

Никульшин Павел Анатольевич

«Молекулярный дизайн катализаторов гидроочистки на основе гетерополисоединений, хелатонов и зауглероженных носителей»

02.00.15, 02.00.13

Химические науки

Д 002.222.02

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.: (499) 137-13-79

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

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института
<http://www.zioc.ru> 19 июня 2015 года

Дата приема к защите: 30 июня 2015 года

Автореферат размещен на сайте ВАК <http://vak2.ed.gov.ru> 28 июля 2015 года.

На правах рукописи



НИКУЛЬШИН
Павел Анатольевич

**Молекулярный дизайн катализаторов гидроочистки на основе
гетерополисоединений, хелатонов и зауглероженных носителей**

02.00.15 – Кинетика и катализ
02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Работа выполнена на кафедре химической технологии переработки нефти и газа
ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет».

Научные консультанты:

доктор химических наук,
профессор

доктор химических наук

ПИМЕРЗИН Андрей Алексеевич

заведующий кафедрой химической технологии переработки нефти и газа ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет»

КОГАН Виктор Миронович

заведующий лабораторией катализа переходными металлами и их соединениями ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН»

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
профессор

доктор химических наук,
доцент

доктор химических наук,
профессор

НОСКОВ Александр Степанович

заместитель директора по науке, заведующий лабораторией нестационарных каталитических методов очистки газов ФГБУН «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН»

МАКСИМОВ Антон Львович

заместитель директора по науке, заведующий лабораторией химии углеводородов ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН»

ЛОКТЕВ Алексей Сергеевич

профессор кафедры общей и неорганической химии ФГБОУ ВПО «Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина»

Ведущая организация:

ФГБУН «Институт проблем переработки углеводородов СО РАН», г. Омск

Защита состоится «10» ноября 2015 г. в 11-00 на заседании диссертационного совета Д 002.222.02 при ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН» по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на официальном сайте ИОХ РАН по адресу: <http://zioc.ru>. Автореферат размещен на официальном сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <http://vak2.ed.gov.ru/catalogue>.

Отзывы в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47, ГСП-1, ИОХ РАН, Ученому секретарю диссертационного совета Д 002.222.02, тел.: +7(495)1372944, факс: +7(499)1355328, e-mail: oleg@ioc.ac.ru. В отзыве просим указывать почтовый адрес, номер телефона, электронную почту, наименование организации и должность.

Автореферат разослан «20» августа 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.222.02
кандидат химических наук



О.Л. Елисеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Увеличение потребности в ультрачистом топливе в условиях возрастания доли тяжелых нефтей с высоким содержанием серы в общей структуре добываемого и перерабатываемого нефтяного сырья как в России, так и во многих других странах мира ставят серьезные экономические и технологические задачи перед современной нефтеперерабатывающей промышленностью. В частности, глобальный рынок среднего дистиллята неуклонно растет, в то время как качество доступного сырья заметно снижается. Низкокачественное сырье или даже альтернативное возобновляемое сырье нуждаются в переработке в целях удовлетворения потребности в дополнительном объеме ультрачистых моторных топлив. Этот результат может быть достигнут за счет возрастания доли и качества гидрокаталитических процессов. В этих условиях создание катализаторов нового поколения для глубокой гидроочистки нефтяных фракций и остатков, а также «тонкой» гидроочистки узких фракций и совместной гидропереработки нефтяного и возобновляемого растительного сырья становится чрезвычайно актуальным.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, проектной части государственного задания СамГТУ № 10.1516.2014/К, грантов РФФИ (15-33-20511_мол_а_вед, 15-03-01845-а, 13-03-97000-р_поволжье_а, 14-03-97079-р_поволжье_а), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг. (П1344, П1358, 16.740.11.0246, 16.740.11.0645).

Цель работы. Исследование синергетических и размерных эффектов в катализе наночастицами сульфидов переходных металлов, а также создание методов конструирования высокоэффективных катализаторов гидроочистки углеводородного сырья с заданными свойствами на основе гетерополисоединений (ГПС), органических хелатонов и зауглероженных носителей.

Для достижения поставленной цели решались следующие конкретные задачи:

1. Синтез би- и триметаллических катализаторов на основе Mo и W ГПС структуры Андерсона $[X^n(OH)_6Mo_6O_{18}]^{6-n}$ (далее **XMo₆ГПС**), Co_2Mo_{10} -гетерополиоксиды (**Co₂Mo₁₀ГПК**) и Кеггина $[PMo(W)_{12}O_{40}]^{3-}$ (далее **PMo(W)₁₂ГПК**), хелатонов и зауглероженных носителей, а также определение их физико-химических свойств, включая состав и строение наночастиц активной фазы.
2. Исследование синергетических и размерных эффектов в катализе наночастицами сульфидов переходных металлов гидрокаталитических превращений соединений нефти, сырья растительного происхождения и получения спиртов из синтез-газа.
3. Определение роли ГПС, хелатонов и углеродного покрытия при конструировании высокоэффективных катализаторов гидроочистки, а также генезиса сульфидной активной фазы и особенностей дезактивации катализаторов.
4. Исследование закономерностей протекания и определение основных кинетических параметров гидрокаталитических реакций и процессов гидроочистки различного углеводородного сырья в присутствии синтезированных катализаторов.

5. Развитие методологии управления полифункциональной активностью сульфидов переходных металлов и методов создания катализаторов с заданными свойствами.
6. Разработка новых катализаторов для процессов: 1) глубокой гидроочистки прямогонных и вторичных дизельных фракций с целью получения ультрачистых дизельных топлив; 2) глубокой гидроочистки тяжелого вакуумного газойля; 3) селективной гидроочистки бензинов каталитического крекинга (**БКК**) с сохранением октанового числа; 4) совместной гидроочистки растительного масла и дизельных фракций.

Научная новизна определяется совокупностью полученных результатов.

1. Впервые синтезированы би- и триметаллические катализаторы на основе ГПС типа Андерсона $[X^n(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{6-n}$ (далее $X\text{Mo}_6\text{ГПС}$), с гетероатомами $X = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Al}$ и Кеггина $[\text{PMo}(\text{W})_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, хелатонов (нитрилотриуксусная (**НТА**), этилендиаминтетрауксусная (**ЭДТА**), винная (**ВК**) и лимонная (**ЛК**) кислоты) и зауглероженных носителей ($\text{C}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, C_x/SiO_2 , C_x/TiO_2 , C_x/ZrO_2); определены физико-химические свойства катализаторов, включая состав и строение наночастиц активной фазы, а также каталитические свойства в гидрировании (**ГИД**) ароматических углеводородов и олефинов, гидрообессеривании (**ГДС**), гидродеазотировании (**ГДА**) и гидродеоксигенации (**ГДО**).
2. Установлено влияние типа органического хелатона на каталитические свойства катализаторов, синтезированных при совместном использовании $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПК}$ и хелатов кобальта в ГДС дибензотиофена (**ДБТ**) и 4,6-диметилдибензотиофена (**4,6-ДМДБТ**), а также гидроочистке тиофена и *n*-гексена-1. Установлен характер взаимосвязи между степенью промотирования и геометрическими характеристиками наночастиц CoMoS фазы и их каталитическими свойствами.
3. Впервые изучено влияние соотношения металлов $\text{Co}(\text{Ni})/\text{Mo}$ в катализаторах на основе $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПК}$ и цитрата кобальта (никеля) на состав, морфологию частиц CoMoS и NiCoMoS фазы и каталитические свойства в ГДС **ДБТ** и **4,6-ДМДБТ**, а также в глубокой гидроочистке дизельных фракций.
4. Установлены закономерности формирования CoMoS фазы на стадиях газо- и жидкофазного сульфидирования катализаторов на основе $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПК}$ и цитрата кобальта, а также найдено влияние способа сульфидирования катализатора на его активность и стабильность в процессе гидроочистки дизельных фракций.
5. Впервые изучено влияние соотношения металлов Ni/W в катализаторах, полученных с использованием $\text{PW}_{12}\text{ГПК}$ и цитрата никеля, на каталитические свойства в ГДС **ДБТ**, **ГДА** хинолина и **ГИД** нафталина. Установлена взаимосвязь состава и структуры наноразмерных частиц NiWS фазы с их каталитическими свойствами.
6. Обнаружено, что использование зауглероженных носителей $\text{C}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ для синтеза $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})\text{S}$ катализаторов приводит к увеличению их активности в **ГИД**, **ГДС** и **ГДА**: рост активности $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}/\text{C}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов обусловлен увеличением дисперсности частиц активной фазы и числа слоев MoS_2 в упаковке; в случае

NiWS/C_x/Al₂O₃ катализаторов увеличение активности происходит благодаря возрастанию глубины сульфидирования Ni и W, а также содержания Ni в NiWS фазе.

7. Изучена роль калия в подавлении гидрирующей функции наноразмерных сульфидов переходных металлов K(Co)MoS, синтезированных из PMo₁₂ГПК и цитрата кобальта. Разработаны катализаторы селективной гидроочистки БКК с сохранением октанового числа. На основании экспериментальных данных определены основные кинетические параметры ГДС и ГИД процесса гидроочистки БКК.
8. Впервые проведено сравнительное исследование влияния состава носителя, в качестве которого использовали сибунит, Al₂O₃, модифицированный цеолитами ZSM-5 или ВЕТА оксид алюминия, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, а также зауглероженные C_x/Al₂O₃, C_x/SiO₂, C_x/TiO₂, C_x/ZrO₂, на протекание реакции ГДО гваякола в присутствии нанесенных CoMo катализаторов, полученных на основе PMo₁₂ГПК и цитрата кобальта. Установлены взаимосвязи между степенью промотирования, геометрическими характеристиками частиц CoMoS фазы и каталитическими свойствами в ГДО гваякола и олеиновой кислоты.
9. Найдено, что процесс совместной гидроочистки прямогонной дизельной фракции (ПДФ) и растительного масла (РМ) протекает более эффективно на Ni-PMo/Al₂O₃ катализаторе, чем на Co-PMo/Al₂O₃ при получении гидрогенизата с ультранизким содержанием серы и позволяет увеличить цетановое число на 5 п. при вовлечении в сырьё 15 % мас. РМ.
10. Разработана концепция «межслойной динамики» сульфидных катализаторов и предложена «динамическая модель» строения и работы их активных центров в условиях реакции. Данная модель обладает прогностическими возможностями, что подтверждено на большом круге впервые синтезированных и промышленных катализаторов, испытанных как в модельных реакциях, так и на реальном сырьё.

Практическая значимость. Предложены составы и способы синтеза высокоэффективных катализаторов глубокой гидроочистки прямогонных и вторичных дизельных фракций, а также тяжелого вакуумного газойля. Разработанные катализаторы защищены патентами и позволяют получать дизельные топлива со сверхнизким содержанием серы и глубокоочищенный вакуумный газойль. Предложен состав и способ синтеза катализатора селективной гидроочистки БКК и блок-схема процесса получения компонента бензина класса 5 Технического регламента РФ. Разработан состав и способ получения катализатора ГДО кислородсодержащего углеводородного сырья. Полученные закономерности превращения ароматических и гетероатомных соединений на сульфидных катализаторах могут быть использованы при разработке катализаторов различных гидрогенизационных процессов нефтепереработки и нефтехимии. Установленные зависимости каталитических свойств от состава и морфологии частиц активной фазы могут быть использованы при дальнейшем совершенствовании катализаторов гидропереработки углеводородного сырья.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на Международных конференциях студентов и аспирантов «Ломоносов» (Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова); 7-й Российской конференции «Механизмы каталитических реакций» (С.-Петербург, 2006 г.); Всероссийских научных конференциях «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения (Левинтерские чтения)» (СамГТУ, 2006, 2009, 2012 г.); 4-м Международном симпозиуме «Молекулярные аспекты катализа сульфидами» (Нидерланды, 2007 г.); симпозиуме 14-го Международного конгресса по катализу «Катализ для получения ультра чистых топлив» (Китай, 2008 г.); 9-м Международном конгрессе по катализу EuroCat (Испания, 2009 г.); 5-м Международном симпозиуме по молекулярным аспектам катализа сульфидами «MACS-5» (Дания, 2010 г.); 19-м Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011 г.); 1-м и 2-м Российском конгрессе по катализу (Москва 2011 г., Самара 2014 г.); Международном симпозиуме по сырью и процессам для получения ультрачистых топлив «ISAHOF-2011», «ISAHOF-2015» (Мексика, 2011 и 2015 гг.); 6-м Международном симпозиуме по молекулярным аспектам катализа сульфидами «MACS-6» (Франция 2013 г.); 11-м Международном конгрессе по катализу EuroCat (Франция, 2013 г.); Научно-техническом симпозиуме «Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы» (С.-Петербург, 2014 г.).

Личный вклад соискателя. В диссертации представлены результаты исследований, выполненных лично автором или под его непосредственным руководством. Личный вклад автора в настоящую работу состоит в постановке задач, разработке экспериментальных методик, непосредственном проведении экспериментов, обработке, анализе и обобщении полученных результатов. Часть эксперимента выполнена в рамках кандидатских диссертаций А.В. Можяева, Д.И. Ишутенко, В.А. Сальникова, Ал.А. Пимерзина и П.П. Минаева, руководителем и соруководителем которых являлся автор.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 33 статьи в рецензируемых российских и международных изданиях, тезисы 27 докладов на научных конференциях, получены 3 патента РФ на изобретения.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, восьми глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на **476** страницах, включает **113** таблицы и **235** рисунка. Список литературы содержит **669** наименований.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** рассмотрено место и значение процессов гидроочистки в современной нефтепереработке, определены цели и задачи работы, отражена научная новизна результатов, изложенных в диссертации.

Глава 1. Литературный обзор.

В *первом разделе* приводится обзор литературных данных, посвященный современному состоянию исследований и разработок катализаторов гидроочистки.

Рассматривается место и роль процессов гидроочистки в структуре современных НПЗ. Описываются состав и структура активного компонента и активных центров сульфидов переходных металлов. Приводятся сведения о составе перерабатываемого сырья, а также реакционной способности ароматических и гетероатомных соединений в условиях гидроочистки. Описываются кинетические модели и механизмы реакций ГДС, ГИД и ГДА. Рассматриваются способы создания катализаторов гидроочистки. Анализируются сведения об использовании ГПС, модификаторов, хелатных комплексообразователей и носителей для синтеза катализаторов, их физико-химические и каталитические свойства. Рассматриваются способы сульфидирования катализаторов и существующие модели генезиса активной фазы.

Во *втором* разделе приводятся сведения об особенностях гидроочистки олефинсодержащего сырья. Рассматривается состав БКК и проблемы его переработки, а также способы управления селективностью катализаторов в отношении реакций ГДС/ГИД олефинов. Приводятся существующие технологии переработки БКК.

В *третьем* разделе приводится обзор литературных данных, посвященный особенностям использования сырья растительного происхождения для производства моторных топлив, вариантам ГДО биосырья, а также процессам совместной гидропереработки растительного и нефтяного сырья. Рассматриваются способы увеличения активности и стабильности катализаторов в совместной гидроочистке нефтяного и возобновляемого углеводородного сырья.

Глава 2. Объекты и методы исследования

В качестве носителей (*Sup*) использовали образцы γ - Al_2O_3 , полученные в лабораторных условиях или коммерческие экземпляры, а также Al_2O_3 , модифицированный цеолитами ВЕТА и ZSM-5 компании Zeolyst (США), сибунит, SiO_2 (Sigma-Aldrich), TiO_2 , ZrO_2 (ChemPur, Германия) и зауглероженные носители $\text{C}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, C_x/SiO_2 , C_x/TiO_2 , C_x/ZrO_2 , полученные пиролизом смеси этиленгликоля и ЛК на оксидах при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в среде N_2 . Содержание углерода контролировали методом СТА.

В качестве исходных соединений использовали парамолибдат аммония (ПМА) $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCO}_3\cdot m\text{Co}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCO}_3\cdot m\text{Ni}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, ГПС структуры Андерсона, аммонийную соль декамолибдодикобальтовой ГПК $(\text{NH}_4)_6[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]\times 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ ГПС) и $\text{H}_6[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$ ($\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ ГПК), а также ГПК типа Кеггина (PMo_{12} ГПК и PW_{12} ГПК). Все ГПС были синтезированы по известным методикам. Для подтверждения их состава и структуры использовали методы элементного анализа, ИК- и КР-спектроскопии, рентгенофазовый анализ (РФА) и СТА. Для создания устойчивого пропиточного раствора использовали комплексообразователи: водные растворы NH_3 , H_2O_2 , ВК, НТА, ЭДТА и ЛК.

Катализаторы готовили методом однократной пропитки носителей по влагоемкости раствором предшественников активных компонентов с последующей сушкой при

температурах 80, 100, 120 °С по 2 ч или сушкой и прокаливанием со скоростью нагрева 1°С/мин до 400 °С и выдержкой 2 ч. Содержание металлов контролировали на рентгенофлуоресцентном анализаторе EDX800HS. Для определения физико-химических свойств полученные в оксидной форме катализаторы подвергали сульфидированию. Использовались два способа: 1) газофазное сульфидирование смесью H₂S/H₂ (20 об. % H₂S) при атмосферном давлении и 400 °С в течение 2 ч; 2) жидкофазное сульфидирование проводили смесью диметилдисульфида (ДМДС) и керосиновой фракции при 240 °С в течение 10 ч и при 340 °С в течение 8 ч (общее время сульфидирования – 36 ч).

Полученные носители и катализаторы в различных состояниях (оксидном, сульфидном и отработанном) исследовали следующими методами: 1) адсорбции N₂ на поромере Autosorb-1; 2) РФА на приборе ARLX'TRA; 3) КР-спектроскопии на приборе LabRAM; 4) термопрограммируемой десорбции (ТПД) NH₃ на анализаторе TPDRO 1100, а также ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина; 5) СТА на приборе NETZSCH STA 449F3; 6) термопрограммируемого восстановления (ТПВ) на TPDRO 1100; 7) спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР); 8) просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) на приборе Tecnai G2 30; 9) рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре Kratos Axis Ultra.

В экспериментах, посвященных исследованиям и разработкам катализаторов глубокой гидроочистки, каталитические свойства исследовали: **(I)** в ГДС тиофена на импульсной микрокаталитической установке под избыточным давлением H₂ 0.25 атм при 300 – 400 °С; **(II)** в ГИД бензола на проточной установке малого объема при 2.0 МПа, ОСПС бензола 0.5 ч⁻¹, расходе H₂ – 40 см³/мин и T = 300 – 460 °С; **(III)** на проточной установке с микрореактором в ГДС ДБТ или 4,6-ДМДБТ. В качестве сырья использовали смесь ДБТ (1500 ppm серы) или 4,6-ДМДБТ (300 ppm серы) в *n*-декане, внутренним стандартом являлся *n*-гексадекан (1 мас. %). Условия испытаний: T = 250-340 °С, P = 3.0 МПа, ОСПС 10-40 ч⁻¹, H₂/сырье 700 нл/л. Продукты реакции идентифицировали методом ГЖХ по временам удерживания коммерчески доступных соединений и хромато-масс-спектрометрически на GCMS-QP2010 Ultra. Константы скорости ГДС псевдопервого порядка определяли по уравнению:

$$k_{\text{HDS}} = -\frac{F}{W} \ln(1-x), \quad (1)$$

где k_{HDS} – константа скорости псевдопервого порядка (моль г⁻¹ ч⁻¹), x – конверсия ДБТ или 4,6-ДМДБТ (%), F – расход сырья (моль/ч), W – масса катализатора (г).

Основными продуктами ГДС ДБТ были бифенил, образующийся по маршруту прямого обессеривания (DS) ДБТ, а также циклогексилбензол и дициклогексил, которые образуются по маршруту предварительного гидрирования НУД (**Схема 1**). Селективность $S_{\text{HYD/DS}}$ рассчитывали в соответствии со схемой 1:

$$S_{\text{HYD/DS}} = \frac{C_{\text{ЦГБ}} + C_{\text{ДЦГ}}}{C_{\text{БФ}}}, \quad (2)$$

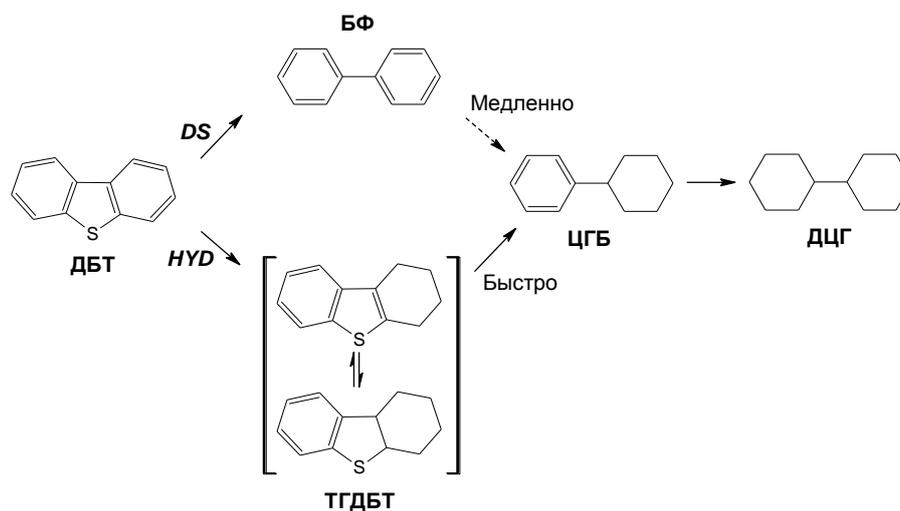


Схема 1. Схема ГДС ДБТ

ДБТ – дибензотиофен; ТГДБТ – тетрагидродибензотиофен; БФ – бифенил; ЦГБ – циклогексилбензол; ДЦГ – дициклогексил.

Катализаторы тестировали в гидроочистке дизельных фракций на проточной установке. В качестве сырья использовали ПДФ и смеси ПДФ с легким газойлем каталитического крекинга (ЛГКК) и легким газойлем замедленного коксования (ЛГЗК) НПЗ Самарской области. Катализатор объемом 10-20 см³ в виде гранул 3-5 мм или фракции 0.25-0.5 мм разбавляли SiC в соотношении 1:2. Условия экспериментов: $T = 320-360$ °C, $P = 3.5-4.0$ МПа, ОСПС 1.0-2.0 ч⁻¹, H₂/сырье 350-600 нл/л. Катализаторы испытывали также в гидроочистке вакуумного газойля (350-500 °C, содержание серы 1.8 мас. %, азота – 900 ppm). Условия: $T = 360-390$ °C, $P = 5.0$ МПа, ОСПС 0.5-1.5 ч⁻¹, H₂/сырье 800 нл/л. Содержание серы в полученных гидрогенизатах определяли на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре EDX800HS. Для определения микроколичеств азота и серы использовали анализатор Multi EA 5000. Для определения содержания полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) использовали метод УФ-спектрофотометрии и ВЭЖХ.

В работах по исследованию и разработке катализаторов селективной гидроочистки БКК каталитические свойства изучали в гидроочистке модельной смеси, состоящей из смеси тиофена (1000 ppm серы), *n*-гексена-1 (36 % мас.) и *n*-гептана (растворитель), на проточной установке с микрореактором. Для оценки избирательности катализатора по отношению к одной из параллельно протекающих реакций был использован коэффициент селективности $S_{HDS/HYDO}$, который представляет собой отношение констант скоростей ГДС и ГИД:

$$S_{HDS/HYDO} = \frac{k_{HDS}}{k_{HYDO}} = \frac{\ln(1-x_T)}{\ln(1-x_H)}, \quad (3)$$

где x_T – конверсия тиофена (%), x_H – конверсия *n*-гексена-1 (%).

В работах по исследованию и разработке катализаторов ГДО и совместной гидропереработки нефтяного и растительного сырья каталитические свойства исследовали на проточной установке в ГДО гваякола. В качестве сырья использовали смесь гваякола (3 мас. %) с ДМДС (1 мас. % серы) в толуоле или циклогексане. Условия: тем-

пература 260-340 °С, $P = 3.0$ МПа, ОСПС 80 ч⁻¹, H₂/сырье 500 нл/л. Степень удаления кислорода x_{HDO} оценивали как долю кислорода (мол. %), удаленного из исходного количества гваякола на пути всей его цепочки превращений (схема 2):

$$x_{\text{HDO}} = \left(1 - \frac{(n_{\text{PhOH}} + n_{\text{Cre}} + n_{\text{Cyc}} + 2 \cdot (n_{\text{Gua}} + n_{\text{Cat}} + n_{\text{MeCat}}))}{2 \cdot n_{\text{Gua}}^0} \right) \cdot 100\%, \quad (4)$$

где n_{Gua}^0 и n_{Gua} – количество гваякола в сырье и катализате, соответственно, моль; n_{PhOH} , n_{Cre} , n_{Cyc} , n_{Cat} , n_{MeCat} – количество фенола, крезолов, циклогексанола, пирокатехина и метилпирокатехинов в катализате, соответственно, моль.

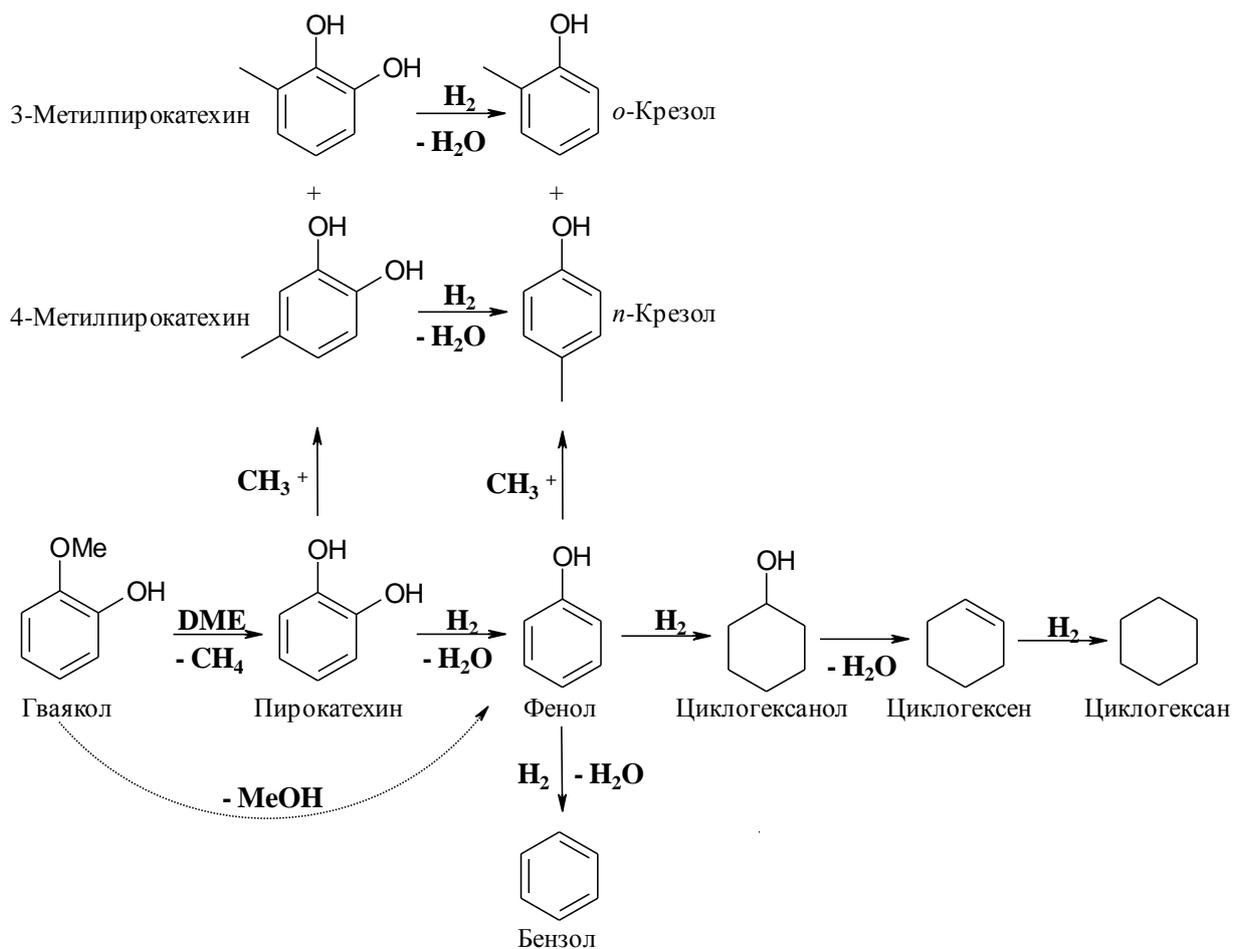


Схема 2. Схема ГДО гваякола

Глава 3. Катализаторы глубокой гидроочистки на основе гетерополи- соединений и органических хелатонов

Третья глава посвящена исследованию синергетических и размерных эффектов в катализе сульфидами переходных металлов, полученными на основе ГПС и органических хелатонов, и состоит из трех разделов.

