

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

На правах рукописи



АНАШКИН
Юрий Викторович

**Селективное гидрирование диенов и гидрообессеривание модельного
бензина каталитического крекинга на нанесенных $\text{KCo}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})\text{S}$
катализаторах**

1.4.12 – Нефтехимия
1.4.14 – Кинетика и катализ

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
к.х.н. Ишутенко Д.И.

Научный консультант:
д.х.н. Никульшин П.А.

МОСКВА – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1 Получение ультрачистых (экологически чистых) бензинов: отечественный и мировой опыт, тенденции развития.....	14
1.2 Бензин каталитического крекинга как один из ключевых компонентов товарного бензина.....	18
1.2.1 Состав БКК и особенности его гидрооблагораживания	18
1.2.2 Промышленные процессы гидрооблагораживания БКК	29
1.2.3 Подходы, используемые в технологии Prime G+, для эффективной переработки БКК.....	31
1.3 Наноразмерные сульфиды переходных металлов как катализаторы процессов нефтепереработки.....	34
1.3.1 Современные представления о строении активной Co(Ni)MoS фазы и взаимосвязи ее физико-химических и каталитических свойств.....	34
1.3.2 Преимущества сульфидов переходных металлов, модифицированных калием.....	43
1.4 Способы направленного формирования активной сульфидной фазы катализаторов гидроочистки.....	46
1.4.1 Влияние природы носителя на свойства активной фазы катализаторов гидроочистки.....	46
1.4.2 Использование оксидных и сульфидных прекурсоров в синтезе катализаторов селективной гидроочистки БКК	51
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	59
2.1 Приготовление катализаторов.....	59
2.2 Определение физико-химических свойств синтезированных катализаторов.....	64
2.3 Методы исследования каталитических свойств.....	67

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ W-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	75
3.1 Синтез и физико-химические свойства (K)-Co(Ni)-W/Al ₂ O ₃ катализаторов.....	75
3.2 Каталитические свойства (K)-W/Al ₂ O ₃ и (K)-Co(Ni)-W/Al ₂ O ₃ в гидроочистке модельного БКК, содержащего тиофен и <i>n</i> -гексен-1 и закономерности.....	86
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ KCoMoS КАТАЛИЗАТОРОВ В СОВМЕСТНОЙ ГИДРООЧИСТКЕ СМЕСИ ТИОФЕНА И ГЕКСЕНА-1 И СЕЛЕКТИВНОМ ГИДРИРОВАНИИ СМЕСИ ГЕКСАДИЕНА-1,5 И <i>n</i> - ГЕПТЕНА-1.....	94
4.1 Синтез, физико-химические и каталитические свойства нанесенных KCoMoS катализаторов в гидроочистке модельного БКК.....	94
4.2 Каталитические свойства нанесенных KCoMoS катализаторов в селективном гидрировании гексадиена-1,5.....	115
ГЛАВА 5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕТРАТИОМОЛИБДАТА КАЛИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ И ГИДРИРОВАНИЯ ДИЕНОВ.....	121
5.1 Синтез, физико-химические и каталитические свойства (Co _{0.5})- K ₂ MoS/SiO ₂ катализаторов в гидроочистке модельного БКК, содержащего тиофен и <i>n</i> -гексен-1 и закономерности.....	121
5.2 Исследование каталитических свойств (Co _{0.5})-K ₂ Mo/SiO ₂ катализаторов в селективном гидрировании гексадиена-1,5.....	136
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	144
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ.....	146
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	150

СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

БКК	бензин каталитического крекинга
ВГ	вакуумный газойль
ГО	гидроочистка
АУВ	ароматические углеводороды
ОУВ	олефиновые углеводороды
ЗМТ	3-метилтиофен
ПМА	парамолибдат аммония
ЭДТА	этилендиаминтетрауксусная кислота
НТА	нитрилотриуксусная кислота
PW_{12} ГПК	12-фосфорновольфрамовая гетерополикислота $H_3PW_{12}O_{40}$
ТТМК	тетратиомолибдат калия
ЛК	лимонная кислота
ГПК	гетерополикислота
ДМФА	диметилформаид
ДМДС	диметилдисульфид
ГДС	гидродесульфуризация
ГИДО	гидрирование олефинов
ГИДД	гидрирование диенов
ОЧ	октановое число
КНЦ	координационно ненасыщенные центры
ТПВ	термопрограммируемое восстановление
ПЭМ ВР	просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
NH_3 -ТПД	термопрограммируемая десорбция NH_3
ИК	инфракрасная Фурье-спектроскопия
HAADF-STEM	метод картирования образцов в сканирующем просвечивающем электронном микроскопе

STM	сканирующая туннельная микроскопия
DFT	метод вычислительного квантово-механического моделирования для исследования электронной структуры атомов и молекул
РФА	рентгенофазовый анализ
СТА	синхронный термический анализ
TOF	частота оборотов
$S_{ГДС/гидо}$	коэффициент селективности, равный отношению константы скорости гидрообессеривания к константе скорости гидрирования олефинов
$SF_{C_6=/C_6} = \frac{C_6 =}{C_6}$	селективный фактор, показывающий отношение гексенов к <i>n</i> -гексану в гидрогенизате. Значение $SF_{C_6=/C_6} > 1$ указывает на преобладание реакций гидрирования <i>n</i> -гексадиена-1,5 по одной связи над полным гидрированием
$(f_e/f_c)_{Mo}$	отношение количества атомов Мо, расположенных на ребрах кристаллита, к количеству атомов Мо, расположенных на углах кристаллита
$(f_e/f_c)_{CoMo}$	отношение количества CoMo центров, расположенных на ребрах кристаллита, к количеству CoMo центров, расположенных на углах кристаллита
E_{M-C}	энергия связи «металл-сера»
\bar{L}	средняя длина активной фазы
\bar{N}	среднее число слоев
D	дисперсность частиц активной фазы
C_{CoMoS}	эффективное содержание Co в CoMoS фазе
$(Co/Mo)_{edge}$	степень промотирования ребер кристаллитов CoMoS ₂

ВВЕДЕНИЕ

Ужесточение экологических норм, касающихся выхлопных газов работающих на бензине транспортных средств, заставляет нефтепереработчиков всего мира непрерывно улучшать свойства моторных топлив. С 2016 года НПЗ России приступили к реализации стратегии по выпуску бензинов нового стандарта «Евро-6», характеризующихся улучшенными экологическими свойствами, в том числе сверхнизким содержанием серы. Одновременно с этим, экономически обоснованным является увеличение глубины переработки нефти за счет наращивания мощностей вторичных процессов производства светлых нефтепродуктов, одним из которых является каталитический крекинг. Получаемый в результате бензин каталитического крекинга (**БКК**) использовать в производстве товарного топлива нельзя, ввиду высокого содержания в нем серы и большого количества непредельных углеводородов: олефинов и диенов, первые из которых обеспечивают высокое октановое число, вторые снижают стабильность топлив, поэтому БКК предварительно подвергают квалифицированной переработке.

Ключевым процессом в производстве «чистых» топлив является процесс гидроочистки. Однако использование традиционных $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов гидроочистки вызывает чрезмерное гидрирование олефиновых углеводородов (**ГИДО**), что приводит к значительной потере октанового числа гидрогенизата. В свою очередь, диены могут полимеризоваться в теплообменниках, трубах печей или реакторах гидроочистки и приводить к преждевременному закоксовыванию катализатора основного слоя. Поэтому требуется предварительное селективное гидрирование диенов (**ГИДД**) до олефинов. В связи с описанным выше, актуальным является разработка полифункционального катализатора или композиции из нескольких катализаторов на основе сульфидов переходных металлов, позволяющих проводить комплексную переработку БКК, сочетающую в себе процессы

удаления сернистых соединений, частичного гидрирования диенов с одновременным минимальным восстановлением олефинов, с целью сохранения октанового числа. Известно, что модифицирование традиционных катализаторов калием позволяет увеличить их селективность $S_{ГДС/ГИДО}$, но при этом снижает активность. Таким образом, оптимизация каталитических характеристик модифицированных калием катализаторов является актуальной задачей, для решения которой необходимо понимание закономерностей протекания реакций гидродесульфуризации (ГДС), селективного ГИДД и ГИДО в условиях процесса гидроочистки на нанесенных $KCo(Ni)Mo(W)S$ катализаторах, выявление основных взаимосвязей физико-химических характеристик катализатора, состава носителя и его каталитических свойств в указанных реакциях.

В связи с вышеизложенным была сформулирована цель работы.

Целью работы является исследование гидрокаталитических превращений серосодержащих, диеновых и олефиновых углеводородов в присутствии нанесенных $KCo(Ni)Mo(W)$ сульфидов для создания катализатора или пакета катализаторов гидропереработки БКК, обеспечивающих получение низкосернистого компонента товарного бензина с минимальной потерей октанового числа.

Для достижения поставленной цели решались следующие **основные задачи**:

1. Изучение закономерностей протекания реакций ГДС тиофена и ГИДО *n*-гексена-1, ГИДД гексадиена-1,5 и ГИДО *n*-гептена-1 в присутствии нанесённых $KCo(Ni)Mo(W)S$ катализаторов и определение взаимосвязи их физико-химических характеристик и каталитических свойств.
2. Исследование закономерностей формирования $KCo(Ni)Mo(W)S$ активной фазы, ее строения, морфологии и каталитических свойств в зависимости от состава и типа используемых прекурсоров сульфидов переходных металлов (Mo/W - $H_3PW_{12}O_{40}$ ($PW_{12}ГПК$),

$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (**PMo₁₂ГПК**), тетрамолибдат калия K_2MoS_4 (**ТТМК**); Co/Ni – карбонаты кобальта и никеля, ацетилацетонат кобальта $\text{Co}(\text{acac})_2$, способа их синтеза.

3. Исследование влияния типа используемого носителя (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2) на каталитические свойства и морфологию активной KCoMoS фазы катализаторов в гидрокаталитических превращениях модельного БКК, содержащего тиофен и *n*-гексен-1.

Научная новизна.

Впервые исследовано влияние способа синтеза, применения $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ и K_2MoS_4 в качестве прекурсоров сульфидной активной фазы и типа используемого носителя (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2) на свойства частиц активной фазы $\text{KCo}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})\text{S}$ катализаторов и их каталитическую активность в совместно-протекающих реакциях ГДС тиофена и ГИДО *n*-гексена-1; ГИДД *n*-гексадиена-1,5 и ГИДО *n*-гептена-1.

Впервые обнаружено, что природа используемого носителя оказывает значительное влияние на селективность как в гидрировании диенов, так и в гидроочистке смеси тиофена и *n*-гексена-1 для триметаллических KCoMoS катализаторов. Показано, что KCoMoS образец, нанесенный на SiO_2 , обладает наибольшей ГДС/ГИДО селективностью, а катализатор, синтезированный на основе TiO_2 , проявляет наибольшую селективность в неполном гидрировании диенов.

Впервые установлено, что катализаторы, синтезированные на основе K_2MoS_4 и $\text{Co}(\text{acac})_2$, показывают более высокую активность в селективном гидрировании диенов, чем калийсодержащие катализаторы на основе $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ и цитрата Co .

Теоретическая и практическая значимость работы. Установленные в работе зависимости каталитических свойств наноразмерных сульфидов переходных металлов от их состава и морфологии могут быть использованы при

разработке промышленной технологии производства катализаторов селективного гидрирования диенов и селективной гидроочистки БКК. Предложены состав и способ синтеза высокоактивного и селективного катализатора гидроочистки высокосернистого БКК. Предложены состав и способ синтеза селективного катализатора гидроочистки низкосернистого сырья с высокой концентрацией олефинов. Предложены состав и способ синтеза катализатора для селективного гидрирования диенов, входящих в БКК.

Полученные закономерности превращения серосодержащих и непредельных углеводородов на сульфидных катализаторах, синтезированных на основе гетерополисоединений молибдена и комплексонов кобальта, модифицированных гидроксидом калия, а также на основе K_2MoS_4 и ацетилацетоната кобальта, могут быть использованы при разработке катализаторов для процессов гидропереработки сернистого и олефин-содержащего сырья и процессов нефтехимии.

Установленные зависимости каталитических свойств от способа синтеза, состава и морфологии частиц активной $KCoMoS$ фазы могут быть использованы при дальнейшем совершенствовании сульфидных катализаторов гидропереработки олефин-содержащего сырья.

Методология и методы исследования. Синтезированные катализаторы в оксидном или сульфидном состояниях исследовали следующими физико-химическими методами: низкотемпературная адсорбция азота для определения текстурных характеристик; термопрограммируемое восстановление (ТПВ) для определения прочности связи «металл-сера»; просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР) для расчета геометрических характеристик частиц активной фазы; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) для определения поверхностной концентрации элементов и электронного состояния металлов, термопрограммируемая десорбция NH_3 (NH_3 -ТПД), для определения кислотности носителей, инфракрасная Фурье-спектроскопия (ИК) и

спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) для подтверждения структуры прекурсоров. Каталитические свойства в присутствии нанесенных сульфидных катализаторов исследовали в совместно протекающих реакциях гидрогенолиза модельных гетероатомных соединений: ГДС тиафена, ГИДО ОУВ и ГИДД диенов в проточной установке с микрореактором.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности влияния модифицирования калием $\text{Co}(\text{Ni})\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов на физико-химические свойства и каталитическое поведение в реакциях ГДС тиафена и ГИДО *n*-гексена-1.

2. Закономерности влияния природы носителя на физико-химические свойства KCoMoS/Sup (где Sup – это носитель, один из Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2) катализаторов, а также на их каталитическое поведение в совместной гидроочистке смеси тиафена и *n*-гексена-1 и селективном гидрировании смеси *n*-гексадиена-1,5 и *n*-гептена-1.

3. Закономерности влияния способа синтеза и типа используемых прекурсоров на физико-химические свойства $(\text{Co}_{0.5})\text{-K}_2\text{MoS}/\text{SiO}_2$ катализаторов, а также их каталитическое поведение в реакциях ГДС тиафена, ГИДО *n*-гексена-1 и селективном гидрировании смеси *n*-гексадиена-1,5 и *n*-гептена-1.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов обусловлена надежностью использованных экспериментальных и инструментальных методов исследования, воспроизводимостью полученных данных, корректной обработкой результатов и широкой апробацией полученных результатов. Основные результаты диссертационной работы были представлены на всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (Левинтерские чтения) (Россия, Самара, 2016), X

международной конференции «Механизмы Каталитических Реакций» (Россия, Светлогорск, 2016), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Россия, Екатеринбург, 2016), II всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (Россия, Плес, 2017), XIII международном европейском конгрессе по катализу «ЕвропаКат» (Италия, Флоренция, 2017), VIII научной конференции молодых ученых «инновации в химии: достижения и перспективы» (Россия, Москва, 2017), VIII международной конференции Российского Химического Общества имени Д. И. Менделеева (Россия, Москва, 2017), III всероссийской научная конференция «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Россия, Иваново, 2018), II Международном симпозиуме по гетерогенном катализу: двигателю экономики (Болгария, София, 2018), XII международной конференции молодых ученых по нефтехимии (Россия, Звенигород, 2019), международном симпозиуме по молекулярным аспектам катализа сульфидами «MACS-VIII» (Франция, Кабур, 2019).

