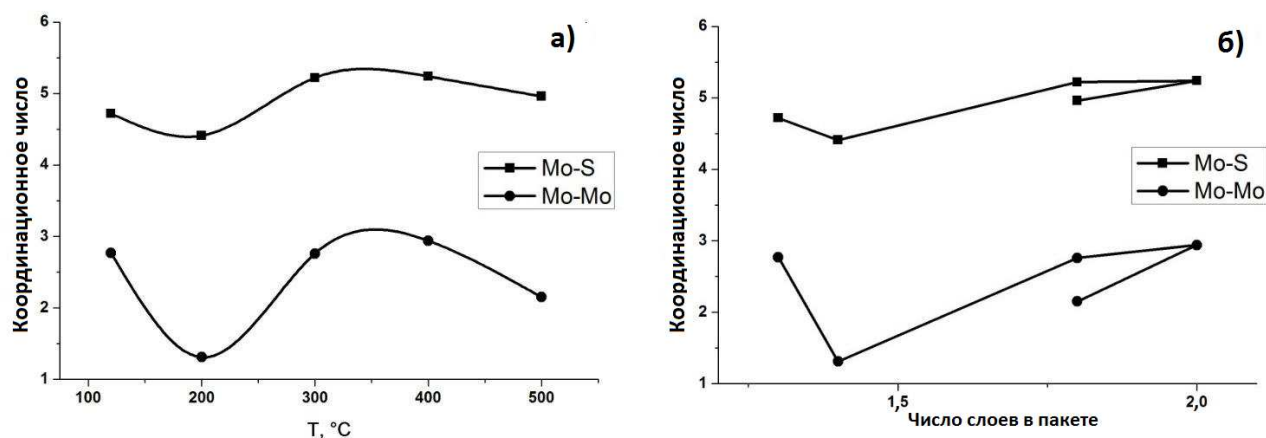


Рис. 18. Зависимость координационных чисел Mo-S и Mo-Mo образцов CoMoOx-S-T от: а) температуры термообработки, б) количества слоев в пакете

На рис. 17б представлены кривые РРА ближайшего окружения Со сульфидированных образцов. Каждая кривая содержит интенсивный пик, который в результате обработки спектров был приписан расстоянию $\text{Co-S}=2,21\pm0,01 \text{ \AA}$. В области $R-\delta\geq 2 \text{ \AA}$ интенсивность пиков очень мала, тем не менее, также, как и в случае нанесенных образцов, для всех сульфидных катализаторов наблюдается одинаковый набор расстояний. Обработка кривых РРА позволила выделить расстояние в области $R-\delta=2,8-3,4 \text{ \AA}$, соответствующее расстоянию от Со до тяжелого атома металла, предположительно Мо, что хорошо согласуется с данными для сульфидных Со-Мо катализаторов [166]. При увеличении температуры термообработки данное расстояние уменьшается от $R-\delta=3,4\pm0,1$ до $R-\delta=2,8\pm0,1 \text{ \AA}$ пропорционально уменьшению содержания углерода и азота в составе катализатора. Кроме того, для катализатора, прокаленного 500°C перед сульфидированием, наряду с расстояниями $\text{Co-S}=2,22 \text{ \AA}$ и $\text{Co-Mo}=2,8 \text{ \AA}$, был выделен пик на расстоянии $3,38 \text{ \AA}$, приписываемый в литературе к связи Со-Со в соединениях типа Co_9S_8 [167]. Таким образом, прокаливание при температуре выше 400°C приводит к сегрегированию активного компонента и образованию малоактивных соединений, что является нежелательным с точки зрения каталитической активности.

Согласно данным ПЭМ ВР для катализаторов CoMoL-S-T , активный компонент в образцах, высушенных 120°C и прокаленных 200°C , независимо от исходного CoMoL комплекса представляет собой преимущественно одно- и двуслойные изогнутые пакеты

равномерно распределенные по поверхности носителя. Высокая дисперсность активного компонента обусловлена незначительными изменениями строения комплекса при термообработке до 200°C. При этом для образца CoMoL-S-200 наблюдается уменьшение длины слоя до 26 ± 1 Å (табл. 12). Заниженное значение КЧ Мо (рис. 18а), полученное для CoMoOx-S-T при этой температуре может быть объяснено максимальным, по сравнению с другими образцами, содержанием углеродных и азотных отложений (табл. 11), представляющих собой продукты разложения хелатирующих лигандов. Можно предположить, что углерод и азот снижают степень сульфидирования и увеличивают дисперсность активных металлов за счет взаимодействий металл-азот и металл-углерод. Последующее увеличение температуры термообработки приводит к снижению доли продуктов разложения. Для катализаторов CoMoL-S-300, CoMoL-S-400 и CoMoL-S-500 наблюдается образование полислоистых структур длиной 29 ± 1 Å. Отмечено, что для этих образцов изменение КЧ Мо-S пропорционально изменению среднего числа слоев в пакете (рис. 18б). Уменьшение КЧ при прокаливании 500°C обусловлено взаимодействием Мо с носителем на стадии термообработки из-за удаления хелатирующих лигандов и, как следствие, образованием сильной связи Мо-O-Al, сульфидирование которой затруднено.

Таблица 12. Данные ПЭМБР для образцов CoMoL-S-T и KGO-S-T

Катализатор, Т	Ср. длина слоя, нм	Ср. число слоев в пакете	Ст. визуализации
CoMoOx-S-T	120	3,1	1,3
	200	2,6	1,4
	300	2,8	1,8
	400	2,8	2,0
	500	2,8	1,8
CoMoCit-S-T	120	3,2	1,3
	200	2,6	1,4
	300	3,0	1,8
	400	2,9	1,5
	500	2,8	1,7
CoMoNTA-S-T	120	3,1	1,3
	200	2,7	1,2
	300	2,8	1,6
	400	2,9	1,8
	500	3,0	2,1
KGO-S-T	120	2,6	1,7
	200	2,7	1,9
	300	2,8	1,9
	400	2,9	2,2
	500	3,1	2,2

Образцы сравнения KGO-S-T мало отличаются от образцов CoMoL-S-T по морфологии активного компонента (табл. 12). Тем не менее, отмечена тенденция монотонного увеличения длины слоя с ростом температуры термообработки. При этом количество слоев в пакете увеличивается с температурой, аналогично тому, как происходит в образцах CoMoL-S-T. Увеличение длины слоя происходит пропорционально уменьшению содержания углеродных отложений в катализаторе, что обусловлено агрегацией активных металлов при увеличении взаимодействия активного компонента с носителем.

3.2.2.3. Исследование образцов CoMoL-S-T методом РФЭС

Спектры C1s, Mo3p+N1s и Co2p образцов CoMoOx-S-T представлены на рис. 19. Значения энергий связи CoMoL-S-T приведены в табл. 13.

Спектры C1s (рис. 19a) катализаторов содержат один интенсивный пик, положение которого смещается в сторону меньших энергий связи при увеличении температуры предварительной термообработки. Полученные энергии связи $285,3 \pm 0,1$ эВ в образцах CoMoL-S-120 и CoMoL-S-200 характерны для sp^2 атомов углерода, связанных как минимум с одним атомом азота, или sp^3 атомов с длинной C-N связью [164]. Сдвиг энергии связи в сторону меньших энергий и снижение интенсивности пика свидетельствует об удалении азота и углерода из состава катализаторов.

Таблица 13. Данные РФЭС для образцов CoMoL-S-T

Катализатор, Т°С		Co2p	Mo3d	C1s	N1s	ΔE=E(Co2p)-E(S2p)
CoMoOx-S-T	120	779,0	228,6	285,3	400	617,1
	200			284,7		617,0
	300				-	
	400					
	500	779,5+плечо				
CoMoCitr-S-T	120	779,0	228,9	285,2	400	617,1
	200			285,0		616,8
	300				-	
	400					
	500	284,9				
CoMoNTA-S-T	120	779,0	228,9	285,1	400	617,1
	200			285,0		616,7
	300				-	
	400					
	500	-				

Наличие азота в образцах, термообработанных 120 и 200°С, подтверждает появление пика с энергией связи 400 эВ в спектрах Mo3p+N1s (рис. 19б). Интенсивность данной составляющей существенно снижается в диапазоне температур 200-300°С. Следовые

количества азота наблюдаются на поверхности образцов, прокаленных 400°C, что согласуется с данными HCNS анализа (табл. 11).

Значение энергии связи в спектрах Mo3d+S2s 228,6 эВ характерно для сульфида молибдена MoS₂, где Mo имеет степень окисления 4+ [168]. Пик с энергией связи 226,1 эВ был приписан к сере (S2s). Анализ спектров S2p указывает на полное сульфидирование активных металлов, так как энергия связи 162,1 эВ характерна для состояния S²⁻.

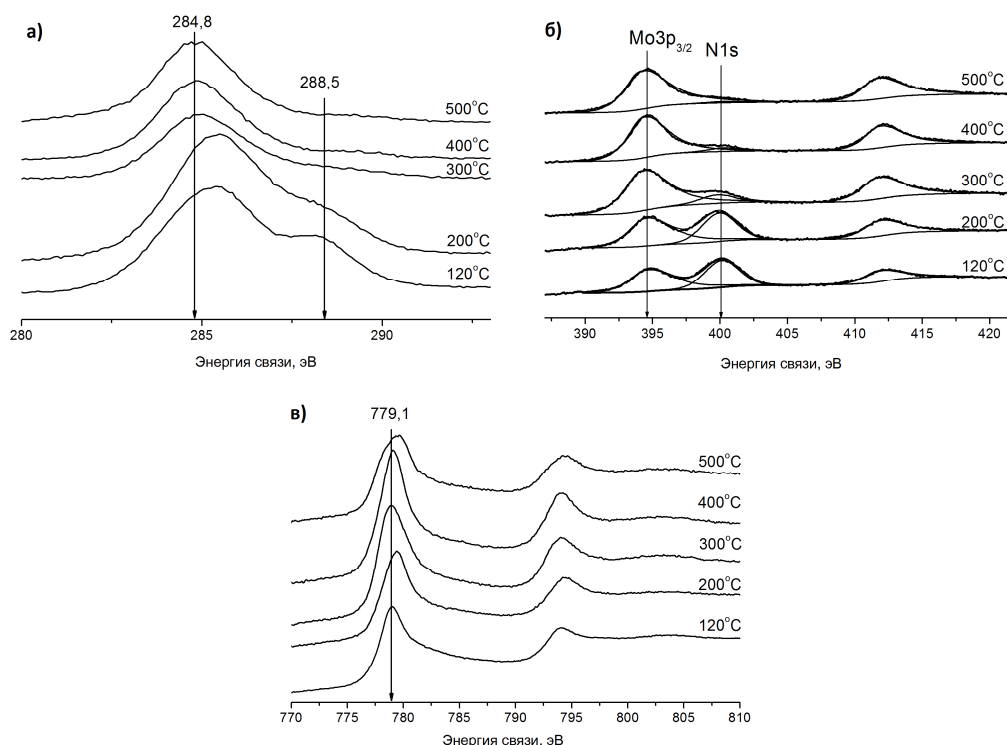


Рис. 19. РФЭ-спектры образцов CoMoOx-S-T: а) C1s, б) Mo3p+N1s, в) Co2p

Кобальт в сульфидированных образцах находится в состоянии Co²⁺ (рис. 19в), что подтверждается присутствием сателлитов. Значение энергии связи 779,0 эВ не изменяется в зависимости от температуры. Это может быть объяснено минимальным влиянием продуктов разложения лигандов на состояние кобальта. В спектрах образцов CoMoOx-S-500 пик наибольшей интенсивности Co2p_{3/2} сдвигается в сторону больших энергий связи 779,5 эВ и со стороны меньших энергий связи у него появляется маленькое плечо, что связано с присутствием в образцах сульфидов кобальта (Co₉S₈) [169, 170]. В спектрах CoMoCit-S-500 и CoMoNTA-S-500 наблюдается только уширение этого пика, что подтверждает присутствие нескольких фаз в этих катализаторах. Согласно Alstrup и др. [171] и Bouwens и др. [172], присутствие кобальта в составе Co-Mo-S фазы или в форме индивидуальных сульфидов может быть

подтверждено различием в энергиях связи $\Delta E = E(\text{Co}2p) - E(\text{S}2p)$. Значение энергии связи $\Delta E = 617,2 \pm 0,2$, полученное для катализаторов, обработанных при температуре $\leq 300^\circ\text{C}$, согласуется с данными, полученными Alstrup и др. для Co-Mo-S фазы, нанесенной на Al_2O_3 . Однако увеличение температуры термообработки приводит к снижению значения ΔE до $616,8 \pm 0,1$ эВ (табл. 13) независимо от предшественника активного компонента. Такое значение энергии связи соответствует либо Co-Mo-S фазе, нанесенной на углерод [172], или Co_9S_8 , нанесенному на оксид алюминия [171]. Однако это неверно для системы, исследуемой в настоящей работе. Отмечено, что изменение в ΔE происходит вследствие сдвига пика в S2p спектрах. Следовательно, наблюдаемые противоречия между литературными и экспериментальными данными можно объяснить следующим образом. Активный компонент находится на углерод-азотной подложке, которая затрудняет сульфидирование активного компонента в катализаторах, предварительно термообработанных при низких температурах. Возможно, что в течение сульфидирования происходит формирование S-N и S-C связей, что можно объяснить сдвигом S2p пика в сторону высоких энергий связей после обработки катализаторов при высоких температурах. Кроме того, удаление продуктов разложения лигандов также обеспечивает формирование новых связей активный металл-S, что также вносит вклад в сдвиг пика.

На рис. 20 приведено разложение спектров $\text{Mo}3d + \text{S}2s$ и $\text{Co}2p$ для CoMoOx-S-400 катализатора. Для катализаторов CoMoL-S-400 найдено, что они содержат Co-Mo-S фазу без примесей C и N на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Аналогичные разложения спектров были получены для катализаторов CoMoCit-S-T и CoMoNTA-S-T , поэтому для этих образцов разложенные спектры не приведены.

Для всех изученных нами катализаторов данные, полученные из разложения спектров РФЭС $\text{Mo}3d$, достаточно близки и укладываются в следующие интервалы, %: Mo^{4+} - $85,0 \pm 1,0$; Mo^{5+} - $9,0 \pm 1,5$; Mo^{6+} - $6,2 \pm 0,5$. Для спектров $\text{Co}2p$ при разложении на два состояния получены следующие значения, %: CoS - $85,0 \pm 2,0$; CoO - $15,0 \pm 1,0$. При разложении всего спектра $\text{Co}2p$ на три составляющие, как описано в [173] для всех катализаторов получены значения, укладываемые в следующие интервалы, %: Co-Mo-S - $85,0 \pm 2,0$; Co_9S_8 - $4,0 \pm 1,0$; Co^{2+} - $11,0 \pm 1,5$. В результате получается, что примерно 85% Co находится в сульфидном состоянии и примерно столько же входит в Co-Mo-S фазу в каждом из CoMoL-S-T катализаторов.

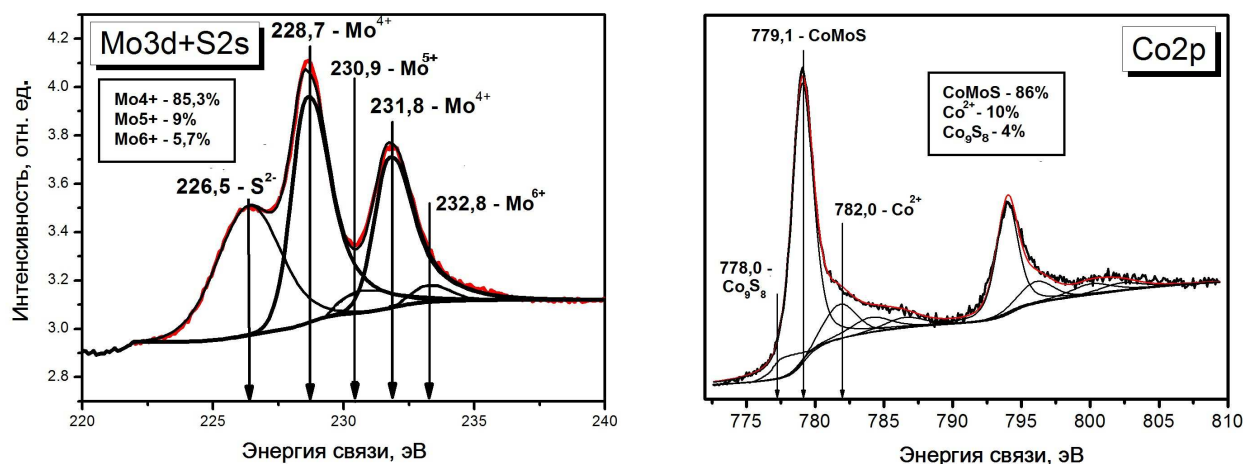


Рис. 20. Mo3d+S2s и Co2p спектры образца CoMoOx-S-400 с разложением

3.3. Модель строения нанесенных и сульфидных катализаторов

Массив данных, полученный в результате исследования нанесенных и сульфидных катализаторов, позволил построить модель формирования активного компонента в катализаторах гидроочистки на основе биметаллических Co-Mo комплексов (рис. 21) .

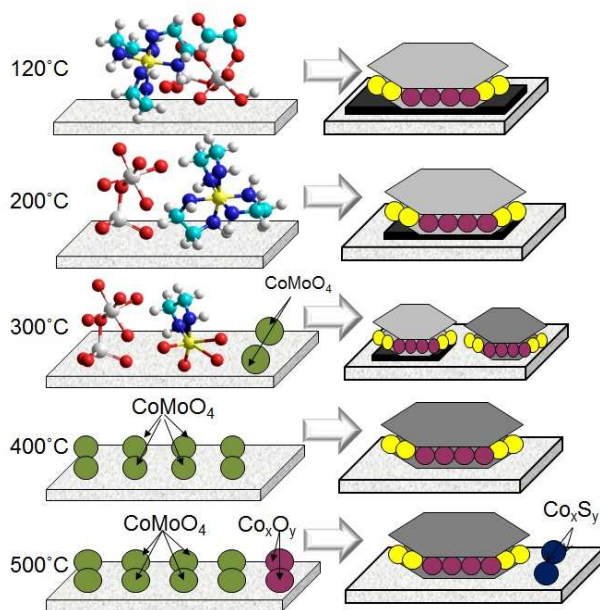


Рис. 21. Модель формирования активного компонента в катализаторах гидроочистки на основе биметаллических Co-Mo комплексных соединений

Комплексы сохраняют свое строение при нанесении на носитель и при термообработке катализаторов до 200°C. В диапазоне температур 200-400°C происходит разложение комплексов и удаление большей части C и N из состава катализаторов. При термообработке 500°C наблюдается сегрегация активных металлов в соединения, которые не являются предшественниками активной Co-Mo-S фазы.

Сульфидные катализаторы, обработанные при температуре $\leq 300^\circ\text{C}$ перед сульфидированием, содержат углерод или углерод и азот, как продукты разложения хелатирующих лигандов. Эти продукты располагаются между активным компонентом и носителем, тем самым предотвращая их взаимодействие. При температуре термообработки 400°C катализаторы содержат активный компонент в виде CoMoS фазы. В катализаторах, предварительно обработанных 500°C перед сульфидированием, происходит формирование индивидуальных сульфидов кобальта.

3.4. Установление влияние хелатирующих лигандов различного состава на активность катализаторов

Зависимости констант скоростей превращения тиофена от содержания углерода и азота для образцов CoMoL-S-T, как и для образцов сравнения KGO-S-T, показаны на рис. 22.

На рис. 22 видно, что константа скорости превращения тиофена для катализаторов, термообработанных $\leq 400^\circ\text{C}$ пропорциональна содержанию в них углерода и азота. Чем выше содержание углерода и азота в образце, тем ниже константа скорости. Наибольшая константа скорости превращения тиофена наблюдается для образца, прокаленного 400°C . Увеличение температуры предварительной термообработки до 500°C приводит к уменьшению константы скорости реакции, при этом содержание углерода и азота в образце CoMoL-S-500 меньше по сравнению с CoMoL-S-400. Очевидно, что увеличение активности в образцах CoMoL-S-T, предварительно термообработанных при температуре $\leq 400^\circ\text{C}$, связано с удалением углерода и азота из состава катализаторов. Дальнейшее увеличение температуры приводит к образованию малоактивных соединений из-за начала сегрегации активных металлов из Co-Mo-S фазы в индивидуальные сульфиды.

Противоположные результаты были получены для системы KGO-S-T (рис. 22). Проведенные ранее исследования по изучению комплексов, содержащих только углерод-содержащие лиганды показали, что увеличение температуры термообработки приводит к снижению гидрообессеривающей активности образцов в гидроочистке дизельного топлива [66]. Тестирование KGO-S-T в гидроочистке модельной смеси показало, что при температуре термообработки выше 120°C активность катализаторов в гидрообессеривании тиофена существенно падает (рис. 22). В [66] было показано, что при температуре выше 120°C начинается разложение комплексов на поверхности

носителя с последующим удалением лигандов из состава катализаторов. Надо отметить, что нанесенные и сульфидные образцы в качестве продуктов разложения лигандов содержат только углерод. Проводя аналогию, можно предположить, что в случае CoMoL-S-T систем, ингибитором каталитической активности является азот. Поэтому оптимальная температура термообработки катализаторов, в приготовлении которых использованы азотсодержащие лиганды, составляет 400°C, при которой достигается минимальная концентрация азота и катализаторы не содержат малоактивных сульфидных соединений.