В *первом* разделе представлены результаты исследования физико-химических свойств и каталитического поведения катализаторов, приготовленных на основе ГПС структуры Андерсона $\text{XMo}_6\text{ГПС}$ (обозначены $\text{XMo}_6\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$) и промотированных дополнительным количеством никеля $\text{Ni-XMo}_6\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ образцов (табл. 1).

Таблица 1. Состав XMo_6S/Al_2O_3 и $Ni-XMo_6S/Al_2O_3$ катализаторов

XMo_6S/Al_2O_3 катализаторы					Ni^a-XMo_6S/Al_2O_3 катализаторы				
Обозначение	Содержание, мас. %				Обозначение	Содержание, мас. %			
	Mo	Ni (Co)	S	Mo+X S		Mo	Ni (Co)	S	Mo+Ni+X S
Mo ₇ ПМА	10.6	-	6.9	0.51	Ni-Mo ₇ ПМА	10.1	2.8	7.7	0.63
CrMo ₆ ГПС	9.7	-	6.5	0.58	Ni-CrMo ₆ ГПС	9.6	2.8	7.3	0.72
MnMo ₆ ГПС	9.7	-	6.6	0.57	Ni-MnMo ₆ ГПС	10.0	3.2	7.4	0.76
FeMo ₆ ГПС	9.6	-	6.5	0.57	Ni-FeMo ₆ ГПС	9.8	2.8	7.6	0.70
CoMo ₆ ГПС	10.2	1.1	6.9	0.57	Ni-CoMo ₆ ГПС	9.9	3.3	7.5	0.72
NiMo ₆ ГПС	10.1	1.0	6.3	0.62	Ni-NiMo ₆ ГПС	9.9	3.1	7.5	0.66
CuMo ₆ ГПС	10.1	-	6.7	0.59	Ni-CuMo ₆ ГПС	10.2	2.9	7.3	0.76
ZnMo ₆ ГПС	10.1	-	6.7	0.59	Ni-ZnMo ₆ ГПС	10.3	2.8	7.2	0.77
GaMo ₆ ГПС	10.6	-	6.8	0.61	Ni-GaMo ₆ ГПС	10.5	3.0	7.4	0.77
AlMo ₆ ГПС	9.9	-	6.6	0.56	Ni-AlMo ₆ ГПС	9.7	2.8	7.6	0.71

^a – Ni вводили из нитрата никеля, соотношение Mo:Ni ≈ 2;

Катализаторы имели близкое содержание Mo (~ 10 % мас.), удельную поверхность,

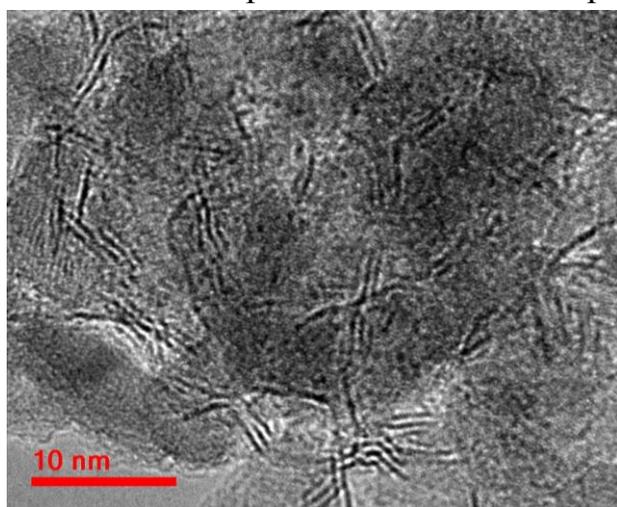


Рис. 1. ПЭМ-снимок $NiMo_6(S)/Al_2O_3$ катализатора

размер пор и отличались только природой гетероатома. По данным РФА, в исследуемых катализаторах присутствовала только низкотемпературная фаза $\gamma-Al_2O_3$. С использованием ПЭМ было установлено, что в процессе сульфидирования структура нанесенных оксидных прекурсоров разрушается с образованием слоистых частиц $(X)MoS_2$ (**рис. 1**). Черные нитевидные полосы на ПЭМ снимке соответствуют слоям кристаллитов MoS_2 . Межплоскостное расстояние в них составляет около 0.65 нм, что характерно для базальной

плоскости (002) кристаллического MoS_2 . Статистический анализ > 500 частиц на поверхности каждого катализатора показал, что средняя длина кристаллитов $\bar{L} = 3.1-4.4$ нм, а среднее число слоев $(X)MoS_2$ в упаковке $\bar{N} = 1.6-1.8$.

Для изучения синергетических эффектов полученные катализаторы испытывали в ГДС тиофена, ГИД бензола, ГДС ДБТ, а также гидроочистке модельного БКК (смеси тиофена и *n*-гексена-1). Активность $XMo_6(S)/Al_2O_3$ катализаторов в ГДС тиофена была различной, особенно в области высоких температур (**рис. 2 а**). Наиболее высокую ГДС активность наблюдали для $X = Ni, Co$ и Ga . Активность промотированных $Ni-XMo_6(S)/Al_2O_3$ катализаторов была выше, чем $XMo_6(S)/Al_2O_3$ образцов, что объясняется присутствием никеля в составе катализаторов (**рис. 2 б**). Однако соотношение ГДС способностей катализаторов осталось практически прежним.

Сопоставив активность с теплотами адсорбции тиофена, рассчитанными DFT, на $XMoS_2$ кластерах [1], получили классическую вулканообразную кривую Сабатье (**рис. 3**).

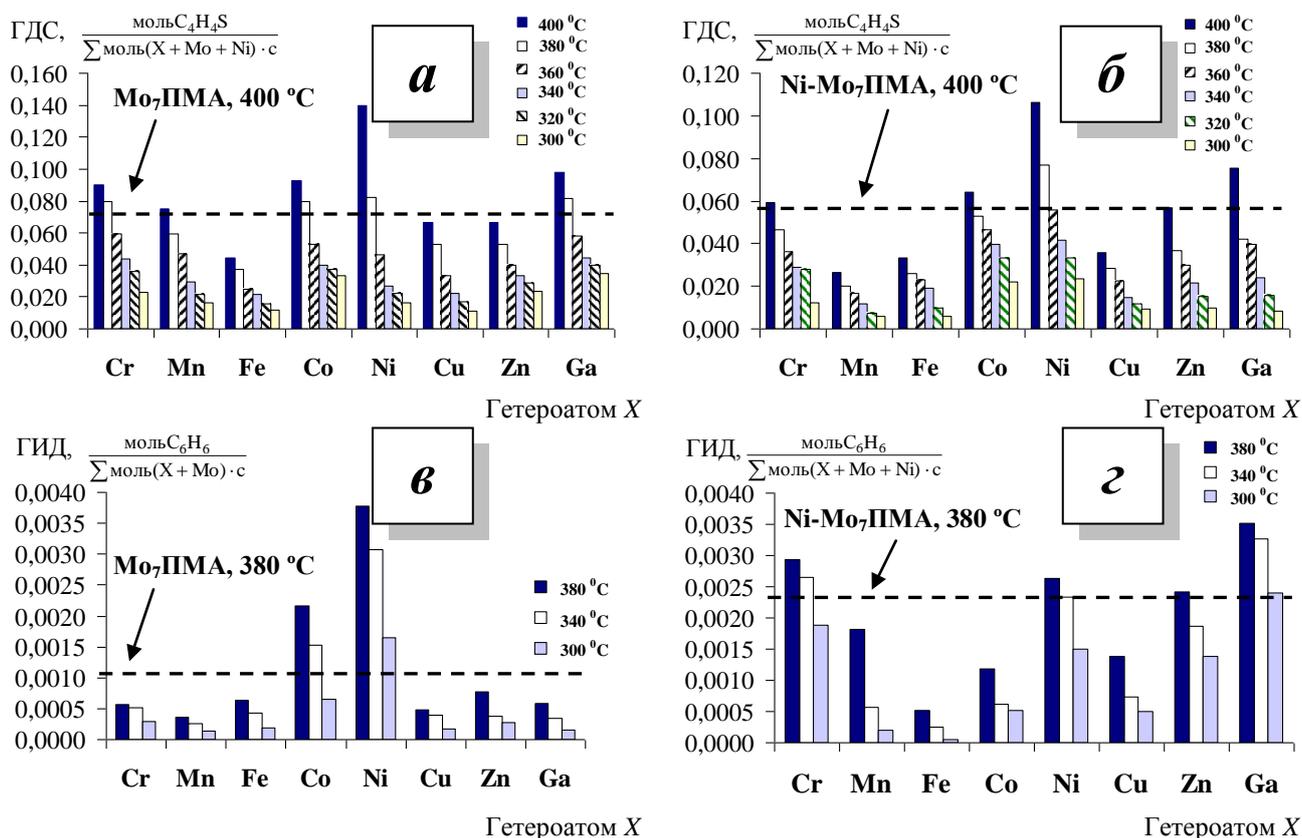


Рис. 2. Активность XMo_6S/Al_2O_3 (а, в) и $Ni-XMo_6S/Al_2O_3$ (б, г) катализаторов в ГДС тиофена (а, б) и ГИД бензола (в, г). Пунктиром обозначена активность катализаторов на основе ПМА

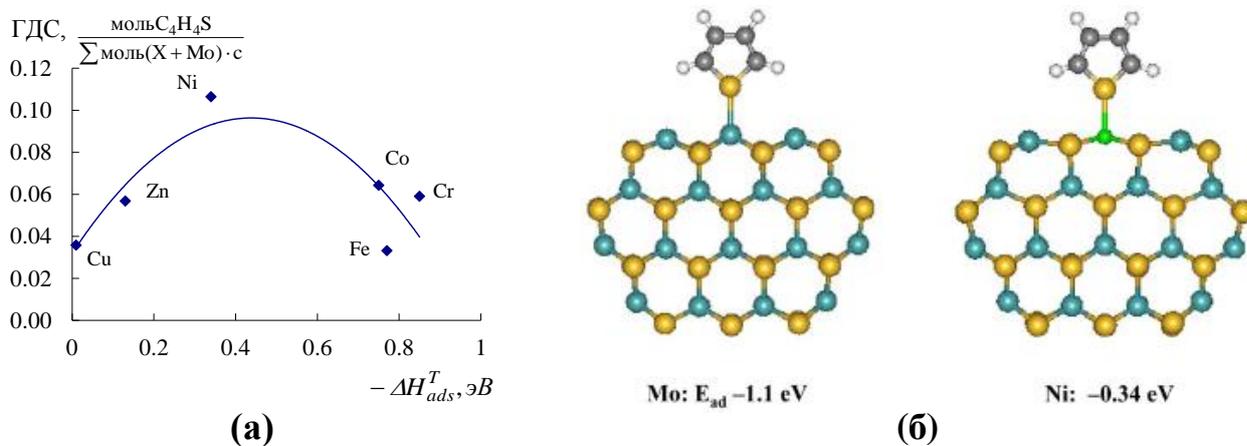


Рис. 3. Зависимость активности XMo_6S/Al_2O_3 катализаторов в ГДС тиофена от теплоты адсорбции тиофена на кластерах $XMoS_2$, рассчитанной методом DFT в [1]

Данная закономерность может быть объяснена на основе представлений Chianelli [2]: роль второго металла в смешанных сульфидах $XMoS_2$ заключается в увеличении или уменьшении электронной плотности на антисвязывающей орбитали Mo. Увеличение электронной плотности на Mo приводит к ослаблению связей Mo-S в активной фазе, и значит, к уменьшению энергетических затрат для образования активных центров – анионных вакансий. Это наблюдается в случае $X = Ni, Co$. В случае же с элементами, уменьшающими электронную плотность на Mo (например, Cu), наблюдается обратный эффект, что приводит к уменьшению активности катализатора. В ГИД бензола порядок активности XMo_6S/Al_2O_3 катализаторов был таким же, как и в ГДС тиофена (рис. 2 в).

Однако при введении никеля в состав XMo_6S/Al_2O_3 образцов каталитическая активность менялась по-разному (рис. 2 з). Наибольшая ГИД активность была у $Ni-XMo_6S/Al_2O_3$ катализаторов с $X = Ga, Cr, Zn$. Наблюдаемый порядок активности катализаторов на основе ГПС (рис. 2) можно объяснить, исходя из двух представлений: 1) гетероэлемент X оказывает электронное влияние на Mo , при этом, естественно, полагается, что X встраивается на ребра MoS_2 в результате сульфидирования XMo_6 ГПА; 2) гетероэлемент X находится в виде отдельного сульфида и активирует молекулярный H_2 с последующим спилloverом к частицам MoS_2 . Значительно меньшее (в 6 раз) атомное содержание гетероатома

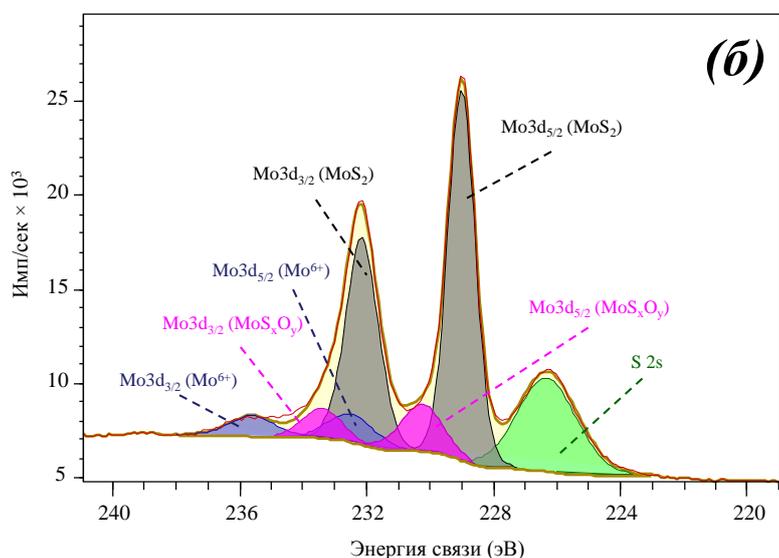
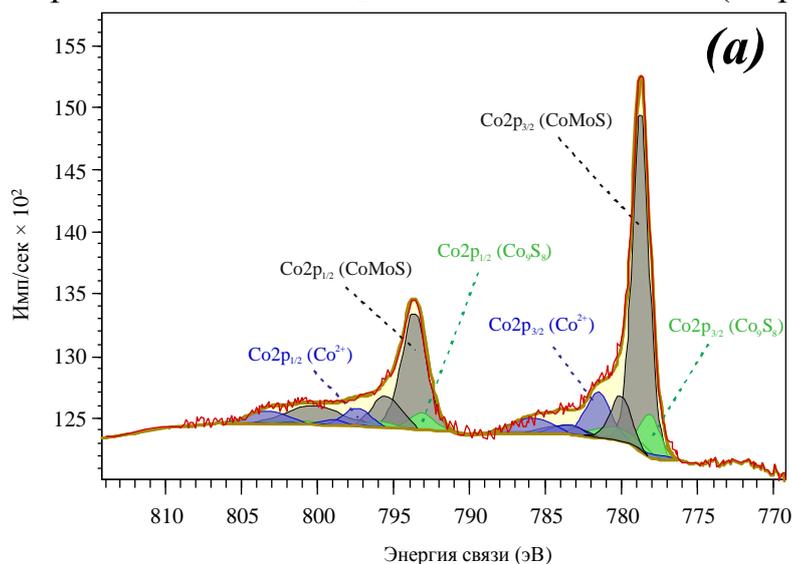


Рис. 4. РФЭ-спектр $Co\ 2p$ (а) уровня (синие пики – Co^{2+} , зеленые – Co_9S_8 , черные – $CoMoS$ фаза) и $Mo\ 3d$ (б) уровня (синие пики – Mo^{6+} , черные – MoS_2 , розовые – MoS_xO_y , зеленый – $S\ 2s$) сульфидированного $CoMo_6/Al_2O_3$ катализатора

монометаллических катализаторов. На рис. 4 представлен РФЭ-спектр $Ni\ 2p$ и $Mo\ 3d$ уровней сульфидированного $NiMo_6/Al_2O_3$ катализатора, разложенного на полосы, относящиеся к трем видам частиц никеля: оксидному никелю Ni^{2+} , сульфиду никеля NiS_x и $NiMoS$ фазе; и молибдена: оксид молибдена MoO_3 , оксисульфид MoS_xO_y , и дисульфид молибдена MoS_2 . Энергии связей приведены в табл. 2.

по сравнению с основным металлом Mo , а также молекулярный контакт обоих металлов в структуре одного ГПА, указывали на низкую вероятность образования отдельных сульфидов. Для подтверждения этой гипотезы были проведены детальные исследования наиболее активных $Ni(Co)Mo_6S/Al_2O_3$ катализаторов.

Методом РФЭС был определен состав частиц на поверхности катализаторов. С помощью программы CasaXPS выполнена деконволюция спектров для расчета содержания Co и Mo частиц (рис. 4). Для каждого металла фотоэлектронный спектр был разложен на главный пик и сателлиты, энергия связи, ширина пика на половине высоты и относительная площадь которых математически связаны с соответствующими характеристиками главного пика. Разложение выполняли с учетом параметров, установленных ранее [3,4], и анализов отдельных оксидных и сульфидных

Таблица 2. Энергии связей, измеренные методом РФЭС, для кобальтовых и молибденовых частиц на поверхности Ni(Co)Mo₆S/Al₂O₃ катализаторов

Катализатор	Co 2p _{3/2}			Ni 2p _{3/2}			Mo 3d _{5/2}		
	CoMoS	CoS _x	Co ²⁺	NiMoS	NiS _x	Ni ²⁺	MoS ₂	MoS _x O _y	Mo ⁶⁺
CoMo ₆ S/Al ₂ O ₃	778.7	778.1	781.4	-	-	-	228.8	230.1	232.5
NiMo ₆ S/Al ₂ O ₃	-	-	-	853.6	852.9	855.8	228.7	229.9	232.6

Относительное содержание Co в частицах CoMoS фазы вычисляли по формуле:

$$[\text{CoMoS}] = \frac{A_{\text{CoMoS}}}{A_{\text{CoMoS}} + A_{\text{Co}_9\text{S}_8} + A_{\text{Co}^{2+}}} \times 100, \quad (6)$$

где A_{CoMoS} , $A_{\text{Co}_9\text{S}_8}$ и $A_{\text{Co}^{2+}}$ – площади пиков частиц CoMoS фазы, Co₉S₈ и Co²⁺.

Эффективное содержание Co в CoMoS фазе вычисляли по формуле:

$$C_{\text{CoMoS}} = [\text{CoMoS}] \times C(\text{Co}_T), \quad (7)$$

где $C(\text{Co}_T)$ – эффективное содержание Co на поверхности катализатора (% мас.).

Степень декорирования кобальтом частиц активной фазы рассчитывали:

$$(\text{Co/Mo})_{\text{slab}} = \frac{C_{\text{CoMoS}}}{C_{\text{MoS}_2}}, \quad (8)$$

где C_x – абсолютная концентрация Co (Mo) в CoMoS (MoS₂) частицах (% ат.).

Допуская, что частицы Co(Ni)MoS фазы представляют собой идеальные гексагоны, становится возможным расчет их геометрических характеристик (табл. 3).

Таблица 3. Определения и формулы для расчета геометрических характеристик CoMoS фазы

Обозначение	Определение	Формула для расчета
\bar{L}	Средняя длина кристаллита активной фазы (l_i – длина i -го кристаллита; n – общее число кристаллитов)	$\bar{L} = \frac{\sum l_i}{n}$ (9)
\bar{N}	Среднее число слоев в кристаллите MoS ₂ (n_i – число частиц с N_i слоев)	$\bar{N} = \frac{\sum n_i N_i}{n}$ (10)
n_i	Число атомов Mo вдоль одной стороны кристаллита	$n_i = \frac{10 \cdot \bar{L} / 3,2 + 1}{2}$ (11)
Mo_e	Число атомов Mo на ребрах среднего кристаллита MoS ₂	$Mo_e = (6n_i - 12)\bar{N}$ (12)
Mo_c	Число атомов Mo в углах кристаллита	$Mo_c = 6\bar{N}$ (13)
Mo_T	Общее число атомов Mo в средней частице	$Mo_T = (3n_i^2 - 3n_i + 1)\bar{N}$ (14)
D	Дисперсность частиц активной фазы MoS ₂	$D = \frac{Mo_e + Mo_c}{Mo_T}$ (15)
f_e/f_c	Отношение количества атомов Mo, расположенных на ребрах кристаллита, к количеству атомов Mo, расположенных на углах	$f_e/f_c = \frac{10 \times \bar{L} / 3,2 - 3}{2}$ (16)
$(\text{Co/Mo})_{\text{edge}}$	Степень промотирования ребер кристаллитов CoMoS	$(\text{Co/Mo})_{\text{edge}} = \frac{(\text{Co/Mo})_{\text{slab}} \cdot Mo_T}{Mo_e + Mo_c}$ (17)
$(f_e/f_c)_{\text{CoMo}}$	Отношение количества CoMo центров, расположенных на ребрах кристаллита, к количеству CoMo центров, расположенных в углах	$(f_e/f_c)_{\text{CoMo}} = f_e/f_c \cdot (\text{Co/Mo})_{\text{edge}}$ (18)

Состав и характеристики Co(Ni)Mo₆S/Al₂O₃ катализаторов показаны в табл. 4.

Таблица 4. Состав и характеристики $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}_6\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов

Катализатор	Геометрические характеристики активной фазы			Распределение $\text{Co}(\text{Ni})$ частиц, отн. %			$\left(\frac{\text{Co}(\text{Ni})}{\text{Mo}}\right)_{\text{tot}}$	$\left(\frac{\text{Co}(\text{Ni})}{\text{Mo}}\right)_{\text{slab}}$	$\left(\frac{\text{Co}(\text{Ni})}{\text{Mo}}\right)_{\text{edge}}$	$\frac{C_{\text{CoMoS}}}{C_{\text{NiMoS}}}$, % мас.
	\bar{L} , нм	\bar{N}	D	CoMoS/CoS _x /Co ²⁺ /NiMoS NiS _x Ni ²⁺						
				CoMoS/CoS _x	Co ²⁺	NiMoS NiS _x Ni ²⁺				
CoMo ₆ S/Al ₂ O ₃	3.1	1.6	0.37	67	8	25	0.17	0.14	0.38	0.61
NiMo ₆ S/Al ₂ O ₃	3.2	1.7	0.36	71	9	20	0.17	0.13	0.36	0.64

Большая часть (~70 %) гетероатомов Co или Ni в $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}_6\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах находится в CoMoS или NiMoS частицах. Таким образом, найденный порядок, в котором изменялась активность $\text{XMo}_6\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов (рис. 2), обусловлен образованием смешанных активных центров XMo, имеющих отличающуюся активность, по сравнению с координационно-ненасыщенными центрами (КНЦ) Mo^{IV} в MoS_2 . Вклад эффекта спилловера в катализ сульфидами переходных металлов потребовал отдельного изучения. Результаты приведены в разд. 5.2.

При изучении поведения полученных катализаторов в гидроочистке смеси тиофена и *n*-гексена-1 (рис. 5) было установлено, что активность в ГДС и ГИД, а также коэффициент селективности зависят от природы центрального атома в $\text{XMo}_6\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

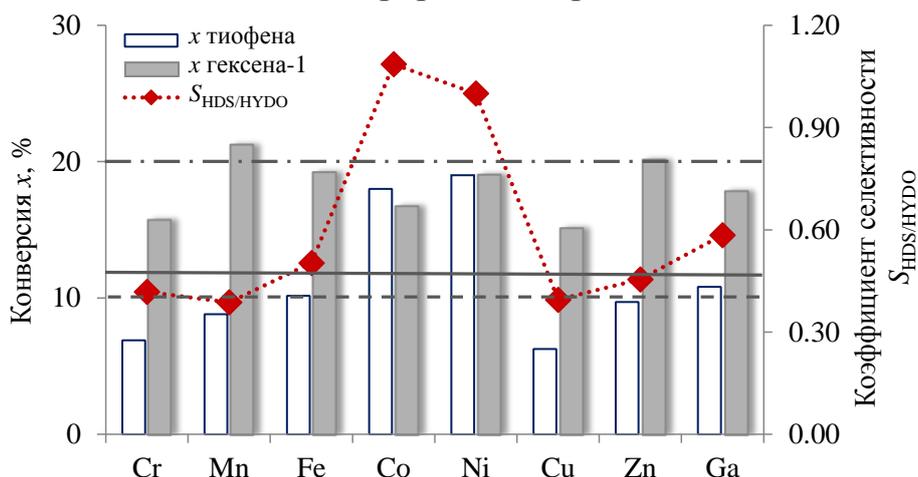


Рис. 5. ГДС и ГИД активности и коэффициент селективности $\text{XMo}_6\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов. Пунктирная, штрихпунктирная и сплошная линии – конверсии тиофена, *n*-гексена-1 и коэффициент селективности $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора, соответственно.

Для всех катализаторов, за исключением образцов, содержащих Co и Ni, наблюдалось превышение ГИД активности над ГДС. Поэтому коэффициент селективности у них был < 1 . $S_{\text{HDS/HYDO}}$ CoMo катализатора выше, чем NiMo. Проведенные исследования показали, что $\text{Ni}(\text{Co})\text{Mo}_6\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы содержат частицы активной фазы, не полностью заполненные Ni или Co (табл. 4). Поэтому исследование степени промотирования MoS_2 на селективность в гидроочистке БКК потребовало дальнейшего изучения.

Во втором разделе представлены результаты изучения влияния состава и морфологии частиц активной фазы $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, приготовленных на основе $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ ГПА и хелатов кобальта, на их каталитические свойства в ГИД и ГДС. Были синтезированы катализаторы с использованием CoMo_6 ГПС, $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ ГПК, Co соли $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ ГПК, а также совместных растворов $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ ГПК и хелатных комплексов Co (табл. 5).