Личный вклад соискателя

Диссертант лично выполнял описанные в работе синтезы катализаторов; определял каталитические свойства и обрабатывал полученные результаты; принимал участие в интерпретации и обработке данных физико-химических методов анализа. Совместно с научным руководителем и научным консультантом проводил анализ полученных данных, их обобщение и подготовку публикаций.

Публикации

По теме диссертации опубликованы 4 статьи (в журналах из перечня ВАК) и 15 тезисов и материалов докладов конференций, получено 2 патента РФ на изобретения.

Объем и структура работы

Во **введении** рассмотрено современное состояние, место и значение процесса гидрооблагораживания БКК, сформулирована цель, обоснованы задачи работы и ее актуальность.

В **первой главе** диссертации приведен обзор литературных данных, посвященный составу и особенностям гидрооблагораживания БКК. Представлены современные процессы переработки БКК и перспективы их использования. Проанализированы кинетические и термодинамические особенности гидрогенолиза серосодержащих соединений и гидрирования олефинов и диенов, входящих в состав БКК, на $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})$ сульфидных катализаторах. Подробно рассмотрены структура и свойства активной фазы и активных центров этих катализаторов. Показаны преимущества сульфидов переходных металлов, модифицированных калием, с точки зрения повышения ГДС/ГИДО селективности. Рассматриваются способы направленного формирования частиц активной фазы $\text{KCo}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})$ катализаторов. Основное внимание уделено использованию носителей различной природы, а также применению различных оксидных и сульфидных прекурсоров как перспективным приемам увеличения ГДС активности и ГДС/ГИДО селективности сульфидной фазы. Сформулирована цель работы.

Во **второй главе** приведены сведения об объектах и методах исследования.

В **третьей главе**, состоящей из *двух* разделов, рассматривается влияние модифицирования активной фазы калием на характеристики и каталитические свойства $(\text{K})\text{-Co}(\text{Ni})\text{-W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, синтезированных с использованием $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, в гидроочистке модельного БКК, содержащего тиофен и *n*-гексен-1. В *первом* разделе описаны составы и физико-химические свойства синтезированных образцов катализаторов. В разделе 3.2 показаны каталитические свойства $(\text{K})\text{-W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(\text{K})\text{-Co}(\text{Ni})\text{-W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в гидроочистке модельного БКК, содержащего тиофен и *n*-гексен-1 и закономерности.

В **четвертой главе**, состоящей из *двух* разделов, рассматривается влияние природы носителя на каталитические свойства нанесенных KCoMoS катализаторов в совместной гидроочистке смеси тиофена и *n*-гексена-1 и селективном гидрировании смеси *n*-гексадиена-1,5 и *n*-гептена-1. В *первом* разделе описаны составы и физико-химические свойства синтезированных образцов катализаторов, а также исследовано влияние природы носителя на каталитические свойства нанесенных KCoMoS катализаторов в совместной гидроочистке смеси тиофена и гексена-1. В разделе 4.2 показано влияние природы носителя на каталитические свойства нанесенных KCoMoS катализаторов в селективном гидрировании смеси гексадиена-1,5 и *n*-гептена-1.

В **пятой главе**, состоящей из *двух* разделов, в качестве объектов исследования рассматривается серия $(Co_{0,5})-K_2MoS_4/SiO_2$ катализаторов, синтезированных с использованием прекурсора, являющегося предшественником как активного металла – молибдена, так и модификатора – калия. В *первом* разделе описаны составы и физико-химические свойства синтезированных образцов катализаторов, а также исследовано влияние метода синтеза и типа используемых прекурсоров $(Co_{0,5})-K_2MoS/SiO_2$ катализаторов в модельных реакциях ГИД *n*-гексена-1 и ГДС тиофена. В разделе 5.2 показано влияние метода синтеза и типа используемых прекурсоров на каталитические свойства нанесенных KCoMoS катализаторов в селективном гидрировании смеси гексадиена-1,5 и *n*-гептена-1.

В **заключении** приведены основные выводы по работе.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Получение экологически чистых бензинов: отечественный и мировой опыт, тенденции развития

По данным агентства «Автостат» мировой парк автомобилей неизбежно увеличивается, при этом в России наблюдается наибольший годовой прирост [1]. Данный факт неизбежно ведет к постепенному увеличению производства автомобильного бензина. Так, например, в 2019 году отечественные НПЗ поставили на рынок 40,2 млн.т бензина, что на 10% больше, чем в 2011 г. При этом 97,5% всего произведенного в 2019 г. бензина пришлось на топливо экологического класса К5 (рисунок 1.1).

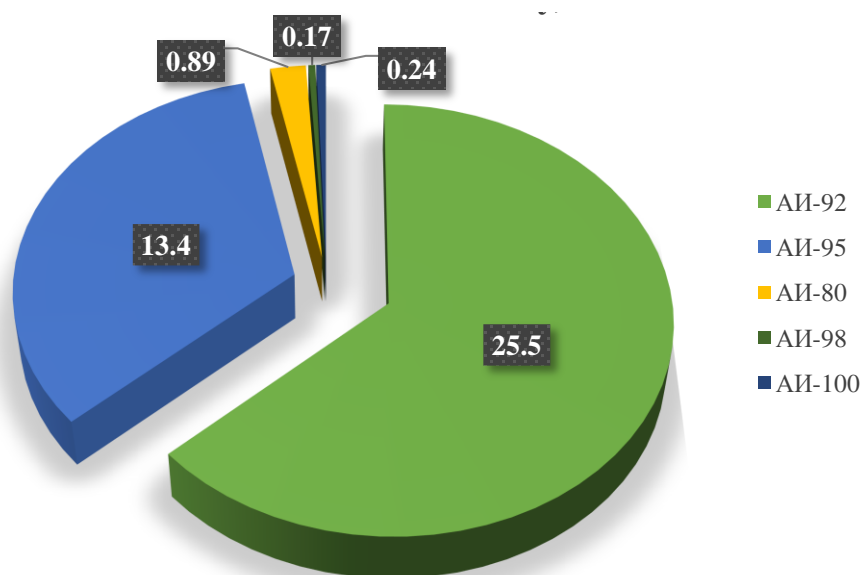


Рисунок 1.1 - Ассортимент выработанного отечественными НПЗ бензина в 2019 году, млн.т. Адаптировано из [2].

Последние 15 лет [3,4] наблюдается тренд на увеличение октанового числа товарных бензинов, лишь в 2019 году впервые за долгое время не произошло роста среднего ОЧ. Данная динамика обуславливается

уменьшением выработки низкооктановых бензинов с одновременным увеличением доли АИ-92 и АИ-95 в бензиновом пуле (рисунок 1.2).

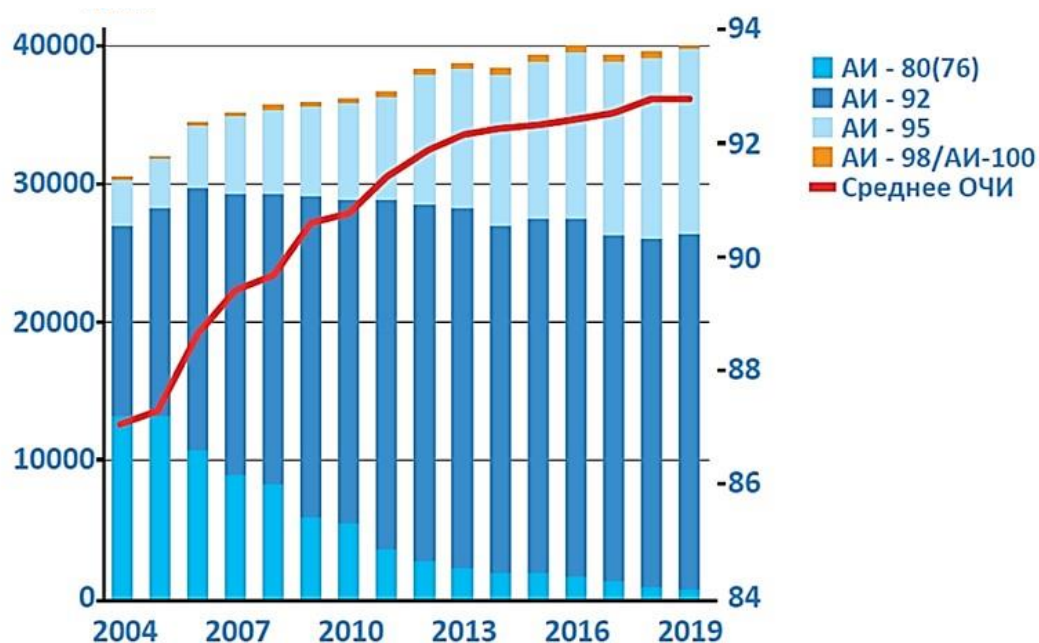


Рисунок 1.2 – Производство автомобильного бензина в России, тыс.т [3].

Перспективы расширения производства высокооктановых автомобильных топлив в России неизбежно связаны с национальной программой модернизации нефтеперерабатывающих мощностей в рамках энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 года [4–7]. Одними из основных целей этой программы являются рост производства высокооктановых бензинов, соответствующих стандартам Евро-5 и выше, организация «безмазутного» производства и увеличение глубины переработки нефти.

Глубина переработки в период с 2014-го по 2018 год выросла почти на 15% и составляет в настоящее время 83,4% [4]. Этот показатель достигнут за счет увеличения доли процессов переработки вакуумного газойля и гудрона. С точки зрения производства автомобильных бензинов наиболее перспективным является каталитический крекинг, как крупнотоннажный процесс, который позволяет выработать значительное количество высокооктановых бензиновых фракций с ИОЧ ≈ 92 п. Однако, недостатком

таких бензинов является высокое содержание сернистых соединений - до 90% серы в конечном товарном топливе приходится на бензин каталитического крекинга. При этом согласно современным требованиям к товарному бензину уровень общей серы должен составлять менее 10 мг/кг, поэтому БКК необходимо подвергать очистке.

К процессам производства компонентов товарного бензина также относятся алкилирование, изомеризация и каталитический риформинг. Процесс изомеризации заключается в каталитической переработке фракций НК-62(85) °С, в результате которой низкооктановые линейные парафиновые углеводороды превращаются в высокооктановые разветвленные. Процесс алкилирования позволяет получить высокооктановый компонент товарного бензина с ИОЧ более 96 п. из ненасыщенных углеводородных газов. Основным достоинством указанных процессов является отсутствие сераорганических соединений, а также нормируемых в принятом Правительством РФ Техническом регламенте "О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту" ароматических (АУВ) и олефиновых (ОУВ) углеводородов. Однако, малотоннажность каталитической изомеризации и алкилирования не позволяет использовать их продукты в качестве основы для компаундирования товарного бензина. Кроме того, среднее октановое число изомеризата, получаемого на российских НПЗ, составляет 87,4 пункта (по исследовательскому методу) [8], что является недостаточным для производства современного высокооктанового топлива.

Основным компонентом в производимом в России товарном бензине является риформат (рисунок 1.3). Суть процесса риформинга состоит в переработке прямогонных бензиновых фракций, приводящей к увеличению содержания ароматических соединений (до 65%), обладающих высоким ОЧ. Как уже было отмечено выше, Технический регламент нормирует содержание АУВ в товарном нефтепродукте (содержание АУВ – до 35%, бензола – до 1%),

что накладывает ограничение на использование риформата при производстве товарного топлива.

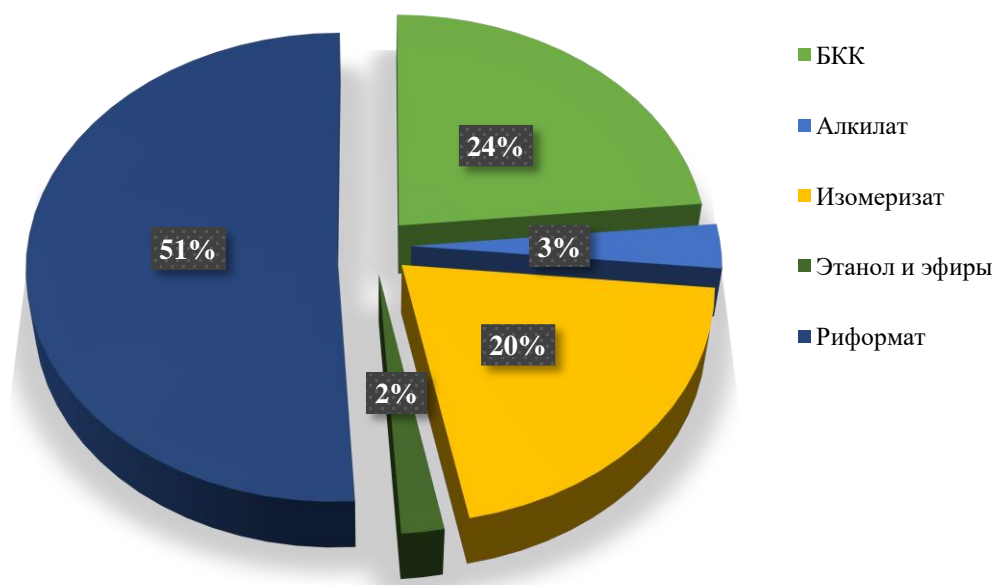


Рисунок 1.3 - Состав бензинового фонда РФ на 2016 год. Адаптировано из [9].

Малотоннажность процессов алкилирования и изомеризации, низкое октановое число изомеризата и ограничения в применении риформата оказывают негативное влияние на производство современного высокооктанового топлива. Решением данной проблемы является перераспределение бензинового фонда, осуществить которое возможно путем увеличения доли БКК в конечном продукте за счет повышения его выработки на НПЗ. При этом строительство новых и модернизация имеющихся мощностей каталитического крекинга способствует увеличению глубины переработки нефти. Таким образом, БКК является одной из наиболее перспективных основ для компаундирования товарных бензинов, соответствующих энергетической стратегии РФ, а его квалифицированная переработка перед смешением является необходимой.

1.2 Бензин каталитического крекинга как один из ключевых компонентов товарного бензина

1.2.1 Состав БКК и особенности его гидрооблагораживания

Особенности переработки БКК обуславливает, в первую очередь, их сложный химический состав. Такие фракции содержат большое количество сераорганических соединений, а также богаты ненасыщенными углеводородами.