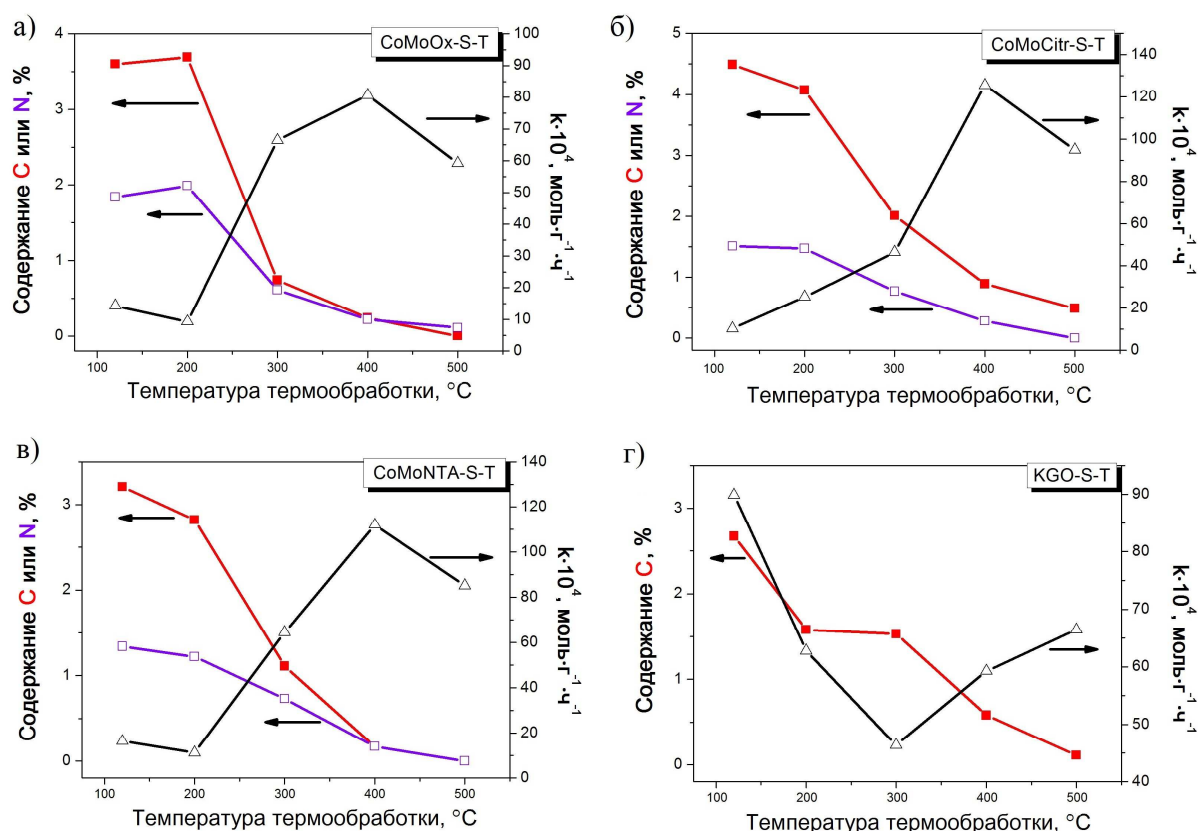


Рис. 22. Зависимость константы скорости реакции и содержания углерода и/или азота в образцах от температуры термообработки для катализаторов: а) CoMoOx-S-T б) CoMoCitr-S-T, в) CoMoNTA-S-T, г) KGO-S-T

Заключение к главе 3

В результате последовательного растворения в воде этилендиамина, оксалата кобальта (II) и ПМА получен раствор, из которого путём высаживания этиловым спиртом выделено комплексное соединение, данные элементного анализа и РФА которого хорошо соответствуют описанному ранее $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_x[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Mo}_2\text{O}_7\text{C}_2\text{O}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ комплексу, синтезированному гидротермальным способом [108]. Замена оксалата кобальта на другие соединения кобальта (II) – цитрат и нитрилотриацетат, при прочих

равных условиях синтеза привела к получению двух аморфных порошков, по данным элементного анализа достаточно хорошо соответствующих общей 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 лимонную или нитрилотриуксусную кислоты.

По данным УФ спектроскопии, в состав трех полученных комплексов входит катион $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$, содержащий кобальт 2+ в октаэдрическом окружении атомов азота этилендиамина и молибденсодержащий фрагмент $[\text{Mo}_2\text{O}_7\text{L}]$, в состав которого входят атомы молибдена в тетраэдрическом и искажённом октаэдрическом окружении атомов кислорода, соединённых одиночным кислородным мостиком.

Данные ИКС указывают на полное депротонирование всех карбоксильных групп карбоновых кислот и их координацию к молибдену. Наличие в спектрах каждого из комплексов близких по положению полос от колебаний $\text{Mo}=\text{O}$, MoO_2 , $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ и $\text{Mo}-\text{O}$, позволяет считать, что в каждый комплекс входит фрагмент $[\text{Mo}_2\text{O}_7\text{L}]$. Кроме того, в спектрах содержатся полосы от катиона аммония, этилендиамина и кристаллизационной воды.

КР спектры всех комплексов содержат пики от координированных к молибдену карбоксильных групп, координированного к кобальту этилендиамина и фрагментов $\text{Mo}=\text{O}$, MoO_2 , $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$. Следует отметить, что спектры всех комплексов очень похожи, что позволяет предполагать их сходное строение.

По данным EXAFS, во всех изученных комплексах содержится кобальт в октаэдрическом окружении атомов азота от этилендиамина и молибден в окружении атомов кислорода, при этом короткое расстояние $\text{Mo}-\text{O}=1,75\pm0,02$ Å соответствует терминальным атомам кислорода. Кривые РРА ближайшего окружения молибдена всех комплексов также содержат расстояния до мостиковых атомов кислорода и атомов кислорода координированных карбоксильных групп. В дальней области с высокой вероятностью содержатся расстояния $\text{Mo}-\text{Mo}=3,6-3,9$ Å и $\text{Mo}-\text{Co}=5,1-5,2$ Å, что хорошо согласуется с кривыми РРА ближайшего окружения кобальта, где также можно отметить присутствие расстояния $\text{Co}-\text{Mo}\approx5,1$ Å. Как и в случае КР спектроскопии, кривые РРА всех комплексов сходны между собой, что является признаком их изоструктурности.

Данные РФЭС однозначно указывают на наличие во всех комплексах Co^{2+} и Mo^{6+} . При этом полная идентичность энергий связи $\text{Co}2p$ и $\text{N}1s$ при различиях в энергиях связи $\text{Mo}3d$ и $\text{O}1s$ в случае различных карбоновых кислот в составе комплексов, подтверждает координацию карбоновых кислот, имеющих различные электроноакцепторные свойства, к молибдену.

Таким образом, совокупность данных элементного анализа, РФА, УФ, ИКС, КРС, РФЭС и EXAFS позволяет считать, что все синтезированные комплексы имеют сходное строение, соответствующее общей 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. Предложенный метод синтеза, заключающийся в последовательном растворении в воде этилендиамина, различного карбоксилата кобальта (II) и ПМА, позволяет получить каждый из комплексов с выходом около 95%.

На основании данных ИКС, КРС, HCNS, EXAFS и РФЭС высушенных образцов установлено, что нанесенные комплексы сохраняют свое строение при температуре термообработки до 120°C . При $T=200^\circ\text{C}$ структура комплексов изменяется за счет удаления кристаллизационной воды, аммиака и части этилендиамина из координационной сферы кобальта, о чем свидетельствует сдвиг энергий связи Co в спектрах $\text{Co}2p$. В диапазоне температур $200\text{--}300^\circ\text{C}$ происходит разложение комплексов и удаление большей части лигандного окружения. При этом в спектрах EXAFS K-края Co наблюдается раздвоение основного пика, что указывает на смешанное азот-кислородное окружение атома Co . При температуре термообработки 400°C катализаторы содержат небольшое количество азота и углерода, при котором не происходит образования малоактивных соединений. Присутствие пиков в области $R\text{--}\delta=2,83\pm0,03\text{ \AA}$ и $R\text{--}\delta=3,11\pm0,04\text{ \AA}$, интенсивность которых существенно увеличивается при нагревании образцов до 400°C , указывает на образование упорядоченной оксидной $\text{Co}\text{--}\text{Mo}$ фазы. При прокаливании образцов 500°C часть активных металлов переходит в различные оксиды кобальта и молибдена – предшественники малоактивных сульфидов.

Исследование сульфидных образцов позволяет сделать вывод, что морфология активного компонента напрямую связана с количеством углерода и азота в катализаторе. Уменьшение концентрации продуктов разложения приводит к увеличению количества слоев в пакете, и в составе образцов прокаленных при высоких

температурах присутствуют в основном полислоистые структуры. По данным EXAFS и РФЭС сульфидный активный компонент представлен Co-Mo-S фазой, при этом по разнице энергий связи различных состояний, в зависимости от температуры термообработки активная фаза либо не взаимодействует с оксидом алюминия из-за промежуточного углерод-азотного слоя (при температуре до 300°C), либо взаимодействует с носителем напрямую (при температуре выше 300°C). Можно предположить, что азот и углерод при разложении образуют промежуточный слой между активным компонентом и носителем, что приводит к минимизации взаимодействия активного компонента с носителем. Тем не менее, образцы CoMoL-S-T, обработанные при низкой температуре с наибольшим содержанием углерода и азота в катализаторе, обладают наименьшей каталитической активностью. Удаление углерода и азота приводит к увеличению активности с достижением максимума при 400°C. Дальнейшее увеличение температуры прокаливания нежелательно из-за образования малоактивных соединений. При этом катализаторы сравнения, содержащие только углерод после разложения хелатирующих лигандов, обладают наибольшей активностью при низкой температуре термообработки. Таким образом, установлено, что азот в составе сульфидных катализаторов является ингибитором каталитической активности и катализаторы, приготовленные на основе биметаллических азотсодержащих комплексов, содержащих этилендиамин, необходимо прокаливать при температуре, не превышающей 400°C.

Глава 4. Исследование влияния текстурных характеристик носителя и хелатирующего агента на текстурные характеристики катализаторов гидроочистки

4.1. Каталитическая активность и морфология сульфидного активного компонента

В главе 3 было показано, что активность катализаторов гидроочистки, приготовленных с использованием комплексов KGO максимальна для катализаторов, предварительно термообработанных перед сульфидированием при температуре 120°C. Очевидно, что такой эффект связан с формированием активного компонента определенной морфологии в порах, доступных для молекул гидроочищаемого сырья, что обеспечивает максимальную активность катализатора. Для типичных систем, которые используют в промышленных процессах гидроочистки различных нефтяных фракций, температура предварительной термообработки составляет 550°C. При такой температуре активность катализаторов KGO существенно меньше, чем при температуре 120°C. В настоящей работе для определения влияния морфологии и локализации активного компонента на каталитическую активность использовали катализаторы, термообработанные при температуре 120 и 550°C для возможности перенесения полученных результатов на типичные системы, используемые в гидроочистке нефтяных дистиллятов. Данные по каталитической активности в гидроочистке дизельной фракции для катализаторов с содержанием 10% Mo приведены в табл. 14.

Таблица 14. Остаточное содержание серы в продукте реакции, полученном при гидроочистке ДТ1 при 345°C, 3,5 МПа, ОСПС 2 ч⁻¹ и H₂/сырье 300 нм³/м³

Катализатор	KGO-S-Al-1	KGO-OS-Al-1	KGO-S-Al-2	KGO-OS-Al-2
Остаточное содержание серы, ppm	50	180	40	150

Катализаторы, прокаленные при температуре 550°C перед сульфидированием, показали значительно меньшую активность, чем катализаторы, высушенные при температуре 120°C. При равных условиях предварительной термообработки, катализаторы, нанесенные на носитель Al-2, диаметр пор которого большей частью находился в диапазоне 50-130 Å, более активны (табл. 14). Очевидно, что эти поры обеспечивают оптимальный доступ серосодержащих компонентов сырья к активному компоненту [92, 176]. Кроме того, катализаторы, в которых преобладают поры

приведенного диаметра, обладают большей концентрацией активных металлов на единицу объема реактора.

Носитель Al-1 имеет более широкое распределение пор по размерам (табл. 1). Поры с диаметром меньше 50 Å недоступны для катализа, тогда как присутствие пор с диаметром более 150 Å приводит к снижению насыпного веса и, как следствие к снижению концентрации активных металлов на единицу эффективно используемой поверхности катализатора, что хорошо согласуется с литературными данными [177].

Согласно данным элементного анализа (табл. 15), атомное соотношение S/Mo во всех сульфидированных катализаторах превышает соотношения, необходимые для формирования сульфидного активного компонента, соответствующего брутто-формуле CoMo_2S_4 . Данные HCNS-анализа указывают на полное сульфидирование активных металлов и на формирование активной Co-Mo-S фазы Тип II, что согласуется с каталитическими экспериментами [178].

Таблица 15. Данные HCNS анализа для KGO-S(OS)-Al-1 и KGO-S(OS)-Al-2

KGO-S-Al-1(KGO-S-Al-2)/ KGO-OS-Al-1(KGO-OS-Al-2)				
Mo, %	10,0	7,5	5,0	2,5
N	0,71(0,46)/0,02(0,00)	0,47(0,32)/0,01(0,01)	0,31(0,26)/0,01(0,00)	0,15(0,13)/0,01(0,02)
C	2,63(2,41)/0,03 (0,05)	2,00(1,90)/0,04(0,04)	1,59(1,40)/0,05(0,03)	1,04(0,68)/0,06(0,02)
S	8,53(8,69)/12,35(10,71)	8,81(8,72)/9,52(9,36)	6,46(6,30)/6,13(6,22)	4,34(4,60)/3,99(4,12)
H	0,23(0,33)/0,23(0,37)	0,21(0,30)/0,20(0,32)	0,20(0,32)/0,21(0,33)	0,21(0,28)/0,25(0,30)

Данные электронной микроскопии показывают, что катализаторы содержат частицы сульфидного активного компонента равномерно распределенного по поверхности носителя. Микрофотографии хорошо совпадают с представленными в литературе снимками ПЭМ ВР для Co-Mo-S фазы Тип II [179] (рис. 23) по следующим показателям: длина слоя, количество слоев в пакете и степень визуализации активного компонента. Присутствие Co- и Mo-содержащих соединений, отличных от Co-Mo-S фазы (например, индивидуальных сульфидов) не обнаружено.

Независимо от концентрации Co и Mo, биметаллические сульфидные соединения одинаковой морфологии со средней длиной слоя $2,60 \pm 0,25$ нм и средним числом слоев в пакете $2,1 \pm 0,1$ были получены в KGO-S-Al-2 катализаторе (табл. 16). Такая морфология сульфидных частиц типична для высокоактивных катализаторов гидроочистки последнего поколения [180]. Стоит отметить, что увеличение концентрации молибдена от 2,5 до 10% привело к увеличению числа видимых на микрофотографиях частиц менее чем на 20% (рис. 23).

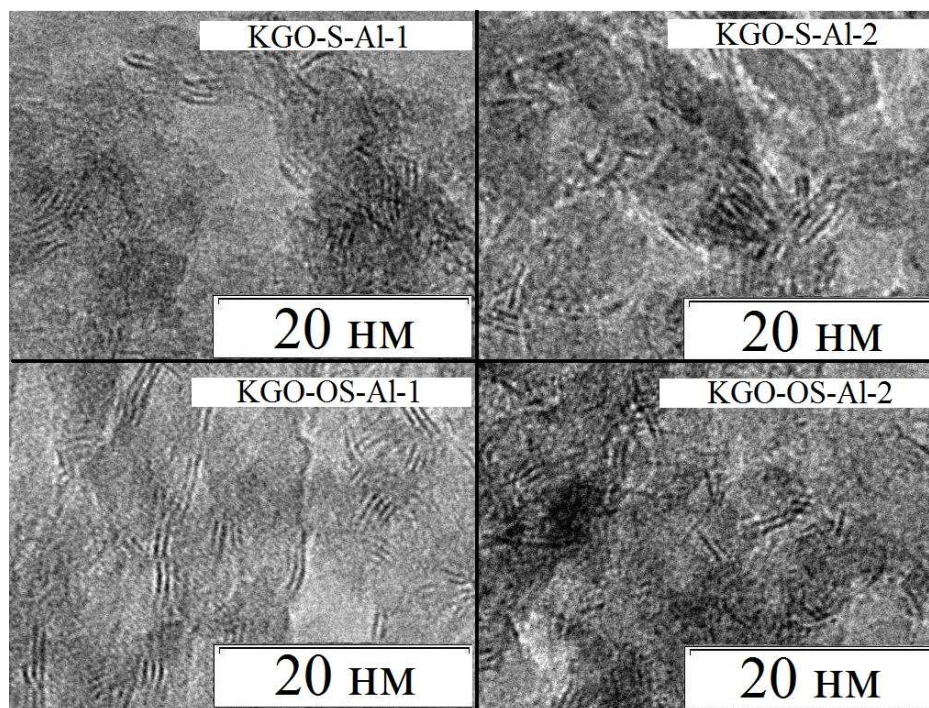


Рис. 23. Снимки ПЭМВР для образцов высушенных и прокаленных катализаторов KGO-S(OS)-Al-1 и KGO-S(OS)-Al-2

Таблица 16. Данные ПЭМВР для KGO-S(OS)-Al-1 и KGO-S(OS)-Al-2

Параметр	KGO-S-Al-1/ KGO-S-Al-2				KGO-OS-Al-1/ KGO-OS-Al-2			
Mo, %	10,0	7,5	5,0	2,5	10,0	7,5	5,0	2,5
Средняя длина слоя, нм	2,8/2,8	2,9/2,8	2,6/2,6	2,3/2,4	2,4/2,5	2,5/2,5	2,7/2,6	2,8/3,1
Среднее число слоев в пакете	1,9/2,0	2,0/2,1	2,0/2,1	2,2/2,2	2,8/3,0	3,0/3,1	2,7/2,5	2,6/2,7
Число слоев на 1000 нм ²	55/61	53/50	48/50	55/53	76/82	88/85	59/61	69/74

Видимые частицы могут быть либо ориентированы перпендикулярно поверхности, либо локализоваться на изломах поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. То есть, если предположить, что частицы активной фазы, которые представляют собой частицы MoS_2 со структурой молибденита, на боковых гранях которых расположены атомы промотора, имеют форму плоского многоугольника, то на микрофотографиях мы наблюдаем боковые грани этого многоугольника. Далее такие частицы будут упоминаться в тексте как частицы, ориентированные перпендикулярно поверхности носителя. Однако в катализаторе также присутствует некоторый процент таких частиц, которые не видны на микрофотографиях, так как ориентированы параллельно поверхности носителя. Очевидно, что концентрация металла в катализаторе и количество частиц, ориентированных параллельно носителю, которые не видны на микрофотографиях, увеличивается одновременно. Для предварительно прокаленного катализатора KGO-OS-

Al-2, который значительно менее активен в гидроочистке, были получены средняя длина слоя $2,8 \pm 0,3$ нм и среднее число слоев в пакете $2,8 \pm 0,4$ (табл. 16). Отмечено, что преимущественное формирование полислоистого активного компонента типично для катализаторов, прокаленных перед сульфидированием. Очевидно, что полислоистые частицы проявляют меньшую каталитическую активность.

Микрофотографии катализатора KGO-OS-Al-2 содержат больше видимых частиц, чем микрофотографии катализатора KGO-S-Al-2. Следовательно, увеличение числа слоев в пакете приводит к перпендикулярной ориентации частиц относительно поверхности носителя. Похожие результаты получены для катализаторов, нанесенных на Al-1 носитель: средняя длина слоя $2,65 \pm 0,25$ нм и $2,60 \pm 0,25$ нм и среднее количество слоев в пакете $2,0 \pm 0,2$ и $2,8 \pm 0,2$ были найдены соответственно для непрокаленного KGO-S-Al-1 и прокаленного KGO-OS-Al-1 катализаторов.

4.2. Локализация активного компонента в катализаторе и причины формирования вторичной пористости

Текстурные характеристики катализаторов KGO-S(OS)-Al-1 и KGO-S(OS)-Al-2 приведены в табл. 17. В настоящей работе использовали носители на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, которые предварительно прокаливали при температуре 550°C . Следовательно, прокаливание нанесенных катализаторов при температуре 550°C или их сульфидирование не должно приводить к существенному спеканию или изменению текстуры носителя, что согласуется с литературными данными [181]. Поэтому все различия в текстурных характеристиках исходных носителей и соответствующих катализаторов являются следствием свойств нанесенных соединений и их концентраций.

Из табл. 17 видно, что увеличение содержания активных металлов приводит к монотонному уменьшению площади поверхности, объема пор и диаметра пор для всех изученных катализаторов. Эти изменения относятся к локализации Co и Mo на поверхности носителя в форме сульфидного активного компонента и, для непрокаленных образцов, осаждению продуктов разложения цитратных лигандов, формирующихся на стадии сульфидирования.