Таблица 5. Состав катализаторов, полученных на основе $\text{CoMo}_6\text{ГПС}$, $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПК}$ и органических хелатонов, и их физико-химические характеристики

Катализатор	Содержание в катализаторе, мас. %		Текстурные характеристики			Геометрические характеристики активной фазы		
	Mo	Co	$S_{\text{БЭТ}}^1$, $\text{м}^2/\text{г}$	V_p^1 , $\text{см}^3/\text{г}$	$R_{\text{эф}}^1$, А	\bar{L} , нм	\bar{N}	D
$\text{CoMo}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$	9.9	1.0	184	0.59	61.7	3.2	1.7	0.36
$\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	10.0	1.2	183	0.58	61.7	3.0	1.4	0.38
$\text{Co}_3\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	9.9	3.1	170	0.46	61.7	3.8	1.9	0.31
$\text{Co}_3[\text{НТА}]\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	10.0	3.2	168	0.46	61.8	4.2	1.5	0.28
$\text{Co}_3[\text{ЭДТА}]\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	10.1	3.0	172	0.46	61.8	3.3	1.3	0.35
$\text{Co}_3[\text{ЛК}]\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	10.1	3.0	170	0.46	61.8	4.0	2.2	0.29
$\text{Co}_3[\text{ВК}]\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	10.1	3.0	170	0.46	61.7	4.0	2.1	0.29

¹ – $S_{\text{БЭТ}}$ – удельная площадь поверхности, рассчитанная по уравнению БЭТ; V_p – общий объем пор; $R_{\text{эф}}$ – средний радиус пор, найденный по десорбционной кривой с использованием модели ВЖН;

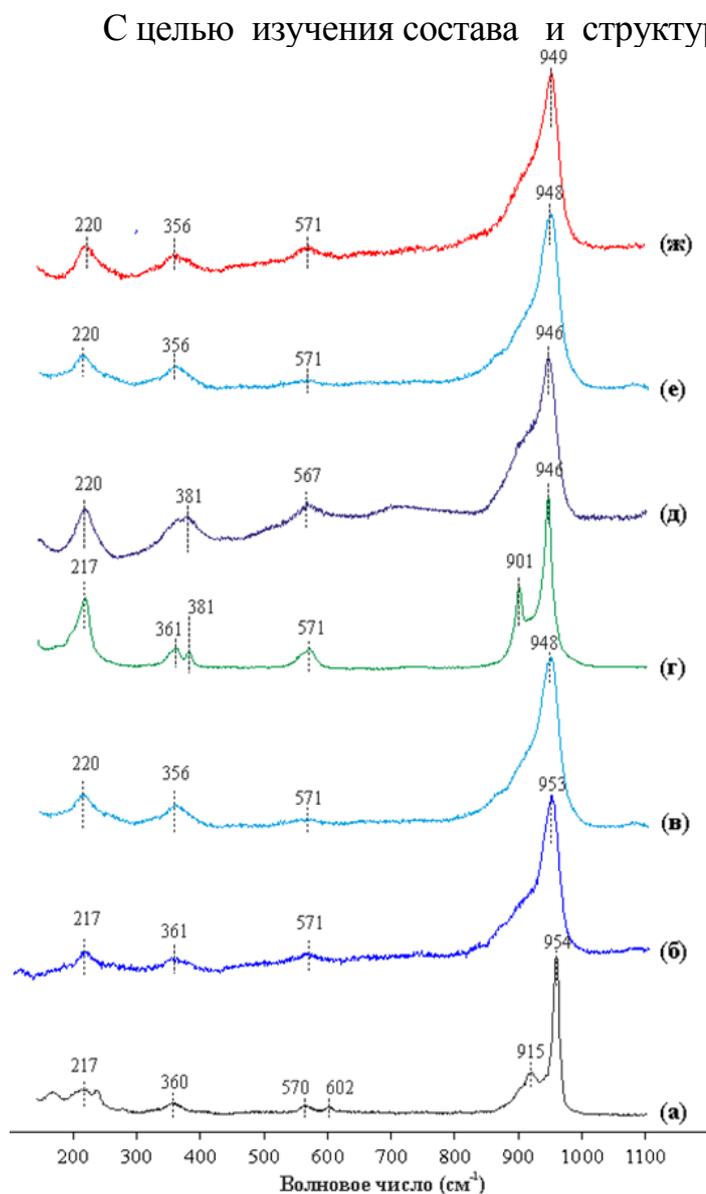


Рис. 6. КР-спектры (а) $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПС}$, (б) $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (в) $\text{Co}_3\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (г) $\text{Co}_3[\text{НТА}]\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (д) $\text{Co}_3[\text{ЭДТА}]\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (е) $\text{Co}_3[\text{ЛК}]\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (ж) $\text{Co}_3[\text{ВК}]\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, высушенных при 110°C .

С целью изучения состава и структуры полиоксометаллатов на поверхности оксидных катализаторов образцы после пропитки и сушки были исследованы методом КР-спектроскопии. Для всех катализаторов наблюдалась полоса поглощения при $946 - 953 \text{ см}^{-1}$, которая характерна для симметричного колебания связи $\text{Mo}=\text{O}$ в полиоксометаллатных частицах. Для образцов, синтезированных с использованием хелатонов, наблюдался сдвиг полосы поглощения в область меньших волновых чисел. По-видимому, это происходит из-за взаимодействия молибденовых частиц с Со комплексом. Агломерация частиц на поверхности носителя с образованием объемных оксидов таких, как MoO_3 , CoMoO_4 и др., не наблюдалась, что указывает на хорошую дисперсность полиоксометаллатных частиц. Для катализаторов, синтезированных с использованием НТА и ЭДТА в качестве хелатонов, наблюдалась полоса поглощения при 901 см^{-1} , которая может являться свидетельством присутствия на поверхности частиц структуры Андерсона (CoMo_6 - или $\text{AlMo}_6\text{ГПА}$). Данные образцы отличает от остальных наличие в пропиточном растворе, а значит и на поверхности катализатора, катионов NH_4^+ . Появление

данной полосы, по-видимому, связано с разложением $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПА}$. Активная фаза катализатора, синтезированного на основе $\text{CoMo}_6\text{ГПС}$ структуры Андерсона, характеризуется меньшим числом слоев $(\text{Co})\text{MoS}_2$ в упаковке, чем частицы катализаторов на основе $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПА}$ (табл. 5). Таким образом, причиной снижения среднего числа слоев в упаковке $(\text{Co})\text{MoS}_2$ катализаторов, синтезированных с использованием НТА и ЭДТА, по сравнению с образцом, приготовленным без комплексона, может являться частичное разложение аниона $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПА}$ с образованием CoMo_6 - или $\text{AlMo}_6\text{ГПА}$.

Методом РФЭС был определен состав частиц на поверхности катализаторов (табл. 6).

Таблица 6. Состав и характеристики сульфидных $\text{CoMo}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co}_3[\text{Chel}]-\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов

Катализатор/ Al_2O_3	$\left(\frac{\text{Co}}{\text{Mo}}\right)_{\text{tot}}$	$\left(\frac{\text{Co}}{\text{Mo}}\right)_{\text{edge}}$	$\frac{s}{\text{Mo}+\text{Co}}$	Содержание Co^1 , мас. %		Распределение, % отн.					
				C_{CoMoS}	C'_{CoMoS}	Со частиц			Мо частиц		
						CoMoS	CoS_x	Co^{2+}	MoS_2	MoS_xO_y	Mo^{6+}
CoMo_6	0.16	0.35	1.81	0.35	0.11	71	9	20	82	13	5
$\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$	0.20	0.43	1.64	0.45	0.14	63	2	35	77	10	13
$\text{Co}_3-\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$	0.52	0.65	1.74	0.73	0.43	28	35	37	73	12	15
$\text{Co}_3[\text{НТА}]-\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$	0.47	0.93	1.63	0.85	0.30	38	26	36	68	18	14
$\text{Co}_3[\text{ЭДТА}]-\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$	0.50	0.69	1.63	0.86	0.21	36	30	34	75	12	13
$\text{Co}_3[\text{ЛК}]-\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$	0.49	1.12	1.77	1.26	0.72	49	16	35	73	13	14
$\text{Co}_3[\text{ВК}]-\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$	0.48	0.77	1.57	0.83	0.52	35	31	34	74	13	13

¹ – C_{CoMoS} – эффективное содержание Со в кристаллитах CoMoS , C'_{CoMoS} – эффективное содержание Со в полислоистых частицах CoMoS фазы, рассчитанное по формуле (19).

Катализатор $\text{CoMo}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ обладал самым высоким относительным содержанием Со в CoMoS фазе (71 отн. %). Увеличение Со в катализаторах приводило к росту степени промотирования ребер кристаллитов. Все катализаторы, полученные с использованием хелатных комплексов, обладали более высоким эффективным содержанием Со в CoMoS (0.83-1.26 мас. %), чем в $\text{Co}_3-\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ аналоге (0.73 мас. %). Хотя общее соотношение Со к Мо $(\text{Co}/\text{Mo})_{\text{tot}}$ в $\text{Co}_3[\text{Chel}]-\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах было примерно равным, степень промотирования кристаллитов MoS_2 $(\text{Co}/\text{Mo})_{\text{slab}}$ значительно различалась и была выше в образцах, приготовленных с использованием хелатирующих реагентов. Таким образом, совместное использование $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПА}$ и хелатных комплексов для синтеза катализаторов позволяет более селективно получать CoMoS фазу. Известно, что мультислойные кристаллиты могут иметь более высокую активность, чем однослойные. Поэтому было рассчитано эффективное содержание Со в полислоистых частицах CoMoS фазы:

$$C'_{\text{CoMoS}} = C_{\text{CoMoS}} \times F_{\text{multi-slab}}, \quad (19)$$

где $F_{\text{multi-slab}}$ – количество полислоистых частиц (по результатам ПЭМ измерений).

Значения C'_{CoMoS} для катализаторов с ВК и ЛК было выше, а для образцов с НТА и ЭДТА ниже, чем для образца сравнения $\text{Co}_3-\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Подобная разница объясняется различием морфологических характеристик частиц активной фазы, в частности, отличиями в содержании частиц с числом слоев $\text{MoS}_2 > 1$.

Каталитические свойства исследовали в гидроочистке смеси тиофена и *n*-гексена-1. Активность в обеих реакциях росла при переходе от $\text{CoMo}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ к $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и далее к образцам, промотированным дополнительным количеством кобальта (табл. 7).

Таблица 7. Каталитические свойства $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в гидроочистке смеси тиофена и *n*-гексена-1

Катализатор	Конверсия, %		Константы скорости $\times 10^5$ (мол ч ⁻¹ г ⁻¹)		Коэффициент селективности $S_{\text{HDS}/\text{HYDO}}$
	тиофена	<i>n</i> -гексена-1	k_{HDS}	k_{HYDO}	
$\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	10.0	20.1	1.5	436	0.47
$\text{CoMo}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$	18.0	16.7	2.8	355	1.09
$\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	23.5	19.2	3.8	414	1.26
$\text{Co}_3\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	42.2	27.1	7.7	613	1.74
$\text{Co}_3[\text{HTA}]\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	55.6	30.5	11.4	706	2.23
$\text{Co}_3[\text{ЭДТА}]\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	46.9	31.2	8.9	726	1.69
$\text{Co}_3[\text{ЛК}]\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	72.4	42.0	18.0	1057	2.36
$\text{Co}_3[\text{ВК}]\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	54.3	30.9	11.0	717	2.12

Каталитические свойства в ГДС ДБТ и 4,6-ДМДБТ представлены в табл. 8.

Таблица 8. Каталитические свойства $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в ГДС ДБТ и 4,6-ДМДБТ

Катализатор	Конверсия, %	Константы скорости $\times 10^5$ (мол ч ⁻¹ г ⁻¹)			Селективность $S_{\text{HYD}/\text{DS}}$
		k_{HDS}	k_{DS}	k_{HYD}	
ГДС ДБТ					
$\text{CoMo}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$	14.0	16.1	13.8	2.3	0.17
$\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	19.1	22.6	19.3	3.3	0.17
$\text{Co}_3\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	31.2	40.8	31.8	9.0	0.28
$\text{Co}_3[\text{NTA}]\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	20.7	25.8	21.0	4.8	0.23
$\text{Co}_3[\text{EDTA}]\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	22.2	27.4	22.1	5.3	0.24
$\text{Co}_3[\text{CA}]\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	35.3	47.4	37.0	10.4	0.28
$\text{Co}_3[\text{ТА}]\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	33.3	44.2	34.7	9.5	0.27
ГДС 4,6-ДМДБТ					
$\text{CoMo}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$	10.1	2.5	0.7	1.8	2.57
$\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	16.0	4.1	1.0	3.1	3.10
$\text{Co}_3\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	38.0	11.0	2.2	8.8	4.10
$\text{Co}_3[\text{NTA}]\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	23.4	6.1	1.2	4.1	3.45
$\text{Co}_3[\text{EDTA}]\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	26.6	7.1	1.6	5.5	3.41
$\text{Co}_3[\text{CA}]\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	51.5	16.0	3.0	13.0	4.33
$\text{Co}_3[\text{ТА}]\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	49.0	15.4	2.8	12.6	4.44

Повышение Co в катализаторах способствовало увеличению конверсии ДБТ с 14 до 31 %. Активность $\text{Co}_3[\text{Chel}]\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ образцов зависела от природы хелатона. У образцов, содержащих ЛК и ВК, ГДС активность была выше, чем у катализатора без хелатона. Однако активность образцов с НТА и ЭДТА была ниже, чем у $\text{Co}_3\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Константы скорости ГДС 4,6-ДМДБТ были в 3-8 раз ниже, чем ГДС ДБТ из-за стерических эффектов, вызванных наличием метильных групп. При этом порядок активности катализаторов был таким же, как и в ГДС ДБТ. Константы скорости ГДС тиофена и ГИД *n*-гексана-1 хорошо коррелировали с эффективным содержанием Co в CoMoS фазе C_{CoMoS} и хуже с содержанием Co в полислоистых частицах C'_{CoMoS} (рис. 7 а, б).

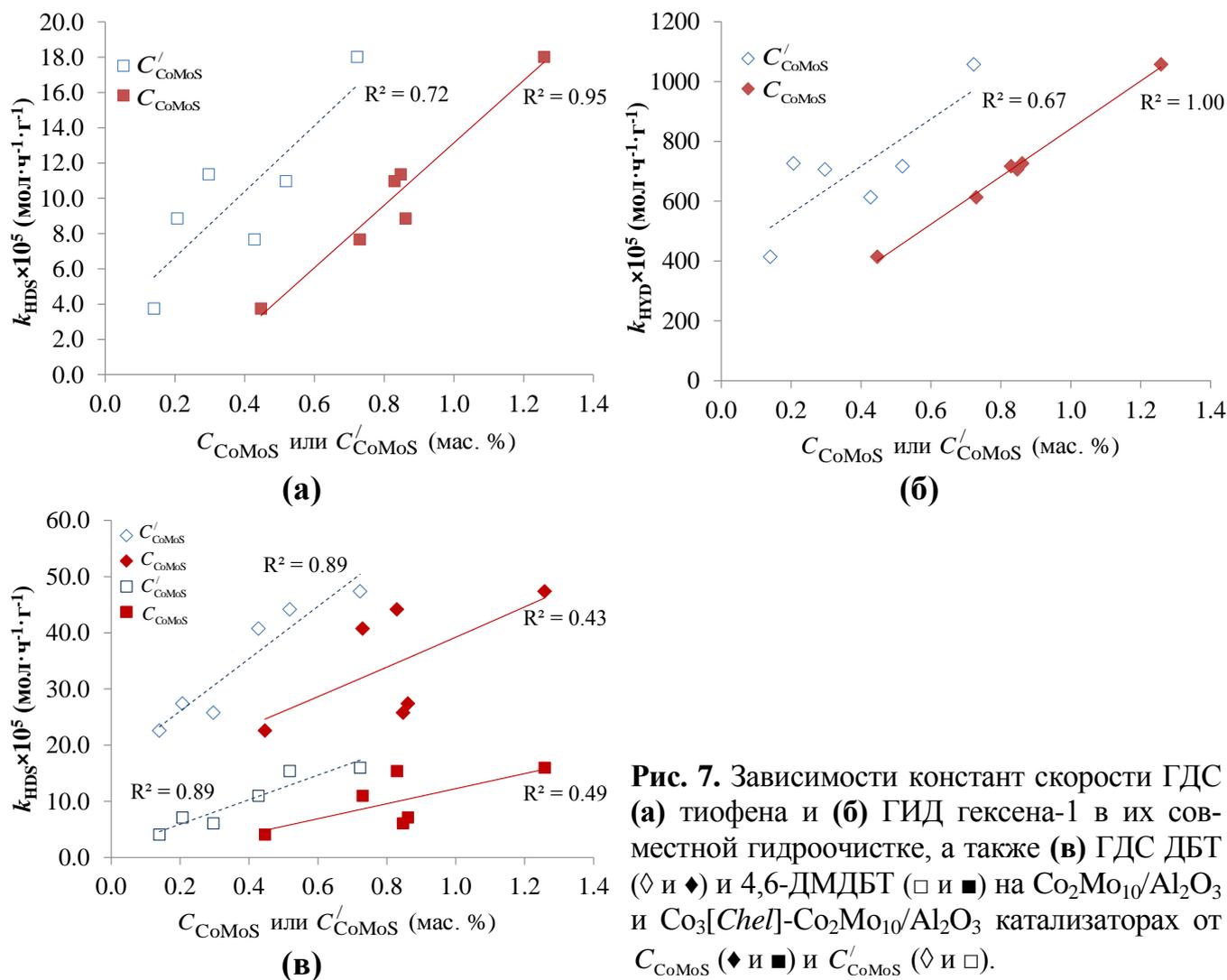


Рис. 7. Зависимости констант скорости ГДС **(а)** тиофена и **(б)** ГИД гексена-1 в их совместной гидроочистке, а также **(в)** ГДС ДБТ (\diamond и \blacklozenge) и 4,6-ДМДБТ (\square и \blacksquare) на $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co}_3[\text{Chel}]-\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах от C_{CoMoS} (\blacklozenge и \blacksquare) и C'_{CoMoS} (\diamond и \square).

Таким образом, активные центры ГДС и ГИД «легких» молекул расположены на всех ребрах частиц CoMoS фазы. Напротив, для «крупных» молекул, таких как ДБТ и 4,6- ДМДБТ, которые демонстрируют различные стерические эффекты, наблюдалась обратная зависимость (**рис. 7 в**). Константы скорости ГДС ДБТ и 4,6- ДМДБТ лучше коррелируют с C'_{CoMoS} , чем C_{CoMoS} . На **рис. 8** показано схематическое изображение взаимодействия тиофена, *n*-гексена-1, ДБТ и 4,6-ДМДБТ с нанесенными моно- и мультислойными частицами CoMoS фазы.

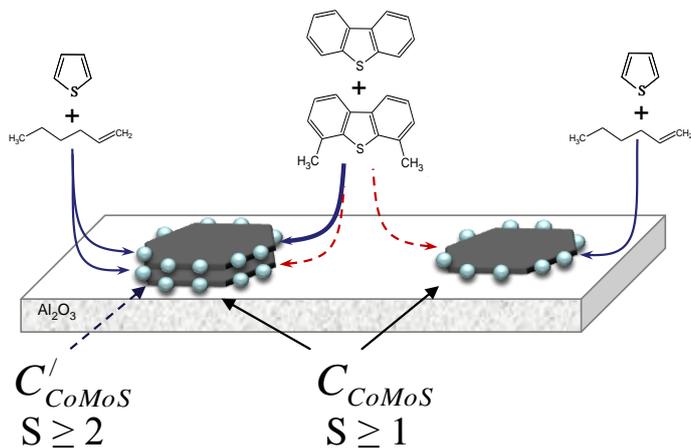


Рис. 8. Схема взаимодействия тиофена, *n*-гексена-1, ДБТ и 4,6-ДМДБТ с нанесенными моно- и мультислойными частицами CoMoS фазы

Молекулы ДБТ и 4,6-ДМДБТ менее реакционноспособны на монослойной активной фазе или на нижней плите мультислойного кристаллита.

Зависимость коэффициента селективности от соотношения CoMo центров на ребрах и углах кристаллита MoS₂ представлена на **рис. 9 а**.

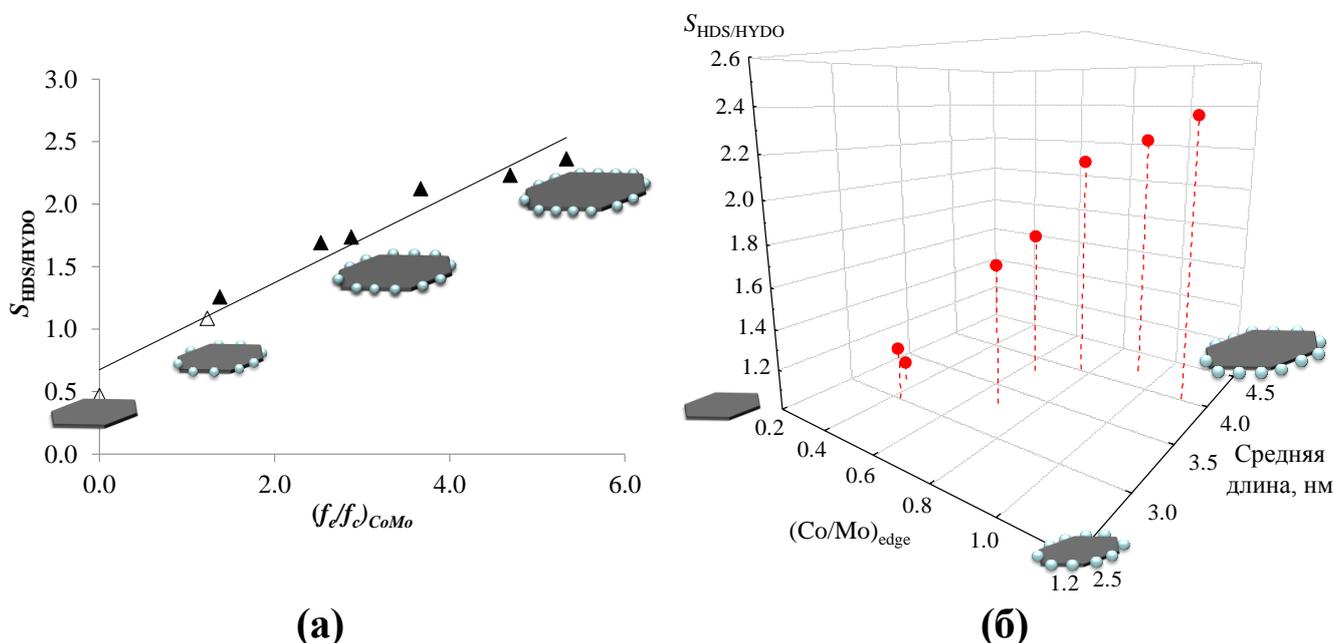


Рис. 9. Зависимость коэффициента селективности Mo/Al₂O₃ и CoMo₆/Al₂O₃ (△), Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ и Co₃[Chel]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ (▲) катализаторов от соотношения атомов Co, расположенных на ребрах, к атомам Co на углах (а) и 3D зависимость коэффициента селективности CoMo/Al₂O₃ катализаторов от \bar{L} и $(Co/Mo)_{edge}$ (б)

Коэффициент селективности линейно растёт с увеличением $(f_e/f_c)_{CoMo}$. Это означает, что избирательность реберных и угловых центров по отношению к параллельно протекающим реакциям ГДС тиофена и ГИД *n*-гексена-1 различна. Причем центры, расположенные на ребрах кристаллита (Co)MoS, более предпочтительны для ГДС. Если допустить, что активная фаза по форме приближена к идеальному гексагону, то при увеличении ее линейного размера количество активных центров, расположенных на углах, изменяться не будет (всегда равно 6), а количество активных центров на ребрах будет расти. Таким образом, увеличение размера частиц активной фазы способствует росту селективности в отношении ГДС. На **рис. 9 б** показана 3D зависимость коэффициента селективности катализаторов от линейного размера частиц и соотношения Co/Mo на ребрах. Коэффициент селективности растёт с увеличением $(Co/Mo)_{edge}$, т.е. с увеличением степени декорирования кристаллитов MoS₂ атомами кобальта. Таким образом, при прочих равных условиях CoMo катализатор, обладающий наибольшим значением длины частиц CoMoS фазы и Co/Mo на ребрах кристаллитов, будет проявлять наибольшую селективность в гидроочистке БКК. В данной серии катализаторов максимальным коэффициентом селективности обладал Co₃[ЛК]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ образец.

На **рис. 10** показана 3D зависимость частоты оборотов на мультислойных частицах CoMoS TOF' для ГДС ДБТ и 4,6- ДМДБТ от средней длины частиц CoMoS фазы и

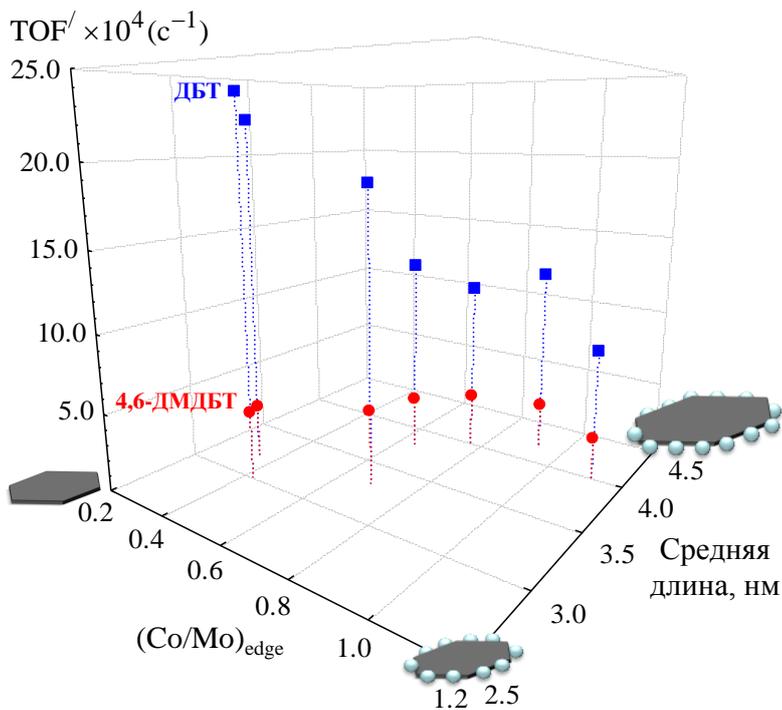


Рис. 10. 3D зависимость частоты оборотов на мультислойных кристаллитах CoMoS TOF' для ГДС ДБТ и 4,6- ДМДБТ от средней длины частиц CoMoS фазы и степени промотирования ребер (Co/Mo)_{edge} и доли промотора. В ГДС ДБТ и 4,6-ДМДБТ, максимальное значение TOF достигается при умеренном соотношении Co/Mo на ребрах и минимальной длине частиц активной фазы.