Состав БКК также зависит от технологических параметров, характеристик сырья и аппаратного оформления процесса каталитического крекинга. Так, наличие блока гидроочистки вакуумного газойля (**ГО ВГ**) позволяет снизить общее содержание серы до значений от нескольких сотен до десятков ppm, при его отсутствии количество сераорганических соединений достигает десятых долей процента и больше. Международный опыт нефтепереработки показывает, что облагораживание низкосернистого (50-200 ppm) и высокосернистого (400-2000 ppm) БКК требует разных подходов, аппаратного оформления и различных условий проведения процесса [10]. Октановое число варьируется в пределах от 90,6 до 94 пунктов (по исследовательскому методу) и определяется групповым углеводородным составом БКК. Высокое значение октанового числа обеспечивается за счет значительного содержания в таких фракциях *изо*-алканов, АУВ и ОУВ (Таблица 1.1).

Основными сераорганическими соединениями являются меркаптаны, сульфиды, тиофен и его производные, тиофенол и бензотиофен [11–13]. Анализируя экстракт серосодержащих соединений БКК методами газовой хроматографии с хемиллюминисцентным детектором и газовой хромато-масс-спектрометрии, Мiki с соавт. [14] установили, что 77% от общего содержания серы составляет тиофеновая сера, а около 15 % - меркаптановая и сульфидная. При этом наибольший вклад в общее содержание серы вносят бензотиофен (25%), тиофен (9,5%) и его метил- и диметилпроизводные (суммарно 25%), среди меркаптанов – этилмеркаптан (6,6%) и 2-пропилмеркаптан (4%).

Таблица 1.1- Содержание углеводов различных групп в БКК.

Свойства БКК	[14]	Легкая часть БКК [15]	Тяжелая часть БКК [15]	[16]	[17]	[18]	[19]	[20]	[21]	[22]	[23]	[24]	[25]	[25]	[25]
Наличие блока ГО ВГ	да	-	-	да	-	нет	-	-	нет	да	-	-	нет	да, в жестких условиях	да, в мягких условиях
Фракционный состав, °С															
НК	37	35	65	36	-	38	31	36		46	-	47	37	35	36
10%	54			54		88	46	51		73		62	53	53	54
50%	97			92		128	106	100		121		82	91	90	94
90%	165			180		156	189	182		184		117	170	167	173
КК	197	65	207	205		173	212	203		205		-	205	198	199
ИОЧ	-	-	-	93.4	91.7	90.6	-	94.0		90.8	91.3	-	93.1	93.4	93.5
Групповой состав, % мас															
<i>n</i> -алканы	4.9	6.8	1.4	4.0	4.6	4.0	5.1	4.1	36.4	4	6.6	33.2	3.8	3.9	4.0
<i>изо</i> -алканы	33.7	37.5	8.8	31.8	34.2	41.5	28.1	27.7		31.8	33.7		22.4	27	26.4
Нафтены	9.6	9	1.9	7.6	5.9	8.5	8.5	7.6		8.3	8.1		8.0	7.9	7.5
ОУВ	24.7	28.2	3.3	24.9	40.1	30.8	30.8	25.5	40.8	24.9	29.5	61.9	23.1	23.1	28.1
Диены	-	-	-		-	-	-	-	0.15	-	-	4.9	-	-	-
АУВ	27.1	18.5	84.6	31.7	15.2	15.2	27.5	31.4	14.5	31.2	23.5	4.9	32.2	31.7	27.0
Содержание серы, ppm	153	-	-	66	174	901	-	190-410	872	66	660	328	1600	16	176

Количественное содержание и индивидуальный состав сернистых соединений в БКК может отличаться в зависимости от характеристик сырья и параметров проведения процесса каталитического крекинга [26–29], однако, распределение остается близким к представленному (рисунок 1.4).

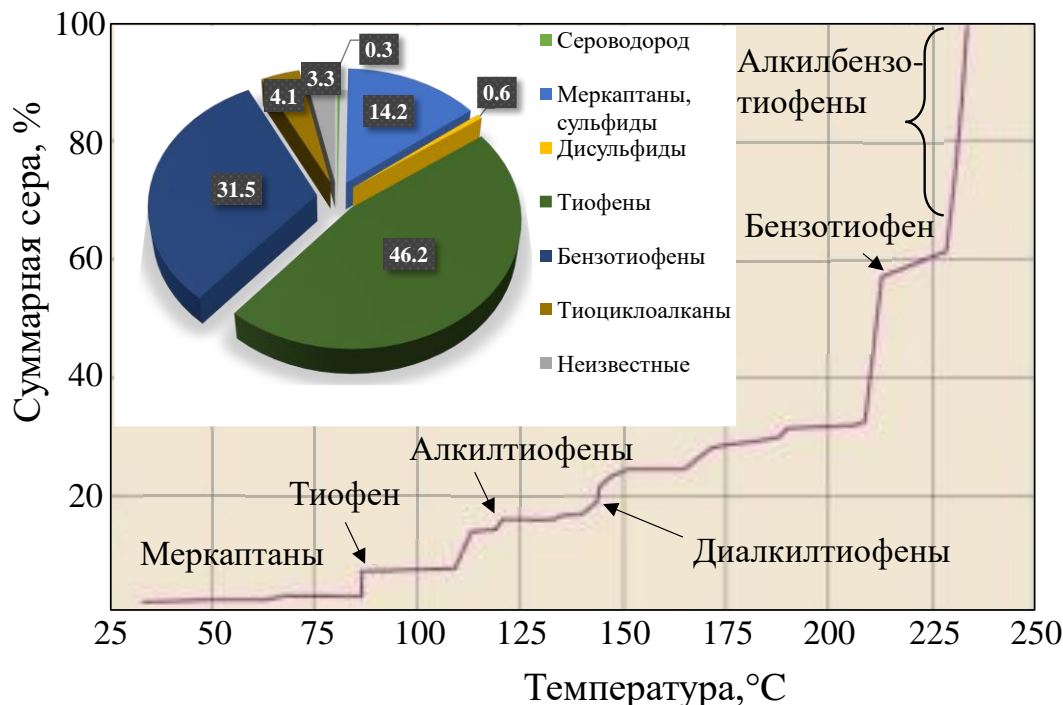


Рисунок 1.4 – Состав и распределение по температурам кипения сернистых соединений БКК. Адаптировано из [14,30].

БКК, полученные в процессе каталитического крекинга гидроочищенного вакуумного газойля, содержат как правило менее 200 ppm серы, и в то же время, каталитический крекинг неподготовленного сырья приводит к образованию БКК с высоким содержанием серы (> 900 ppm). Наравне с высоким содержанием сернистых соединений второй отличительной чертой БКК является значительное количество высокооктановых олефиновых углеводородов. Состав и структура олефинов, образующихся при каталитическом крекинге, обусловлена стабильностью и реакционной способностью формирующихся в процессе крекинга карбениевых ионов. Более стабильные разветвленные карбокатионы образуются в результате миграции гидрид-иона по углеродному скелету. В связи с этим крекинг алканов с большей вероятностью происходит в β -

положении по отношению к атому углерода, заряженному положительно. Протеканию этой реакции также предшествуют реакции изомеризации. Образующиеся первичный карбокатион и α -олефиновый углеводород являются неустойчивыми, в результате чего происходит перегруппировка: образование вторичного или третичного карбокатиона [31] и перенос двойной связи вглубь молекулы с образованием термодинамически более устойчивого олефина (рисунок 15) [11,32,33].

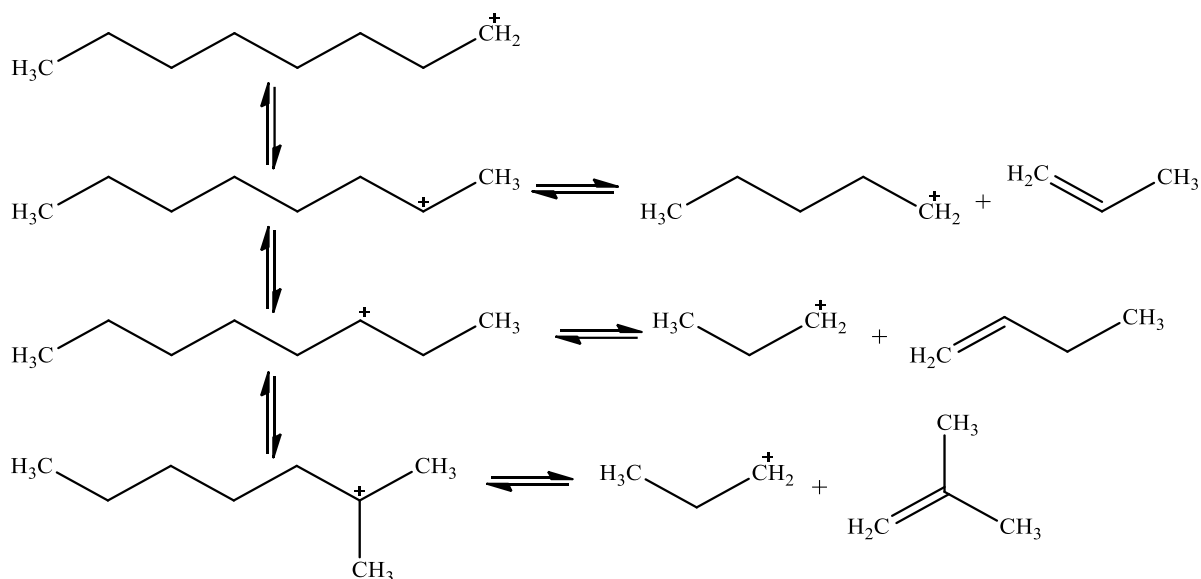


Рисунок 1.5 – Механизм образования олефинов в процессе каталитического крекинга.

Диапазон концентраций алкенов в составе различных БКК достаточно широк (23 – 61 % мас.) [17,29,34]. В исследовании БКК [15], содержащего 31,5 % мас. олефинов, распределение непредельных соединений в легкой и тяжелой фракции представлено на рисунке 1.6. Авторами показано, большая часть олефинов сосредоточена в легкой части БКК и имеет 4-8 атомов углерода в молекуле. При этом основную часть из них составляют пентены (40 % мас.) и гексены (27 % мас.). Суммарное содержание олефинов, содержащих 7 и более атомов углерода, не превышает 1,5 % мас.

Концентрирование сернистых и ОУВ в различных температурных интервалах выкипания БКК создает возможность для их отдельного

облагораживания в оптимальных условиях, что позволяет добиться сохранения ОЧ и обеспечить достаточный уровень удаления серы.

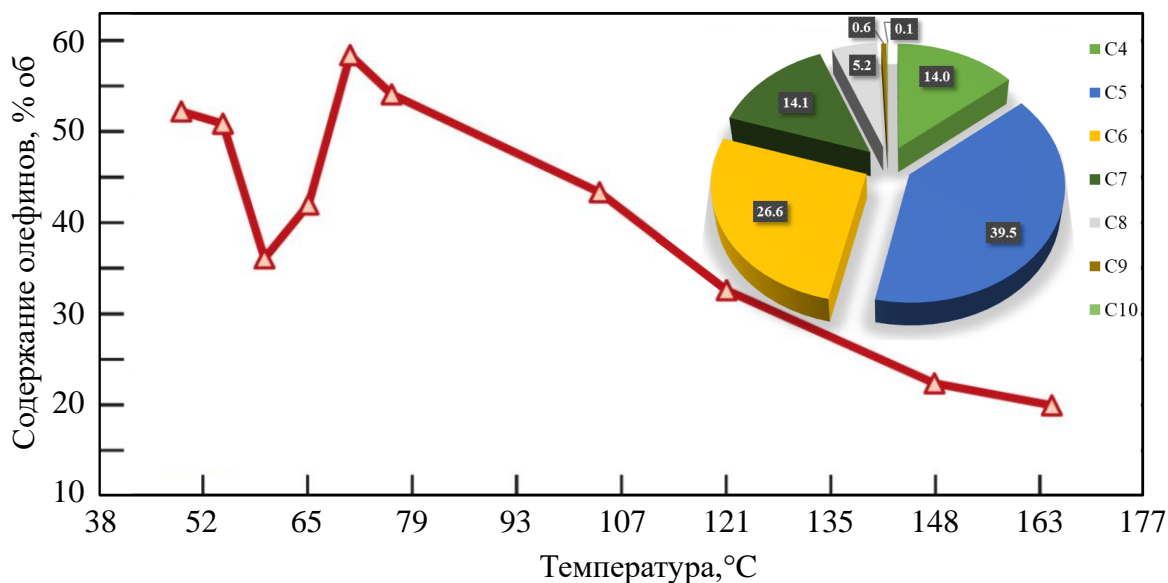


Рисунок 1.6 - Распределение олефинов по числу атомов углерода в легкой и тяжелой фракциях БКК. Адаптировано из [15,35].

Также в процессе крекинга углеводородного сырья значительная часть олефинов подвергается реакции переноса водорода, что приводит к образованию диенового углеводорода (рисунок 1.7), в результате чего в БКК может сохраняться их некоторое количество.

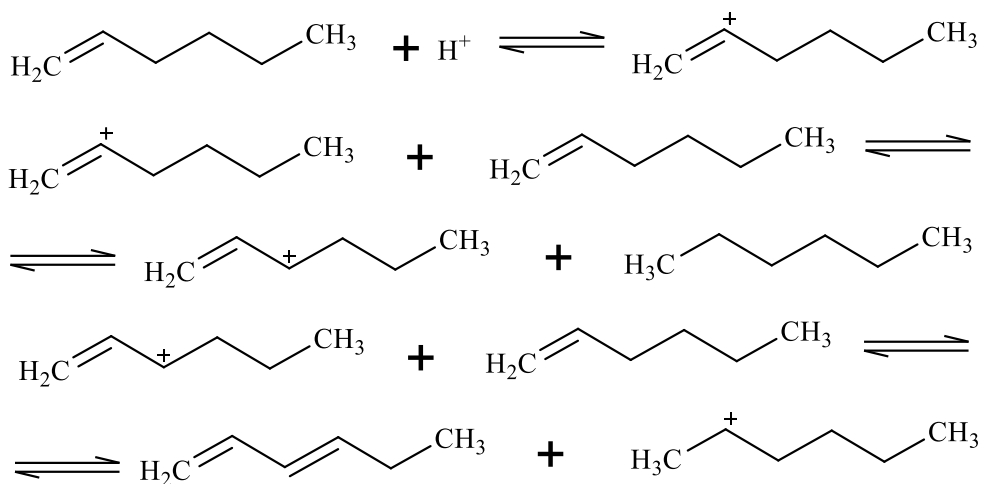


Рисунок 1.7 – Механизм образования диенов в процессе КК.

Согласно исследованиям [24,36–41], обычно содержание диенов составляет от следовых количеств до 6 %. Диолефины также характеризуются

высоким октановым числом, но при этом склонны к полимеризации [37], что приводит к ухудшению качества товарных бензинов по показателю “индукционный период”. Наличие диенов в составе БКК требует его квалифицированной подготовки перед дальнейшей переработкой, так как может способствовать ускоренной дезактивации катализаторов гидрооблагораживания и сокращению их межрегенерационного периода.

Эффективность гидроочистки зависит от химического состава БКК и связано с реакционной способностью индивидуальных соединений в условиях процесса. Лёгкость удаления сераорганических соединений, входящих в состав бензина, уменьшается в следующей последовательности:

меркаптаны > дисульфиды > сульфиды > тиофены > бензотиофены [42].