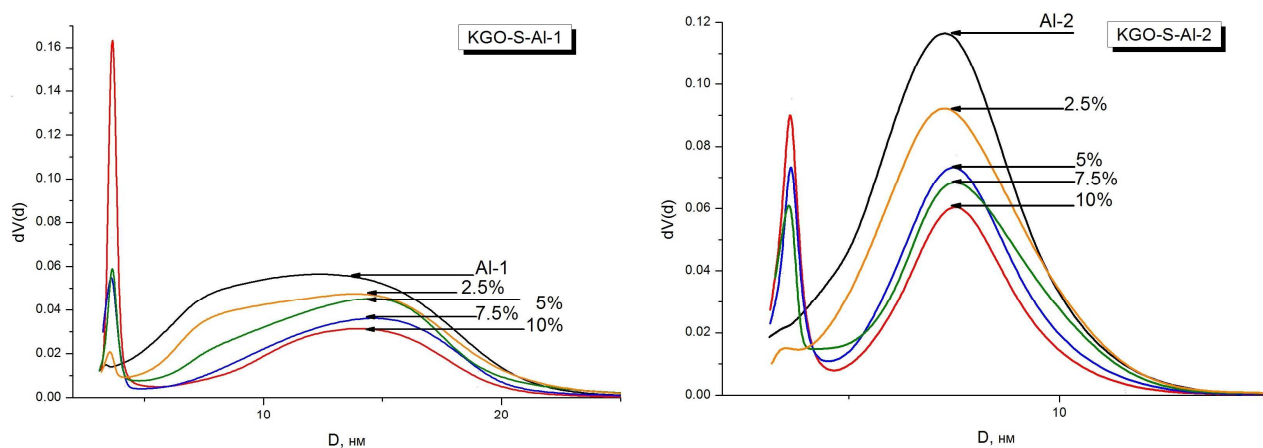
На рис. 24 приведены кривые распределения пор по размерам и соответствующие им изотермы адсорбции-десорбции азота образцов KGO-S-Al-1 и KGO-S-Al-2, предварительно высушенных перед сульфидированием.

Таблица 17. Текстульные характеристики KGO-S(OS)-Al-1 и KGO-S(OS)-Al-2

Параметр	Mo, %	KGO-S-Al-1/KGO-OS-Al-1	KGO-S-Al-2/KGO-OS-Al-2
$S, \text{ м}^2/\text{г} (\Delta)^*$	10,0	161(-56)/146(-71)	169(-47)/131(-85)
	7,5	155(-62)/152(-65)	186(-30)/153(-63)
	5,0	165(-52)/167(-50)	190(-26)/153(-63)
	2,5	184(-33)/182(-35)	192(-24)/185(-31)
$V, \text{ см}^3/\text{г} (\Delta)^*$	10,0	0,39(-0,36)/0,45(-0,30)	0,28(-0,23)/0,3(-0,21)
	7,5	0,45(-0,30)/0,49(-0,26)	0,33(-0,18)/0,34(-0,17)
	5,0	0,50(-0,25)/0,55(-0,30)	0,34(-0,17)/0,34(-0,17)
	2,5	0,60(-0,15)/0,63(-0,12)	0,42(-0,09)/0,43 (0,08)
$D, \text{ нм} (\Delta)^*$	10,0	97(-41)/124(-14)	67(-27)/88(-6)
	7,5	97(-41)/129(-9)	71(-23)/90(-4)
	5,0	121(-17)/133(-5)	71(-23)/88(-6)
	2,5	130(-8)/138(-0)	87(-7)/93(-1)

* - (Δ) – Изменение параметров (S , V , D) по сравнению с исходным носителем

Распределение пор по размерам



Изотермы адсорбции-десорбции азота

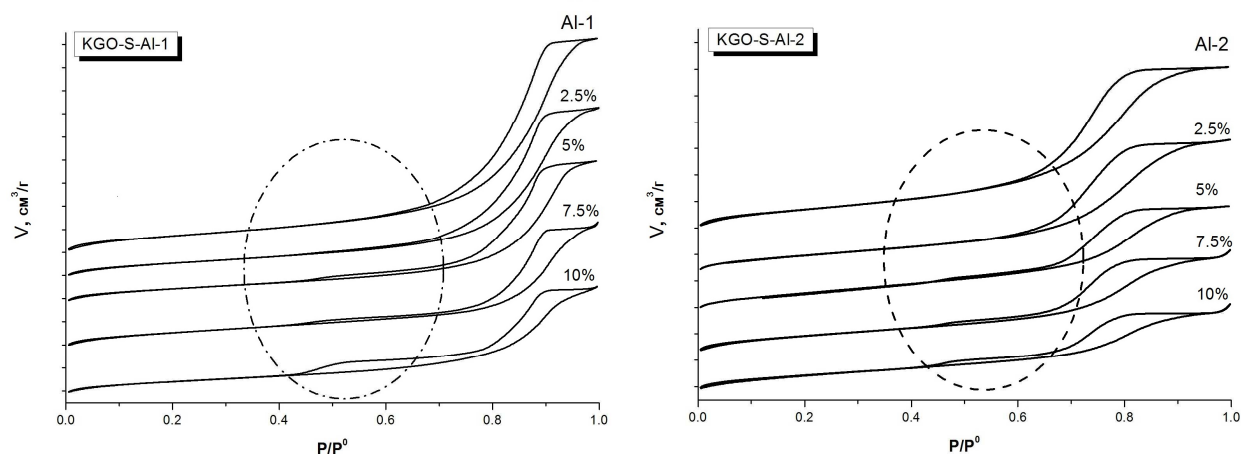


Рис. 24. Распределение пор по размерам и изотермы адсорбции-десорбции азота для образцов высушенных катализаторов KGO-S-Al-1 и KGO-S-Al-2

Можно выделить две группы изменений для этих катализаторов по сравнению с исходными носителями: снижение объема пор с диаметрами 70-200 Å и 70-100 Å для

носителей Al-1 и Al-2 соответственно (рис. 24). Также наблюдается формирование пор с диаметрами менее 40 Å. Так как эти поры отсутствовали в исходном носителе и были образованы в результате протекания различных процессов при формировании активного компонента, то далее в тексте для них был введен термин «вторичная пористость». Из данных изотерм адсорбции-десорбции азота нельзя точно определить размер и объем этих пор. Однако их диаметр наиболее вероятно не превышает 40 Å и их количество в катализаторах увеличивается пропорционально концентрации нанесенного комплекса. Согласно классификации Брунауэра [182], изотермы исходных носителей соответствуют типу IV и содержат одну петлю гистерезиса. Формирование второй ступени гистерезиса в области P/P^0 0,4÷0,7 (рис. 24) наблюдается для образцов, содержащих $\geq 5\%$ Mo. В то же время, форма основной петли гистерезиса при $P/P^0=0,7-1,0$ не изменяется, и ее площадь снижается пропорционально объему пор (табл. 17). Формирование вторичных узких пор в катализаторах гидроочистки на разных стадиях приготовления отмечалось различными авторами. Предполагалось, что узкие поры получаются между частицами коксовых отложений, которые содержат углерод и азот [183-185], или являются порами между частицами сульфидного активного компонента [25].

Для того чтобы объяснить причины возникновения микропор в наших катализаторах, были изучены катализаторы, прокаленные перед сульфидированием и не содержащие углерода и азота (табл. 15). Кривые распределения пор по размерам и изотермы адсорбции-десорбции этих образцов показаны на рис. 25. Независимо от количества нанесенного металла и используемого носителя, формирование микропор в предварительно прокаленных катализаторах не обнаружено, что подтверждается отсутствием петли гистерезиса на изотермах адсорбции-десорбции в области $P/P^0=0,4-0,7$.

Все изученные катализаторы не отличались морфологией сульфидного активного компонента (табл. 16). Однако прокаленные катализаторы не содержали микропор. Следовательно, возникновение микропор в непрокаленных образцах полностью зависит от формирования углеродных отложений при разложении цитратных лигандов на стадии сульфидирования.

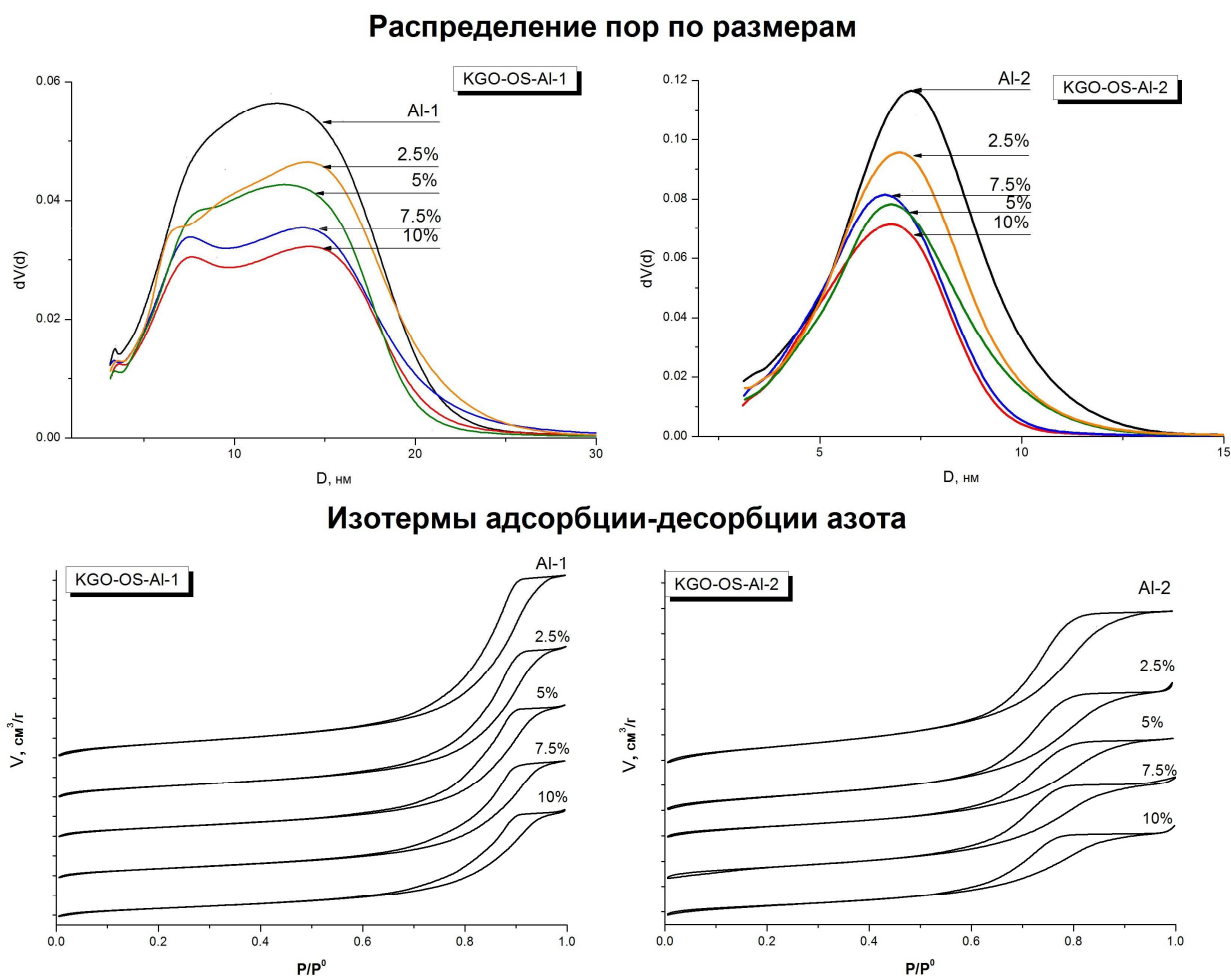


Рис. 25. Распределение пор по размерам и изотермы адсорбции-десорбции азота для образцов высушенных катализаторов KGO-OS-Al-1 и KGO-OS-Al-2

Сульфидные соединения активных металлов не участвуют в образовании заметных количеств вторичных пор, независимо от концентрации активных металлов в катализаторе. Опираясь на различия в величинах удельной площади поверхности для прокаленных и непрокаленных катализаторов, нанесенных на один и тот же носитель (табл. 17) и на погрешности в вычислениях, удельная площадь поверхности углеродных отложений на катализаторе, содержащем 10% Mo, составляет примерно 30 м^2 . Такая поверхность углеродных отложений соответствует занимаемому ими объему $0,03 \div 0,06 \text{ см}^3/\text{г}$. Активный компонент этих катализаторов занимает объем $0,2 \div 0,3 \text{ см}^3/\text{г}$.

На основании данных об изменении объема пор в катализаторах с различным содержанием активных металлов можно судить о локализации активного компонента в порах определенного диаметра с учетом погрешности, которые вносят углеродные отложения в непрокаленных катализаторах. Более точные представления о локализации

активного компонента можно получить из результатов исследования предварительно прокаленных катализаторов, которые не содержат углеродных отложений.

Сравнение изменений, которые происходят на кривых распределения пор по размерам (рис. 24-25) с увеличением концентрации нанесенных металлов в катализаторах, позволяют нам сделать вывод, что большая часть активного компонента в катализаторах на Al-1 носителе локализуется в порах с диаметрами $65\div 250$ Å. Использование пропиточных растворов, содержащих низкие концентрации предшественника активного компонента приводит к преимущественной локализации металлов в порах с диаметрами $65\div 150$ Å. Увеличение концентрации приводит к заполнению широких пор.

Для носителя Al-2 наблюдается равномерное заполнение пор с диаметрами $70\div 130$ Å (рис. 24-25) при возрастании концентрации активных металлов. В этих порах локализуется основная доля активных металлов. Отмечено, что для катализаторов, предварительно прокаленных перед сульфидированием, значительного снижения объема пор с диаметрами менее 60 Å не происходит. Очевидно, что геометрический размер исходного комплекса, независимо от концентрации пропиточного раствора и, следовательно, независимо от размера сульфидного активного компонента, не позволяет проникать ему в микропоры, что согласуется с ранее опубликованными данными [186].

Для всех изученных случаев значительных изменений формы петли гистерезиса в области $P/P^0=0,7-1,0$ не наблюдалось, за исключением плавного уменьшения ее высоты при увеличении концентрации нанесенных металлов. Такое поведение указывает на отсутствие закупорки пор и равномерное распределение кобальта и молибдена на поверхности пор, сопровождающееся уменьшением среднего диаметра пор (табл. 17). Также, отмечено значительное снижение среднего диаметра пор для непрокаленных катализаторов по сравнению с прокаленными. Однако это уменьшение связано с вкладом микропор, образующихся между частицами углеродных отложений при расчете среднего диаметра пор.

Все изменения текстурных характеристик носителей для KGO-OS-Al-(1 и 2) катализаторов соответствуют локализации сульфидного активного компонента в порах носителя. Например, катализаторы, содержащие 10% Mo, показывают снижение среднего диаметра пор от 6 до 14 Å. Данные ПЭМВР (рис. 23) показывают равномерное распределение сульфидного активного компонента на поверхности носителя. Типичная

степень визуализации, которая соответствует сульфидированному активному компоненту, ориентированному перпендикулярно поверхности носителя, составляет примерно 18-22% для катализаторов гидроочистки, содержащим $3 \div 7$ атомов Мо и $1,5 \div 2,5$ атомов Со на 1 нм^2 поверхности [85, 187]. Следовательно, основная доля атомов Со и Мо располагается в частицах, ориентированных параллельно поверхности носителя, которая содержит активный компонент невидимый на снимках ПЭМ ВР. В нашем случае степень визуализации и преимущественно параллельную ориентацию сульфидного активного компонента относительно поверхности носителя, можно ожидать для катализаторов с 10% Мо и 2,5% Со, которые содержат примерно 4 атома Мо и 2 атома Со на 1 нм^2 , что также согласуется с данными, приведенными в [85, 187]. В случае носителя с площадью поверхности примерно $220 \text{ м}^2/\text{г}$ и межатомным расстоянием Мо-Мо=3,15 Å, которые соответствуют структуре MoS_2 [188, 189], такая поверхностная концентрация активных металлов - 4 атома Мо и 2 атома Со на 1 нм^2 , должна обеспечивать полное покрытие поверхности однослойными пакетами дисульфида молибдена. Однако в изученных катализаторах среднее число слоев в видимых частицах сульфидного активного компонента варьируется от 2 до 3 (табл. 16). Следовательно, пропорциональная часть поверхности носителя остается непокрытой активным компонентом. Тем не менее, принимая во внимание, что толщина монослоя MoS_2 , согласно структурным данным, близка к 3,5 Å, средний диаметр пор должен снижаться примерно на 7-10 Å для катализаторов, которые содержат 10% Мо и 2,5% Со (4 атома Мо и 2 атома Со на 1 нм^2), за счет локализации сульфидного активного компонента в порах. Экспериментально определенное снижение среднего диаметра пор на 14 и 6 Å соответственно для Al-1 и Al-2 носителей (табл. 17), хорошо согласуется с расчетными данными. Таким образом, сульфидный активный компонент равномерно распределен по поверхности пор носителей, которые содержат поры с диаметрами более 70 Å. Такое распределение сульфидного активного компонента приводит к снижению удельной площади поверхности, объема и среднего диаметра пор пропорционально концентрации активных металлов. При этом геометрическая форма пор не изменяется.

Заключение к главе 4

Морфология сульфидного активного компонента катализаторов, приготовленных нанесением биметаллического комплекса, содержащего Со, Мо и лимонную кислоту, текстурные характеристики катализаторов и их активность в гидроочистки дизельных

фракций зависит от условий предварительной термообработки. Катализаторы, высушенные при температуре 120°C, содержат после сульфидирования поры с диаметрами 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 катализаторов среднее число слоев в пакете значительно выше ($2,8 \pm 0,3$).

Независимо от концентрации биметаллического комплекса в пропиточном растворе формирование пор между частицами активного компонента не наблюдается. Так, 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. 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, содержат частицы активного компонента со средним количеством слоев в пакете $2,1 \pm 0,2$, которые локализованы в порах с диаметрами $70 \div 130$ Å, и проявляют наибольшую активность в гидроочистке дизельных фракций.

Глава 5. Исследование влияния морфологии частиц псевдобемита на прочностные и каталитические характеристики катализаторов гидроочистки

5.1. Исследование порошков псевдобемита, носителей и катализаторов на их основе физико-химическими методами

Все исходные порошки имели близкое содержание Al_2O_3 и небольшое количество примесей других элементов (табл. 2). Рентгенограммы всех изученных порошков содержали набор пиков, полностью соответствующих структуре псевдобемита (ICDD PDF No. 21-1307), и не содержали интенсивных пиков, соответствующих другим фазам. Основным различием между порошками были размеры и форма кристаллических частиц AlOOH . Размер кристаллов псевдобемита часто рассчитывают по формуле Шерера на основании данных РФА [101, 190-192]. Однако размер кристаллов, определённый по данным РФА, часто отличается от размеров частиц, наблюдаемых методом ПЭМ ВР. Например, при размере частиц, по данным РФА, не превышающем 3 нм, метод ПЭМ ВР даёт 30 нм в длину и 10 нм в ширину [64]. В [101] для образца бемита, имеющего по данным РФА максимальный размер частиц 3,6 нм, на снимках ПЭМ ВР большая часть частиц имеет длину около 50 нм. Различия в размере частиц бемита, определяемом по данным РФА и ПЭМ ВР явились предметом отдельного исследования, в результате которого было установлено, что метод РФА особенно эффективен для наночастиц с размерами 3-7 нм [192]. В нашем случае, только один образец - Rural SB, имел размер частиц, по данным РФА укладывающийся в этот интервал. Для остальных образцов размеры частиц, рассчитанные из данных РФА, лежали в интервале 7-17 нм (табл. 2). Неприменимость метода РФА в данном случае иллюстрируется рис. 26.

На снимках ПЭМ ВР (рис. 26) видно, что частицы игольчатой формы образца ИСХЗК-2 в среднем имеют длину около 1000 нм, что в несколько раз больше, чем длина частиц образца ИСХЗК-1. При этом рентгенограммы обоих образцов полностью идентичны, и рассчитанный для них по формуле Шерера наибольший размер (по плоскости 002) равен 17 нм, что явно не соответствует действительности. Поэтому далее выводы о размерах и форме частиц псевдобемита делались на основании данных ПЭМ ВР. Типичные снимки ПЭМВР изученных образцов псевдобемита приведены на рис. 27.

Частицы псевдобемита могут иметь различную морфологию, с увеличением их размеров происходит переход от деформированной гексагональной морфологии к ромбовидным пластинкам [192], при этом частицы, один из размеров которых превышает 10 нм, хотя и имеют сложную морфологию, всё же их форма достаточно близка к прямоугольному параллелепипеду. В различных работах, посвящённых изучению морфологии бемита, описаны частицы, имеющие форму прямоугольного параллелепипеда, либо прямоугольного параллелепипеда с усечёнными углами [191-195].