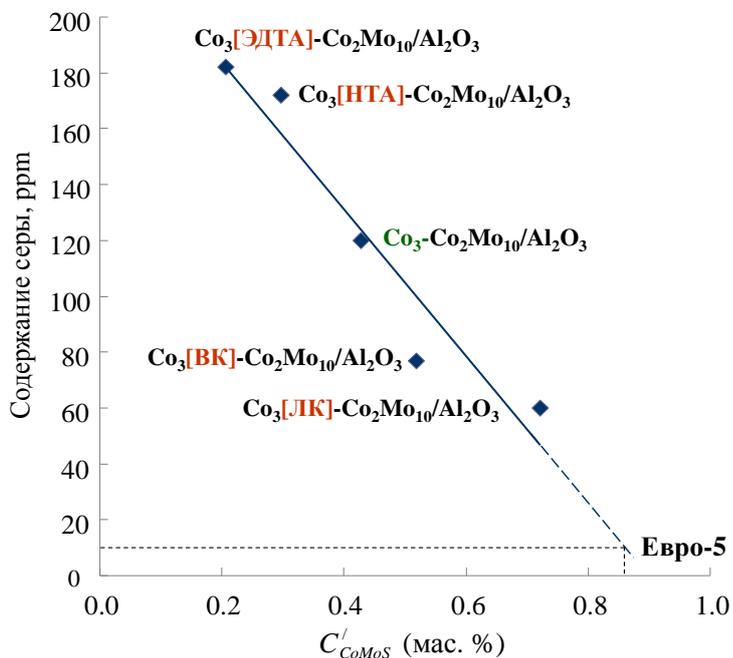


Рис. 11. Зависимость остаточного содержания серы в гидрогенизатах, полученных в процессе гидроочистки дизельных фракций на Co₃[Chel]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализаторах, от содержания Co в полислойных частицах CoMoS фазы

содержания серы в гидрогенизатах от содержания Co в мультислойных частицах, можно сделать вывод, что для получения дизельного топлива с содержанием серы менее 10 ppm необходимо использовать катализаторы с C'_{CoMoS} не ниже 0.85 мас. %.

степени промотирования ребер (Co/Mo)_{edge}. TOF' увеличивалась как с уменьшением \bar{L} , так и доли промотора для всех испытанных образцов. Кроме того, TOF' увеличивалась с уменьшением длины кристаллитов с приблизительно постоянной степенью промотирования (Co/Mo)_{edge} = 0.6. Образцы с самой низкой длиной частиц CoMoS фазы и самым низким (Co/Mo)_{edge} обладали наиболее высокими значениями TOF'. Таким образом, в ГДС ДБТ и его производных на мультислойных плитах CoMoS фазы каталитическая активность зависит от длины частиц

При сравнении с литературными данными, было установлено, что Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ образец обладает гораздо более высоким TOF, чем промышленные катализаторы и лабораторные образцы, нанесенные на активированный уголь или на различные типы Al₂O₃. ГДС активность катализаторов в гидроочистке дизельных фракций линейно зависит от содержания Co в мультислойных частицах (рис. 11). Катализатор Co₃[ЛК]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ показал самую высокую ГДС активность и имел наибольшее содержание CoMo центров. Опираясь на зависимость остаточного

В *третьем* разделе представлены исследования генезиса катализаторов гидроочистки, полученных на основе $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПА}$ и цитрата кобальта, в процессе их активации.

Использовали два катализатора $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co}_3[\text{ЛК}]-\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (табл. 5). Газофазное сульфидирование проводили при атмосферном давлении и расходе $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (20 % об. H_2S) 6 л/ч при 20 – 400 °С и различной продолжительности. После охлаждения в среде $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ до комнатной температуры образцы катализаторов извлекали из реактора без контакта с воздухом и помещали в гептан. Далее определяли физико-химические свойства катализаторов (табл. 9).

Таблица 9. Состав и характеристики $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co}_3[\text{ЛК}]-\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов после газо- и жидкофазного сульфидирования, а также отработанных образцов

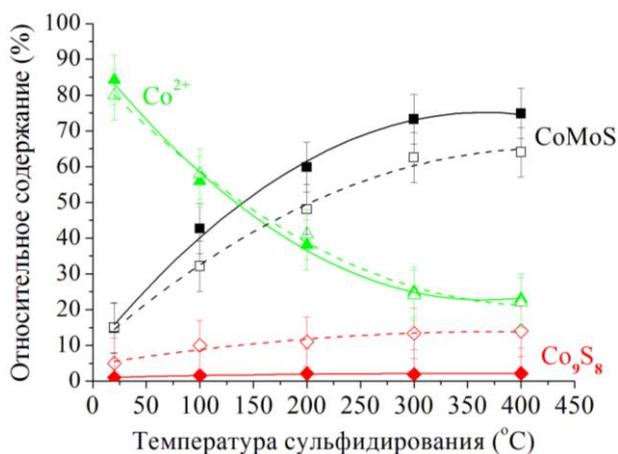
Катализатор/ Al_2O_3	$\left(\frac{\text{Co}}{\text{Mo}}\right)_{\text{tot}}$	$\left(\frac{\text{Co}}{\text{Mo}}\right)_{\text{slab}}$	$\frac{\text{S}}{\text{Mo} + \text{Co}}$	Распределение, % отн.					
				Со частиц			Мо частиц		
				CoMoS	CoS_x	Co^{2+}	MoS_2	MoS_xO_y	Mo^{6+}
$\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-ГС-20}$	0.19	0.20	1.00	15	1	84	14	19	67
$\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-ГС-100}$	0.18	0.41	1.25	43	2	56	19	29	52
$\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-ГС-200}$	0.19	0.29	1.58	60	2	38	40	34	27
$\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-ГС-300}$	0.20	0.19	1.69	73	2	25	78	14	9
$\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-ГС-400}$	0.20	0.18	1.97	75	2	23	81	10	9
$\text{Co}_3[\text{ЛК}]-\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-ГС-20}^{\text{a}}$	0.49	-	1.28	15	5	80	17	18	65
$\text{Co}_3[\text{ЛК}]-\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-ГС-100}$	0.45	-	1.42	32	10	58	23	27	50
$\text{Co}_3[\text{ЛК}]-\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-ГС-200}$	0.44	0.52	1.84	48	11	41	41	32	27
$\text{Co}_3[\text{ЛК}]-\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-ГС-300}$	0.44	0.40	2.10	63	13	24	68	19	13
$\text{Co}_3[\text{ЛК}]-\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-ГС-400}$	0.45	0.37	2.12	64	14	22	77	14	9
$\text{Co}_3[\text{ЛК}]-\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-ЖС-230/6}^{\text{b}}$	0.51	-	0.97	36	9	55	23	43	34
$\text{Co}_3[\text{ЛК}]-\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-ЖС-275/0}$	0.52	0.84	1.27	39	13	49	24	39	37
$\text{Co}_3[\text{ЛК}]-\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-ЖС-340/0}$	0.51	0.55	1.52	52	12	36	48	30	22
$\text{Co}_3[\text{ЛК}]-\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-ЖС-340/4}$	0.48	0.38	1.60	52	13	35	66	20	14
$\text{Co}_3[\text{ЛК}]-\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-ЖС-340/9}$	0.48	0.31	1.69	53	15	32	82	7	11
$\text{Co}_3[\text{ЛК}]-\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-ГС-400-Д}^{\text{c}}$	0.45	0.29	2.01	47	28	25	74	15	11
$\text{Co}_3[\text{ЛК}]-\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{-ЖС-340/9-Д}$	0.48	0.28	1.85	46	28	26	79	11	10

^a «ГС» – обозначены образцы катализаторов, полученные газофазным сульфидированием; последние цифры соответствуют конечной температуре сульфидирования при выдержке 1 ч;

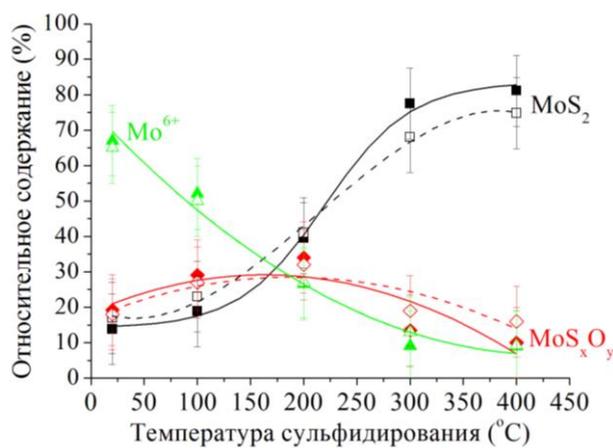
^b «ЖС» – обозначены образцы катализаторов, полученные жидкофазным сульфидированием; последние цифры соответствуют конечной температуре сульфидирования и продолжительности выдержки согласно рис. 13.

^c «Д» – обозначены образцы отработанных катализаторов, полученные после гидроочистки дизельных фракций и ускоренной дезактивации.

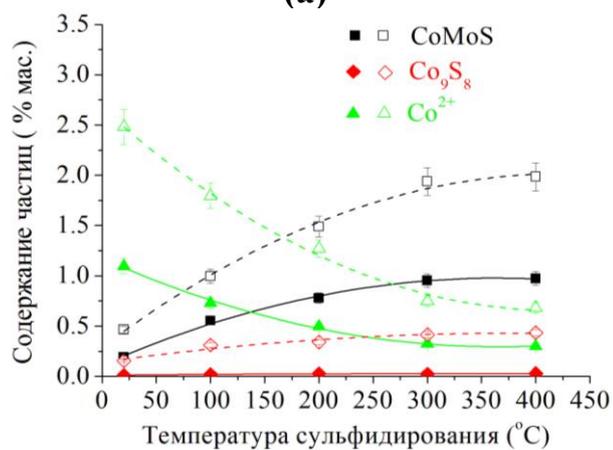
Сульфидирование $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора начинается при комнатной температуре, при этом Со сульфидируются только частично (15 %). Глубокое сульфидирование начинается при 300 °С и выше (рис. 12 а). С увеличением температуры сульфидирования содержание MoS_xO_y частиц проходит через максимум при 200 °С (рис. 12 б), а количество Мо в частицах MoS_2 возрастает и выходит на плато при 300 °С. $(\text{Co}/\text{Mo})_{\text{slab}}$ близко к Co/Mo в катализаторе $(\text{Co}/\text{Mo})_{\text{tot}}$, что указывает на высокую селективность формирования CoMoS фазы из $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПА}$. Похожие зависимости наблюдали и при сульфидировании $\text{Co}_3[\text{ЛК}]-\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора (рис. 12 а, б). Использование цитрата Со позволило вдвое увеличить эффективное содержание Со в CoMoS фазе, по сравнению с $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатором (рис. 12 в).



(a)



(б)



(в)

Рис. 12. Изменение относительного содержания Co (а) и Mo (б) частиц, а также эффективного содержания Co частиц (в) в $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (непрерывная линия) и $\text{Co}_3[\text{ЛК}]-\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (штриховая линия) катализаторах, сульфидированных газовой фазой при различных температурах

Исследования жидкофазного сульфидирования сырья с добавлением ДМДС (1.1 мас. % серы) проводили, чтобы установить сходства и различия в генезисе частиц Co-MoS фазы, полученных разными методами активации. Для выбора параметров исследования, сначала был проведен эксперимент по жидкофазному сульфидированию катализатора, типичный для промышленных условий (в течение 31 ч) с контролем содержания

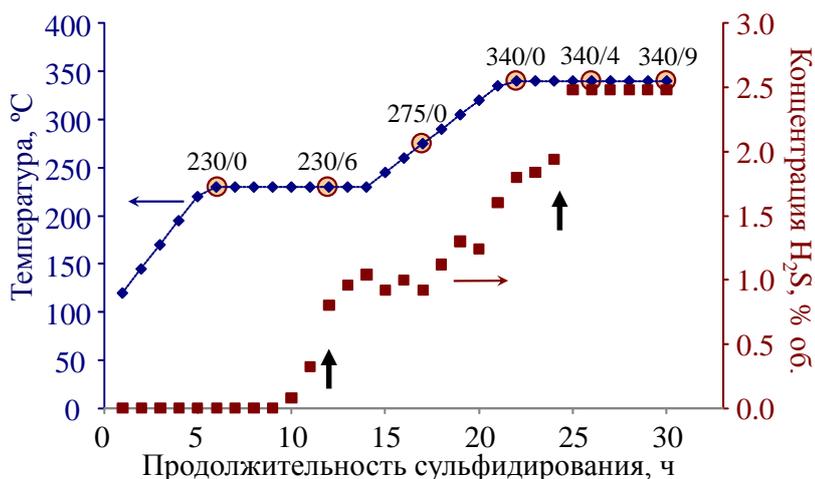


Рис. 13. Изменение концентрации H_2S в газовой фазе в процессе жидкофазного сульфидирования $\text{Co}_3[\text{ЛК}]-\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора. Вертикальными стрелками указаны первый и второй «проскоки» H_2S . Выбранные условия для исследования механизма сульфидирования обведены красными маркерами

H_2S в газовой фазе (рис. 13). Два проскока H_2S в газовой фазе на низко- и высокотемпературных этапах сигнализировали об окончании сульфидирования. Далее были выбраны условия и выполнено 6 отдельных экспериментов, моделирующих поэтапное сульфидирование. Было установлено, что оба металла начинают одновременно сульфидироваться с разрушением структуры $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ ГПА на низкотемпературной стадии. Полное

сульфидирование обоих металлов было достигнуто после 6-9 ч на высокотемпературной стадии (340 °С). Анализ катализаторов методом ПЭМ ВР показал, что зародыши активной фазы длиной < 10 Å формируются после 10 ч сульфидирования при 230 °С. При дальнейшем увеличении температуры и продолжительности процесса происходит рост частиц до 4.5 нм, а также среднего числа слоев MoS₂ в упаковке до 1.6. Активная фаза катализатора после газофазного сульфидирования имеет среднюю длину 4.2 нм и $\bar{N} = 2.2$, что выше, чем в образце, сульфидированном жидкофазно. Формирование частиц CoMoS фазы происходит с более высокой селективностью при использовании газофазного сульфидирования, чем жидкофазного.

На рис. 14 показана модель генезиса Co₃[ЛК]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализатора.

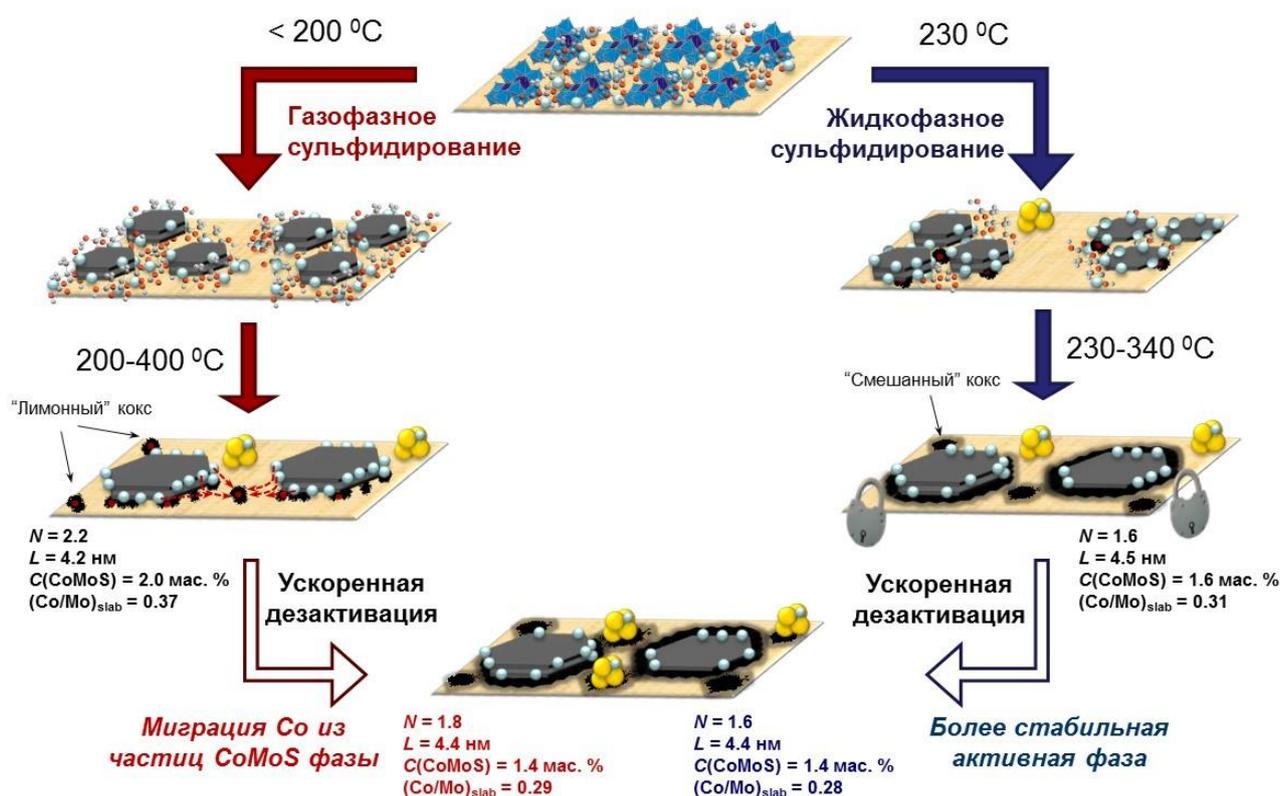


Рис. 14. Механизмы образования CoMoS фазы в процессе газо- и жидкофазного сульфидирования Co₃[ЛК]-Co₂Mo₁₀ГПК/Al₂O₃ катализатора

В случае газофазного сульфидирования на первом этапе молекулы Co₂Mo₁₀ГПА разлагаются с образованием «каркаса» дальнейшей CoMoS фазы с дефицитом атомов Co. На втором этапе при высоких температурах происходит разрушение цитрата Co с закреплением атомов Co на ребрах кристаллитов MoS₂. В случае жидкофазного сульфидирования оба металла (Co и Mo из Co₂Mo₁₀ГПК и Co из цитрата) сульфидируются одновременно с образованием CoMoS фазы II типа на низкотемпературной стадии (230 °С). Далее на высокотемпературной стадии (340 °С) происходит увеличение линейных размеров частиц CoMoS фазы.

Результаты каталитических испытаний в гидроочистке прямогонных и вторичных дизельных фракций представлены в табл. 10.

Таблица 10. Каталитические свойства $\text{Co}_3[\text{ЛК}]-\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора, сульфидированного газо- и жидкофазно, в гидроочистке смесового сырья (ПДФ 70%, ЛГКК 16% и ЛГЗК 14%)

Метод сульфидирования	Режим испытания ^a	Сырье	Условия процесса				Содержание S в гидрогенизате, ppm	Степень дезактивации (%)	Содержание кокса, мас. %	
			T, °C	ОСПС, ч ⁻¹	P, МПа	H ₂ /сырье (нл/л)			в свежем образце	в отработанном образце
Газо-фазный	T1	ПДФ	355	1.5	4.0	500	29	34	1.5	4.4
	T2	Смесевое	340	2.0	3.5	350	287			
	УД	Смесевое	370	2.0	1.0	150	118			
	T3	Смесевое	340	2.0	3.5	350	384			
Жидко-фазный	T1	ПДФ	355	1.5	4.0	500	38	14	1.9	3.7
	T2	Смесевое	340	2.0	3.5	350	347			
	УД ^a	Смесевое	370	2.0	1.0	150	129			
	T3	Смесевое	340	2.0	3.5	350	396			

^a – продолжительность каждого режима T1-T3 была 20 ч, а режима ускоренной дезактивации «УД» – 50 ч.

Начальная активность в процессе гидроочистки (режимы T1 и T2) была выше у катализатора, сульфидированного газифазно, чем у жидкофазно сульфидированного аналога. Однако катализатор, сульфидированный жидкофазно, имел более низкую степень дезактивации, чем катализатор, сульфидированный газифазно.

Исследования отработанных катализаторов показали снижение степени промотирования частиц MoS_2 для обоих катализаторов и рост содержания Co_9S_8 по сравнению со свежими образцами (табл. 9). Снижение $(\text{Co}/\text{Mo})_{\text{slab}}$ в образце, сульфидированном газифазно, было более значительным, чем при жидкофазной активации. Распределение Co частиц в обоих отработанных катализаторах было практически одинаковым. Был сделан вывод, что бóльшая стабильность катализатора, сульфидированного жидкофазно, обусловлена стабилизацией частиц CoMoS фазы коксом, препятствующим миграции атомов Co из CoMoS фазы. Напротив, меньшая стабильность катализатора, подвергнутого газифазному сульфидированию, обусловлена бóльшей потерей Co в неактивные частицы (табл. 9), а также образованием бóльшего количества кокса (табл. 10) в связи с его более высокой начальной активностью.

Глава 4. Ni(Co)MoS и NiWS катализаторы гидроочистки, нанесенные на зауглероженный оксид алюминия

Четвертая глава посвящена исследованию Ni(Co)MoS и NiWS катализаторов гидроочистки, нанесенных на зауглероженный Al_2O_3 и состоит из двух разделов.

В первом разделе представлены результаты изучения роли углеродного покрытия в нанесенных Ni(Co)MoS/ $\text{C}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах. В качестве носителей использовали $\text{C}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ с различной степенью зауглероженности ($x = 0 - 12.2$ мас. % углерода). С увеличением углерода до 12.2 мас. % удельная площадь поверхности и объем пор $\text{C}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ уменьшались с 220 до 156 м²/г и с 0.74 до 0.64 см³/г, соответственно. Повышение содержания кокса приводило к одновременному снижению количества Льюисовских кислотных центров с 300 до 175 мкмоль/г. $\text{C}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ носители характеризова-

лись наличием интенсивных узких линий ЭПР ($g = 2.0036$; $\Delta H \sim 5 - 6$ Гс) в вакууме, причем напуск воздуха вызывал резкое уменьшение амплитуды сигнала при небольшом его уширении. В результате наблюдалось падение интегральной интенсивности на два порядка. Наблюдаемый ярко выраженный эффект характерен для так называемых «высокотемпературных» углей со значительной степенью графитизации.

Степень зауглероживания Al_2O_3 значительно влияла на форму ТПВ кривых. При низком содержании углерода общее количество поглощенного H_2 составляло 427 ммоль/г и на ТПВ кривой наблюдались два пика при 649 и 787 °С. Однако при увеличении содержания кокса происходило смещение максимумов в более низкотемпературную область и снижение интенсивности. Для образцов с высоким содержанием углерода (> 7 % мас.) было невозможно определить количество поглощенного H_2 из-за присутствия в газовой фазе продуктов термоллиза кокса, имеющих более низкую теплопроводность.

На основе C_x/Al_2O_3 было приготовлено три серии катализаторов с использованием традиционных предшественников ПМА и $Ni(NO_3)_2$ ($Ni-Mo_7/C_x/Al_2O_3$), а также $NiMo_6$ ГПС и $Ni(NO_3)_2$ ($Ni-NiMo_6/C_x/Al_2O_3$), Co_2Mo_{10} ГПС и $Co(NO_3)_2$ ($Co-Co_2Mo_{10}ГПС/C_x/Al_2O_3$). Синтезированные образцы имели близкое содержание Mo (~ 10 % мас.) и Ni или Co (~ 3 мас. %).

При нанесении предшественников на C_x/Al_2O_3 происходило изменение морфологии углерода. Узкие линии ЭПР от кокса для катализаторов оказались значительно менее интенсивными, чем для исходных носителей C_x/Al_2O_3 . Кроме того, зависимость сигнала от присутствия воздуха становилась незначительной: наблюдалось всего лишь 2-3х кратное падение интенсивности спектра ЭПР при напуске воздуха на вакуумированные образцы.

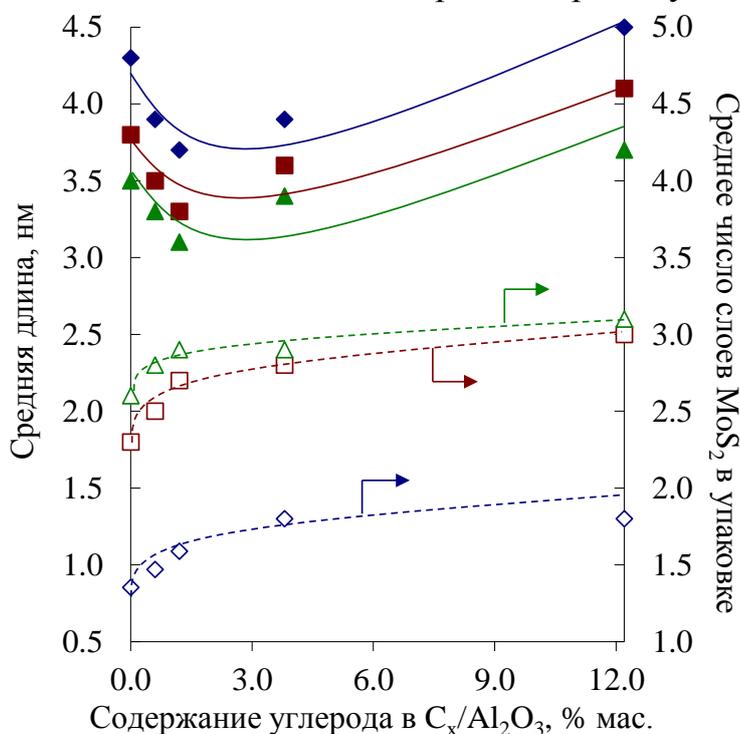


Рис. 15. Зависимость средней длины и числа слоев MoS_2 в упаковке активной фазы в катализаторах от содержания углерода в C_x/Al_2O_3 носителях
 ◆(◇) – $Ni-Mo_7/C_x/Al_2O_3$; ■(□) – $Ni-NiMo_6/C_x/Al_2O_3$;
 ▲(△) – $Co-Co_2Mo_{10}/C_x/Al_2O_3$.

Такого рода зависимость сигнала от присутствия воздуха характерна для аморфных углей с низкой степенью графитизации.

Зауглероживание Al_2O_3 значительно влияло на морфологию частиц активной фазы: чем выше содержание углерода, тем больше среднее число слоев MoS_2 в упаковке. Зависимость средней длины частиц от содержания углерода проходила через минимум при 1.5-2 мас. % углерода (рис. 15). Длина и число слоев MoS_2 в упаковке частиц активной фазы, нанесенных на носитель с высоким содержанием углерода ($C_{12.2}/Al_2O_3$), были больше, по сравнению с исходным Al_2O_3 .

Активность катализаторов в ГДС тиюфена проходила через максимум в зависимости от содержания кокса. Наибольшую активность имели образцы с содержанием углерода 1.5 – 2.3 мас. %. Найденная закономерность не зависела от природы Мо соединений и наблюдалась как для катализаторов на основе ПМА, так и на основе ГПС. Катализаторы $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{C}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ обладали максимальной активностью в ГДС ДБТ при минимальной селективности $S_{\text{HYD/DS}}$ 0.24-0.37. Зависимость активности от содержания углерода была максимальной при 1.2 мас. % углерода.

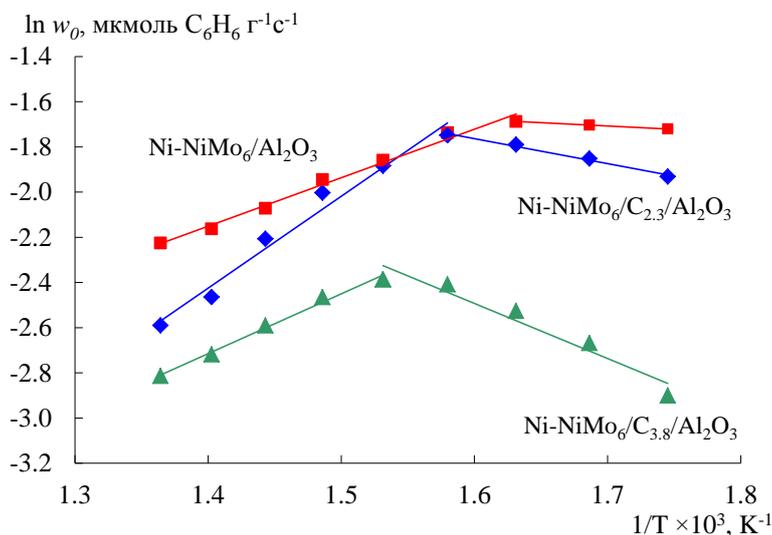


Рис. 16. Аррениусовская зависимость скорости гидрирования бензола на $\text{Ni}_2\text{-NiMo}_6/\text{C}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах

далек от состава, отвечающего термодинамическому равновесию. Перегиб не объясняется также необратимой дезактивацией катализатора, поскольку в работе измерялась активность катализаторов как по ходу возрастания температуры реакции, так и ее понижения. Если предположить, что углеродное покрытие способно «аккумулировать» водород, то ход кривых можно объяснить «обратимой» дезактивацией катализаторов, которая связана с лимитированием скорости реакции концентрацией адсорбированного водорода.