Наиболее трудноудаляемыми компонентами БКК являются бензотиофены (относительная скорость ГДС = 50), но, в связи с тем, что прочность связи С-S-C выше в тиофене (относительная скорость ГДС = 100), именно гидрогенолиз тиофена наиболее часто используется как модельная реакция для оценки активности катализаторов гидроочистки [43,44].

В научной литературе широко обсуждается вопрос о механизме обессеривания тиофена. Topsøe с соавт. [43] систематизировали имеющиеся представления о возможных маршрутах гидрогенолиза тиофена (рисунок 1.8)

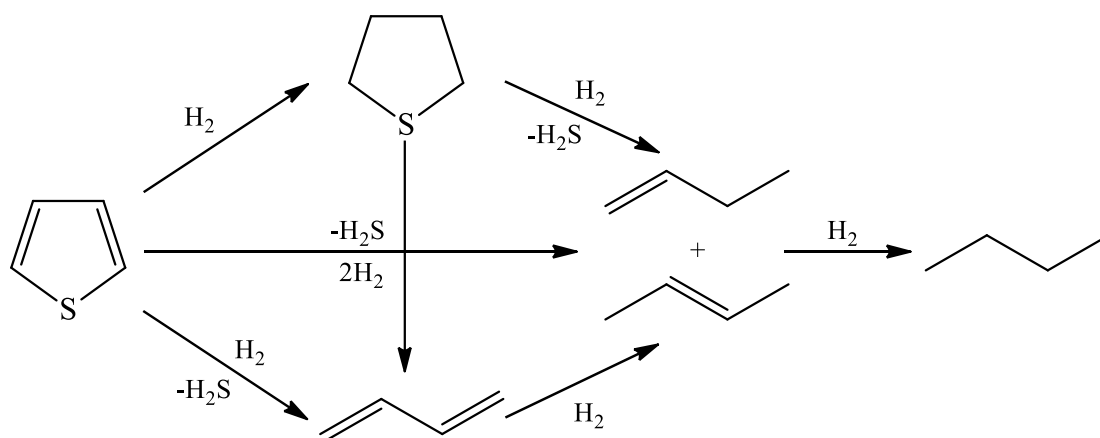


Рисунок 1.8 - Возможные маршруты гидрогенолиза тиофена [43].

Гидрирование ОУВ на сульфидных катализаторах часто является объектом исследования вместе с тиофеном в связи с наличием стадии гидрирования бутенов. Можно выделить ряд закономерностей [33], определяющих реакционную способность непредельных углеводородов в реакциях, протекающих в процессе гидроочистки:

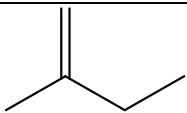
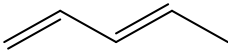
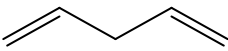
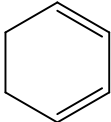
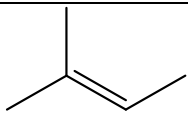
1. изомеризация олефинов протекает на металлических центрах, при этом неразветвленные насыщаются быстрее разветвленных.
2. *транс*-изомеры менее склонны к гидрированию, чем *цис*-изомеры, что авторы связывают со стерическими затруднениями.
3. увеличение количества углеводородных заместителей у атома углерода при двойной связи снижает реакционную способность гидрирования олефинов.

Таким образом, основными реакциями олефинов, протекающими в условиях процесса гидроочистки БКК, являются гидрирование и изомеризация. Стоит отметить, что мигрирование двойной связи вглубь молекулы (изомеризация положения двойной связи) является желательной реакцией с точки зрения повышения октанового числа [45].

Hubaut et al. [46] подтвердили результаты, полученные Okuhara et al. [47], по глубине гидрирования олефинов/диенов на $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе, предварительно обработанного H_2 при различных температурах. Гидрирование изопрена проводили при температуре 50 °С, давлении H_2 101,3 кПа, соотношении H_2 /сырье 38 моль/моль, используя реактор с неподвижным слоем (ОСПС не сообщалась). В исследовании сообщается, что реакция более избирательна по отношению к 2-метил-1-бутену (18,5 % отн.), чем к 3-метил-1-бутену. Другими полученными продуктами были изопентан (64 % отн.) и изомеризованный 2-метил-2-бутен (16 % отн.). Также авторами показано, что реакционная способность изопрена и 1,3-пентадиена (сопряженных диенов) была в 2-3 раза выше, чем у 1,4-пентадиена (несопряженный диолефин), 1,3-циклогексадиена (циклический диолефин) и 2-метил-2-бутена (Таблица 1.2). Это объясняется низкой реакционной

способностью несопряженного диена и стерическими затруднениями для циклического диена.

Таблица 1.2 – Активности олефинов и диенов в реакции гидрирования на $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе [46].

Реактант	Структура	Температура, °К	ГИД активность, 10^3 моль/Г·ч
Изопрен		323	30
1,3-пентадиен		323	35
1,4-пентадиен		353	8
1,3-циклогексан		353	14
2-метил-2-бутен		423	7

В целом авторы сходятся во мнении, что скорость гидрирования диенов выше, чем олефинов. Для диолефинов также характерны реакции олигомеризации и изомеризации, чувствительные к кислотности носителей [48–50] ввиду протекания данных реакций по карбокатионному механизму на MoS_2 [47].

Гидрогенолиз насыщенных сераорганических соединений протекает с выделением тепла и сохранением объема. В случае непредельных сернистых соединений, таких как тиофен, наблюдается уменьшение объема и повышенный экзотермический эффект. Таким образом, реакции являются низкотемпературными с точки зрения термодинамики, а давление либо не оказывает влияние на протекание реакций в газовой фазе, либо ускоряет образование продуктов гидрогенолиза [51].

Модель Ленгмюра-Хиншельвуда часто применяется для определения кинетических зависимостей гидрообессеривания и определяется уравнением [43].

$$r_i = \frac{k_i \cdot p_i}{(1 + \sum K_j \cdot p_j)^n} f(p_H), \quad (1.1)$$

где где r_i – скорость конверсии реактанта i , k_i – константа скорости реакции, p_i – парциальное давление или концентрация, K_j и p_j – константы адсорбции и парциальные давления всех адсорбированных частиц на данном типе центров, n – константа, отражающая число (1 или 2) адсорбированных частиц, участвующих в лимитирующей стадии реакции.

Количество тепла, выделяемое в результате реакции гидрирования непредельных углеводородов, как правило, превышает тепловые эффекты гидрогенолиза сераорганических соединений [52].

В результате преобразований и приближений модели Ленгмюра-Хиншельвуда для расчета кинетических констант гидрирования систем из нескольких компонентов или реального сырья используют уравнение

$$-r_A = \frac{k_A K_A P_A P_{H_2}}{1 + K_A P_A}, \quad (1.2)$$

где r_A – константа скорости гидрирования олефина, k_A – константа скорости реакции гидрирования олефина, K_A – константа адсорбции олефина, P_A и P_{H_2} – парциальные давления олефина и водорода, соответственно. В условиях проточного реактора и неполного гидрирования частное $\frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}$ является величиной постоянной. Процесс проводят в избытке водорода, поэтому скорость гидрирования рассчитывают по уравнению константы скорости реакции псевдо-первого порядка [52,53].

Взаимное влияния ОУВ и серосодержащих соединений друг на друга также оказывает влияние на протекание процесса гидроочистки. Исследование Dos Santos и др. [54] посвящено изучению ингибирующего эффекта сероводорода на протекание реакций и конкурентную сорбцию 3-метилтиофена (ЗМТ) и n -гексен-1 на активных центрах. Процесс проводился при различном соотношении реактантов и варьировании технологических

параметров, при этом порядок по обоим компонентам был принят равным 1. В результате расчёта порядков реакций ГИДО и ГДС по сероводороду, *n*-гексену-1 и 3МТ были получены следующие значения (Таблица 1.3).

Таблица 1.3 - Порядки реакций ГИДО и ГДС по H₂S, гексену-1, 3МТ [54].

Реакция	H ₂ S	<i>n</i> -гексен-1	<i>n</i> -3МТ
Гидрирование	-0.5	1	-0.5
Обессеривание	-0.9	-0.3	1

Оценивая наблюдаемый ингибирующий эффект сероводорода, авторы пришли к выводу, что обе реакции протекают на одном типе активных центров. При этом негативное влияние на ГИДО олефина, в первую очередь, оказывает образующийся после ГДС 3МТ H₂S, а не само сераорганическое соединение. Совпадающие порядки реакции ГИДО и по H₂S, и по 3МТ, также подтверждают предполагаемый эффект.

Многие исследователи наблюдали, что порядок реакции по сере составляет от 1,7 до 1,98 в случае гидроочистки реального нефтяного сырья сложного состава [55]. Гидрообессеривание отдельных соединений серы хорошо описывается кинетикой реакции псевдопервого порядка, в то время как наличие большого количества сераорганических соединений требует расчета по второму порядку реакции. В кинетических экспериментах по гидрированию олефинов БКК предполагается, что все олефины находятся в газовой фазе в условиях реакции, поэтому гидрирование олефинов хорошо описывается кинетикой реакции псевдопервого порядка [56]. Следовательно, константа скорости реакции псевдопервого порядка может быть легко рассчитана на основе объемной скорости и измеренных концентраций олефинов в сырье и продуктах. Некоторые работы, посвященные исследованию кинетических характеристик селективной гидроочистки БКК, представлены в Таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Исследование кинетических характеристик селективной гидроочистки БКК.

Катализатор	Сырье	Параметры процесса	Принятый порядок реакции	ГДС, %	ГИДО, %	$k_{гдс}$, (г ⁻¹ ·ч ⁻¹)	$k_{гидо}$, (г ⁻¹ ·ч ⁻¹)	$S_{гдс/гидо}^1$	Источник
MoS ₂ /Al ₂ O ₃ eggshell	БКК	T, °C = 220-300 P, МПа = 2 ОСПС, ч ⁻¹ = 4 H ₂ /сырье, нл/л = 300	Второй для ГДС Псевдопервый для ГИДО	При 50	17.6	5.5 ²	0.5	134.8	[55]
CoMo/γ-Al ₂ O ₃	БКК	T, °C = 280 P, МПа = 2 ОСПС, ч ⁻¹ = 4 H ₂ /сырье, нл/л = 300	Псевдопервый для ГДС и ГИДО	93.5	14.3	10.9	0.6	17.7	[57]
CoMoS/Pdop/SiO ₂	3-метилтиофен 2,3-диметилбутен-2	T, °C = 220 P, МПа = 1.5 ОСПС, ч ⁻¹ = 6 H ₂ /сырье, нл/л = 300	Первый для ГДС и ГИДО	-		16.0	1.0	20.2	[58]
CoMoS/Al ₂ O ₃	2-метилтиофен 2,3-диметилбутен-2	T, °C = 250 P, МПа = 2 ОСПС, ч ⁻¹ = 6 H ₂ /сырье, нл/л = 360	Первый для ГДС и ГИДО	1.5	1.8	-		8.9	[59]
NiMoS/Al ₂ O ₃				2.3	2.8			7	
MoS ₂ /Al ₂ O ₃				0.3	0.6			3	
CoMo/γ-Al ₂ O ₃	Тиофен Гексен-1	T, °C = 230 P, МПа = 1.5 ОСПС, ч ⁻¹ = 5 H ₂ /сырье, нл/л = 300	Псевдопервый для ГДС и ГИДО	85.3	76.9	18.3	2135	1.31	[60]
CoMo/δ-Al ₂ O ₃				89.2	71.2	21.3	1813	1.79	
CoMo/θ-Al ₂ O ₃				70.7	45.6	11.8	88.7	2.02	

$$^1 S = \frac{k_{гдс}}{k_{гидо}}$$

$$^2 \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

1.2.2 Промышленные процессы гидрооблагораживания БКК

Высокое содержание сернистых соединений в БКК ограничивает его использование как компонента товарного топлива напрямую. Для доведения качества БКК до современных экологических требований возможно применение двух принципиально разных подходов: предварительная глубокая гидроочистка сырья каталитического крекинга (до остаточного содержания серы на уровне менее 100 мг/кг и облагораживание БКК перед компаундированием). Первый вариант связан с высокими капитальными и эксплуатационными затратами [61,62], поэтому облагораживание только бензиновой фракции установки каталитического крекинга является более предпочтительным.

При разработке и совершенствовании промышленных технологий облагораживания БКК основными задачами, которые ставятся научными коллективами, являются снижение уровня серы до требований современных спецификаций с одновременным максимальным сохранением октанового числа компонента товарного бензина. В зависимости от лицензиара могут реализовываться различные стратегии по облагораживанию БКК, что формирует множество вариантов аппаратного оформления, технологических условий и используемых катализаторов.

Адсорбционные технологии S-Zorb (ConocoPhillips) [42,63] и IRVAD (Black & Veatch Pritchard) [64] характеризуются высокой степенью обессеривания и низким потреблением водорода или могут быть реализованы без использования водорода, что положительно сказывается на сохранении олефинов и, как следствие, не приводит к значительным потерям октанового числа (не более 0,5-1,5 пункта). Однако реализация этих процессов отличается от традиционных и менее привлекательна для нефтепереработки, так как, как правило, не может быть осуществлена на действующих технологических мощностях НПЗ.

Неселективными промышленными процессами ГО БКК являются процессы Octgain (ExxonMobil) и ISAL (UOP-Intever). В данных технологиях применяется послойная загрузка нескольких каталитических композиций, отвечающих за протекание различных процессов. Как правило, верхний каталитический слой отвечает за протекание глубокого гидрообессеривания, на нижнем происходят реакции изомеризации [65,66]. Несмотря на то, что в результате изомеризации компенсируется падение октанового числа гидрогенизата, итоговая разница составляет $\Delta\text{ОЧ} = 2.5\text{-}3.0$ пункта. Кроме того, протекающие на кислотном катализаторе изомеризации побочные реакции крекинга уменьшают выход бензина, что также объясняет ограниченное применение данных технологий.

Наиболее широкое распространение получили селективные процессы ГО БКК, к которым относятся Prime G+ (Axens/IFP) [67–70], SCANfining II (ExxonMobil) [71–74], HOT™ (Haldor Topsoe) [75], а также процесс каталитической дистилляции CDHydro + CDHDS (CB&I) [76–78]. В основе данных процессов лежит сочетание технологических решений по подготовке сырья и применения каталитических композиций, способных снизить содержание общей серы при минимальном гидрировании олефиновых углеводородов. В данном ключе также стоит рассматривать технологию OATS™ (BP), заключающуюся в каталитическом алкилировании тиофена олефинами с образованием более тяжёлых высококипящих сернистых соединений ($T_{\text{кип}} > 200\text{ }^\circ\text{C}$), этот прием позволяет повысить температуру конца кипения легкой фракции бензина, которая не требует облагораживания и содержит максимальное количество олефинов. Легкую часть обессеренного бензина направляют в товарный парк, тяжелую часть подвергают селективной ГДС. Объединение технологий Prime G+ (Axens/IFP) и OATS™(BP), позволило разработчикам минимизировать потери октанового числа до 0-2 пунктов [79]. Процесс каталитической дистилляции отличается меньшей металлоёмкостью и более высокой энергоэффективностью за счет

оригинального аппаратного оформления и сниженных затрат на нагрев при ректификации за счет экзотермичности процесса.