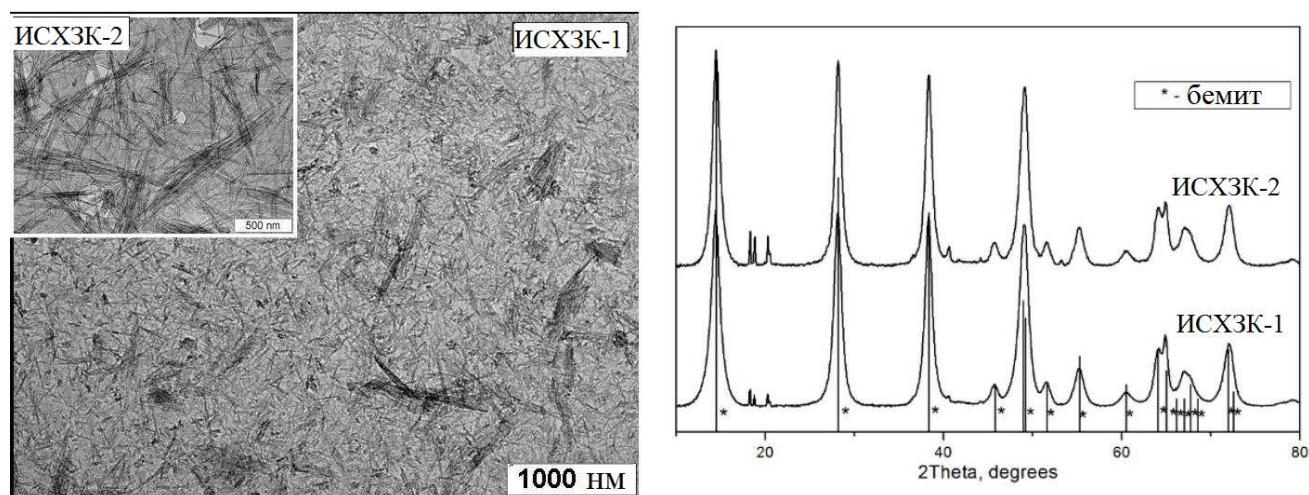


Рис. 26. Рентгенограммы и снимки ПЭМВР образцов монооксида алюминия ISX3K-1 и ISX3K-2

Размеры, величины поверхностей и объёмов частиц, определённые по данным ПЭМ ВР в приближении к форме прямоугольного параллелепипеда приведены в табл. 18. Поверхности кристаллов были рассчитаны с использованием формулы $S_c = 4 \times L \times B + 2 \times B \times H$. Объём частиц считали по формуле $V_c = L \times B \times H$, где L, B, H являлись длиной, шириной и высотой кристалла, определенной по методу ПЭМ ВР. Все изученные нами образцы по форме частиц можно разделить на три группы: 1) пластинчатые кристаллы, 2) удлиненные пластинки, 3) иголки и тонкие пластинки. При этом образцы производства Sasol имели морфологию частиц, типичную для образцов, полученных гидролизом алкоголятов Al [101] и представляли собой пластинчатые кристаллы и удлиненные пластинки. Образец “Химтек” являлся смесью тонких пластинок и иголок, типичной для переосаждённого бемита [101, 193], а образцы ISX3K представляли собой иглы, типичные для бемита, синтезированного в кислой среде [192].

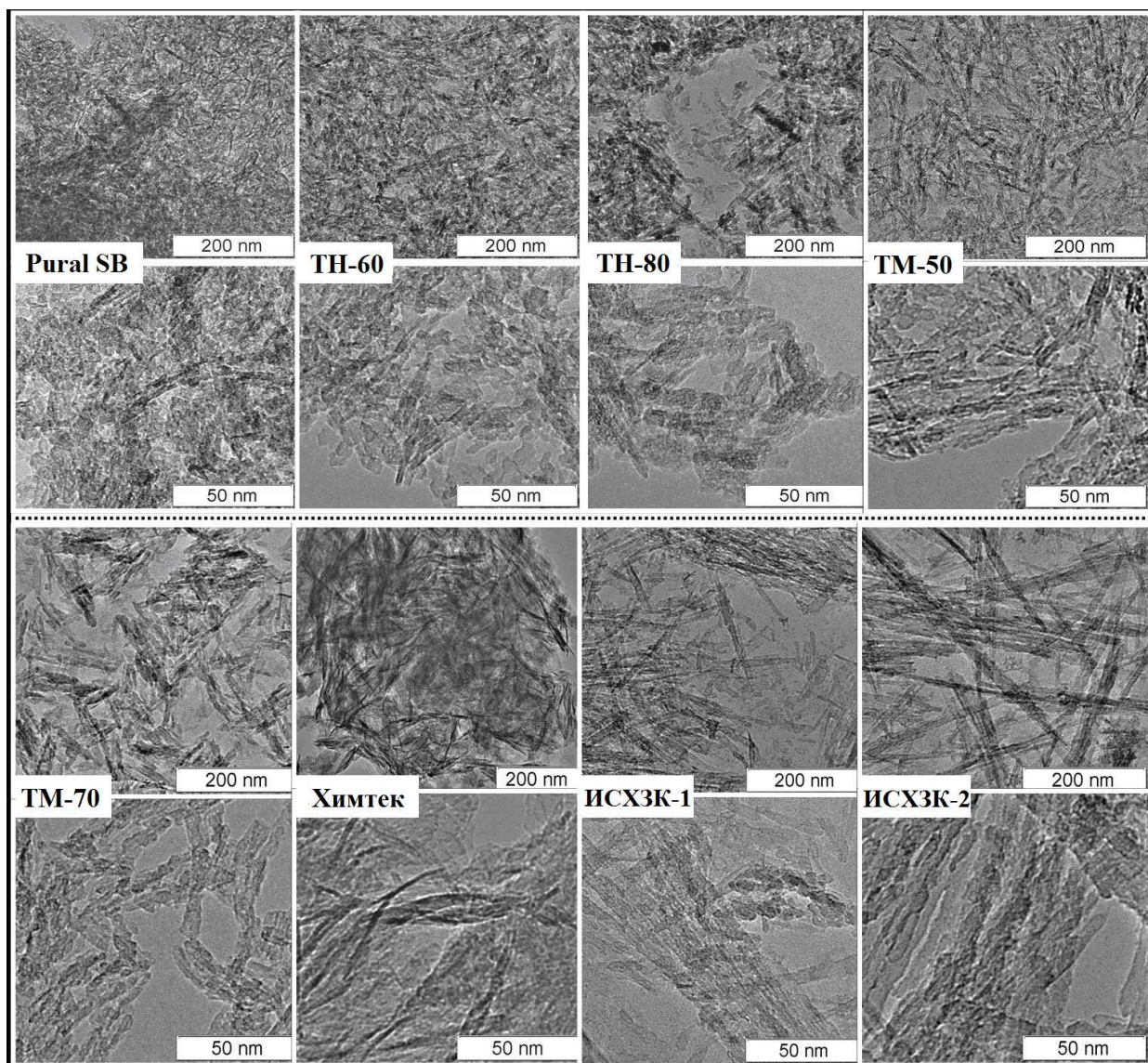


Рис. 27. Снимки ПЭМ ВР наиболее типичных фрагментов порошков AlOOH

Таблица 18. Характеристики частиц AlOOH по данным ПЭМ ВР: длина (L), ширина (B) и высота (H) кристаллов, S_c – площадь поверхности частицы, V – объём частицы

Образец	Средние размеры частиц, $L \times B \times H$, нм	S , нм^2	V , нм^3	S/V	Форма частиц
Pural SB	$15 \times 10 \times 5$	550	750	0,73	Пластинчатые кристаллы
TH-60	$20 \times 10 \times 8$	880	1600	0,55	
TH-80	$40 \times 20 \times 10$	2800	8000	0,35	
TM-50	$25 \times 10 \times 8$	1060	2000	0,53	Удлиненные пластины
TM-70	$35 \times 8 \times 8$	1680	2248	0,75	
Химтек	$110 \times 5 \times 5 / 110 \times 40 \times 5$	2250/10300	2750/22000	0,82/0,47	Тонкие пластины и иглы
ИСХЗК-1	$150 \times 8 \times 8$	4928	9600	0,51	Иглы
ИСХЗК-2	$1000 \times 10 \times 10$	40000	100000	0,40	Длинные иглы

После пептизации, экструзии, сушки и прокалики во всех случаях были получены носители, по данным РФА содержащие γ - Al_2O_3 и не содержащие других фаз, но при этом сильно отличающиеся по текстурным характеристикам и механической прочности (табл. 19). Из результатов ПЭМ ВР всех носителей и катализаторов следует, что хотя при прокалике исходный псевдобемит полностью перешёл в форму γ - Al_2O_3 , форма частиц γ - Al_2O_3 сохранила основные признаки частиц псевдобемита (рис. 28). Взаимозависимость формы частиц исходного псевдобемита и получаемого из него γ - Al_2O_3 ранее описана в [193, 194, 196].

В отличие от исходных порошков AlOOH , на основании данных ПЭМ ВР носителей и катализаторов не удаётся рассчитать точные размеры частиц γ - Al_2O_3 вследствие спекания и образования агломератов, однако можно качественно оценить форму отдельных частиц, преобладающих в каждом конкретном образце. Например, на снимках сульфидированных катализаторов, приготовленных из Pural SB, ТН-60, ТН-80, отчётливо видны кристаллы пластинчатой формы, размеры и форма которых сопоставимы с частицами исходных образцов AlOOH . Для катализаторов, приготовленных из ТМ-50 и ТМ-70, снимки содержат преимущественно удлинённые пластинчатые частицы. И наконец, для катализаторов на основе образцов Химтек и ИСХЗК на снимках также видны иглы и агломераты игл, типичные для исходных псевдобемитов.

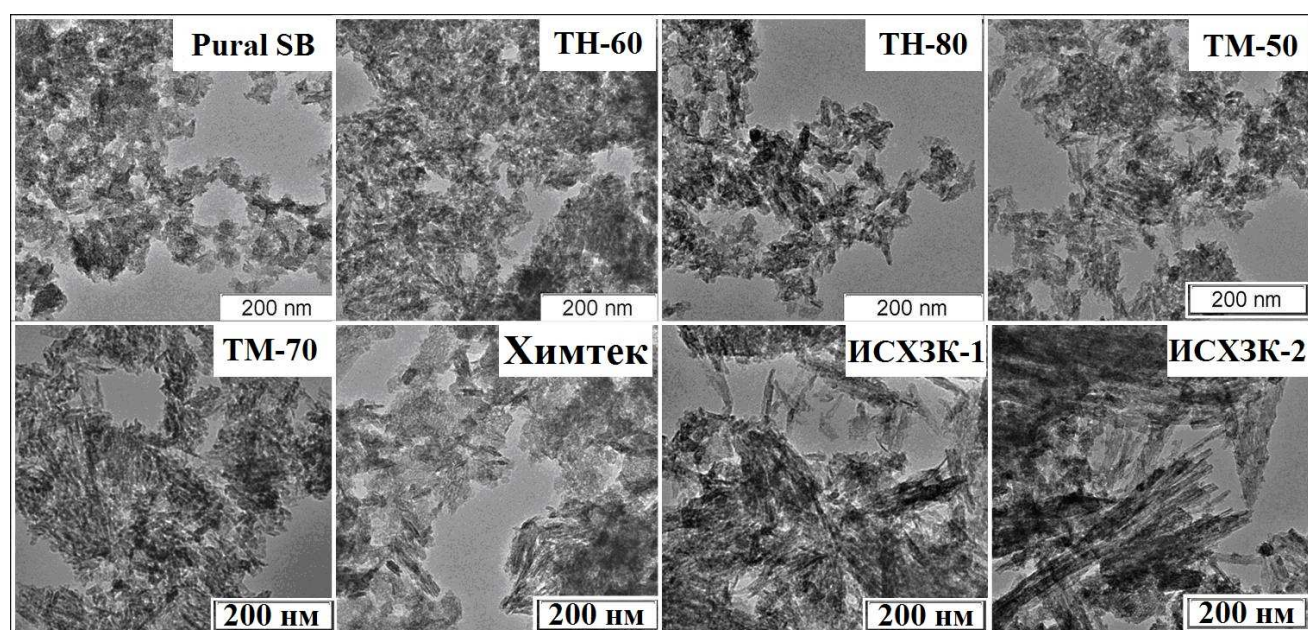


Рис. 28. Снимки ПЭМВР наиболее типичных фрагментов сульфидированных катализаторов

Средние текстурные характеристики каждого из полученных носителей (табл. 19) укладываются в достаточно узкие рамки – площадь поверхности 216-270 м²/г, средний объем пор 0,45-0,70 см³/г, средний диаметр пор 7,3-12,7 нм, однако распределение пор по размерам и механическая прочность отличаются очень сильно. Например, прочность носителей ТН-80 и ИСХЗК-2 отличается более чем в 4 раза.

Таблица 19. Текстурные характеристики и механическая прочность носителей и катализаторов

AlOON	Образец	Площадь поверхности, м ² /г	Средний объем пор, см ³ /г	Средний диаметр 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

Изученные носители по прочности можно разделить на две группы – малопрочные (<0,48 МПа), к которым относятся все носители, приготовленные из порошков алкоксидного происхождения производства Sasol, частицы которых имеют пластинчатую форму с длиной, не превышающей 40 нм; и высокопрочные (>0,77 МПа), приготовленные из псевдобемитов Химтек и ИСХЗК, частицы которых преимущественно имеют игольчатую морфологию и длину больше 110 нм. Для пластинчатых исходных порошков Sasol механическая прочность носителей настолько хорошо коррелирует с отношением S_v/V_v для частиц исходных псевдобемитов, что её удаётся описать эмпирической формулой $BMS \approx 0,65 \cdot (S_v/V_v)$ [МПа]. Для игольчатых псевдобемитов такой зависимости нет, и прочность носителей просто возрастает с увеличением средней длины игл. Очевидно, для всех изученных псевдобемитов при равных условиях пептизации, грануляции и прокалики механическая прочность носителей определяется концентрацией контактов между частицами в единице объёма

носителя, которая зависит от отношения S_c/V_c в исходных частицах. Для псевдобемитов, имеющих игольчатую морфологию и большую длину, дополнительный вклад в прочность носителей вносит переплетение агломератов частиц между собой, отчётливо видное на снимках ПЭМ ВР (рис. 28).

Распределение пор по размерам для всех носителей и катализаторов, а также изотермы адсорбции/десорбции азота приведены на рисунках 29 и 30.

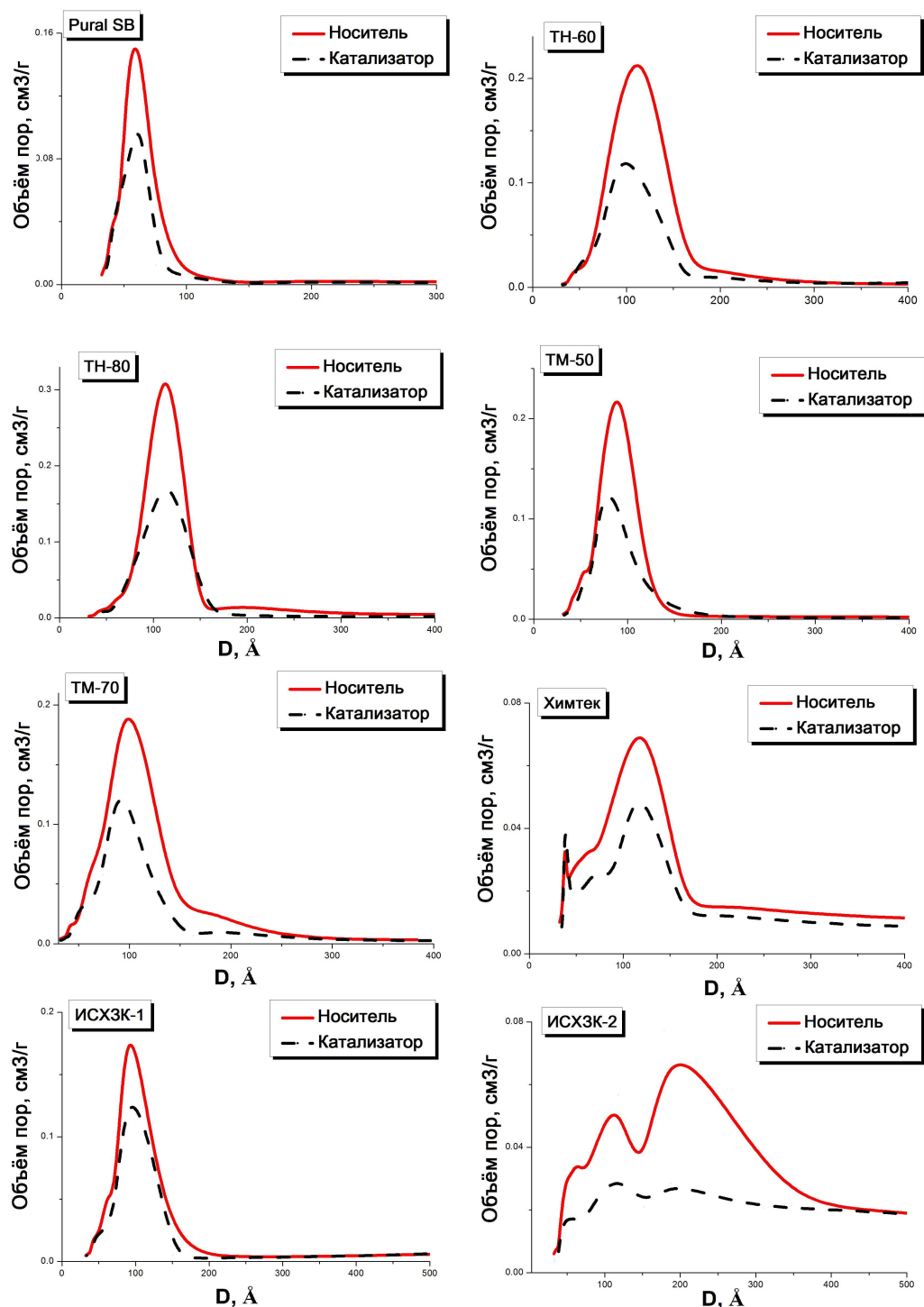


Рис. 29. Распределение пор по размерам в носителях и катализаторах

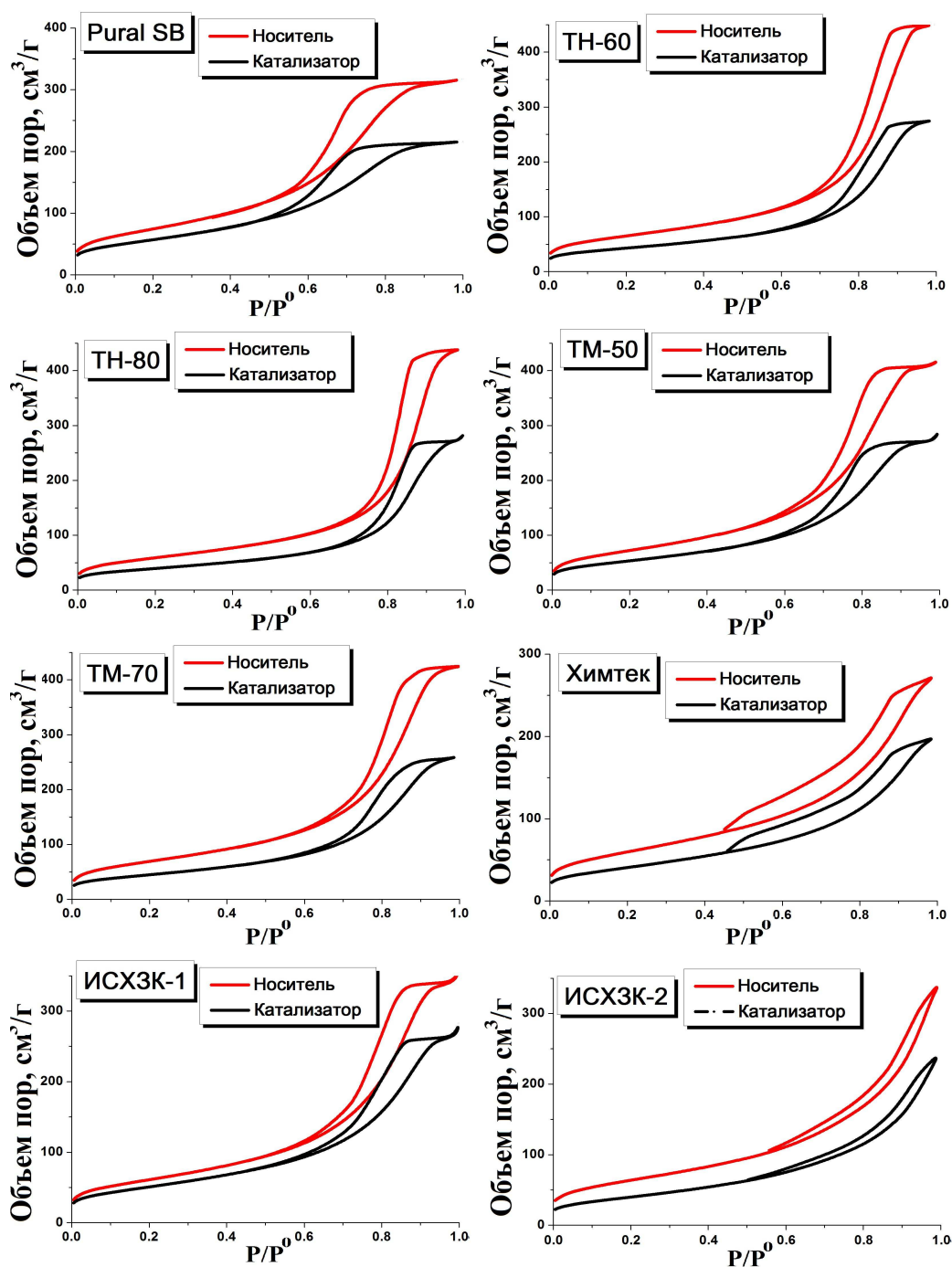


Рис. 30. Изотермы адсорбции/десорбции азота носителей и катализаторов

Из этих рисунков видно, что морфология частиц исходных псевдобемитов определяет распределение пор по размерам и их форму. Для носителей на основе порошков имеющих близкую форму частиц, средний размер пор возрастает с увеличением размеров частицы. Например, в ряду Pural SB, TH-60, TH-80 размер пор увеличивается с 7,3 до 12,7 нм, а для пары TM-50 и TM-70 – с 9,9 до 10,8 нм. При этом для носителей на основе псевдобемитов Sasol и ИСХЗК-1 отмечено узкое распределение пор по размерам и практически полное отсутствие микропор и макропор, в соответствии

с классификациями [190-192]. Носители на основе порошков Химтек и ИСХЗК-2 имеют гораздо более широкое распределение пор по размерам и содержат как микропоры, так и макропоры.