Увеличение ГДС активности катализаторов при умеренном содержании углерода может быть объяснено снижением степени взаимодействия частиц $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ фазы с носителем, а также способностью углерода аккумулировать водород с последующим его спилловером к активным центрам. Другой важной функцией углеродного покрытия является изменение морфологии частиц активной фазы (рис. 15). Изменение плотности покрытия коксом поверхности носителя может быть основной причиной, определяющей его влияние на морфологию активной фазы. На рис. 17 показана 3D зависимость частоты оборотов в ГДС ДБТ от длины и числа слоев MoS_2 в упаковке, построенная в программе «Statistica 6.1» путем аппроксимации экспериментальных точек бикубическим сплайном. Рост значений частоты оборотов в реакции ГДС ДБТ происходит при увеличении значений \bar{N} и одновременном снижении \bar{L} для всех испытанных образцов. Образцы с максимальным \bar{N} и минимальным \bar{L} показали наивысшие значения частоты оборотов в ГДС ДБТ. Первоначальный рост частоты оборотов вызван двумя факторами: увеличением числа слоев

Для изучения роли углеродного покрытия в катализе были проведены кинетические исследования на примере реакции ГИД бензола. Наблюдаемый перегиб кривых зависимости скорости ГИД бензола на $\text{Ni}_2\text{-NiMo}_6/\text{C}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах от температуры (рис. 16) не может быть объяснен влиянием термодинамических ограничений, поскольку скорости реакций измерялись при низких конверсиях (6-18 %) и достигнутый состав продуктовой смеси

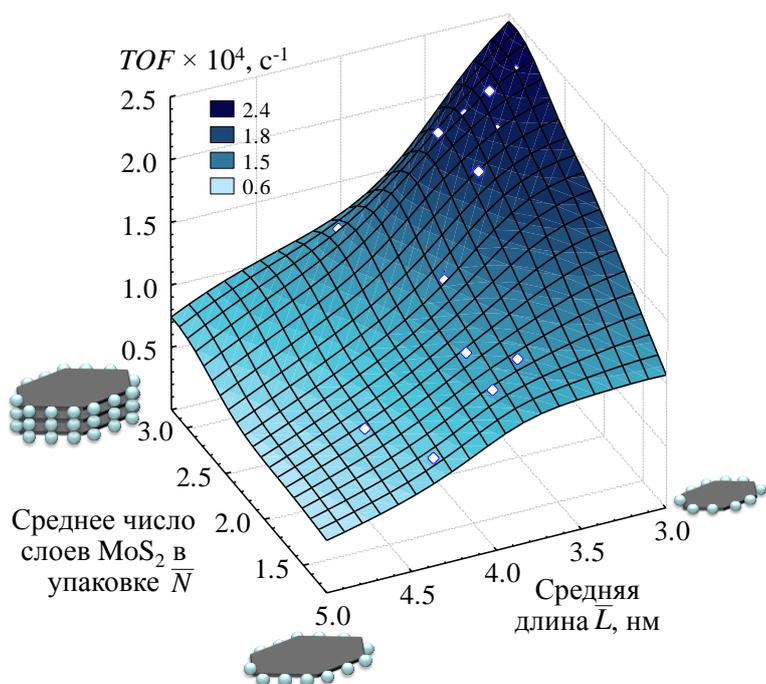


Рис. 17. 3D зависимость частоты оборотов в ГДС ДБТ от средней длины \bar{L} и числа слоев MoS_2 в упаковке \bar{N} частиц активной фазы

Этот факт свидетельствует о способности промотора мигрировать из частиц активной фазы.

Во *втором разделе* приведены результаты использования эффекта зауглероживания Al_2O_3 для получения высокоэффективных NiWS катализаторов.

Было приготовлено пять катализаторов на основе PW_{12} ГПК, гидрокарбоната Ni и ЛК, с одинаковым содержанием W (15 мас. %) и Ni, отношением Ni/(Ni+W) равным 0.45, и отличающихся содержанием углерода в носителе (**табл. 11**).

Таблица 11. Состав и характеристики активной фазы Ni-PWS/ $\text{C}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов

Катализатор	Геометрические характеристики активной фазы			$\left(\frac{\text{Ni}}{\text{W}}\right)_{\text{edge}}$	C_{NiWS} , мас. %	Относительно содержание, %					
	\bar{L} , нм	\bar{N}	D			Ni частиц			W частиц		
						NiWS	NiS	Ni ²⁺	WS ₂	WS _x O _y	W ⁶⁺
Ni-PWS/ Al_2O_3	4.4	1.7	0.27	0.90	0.34	28	38	34	53	8	39
Ni-PWS/ $\text{C}_{0.3}/\text{Al}_2\text{O}_3$	4.4	1.8	0.27	1.03	0.48	36	40	24	61	8	31
Ni-PWS/ $\text{C}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$	4.5	1.8	0.26	1.14	0.54	38	40	22	63	8	29
Ni-PWS/ $\text{C}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	4.9	2.1	0.24	1.20	0.55	38	41	21	62	9	29
Ni-PWS/ $\text{C}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	5.6	2.5	0.22	1.20	0.53	35	45	20	64	9	27

С ростом содержания углерода в носителе средняя длина частиц активной фазы возрастала с 4.4 до 5.6 нм, среднее число слоев WS_2 в упаковке – с 1.7 до 2.5. Одновременно возрастала глубина сульфидирования Ni и W, содержание Ni в NiWS фазе с 0.34 до 0.55 мас. %, а также степень промотирования ребер кристаллитов $(\text{Ni}/\text{W})_{\text{edge}}$ с 0.9 до 1.2. Такие изменения морфологии и состава частиц активной фазы обусловлены присутствием углеродного покрытия, снижающего оксид-оксидное взаимодействие прекурсоров с носителем. Как результат – глубина сульфидирования металлов возрастает. Проведенные эксперименты по ТПВ оксидных катализаторов согласуются с этим выводом.

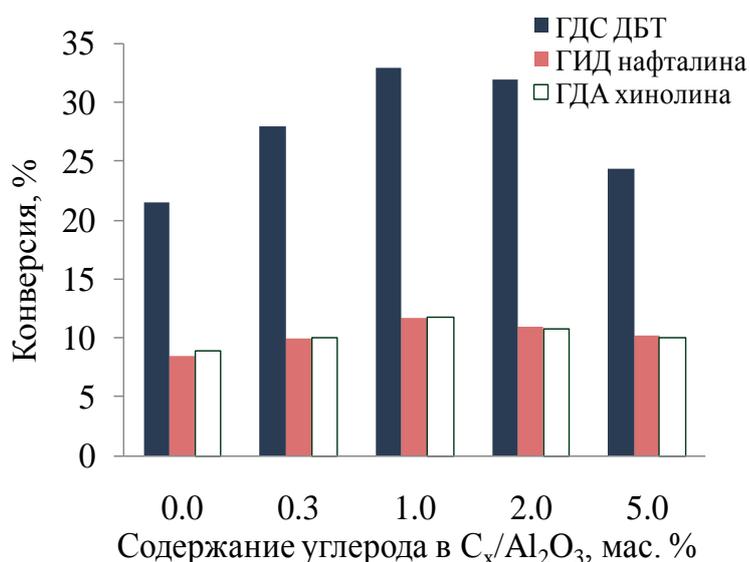


Рис. 18. Конверсия ДБТ, нафталина и хинолина на Ni-PWS/C_x/Al₂O₃ катализаторах при 260 °С

достигалась на катализаторе Ni-PWS/Al₂O₃, благодаря малой длине частиц активной фазы и меньших значений (Ni/W)_{edge}. Однако этот катализатор имел самое низкое содержание активных центров (табл. 11) и, как результат, на нем не достигалась высокая глубина превращения субстратов (рис. 18). Поэтому дальнейшая работа (разд. 5.3) была направлена на совершенствование NiWS катализаторов.

Изменения конверсии ДБТ, нафталина и хинолина в их совместной гидроочистке на Ni-PWS/C_x/Al₂O₃ катализаторах показаны на рис. 18. Наибольшую активность в ГДС, ГИД и ГДА превращениях имел образец с 1 мас. % содержанием углерода.

Частота оборотов для NiW центров возрастала при уменьшении (Ni/W)_{edge} и длины частиц NiWS фазы. Наибольшая частота оборотов в ГДС, ГИД и ГДА

Глава 5. Катализаторы глубокой гидроочистки с повышенной гидрирующей активностью

Пятая глава посвящена совершенствованию катализаторов глубокой гидроочистки с повышенной ГИД активностью, и состоит из четырех разделов.

В первом разделе представлены результаты исследования синергетического эффекта двух промоторов в NiCoMoS катализаторах, полученных на основе Co₂Mo₁₀ГПА и цитрата никеля. Состав синтезированных катализаторов и геометрические характеристики частиц активной фазы представлены в табл. 12.

Таблица 12. Состав катализаторов Co_x-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ и Ni_x-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ и геометрические характеристики активной фазы

Катализатор	Атомное отношение		Содержание в катализаторе (мас. %)				Характеристики активной фазы		
	$\frac{Co}{Co+Ni+Mo}$	$\frac{Ni}{Co+Ni+Mo}$	Mo	Co	Ni	Углерода	\bar{L} , нм	\bar{N}	D
Mo/Al ₂ O ₃	-	-	10.2	-	-	-	4.1	1.4	0.29
Co ₂ Mo ₁₀ /Al ₂ O ₃	0.17	-	10.1	1.3	-	-	3.0	1.4	0.38
Co ₁ -Co ₂ Mo ₁₀ /Al ₂ O ₃	0.25	-	9.9	2.0	-	0.6	3.3	1.5	0.35
Co ₃ -Co ₂ Mo ₁₀ /Al ₂ O ₃	0.35	-	10.0	3.3	-	1.5	3.5	1.5	0.33
Co ₆ -Co ₂ Mo ₁₀ /Al ₂ O ₃	0.45	-	10.0	5.0	-	2.6	4.1	1.6	0.29
Ni ₁ -Co ₂ Mo ₁₀ /Al ₂ O ₃	0.16	0.09	10.2	1.3	0.8	0.5	3.2	1.6	0.36
Ni ₃ -Co ₂ Mo ₁₀ /Al ₂ O ₃	0.14	0.21	9.9	1.3	2.0	1.6	3.3	1.7	0.35
Ni ₆ -Co ₂ Mo ₁₀ /Al ₂ O ₃	0.11	0.34	10.1	1.3	3.8	2.5	3.6	2.0	0.32

Увеличение $\text{Co}(\text{Ni})/\text{Mo}$ приводило к одновременному росту и длины, и количества слоев MoS_2 в упаковке частиц $(\text{Ni})\text{CoMoS}$ фазы. Такие изменения морфологии частиц, вероятно, связаны с ослаблением их взаимодействия с носителем при увеличении степени промотирования. С увеличением отношения $\text{Co}(\text{Ni})/\text{Mo}$ эффективное содержание Co в CoMoS фазе (рис. 19 а) на поверхности CoMo катализаторов проходило через максимум (при $\lambda = 0.35$), а количество частиц Co^{2+} и Co_9S_8 увеличивалось с большей скоростью последних. При этом в NiCoMo катализаторах (рис. 19 б) содержание всех Ni частиц возрастало, а содержание NiS было больше, чем NiWS при $\lambda = 0.45$.

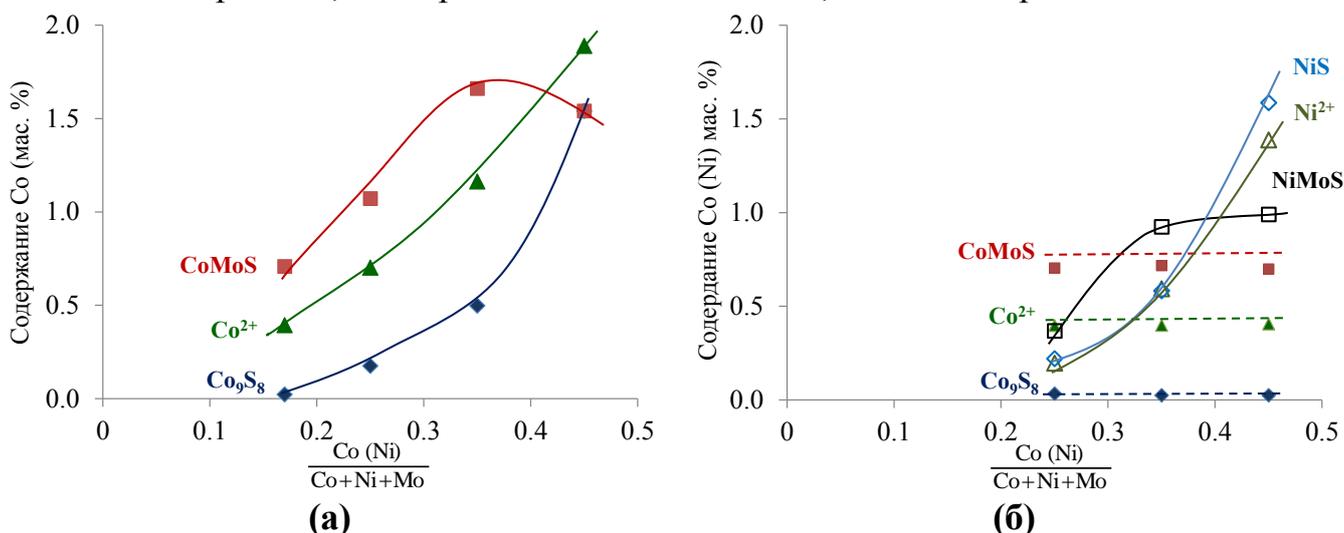


Рис. 19. Зависимость эффективного содержания Co и Ni частиц от степени промотирования $\text{Co}(\text{Ni})/(\text{Co}+\text{Ni}+\text{Mo})$ для $\text{Co}_x\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (а) и $\text{Ni}_x\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (б) катализаторов

Активность в ГДС ДБТ (рис. 20) с увеличением $\text{Co}(\text{Ni})/\text{Mo}$ проходила через максимум при $\lambda = 0.35$. ГДС активность триметаллических NiCoMo катализаторов была

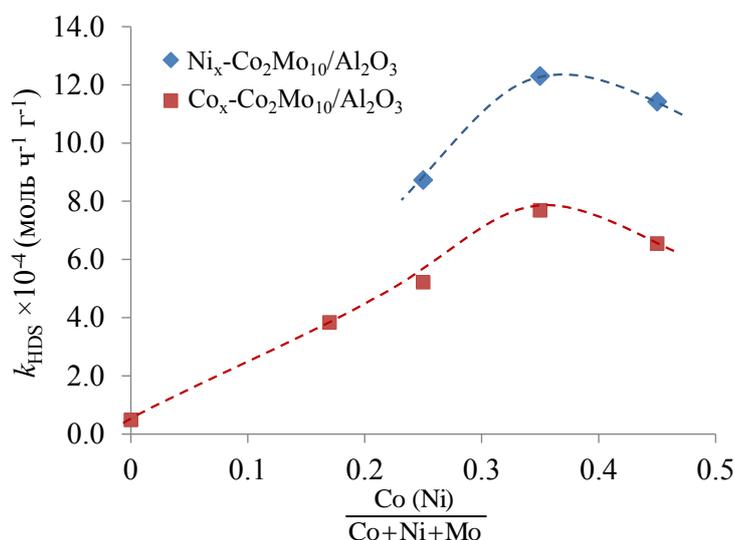


Рис. 20. Зависимость константы скорости ГДС ДБТ на $\text{Co}_x\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni}_x\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах от степени промотирования

функционируют несколько типов активных центров (КНЦ центры $\text{Mo}^{\text{IV}}_{\text{edge}}$ и промотированные CoMo и NiMo центры). Поэтому для NiCoMoS катализаторов справедливо следующее уравнение:

$$\text{TOF}_{\text{edge}} \times [\text{Mo}^{\text{IV}}_{\text{edge}}] = \text{TOF}_{\text{Mo}} \times [\text{Mo}] + \text{TOF}_{\text{Co}} \times [\text{Co}] + \text{TOF}_{\text{Ni}} \times [\text{Ni}], \quad (20)$$

где TOF_{edge} , TOF_{Mo} , TOF_{Co} и TOF_{Ni} – частоты оборотов (c^{-1}) всех реберных центров частиц $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$, непромотированных Mo , CoMo и NiMo центров, соответственно; $[\text{Mo}^{\text{IV}}_{\text{edge}}]$, $[\text{Mo}]$, $[\text{Co}]$ и $[\text{Ni}]$ – это число всех центров, непромотированных Mo , CoMo и NiMo центров (10^{20} ат г^{-1}), соответственно.

Используя уравнение (20), были рассчитаны частоты оборотов **табл. 13**.

Таблица 13. Содержание активных центров $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co}(\text{Ni})_x\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов и их частоты оборотов ($\times 10^{-4} \text{c}^{-1}$) в ГДС ДБТ

Катализатор	Число $\text{Mo}^{\text{IV}}_{\text{edge}}$ центров, 10^{20} ат г^{-1}	$\left(\frac{\text{Co}}{\text{Mo}}\right)_{\text{edge}}$	$\left(\frac{\text{Ni}}{\text{Mo}}\right)_{\text{edge}}$	TOF_{Pr}	$\text{TOF}_{\text{edge}} \times [\text{Mo}^{\text{IV}}_{\text{edge}}] = \text{TOF}_{\text{Mo}} \times [\text{Mo}] + \text{TOF}_{\text{Co}} \times [\text{Co}] + \text{TOF}_{\text{Ni}} \times [\text{Ni}]$			
					TOF_{edge}	TOF_{Mo}	TOF_{Co}	TOF_{Ni}
$\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.26	-	-	-	0.63	0.63	-	-
$\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.68	0.43	-	8.2	3.5	0.63	7.3	-
$\text{Co}_1\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.48	0.68	-	7.2	5.1	0.63	6.9	-
$\text{Co}_3\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.66	1.09	-	6.5	7.1	-	6.4	-
$\text{Co}_6\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.35	1.16	-	6.1	7.1	-	6.1	-
$\text{Ni}_1\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.64	0.44	0.23	11.2	7.5	0.63	7.3	17.9
$\text{Ni}_3\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.66	0.44	0.57	9.7	9.8	-	7.3	11.6
$\text{Ni}_6\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.66	0.45	0.64	8.9	9.7	-	7.3	10.0

Частота оборотов TOF_{edge} промотированного $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора в 5 раз

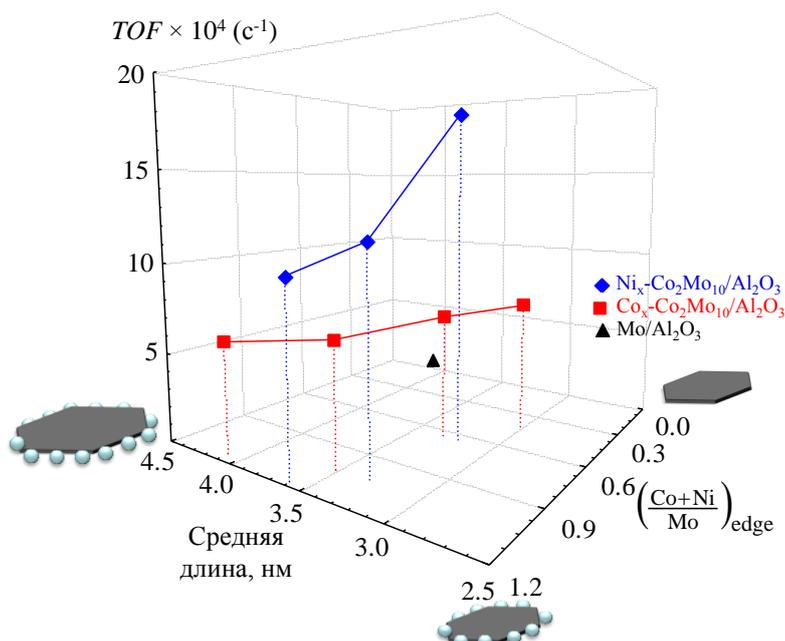


Рис. 21. 3D зависимость частоты оборотов в ГДС ДБТ на $\text{Co}_x\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni}_x\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах от степени промотирования ребер кристаллитов и средней длины частиц активной фазы

Частота оборотов промотированных центров (TOF_{Co}) или (TOF_{Ni}) с ростом содержания Co (Ni) в катализаторах обусловлено потерей смешанных центров, представляющих собой совокупность промотированных CoMo и Mo центров, имеющих согласно DFT расчетам Raybaud с соавт. [5] оптимальную энергию связи Mo-S , обеспечивающую максимальную активность.

Во *втором* разделе представлены результаты исследования эффекта спилловера водорода в катализаторах на основе $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПА}$ и сульфида кобальта.

С использованием $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ ГПК были получены катализаторы на носителях, модифицированных оксидами (сульфидами) переходных металлов (Co, Ni, Mn, Zn). Установлена линейная корреляция между активностью в ГДС ДБТ и способностью сульфидов переходных металлов поглощать водород. Наличие источника активированного водорода (NiS_x , CoS_x) на поверхности катализаторов оказывало положительное действие на их активность.

Были приготовлены $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Co}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы с различным содержанием Co в носителе (до 8.3 % мас.). Образцы обладали одинаковой морфологией, составом и степенью промотирования частиц CoMoS фазы и отличались друг от друга только содержанием

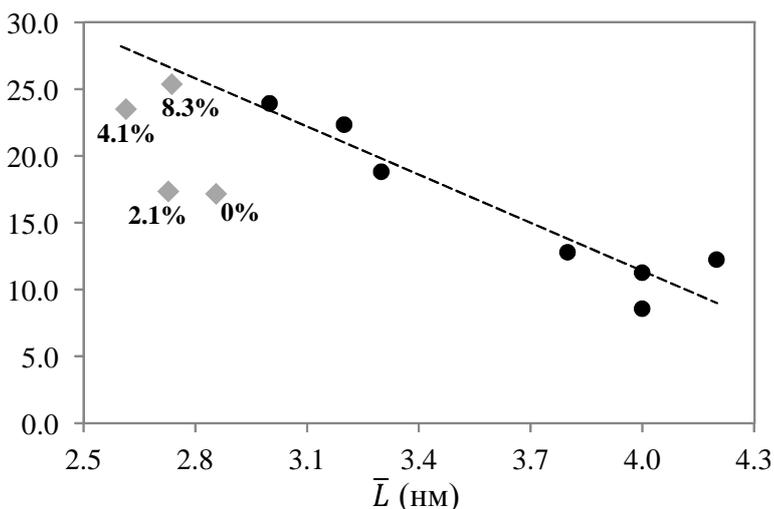


Рис. 22. Зависимость частоты оборотов в ГДС ДБТ на $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Co}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах от размера частиц CoMoS фазы.

◆ - настоящие результаты $T=275$ °C, ● - адаптировано из разд. 3.2 ($T=300$ °C).

В *третьем* разделе представлены результаты изучения влияния состава и морфологии частиц активной фазы $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, приготовленных на основе PW_{12} ГПА и цитрата никеля, на их каталитические свойства в ГИД и ГДС.

Для решения этой задачи были синтезированы катализаторы общей формулы $\lambda\text{-Ni-LK-PW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с различным отношением $\lambda=\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{W})$ и постоянным атомным отношением $\text{Ni}/\text{LK} = 1.5$ и содержанием W (24.6 мас. %). Для сравнения был приготовлен $0.11\text{-NiPW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ образец на основе никелевой соли ГПК $\text{Ni}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, а также $0.33\text{-NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор на основе метавольфрамата аммония и нитрата никеля. Кроме того, непромотированный $\text{PW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор был получен путем пропитки Al_2O_3 раствором PW_{12} ГПК.

При $\lambda = 0 - 0.33$ содержание Ni в NiWS фазе больше, чем NiS (табл. 15). Дальнейшее увеличение Ni приводит к обратным результатам, что обусловлено его склонностью к образованию отдельного сульфида NiS. С увеличением в катализаторах содержание Ni в NiWS фазе проходит через максимум при $\lambda = 0.45$. Использование ЛК в качестве комплексообразователя приводит к увеличению содержания Ni в частицах NiWS фазы, что вызвано «задержкой» преждевременного сульфидирования промотора.

Co_9S_8 на поверхности, его концентрация возрастала с добавлением Co в носитель. Это позволило исследовать роль Co_9S_8 на поверхности катализаторов гидроочистки. Было показано, что частицы Co_9S_8 оказывают значительный эффект на каталитические свойства (рис. 22). Катализаторы демонстрировали более высокую активность в ГДС ДБТ и 4,6-ДМДБТ, чем $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ аналог. Величина синергетического эффекта, выраженная приростом TOF, была равна 1.6 в ГДС ДБТ и 2.1 в ГДС 4,6-ДМДБТ.

Таблица 15. Состав и характеристики активной фазы Ni-ЛК-PW/Al₂O₃ катализаторов

Катализатор/ Al ₂ O ₃	$\frac{Ni}{Ni+W}$	Геометрические характеристики активной фазы			$(\frac{Ni}{W})_{edge}$	C_{NiWS} , мас. %	Относительно содержание, %					
		\bar{L} , нм	\bar{N}	D			Ni частиц			W частиц		
							NiWS	NiS	Ni ²⁺	WS ₂	WS _x O _y	W ⁶⁺
PW	0	5.3	1.8	0.23	-	-	-	-	-	42	13	44
0.11-Ni-ЛК-PW	0.11	4.9	1.8	0.24	0.37	0.4	64	24	12	54	6	40
0.24-Ni-ЛК-PW	0.24	5.2	1.8	0.23	0.91	0.6	51	34	15	54	4	42
0.33-Ni-ЛК-PW	0.33	5.8	1.9	0.21	1.28	1.2	50	32	18	64	5	31
0.45-Ni-ЛК-PW	0.45	6.6	2.1	0.18	1.29	1.7	32	49	19	67	6	27
0.60-Ni-ЛК-PW	0.60	7.6	2.3	0.16	1.26	1.6	29	53	18	72	4	24
0.11-NiPW	0.11	5.1	1.7	0.23	0.32	0.3	52	35	13	53	6	41
0.33-NiW	0.33	7.5	1.8	0.16	1.13	0.7	31	48	21	65	3	32

Активность катализаторов максимальна при $\lambda = 0.33 - 0.45$ (рис. 23 а). Катализаторы, полученные с использованием ЛК, показывают более высокую активность, чем их аналоги с одинаковым содержанием металлов (рис. 23 б).