Процессы селективной гидроочистки достаточно гибки и способны интегрироваться в схему действующих НПЗ. Среди них наиболее выделяется технология Prime G+ (Axens/IFP), занимающая 50% рынка ГО БКК [79].

1.2.3 Подходы, используемые в технологии Prime G+, для эффективной переработки БКК

Среди каталитических процессов гидрообессеривания БКК наиболее распространенным является Prime G+. Собственная разработка французской компании «Axens», предназначенная для последующей переработки БКК, является ключевой для нефтепереработчиков всего мира, в том числе и России. В отечественной практике установку ГО БКК Prime G+ эксплуатируют АО «РНПК» (г. Рязань), ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» (г. Кстово), АО «Газпромнефть-МНПЗ» (г. Москва), АО «Газпромнефть-ОНПЗ» (г. Омск), ПАО «Газпром нефтехим Салават» (г. Салават), ОАО «Славнефть-ЯНОС» (г. Ярославль) [80]. По данным 2017 г. данная технология в России покрывает около 60% от ежегодной потребности в катализаторах ГО БКК [79]. По мере ввода установок ГО БКК Prime G+ заказ на катализаторы «Axens» неизбежно будет расти, что вызовет спрос на отечественные аналоги, отсутствующие в настоящее время.

Главным достоинством гидрооблагораживания БКК по технологии Prime G+ являются низкие потери октанового числа при одновременном глубоком удалении серы [45,81]. Данного эффекта стало возможным добиться благодаря следующим последовательно протекающим процессам (принципиальная технологическая схема установки ГО БКК Prime G+ представлена на рисунке 1.9). На первом этапе БКК направляется в реактор гидрирования, в котором протекают реакции:

1. Гидрирования диенов;

2. Изамеризации положения двойной связи в олефинах вглубь молекулы;
3. Конверсии легких меркаптанов и сульфидов в высококипящие сернистые соединения.

Протекающие реакции необходимо проводить отдельно по нескольким причинам. Обладающие высокой реакционной способностью диены приводят к преждевременному закоксовыванию катализаторов гидроочистки и общему загрязнению аппаратуры процесса ГО БКК. Миграция двойной связи вглубь молекул олефинов позволяет образовать более термодинамически стабильные молекулы, которые в меньшей степени подвергаются гидрированию в процессе гидроочистки, поскольку терминальные алкены более реакционноспособны и обладают меньшим октановым числом, чем олефины с двойными связями, расположенными внутри молекул. Преобразование легких меркаптанов и сульфидов в соединения серы с более высокой температурой кипения позволяет снизить содержание общей серы в легкой фракции подвергающегося гидрооблагораживанию БКК.

Далее бензин фракционируется на две части: легкую (C_5-65 °C) и тяжелую (65-КК °C). Легкая фракция богата олефинами (до половины от всего количества углеводородов [20]), не содержит меркаптанов и диенов, а также характеризуется низким значением общей серы, она может быть направлена как в товарный парк, так и на установку этерификации или алкилирования. Выбор температуры разделения фракций не случаен, основная задача состоит в концентрации трудноудаляемых серосодержащих соединений, таких как тиофен и его производные, в тяжелой части БКК.

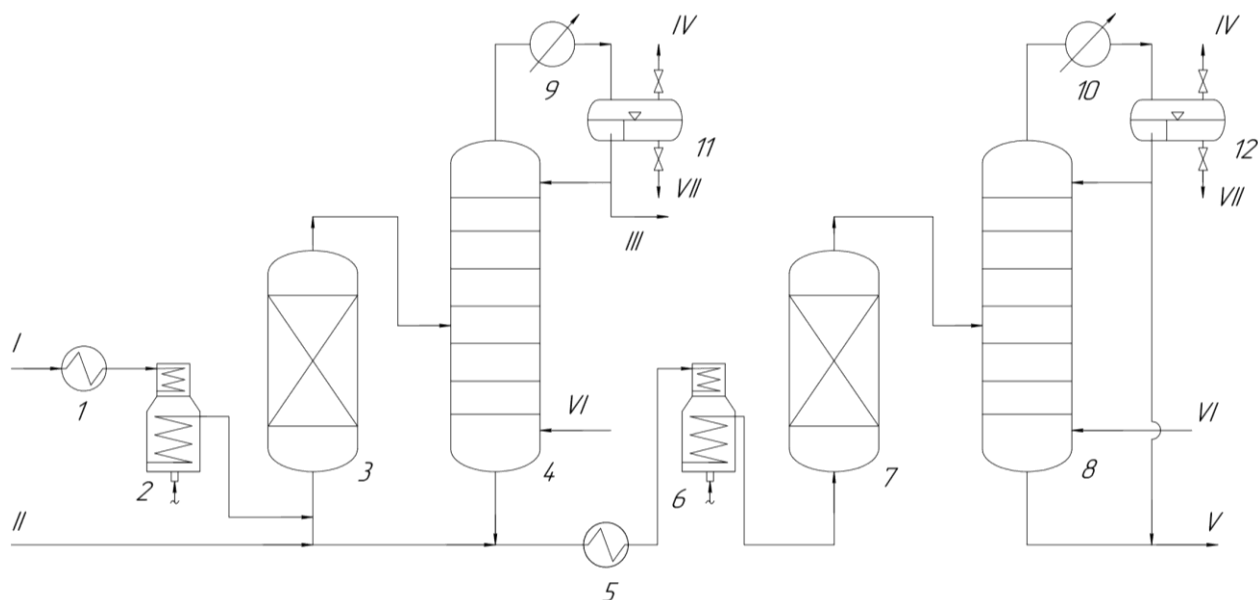


Рисунок 1.9 – Принципиальная технологическая схема установки гидроочистки БКК Prime G+ [82]. 1, 5 – теплообменники; 2, 6 – печи; 3 – реактор гидрирования; 4 – разделительная колонна; 7 – реактор глубокой гидроочистки; 8 – стабилизационная колонна; 9, 10 – холодильники; 11, 12 – сепараторы;

I – БКК; II – водород; III – легкий гидрогенизат; IV – газ; V – тяжелый гидрогенизат; VI – водяной пар; VII – конденсат.

Тяжелая фракция БКК подвергается селективной гидроочистке во втором реакторе на двух катализаторных системах. Первый CoMo катализатор (HR-806) обеспечивает глубокое селективное гидрообессеривание с минимальным гидрированием олефинов. NiMo катализатор (HR-841) на втором этапе практически не гидрирует алкены, но в то же время способен снизить содержание рекомбинированных меркаптанов и завершить удаление серы до экологических норм [83]. Тем не менее наблюдаемое снижение октанового числа гидрогенизата по сравнению с исходным БКК составляет 1-2 пункта [79]. В этой связи разработка новых отечественных катализаторов и подходов к гидрооблагораживанию сырья по данной технологии могла бы не только минимизировать потери в октановом числе, но и решить задачу импортозамещения.

1.3 Наноразмерные сульфиды переходных металлов, как катализаторы процессов нефтепереработки

1.3.1 Современные представления о строении активной Co(Ni)Mo(W)S фазы и взаимосвязи ее физико-химических и каталитических свойств

Наибольшее применение в качестве катализаторов процессов гидрообессеривания нефтяных фракций нашли сульфиды переходных металлов, как правило, молибдена, нанесенные на поверхность носителя. К основным этапам приготовления нанесенных катализаторов гидрообессеривания нефтяных фракций относятся:

1. Подбор или синтез носителя
2. Синтез катализатора в оксидной форме
3. Активация катализатора

На первом этапе производится выбор или синтез носителя с требуемыми текстурными или физико-химическими свойствами. Обычно (традиционно) в качестве носителя катализатора гидроочистки используется γ -Al₂O₃, реже - ZrO₂, SiO₂, TiO₂, цеолиты и алюмосиликаты. Для достижения целевых характеристик широко используются различные подходы, такие как модифицирование, темплатный синтез, зауглероживание и др. Далее поверхность носителя пропитывается растворами соединений переходных металлов — предшественников активной фазы. В качестве прекурсоров могут выступать неорганические соли, гетерополисоединения и органические комплексы используемых металлов. В результате нанесения частицы равномерно распределяются по поверхности, диффундируют в поры, взаимодействуя с участками на поверхности носителя. Синтез катализатора в оксидной форме завершается термической обработкой, необходимой для удаления растворителя.

Затем катализатор подвергается активации путем сульфидирования - взаимодействия полученного оксидного катализатора с сульфидирующим агентом. В случае газофазного сульфидирования используется смесь H_2S/H_2 , в случае жидкофазного – алкилдисульфиды в смеси с нефтяными фракциями, высокосернистые нефтяные фракции и др.

После активации (сульфидирования) образуются наночастицы, представляющие собой кристаллическую структуру дисульфида молибдена/вольфрама $Mo(W)S_2$ (рисунок 1.10 а).

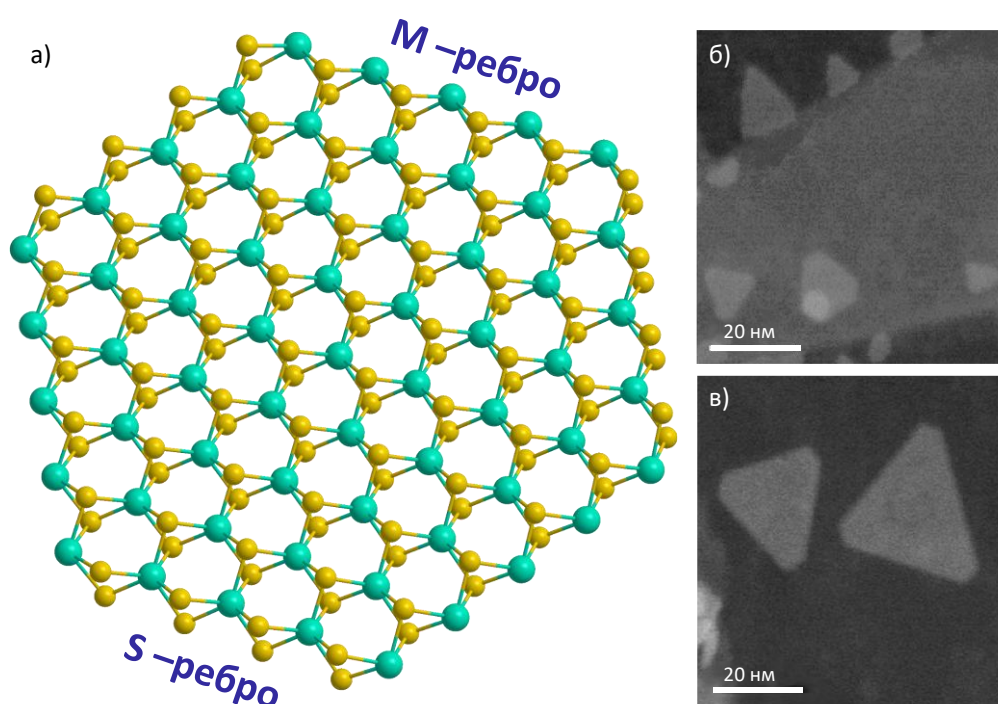


Рисунок 1.10 – а) Активная фаза катализатора гидроочистки. Зеленые шары - атомы молибдена/вольфрама, желтые – атомы серы, изображения частиц MoS_2 (б) и WS_2 (в), полученные при помощи электронной микроскопии HAADF-STEM. Адаптировано из [84–86].

Кластер $Mo(W)S_2$ представляет собой слоистое соединение, состоящее из стопок плит S-Mo-S. Каждая из плит состоит из двух гексагональных плоскостей атомов серы с промежуточной гексагональной плоскостью Mo. При этом, на M-ребре каждый атом молибдена связан с двумя атомами серы, на S-ребре – с 4 атомами серы. Схожесть морфологии частиц сульфидов Mo и

W была подтверждена в работах [85,86] (рисунок 1.10 б,в), где образцы MoS_2 и WS_2 , нанесенные на графит, были исследованы методом HAADF-STEM.

Современные промышленные катализаторы гидроочистки содержат так называемые «промоторы», которые существенно влияют на уровень каталитической активности, а также влияют на механизм гидрообессеривания. Промоторы представляют собой атомы других переходных металлов, как правило кобальт или никель которые обычно вводятся вместе с молибденом.

За время исследований катализа сульфидами переходных металлов было предложено несколько моделей взаимодействия атомов промотора с основным металлом [87–91]. Однако наиболее общепринятой является модель, предложенная Topsøe et al [92] (рисунок 1.11).

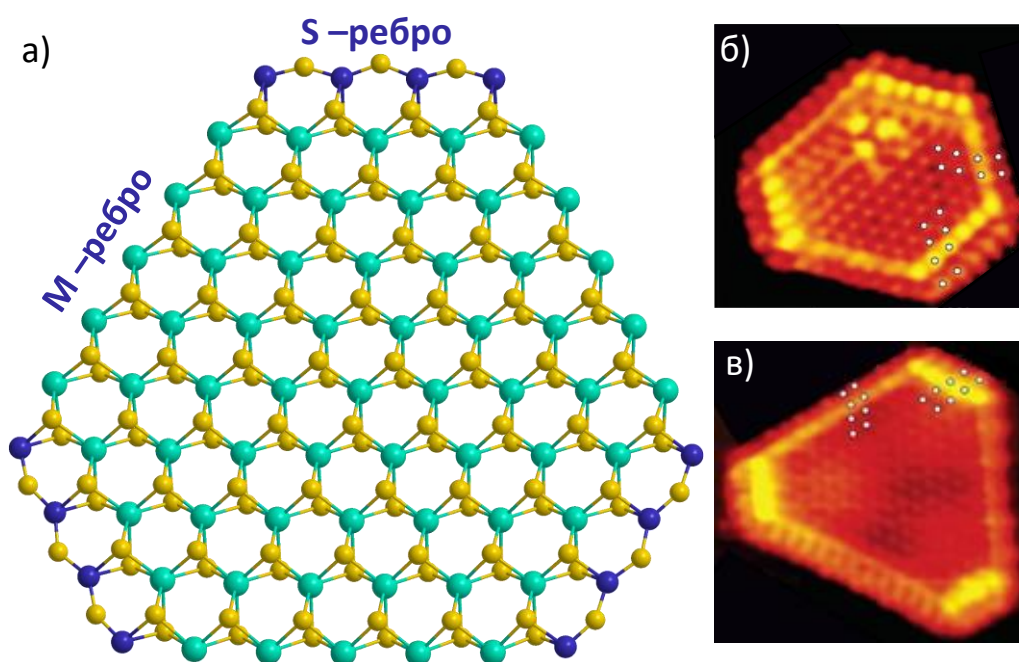


Рисунок 1.11 - а) Co(Ni)MoS активная фаза катализатора гидроочистки (Зеленые шары - атомы молибдена, синие – атомы промотора, желтые – атомы серы, б) и в) изображения CoMoS и NiMoS кристаллитов, полученные с помощью сканирующей туннельной микроскопии (STM). Адаптировано из [93,94].