Форма пор носителей может быть определена на основании изотерм адсорбции/десорбции азота. В соответствии с классификациями [182, 195, 197], для носителей на основе порошков Sasol и ИСХЗК-1 изотермы относятся к типу IV и содержат петли гистерезиса типа H1 или H2, наиболее распространённые для мезопористых носителей и катализаторов. Форма таких пор близка к цилиндрической и типична для материалов, частицы которых имеют близкие размеры по каждой из осей в трёхмерной системе координат. Для носителей из порошков Химтек и ИСХЗК-2 – изотермы относятся к типу IV, а петли гистерезиса к типу H3. Следовательно, эти носители преимущественно содержат щелеобразные поры между длинными иглами или пластинами.

После нанесения на носители 11,0% Мо и 3,5% Со происходят сильные изменения как механической прочности, так и текстурных характеристик (табл. 19, рис. 29-30), однако эти изменения зависят от характеристик носителей, а следовательно, от морфологии частиц исходных гидроксидов алюминия. Параметрами, изменение которых мало зависит от типа носителя, являются удельная поверхность, снижение которой для всех образцов укладывается в общий интервал 64-92 м²/г, и общий объём пор, который уменьшается на 0,11-0,28 см³/г. Такие изменения типичны для катализаторов гидроочистки и многократно описаны в литературе [87, 89, 198, 199]. Из сопоставления распределения пор по размерам в носителях и катализаторах (табл. 19, рис. 29) с учётом точности измерений, следует, что после нанесения металлов не произошло резкого изменения доли каких-либо пор. То есть, нанесённые металлы равномерно распределены по всей поверхности каждого из носителей и присутствуют как в широких, так и в узких порах. Форма изотерм адсорбции/десорбции азота при нанесении Со и Мо не изменяется, следовательно, не происходит изменений формы пор и закупорки входов в них (рис. 30). Все катализаторы можно условно разделить на три группы, отличающиеся распределением пор по размерам: 1) катализаторы с высоким содержанием узких пор диаметром <5 нм (Pural SB, Химтек); 2) катализаторы, в которых преобладают средние поры 7-13 нм (ТН-60, ТН-80, ТМ-50, ТМ-70, ИСХЗК-1); 3) катализатор с очень широким распределением пор по размерам (ИСХЗК-2).

Нанесение Co и Mo приводит к увеличению механической прочности, при этом для носителей на основе бемитов Sasol прочность увеличивается на 0,22-0,44 МПа, для носителей Химтек и ИСХЗК – на 0,75-0,83 МПа. 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. При этом соединения Co и Mo образуют мостики между частицами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что и приводит к увеличению прочности катализаторов по сравнению с носителями. Поскольку в носителях, содержащих параллельно ориентированные сопряжённые частицы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ игольчатой или протяжённой пластинчатой морфологии (рис. 28) велика доля узких щелевидных пор, то именно для таких носителей и характерно большее увеличение механической прочности при нанесении Co и Mo.

Все сульфидированные катализаторы содержат частицы Co-Mo-S фазы очень близкой морфологии (табл. 20). Такая морфология и поверхностная концентрация активного компонента типична для хорошо описанных в литературе катализаторов, содержащих Co-Mo-S фазу Тип II [6, 29, 45, 187, 200].

Таблица 20. Морфология частиц Co-Mo-S фазы по данным ПЭМ ВР

Катализатор	Средняя длина слоя, нм	Среднее количество слоев в пакете	Среднее число слоев на 1000 нм ²
Pural SB	3,04	1,8	41
ТН-60	3,36	1,9	60
ТН-80	3,37	2,0	52
ТМ-50	3,31	1,8	39
ТМ-70	3,27	1,8	48
Химтек	3,25	1,7	45
ИСХЗК-1	3,16	1,9	46
ИСХЗК-2	3,26	1,8	47

В нашем случае частицы Co-Mo-S фазы имеют длину $3,20 \pm 0,15$ нм при среднем количестве слоёв в пакете $1,85 \pm 0,15$, что типично для Co-Mo/ Al_2O_3 катализаторов, сульфидированных H_2S в газовой фазе [193]. Следует отметить, что для катализаторов, имеющих различную удельную поверхность (табл. 20), не выявлено корреляции между ней и количеством слоев на 1000 нм².

Все катализаторы в сульфидированной форме были изучены методом РФЭС. Поскольку значения энергий связи для каждого из катализаторов отличались не более чем на 0,1 эВ, а атомные отношения элементов отличались не более чем на 15%, поэтому в табл. 21 приведены усреднённые данные РФЭС для всех катализаторов.

В спектрах Mo3d всех образцов наблюдается одно состояние молибдена с $E_{\text{св}}=228,8$ эВ, такое значение энергии связи характерно для Mo^{4+} в сульфидном окружении, входящего в состав Co-Mo-S фазы [193-195]. Во всех спектрах S2p наблюдается основной пик со значением энергии связи $161,7\pm 0,1$ эВ, содержащий плечо $162,8\pm 0,1$ эВ с соотношением интенсивностей примерно 6:1. Такие значения энергий связи и интенсивностей типичны для S^{2-} и S_2^{2-} в составе сульфидированных CoMo катализаторов [193-195]. Значение энергии связи пика Co2p составляет $778,9\pm 0,1$ эВ, данное значение характерно для Co^{2+} находящегося в сульфидном окружении в составе Co-Mo-S фазы [193-195]. Для подтверждения вхождения элементов в состав биметаллической Co-Mo-S фазы, а не в состав индивидуальных сульфидов, используется сопоставление различий в значениях энергий связей Co2p, Mo3d и S2p, впервые предложенное в [197]. Например, для Co_9S_8 $\Delta E=\text{Co2p-S2p}$ составляет 616,2 эВ [197] или 616,5 [195]. Полученные нами экспериментальные значения ΔE хорошо согласуются с данными для Co-Mo-S фазы из работ [194, 195, 197]. Атомные отношения Co/S и Mo/S, полученные из спектров РФЭС, в совокупности с найденным из данных элементного анализа отношением $\text{S/Mo}=2,1\pm 0,1$, указывают на высокую степень сульфидирования металлов. Завышенное по сравнению с данными элементного анализа отношение Co/Mo, полученное из спектров РФЭС, очевидно, является следствием расположения кобальта на периферии частиц MoS_2 и экранирования кобальтом части молибдена.

Таблица 21. Усреднённые данные РФЭС для сульфидированных катализаторов

Элемент	Al2p	S2p	Mo3d	C1s	O1s	Co2p
Энергия связи, эВ	74,6	$161,7\pm 0,1$ $162,8\pm 0,1$	$228,8\pm 0,1$	284,8	531,4	$778,9\pm 0,1$
Элемент	Co/Mo	Co/Al	Mo/Al	Co/S	Mo/S	O/Al
Атомное отношение	$0,65\pm 0,10$	$0,11\pm 0,01$	$0,15\pm 0,02$	$0,25\pm 0,03$	0,31	$1,7\pm 0,1$
$\Delta E(\text{эВ})$ для Co-Mo-S фазы	Co2p-Mo3d		Mo3d-S2p		Co2p-S2p	
Наши эксп.	$550,0\pm 0,2$		$67,1\pm 0,1$		$617,2\pm 0,1$	
Ссылка [174]]	550,0				616,8	
Ссылка [169]]	549,8		67,2		617,1	
Ссылка [171]			$66,8\pm 0,1$		617,0	

С другой стороны, для определения степени сульфидирования металлов, а также вхождения Co и Mo в состав Co-Mo-S фазы может использоваться разложение спектров Mo3d и Co2p на отдельные составляющие. Обычно расчёт производится для трех

различных состояний Mo (Mo^{4+} ; Mo^{5+} и Mo^{6+}) [169, 173-175] и двух (Co-S и Co-O) [175] или трёх (Co-Mo-S, Co_9S_8 и Co^{2+}) [169, 173] состояний Co. При этом в работах, где были изучены катализаторы с различным содержанием металлов на одном и том же носителе, например, экструдатах γ -алюминия [169], или нанотрубчатом оксиде титана [175], выявлена чёткая корреляция между степенью сульфидирования металлов, концентрацией Co-Mo-S фазы и активностью катализаторов в гидрировании толуола или гидроочистке дибензотиофена. В случае использования различных носителей и различных методов приготовления катализаторов, корреляция между активностью, степенью сульфидирования металлов и концентрацией Co-Mo-S фазы отсутствует [173].

Для всех изученных нами катализаторов данные, полученные из разложения спектров РФЭС Mo3d, достаточно близки и укладываются в следующие интервалы, %: Mo^{4+} – $79,1 \pm 5,5$; Mo^{5+} – $12,6 \pm 4,1$; Mo^{6+} – $8,2 \pm 1,4$. Для спектров Co2p при разложении на два состояния получены следующие значения, %: CoS – $77,6 \pm 1,5$; CoO – $22,4 \pm 1,5$. При разложении всего спектра Co2p на три составляющие не удалось получить точного совпадения экспериментального и расчётного спектра, поэтому проводили разложение линии Co2p_{3/2}, аналогично тому, как это описано в [173]. В этом случае для всех катализаторов получены значения, укладывающиеся в следующие интервалы, %: Co-Mo-S – $77,0 \pm 3,0$; Co_9S_8 – $8,0 \pm 2,0$; Co^{2+} – $16,6 \pm 2,5$. В качестве примера приведены спектры РФЭС Mo3d и Co2p с соответствующими разложениями для двух образцов, имеющих наибольшую и наименьшую степень сульфидирования молибдена и соответственно наибольшую (катализатор ИСХЗК-2) и наименьшую (катализатор ТН-60) концентрацию Co-Mo-S-фазы (рис. 31). Метод РФЭС имеет определённую точность. Поэтому при определении доли каждого состояния Co и Mo приводятся данные с точностью до 1% [173], либо данные приводятся со статистическим разбросом, который составляет около 10% [169].

Полученные нами значения для доли каждого состояния Co и Mo в любом из изученных катализаторов хорошо укладываются в рамки статистического разброса [169]. Соответственно, можно считать, что степень сульфидирования металлов и доля отдельных состояний Co и Mo в каждом из изученных нами катализаторов практически одинаковы в пределах чувствительности метода РФЭС. В нашем случае степень сульфидирования молибдена близка к 80%, степень сульфидирования кобальта около 78%, при этом около 77% всего кобальта входит в состав Co-Mo-S фазы. Катализаторы,

для которых получены близкие к нашим характеристики по данным РФЭС, имеют очень высокую активность в гидрообессеривании тиофена, дибензотиофена и гидрировании толуола [169, 173-175].

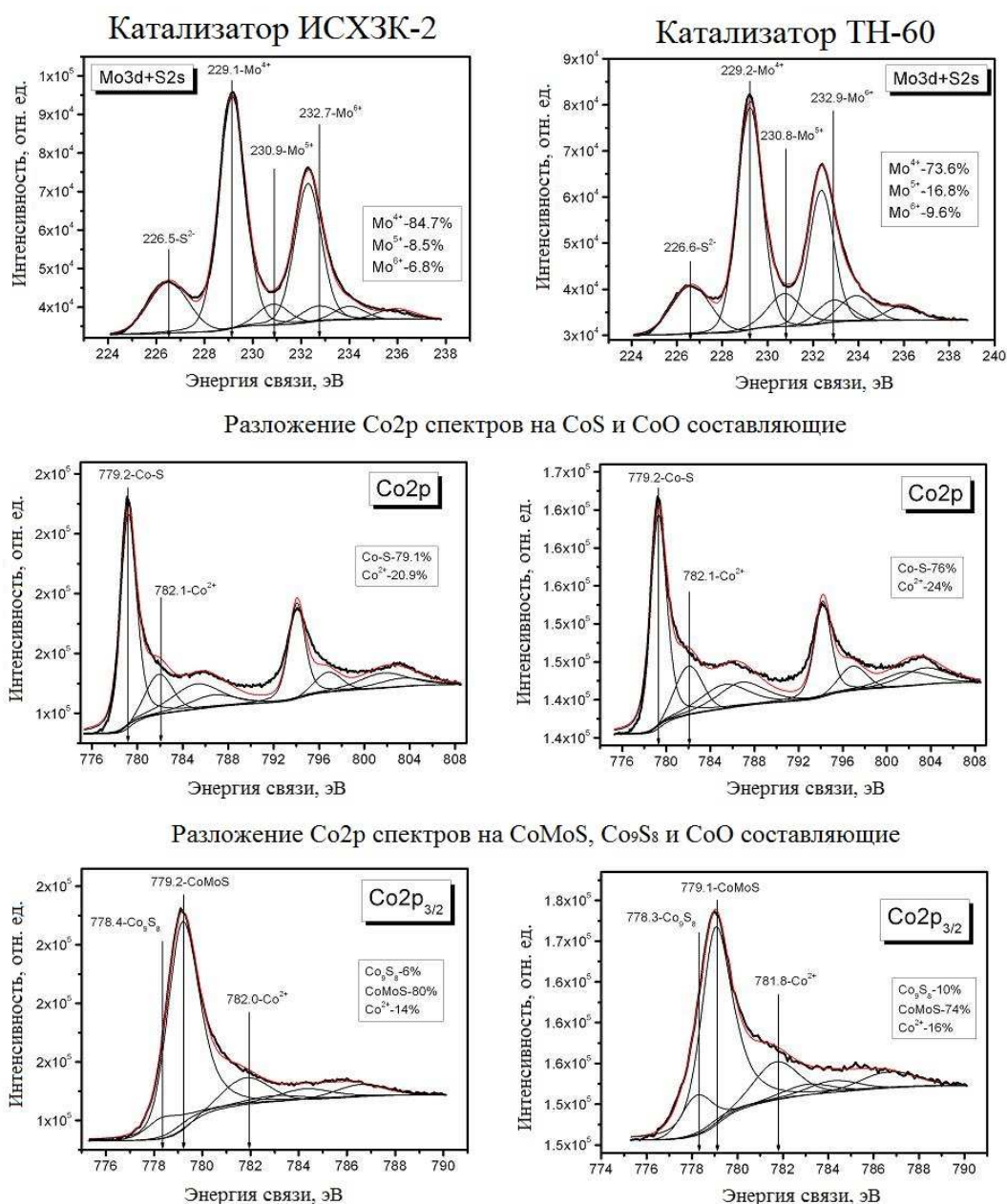


Рис. 31. Разложение РФЭ-спектров Mo3d и Co2p для двух катализаторов с наибольшей (ИСХЗК-2) и наименьшей (ТН-60) степенью сульфидирования

В целом, из данных элементного анализа, ПЭМ ВР и РФЭС для сульфидированных катализаторов следует, что во всех изученных катализаторах содержится сульфидный активный компонент, имеющий очень близкий состав и морфологию частиц, типичные для высокоактивных Co-Mo катализаторов гидроочистки. В настоящей работе, несмотря на возможные различия в кислотных характеристиках используемых носителей, во всех случаях был получен очень близкий по составу и строению сульфидный активный

компонент вследствие использования биметаллических комплексов в качестве предшественников активного компонента из-за их способности к селективному синтезу активной Co-Mo-S фазы.

5.2. Исследование активности катализаторов на основе псевдобемитов различной морфологии

При одном и том же методе приготовления, одинаковом содержании металлов в катализаторе, очень близком электронном состоянии Co, Mo и S в составе активного компонента и близкой морфологии частиц Co-Mo-S фазы, различия в каталитических свойствах должны преимущественно определяться текстурными характеристиками исходных носителей и катализаторов. Хотя катализаторы, приготовленные описанным методом и вполне пригодны для получения дизельных топлив, содержащих не более 10 ppm S [99,182, 201] целью настоящей работы было не достижение максимальной степени обессеривания, а иллюстрация различий в каталитических свойствах. Анализатор “HORIBA SLFA 2100”, используемый для определения содержания серы, позволял надёжно измерять содержание серы с точностью около 5 ppm. Соответственно, для тестирования катализаторов были специально подобраны условия, приближённые к условиям получения малосернистых дизельных топлив (см. напр. [29, 85, 86, 194, 202], но при этом обеспечивающие получение дизельных топлив с остаточным содержанием серы 50-100 ppm. Все катализаторы тестировали при одинаковых условиях – $P=3,8$ МПа, $T=340^{\circ}\text{C}$, $\text{ОСПС}=2,0 \text{ ч}^{-1}$ и объемное соотношение $\text{H}_2/\text{сырье}=300 \text{ нм}^3\text{H}_2/\text{м}^3\text{сырья}$. Результаты тестирования катализаторов приведены на рис. 32.

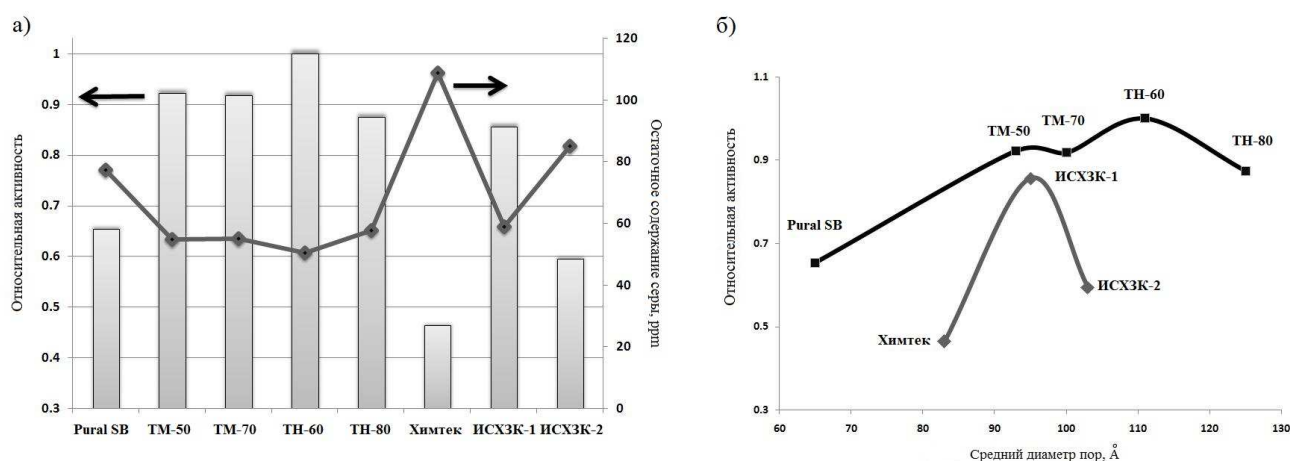


Рис. 32. а) Относительная активность в гидрообессеривании ДТ2 и остаточное содержание серы в гидрогенизате в зависимости от природы исходного AlOOH; б) Относительная активность в зависимости от среднего диаметра пор в катализаторе

Катализаторы сравнивали по относительной активности, 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. 32а дано остаточное содержание серы для каждого катализатора.

За единицу был принят наиболее активный катализатор на основе псевдобемита ТН-60. При описанных нами 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 (ТН-60, ТН-80, ТМ-50, ТМ-70, ИСХЗК-1) – 50-60 ppm. Абсолютная разница в остаточном содержании серы на разных описанных в статье катализаторах кажется не очень большой, и может быть компенсировано увеличением температуры процесса на 10-20°C. С другой стороны, снижение температуры для достижения заданного остаточного содержания даже на 5-10°C настолько важно, что для этого разрабатываются новые марки и даже новые поколения катализаторов, см. напр. данные для С-605А и С-606А в [86] или данные для ТК-574 и ТК-576BRIM в [203].

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 и преимущественно цилиндрические поры, активность с увеличением среднего диаметра пор проходит через максимум, соответствующий 11 нм, и далее незначительно снижается (рис. 32б). 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 на основе псевдобемитов Химтек и ИСХЗК-2 значительно уступают по активности катализаторам на носителях из 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 из Химтек и ИСХЗК-2 в узких порах, диаметром менее 5 нм, в которые затруднён доступ крупных серосодержащих молекул сырья – 4,6-замещённых гомологов

дибензотиофена, которые преобладают в дизельных топливах, после гидроочистки содержащих менее 350 ppm S и имеют наименьшую реакционную способность [4, 29, 202]. Данный вывод подтверждается рис. 33, где показана корреляция между активностью и содержанием в катализаторе пор диаметром 7-13 нм (табл. 22), предпочтительных для гидроочистки дистиллятов [92]. В катализаторах на основе псевдобемитов Pural SB, ИСХЗК-2 и Химтек объём пор с 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 более 50%. Эти катализаторы имеют высокую активность, однако их механической прочности недостаточно для промышленного использования (табл. 19).