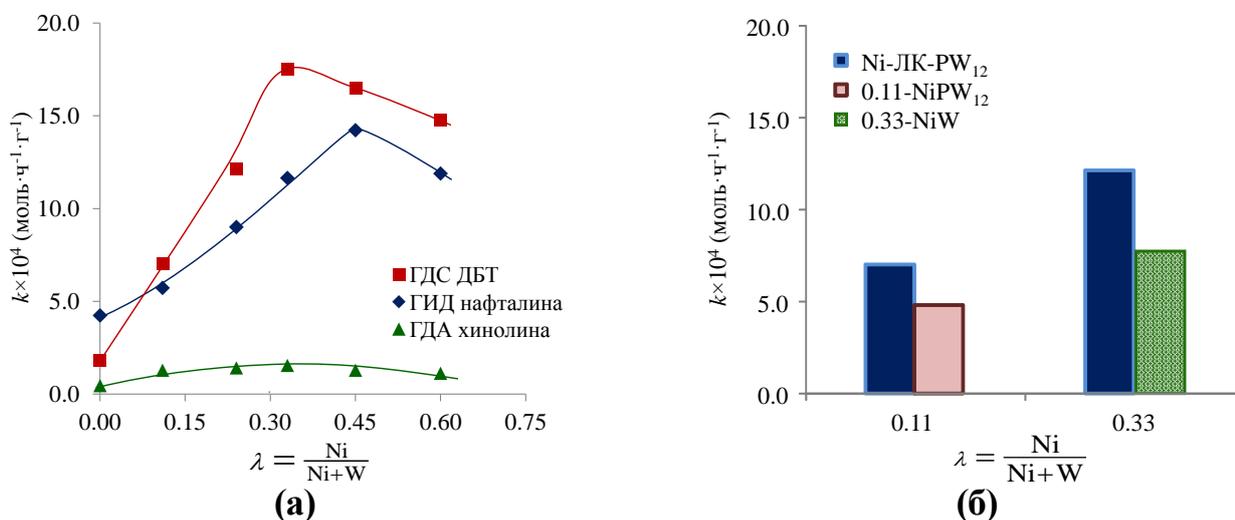


Рис. 23. Зависимость константы скорости ГДС ДБТ, ГИД нафталина и ГДА хинолина на Ni-ЛК-PW/Al₂O₃ катализаторах от степени промотирования (а) и сравнение с катализаторами, полученными без ЛК: 0.11-NiPW/Al₂O₃ и 0.33-NiW/Al₂O₃ в ГДС ДБТ (б)

Частота оборотов активных центров в ГДС ДБТ возрастала при снижении степени промотирования ребер кристаллитов $(Ni/W)_{edge}$ и средней длины частиц активной фазы. Наибольшая частота оборотов была у катализатора, имеющего $Ni/(Ni+W) = 0.24$. Однако максимальные конверсии реагентов были на образцах, имеющих $\lambda = 0.33 - 0.45$. Такие результаты обусловлены лучшим балансом между концентрацией активных центров и их производительностью.

В четвертом разделе представлены результаты проведения процесса гидроочистки дизельных фракций и вакуумного газойля на оптимизированных катализаторах, полученных с использованием ГПС и мезопористых и широкопористых образцов Al₂O₃. Состав сырья, условия процесса гидроочистки дизельных фракций и результаты испытаний приведены в табл. 16. Для приготовления катализатора гидроочистки вакуумного газойля использовали широкопористый носитель. Условия процесса и результаты испытаний катализаторов в гидроочистке вакуумного газойля представлены в табл. 17.

Таблица 16. Состав сырья, условия и результаты проведения процесса гидроочистки прямогонных и дизельных фракций на $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах

Характеристика сырья				Условия процесса				Содержание S в гидрогенерате, ppm
Состав сырья	Содержание			t, °C	ОСПС, ч ⁻¹	P, МПа	ВСГ/сырье, нл/л	
	S, мас. %	ПАУ, мас. %	N, ppm					
ПДФ	1.04	6.3	130	340	2.0	4.0	500	12
				340	1.7	4.0	500	6
ПДФ (80 %) ЛГЗК (20 %)	1.13	7.2	328	340	2.0	4.0	500	45
				360	2.0	4.0	500	10
ПДФ (70 %) ЛГКК (15 %) ЛГЗК (15 %)	1.15	8.6	322	340	1.5	4.0	500	33
				350	1.5	4.0	500	18
				360	1.5	4.0	500	5
ПДФ (50 %) ЛГКК (50 %)	1.17	11.9	275	340	2.0	4.0	500	175
				360	2.0	4.0	500	47

Таблица 17. Условия и результаты проведения процесса гидроочистки вакуумного газойля на $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiWS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах

Катализатор	Условия процесса гидроочистки				Содержание в гидрогенерате		
	t, °C	ОСПС, ч ⁻¹	P, МПа	ВСГ/сырье, нл/л	серы, ppm	азота, ppm	ПАУ, % мас.
$\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$	360	0.5	5.0	800	108	140	3.8
	360	1.0	5.0	800	310	242	4.0
	390	1.0	5.0	800	51	75	5.0
$\text{NiWS}/\text{Al}_2\text{O}_3$	360	0.5	5.0	800	120	147	3.9
	360	1.0	5.0	800	342	264	4.2
	390	1.0	5.0	800	60	82	5.2

Сравнение с литературными данными, а также с результатами, полученными в СамГТУ ранее, позволяет сделать вывод, что полученные образцы не уступают импортным аналогам и обеспечивают проведение энергоэффективного процесса гидроочистки.

Глава 6. К-(Co)MoS/Al₂O₃ катализаторы с пониженной гидрирующей активностью для селективной гидроочистки бензина каталитического крекинга и получения спиртов из синтез-газа

Шестая глава посвящена исследованию механизма подавления гидрирующей активности наноразмерных сульфидов переходных металлов с целью создания катализаторов для селективной гидроочистки БКК, а также получения спиртов из синтез-газа и состоит из трех разделов.

В *первом* разделе представлен состав и физико-химические свойства би- и триметаллических сульфидных $\text{K}_x\text{-(Co)PMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, приготовленных на основе $\text{PMo}_{12}\text{ГПК}$, цитрата кобальта и калия. Было синтезировано две серии катализаторов (**табл. 18**): $\text{K}_x\text{-PMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и промотированные кобальтом $\text{K}_x\text{-CoPMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, где x – содержание калия в катализаторе ($x = 0, 5, 7.5, 10$ и 15 % мас.). Содержание Mo в обеих сериях катализатора составляло 12 % мас., Co во второй серии – 3.7 % мас. С увеличением содержания калия относительная доля частиц MoS_2 и CoMoS росла. Таким образом, использование калия позволило увеличить степень сульфидирования обоих металлов с более селективным образованием CoMoS фазы, что явилось благоприятным для достижения

Таблица 18. Состав и характеристики активной фазы K(Co)-PMo/Al₂O₃ катализаторов

Катализатор/ Al ₂ O ₃	Геометрические характеристики активной фазы				$\left(\frac{Co}{Mo}\right)_{edge}$	C_{CoMoS} , мас. %	Относительно содержание, %					
	\bar{L} , нм	\bar{N}	$(f_e/f_c)_{Mo}$	$(f_e/f_c)_{CoMo}$			Со частиц			Мо частиц		
							CoMoS	Co ₉ S ₈	Co ²⁺	MoS ₂	MoS _x O _y	Mo ⁶⁺
PMo	3.4	1.6	3.8	-	-	-	-	-	-	70	10	20
K ₅ -PMo	3.9	1.6	4.6	-	-	-	-	-	-	80	7	12
K ₁₀ -PMo	5.0	2.1	6.3	-	-	-	-	-	-	82	8	10
K ₁₅ -PMo	5.8	2.4	7.6	-	-	-	-	-	-	86	7	7
CoPMo	3.8	1.5	-	2.5	0.57	0.70	40	19	41	70	16	14
K ₅ -CoPMo	4.6	1.8	-	4.6	0.81	0.71	43	22	35	74	14	12
K _{7.5} -CoPMo	4.9	1.9	-	5.3	0.87	0.73	46	22	32	74	12	14
K ₁₀ -CoPMo	5.4	2.1	-	6.4	0.93	0.84	49	29	23	76	13	11
K ₁₅ -CoPMo	6.3	2.4	-	7.6	1.10	0.98	53	32	16	82	10	10

высокой селективности в отношении ГДС, как было показано в разд. 3.2. С увеличением содержания калия значительно возросли средняя длина и число слоев (Co)MoS₂ в кристаллите как в случае непромотированной, так и промотированной серии.

Во *втором* разделе представлены результаты исследования каталитических свойств катализаторов K-(Co)PMo/Al₂O₃ в гидроочистке БКК. Сначала каталитические свойства были исследованы в гидроочистке модельного БКК: смеси тиофена (1000 ppm серы) и *n*-гексена-1 (36 % мас.) (**рис. 24**).

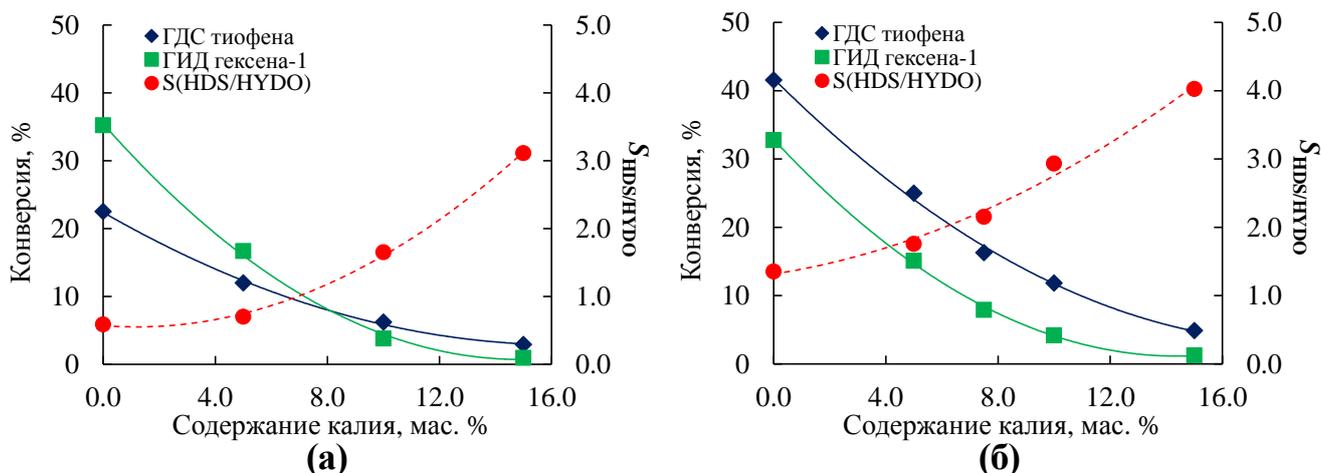


Рис. 24. Влияние содержания калия на каталитические свойства K_x-PMo/Al₂O₃ (а) и K_x-Co-PMo/Al₂O₃ (б) образцов в гидрогенолизе тиофена и гидрировании *n*-гексена-1

Добавление калия приводило к снижению и ГДС, и ГИД активности. При этом падение активности в случае ГИД было значительнее, чем ГДС. Коэффициент селективности в обоих случаях возрастал с увеличением содержания калия. Активность катализаторов K-(Co)PMo/Al₂O₃ могла снижаться только благодаря размерному эффекту ввиду того, что активные центры более крупных частиц проявляют меньшую активность. Однако сравнение значений TOF_{edge}, а также коэффициентов селективности CoMo/Al₂O₃ катализаторов (разд. 3.2) и KCoMoS/Al₂O₃ образцов выявило, что при одинаковой дисперсности частиц активной фазы частоты оборотов активных центров триметаллических кристаллитов KCoMoS меньше, чем биметаллических CoMoS, а коэффициенты селективности, наоборот, выше (**рис. 25**). Установленные изменения характеристик и свойств частиц

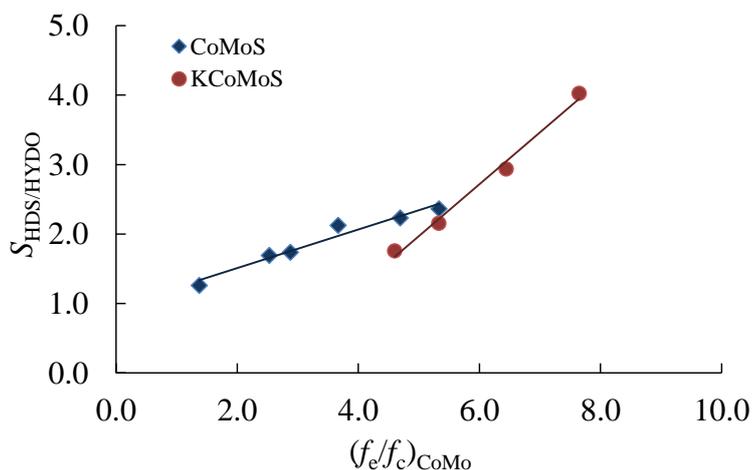


Рис. 25. Зависимость коэффициента селективности CoMo/Al₂O₃ (разд. 3.2) и K_x-CoPMo/Al₂O₃ катализаторов в гидроочистке модельного БКК от отношения промотированных реберных центров к угловым $(f_e/f_c)_{\text{CoMo}}$

центров, имеющих отличную от традиционных электронную структуру, что, в свою очередь, приводит к изменению каталитических свойств.

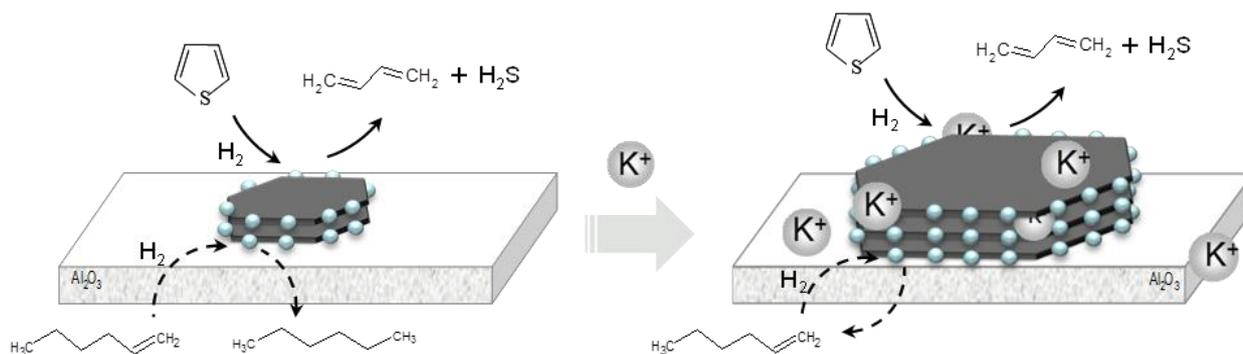


Рис. 26. Схема взаимодействия калия с активной фазой катализатора гидроочистки

Катализаторы испытывали в гидроочистке тяжелой части (110 °С – КК) БКК, полученного с установки каталитического крекинга с лифт-реактором (ЗАО «Рязанская НПК»), при 240 – 320 °С, 1.5 МПа, ОСПС 3.0 – 10.0 ч⁻¹, H₂/сырье 100 нл/л. С увеличением температуры происходило закономерное увеличение и степени ГИД олефинов, и степени ГДС для всех катализаторов (рис. 27). В случае ГДС зависимости «конверсия – температура» имели схожий характер для всех образцов. Однако с ростом содержания калия температура оказывает меньший эффект на конверсию олефинов. В результате коэффициент селективности проходил через максимум при 280°С. Активность в ГДС и ГИД олефинов БКК снижалась с увеличением содержания калия (рис. 28), а коэффициент селективности проходил через максимум при 7.5 % мас. калия. С увеличением концентрации калия кажущаяся энергия активации и предэкспоненциальный множитель ГДС и ГИД снижались, что свидетельствовало в пользу изменения природы и концентрации обоих типов активных центров.

На основании полученных данных была предложена блок-схема процесса селективной гидроочистки БКК (рис. 29).

активной фазы указывают на то, что калий, вероятно, может частично встраиваться в сульфидную активную фазу, изменяя ее морфологию (средняя длина частиц и число слоев MoS₂ в упаковке значительно увеличиваются), а также природу активных центров (рис. 26). Возможно, частичная интеркаляция калия в сульфидную фазу и взаимодействие с CoMo и Mo центрами приводит к образованию нового типа активных

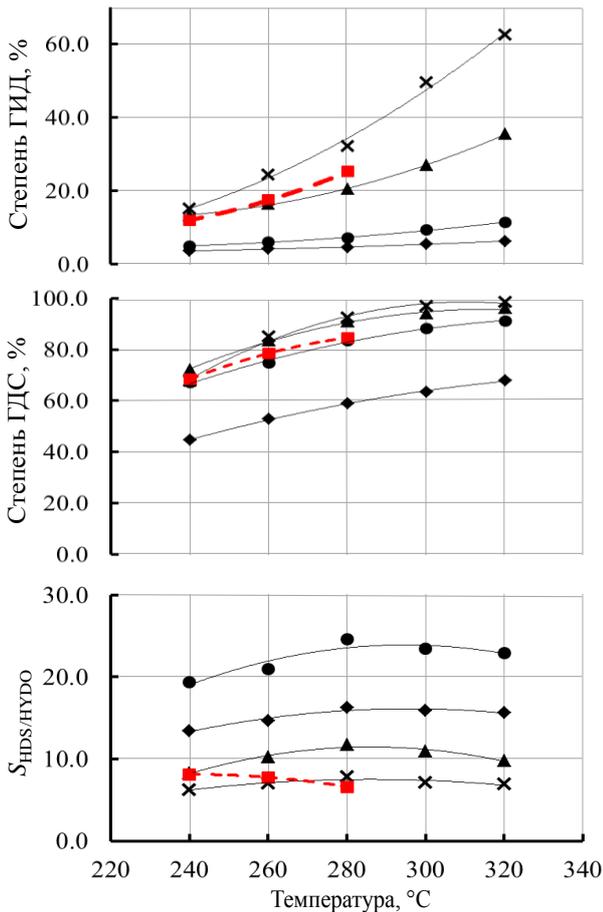


Рис. 27. Зависимость степени ГДС, ГИД и коэффициента селективности от температуры процесса гидроочистки на K_x - $CoPMo/Al_2O_3$ катализаторах (x – 0 % мас. калия, \blacktriangle – 5 % мас. калия, \bullet – 7.5 % мас. калия, \blacklozenge – 15 % мас. калия, - - - НКЮ-100)

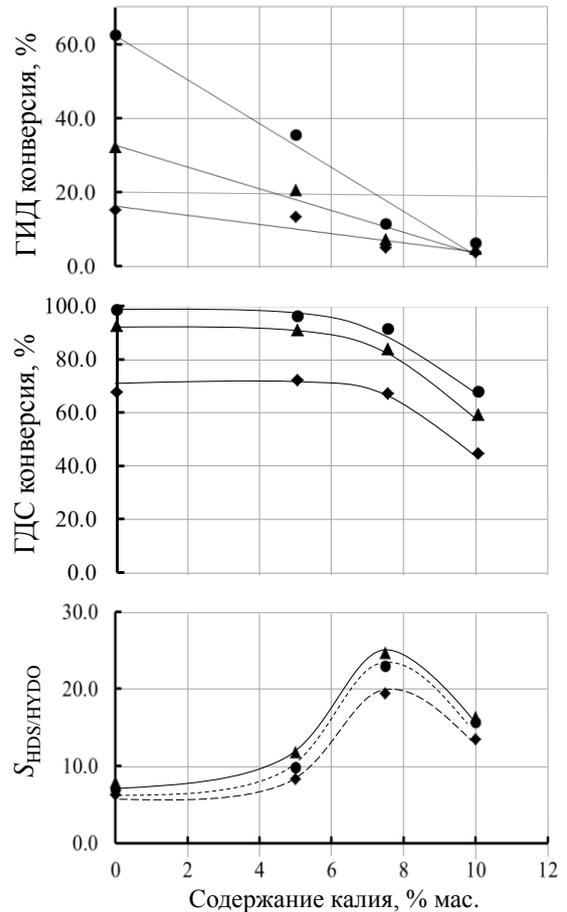


Рис. 28. Зависимость степени ГДС, ГИД и коэффициента селективности от содержания калия в катализаторах K_x - $CoPMo/Al_2O_3$ при разных температурах процесса гидроочистки (\blacklozenge – 240 °C, \blacktriangle – 280 °C, \bullet – 320 °C).

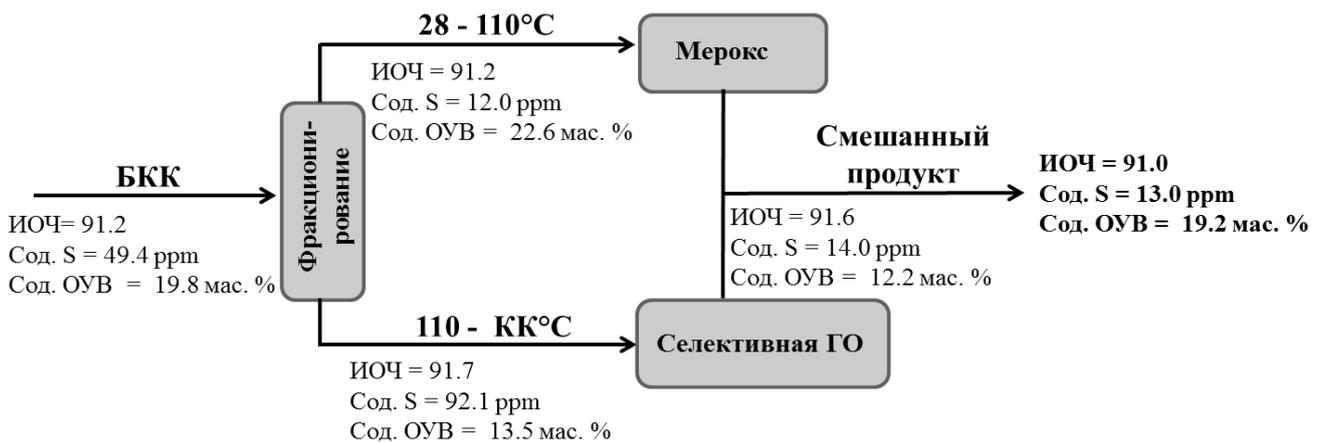


Рис. 29. Блок-схема процесса селективной гидроочистки БКК

Исходное сырье фракционируется на легкую и тяжелую части. При этом фр. НК-110°C из БКК ЗАО «РНПК» содержит 12 ppm серы и 22.6 % мас. олефинов. Основные серосодержащие соединения в легкой фракции – меркаптаны, поэтому для их удаления будет целесообразно применить процесс Мерокс. Фракция 110°C-КК подвергается процессу селективной гидроочистки на $K_{7.5}$ - $CoPMo/Al_2O_3$ катализаторе. В результате

содержание серы снижается до 14 ppm, а олефинов – на 0.6 % мас. (степень ГДС составляет ~ 85%, а степень ГИД ~ 4%). Далее гидрогенизат смешивается с легкой фракцией и получается очищенный БКК с содержанием серы 13 ppm и олефинов 19.6 % мас. Процесс обеспечивает сохранение октанового числа смесового продукта по сравнению с исходным БКК. При этом по содержанию серы достигается уровень, позволяющий после компаундирования с другими бензиновыми фракциями получить товарный бензин, удовлетворяющий требованиям Технического регламента по Классу 5.

В *третьем* разделе представлены результаты исследования каталитических свойств $K-(Co)PMo/Al_2O_3$ катализаторов в получении спиртов из синтез-газа.

Каталитические свойства в реакции синтеза спиртов изучали¹ на установке с точным трубчатый реактором при следующих условиях: $P = 5.1$ МПа, $T = 300-360$ °С, объемная скорость – 760 мл·ч⁻¹·Г_{кат}⁻¹, $m_{кат} = 3$ г. Сырьём служил синтез-газ (CO:H₂:Ar = 1.0:1.0:0.2 % об.) с добавкой аргона в качестве внутреннего стандарта.

При содержании калия < 5 мас. % выход спиртов был наименьший (рис. 30).

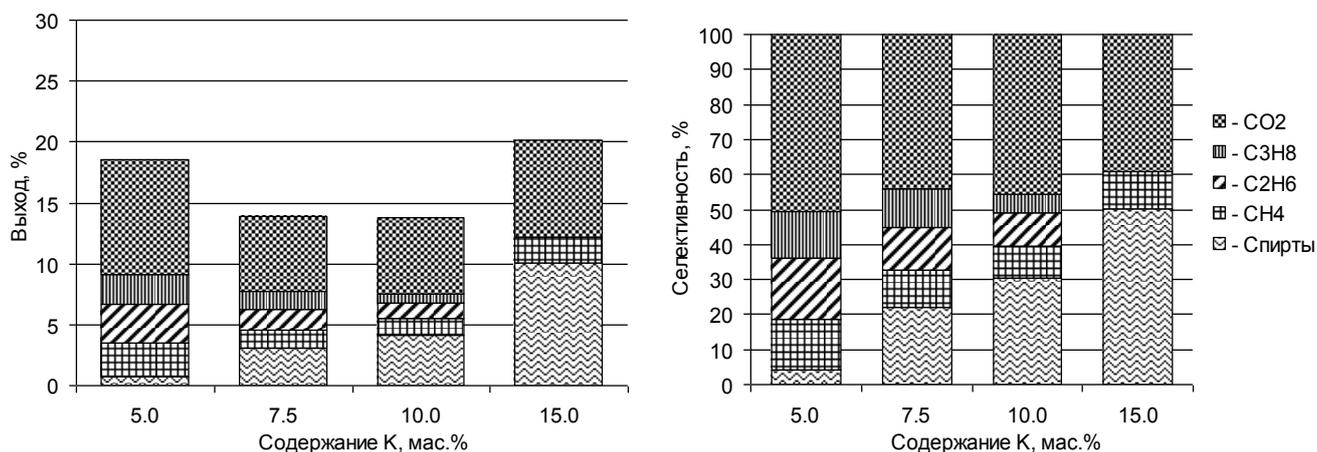


Рис. 30. Влияние содержания калия в $K_x-CoPMo/Al_2O_3$ катализаторах на выход и селективность продуктов реакции конверсии синтез-газа ($T=340$ °С).

Увеличение содержания калия в катализаторе приводит к возрастанию выхода спиртов и подавлению реакций образования углеводородов. Селективность образования CO_2 сохраняется в диапазоне 40–50% и не зависит от концентрации калия. При этом изменяется состав углеводородов, в отсутствие калия образуются углеводороды C_1-C_4 , тогда как при 15 мас. % калия единственным углеводородом является метан. Основную часть получаемых при конверсии синтез-газа жидких продуктов составляют спирты C_1-C_4 (>85 мас. %), при этом этанол и пропанол преобладают над метанолом, а бутанол присутствует в форме первичных линейного и изомерного спиртов.

¹ Испытания проводились в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН. Автор благодарит за совместные исследования В.М. Когана и В.С. Дорохова.

Глава 7. Совместная гидроочистка растительного и нефтяного сырья на Co(Ni)MoS катализаторах, нанесенных на зауглероженные носители

Седьмая глава посвящена исследованию совместной гидроочистки растительного и нефтяного сырья на Co(Ni)MoS катализаторах, нанесенных на зауглероженные носители, и состоит из четырех разделов.

В первом разделе представлены результаты исследования синергетического эффекта в катализе реакции ГДО гваякола биметаллическими сульфидами переходных металлов, полученными на основе ГПС структуры Андерсона. Катализаторы и их характеристики представлены в табл. 1. Схожие закономерности (рис. 31), полученные при изучении реакций ГИД и гидрогенолиза различных гетероатомных соединений на XMo_6S/Al_2O_3 катализаторах, указывают на близкую природу центров ГИД, ГДС и ГДО.