Анализ CoMoS катализатора методом Мёссбауэровской спектроскопии показал, что в составе активной фазы кобальт располагается на ребрах MoS_2 .

Кроме того, на поверхности носителя были обнаружены отдельные частицы сульфида кобальта Co_9S_8 , а также атомы кобальта, взаимодействующие с носителем и образующие своего рода шпинели, например, состава CoAl_2O_4 (рисунок 1.12).

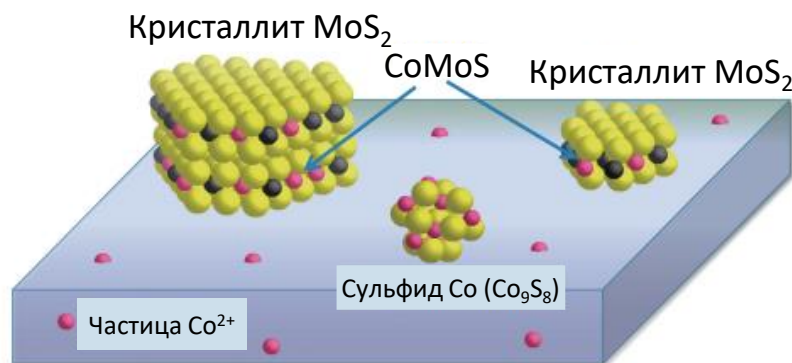


Рисунок 1.12 – Схематическое расположение частиц активных металлов на поверхности катализатора. Адаптировано из [95].

Принято считать, что частицы активной $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ фазы могут быть двух типов [96]. Главной отличительной особенностью $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ фазы I типа от II типа является наличие прочной Mo-O-Al связи с носителем, затрудняющей полное сульфидирование активных металлов. Процесс сульфидирования при этом может сопровождаться формированием отдельных низкоактивных сульфидов металлов, а также, в зависимости от использованного прекурсора, миграцией части промотора в шпинель. Факт формирования шпинелей, представляющих собой низкоактивные структуры состава CoAl_2O_4 , является негативным, т.к. приводит к нецелевому расходованию металла промотора и снижению степени промотирования кристаллитов активной фазы.

Более полной степенью сульфидирования ввиду меньшего взаимодействия с носителем характеризуется $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ фаза II типа. Частицы данной фазы представляют собой полислоенные кристаллиты сульфида MoS_2 , декорированные на ребрах атомами промотора.

Анализ экспериментальных данных и результатов DFT – расчетов позволил предположить, что атомы промоторов могут располагаться как на M-

ребре, так и на S-ребре кристаллитов MoS_2 . Однако, в исследовании Topsøe et al [97] показано, что атомы Co преимущественно декорируют S-ребро. Атомы Ni чаще располагаются на S-ребре, но также обнаруживаются в составе базальной плиты и M-ребра [98].

Замещение краевых атомов молибдена атомами промоторов Co и Ni приводит к изменению энергии связи «металл-сера» $E_{\text{M-C}}$, в результате чего удаление атомов серы с ребер промотированных частиц происходит с выделением тепла, в отличие от эндотермического эффекта удаления атома серы для MoS_2 [97,99]. Таким образом, энергия связи $E_{\text{M-C}}$ между атомами серы и атомами промотора на ребре кристаллитов снижается. В условиях процесса гидроочистки атомы серы могут реагировать с водородом, что приводит к образованию анионных вакансий или координационно ненасыщенных центров (КНЦ). Благодаря уменьшению $E_{\text{M-C}}$ между атомами серы и атомами промотора на ребре кристаллитов, склонность к образованию КНЦ значительно возрастает [99]. Установлено [100], что зависимость каталитической активности сульфидов переходных металлов в гидрообессеривания дибензотиофена от энергии связи $E_{\text{M-C}}$ металл-промотор носит вулканообразный характер (рисунок 1.13).

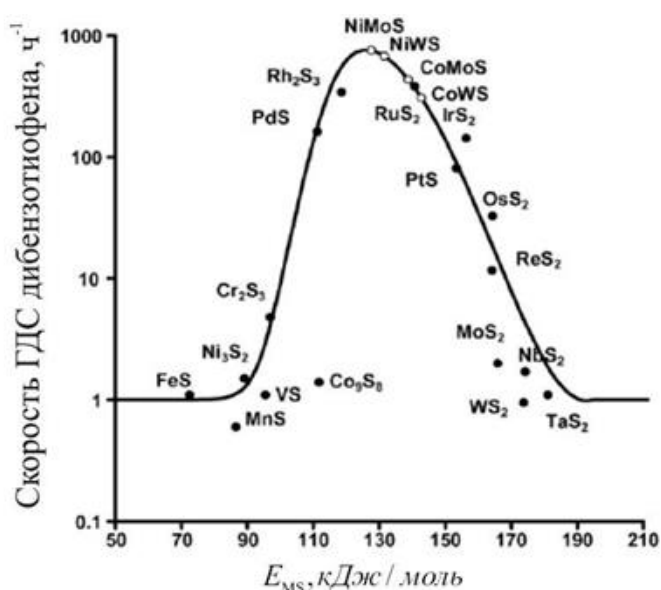


Рисунок 1.13 – Зависимость скорости ГДС дибензотиофена от $E_{\text{M-C}}$.
Адаптировано из [100].

Подобный характер кривой связан с тем, что для достижения максимальной скорости протекания реакции гидрообессеривания ДБТ требуется оптимизация значения E_{M-C} , которая обуславливает адсорбцию сераорганического соединения и последующую десорбцией продуктов реакции в виде сероводорода. Из рисунка видно, что наиболее подходящими для протекания ГДС ДБТ являются системы Co(Ni)Mo(W). Исследование Krebs и др [101] посвящено сравнению селективности $S_{ГДС/ГИДО}$ для CoMoS и NiMoS активных фаз в ГО БКК, основанное на квантово-химических расчетах. Авторы обнаружили, что Co-промотированные кристаллиты MoS₂ должны обладать большей ГДС/ГИДО селективностью, чем Ni-промотированные, отмечая, что при частичном восстановлении Ni на ребрах селективность NiMoS кристаллитов возрастет за счет увеличения E_{M-C} .

Образование отдельных сульфидов атомов промотора Me_xS_y (например, Co₉S₈) может также влиять на протекание целевых реакций благодаря проявлению эффекта спилловера водорода. Так, в ряде исследований [102–104] показано, что сульфиды кобальта или никеля способствуют увеличению каталитической активности в реакциях гидрообессеривания реального сырья за счет активации водорода на поверхности носителя. В случае гидроочистки БКК [105] увеличение содержания кобальта при синтезе катализатора положительно сказывалось на селективности $S_{ГДС/ГИДО}$ процесса, благодаря увеличению степени промотирования ребра кристаллита CoMoS. Однако, избыточное внесение кобальта приводило к образованию на поверхности носителя дополнительного количества сульфидов Co₉S₈, что приводило к значительному снижению селективности $S_{ГДС/ГИДО}$ из-за активации водорода и интенсификации реакций гидрирования. Следовательно, образование отдельных сульфидов металлов, вызывающих явление спилловера водорода, является негативным фактором, который необходимо учитывать при синтезе катализаторов гидроочистки БКК.

Вопрос о локализации активных центров был в центре внимания исследователей со второй половины прошлого века, тем не менее на данный

момент нет единого мнения о природе и свойствах каталитических центров, участвующих в реакциях гидрообессеривания и гидрирования. Выдвигались предположения, что реакции ГДС и ГИДО протекают на одних и тех же активных центрах [106], при этом селективность определяется конкурентной сорбцией между сернистыми соединениями и ненасыщенными углеводородами. Однако, в настоящее время наиболее распространенной является теория о существовании нескольких типов активных центров, на которых протекают различные реакции [107–110]. Систематические исследования и усовершенствование квантово- и физико-химических методов позволили сформировать современное представление о каталитических центрах в сульфидном катализе (Рисунок 1.14).

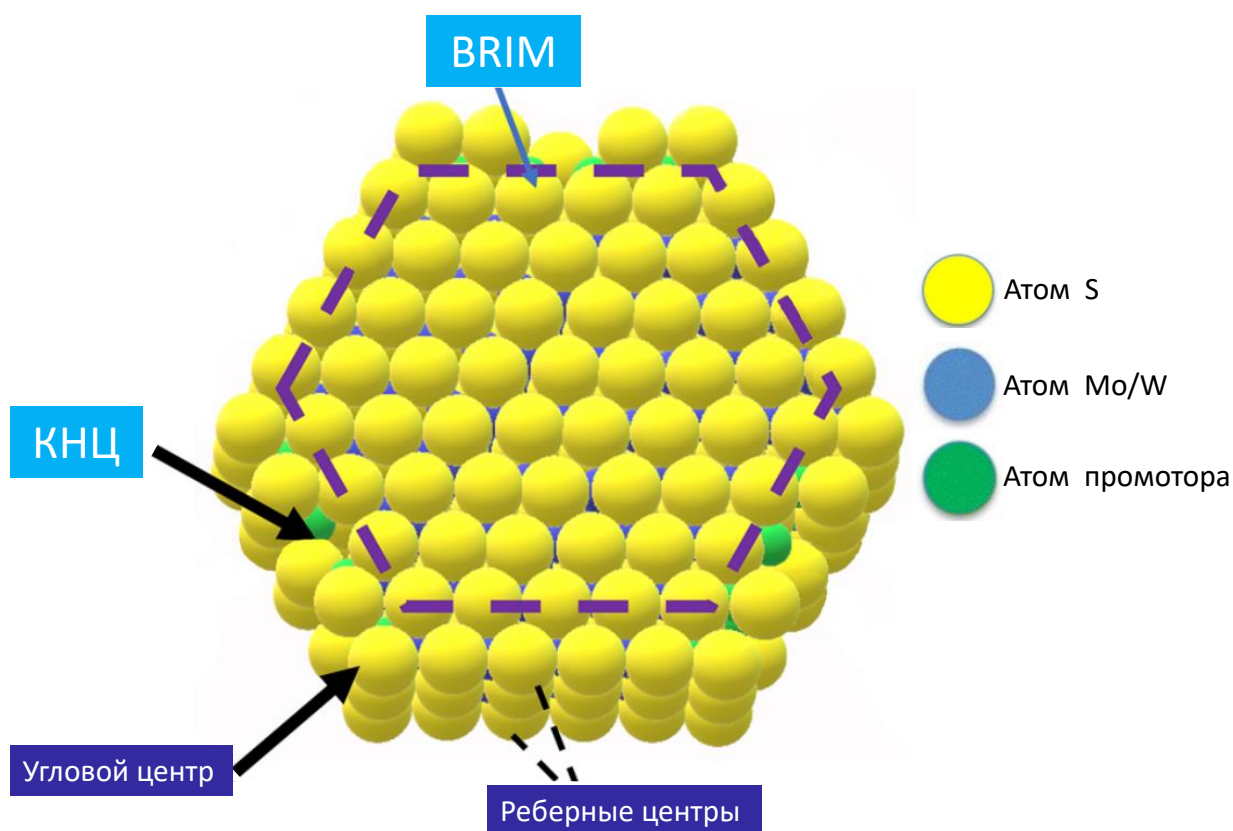


Рисунок 1.14 – Визуализация активных центров катализатора гидроочистки. Адаптировано из [111].

На КНЦ [112–114] в процессе гидроочистки происходит σ -адсорбция серосодержащих соединений, затем гидрогенолиз связей C-S и десорбция

образовавшегося углеводорода. При этом образование новой анионной вакансии связано с взаимодействием рёберного атома серы с молекулярным водородом, после которого начинается новый каталитический цикл [115].

Активные центры следующего типа образованы оброчевыми атомами металлов, входящими в состав кристаллита. Металлический характер координационно-насыщенных центров BRIM позволяет им осуществлять π -адсорбцию сероорганических соединений с последующей ГДС, а при наличии на соседних рёберных центрах водорода в виде SH групп, способны осуществлять перенос водорода и реакции ГИД.

Морфология активной фазы оказывает значительное влияние на протекающие в процессе ГО БКК реакции. Как было ранее отмечено, способам снижения скорости протекания реакций ГИДО отводится значительное внимание. Взаимосвязь между морфологией частиц активной фазы и селективностью $S_{ГДС/ГИДО}$ хорошо объясняет рёберно-оброчевая модель Daage и Chianelli [116] Рисунок (1.15).

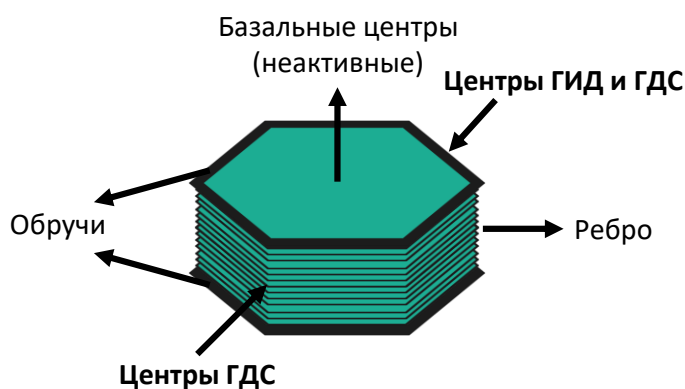


Рисунок 1.15 – «Рёберно-оброчевая» модель кристаллита MoS₂.
Адаптировано из [116].

Согласно данной модели, базальная плоскость считается каталитически неактивной, а краевые центры поделены на две группы – оброчевые и рёберные. Первая группа центров отвечает за прямое ГДС и ГИДО, вторая – только за прямое ГДС. Таким образом, увеличение числа рёберных центров позволило бы увеличить значение $S_{ГДС/ГИДО}$.

В исследовании Inamura [117] продемонстрировано положительное влияние на селективность $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ увеличения содержания Co в активной фазе. Кроме этого, в исследовании [118] показана линейная зависимость $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ от соотношения количества CoMo центров на ребрах кристаллитов CoMoS_2 к количеству CoMo центров на углах кристаллитов CoMoS_2 $(f_e/f_c)_{\text{CoMo}}$, а также 3D зависимость $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ от длины кристаллита и соотношения Co/Mo на ребрах $(\text{Co/Mo})_{\text{edge}}$ кристаллитов CoMoS_2 (рисунок 1.16).