Таблица 22. Распределение пор по размерам для катализаторов (К) и носителей (Н)

Свойства	PURAL SB		ТН-60		ТН-80		ТМ-50		ТМ-70		Химтек		ИСХЗК-1		ИСХЗК-2		
	Н	К	Н	К	Н	К	Н	К	Н	К	Н	К	Н	К	Н	К	
Доступные поры, (%)																	
Микропо- ры <3 нм	1,2	1,5	0,4	0,5	0,3	0,3	0,7	0,9	0,6	0,7	2,3	2,4	1,1	1,4	1,2	1,3	
Мезопоры 3-50 нм	97,2	97,3	99,1	97,8	98,5	93,7	96,2	92,7	94,6	97,1	94,6	94,9	93,2	94,3	89,3	88,5	
Макропо- ры >50 нм	1,6	1,2	0,5	1,7	1,2	6,0	3,1	6,4	4,8	2,2	3,1	2,7	5,7	4,3	9,5	10,2	
Распределение пор по размерам, (vol.%)																	
<3 нм	1,2	1,5	0,4	0,5	0,3	0,3	0,7	0,9	0,6	0,7	2,3	2,4	1,1	1,4	1,2	1,3	
3-5 нм	18,0	23,1	4,6	4,8	3,3	3,8	9,1	10,5	6,2	7,3	24,3	37,1	11,1	12,0	10,3	12,2	
5-10 нм	76,1	71,0	28,4	36,2	20,4	25,3	54,7	59,7	36,1	45,8	28,8	23,2	32,7	33,4	26,0	24,4	
10-25 нм	2,7	2,8	64,9	55,8	73,5	64,4	32,1	22,2	51,3	42,7	37,6	30,6	47,2	45,0	35,4	36,4	
25-50 нм	0,4	0,4	1,2	1,0	1,3	0,2	0,3	0,3	1,1	1,3	3,9	4,0	2,2	3,9	17,6	15,5	
>50 нм	1,6	1,2	0,5	1,7	1,2	6,0	3,1	6,4	4,8	2,2	3,1	2,7	5,7	4,3	9,5	10,2	
7-13 нм	26,5	22,3	49,9	54,2	60,1	51,7	66,1	58,7	58,1	59,5	27,1	23,1	30,7	33,4	22,7	21,7	

Катализатор на носителе из ИСХЗК-1, доля пор 7-13 нм в котором составляет около 33% (рис.33), почти не уступает по активности образцам на носителях из порошков Sasol и значительно превосходит образцы на основе Химтек и ИСХЗК-2. При этом высокая прочность катализатора на основе ИСХЗК-1 позволяет рекомендовать его для промышленного использования. Очевидно, морфология частиц порошка псевдобемита ИСХЗК-1 (иглы 150×8×8 нм) обеспечивает получение носителя и далее катализатора с хорошим сочетанием механической прочности и текстуры. Однако морфология частиц оптимальных порошков AlOON для приготовления катализаторов глубокой гидроочистки дизельного топлива не должна в точности соответствовать порошку ИСХЗК-1. Естественно, средний размер кристалла AlOON по каждой оси может колебаться в некоторых интервалах, 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.

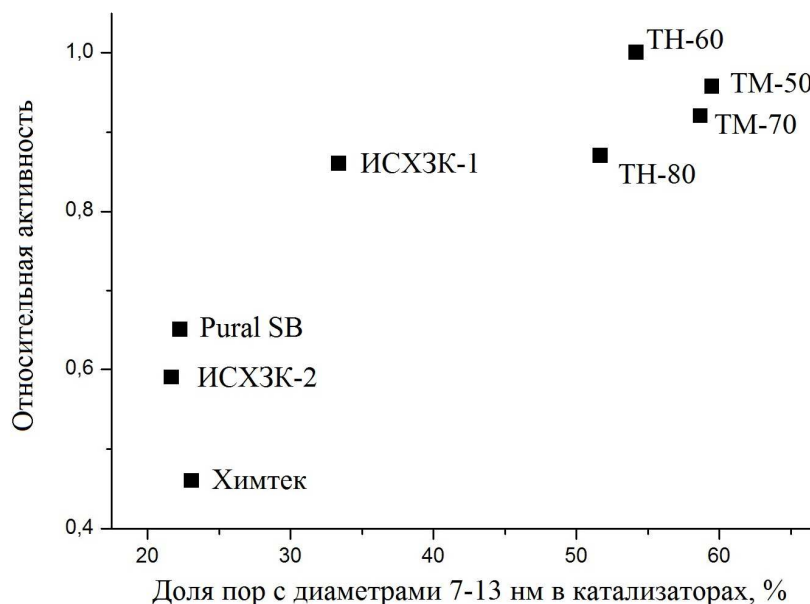


Рис. 33. Зависимость между каталитической активностью и содержанием пор с диаметрами 7-13 нм в катализаторах

Заключение к главе 5

В главе 5 приведены исследования влияние морфологии частиц исходных псевдобемитов на механическую прочность, текстурные характеристики и каталитические свойства $\text{Co-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов глубокой гидроочистки дизельного топлива, приготовленных с использованием биметаллических комплексов с цитратными лигандами. Для исследования синтезированы образцы носителей и катализаторов с использованием псевдобемитов с различной морфологией частиц.

В результате исследований показано, что сульфидный активный компонент всех изученных катализаторов очень близок по составу и строению. Для активного компонента морфология частиц (длина $3,20 \pm 0,15$ нм при среднем количестве слоёв в пакете $1,85 \pm 0,15$), а также степень сульфидирования молибдена, кобальта и доля кобальта в составе Co-Mo-S фазы (соответственно $79,1 \pm 5,5$; $77,6 \pm 1,5$; $77,0 \pm 3,0$ %) мало зависят от природы и морфологии частиц исходных псевдобемитов. Однако механическая прочность, текстурные характеристики катализаторов, локализация в них

активного компонента и каталитическая активность в гидроочистке дизельного топлива во многом определяется морфологией частиц исходных псевдобемитов.

Катализаторы, на основе пластинчатых псевдобемитов фирмы Sasol, например ТН-60, имеют оптимальные для гидроочистки размеры и форму пор, и, соответственно, очень высокую каталитическую активность, однако их механическая прочность не достаточна для использования этих катализаторов в промышленности.

Катализаторы на основе псевдобемитов компании Химтек (смесь игл и больших пластин) и ИСХЗК-2 (очень длинные иглы) содержат большое количество узких пор. Со-Mo-S фаза, локализованная в этих порах, недоступна для крупных серосодержащих молекул сырья и поэтому катализаторы имеют недостаточную активность. Соответственно, несмотря на высокую механическую прочность получаемых носителей и катализаторов, псевдобемиты Химтек и ИСХЗК-2 не оптимальны для приготовления промышленных катализаторов глубокой гидроочистки дизельного топлива.

Из всех изученных порошков оптимальным материалом для приготовления промышленных носителей и катализаторов является псевдобемит ИСХЗК-1, представляющий собой иглы с размерами $150 \times 8 \times 8$ нм. Подобная морфология частиц исходного $AlOOH$ даёт необходимое сочетание высокой механической прочности и текстурных характеристик, оптимальных для катализаторов глубокой гидроочистки дизельных топлив.

Практическое применение материалов диссертационной работы

Полученные данные о влиянии азотсодержащих 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 используемых предшественников активного компонента. В качестве предшественника активного компонента использовали хелатирующие агенты, не содержащие азот, поэтому температура термообработки составила 120°C.

Характеристики катализатора НКГО сопоставляли с показателями катализатора ИК-ГО-1 (табл. 23), который при промышленной эксплуатации, как минимум не уступал современным импортным катализаторам последнего поколения.

Таблица 23. Гарантированные показатели гидроочищенного дизельного топлива для катализаторов ИК-ГО-1 и НКГО

Параметр		ИК-ГО-1	Опытная партия кат-ра		
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	°C	345	340	345	335

В сравнении с катализатором ИК-ГО-1 катализатор НКГО обладает меньшим диаметром гранулы, что позволяет улучшить диффузию сырья по грануле катализатора. Кроме того, при меньшем диаметре 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, НКГО позволит вовлекать в переработку более тяжелые по составу нефтяные фракции. В табл. 23 приведены показатели процессов, при которых возможно достижения продукта, характеристики которого соответствуют ЕВРО-5. Возможны варианты процесса, при котором используют повышенные показатели по ОСПС, пониженное давление, или более низкую стартовую температуру. Стоит отметить, что изменение каждого из этих показателей приводит к увеличению энергоэффективности процесса и межрегенерационного периода за счет увеличения срока эксплуатации катализатора.

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÷130 Å, 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 $150 \times 8 \times 8$ 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 топлива, соответствующие Классу 5 из сырья с повышенным содержанием серы при снижении стартовой температуры гидроочистки на $5-10^{\circ}\text{C}$ по сравнению с катализатором ИК-ГО-1.

Приложение 1



УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
ООО «НПК «Синтез»
Парахин О.А.

Справка

об использовании в ООО НПК «Синтез» технических решений по результатам диссертационной работы Наденной Ксении Александровны «Влияние природы хелатирующего агента, морфологии частиц псевдобемита и условий термообработки на текстурно-прочностные и каталитические характеристики Co-Mo катализаторов гидроочистки» на соискание ученой степени кандидата химических наук

За период выполнения диссертационной работы по договорным работам с ООО НПК «Синтез» при непосредственном участии Надеиной Ксении Александровны на предприятии внедрены следующие разработки:

1. Освоен технологический процесс промышленного синтеза катализатора «НИКА-01-01» по ТУ 2177-002-62356730-2011. Технические условия составлены на основании рекомендаций по результатам диссертационной работы. Катализатор «НИКА-01-01» относится к новому поколению Co-Mo катализаторов. По сравнению с предыдущей версией катализатора гидроочистки дизельного топлива серии ИК-ГО-1 в катализаторе «НИКА-01-01» усовершенствована методика синтеза активного компонента, а именно, определены условия нанесения предшественника активного компонента и условия термообработки катализатора. Кроме того, катализатор НИКА-01-01 сочетает высокую каталитическую активность и высокую механическую прочность. Катализатор «НИКА-01-01» по всем параметрам удовлетворяет современным требованиям промышленных установок глубокой гидроочистки дизельного топлива.

Технолог ООО НПК «Синтез»

М.П.Чернов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Постановление Правительства Российской Федерации от 27 февраля 2008 г. N 118 г. Москва "Об утверждении технического регламента "О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту" // Российская газета. - Москва. - 2008. - С. 24.
- [2] Klimov, O.V. Co–Mo catalysts for ultra-deep HDS of diesel fuels prepared via synthesis of bimetallic surface compounds/ O.V. Klimov, A.V. Pashigreva, M.A. Fedotov, D.I. Kochubey, Y.A. Chesalov, G.A. Bukhtiyarova, A.S. Noskov // J. Mol. Catal. A: Chem. - 2010. - V. 322. - P. 80-89.
- [3] Опыт наработки промышленной эксплуатации катализатора глубокой гидроочистки дизельных топлив ИК-ГО-1 // 8-й Петербургский международный форум ТЭК. - Санкт-Петербург. - 8-10 апреля 2008 г. - С. 274-277.
- [4] Song, C. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization / C. Song, X. Ma // Appl. Catal., B. - 2003. - V. 41. - P. 207-238.
- [5] Wu, D. Effect of the mechanical failure of catalyst pellets on the pressure drop of a reactor / D. Wu, L. Song, B. Zhang, Y. Li // Chem. Eng. Sci. - 2003. - V. 58. - P. 3995-4004.
- [6] Topsøe, H. The role of Co–Mo–S type structures in hydrotreating catalysts / H. Topsøe // Appl. Catal., A. - 2007. - V. 322. - P. 3-8.
- [7] Старцев, А.Н. Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства / А.Н. Старцев // Акад. изд-во "Гео". - Новосибирск. - 2007. – 206 с.
- [8] Lauritsen, J.V. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS₂-based hydrotreating catalysts / J.V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G.H. Olesen et al. // J. Catal. - 2007. - V. 249. - P. 220-233.
- [9] Startsev, A.N. Concerted mechanisms in heterogeneous catalysis by sulfides / A.N. Startsev // J. Mol. Catal. A: Chem. - 2000. - V. 152. - P. 1-13.
- [10] Louwers, S.P.A. Ni EXAFS studies of the Ni-Mo-S structure in carbon-supported and alumina-supported Ni-Mo catalysts / S.P.A. Louwers, R. Prins // J. Catal. - 1992. - V. 133. - P. 94-111.
- [11] Leliveld, B.R.G. Structure and Nature of the Active Sites in CoMo Hydrotreating Catalysts. An EXAFS Study of the Reaction with Selenophene / B.R.G. Leliveld, J.A.J. van Dillen, J.W. Geus et al. // J. Phys. Chem. B. - 1997. - V. 101. - P. 11160-11171.

- [12] Eijsbouts, S. On the flexibility of the active phase in hydrotreating catalysts / S. Eijsbouts // Appl. Catal., A. - 1997. - V. 158. - P. 53-92.
- [13] Nikulshin, P.A. Relationship between active phase morphology and catalytic properties of the carbon–alumina-supported Co(Ni)Mo catalysts in HDS and HYD reactions / P.A. Nikulshin, V.A. Salnikov, A.V. Mozhaev et al. // J. Catal. - 2014. - V. 309. - P. 386-396.
- [14] Kogan, V.M. Modern concepts on catalysis of hydroprocessing and synthesis of alcohols from syngas by transition metal sulfides / V.M. Kogan, P.A. Nikul'Shin, V.S. Dorokhov et al. // Russ. Chem. Bull. - 2014. - V. 63. - P. 332-345.
- [15] Lipsch, J.M.J.G. The CoO-MoO₃-Al₂O₃ catalyst: II. The structure of the catalyst / J.M.J.G. Lipsch, G.C.A. Schuit, // J. Catal. - 1969. - V. 15. - P. 174-178.
- [16] de Beer, V.H.J. The CoO-MoO₃- γ -Al₂O₃ catalyst: V. Sulfide catalysts promoted by cobalt, nickel, and zinc / V.H.J. de Beer, T.H.M. Van Sint Fiet, G.H.A.M. Van Der Steen et al. // J. Catal. - 1974. - V. 35. - P. 297-306.
- [17] Schuit, G.C.A. Chemistry and engineering of catalytic hydrodesulfurization / G.C.A. Schuit, B.C. Gates // AIChE J. - 1973. - V. 19. - P. 417-438.
- [18] Voorhoeve, R.J.H. Electron spin resonance study of active centers in nickel-tungsten sulfide hydrogenation catalysts / R.J.H. Voorhoeve // J. Catal. - 1971. - V. 23. - P. 236-242.
- [19] Grange, P. Catalytic Hydrodesulfurization / P. Grange // Cat. Rev. - 1980. - V. 21. - P. 135-181.
- [20] Hagenbach, G. Physicochemical investigations and catalytic activity measurements on crystallized molybdenum sulfide-cobalt sulfide mixed catalysts / G. Hagenbach, P. Courty, B. Delmon // J. Catal. - 1973. - V. 31. - P. 264-273.
- [21] Topsøe, H. On The State of the Co-Mo-S Model / H. Topsøe, R. Candia, N.-Y. Topsøe et al. // Bull. Soc. Chim. Belg. - 1984. - V. 93. - P. 783-806.
- [22] Topsoe, H. Importance of Co-Mo-S Type Structures in Hydrodesulfurization / H. Topsoe, B.S. Clausen // Cat. Rev. - 1984. - V. 26. - P. 395-420.
- [23] Okamoto, Y. Effect of sulfidation atmosphere on the hydrodesulfurization activity of SiO₂-supported Co–Mo sulfide catalysts: Local structure and intrinsic activity of the active sites / Y. Okamoto, K. Hioka, K. Arakawa et al. // J. Catal. - 2009. - V. 268. - P. 49-59.
- [24] Okamoto, Y. Effect of sulfidation temperature on the intrinsic activity of Co–MoS₂ and Co–WS₂ hydrodesulfurization catalysts / Y. Okamoto, A. Kato, Usman et al. // J. Catal. - 2009. - V. 265. - P. 216-228.

- [25] Nikulshin, P.A. CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared on the basis of Co₂Mo₁₀-heteropolyacid and cobalt citrate: Effect of Co/Mo ratio / P.A. Nikulshin, A.V. Mozhaev, A.A. Pimerzin et al. // Fuel. - 2012. - V. 100. - P. 24-33.
- [26] Nikulshin, P.A. Effects of composition and morphology of active phase of CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared using Co₂Mo₁₀-heteropolyacid and chelating agents on their catalytic properties in HDS and HYD reactions / P.A. Nikulshin, D.I. Ishutenko, A.A. Mozhaev et al. // J. Catal. - 2014. - V. 312. - P. 152-169.
- [27] Fontaine, C. Insight into sulphur compounds and promoter effects on Molybdenum-based catalysts for selective HDS of FCC gasoline / C. Fontaine, Y. Romero, A. Daudin et al. // Appl. Catal., A. - 2010. - V. 388. - P. 188-195.
- [28] Gao, Q. Catalyst development for ultra-deep hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophenes. I: Effects of Ni promotion in molybdenum-based catalysts / Q. Gao, T.N.K. Ofosu, S.-G. Ma et al. // Catal. Today. - 2011. - V. 164. - P. 538-543.
- [29] Stanislaus, A. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production / A. Stanislaus, A. Marafi, M.S. Rana // Catal. Today. - 2010. - V. 153. - P. 1-68.
- [30] van Dillen, A.J. Synthesis of supported catalysts by impregnation and drying using aqueous chelated metal complexes / A.J. van Dillen, R.J.A.M. Terörde, D.J. Lensveld et al. // J. Catal. - 2003. - V. 216. - P. 257-264.
- [31] Kishan, G. Preparation of highly active NiW hydrotreating model catalysts with 1,2-cyclohexanediamine-tetraacetic acid (CyDTA) as a chelating agent / G. Kishan, L. Coulier, V.H.J. de Beer et al. // Chem. Commun. - 2000. - V. - P. 1103-1104.
- [32] Medici, L. Structure of Oxidic NiMo/SiO₂ Hydrotreating Catalyst Precursors / L. Medici, R. Prins // J. Catal. - 1996. - V. 163. - P. 28-37.
- [33] Яцимирский, К.Б. О состоянии молибденовой кислоты в слабокислых растворах / К.Б. Яцимирский, И.И. Алексеева // ЖНХ. - 1959. - V. 4. - P. 818-822.
- [34] Cruywagen, J.J. Molybdenum(VI) complex formation—8. Equilibria and thermodynamic quantities for the reactions with citrate / J.J. Cruywagen, E.A. Rohwer, G.F.S. Wessels // Polyhedron. - 1995. - V. 14. - P. 3481-3493.
- [35] Bergwerff, J.A. Influence of the preparation method on the hydrotreating activity of MoS₂/Al₂O₃ extrudates: A Raman microspectroscopy study on the genesis of the active phase / J.A. Bergwerff, M. Jansen, B.G. Leliveld et al. // J. Catal. - 2006. - V. 243. - P. 292-302.

- [36] Abe, S. Catalysts for hydrotreating hydrocarbon oils and methods of preparing the same / S. Abe, T. Kamo, T. Suzuki // EP 0601722. - 1998.
- [37] Nguyen, T.S. Effect of glycol on the formation of active species and sulfidation mechanism of CoMoP/Al₂O₃ hydrotreating catalysts / T.S. Nguyen, S. Loridant, L. Chantal et al. // Appl. Catal., B. - 2011. - V. 107. - P. 59-67.
- [38] Escobar, J. Effect of chelating ligands on Ni–Mo impregnation over wide-pore ZrO₂–TiO₂ / J. Escobar, M.C. Barrera, J.A. de los Reyes et al. // J. Mol. Catal. A: Chem. - 2008. - V. 287. - P. 33-40.
- [39] Nicosia, D. The effect of phosphate and glycol on the sulfidation mechanism of CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts: an in situ QEXAFS study / D. Nicosia, R. Prins // J. Catal. - 2005. - V. 231. - P. 259-268.
- [40] Nicosia, D. The effect of glycol on phosphate-doped CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts / D. Nicosia, R. Prins // J. Catal. - 2005. - V. 229. - P. 424-438.
- [41] Резниченко, И.Д. Способ приготовления катализатора для гидроочистки нефтяных фракций / И.Д. Резниченко, Р.Р. Алиев, М.И. Целютина и др. // RU 2013123498. - 2013.
- [42] Пимерзин, А.А. Катализатор глубокой гидроочистки нефтяных фракций и способ его приготовления / А.А. Пимерзин, Н.Н. Томина, Н.М. Максимов и др. // RU 2012106370. - 2012.
- [43] Резниченко, И.Д. Способ приготовления катализатора для гидроочистки нефтяных фракций / И.Д. Резниченко, Р.Р. Алиев, М.И. Целютина и др. // RU 2536965. - 2013.
- [44] Inamura, K. Preparation of active HDS catalysts by controlling the dispersion of active species / K. Inamura, K. Uchikawa, S. Matsuda et al. // Appl. Surf. Sci. - 1997. - V. 121–122. - P. 468-475.
- [45] van Veen, J.A.R. A real support effect on the activity of fully sulphided CoMoS for the hydrodesulphurization of thiophene / J.A.R. van Veen, E. Gerkema, A.M. van der Kraan, A. Knoester // J. Chem. Soc., Chem. Commun. - 1987. - P. 1684-1686.
- [46] Yamaguchi, E. Catalysts for hydrotreating hydrocarbon oils and methods of preparing the same / E. Yamaguchi, Y. Uragami, H. Yokozuka et al. // EP 0601722. - 1994.
- [47] Kamo, T. Méthode de préparation de catalyseur d'hydrotraitement d'hydrocarbures / T. Kamo, Y. Kanai // EP 0496592. - 1992.