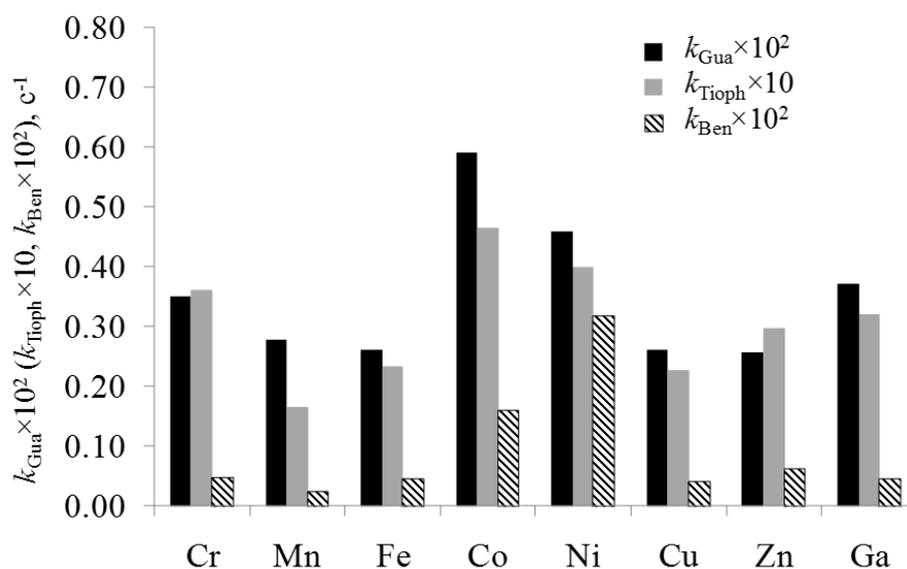


Рис. 31. Константы скорости ГДО гваякола (k_{Gua}), ГДС тιοфена (k_{Tioph}) и ГИД бензола (k_{Ben}) в присутствии XMo_6/Al_2O_3 катализаторов при 260 °С. Данные по ГДС тιοфена и ГИД бензола адаптированы из разд. 3.1.

Более медленная скорость реакции ГДО, в сравнении с ГДС (рис. 31), может лимитировать процесс совместной гидропереработки нефтяного и растительного сырья, а кислородсодержащие соединения способны ингибировать целевые превращения.

Во втором разделе изучали влияние кислородсодержащих соединений на глубину и селективность ГИД и гидрогенолиза гетероароматических соединений на Co(Ni)Mo₆S/Al₂O₃ катализаторах. Было выполнено две серии экспериментов. В первой исследовали влияние кислородсодержащих соединений и хинолина на ГДС ДБТ и ГИД нафталина. Во второй изучали влияние кислородсодержащих соединений на совместную гидроочистку ДБТ, нафталина, ДМДС и хинолина. Зависимость экспериментальных и расчетных (по уравнению Ленгмюра-Хиншельвуда) значений степени ингибирования реакций ГДС ДБТ (k'_{DBT}/k_{DBT}) на Co(Ni)Mo₆S/Al₂O₃ катализаторах представлены на рис. 32.

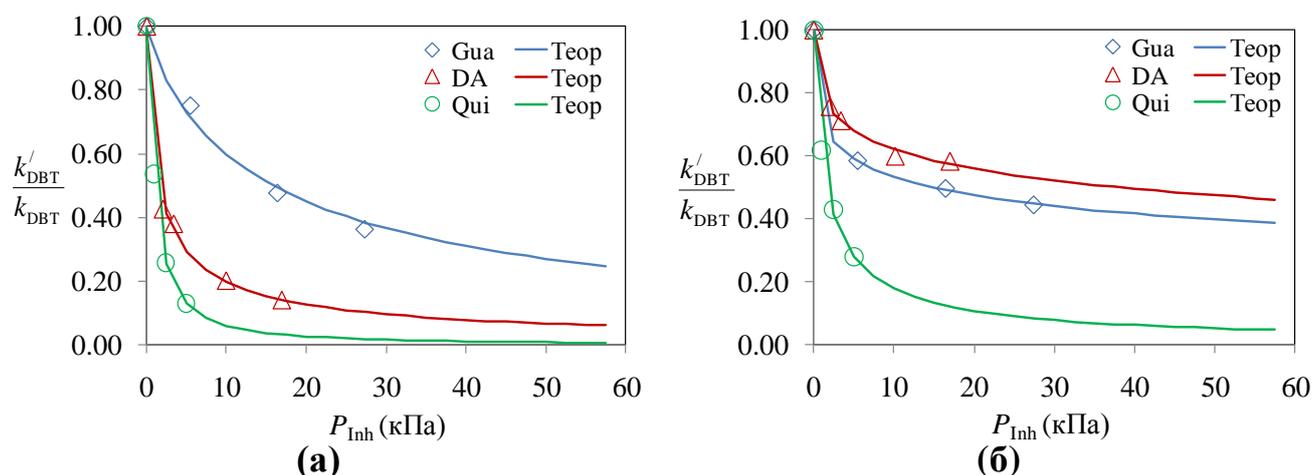


Рис. 32. Зависимость степени ингибирования ГДС ДБТ от парциального давления ингибитора: гваякола (Gua), додекановой кислотой (DA) или хинолина (Qui). Маркеры – экспериментальные данные, линии – теоретические.
(а) $\text{CoMo}_6\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор, (б) $\text{NiMo}_6\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор

Наиболее сильным ингибитором реакций ГДС и ГИД оказался хинолин, поскольку значения его кажущихся констант адсорбции на обоих катализаторах выше, чем значения K_{Inh} кислородсодержащих соединений (табл. 19).

Таблица 19. Значения кажущихся констант адсорбции и показателей степеней ингибиторов реакций ГДС ДБТ, ГИД нафталина и ГДА хинолина

Ингибитор	$\text{CoMo}_6\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор						$\text{NiMo}_6\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор					
	ГДС ДБТ		ГИД нафталина		ГДА хинолина		ГДС ДБТ		ГИД нафталина		ГДА хинолина	
	n	$K_{\text{Inh},1}$ кПа ⁻¹	n	$K_{\text{Inh},1}$ кПа ⁻¹	n	$K_{\text{Inh},1}$ кПа ⁻¹	n	$K_{\text{Inh},1}$ кПа ⁻¹	n	$K_{\text{Inh},1}$ кПа ⁻¹	n	$K_{\text{Inh},1}$ кПа ⁻¹
Гваякол	0.86	0.06	0.73	0.05	0.65	0.01	0.34	0.07	0.86	0.11	0.83	0.11
Додекановая кислота	0.76	0.64	0.33	0.20	0.68	0.08	0.37	0.03	0.62	0.04	0.57	0.05
Хинолин	1.20	0.97	1.83	0.82	-	-	0.86	0.60	0.78	2.01	-	-

В то же время K_{Inh} гваякола и додекановой кислоты заметно отличаются для $\text{CoMo}_6\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMo}_6\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора. K_{Inh} додекановой кислоты выше на $\text{CoMo}_6\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе, чем на $\text{NiMo}_6\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в обеих реакциях (ГДС ДБТ и ГИД нафталина). Кроме того, значения K_{Inh} додекановой кислоты выше, чем значения гваякола на $\text{CoMo}_6\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$, и наоборот, K_{Inh} гваякола больше, чем K_{Inh} додекановой кислоты на $\text{NiMo}_6\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе.

В *третьем разделе* рассмотрено влияние природы носителя и степени его зауглероживания на активность и стабильность $\text{Co-PMo}/\text{Sup}$ катализаторов в ГДО гваякола.

Сначала исследовали влияние кислотности носителей на активность катализаторов в ГДО гваякола. Было использовано четыре образца Al_2O_3 -содержащих носителей (Al_2O_3 , Al_2O_3 -ZSM-5, Al_2O_3 -BETA, $\text{C}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$) и сибунит, отличающихся составом и кислотностью. Было показано, что в ГДО кислородсодержащего сырья более пригодны инертные носители. Однако, как известно, угли имеют ряд недостатков, ограничивающих их применение в промышленности: низкая насыпная плотность, боль-

шая доля микропор, невозможность регенерации и прочее. Решение проблемы может заключаться в использовании зауглероженного Al_2O_3 , сочетающего достоинства обоих типов носителей: высокую насыпную плотность, необходимые для преодоления внутренней диффузии размеры пор, и инертность поверхности, снижающая скорость коксообразования и, тем самым, повышающая каталитическую стабильность.

Далее изучали влияние природы носителей и их зауглероживания на состав и морфологию CoMoS фазы и каталитические свойства в ГДО гваякола. Было взято 4 образца носителей (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 и ZrO_2), и все они были зауглерожены до содержания углерода ~ 2 и 6 % мас. На их основе далее были приготовлены Co-PMo/Sup катализаторы с одинаковым содержанием металлов ~ 12.6 % мас. Mo и 4 мас. % Co. Состав и физико-химические характеристики синтезированных катализаторов представлены в табл. 20.

Таблица 20. Состав и физико-химические характеристики синтезированных Co-PMo/Sup катализаторов в сульфидном состоянии

Носитель Sup ката- лизатора	Текстурные ха- рактеристики			Геометрические характеристики активной фазы			Mo/Э ¹	(Co/Mo) _{tot} ¹	(Co/Mo) _{edge}	C _{CoMoS} , % мас.
	S _{БЭТ} , м ² /г	V _Р , см ³ /г	R _{3ф} , А	L̄, нм	N̄	D				
Al ₂ O ₃	175	0.25	46/19	2.6	1.4	0.43	0.17	0.40	0.51	1.38
C ₂ /Al ₂ O ₃	170	0.23	46/19	2.4	1.5	0.46	0.16	0.47	0.61	1.90
C ₆ /Al ₂ O ₃	166	0.20	46/19	2.9	1.6	0.39	0.24	0.48	0.63	2.17
SiO ₂	262	0.48	40	3.0	1.7	0.38	0.08	0.33	0.61	0.71
C ₂ /SiO ₂	237	0.45	40	4.1	1.8	0.29	0.08	0.34	0.83	0.82
C ₆ /SiO ₂	238	0.38	40/19	4.3	1.8	0.27	0.07	0.44	1.22	0.99
TiO ₂	84	0.21	19	4.1	1.6	0.29	0.65	0.43	1.08	3.82
C ₂ /TiO ₂	86	0.19	19	4.2	1.7	0.28	0.63	0.45	1.19	3.70
C ₆ /TiO ₂	102	0.15	19	4.4	1.8	0.27	0.60	0.37	0.96	2.66
ZrO ₂	64	0.14	19	3.3	1.7	0.35	1.12	0.53	1.04	4.75
C ₂ /ZrO ₂	68	0.13	19	3.4	1.9	0.34	0.77	0.52	1.05	4.17
C ₆ /ZrO ₂	88	0.14	19	3.8	2.1	0.30	0.36	0.38	0.99	1.89

¹ – отношение поверхностных концентраций (ат. %) Mo/Э, где Э = Al, Si, Ti и Zr, а также Co/Mo, определенные методом РФЭС.

Удельная поверхность и объем пор катализаторов в зависимости от природы носителей снижается в ряду $SiO_2 > Al_2O_3 > TiO_2 \approx ZrO_2$ – что, безусловно, обусловлено свойствами самих подложек. Средняя длина частиц CoMoS фазы в зависимости от природы носителей снижается в ряду $TiO_2 > SiO_2 \approx ZrO_2 > Al_2O_3$, а среднее число слоев MoS₂ в упаковке снижается в ряду $ZrO_2 > TiO_2 \approx SiO_2 > Al_2O_3$. Такие изменения связаны с различиями в степени взаимодействия активной фазы с химически разными носителями, а также значением их удельной поверхности.

Максимальную активность имели катализаторы на основе Al_2O_3 и SiO_2 , менее активны образцы, нанесенные на ZrO_2 и TiO_2 . Катализаторы на основе зауглероженных носителей по сравнению с исходными подложками показывали более высокую активность в случае C_x/Al₂O₃ и C_x/TiO₂ и меньшую активность – C_x/SiO₂ и C_x/ZrO₂. С увели-

чением степени зауглероживания носителей $S_{\text{Phe/Cat}}$ возрастала. Константа скорости удаления кислорода увеличивалась с уменьшением средней длины частиц активной фазы и с увеличением содержания Со в частицах СоМоS (рис. 33). В зависимости от носителя величина TOF_{HDO} снижалась в ряду $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 \approx \text{TiO}_2$.

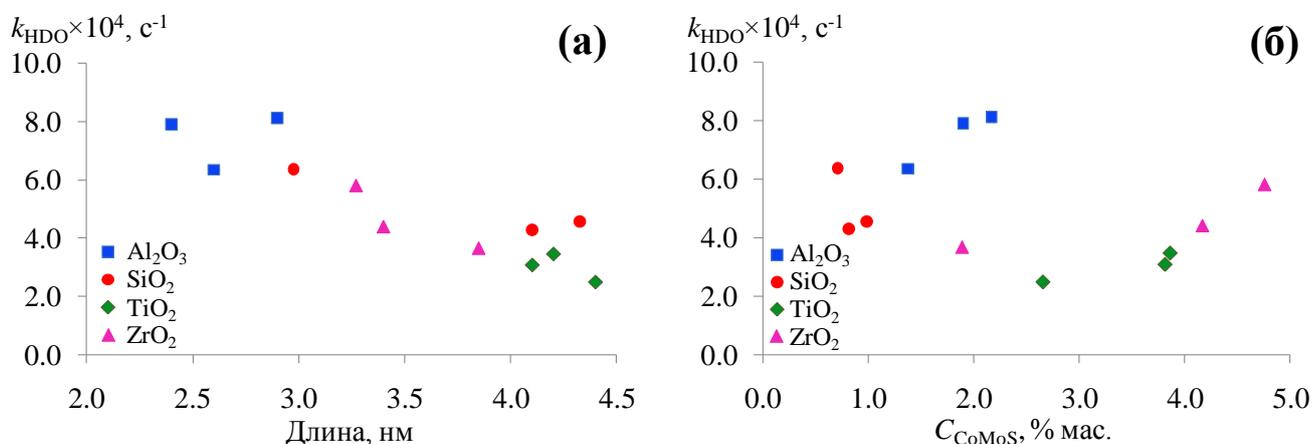


Рис. 33. Зависимость константы скорости удаления кислорода при 300 °С в ГДО гваякола от длины частиц активной фазы (а) и содержания Со в СоМоS фазе (б)

Гидроочистку смесового сырья ПДФ (186-365 °С, 0.92 % мас. серы) и рафинированного подсолнечного масла «Слобода» (0-15 мас. %) проводили на проточной установке (четвёртый раздел). Условия: $T = 280-360$ °С, $P = 4.0$ МПа, ОСПС 1.0-4.0 ч⁻¹, $\text{H}_2/\text{сырье}$ 500 нл/л. Для экспериментов были выбраны Со-РМо/ Al_2O_3 , Ni-РМо/ Al_2O_3 и Ni-РМо/ $\text{C}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы. В выбранных условиях на всех катализаторах конверсия триглицеридов достигала 100 % согласно данным анализа гидрогенизатов методом ИК-спектроскопии. С увеличением содержания РМ в сырье остаточное содержание серы в гидрогенизате, полученном на Со-РМо/ Al_2O_3 катализаторе, возрастало в несколько раз (рис. 34). На Ni-РМо образцах содержание серы в гидрогенизате практически не менялось при добавлении РМ. Такие эффекты обусловлены различными

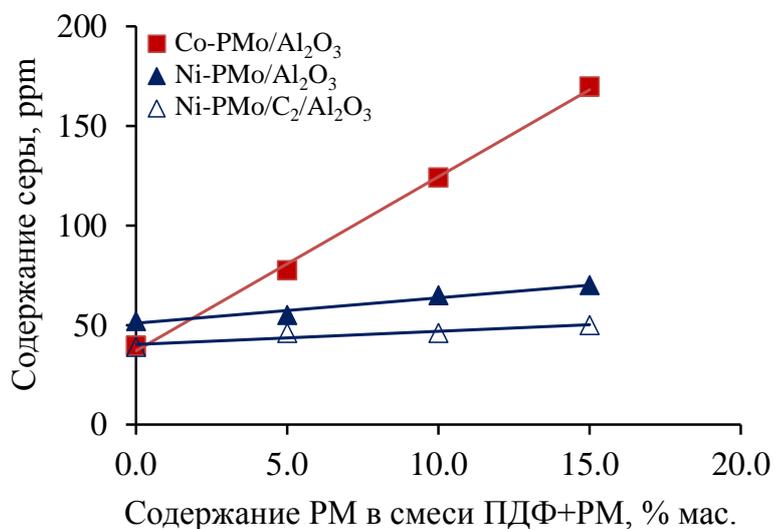


Рис. 34. Зависимость остаточного содержания серы в гидрогенизате, полученном в процессе совместной гидроочистки ПДФ и РМ, от содержания РМ в сырье

величинами констант адсорбции кислородсодержащих ингибиторов, а также образующего СО. Образец Ni-РМо/ $\text{C}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ более эффективен в процессе совместной гидроочистки ПДФ и РМ. Содержание азота снижалось симбатно изменению серы, а содержание ароматических углеводородов не изменялось при вовлечении РМ в гидроочистку. При гидроочистке сырья с содержанием РМ 15 % мас. цетановое число гидрогенизата

увеличивалось на 5 п., что связано с превращением триглицеридов в линейные алканы, при этом закономерно повышалась температура застывания на ~ 5 °С.

Определены основные кинетические параметры совместной гидроочистки ПДФ и РМ. При использовании Co-PMo/Al₂O₃ катализатора вовлечение РМ необходимо компенсировать повышением температуры процесса на 19 °С. Применение Ni-PMo/Sup катализаторов позволяет намного энергоэффективнее (без изменения температуры) проводить этот процесс.

Стабильность катализаторов оценивали в жестких условиях по ускоренной степени дезактивации (табл. 21): для этого поднимали температуру процесса до 380 °С (режим УД) при гидроочистке смесового сырья. Процесс проводили в течение 50 ч. Далее следовал режим И2, аналогичный первоначальному И1. Степень дезактивации в ГДС (*Dd_S*) и ГИД (*Dd_{ПАУ}*) оценивали по потере активностей на режиме И3 по сравнению с И1.

Таблица 21. Условия и результаты определения ускоренной дезактивации катализаторов

Катализатор	Условия процесса ГО ¹				Содержание в гидрогенезате		Степень дезактивации, %		Содержание кокса, % мас.
	Режим	T, °С	P, МПа	K, нл/л	S, ppm	ПАУ, % мас.	<i>Dd_S</i>	<i>Dd_{ПАУ}</i>	
Co-PMo/Al ₂ O ₃	И1	340	4.0	500	170	1.5	318	60	7.3
	УД	380	1.0	150	957	5.6			
	И2	340	4.0	500	710	2.4			
Ni-PMo/Al ₂ O ₃	И1	340	4.0	500	70	1.3	263	43	6.1
	УД	380	1.0	150	300	4.2			
	И2	340	4.0	500	254	1.9			
Ni-PMo/C ₂ /Al ₂ O ₃	И1	340	4.0	500	50	1.3	184	18	5.7
	УД	380	1.0	150	231	3.9			
	И2	340	4.0	500	142	1.6			

¹ – ОСПС была постоянной и равной 2.0 ч⁻¹

Степень дезактивации катализаторов в гидроочистке ПДФ и РМ значительно выше, чем значения, установленные ранее при изучении стабильности в гидроочистке ПДФ и газойлей вторичных процессов (15-30%). Co-PMo/Al₂O₃ катализатор более существенно подвергается дезактивации, чем Ni-PMo/C₂/Sup образцы. Ni-PMo/C₂/Al₂O₃ катализатор на основе зауглероженного Al₂O₃ проявляет наибольшую стабильность среди изученных систем.

Глава 8. Концепция межслойной динамики и принципы молекулярного дизайна катализаторов гидроочистки

Восьмая глава посвящена развитию концепции межслойной динамики, созданию «динамической» модели активных центров сульфидов переходных металлов, а также принципам молекулярного дизайна катализаторов гидроочистки и состоит из двух разделов.

В *первом разделе* представлены литературные данные и экспериментальные результаты, лежащие в основе «динамической» модели. Современные теоретические представления о катализе сульфидными переходными металлами базируются на трех ос-

новых моделях: модели Co(Ni)MoS фазы, электронной модели промотирования и «рёбно-обручевой» модели. Эти модели часто используются для объяснения многих эмпирических корреляций между каталитическими свойствами и составом и/или строением активного компонента. Существенным ограничением их использования для создания новых катализаторов является то, что они позволяют рассмотреть только частные вопросы влияния природы промотора и морфологии непромотированной активной фазы на каталитические свойства.

В 2008 г. мы предложили новую «динамическую» модель функционирования активных центров катализатора, основываясь как на экспериментальных данных, так и на фундаментальных концепциях катализа сульфидами. В основе концепции лежал «вытеснительный» механизм ГДС, предложенный В.М. Коганым с сотр. [6], согласно которому в процессе реакции происходит вытеснение части серы катализатора («подвижная» сера) серой, поступающей из тиофена, а также экспериментальные свидетельства подвижности атомов промотора в процессе гидроочистки (см. *разд. 3.3 и 4.1*).

Основные положения концепции межслойной динамики:

1. Механизм катализа сульфидами переходных металлов включает стадии обмена атомами серы, промотора (Co, Ni), H₂ и вакансий между слоями кристаллита MoS₂. Скорость (частота) таких перемещений характеризует активность катализатора. «Динамическая» модель объясняет изменение состава Co(Ni)-Mo-S фазы в условиях реакции подвижностью атомов серы и промотора, перемещающихся между слоями MoS₂.
2. Перенос электрона от атома промотора на Mo, последующее ослабление связи Mo-S и образование вакансии инициируются гетеролитической диссоциацией молекулярного водорода с образованием H⁺ и H и адсорбцией гидридного водорода на атоме промотора.
3. Вероятность промотирования активных центров, расположенных на рёбрах MoS₂ в два раза выше, чем центров, расположенных на обручах. Поэтому на рёбрах преимущественно происходят реакции ГДС, а на обручах – ГИД.
4. Развиваемая модель предполагает, что более активный в ГДС «быстрый» центр представляет собой совокупность промотированного и непромотированного кластеров

"Быстрый" центр - Тип II (ГДС) "Медленный" центр (ГИД) MoS₂ (смешанный центр), расположенных на одном (тип I) или на соседних (тип II) слоях его кристаллита (**рис. 35**). Менее активный «медленный» центр представляет собой единичный кластер непромотированного MoS₂, на этом Mo^{IV} центре преимущественно протекают реакции ГИД.

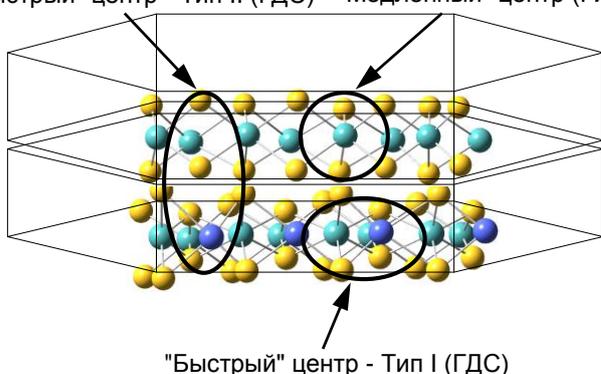


Рис. 35. Схема промотированного кристаллита CoMoS. Синие атомы – Co, бирюзовые – Mo, желтые – S.

Предложенная модель позволяет выработать критерии оценки эффективности работы катализаторов гидроочистки.

Во *втором разделе* сформулированы принципы молекулярного дизайна катализаторов гидроочистки различной функциональной направленности.

Наблюдаемые в работе зависимости частоты оборотов активных центров от длины наночастиц активной фазы CoMoS (разд. 3.2, 4.1, 7.3), NiCoMoS (разд. 5.1), NiWS (разд. 4.2 и 5.3) и KCoMoS (разд. 6.2) и степени промотирования кристаллитов MoS₂ или WS₂ соответствуют динамической модели и позволяют выработать критерии, которым должны отвечать катализаторы гидроочистки различной функциональной направленности (**табл. 22**).