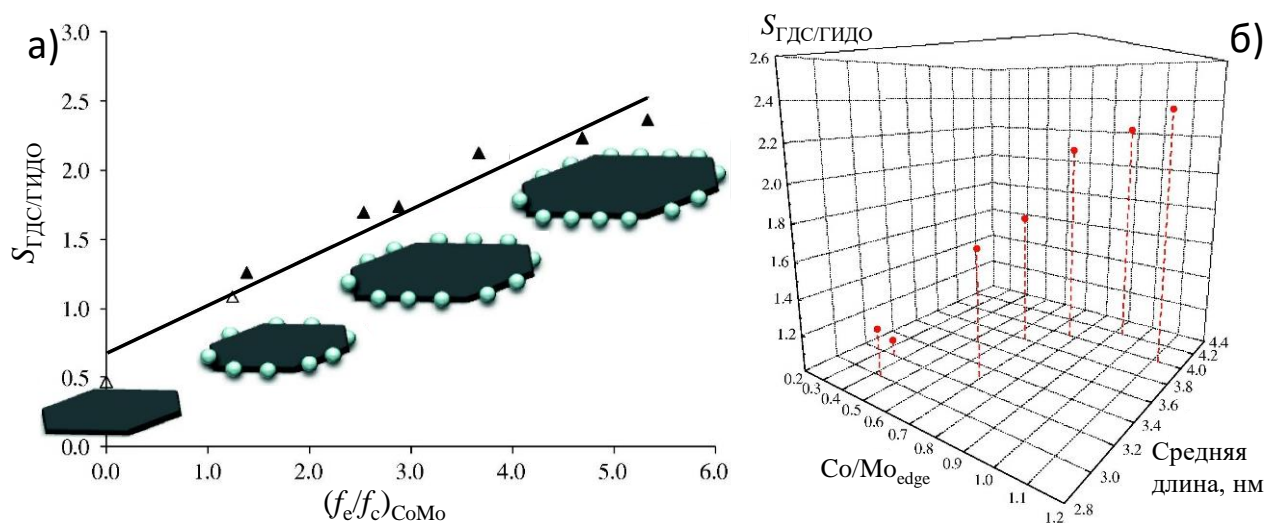


Рисунок 1.16 – а) линейная зависимость $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ $(f_e/f_c)_{\text{CoMo}}$ для CoMoS_2 кристаллита, б) 3D зависимость $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ от длины кристаллита и соотношения Co/Mo на ребрах кристаллитов CoMoS_2 [118].

Селективность $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ линейно зависит от числа CoMo центров на ребрах кристаллитов CoMoS_2 , на основе чего авторы делают вывод, что где бы ни располагались атомы Co (S- или M-край), промотированные центры всегда более селективны в ГДС тиофена, чем в ГИДО *n*-гексена-1. Следовательно, наибольшей селективностью $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ должен обладать катализатор, активная фаза которого характеризуется наибольшими линейными размерами и соотношением $(\text{Co/Mo})_{\text{edge}}$. Данные выводы также подтверждаются в исследованиях [60,119] и др.

Тем не менее, лучшие образцы немодифицированных катализаторов обладают значением селективности $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ немногим выше 1. Поэтому в

настоящее время для синтеза высокоселективных катализаторов гидроочистки БКК рассматривается подход модифицирования активной фазы промотированных сульфидных катализаторов. Среди модификаторов встречается бор [120], кальций, цезий [121], олово [122] и др. Более широкое распространение получила идея модифицирования CoMo-катализаторов гидроочистки БКК калием, позволяющего увеличить коэффициент селективности $S_{ГДС/ГИДО}$ в несколько раз.

1.3.2 Преимущества сульфидов переходных металлов, модифицированных калием

Модифицирование калием активной фазы сульфидных катализаторов широко представлено в научной литературе. Добавление щелочного металла к CoMo/Al₂O₃ повышает конверсию синтез-газа и селективность в синтезе спиртов [123], получении метантиола [124,125]. Также сообщается о положительном влиянии модификатора на каталитические характеристики Co(Ni)MoS/Al₂O₃ гидродеоксигенации пиролизного биомасла [126]. Модифицированные калием NiW системы нашли применение в реакции конверсии водяного газа [127,128]. Несмотря на то, что существует множество исследований в области модифицирования калием сульфидов переходных металлов, до сих пор нет единого мнения о влиянии щелочного металла на каталитические свойства, в частности, катализаторов гидроочистки БКК.

В исследовании [129] использование калия привело к снижению каталитической активности как в ГДС, так и в ГИДО. При этом реакция ГДС подавлялась в большей степени, что негативно сказывалось на значении селективности $S_{ГДС/ГИДО}$. Напротив, в исследовании Meu и др. [130,131] при модифицировании калием промышленного CoMo катализатора наблюдалось увеличение его селективности в ГО модельного БКК. Авторы также показали, что щелочной металл ингибирует и реакции ГДС, и ГИДО, однако, восстановление олефинов оказалось более чувствительным к модификатору,

чем удаление серы из 2-метилтиофена, то есть модифицирование калием промышленного образца привело к росту его ГДС/ГИДО селективности. Исследователи предположили, что наблюдаемые явления могут быть связаны с изменением электронных характеристик сульфидной фазы и изменением свойств центров изомеризации на поверхности носителя при добавлении калия. Natanaka с коллегами [132,133] предположили, что калий может подавлять образование кокса и, таким образом, увеличивать стабильность катализатора.

Синергизм при модифицировании катализаторов калием и фосфором обнаружен коллективом ученых под руководством Yu Fan [134,135]. Влияние фосфора в первую очередь было направлено на морфологию активной фазы: число слоев и среднюю длину кристаллитов. Добавление фосфора приводило к увеличению среднего числа слоев активной фазы, за счет чего наблюдался прирост ГДС активности. Добавление калия же приводило к снижению количества кислотных центров катализатора, при этом значительного влияния на морфологию кристаллитов MoS_2 не наблюдалось (рисунок 1.17).

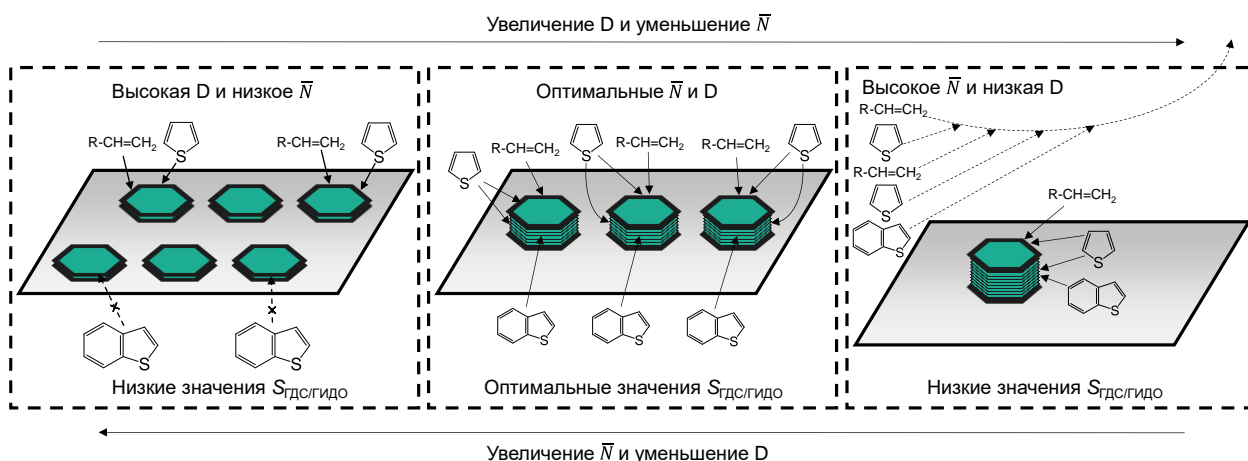


Рисунок 1.17 – Схематическое представление оптимизации морфологии активной фазы с точки зрения повышения селективности $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$. Адаптировано из [135].

Нейтрализуя кислотные центры, калий способствовал снижению активности в ГДС и ГИДО, что в сочетании с фосфором позволило получить оптимальный по уровню кислотности и дисперсности активной фазы катализатор, обладающий более высоким значением селективности $S_{ГДС/ГИДО}$, чем немодифицированные образцы.

Напротив, в работе Ишутенко и др. [136] показано существенное влияние добавления калия как на физико-химические, так и на каталитические свойства серии K_xCoMo/Al_2O_3 катализаторов.

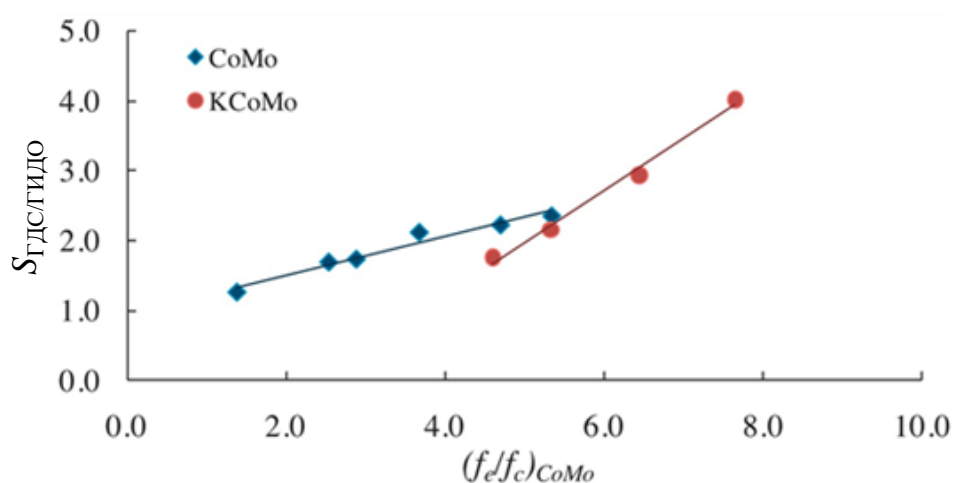


Рисунок 1.18 - Зависимость значения селективности $S_{ГДС/ГИДО}$ $CoMo/Al_2O_3$ и K_x-CoMo/Al_2O_3 катализаторов в ГО модельного БКК от отношения атомов кобальта на ребре кристаллита $CoMoS_2$ к угловым атомам Co [136].

С увеличением содержания щелочного металла увеличивалась средняя длина кристаллита $CoMoS_2$ и, как следствие, снижалась дисперсность частиц активной фазы. Введение калия увеличивало степень сульфидирования металлов с более селективным образованием активной $CoMoS$ фазы. Также наблюдалось снижение кислотности катализатора за счет нейтрализации кислотных центров. Как было показано, в совокупности это влияло на протекание ГДС тиафена и ГИДО *n*-гексена-1, но восстановление олефинов оказалось более чувствительным к модифицированию, чем реакции удаления

серы, в результате чего наблюдался рост селективности $S_{ГДС/ГИДО}$ с увеличением содержания калия в катализаторе. Более того, авторы делают предположение об изменении природы активных центров при введении модификатора и образовании активных центров нового типа «КСоМоS», основанное на изменении характера зависимости ГДС/ГИДО селективности от степени промотирования и морфологии активной фазы модифицированных и немодифицированных катализаторов (рисунок 1.18).

Таким образом, использование калия в качестве модификатора позволяет получить инструмент для управления физико-химическими свойствами катализаторов ГО БКК, что в конечном итоге позволит улучшить их каталитические характеристики.

1.4 Способы направленного формирования активной сульфидной фазы катализаторов гидроочистки

В научной литературе широко обсуждаются подходы к управлению активностью и селективностью катализаторов гидроочистки. Для получения композиций с заданными каталитическими свойствами необходимо понимание взаимосвязи размерных и физико-химических свойств активной фазы с ее каталитическими характеристиками.

1.4.1 Влияние природы носителя на свойства активной фазы катализаторов гидроочистки

В большей части литературы, посвящённой гидроочистке БКК, обсуждаются взаимосвязи между физико-химическими свойствами активной фазы и каталитическим поведением катализаторов. В то же время нельзя не учитывать влияние природы носителя, на котором фаза диспергирована. Используемые подложки оказывают влияние на каталитические свойства катализаторов гидроочистки напрямую, изменяя кинетику протекающих

реакций, в том числе побочных (изомеризация), адсорбцию реагирующих веществ, и косвенно, приводя к изменению морфологических свойств активной фазы: числа слоев и длину частиц, реберного соотношения кобальта к молибдену и степени промотирования.

Широкое применение среди носителей катализаторов гидроочистки различных фракций приобрёл Al_2O_3 . Обладая рядом важных достоинств, такими как гибкость в управлении текстурными свойствами, приемлемыми эксплуатационными характеристиками, термостойкостью и химической стабильностью, Al_2O_3 является более предпочтительным, чем ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 и углеродные материалы. Для достижения заданных свойств носителя используются ряд подходов: модифицирование металлами [137,138] и неметаллами [139–142], использование смешанных носителей [143,144], способа синтеза [145,146], а также зауглероживание поверхности [147–150].

Влияние носителя на строение активной фазы удобно рассмотреть на основе «реберно-обручевой» модели [116], предложенной для объяснения селективности $S_{ГДСЛИДО}$. Первоначально данная модель была разработана для монокристаллитов MoS_2 с четко определенным строением и морфологией и не учитывала вопросы образования фазы, взаимодействия между слоями, соотношения реберных и угловых центров, декорирования атомами промотора, а также взаимодействие между носителями и активной фазой. Данная модель в последствии была усовершенствована Fan с соавт. [135]: в своем исследовании они определяли зависимость дисперсности активной фазы от площади поверхности и объема пор смеси двух разных оксидов алюминия в разных пропорциях. Полученная зависимость (Рисунок 1.19) позволила выдвинуть требования к целевому катализатору ГО БКК – носитель должен быть подобран таким образом, чтобы обеспечивать оптимальные значения числа слоев и дисперсности активной фазы.

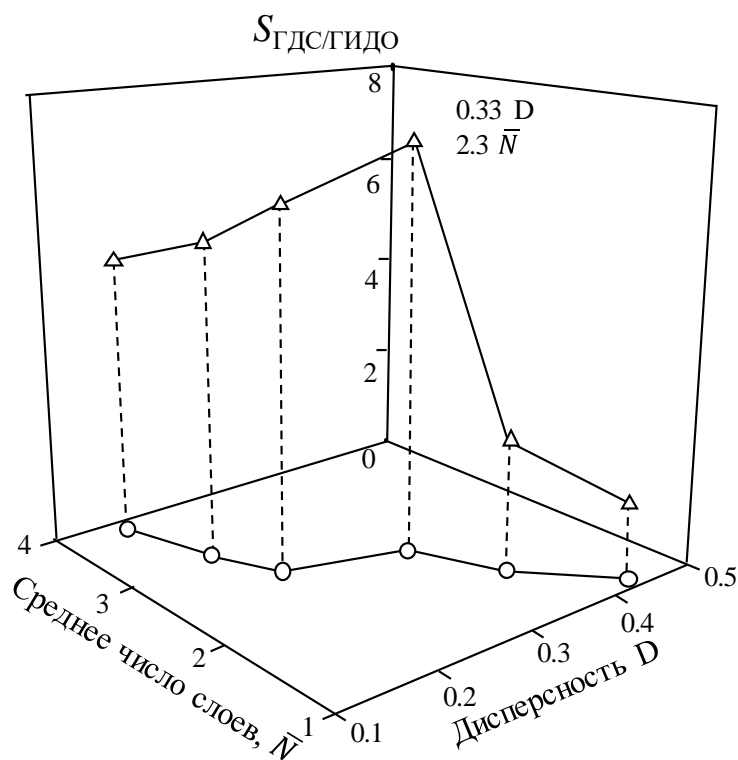


Рисунок 1.19 – Трехмерная зависимость селективности $S_{ГДС/Slido}$ от дисперсности и числа слоев активной фазы [135].