- [48] Пимерзин, А.А. Способ приготовления катализаторов для глубокой гидроочистки нефтяных фракций / А.А. Пимерзин, Н.Н. Томина, П.А. Никульшин и др. // RU 2385764. - 2008.
- [49] Kotter, M. The Influence of Impregnation, Drying and Activation on the Activity and Distribution of CuO on α -Alumina / M. Kotter, L. Riekert // Stud. Surf. Sci. Catal. - 1979. –V. 3. – P. 51-63.
- [50] Guillemin, A. Influence of impregnation solution viscosity and osmolarity on solute uptake during vacuum impregnation of apple cubes (var. Granny Smith) / A. Guillemin, P. Degraeve, C. Noël, R. Saurel // J. Food Eng. - 2008. - V. 86. - P. 475-483.
- [51] Negrier, F. Role of ethylenediamine in the preparation of alumina-supported Ni catalysts from $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$: from solution properties to nickel particles / F. Negrier, É. Marceau, M. Che, D. de Caro // Comptes Rendus Chim. - 2003. - V. 6. - P. 231-240.
- [52] Rana, M.S. Support effects in CoMo hydrodesulfurization catalysts prepared with EDTA as a chelating agent / M.S. Rana, J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre et al. // J. Catal. - 2007. - V. 246. - P. 100-108.
- [53] Ryczkowski, J. IR studies of EDTA alkaline salts interaction with the surface of inorganic oxides / J. Ryczkowski // Appl. Surf. Sci. - 2005. - V. 252. - P. 813-822.
- [54] de Jong, A.M. Surface Science Model of a Working Cobalt-Promoted Molybdenum Sulfide Hydrodesulfurization Catalyst: Characterization and Reactivity / A.M. de Jong, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet // J. Phys. Chem. - 1996. - V. 100. - P. 17722-17724.
- [55] de Jong, A.M. Surface science models of CoMoS hydrodesulfurisation catalysts / A.M. de Jong, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet // Stud. Surf. Sci. Catal. - 1997. – V. 106. – P. 273-280.
- [56] Coulier, L. On the formation of cobalt–molybdenum sulfides in silica-supported hydrotreating model catalysts / L. Coulier, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet // Topics in Catalysis. - 2000. - V. 13. - P. 99-108.
- [57] Muijsers, J.C. Sulfidation Study of Molybdenum Oxide Using $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ Model Catalysts and Mo-IV3-Sulfur Cluster Compounds / J.C. Muijsers, T. Weber, R.M. Vanhardeveld et al. // J. Catal. - 1995. - V. 157. - P. 698-705.

- [58] Lélías, M.A. Effect of NTA addition on the formation, structure and activity of the active phase of cobalt–molybdenum sulfide hydrotreating catalysts / M.A. Lélías, J. van Gestel, F. Maugé, J.A.R. van Veen // *Catal. Today*. - 2008. - V. 130. - P. 109-116.
- [59] Craje, M.W.J. Sulfidation of Co/Al₂O₃ and CoMo/Al₂O₃ Catalysts Studied by Mössbauer Emission Spectroscopy / M.W.J. Craje, V.H.J. Debeer, J.A.R. Van veen, A.M. Vanderkraan // *J. Catal.* - 1993. - V. 143. - P. 601-615.
- [60] Cattaneo, R. The Relationship between the Structure of NiMo/SiO₂ Catalyst Precursors Prepared in the Presence of Chelating Ligands and the Hydrodesulfurization Activity of the Final Sulfided Catalysts / R. Cattaneo, T. Shido, R. Prins // *J. Catal.* - 1999. - V. 185. - P. 199-212.
- [61] Medici, L. The Influence of Chelating Ligands on the Sulfidation of Ni and Mo in NiMo/SiO₂ Hydrotreating Catalysts / L Medici, R. Prins // *J. Catal.* - 1996. - V. 163. - P. 38-49.
- [62] van Veen, J.A.R. Interaction of transition-metal acetylacetonates with [gamma]-Al₂O₃ surfaces / J.A.R. van Veen, G. Jonkers, W.H. Hesselink // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. - 1989. - V. 85. - P. 389-413.
- [63] Cattaneo, R. A Quick EXAFS Study of the Sulfidation of NiMo/SiO₂ Hydrotreating Catalysts Prepared with Chelating Ligands / R. Cattaneo, T. Weber, T. Shido, R. Prins // *J. Catal.* - 2000. - V. 191. - P. 225-236.
- [64] Klimov, O.V. Bimetallic Co–Mo complexes: A starting material for high active hydrodesulfurization catalysts / O.V. Klimov, A.V. Pashigreva, G.A. Bukhtiyarova et al. // *Catal. Today*. - 2010. - V. 150. - P. 196-206.
- [65] Al-Zeghayer, Y.S. On the effects of calcination conditions on the surface and catalytic properties of γ -Al₂O₃-supported CoMo hydrodesulfurization catalysts / Y.S. Al-Zeghayer, B.Y. Jibril // *Appl. Catal., A*. - 2005. - V. 292. - P. 287-294.
- [66] Bukhtiyarova, G.A. EXAFS study of oxide precursors of the high active Co–Mo hydrotreating catalysts: Effect of drying conditions / G.A. Bukhtiyarova, O.V. Klimov, D.I. Kochubey et al. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*. - 2009. - V. 603. - P. 119-121.
- [67] Eijsbouts, S. Unsupported transition metal sulfide catalysts: From fundamentals to industrial application / S. Eijsbouts, S.W. Mayo, K. Fujita // *Appl. Catal., A*. - 2007. - V. 322. - P. 58-66.
- [68] Clausen, B.S. Hydrotreating Catalysis / B.S. Clausen, H. Topsøe, F.E. Massoth // Springer Verlag -Berlin. - 1996.

- [69] Al-Zeghayer, Y.S. Activity of CoMo/ γ -Al₂O₃ as a catalyst in hydrodesulfurization: effects of Co/Mo ratio and drying condition / Y.S. Al-Zeghayer, P. Sunderland, W. Al-Masry et al. // Appl. Catal., A. - 2005. - V. 282. - P. 163-171.
- [70] Ishihara, A. Investigation of sulfur behavior on CoMo-based HDS catalysts supported on high surface area TiO₂ by ³⁵S radioisotope tracer method / A. Ishihara, F. Dumeignil, D. Wang et al. // Appl. Catal., A. - 2005. - V. 292. - P. 50-60.
- [71] Mazurelle, J. Use of the cobalt salt of the heteropolyanion [Co₂Mo₁₀O₃₈H₄]⁶⁻ for the preparation of CoMo HDS catalysts supported on Al₂O₃, TiO₂ and ZrO₂ / J. Mazurelle, C. Lamonier, C., Lancelot et al. // Catal. Today. - 2008. - V. 130. - P. 41-49.
- [72] Zdražil, M. MgO-supported Mo, CoMo and NiMo sulfide hydrotreating catalysts / M. Zdražil // Catal. Today. - 2003. - V. 86. - P. 151-171.
- [73] Zhang, Y. Research on the MgO-supported solid-base catalysts aimed at the sweetening of hydrogenated gasoline / Y. Zhang, Z. Liu, W. Wang et al. // Fuel Process. Technol. - 2013. - V. 115. - P. 63-70.
- [74] Duchet, J.C. Catalytic properties of nickel molybdenum sulphide supported on zirconia / J.C. Duchet, M.J. Tilliette, D. Cornet et al. // Catal. Today. - 1991. - V. 10. - P. 579-592.
- [75] Badoga, S. Hydrotreating of heavy gas oil on mesoporous zirconia supported NiMo catalyst with EDTA / S. Badoga, R.V. Sharma, A.K. Dalai, J. Adjaye // Fuel. - 2014. - V. 128. - P. 30-38.
- [76] Trejo, F. CoMo/MgO–Al₂O₃ supported catalysts: An alternative approach to prepare HDS catalysts / F. Trejo, M.S. Rana, J. Ancheyta // Catal. Today. - 2008. - V. 130. - P. 327-336.
- [77] Gutiérrez, O.Y. SBA-15 mesoporous molecular sieves doped with ZrO₂ or TiO₂ as supports for Mo HDS catalysts / O.Y. Gutiérrez, F. Pérez, C. Salcedo // Stud. Surf. Sci. Catal. - 2007. - V. 165. - P. 803-806.
- [78] Huo, Q. Synthesis and application of a novel mesoporous zeolite L in the catalyst for the HDS of FCC gasoline / Q. Huo, T. Dou, Z. Zhao, H. Pan // Appl. Catal., A. - 2010. - V. 381. - P. 101-108.
- [79] Kunisada, N. Novel zeolite based support for NiMo sulfide in deep HDS of gas oil / N. Kunisada, K.-H. Choi, Y. Korai et al. // Appl. Catal., A. - 2004. - V. 269. - P. 43-51.
- [80] Pérez-Martínez, D.J. Improving the selectivity to HDS in the HDT of synthetic FCC naphtha using sodium doped amorphous aluminosilicates as support of CoMo catalysts / D.J. Pérez-Martínez, v Gaigneaux, S.A. Giraldo // Appl. Catal., A. - 2012. - V. 421–422. - P. 48-57.

- [81] Gheek, P. Carbon black composites—supports of HDS catalysts / P. Gheek, S. Suppan, J. Trawczyński et al. // *Catal. Today*. - 2007. - V. 119. - P. 19-22.
- [82] Boer, J.H. Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts: dedicated to J. H. de Boer on the occasion of his retirement from the Technological University, Delft, The Netherlands / J.H. Boer, B.G. Linsen // Academic Press. - New York. - 1970.
- [83] Исмагилов, З.Р. Аллюмооксидные носители: производство, свойства и применение в каталитических процессах защиты окружающей среды : аналитический обзор / З.Р. Исмагилов, Н.А. Корябкина, Р.А. Шкрабина // Изд-во ГПНТБ СО РАН. - Новосибирск. – 1998 – 82 с.
- [84] Пахомов, Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику / Н.А. Пахомов, В.А. Садыков // Изд-во Сибирского отделения Российской академии наук. - Новосибирск. - 2011. – 262 с.
- [85] Eijsbouts, S. MoS₂ morphology and promoter segregation in commercial Type 2 Ni–Mo/Al₂O₃ and Co–Mo/Al₂O₃ hydroprocessing catalysts / S. Eijsbouts, L.C.A. van den Oetelaar, R.R. van Puijenbroek // *J. Catal.* - 2005. - V. 229. - P. 352-364.
- [86] Fujikawa, T. Development of New CoMo HDS Catalyst for Ultra-low Sulfur Diesel Fuel Production / T. Fujikawa // *J. Jpn. Petrol. Inst.* - 2007. - V. 50. - P. 249-261.
- [87] Duan, A. Characterization and activity of Mo supported catalysts for diesel deep hydrodesulphurization / A. Duan, G. Wan, Z. Zhao et al. // *Catal. Today*. - 2007. - V. 119. - P. 13-18.
- [88] Song, C. Influence of pore structure and chemical properties of supported molybdenum catalysts on their performance in upgrading heavy coal liquids / C. Song, K. Hanaoka, M. Nomura // *Energy Fuels*. - 1992. - V. 6. - P. 619-628.
- [89] Rana, M.S. Characteristics of Maya crude hydrodemetallization and hydrodesulfurization catalysts / M.S. Rana, J. Ancheyta, S.K. Maity, P. Rayo // *Catal. Today*. - 2005. - V. 104. - P. 86-93.
- [90] Ruckenstein, E. Optimum pore size for the catalytic conversion of large molecules / E. Ruckenstein, M.C. Tsai // *AIChE J.* - 1981. - V. 27. - P. 697-699.
- [91] Ancheyta, J. Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: Tutorial / J. Ancheyta, M.S. Rana, E. Furimsky // *Catal. Today*. - 2005. - V. 109. - P. 3-15.
- [92] Eijsbouts, S. Hydrotreating Catalysts / S. Eijsbouts // K.P. de Jong (Ed.) - *Synthesis of Solid Catalysts*. - Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. - Germany. - 2009. – P. 301-328.

- [93] Matsushita, K. Initial coke deposition on hydrotreating catalysts. Part 1. Changes in coke properties as a function of time on stream / K. Matsushita, A. Hauser, A. Marafi et al. // Fuel. - 2004. - V. 83. - P. 1031-1038.
- [94] Fonseca, A. ^{13}C n.m.r. quantitative analysis of catalyst carbon deposits / A. Fonseca, P. Zeuthen, J.B. Nagy // Fuel. - 1996. - V. 75. - P. 1363-1376.
- [95] Wu, D. Mechanical strength of solid catalysts: Recent developments and future prospects / D. Wu, J. Zhou, Y. Li // AIChE J. - 2007. - V. 53. - P. 2618-2629.
- [96] Sie, S.T. Intraparticle diffusion and reaction kinetics as factors in catalyst particle design / S.T. Sie // Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J. - 1993. - V. 53. - P. 1-11.
- [97] Macías, M.J. Simulation of an isothermal hydrodesulfurization small reactor with different catalyst particle shapes / M.J. Macías, J. Ancheyta // Catal. Today. - 2004. - V. 98. - P. 243-252.
- [98] Klimov, O.V. Supported on alumina Co-Mo hydrotreating catalysts: Dependence of catalytic and strength characteristics on the initial AlOOH particle morphology / O.V. Klimov, K.A. Leonova (Надеина), G.I. Koryakina et al. // Catal. Today. - 2014. - V. 220–222. - P. 66-77.
- [99] Danner, A. The Relevance of Kneading and Extrusion Parameters in the Manufacture of Active Porous Aluminas from Pseudoboehmites / A. Danner, K.K. Unger // Stud. Surf. Sci. Catal. - 1987. - V. 31. - P. 343–351.
- [100] Kaloidas, V. Preparation of Al_2O_3 carriers in an integrated mini pilot unit / V. Kaloidas, A.M. Thanos, D.C. Tsamatsoulis, N.G. Papayannakos // Chem. Eng. Process. - 2000. - V. 39. - P. 407-416.
- [101] Karouia, F. Control of the textural properties of nanocrystalline boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$) regarding its peptization ability / F. Karouia, M. Boualleg, M. Digne, P. Alphonse // Powder Technol. - 2013. - V. 237. - P. 602-609.
- [102] Pickering, S.U. CV.-Metallo-compounds of cobalt and nickel / S.U. Pickering // J. Chem. Soc. Trans. - 1915. - V. 107. - P. 942-954.
- [103] Brintzinger, H. Salze und Komplexverbindungen der Nitrilotriessigsäure. II. Mitteilung / H. Brintzinger, H. Thiele, S. Munkelt // Z. anorg. Chem. - 1947. - V. 254. - P. 271-284.
- [104] Ирисова, К.Н. Способ получения порошкообразного гидроксида алюминия / К.Н. Ирисова, В.К. Смирнов, В.Б. Бакланов и др. // RU 2167818. - 1999.

- [105] Кочубей, Д.И. EXAFS- спектроскопия катализаторов / Д.И. Кочубей // Наука. - Новосибирск. - 1992.
- [106] Klementev, K.V. Deconvolution problems in x-ray absorption fine structure spectroscopy / K.V.Klementev // J. Phys. D: Appl. Phys. - 2001. - V. 34. - P. 2241.
- [107] Rehr, J.J. Solid state effects on X-ray absorption, emission and scattering processes / J.J. Rehr, A.L. Ankudinov // Radiat. Phys. Chem. - 2004. - V. 70. - P. 453-463.
- [108] Lin, B.-Z. Hydrothermal synthesis and characterization of an asymmetric binuclear molybdenum complex with oxalate ligand, $\text{NH}_4(\text{enH}_2)_{0.5}[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ / B.-Z. Lin, P.-D. Liu // J. Mol. Struct. - 2003. - V. 654. - P. 55-60.
- [109] Roberts, G.L. The Absorption Spectra of Certain Nickel(II) and Cobalt(II) Complex Ions / G.L. Roberts, F.H. Field // JACS. - 1950. - V. 72. - P. 4232-4235.
- [110] Blanchard, P. Effects of ethylenediamine on the preparation of HDS catalysts: Comparison between Ni-Mo and Co-Mo based solids / P. Blanchard, E. Payen, J. Grimblot et al. // Stud. Surf. Sci. Catal. - 1997. - V. 106. - P. 211-223.
- [111] Fournier, M. Polyoxometallates as models for oxide catalysts: Part I. An UV-visible reflectance study of polyoxomolybdates: Influence of polyhedra arrangement on the electronic transitions and comparison with supported molybdenum catalysts / M. Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin, D. Masure // J. Catal. - 1989. - V. 119. - P. 400-414.
- [112] Seleborg, M. A Refinement of the Crystal Structure of Disodium Dimolybdate / M. Seleborg // Acta Chem. Scand. - 1967. - V. 21. - P. 499-504.
- [113] Sensato, F.R. A joint computational and experimental study of a novel dioxomolybdenum(VI) complex bearing chiral N,N-dimethyl lactamide ligand / F.R. Sensato, Q.B. Cass, B.R. Lopes et al. // Inorg. Chim. Acta. - 2011. - V. 375. - P. 41-46.
- [114] Pramanik, N.R. Synthesis, chemical, electrochemical characterization of oxomolybdenum(V) complexes of 2-(3,5-dimethyl pyrazol-1-yl) benzothiazole ligand: Crystal structure of ligand and oxomolybdenum(VI) complex and density functional theory (DFT) calculation / N.R. Pramanik, S. Ghosh, T.K. Raychaudhuri et al. // Inorg. Chim. Acta. - 2012. - V. 383. - P. 60-66.
- [115] Soliman, A.A. Synthesis, characterization and biological activities of some new chromium molybdenum and tungsten complexes with 2,6-diaminopyridine / A.A. Soliman, S.A. Ali, A.H. Marei, D.H. Nassar // Spectrochim. Acta, Part A. - 2012. - V. 89. - P. 329-332.

- [116] Beltrán, A. Mo(VI) oxalate complexes / A. Beltrán, F. Caturla, A. Cervilla, J. Beltrán // J. Inorg. Nucl. Chem. - 1981. - V. 43. - P. 3277-3282.
- [117] Santos, M.A. Complexation of Molybdenum(VI) with Bis(3-hydroxy-4-pyridinone)amino Acid Derivatives / M.A. Santos, S. Gama, J.C. Pessoa et al. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2007. - V. 2007. - P. 1728-1737.
- [118] Griffith, W.P. Second- and third-row transition-metal complexes of dihydroxybenzoic acids, and the crystal structure of $[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(2,3\text{-dihb})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (2,3-H₂dhb = 2,3-dihydroxybenzoic acid) / W.P. Griffith, H.I.S. Nogueira, B.C. Parkin et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 1995. - V. - P. 1775-1781.
- [119] Samotus, A. 1:1 Molybdenum(VI) citric acid complexes / A. Samotus, A. Kanas, M. Dudek et al. // Transition Met Chem. - 1991. - V. 16. - P. 495-499.
- [120] Pisk, J. Charged dioxomolybdenum(VI) complexes with pyridoxal thiosemicarbazone ligands as molybdenum(V) precursors in oxygen atom transfer process and epoxidation (pre)catalysts / J. Pisk, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović et al. // Polyhedron. - 2012. - V. 33. - P. 441-449.
- [121] Dinda, R. Synthesis, Structure, and Reactivity of a New Mononuclear Molybdenum(VI) Complex Resembling the Active Center of Molybdenum Oxotransferases / R. Dinda, P. Sengupta, S. Ghosh // Eur. J. Inorg. Chem. - 2003. - V. 2003. - P. 363-369.
- [122] Wang, X. Synthesis, characterisation and crystal structure of a cis-dioxo molybdenum(VI) complex of the shiff base girard reagent T(salt) / X. Wang, X.M. Zhang, H.X. Liu // J. Coord. Chem. - 1994. - V. 33. - P. 223-228.
- [123] Earnshaw, A. Chromium(II) chemistry. Part V. Ethylenediamine complexes / A. Earnshaw, L.F. Larkworthy, K.C. Patel // J. Chem. Soc., A. - 1969. - V. - P. 1339-1343.
- [124] Yeşilel, O. Synthesis and Spectrothermal Studies of Thermochromic Diamine Complexes of Cobalt(III), Nickel(II) and Copper(II) Squarate. Crystal Structure of $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{sq})_{1.5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / O. Yeşilel, H. Ölmez, S. Soylu // Transition Met Chem. - 2006. - V. 31. - P. 396-404.
- [125] Deng, Z.-X. Novel Inorganic–Organic-Layered Structures: Crystallographic Understanding of Both Phase and Morphology Formations of One-Dimensional CdE (E = S, Se, Te) Nanorods in Ethylenediamine / Z.-X. Deng, L. Li, Y. Li // Inorg. Chem. - 2003. - V. 42. - P. 2331-2341.