Таблица 22. Принципы создания Co(Ni)Mo(W)S фазы катализаторов с заданными свойствами

Процесс	Состав активной фазы	Морфология частиц		Степень промотирования кристаллитов Mo(W)S ₂	Содержание активных центров Co(Ni)Mo(W), % мас.	Активация и спилловер водорода	Ссылки
		Среднее число слоев Mo(W)S ₂ в упаковке	Средняя длина частиц, нм				
Глубокая гидроочистка бензинов	CoMoS NiMoS	≥ 1	2 – 4	0.1 – 0.6	> 0.6	Необходимы	[3,6, 10,16]
Глубокая гидроочистка нефтяных фракций и остатков	CoMoS, NiMoS, NiCoMoS, NiWS, NiMoWS	≥ 1.6	2 – 3	0.1 – 0.3	> 1.2	Необходимы	[1-8,10, 13,15-17, 20-26,34, 40-53]
Совместная гидропереработка нефтяного и растительного сырья	NiMoS, NiWS, NiMoWS	≥ 1.6	2 – 3	0.1 – 0.3	> 1.2	Необходимы	[14,23,35, 56,58-61, 63]
Селективная гидроочистка БКК	KCoMoS	≥ 1	≥ 5	0.9 – 1.0	0.6 – 0.9	Должны отсутствовать	[5,13,26, 36,54,62]
Получение спиртов из синтез-газа	KCoMoS	≥ 2	≥ 6	0.9 – 1.0	0.6 – 0.9	Должны отсутствовать	[18,19,26]

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлены принципы молекулярного дизайна катализаторов гидроочистки на основе использования ГПС, хелатонов и зауглероженных носителей.
2. Показано, что каталитические свойства (Ni)-XMo₆S/Al₂O₃ катализаторов существенно зависят от природы гетероатома X в ГПС типа Андерсона, который в соответствии с «электронной» теорией промотирования изменяет электронную плотность на атоме Mo в смешанной XMoS активной фазе. Наибольшей активностью в реакциях ГДС, ГИД и ГДО обладают катализаторы с X = Co и Ni. CoMo₆S/Al₂O₃ катализатор показал наибольший коэффициент селективности в гидроочистке смеси тиафена и гексена-1.
3. Обнаружено, что совместное использование ГПС и хелатных комплексов для синтеза катализаторов гидроочистки обеспечивает более селективное образование CoMoS фазы, при этом природа хелатона оказывает существенное влияние на морфологию, состав частиц CoMoS фазы и каталитические свойства:

- активность $\text{Co}_3[\text{Chel}]\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в гидроочистке тиофена и *n*-гексена-1 выше, чем у образца, не содержащего хелатона; катализатор с ЛК показывал самую высокую ГДС и ГИД активности, а также коэффициент селективности $S_{\text{HDS/HYDO}}$;
 - активные центры ГДС и ГИД «легких» молекул (тиофен, *n*-гексан-1) расположены на всех частицах CoMoS фазы; напротив, для «тяжелых» молекул, таких как ДБТ и 4,6-ДМДБТ, проявляющих стерические эффекты, установлена структурная чувствительность: константы скорости ГДС ДБТ и 4,6-ДМДБТ лучше коррелируют с эффективным содержанием Co в полислоистых частицах C'_{CoMoS} ;
 - подробный анализ морфологии катализатора относительно второго структурного фактора (C'_{CoMoS}) показывает, что только катализаторы, содержащие ЛК и ВК, имеют большую долю промотора в полислоистых частицах CoMoS фазы, что и объясняет их высокую активность в ГДС ДБТ, 4,6-ДМДБТ и гидроочистке дизельных фракций;
 - коэффициент селективности $S_{\text{HDS/HYDO}}$ линейно зависит от средней длины частиц CoMoS фазы и числа CoMo центров, расположенных на ребрах; показано, что при прочих равных условиях катализатор, обладающий высоким значением длины и максимальной степенью промотирования кристаллитов MoS_2 , будет обладать наибольшим коэффициентом селективности в гидроочистке БКК.
4. Установлены закономерности формирования CoMoS фазы в процессах газо- и жидкофазного сульфидирования:
- при газофазном сульфидировании сначала происходит формирование нанокластеров MoS_2 с недостатком атомов промотора из структуры $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПА}$, а затем закрепление атомов Co , образованных при разрушении цитратного комплекса;
 - в случае жидкофазного сульфидирования оба металла сульфидируются одновременно с образованием CoMoS фазы II типа на низкотемпературной стадии (230 °C); далее на высокотемпературной стадии (340 °C) происходит увеличение линейных размеров частиц;
 - катализатор, сульфидированный газофазным способом, содержит большее количество CoMo центров и обладает более высокой активностью в гидроочистке дизельных фракций, но меньшей стабильностью, по сравнению с жидкофазно сульфидированным аналогом; меньшая стабильность обусловлена большей потерей Co в неактивные частицы, а также образованием большего количества кокса в связи с его более высокой начальной активностью.
5. Использование зауглероженных носителей $\text{C}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ для синтеза $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})\text{S}$ катализаторов приводит к увеличению активности в реакциях гидрирования и гидрогенолиза гетероатомных соединений:
- рост активности $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}/\text{C}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов обусловлен увеличением дисперсности частиц активной фазы и числа слоев MoS_2 в упаковке;

- в случае NiWS/C_x/Al₂O₃ катализаторов увеличение активности происходит благодаря возрастанию глубины сульфидирования Ni и W, а также содержания Ni в составе кристаллитов NiWS.
6. Установлено, что триметаллические катализаторы NiCoMoS/Al₂O₃ более активны в ГДС ДБТ, чем CoMoS/Al₂O₃ образцы, благодаря наличию в них CoMo и NiMo центров, доступных для реактантов.
 7. Частота оборотов активных центров в изученных реакциях ГДС, ГИД, ГДА и ГДО на Co(Ni)Mo(W)S/Al₂O₃ катализаторах возрастает при снижении степени промотирования ребер кристаллитов и средней длины частиц активной фазы.
 8. Исследована роль сульфида кобальта на поверхности CoMoS/Al₂O₃ катализаторов. Частота оборотов CoMo центров возрастает в ~ 1.5 раза в ГДС ДБТ и ГДА хинолина, а также в 2.1 раза в ГДС 4,6-ДМДБТ благодаря наличию источника активированного водорода – частиц Co₉S₈. С ростом температуры процесса эффект спилловера снижается.
 9. Добавление калия в CoMo/Al₂O₃ катализатор приводит к существенным изменениям состава и морфологии сульфидных частиц, а также их каталитических свойств:
 - возрастает степень сульфидирования Co и Mo, а также содержание CoMoS фазы, увеличивается средняя длина и число слоев MoS₂ в упаковке;
 - активность катализаторов и в ГИД гексена-1, и в ГДС тиюфена снижается, при этом коэффициент селективности возрастает в силу большей чувствительности центров ГИД по сравнению с центрами ГДС к отравлению щелочным металлом;
 - выход спиртов, получаемых из синтез-газа, возрастает на порядок, а реакции образования углеводородов, наоборот, подавляются.
 10. В зависимости от природы носителя частота оборотов CoMo центров в ГДО гваякола снижается в ряду SiO₂ > Al₂O₃ > ZrO₂ ≈ TiO₂. Для ГДО растительного сырья предпочтительны катализаторы, нанесенные на более инертные подложки. Использование зауглероженного Al₂O₃ позволяет преодолеть недостатки углеродных носителей и сохранить достоинства Al₂O₃. Катализатор Ni-PMo/C₂/Al₂O₃ позволяет энергоэффективно проводить процесс совместной гидроочистки ПДФ и РМ, а также проявляет наибольшую стабильность среди изученных систем.
 11. Предложена «динамическая модель» работы активных центров сульфидов переходных металлов, а также разработаны принципы создания Co(Ni)Mo(W)S фазы катализаторов гидроочистки с заданными свойствами.
 12. Разработаны составы и способы приготовления новых катализаторов для следующих процессов:
 - глубокой гидроочистки прямогонных и вторичных дизельных фракций с целью получения ультрачистых дизельных топлив;
 - глубокой гидроочистки тяжелого вакуумного газойля;
 - селективной гидроочистки бензинов БКК с сохранением октанового числа;
 - совместной гидроочистки растительного масла и дизельных фракций.

Список цитируемой литературы:

- [1] H. Orita, K. Uchida, N. Itoh, Appl. Catal. A 258 (1) (2004) 115 – 120.
- [2] S. Harris, R.R. Chianelli, J. Catal. 98 (1) (1986) 17 – 31.
- [3] A.D. Gandubert, C. Legens, D. Guillaume, S. Rebours E. Payen, Oil Gas Sci. Technol.-Rev. IFP 62 (2007) 79.
- [4] A.D. Gandubert, E. Krebs, C. Legens, D. Costa, D. Guillaume, P. Raybaud, Catal. Today 130 (2008) 149.
- [5] Krebs, E.; Silvi, B.; Raybaud, P. Catal. Today 130 (2008) 160-169.
- [6] V.M. Kogan, N.N. Rozhdestvenskaya, I.K. Korshevets, Appl. Catal. A 234 (2002) 207.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. *Nikulshin P.A., Minaev P.P., Mozhaev A.V., Maslakov K.I., Kulikova M.S., Pimerzin A.A.* Investigation of co-effect of 12-tungstophosphoric heteropolyacid, nickel citrate and carbon-coated alumina in preparation of NiW catalysts for HDS, HYD and HDN reactions // Applied Catalysis B: Environmental. V. 176. 2015. PP. 374–384.
2. *Minaev P.P., Nikulshin P.A., Kulikova M.S., Pimerzin A.A., Kogan V.M.* NiWS/Al₂O₃ hydrotreating catalysts prepared with 12-tungstophosphoric heteropolyacid and nickel citrate: Effect of Ni/W ratio // Applied Catalysis A: General. 2015, DOI: 10.1016/j.apcata.2015.05.012.
3. *Pimerzin A.A., Nikulshin P.A., Mozhaev A.V., Pimerzin A.A., Lyashenko A.I.* Investigation of spillover effect in hydrotreating catalysts based on Co₂Mo₁₀-heteropolyanion and cobalt sulphide species // Applied Catalysis B: Environmental. V. 168. 2015. PP. 396–407.
4. *Nikulshin P.A., Mozhaev A.V., Maslakov K.I., Pimerzin A.A., Kogan V.M.* Genesis of HDT catalysts prepared with the use of Co₂Mo₁₀HPA and cobalt citrate: Study of their gas and liquid phase sulfidation // Applied Catalysis B: Environmental. V. 158–159. 2014. PP. 161–174.
5. *Nikulshin P.A., Ishutenko D.I., Mozhaev A.A., Maslakov K.I., Pimerzin A.A.* Effects of composition and morphology of active phase of CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared with the use of Co₂Mo₁₀-heteropolyacid and chelating agents on their catalytic properties in HDS and HYD reactions // Journal of Catalysis. V. 312. 2014. PP. 152–169.
6. *Nikulshin P.A., Salnikov V.A., Mozhaev A.A., Minaev P.P., Kogan V.M., Pimerzin A.A.* Relationship between active phase morphology and catalytic properties of the carbon-alumina-supported Co(Ni)Mo catalysts in HDS and HYD reactions // Journal of Catalysis. V. 309. 2014. PP. 386–396.
7. *Nikulshin P.A., Mozhaev A.V., Pimerzin A.A., Kononov V.V., Pimerzin A.A.* CoMo/Al₂O₃ Catalysts Prepared on the Basis of Co₂Mo₁₀-Heteropolyacid and Cobalt Citrate: Effect of Co/Mo Ratio // Fuel. V. 100. 2012. PP. 24-33.
8. *Nikulshin P.A., Tomina N.N., Pimerzin A.A., Stakheev A.Yu., Mashkovsky I.S., Kogan V.M.* Effect of the second metal of Anderson type heteropolycompounds on hydrogenation and hydrodesulphurization properties of XMo₆(S)Vjoh/Al₂O₃ and Ni₃-XMo₆(S)/Al₂O₃ catalysts // Applied Catalysis A: General. V. 393. P. 2011. PP. 146-152.
9. *Kogan V.M., Nikulshin P.A.* On the Dynamic Model of Promoted Molybdenum Sulfide Catalysts // Catalysis Today. V. 149. 2010. PP. 224–231.
10. *Kogan V.M., Nikulshin P.A., Rozhdestvenskaya N.N.* Evolution and Interlayer Dynamics of the Active Sites of the Promoted TMS Catalysts under HDS Conditions // Fuel. V. 100. 2012. PP. 2-16.
11. *Nikulshin P.A., Tomina N.N., Pimerzin A.A., Kucherov A.V., Kogan V.M.* Investigation into the effect of the intermediate carbon carrier on the catalytic activity of the HDS catalysts prepared using heteropolycompounds // Catalysis Today. V. 149. 2010. PP. 82–90.
12. *Солманов П.С., Сафронова Т.Н., Максимов Н.М., Еремина Ю.В., Никульшин П.А., Томина Н.Н.* Гидроочистка вакуумного газойля на сульфидных катализаторах: влияние состава и пористой структуры // Нефтехимия. Т. 54. 2014. № 6, с. 441 – 447.
13. *Пимерзин А.А., Томина Н.Н., Никульшин П.А., Максимов Н.М., Можяев А.В., Вишневецкая Е.Е.* Новые сульфидные катализаторы на основе ГПК Мо и W 12 ряда для гидроочистки нефтяных фракций // Катализ в промышленности. 2014. № 5. С. 51-57.

14. *Никульшин П.А., Сальников В.А., Жилкина Е.О., Пимерзин А.А.* Влияние состава и кислотности нанесенных сульфидных катализаторов на их активность и дезактивацию в гидродеоксигенации гваякола // Катализ в промышленности. 2014. № 4. С. 63-73.
15. *Никульшин П.А., Можяев А.В., Ишутенко Д.И., Минаев П.П., Ляшенко А.И., Пимерзин А.А.* Влияние состава и морфологии наноразмерных сульфидов переходных металлов, приготовленных с использованием гетерополисоединений со структурой Андерсона $[X(OH)_6Mo_6O_{18}]^{n-}$ ($X = Co, Ni, Mn, Zn$) и $[Co_2Mo_{10}O_{38}H_4]^{6-}$, на их каталитические свойства // Кинетика и катализ. Т. 53. 2012. № 5. С. 660 – 672.
16. *Никульшин П.А., Можяев А.В., Пимерзин А.А., Томина Н.Н., Коновалов В.В., Коган В.М.* Кобальтовые соли декамолибдодикобальтатовой гетерополикислоты $H_6[Co_2Mo_{10}O_{38}H_4]$ как предшественники высокоактивной $CoMoS$ фазы II типа катализаторов гидроочистки, Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. №6. С. 884-898.
17. *Можяев А.В., Никульшин П.А., Пимерзин Ал.А., Коновалов В.В., Пимерзин А.А.* Активность $Co(Ni)MoS/Al_2O_3$ катализаторов, полученных на основе $Co(Ni)$ солей $H_6[Co_2Mo_{10}O_{38}H_4]$, в гидрогенолизе тιοфена и гидроочистке дизельной фракции // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 1. С. 45-54.
18. *Дорохов В.С., Ишутенко Д.И., Никульшин П.А., Коцарева К.В., Трусова Е.А., Бондаренко Т.Н., Елисеев О.Л., Лapidус А.Л., Рождественская Н.Н., Коган В.М.* Изучение превращения синтез-газа в спирты на нанесенных $CoMo$ -сульфидных катализаторах, промотированных калием // Кинетика и катализ. Т. 54. 2013. № 2, с. 253 – 262.
19. *Дорохов В.С., Ишутенко Д.И., Никульшин П.А., Елисеев О.Л., Коган В.М., Лapidус А.Л.* Механизм превращения синтез-газа в спирты на сульфидах переходных металлов // Доклады РАН. Т. 451, № 3. С. 191-195.
20. *Пивсаев В.Ю., Кузнецова М.С., Самсонов М.В., Ермаков В.В., Никульшин П.А., Пименов А.А., Пимерзин А.А., Быков Д.Е.* Рекуперация дизельной фракции нефтешламов путем вовлечения в процесс глубокой гидроочистки для получения ультрачистых дизельных топлив // Нефтехимия. Т. 53. 2013. № 3. С. 185 – 192.
21. *Пимерзин Ал.А., Никульшин П.А., Можяев А.В., Пимерзин А.А.* Влияние модифицирования поверхности носителя катализаторов гидроочистки оксидами (сульфидами) переходных металлов на их каталитические свойства // Нефтехимия. Т. 53. 2013. № 4. С. 280 – 289.
22. *Сальников В.А., Никульшин П.А., Пимерзин А.А.* Каталитические свойства сульфидов переходных металлов, полученных из гетерополисоединений типа Андерсона, в реакциях гидрирования и гидрогенолиза гетероциклических соединений // Нефтехимия. Т. 53. 2013. № 4. С. 267 – 279.
23. *Варакин А.Н., Никульшин П.А., Пимерзин Ал.А., Сальников В.А., Пимерзин А.А.* Исследование эффекта спилловера водорода в присутствии CoS_x/Al_2O_3 и массивного MoS_2 в реакциях гидрообессеривания, гидродеазотирования и гидродеоксигенации // Прикладная химия. 2013. Т. 86. № 5. С. 771.
24. *Томина Н.Н., Никульшин П.А., Цветков В.С., Пимерзин А.А.* $XMo_6(S)/\gamma-Al_2O_3$ и $Ni-XMo_6(S)/\gamma-Al_2O_3$ катализаторы ($X = Al, Ga, In, Fe, Co, Ni$) и их активность в гидрировании и гидрообессеривании // Кинетика и катализ. Т. 50. 2009. № 2. С. 233-241.
25. *Никульшин П.А., Томина Н.Н., Еремينا Ю.В., Пимерзин А.А.* Использование гетерополисоединения $(NH_4)_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}] \times nH_2O$ для приготовления сульфидных катализаторов гидроочистки дизельных фракций // Прикладная химия. Т. 82. 2009. № 1. С. 86-93.
26. *Коган В.М., Никульшин П.А., Дорохов В.С., Пермьяков Е.А., Можяев А.В., Ишутенко Д.И., Елисеев О.Л., Рождественская Н.Н., Лapidус А.Л.* Современные представления о катализе сульфидами переходных металлов реакций гидроочистки и синтеза спиртов из синтез-газа, Известия РАН. Сер. Химическая, (2) 2014 332-345.
27. *Никульшин П.А., Томина Н.Н., Ишутенко Д.И., Пимерзин А.А.* Активность катализаторов гидродесульфирования на основе гетерополисоединений молибдена 12-го ряда в реакции гидрогенолиза тιοфена. // Изв. вузов. Серия химия и химическая технология. Т. 51. 2008. № 9. С. 51 – 55.

28. Томина Н.Н., Никульшин П.А., Пимерзин А.А. Влияние гетерополисоединений Кеггина и Андерсона как предшественников оксидных фаз катализаторов гидроочистки на их активность. // Нефтехимия. Т. 48. 2008. № 2. С. 92 – 99.
29. Томина Н.Н., Никульшин П.А., Пимерзин А.А. Влияние природы соединений молибдена на активность $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов гидроочистки. // Кинетика и катализ. Т. 49. 2008. № 5. С. 684 – 693.
30. Никульшин П.А., Томина Н.Н., Пимерзин А.А. Активность катализаторов гидродесульфирования на основе гетерополисоединений молибдена 6 ряда в реакции гидрогенолиза тиофена. // Известия вузов. Серия химия и хим. технология. 2007. Т. 50. № 9. С. 54 – 57.
31. Никульшин П.А., Еремина Ю.В., Томина Н.Н., Пимерзин А.А. Влияние природы предшественников алюмоникельмолибденовых катализаторов на их активность в гидродесульфировании. // Нефтехимия. Т. 46. 2006. С. 371 – 376.
32. Никульшин П.А., Можяев А.В., Пимерзин Ал.А., Пимерзин А.А., Катализаторы гидроочистки для получения дизельных топлив с ультранизким содержанием серы: состав, строение и способы синтеза. // Нефтегазовое дело. Т. 10. 2012. №1. С. 140 – 147.
33. Кисельников Е.А., Пименов А.А., Гладышев Н.Г., Никульшин П.А., Коновалов В.В., Пимерзин А.А., Быков Д.Е. Разработка безотходного варианта утилизации жидких нефтесодержащих отходов // Экология и промышленность России. 2011. №3, с. 45 – 48.
34. Патент РФ №2385764. Способ приготовления катализаторов для глубокой гидроочистки нефтяных фракций. Пимерзин А.А., Томина Н.Н., Никульшин П.А., Еремина Ю.В., Климочкин Ю.Н.
35. Патент РФ №2492922. Состав и способ синтеза катализатора гидродеоксигенации кислородсодержащего углеводородного сырья. Пимерзин А.А., Никульшин П.А., Коновалов В.В., Сальников В.А.
36. Патент РФ №2557248. Катализатор, способ его приготовления и процесс селективного гидрообессеривания олефинсодержащего углеводородного сырья. Никульшин П.А., Ишутенко Д.И., Пимерзин А.А.
37. Никульшин П.А., Антонов С.А., Вишневская Е.Е. Шовкун Д.Ф., Еремина Ю.В. Изучение возможности получения экологически чистого дизельного топлива из фракций западно-сибирских нефтей. // Каталог работ, представленных на всеросс. конкурс на лучшие научно-технические и инновационные работы творческой молодежи России по естественным наукам, СГТУ, Саратов, 2003, с. 241 (устный доклад).
38. Никульшин П.А., Еремина Ю.В., Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Цветков В.С. Активность продуктов сульфидирования нанесенных гетерополимолибдатов в реакции гидродесульфирования. // Тез. докл. XI Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии», Самара, 2006, т. I, с. 69 – 70 (устный доклад).
39. Никульшин П.А., Еремина Ю.В., Томина Н.Н., Пимерзин А.А. Влияние природы гетерополисоединений 6-го ряда на активность Al-Ni-Mo катализаторов в гидродесульфировании. // Тез. докл. всеросс. научн. конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения. (Левинтерские чтения). Самара, 2006, с. 110 – 111 (устный доклад).
40. Nikulshin P.A., Eremina Y.V., Tomina N.N., Pimerzin A.A. Application of some heteropolycompounds of Anderson structure as precursors of the active phase of hydrotreating catalysts. // 7th Conference “Mechanisms of catalytic reactions”. St. Petersburg, 2006, V. 2. P. 297 – 298 (стендовый доклад).
41. Никульшин П.А. Влияние природы предшественников $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов гидроочистки на их активность в гидродесульфировании и гидрировании. // Тез. докл. XVII Менделеевской конференции молодых ученых, Самара, СамГТУ, 2007, с. 91 (устный доклад).
42. Nikulshin P.A., Tomina N.N. and Pimerzin A.A. Hydrotreating Catalysts on the Base of XMo_6 -Heteropolycompounds ($\text{X} = \text{Fe (II), Ni (II), Co (II), Cu (II), Zn (II), Mn (II), Al (III), Cr (III), In (III), Ga (III)}$). // Conference book of 4th International Symposium on the Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides, Doorn, the Netherlands, 2007, p. 80 (стендовый доклад).
43. Nikulshin P.A., Moshaev A.V., Konovalov V.V., Tomina N.N. and Pimerzin A.A. Simultaneous use of $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -heteropolycompounds and chelating agents for synthesis of highly active hydrotreating catalysts. // EuropaCatIX, Spain, 2009, CD, P4-28 (стендовый доклад).

44. *Никульшин П.А., Томина Н.Н., Коган В.М., Пимерзин А.А.* Роль гетерополисоединений, комплексообразователей и промежуточного углеродного покрытия в повышении активности сульфидных катализаторов гидроочистки // Тез. докл. II всеросс. научн. конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения. (Левинтерские чтения)», Самара, СамГТУ, 2009, с. 92 – 93 (устный доклад).
45. *Никульшин П.А.* Синтез сульфидных катализаторов гидроочистки на основе гетерополисоединений, комплексообразователей и покрытых углеродом носителей и изучение их активности в гидрировании и гидрообессеривании. // Тез. докл. международного форума «Ломоносов – 2009», Москва, МГУ, 2009, CD, раздел 28/5 (устный доклад).
46. *Nikulshin P.A., Tomina N.N., Pimerzin A.A., Kucherov A.V., Kogan V.M.* Investigation into the role of the intermediate carbon carrier on the catalytic activity of the HDS catalysts prepared using heteropolycompounds. // Book of abstracts of the International Symposium on Catalysis for Ultra Clean Fuels, Dalian, China, 2008, p. 60 – 61 (устный доклад).
47. *Nikulshin P.A., Mozhaev A.V., Tomina N.N., Kogan V.M., Pimerzin A.A.* Genesis of highly active HDS sulfide catalysts prepared with the use of heteropolycompounds and complexing agents // 5th International symposium on the molecular aspects of catalysis by sulfides, 30 May – 3 June 2010, Copenhagen, Denmark (устный доклад).
48. *Ishutenko D.I., Nikulshin P.A., Minaev P.P., Konovalov V.V.* HDS and HYD activities of sulfide catalysts synthesized with heteropolycompounds Anderson's structure // 5th International symposium on the molecular aspects of catalysis by sulfides, 30 May – 3 June 2010, Copenhagen, Denmark (стендовый доклад).
49. *Moshaev A.V., Nikulshin P.A., Pimerzin A.A., Konovalov V.V., Pimerzin A.A.* HDS and HYD activities of the CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared from Co₂Mo₁₀-heteropolycompounds and Co complexes: Influence of Chelating Agents// 5th International symposium on the molecular aspects of catalysis by sulfides, 30 May – 3 June 2010, Copenhagen, Denmark (стендовый доклад).
50. *Pimerzin A.A., Tomina N.N., Nikulshin P.A., Mozhaev A.V., Konovalov V.V., Pimerzin A.A.* New highly effective catalysts for deep diesel hydrotreating // Материалы Азербайджано-Российского симпозиума с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки», который состоится с 28 по 30 сентября, 2010 г. Баку, Азербайджан, с. 70.
51. *Nikulshin P.A., Mozhaev A.V., Pimerzin A.A., Konovalov V.V.* CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared on the basis of Co₂Mo₁₀-Heteropolyacid and cobalt citrate: Effect of Co/Mo ratio. // International Symposium on Feeds and Processes for the Production of Clean Fuels (ISAHOF 2011), Mexico, 2011, pp. 73-74 (устный доклад).
52. *Можжаев А.В., Пимерзин Ал.А., Никульшин П.А., Пимерзин А.А.* Формирование высокоактивной CoMoS фазы II типа с использованием в качестве предшественников кобальтовых солей декамолибдодикобальтовой гетерополикислоты H₆[Co₂Mo₁₀O₃₈N₄]. // Тез. докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Волгоград, 2011, Т. 4, с. 50-51 (устный доклад).
53. *Никульшин П.А., Можжаев А.В., Пимерзин Ал.А., Пимерзин А.А.* Взаимосвязь каталитических свойств, состава и морфологии наноструктурированных сульфидов переходных металлов. // Тез. докл. Российского конгресса по катализу, Москва, 2011, с. 54 (устный доклад).
54. *Коновалов В.В., Ишутенко Д.И., Минаев П.П., Никульшин П.А.* Влияние соотношения Co/Mo в CoMo(S)/Al₂O₃ катализаторах на их текстурные характеристики, морфологию активной фазы и селективность в реакциях гидродесульфуризации тиофена и гидрирования гексена. // В сб.: Сборник материалов I Российского нефтяного конгресса. 14-16 марта 2011. Москва.
55. *Никульшин П.А., Можжаев А.В., Пимерзин Ал.А., Томина Н.Н., Пимерзин А.А.* Направленный синтез катализаторов глубокой гидроочистки дизельных фракций // Тез. докл. Российского нефтяного конгресса. 14-16 марта 2011. Москва.
56. *Сальников В.А., Коклюхин А.С., Никульшин П.А., Пимерзин А.А.* Использование зауглероженных оксидных носителей для приготовления Co(Ni)Mo катализаторов гидродеоксигенации гваякола. // В сб.: II Российско-Азербайджанский симпозиум с международ-

- ным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки». С.-Петербург, 2013. С. 44.
57. *Nikulshin P.A., Mozhaev A.V., Maslakov K.I., Pimerzin A.A.* Genesis of HDT catalysts prepared with the use of $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{HPA}$ and Co citrate: study of their gas and liquid phase sulfidation // 6th International Symposium on Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides. Satillieu, France, 2013, Oral, P.2 (устный доклад).
 58. *Salnikov V.A., Nikulshin P.A., Pimerzin A.A.* Effect of composition of supported TMS catalysts on their activity in guaiacol HDO // 6th International Symposium on Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides. Satillieu, France, 2013, Oral, P.2 (стендовый доклад).
 59. *Nikulshin P.A., Mozhaev A.V., Salnikov V.A., Pimerzin A.A.* Influence of the composition and morphology of TMS catalysts prepared using heteropolycompounds on their actions in HDS, HYD, HDN and HDO reactions // Books of abstracts of XIth European Congress on Catalysis EuropaCat, Lyon, France, 1-6 September 2013, S10-T2-OR-08 (устный доклад).
 60. *Salnikov V., Nikulshin P., Pimerzin A.* Effect of alumina covering by coke on catalytic properties of supported CoMo catalysts in guaiacol HDO // Books of abstracts of XIth European Congress on Catalysis EuropaCat, Lyon, France, 1-6 September 2013, Poster3-T6-189 (стендовый доклад).
 61. *Сальников В.А., Минаев П.П., Можяев А.В., Еремина Ю.В., Никульшин П.А., Пимерзин А.А.* Совместная гидроочистка дизельной фракции и растительного масла. // В сб.: Научно-технический симпозиум «Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы». С.-Петербург, 2014. С. 97 – 98.
 62. *Никульшин П.А.* Развитие принципов молекулярного дизайна катализаторов гидроочистки // Тез. докл. научно-технологического симпозиума Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы, 20-23 мая 2014 г., Санкт-Петербург, с. 70 (устный доклад).
 63. *Nikulshin P.A., Salnikov V.A., Varakin A.N., and Pimerzin A.A.* The use of CoMoS catalysts supported on carbon-coated alumina for hydrodeoxygenation of guaiacol and oleic acid // International Symposium on Feeds and Processes for the Production of Clean Fuels (ISAHOF 2015), Mexico, 2015, pp. 143-144 (устный доклад).

Автореферат отпечатан с разрешения диссертационного совета Д 002.222.02 при ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН»

Заказ №___ Тираж 120 экз.

Отпечатано на ризографе.

ГОУВПО «Самарский государственный технический университет»

Отдел типографии и оперативной печати

443100 г. Самара ул. Молодогвардейская, 244