- [126] Pasilis, S.P. Speciation and Coordination Chemistry of Uranyl(VI)–Citrate Complexes in Aqueous Solution / S.P. Pasilis, J.E. Pemberton // *Inorg. Chem.* - 2003. - V. 42. - P. 6793-6800.
- [127] Teleb, S.M. Synthesis and characterization of some uranyl and zirconyl nitrilotriacetic acid (NTA) chelates / S.M. Teleb, E.M. Nour, M.A.F. Elmosallamy, H.M. Shalaby // *J. Coord. Chem.* - 2005. - V. 58. - P. 1261-1269.
- [128] Yu, L.-C. Hydrothermal syntheses, and crystal structures of new lanthanide coordination polymers with nitrilotriacetic acid / L.-C. Yu, Z.-F. Chen, Y.-C. Liu // *J. Coord. Chem.* - 2006. - V. 59. - P. 1203-1211.
- [129] Howe, R.F. Oxygen adducts of cobalt(II)-ethylenediamine complexes in X- and Y-type zeolites / R.F. Howe, J.H. Lunsford // *J. Phys. Chem.* - 1975. - V. 79. - P. 1836-1842.
- [130] Dinnebier, R.E. Crystal and Molecular Structures of Alkali Oxalates: First Proof of a Staggered Oxalate Anion in the Solid State / R.E. Dinnebier, S. Vensky, M. Panthöfer, M. Jansen // *Inorg. Chem.* - 2003. - V. 42. - P. 1499-1507.
- [131] Zhou, Z.-H. Peroxomolybdate(vi)-citrate and -malate complex interconversions by pH-dependence. Synthetic, structural and spectroscopic studies / Z.-H. Zhou, S.-Y. Hou, H.-L. Wan // *Dalton Trans.* - 2004. - V. - P. 1393-1399.
- [132] Deng, Y.-F. Manganese citrate complexes: syntheses, crystal structures and thermal properties / Y.-F. Deng, Z.-H. Zhou // *J. Coord. Chem.* - 2009. - V. 62. - P. 778-788.
- [133] Che, P. Hydrothermal synthesis and crystal structure of a new two-dimensional zinc citrate complex / P. Che, D. Fang, D. Zhang et al. // *J. Coord. Chem.* - 2005. - V. 58. - P. 1581-1588.
- [134] Zhou, Z.-H. Syntheses, structures and spectroscopic properties of nickel(II) citrato complexes, $(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}(\text{Hcit})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_4[\text{Ni}(\text{Hcit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / Z.-H. Zhou, Y.-J. Lin, H.-B. Zhang et al. // *J. Coord. Chem.* - 1997. - V. 42. - P. 131-141.
- [135] Garcia-Jaca, J. A new perspective on vanadyl tartrate dimers. Part II. Structure and spectroscopic properties of calcium vanadyl tartrate tetrahydrate / J. Garcia-Jaca, T. Rojo, J.L. Pizarro et al. // *J. Coord. Chem.* - 1993. - V. 30. - P. 327-336.
- [136] Lu, J. Two Novel Three-dimensional Networks Constructed by Mn or Cd Ion and Tartrate: Syntheses, Structures and Properties / J.Lu, H.-T. Liu, D.-Q. Wang et al. // *J Chem Crystallogr.* - 2011. - V. 41. - P. 641-648.

- [137] Zampieri, M. Structural Analysis of Ti And Pb Citrate Using NMR and FT-Raman Signals and Quantum Mechanics Simulations / M. Zampieri, S.R. Lazaro, C.A. Paskocimas et al. // J Sol-Gel Sci Technol. - 2006. - V. 37. - P. 9-17.
- [138] Arrambide, G. Spectroscopic Behavior and Biological Activity of $K_2[VO(O_2)NTA] \cdot 2H_2O$ / G. Arrambide, D. Barrio, S. Etcheverry et al. // Biol. Trace Elem. Res. - 2010. - V. 136. - P. 241-248.
- [139] Bickley, R.I. A vibrational spectroscopic study of nickel(II) citrate $Ni_3(C_6H_5O_7)_2$ and its aqueous solutions / R.I. Bickley, H.G.M. Edwards, R. Gustar, S.J. Rose // J. Mol. Struct. - 1991. - V. 246. - P. 217-228.
- [140] Mestl, G. Raman Spectroscopy of Monolayer-Type Catalysts: Supported Molybdenum Oxides / G. Mestl, T.K.K. Srinivasan // Cat. Rev. - 1998. - V. 40. - P. 451-570.
- [141] Tian, H. Comparison of UV and Visible Raman Spectroscopy of Bulk Metal Molybdate and Metal Vanadate Catalysts / H. Tian, I.E. Wachs, L.E. Briand // J. Phys. Chem. B. - 2005. - V. 109. - P. 23491-23499.
- [142] Bergwerff, J.A. Envisaging the Physicochemical Processes during the Preparation of Supported Catalysts: Raman Microscopy on the Impregnation of Mo onto Al_2O_3 Extrudates / J.A. Bergwerff, T. Visser, G. Leliveld et al. // JACS. - 2004. - V. 126. - P. 14548-14556.
- [143] Krishnan, K. Raman and Infrared Spectra of Complexes of Ethylenediamine with Zinc(II), Cadmium(II), and Mercury(II) / K. Krishnan, R.A. Plane // Inorg. Chem. - 1966. - V. 5. - P. 852-857.
- [144] Dutta, P.K. Dioxygen complexes of cobalt(II) ethylenediamine in zeolite Y cages: a resonance Raman spectroscopic study / P.K. Dutta, R.E. Zaykoski // J. Phys. Chem. - 1989. - V. 93. - P. 2603-2607.
- [145] Iwamoto, T. Vibrational spectra of catena- μ -ethylenediamine complexes of zinc(II), cadmium(II), and mercury(II) with the formula $M(en)X_2$ / T. Iwamoto, D.F. Shriver // Inorg. Chem. - 1971. - V. 10. - P. 2428-2432.
- [146] Dumond, F. A Study of Cobalt Speciation in Co/Al_2O_3 Catalysts Prepared from Solutions of Cobalt-Ethylenediamine Complexes / F. Dumond, E. Marceau, M. Che // J. Phys. Chem. C. - 2007. - V. 111. - P. 4780-4789.
- [147] Barber, M. Bonding in some donor-acceptor complexes involving boron trifluoride. Study by means of ESCA and molecular orbital calculations / M. Barber, J.A. Connor, M.F. Guest et al. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. - 1973. - V. 69. - P. 551-558.

- [148] Нефедов, В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений : справочник / В.И. Нефедов // Химия. - Москва. - 1984.
- [149] Pashigreva, A.V. The superior activity of the CoMo hydrotreating catalysts, prepared using citric acid: what's the reason? / A.V. Pashigreva, O.V. Klimov, G.A. Bukhtiyarova et al. // Stud. Surf. Sci. Catal. - 2010. – V. 175. – P. 109–116.
- [150] Borod'ko, Y.G. Nature of satellites in x-ray photoelectron spectra XPS of paramagnetic cobalt (II) compounds / Y.G. Borod'ko, S.I. Vetchinkin, S.L. Zimont et al. // Chem. Phys. Lett. - 1976. - V. 42. - P. 264-267.
- [151] Khassin, A.A. Metal–support interactions in cobalt-aluminum co-precipitated catalysts: XPS and CO adsorption studies / A.A. Khassin, T.M. Yurieva, V.V. Kaichev et al. // J. Mol. Catal. A: Chem. - 2001. - V. 175. - P. 189-204.
- [152] Dupin, J.C. XPS analysis of new lithium cobalt oxide thin-films before and after lithium deintercalation / J.C. Dupin, D. Gonbeau, H. Benqlilou-Moudden et al. // Thin Solid Films. - 2001. - V. 384. - P. 23-32.
- [153] Plyuto, Y.V. XPS studies of $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ systems / Y.V. Plyuto, I.V. Babich, I.V. Plyuto et al. // Appl. Surf. Sci. - 1997. - V. 119. - P. 11-18.
- [154] Reddy, B.M. An XPS study of dispersion and chemical state of MoO_3 on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ binary oxide support / B.M. Reddy, B. Chowdhury, E.P. Reddy, A. Fernández // Appl. Catal., A. - 2001. - V. 213. - P. 279-288.
- [155] Grim, S.O. Temperature dependence of mercury-199-phosphorus-31 nuclear spin-spin coupling / S.O. Grim, D.P. Shah // Inorg. Nucl. Chem. Lett. - 1978. - V. 14. - P. 105-108.
- [156] Leonova (Надеина), K.A. Optimal pretreatment conditions for Co–Mo hydrotreatment catalysts prepared using ethylenediamine as a chelating agent / K.A. Leonova (Надеина), O.V. Klimov, D.I. Kochubey et al. // Catal. Today. - 2014. - V. 220–222. - P. 327-336.
- [157] Alcock, N.W. Complexation between molybdenum(VI) and citrate: structural characterisation of a tetrameric complex, $\text{K}_4[(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3(\text{cit})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / N.W. Alcock, M. Dudek, R. Grybos et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 1990. - V. - P. 707-711.
- [158] Ming Xing, L.M.S. Synthesis and Crystal Structure of a Novel Copper (II) Complex with Acetylenedicarboxylate and 2, 2'-Bipyridine / L.M.S. Ming Xing, D. Hui, L.A. Bao et al. // Chin. Chem. Lett. - 2005. - V. 16. - P. 1405-1408.

- [159] Emsley, J. The hydrogen bonds of potassium tetraoxalate: An X-ray redetermination of the crystal structure of $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / J. Emsley, D.J. Jones, R. Kuroda // J. Inorg. Nucl. Chem. - 1981. - V. 43. - P. 2243-2246.
- [160] Mitchell, P.C.H. The co-ordination chemistry of molybdenum—II(1): Properties of the oxalato complexes of molybdenum (V) / P.C.H. Mitchell // J. Inorg. Nucl. Chem. - 1964. - V. 26. - P. 1967-1976.
- [161] Ivanova, T. X-ray photoelectron spectra and electron structure of polynuclear cobalt complexes / T. Ivanova, A. Naumkin, A. Sidorov et al. // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. - 2007. - V. 156–158. - P. 200-203.
- [162] Rode, C.V. Cobalt–salen Intercalated Montmorillonite Catalyst for Air Oxidation of p-Cresol under Mild Conditions / C.V. Rode, V.S. Kshirsagar, J.M. Nadgeri, K.R. Patil // Ind. Eng. Chem. Res. - 2007. - V. 46. - P. 8413-8419.
- [163] Chung, K.S. Studies on molybdena-alumina catalysts: VII. Effect of cobalt on catalyst states and reducibility / K.S. Chung, F.E. Massoth // J. Catal. - 1980. - V. 64. - P. 320-331.
- [164] Titantah, J.T. Carbon and nitrogen 1s energy levels in amorphous carbon nitride systems: XPS interpretation using first-principles / J.T. Titantah, D. Lamoen // Diamond Relat. Mater. - 2007. - V. 16. - P. 581-588.
- [165] Parham, T.G. An EXAFS study of the structure of supported cobalt molybdate catalysts as a function of sulfiding temperature / T.G. Parham, R.P. Merrill // J. Catal. - 1984. - V. 85. - P. 295-310.
- [166] Bouwens, S.M.A.M. Structure of Cobalt Sulfide Phase in Carbon-Supported Co and Co-Mo Sulfide Catalysts / S.M.A.M. Bouwens, D.C. Koningsberger, V.H.J. de Beer, R. Prins // Catal. Lett. - 1989. - V. 1. – P. 55-59.
- [167] Li, Z. Effect of cobalt promoter on Co–Mo–K/C catalysts used for mixed alcohol synthesis / Z. Li, Y. Fu, J. Bao et al. // Appl. Catal., A. - 2001. - V. 220. - P. 21-30.
- [168] Qiherima Effect of Alumina Support on the Formation of the Active Phase of Selective Hydrodesulfurization Catalysts Co-Mo/ Al_2O_3 / Qiherima, H. Li, H. Yuan et al. // Chin. J. Catal. - 2011. - V. 32. - P. 240-249.
- [169] Gandubert, A.D. Optimal promoter edge decoration of CoMoS catalysts: A combined theoretical and experimental study / A.D. Gandubert, E. Krebs, C. Legens et al. // Catal. Today. - 2008. - V. 130. - P. 149-159.

- [170] Iranmahboob, J. Dispersion of alkali on the surface of Co-MoS₂/clay catalyst: a comparison of K and Cs as a promoter for synthesis of alcohol / J. Iranmahboob, H. Toghiani, D.O. Hill // *Appl. Catal., A*. - 2003. - V. 247. - P. 207-218.
- [171] Alstrup, I. A combined X-Ray photoelectron and Mössbauer emission spectroscopy study of the state of cobalt in sulfided, supported, and unsupported Co-Mo catalysts / I. Alstrup, I. Chorkendorff, R. Candia et al. // *J. Catal.* - 1982. - V. 77. - P. 397-409.
- [172] Bouwens, S.M.A.M. Structure of the molybdenum sulfide phase in carbon-supported molybdenum and cobalt-molybdenum sulfide catalysts as studied by EXAFS / S.M.A.M. Bouwens, R. Prins, V.H.J. de Beer, D.C. Koningsberger // *J. Phys. Chem.* - 1990. - V. 94. - P. 3711-3718.
- [173] Laurenti, D. Intrinsic potential of alumina-supported CoMo catalysts in HDS: Comparison between γ c, γ T, and δ -alumina / D. Laurenti, B. Phung-Ngoc, C. Roukoss et al. // *J. Catal.* - 2013. - V. 297. - P. 165-175.
- [174] Frizi, N. Genesis of new gas oil HDS catalysts: Study of their liquid phase sulfidation / N. Frizi, P. Blanchard, E. Payen et al. // *Catal. Today*. - 2008. - V. 130. - P. 32-40.
- [175] Toledo-Antonio, J.A. Highly active CoMoS phase on titania nanotubes as new hydrodesulfurization catalysts / J.A. Toledo-Antonio, M.A. Cortés-Jácome, C. Angeles-Chávez et al. // *Appl. Catal., B*. - 2009. - V. 90. - P. 213-223.
- [176] de Jong, K.P. High-Resolution Electron Tomography Study of an Industrial Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ Hydrotreating Catalyst / K.P. de Jong, L.C.A. van den Oetelaar, E.T.C. Vogt et al. // *J. Phys. Chem. B*. - 2006. - V. 110. - P. 10209-10212.
- [177] Rana, M.S. Effect of alumina preparation on hydrodemetallization and hydrodesulfurization of Maya crude / M.S. Rana, J. Ancheyta, P. Rayo, S.K. Maity // *Catal. Today*. - 2004. - V. 98. - P. 151-160.
- [178] Pashigreva, A.V. Activity and sulfidation behavior of the CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalyst: The effect of drying conditions / A.V. Pashigreva, G.A. Bukhtiyarova, O.V. Klimov et al. // *Catal. Today*. - 2010. - V. 149. - P. 19-27.
- [179] Günter, J.R. High-resolution electron microscopy of cobalt—molybdenum catalysts structural Changes and Activity / J.R. Günter, O. Marks, T.I. Korányi, Z. Paál // *Appl. Catal.* - 1988. - V. 39. - P. 285-294.
- [180] Eijsbouts, S. Life cycle of hydroprocessing catalysts and total catalyst management / S. Eijsbouts, A.A. Battiston, G.C. van Leerdam // *Catal. Today*. - 2008. - V. 130. - P. 361-373.

- [181] Budukva, S.V. Deactivation and oxidative regeneration of modern catalysts for deep hydropurification of diesel fuel: Oxidative regeneration of IK-GO-1 catalyst / S.V. Budukva, O.V. Klimov, G.S. Litvak et al. // Russ J Appl Chem. - 2011. - V. 84. - P. 95-102.
- [182] Brunauer, S. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases / S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller // JACS. - 1940. - V. 62. - P. 1723-1732.
- [183] Richardson, S.M. Initial Coke Deposition on a NiMo/ γ -Al₂O₃ Bitumen Hydroprocessing Catalyst / S.M. Richardson, H. Nagaishi, M.R. Gray // Ind. Eng. Chem. Res. - 1996. - V. 35. - P. 3940-3950.
- [184] Wood, J. Effect of coke deposition upon pore structure and self-diffusion in deactivated industrial hydroprocessing catalysts / J. Wood, L.F. Gladden // Appl. Catal., A. - 2003. - V. 249. - P. 241-253.
- [185] Vissers, J.P.R. Carbon-covered alumina as a support for sulfide catalysts / J.P.R. Vissers, F.P.M. Mercx, S.M.A.M. Bouwens et al. // J. Catal. - 1988. - V. 114. - P. 291-302.
- [186] Pashigreva, A.V. High-active hydrotreating catalysts for heavy petroleum feeds: Intentional synthesis of CoMo sulfide particles with optimal localization on the support surface / A.V. Pashigreva, O.V. Klimov, G.A. Bukhtiyarova et al. // Catal. Today. - 2010. - V. 150. - P. 164-170.
- [187] Eijssbouts, S. MoS₂ structures in high-activity hydrotreating catalysts: I. Semi-quantitative method for evaluation of transmission electron microscopy results. Correlations between hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation activities and MoS₂ dispersion / S. Eijssbouts, J.J.L. Heinerman, H.J.W. Elzerman // Appl. Catal., A. - 1993. - V. 105. - P. 53-68.
- [188] Dickinson, R.G. The crystal structure of molybdenite / R.G. Dickinson, L. Pauling // JACS. - 1923. - V. 45. - P. 1466-1471.
- [189] Bell, R.E. Preparation and Characterization of a New Crystalline Form of Molybdenum Disulfide / R.E. Bell, R.E. Herfert // JACS. - 1957. - V. 79. - P. 3351-3354.
- [190] Papias, D. Effect of synthesis parameters on precipitation of nanocrystalline boehmite from aluminate solutions / D. Papias, A. Krestou // Powder Technol. - 2007. - V. 175. - P. 163-173.
- [191] Petrovic, R. Influence of synthesis parameters on the structure of boehmite sol particles / R. Petrovic, S. Milonjic, V. Jokanovic et al. // Powder Technol. - 2003. - V. 133. - P. 185-189.

- [192] Chiche, D. Accurate Determination of Oxide Nanoparticle Size and Shape Based on X-Ray Powder Pattern Simulation: Application to Boehmite AlOOH / D. Chiche, M. Digne, R. Revel et al. // *J. Phys. Chem. C*. - 2008. - V. 112. - P. 8524-8533.
- [193] Li, G. Effects of rehydration of alumina on its structural properties, surface acidity, and HDN activity of quinoline / G. Li, Y. Liu, Z. Tang, C. Liu // *Appl. Catal., A*. - 2012. - V. 437–438. - P. 79-89.
- [194] Raybaud, P. Morphology and Surface Properties of Boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$): A Density Functional Theory Study / P. Raybaud, M. Digne, R. Iftimie et al. // *J. Catal.* - 2001. - V. 201. - P. 236-246.
- [195] Digne, M. Use of DFT to achieve a rational understanding of acid–basic properties of γ -alumina surfaces / M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud et al. // *J. Catal.* - 2004. - V. 226. - P. 54-68.
- [196] Leofanti, G. Surface area and pore texture of catalysts / G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli // *Catal. Today*. - 1998. - V. 41. - P. 207-219.
- [197] Kaneko, K. Determination of pore size and pore size distribution: 1. Adsorbents and catalysts / K. Kaneko // *J. Membr. Sci.* - 1994. - V. 96. - P. 59-89.
- [198] Dumeignil, F. Characterization and hydrodesulfurization activity of CoMo catalysts supported on boron-doped sol–gel alumina / F. Dumeignil, K. Sato, M. Imamura // *Appl. Catal., A*. - 2006. - V. 315. - P. 18-28.
- [199] Hillerová, E. Formation of monolayer of molybdena over alumina by unconventional slurry impregnation or solvent assisted spreading method / E. Hillerová, H. Morishige, K. Imamura, M. Zdražil // *Appl. Catal., A*. - 1997. - V. 156. - P. 1-17.
- [200] Hensen, E.J.M. A Refinement on the Notion of Type I and II (Co)MoS Phases in Hydrotreating Catalysts / E.J.M. Hensen, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, R.A. van Santen // *Catalysis Letters*. - 2002. - V. 84. - P. 59-67.
- [201] Wu, D. Effect of the sulfidation process on the mechanical properties of a $\text{CoMoP/Al}_2\text{O}_3$ hydrotreating catalyst / D. Wu, J. Zhou, Y. Li // *Chem. Eng. Sci.* - 2009. - V. 64. - P. 198-206.
- [202] Knudsen, K.G. Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel / K.G. Knudsen, B.H. Cooper, H. Topsøe // *Appl. Catal., A*. - 1999. - V. 189. - P. 205-215.
- [203] Topsøe, H. The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts / H. Topsøe, B. Hinnemann, J.K. Nørskov et al. // *Catal. Today*. - 2005. - V. 107–108. - P. 12-22.

Автор выражает искреннюю благодарность научным руководителям д.т.н. Носкову Александру Степановичу и к.х.н. Климову Олегу Владимировичу за помощь в работе над диссертацией и неоценимую поддержку;

Корякиной Галине Ивановне за приготовление носителей, использованных для синтеза катализаторов в настоящей работе;

к.х.н. Чесалову Юрию Александровичу за исследование образцов методами инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния;

к.х.н. Просвирину Игорю Петровичу за исследование образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией;

д.ф.-м.н. Кочубею Дмитрию Ивановичу за исследование образцов методом EXAFS;

к.ф.-м.н. Лариной Татьяне Викторовне за исследование образцов методом спектроскопии ультрафиолетовой и видимой области спектров;

к.х.н. Зайковскому Владимиру Ивановичу за исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения;

Ефименко Татьяне Яковлевне за адсорбционные исследования текстуры образцов;

сотрудникам лаборатории нестационарных каталитических методов очистки газов за помощь в проведении испытаний для измерения активности катализаторов