Высокое значение дисперсности и небольшое число слоев увеличивает число центров, ответственных за ГИДО, расположенных, как предполагается, преимущественно на углах кристаллитов, что негативно сказывается на $S_{ГДС/Slido}$. Напротив, низкая дисперсность и большое число слоев приводят к уменьшению числа центров адсорбции олефинов, но в то же время уменьшает доступность центров ГДС для серосодержащих молекул и, как следствие, снижает активность таких катализаторов.

М. Li с соавт. [151] продемонстрировали влияние носителя на селективность $S_{ГДС/Slido}$ Со-промотированного MoS_2 катализатора, связанное с изменением отношения реберных активных центров к угловым. Предположив, что число реберных центров прямо пропорционально средней длине кристаллита, авторы обнаружили рост селективности $S_{ГДС/Slido}$ в ряду $\gamma-Al_2O_3 < \delta\gamma-Al_2O_3 < SiO_2$, связанный с увеличением линейных размеров кристаллитов $CoMoS_2$ (Рисунок 1.20).

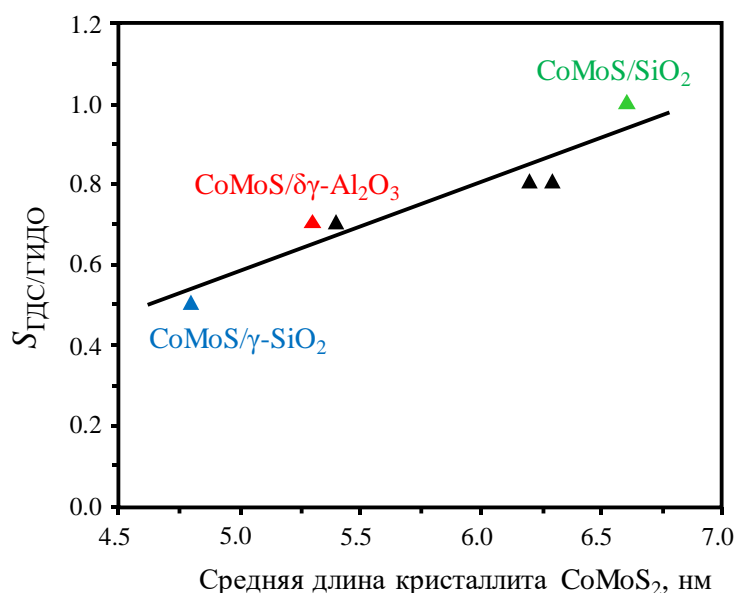


Рисунок 1.20 – Зависимость селективности $S_{ГДС/ГИДО}$ от средней длины CoMoS частиц. Адаптировано из [151].

Ряд ранних исследований был посвящен определению влияния ориентации активной фазы на поверхности носителя на каталитическую активность MoS₂ катализаторов, которая, как правило, была вызвана образованием связей Mo-O-Al [152,153]. В первую очередь, авторы заостряют внимание на стерических затруднениях адсорбции реагентов на каталитических центрах, вызванных параллельным расположением фазы. Более поздние исследования [154,155], подкрепленные DFT расчетами, показали возможность образования эпитаксиальных взаимодействий – в определенных условиях синтеза катализаторов возможно образование частиц активной фазы, закрепленных на носителе перпендикулярно к плоскости его поверхности, а также под углом. В данных вариантах наблюдается повышенная ГДС активность, которая связана с легкостью образования КНЦ. Также может изменяться ее форма – от трапециевидной с двумя Mo-краями до гексагональной. Промотированная MoS₂ фаза менее подвержена данному эффекту.

Используемый носитель влияет на тип образующейся активной фазы. DFT расчеты, выполненные Hinnemann с соавт. [156] продемонстрировали,

что чем слабее взаимодействие Mo в CoMoS фазе с носителем, тем выше селективность образования CoMoS фазы II типа. Образование дополнительных связей Mo-O с подложкой приводило к увеличению энергии связи Mo-S. В результате был сделан вывод о том, что более высокая активность CoMoS фазы II типа вызвана легкостью образования КНЦ, чему способствовало отсутствие взаимодействия второго и последующих слоев кристаллита CoMoS₂ с подложкой. Okamoto с соавт [157] обнаружили высокую селективность образования промотированной и непромотированной фазы II типа на диоксиде кремния, в то время как на остальных носителях образуется оба типа.

Исследования Т.К.Т. Ninh [158,159] обобщают и дополняют ранее продемонстрированные выводы. Автором сообщается о положительном влиянии эпитаксиального взаимодействия активной фазы с анатазом TiO₂ на каталитические характеристики образцов в ГО модельного БКК, а также о наибольшей селективности образования Co(Ni)MoS фазы II типа на SiO₂, при наименьшей степени промотирования ребер кристаллитов Co(Ni)MoS. Для сравнения эффективности катализаторов использовались значения частоты оборотов (*TOF*), рассчитанные как отношение общей скорости реакции к числу активных центров катализаторов. Разные уровни значений *TOF* при одинаковых условиях синтеза и испытания образцов автор связал с эффектом влияния носителя.

Ряд работ посвящены исследованию прямого влияния или влияния собственных физико-химических свойств носителя, особенно кислотности, на протекание реакций ГДС и ГИДО.

Choi с коллегами [122], изучая катализаторы гидроочистки при помощи ИК-Фурье спектроскопии, обнаружили наличие взаимодействия между OH-группами носителя и SH группами активной фазы через образование водородных связей. Авторы предположили, что данные центры участвуют в ГИДО олефинов, тем самым влияя на селективность $S_{ГДС/ГИДО}$.

Qiherima с соавт [160] провели сравнение двух CoMo катализаторов, нанесенных на два разных оксида алюминия, при одинаковой загрузке активных металлов. Авторы сообщили, что при увеличении количества льюисовских кислотных центров растет сила взаимодействия активной фазы с носителем, что приводит к снижению каталитической активности. Увеличение поверхностной концентрации активных металлов, в случае промотированных катализаторов, по мнению авторов должно привести к увеличению степени промотирования активной фазы, что в конечном итоге положительно скажется на их каталитических свойствах.

Для оценки влияния свойств носителя на $S_{ГДС/ГИДО}$ Pérez-Martínez [161] провел сравнительные исследования CoMoS катализаторов, нанесенных на γ - Al_2O_3 и алюмосиликаты меньшей и большей кислотности. Кроме того, на данных системах рассматривалась изомеризация олефинов. В результате увеличения кислотности происходило снижение активности катализатора в ГИДО и одновременному увеличению изомеризации при сохранении уровня ГДС. На основе этого, сделано предположение о положительном влиянии кислотности носителя на селективность $S_{ГДС/ГИДО}$. Shi и др. [162] дополнили исследование Pérez-Martínez, обратив внимание на предположительно конкурентный характер протекания реакций изомеризации и ГИДО. Более того, образующиеся в результате реакций изомеризации разветвленные олефины менее склонны к реакциям ГИДО, что также может повлиять на $S_{ГДС/ГИДО}$.

1.4.2 Использование оксидных и сульфидных прекурсоров в синтезе катализаторов гидроочистки БКК

Кобальт, никель, молибден и вольфрам традиционно используются в качестве активных металлов, используемых при приготовлении катализаторов гидроочистки. Но существующие формы прекурсоров таких металлов сильно различаются.

Традиционным источником молибдена является парамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \times 4\text{H}_2\text{O}$ (ПМА), Co и Ni – их нитраты и карбонаты, которые, как правило, наносят на поверхность носителя из водных растворов. Состав и структура образующихся частиц на поверхности носителей не являются постоянными и определяются способом введения, pH пропиточного раствора, а также природой носителя. При этом на поверхности могут образовываться: полимолибдат MoO_3 , гетерополисоединения, состоящие из атома промотора и полимолибдата MoO_3 , $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoO}_4$, оксидов промотора, $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ и алюминатов Co и Ni [43,163,164]. ПМА при этом имеет ряд недостатков, важным из которых является неоднородность при диссоциации на поверхности носителя и, как следствие, образующаяся при сульфидировании активная фаза сохраняет неоднородность и обладает низкой дисперсностью. Соли Co и Ni, неравномерно распределяясь по площади носителя, могут образовывать низкоактивные индивидуальные сульфиды.

Известно применение метавольфрамата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \times \text{H}_2\text{O}$ в качестве источника вольфрама [165,166]. Также в качестве предшественников активной фазы при синтезе катализаторов на основе вольфрама хорошо зарекомендовали себя различные гетерополисоединения, 12-вольфрамвофосфорная и 12-вольфрамвокремниевая кислоты и их никелевые соли [167–171]. Как правило, вольфрамовые катализаторы используются в гидроочистке дизельных и тяжелых нефтяных фракций. Имеется несколько публикаций, касающихся использования WS_2 катализаторов в ГО БКК. В исследовании [172] сообщается об одинаковом уровне активности в ГДС и ГИДО NiW/ Al_2O_3 образца по сравнению с коммерческим CoMo катализатором. В работе [173] предложен способ оригинальной «настройки» геометрических и морфологических характеристик получаемых вольфрамвох катализаторов. Однако, в обоих случаях уровень ГИДО был достаточно высок, что приводило к потере октанового числа. Поэтому поиск вольфрамвох прекурсоров катализаторов ГО БКК, обеспечивающих повышение селективности $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$, должен быть продолжен.

В качестве одного из эффективных подходов для формирования регулярной структуры активной фазы и повышения ее каталитических характеристик используется применение органических комплексов. Хелатоны связывают атомы молибдена, снижая их взаимодействие с носителем, что приводит к лучшему распределению металла по поверхности. Комплексы с атомами промотора характеризуются близкой температурой разрушения к температуре сульфидирования Mo. Сформированные к моменту разрушения комплекса кристаллиты MoS₂, беспрепятственно декорируются атомами промотора, тем самым повышая селективность образования более активной Co(Ni)MoS фазы [174]. В качестве комплексов используются лимонные и винные кислоты, ЭДТА, НТА, полиэтиленгликоль, этилендиамин. Однако разложение хелатонов также может привести к образованию кокса на поверхности носителей, блокирующего активные центры и, как следствие, снижающего активность катализаторов.

В последние годы все большее внимание уделяется получению новых гетерополисоединений с заданной молекулярной структурой. В исследовании [175] показано, что при использовании в качестве прекурсоров гетерополианионов, содержащих кобальт и молибден, увеличивается промотирующий эффект атомов Co. Было обнаружено, что некоторые полиоксометаллаты структуры Странберга P-Mo-Ni способствуют образованию на поверхности носителя высокодисперсных частиц Ni-Mo, трансформирующиеся при активации катализатора в высокоактивные частицы NiMoS при более низкой температуре сульфидирования [176]. В исследовании [177] обнаружен интересный эффект от применения смешанных ГПК SiMo_nW_{12-n}. Катализаторы, приготовленные из подобных новых предшественников активной фазы, характеризуются более высокой степенью сульфидирования металлов, небольшими размерами кристаллитов при высокой концентрации активных центров по сравнению с механической смесью монометаллических ГПК H₄[SiMo₁₂O₄₀] и H₄[SiW₁₂O₄₀]. Как правило, катализаторы, приготовленные из таких новых предшественников металлов,

демонстрируют заметное улучшение активности по сравнению с аналогами, приготовленными с использованием традиционных предшественников. В то же время, промышленное применение данных прекурсоров затруднено, ввиду сложности их синтеза в больших объемах.

Еще одним развивающимся альтернативным подходом к синтезу высокоактивных сульфидных катализаторов переходных металлов является использование серосодержащих прекурсоров. Образующийся из тетрамолибдата калия K_2MoS_4 интеркалированный атома калия (К-Mo) в составе активной фазы (рисунок 1.21) [124,125,178,179] способствует увеличению конверсии исходного синтез-газа и повышению селективности в получении метантиола.

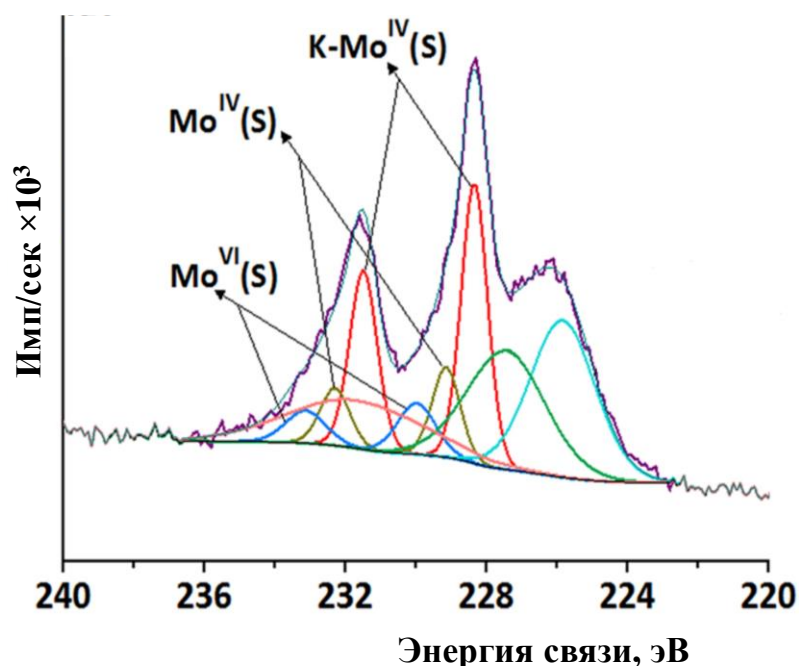


Рисунок 1.21 - Mo 3d спектр K_2MoS_4/Al_2O_3 катализатора. Адаптировано из [124].

Синим показан Mo^{6+} в составе K_2MoS_4 ; красным: Mo^{4+} в составе интеркалированных частиц К-MoS₂; горчичный: Mo^{4+} MoS₂

Анализ данных РФЭ-спектроскопии показал, что, в отличие от катализаторов, синтезированных из оксидных предшественников, молибден в образцах из ТТМК на 100% находится в серосодержащих частицах. Более

того, в результате активации катализаторов концентрация частиц активной фазы была больше на 13% [124], чем у катализаторов из оксидных прекурсоров.

Стоит отметить, что роль интеркалированного калия остаётся предметом дискуссии. В исследовании [125] выдвигается предположение о синергизме этого типа калия с декорирующими атомами К ребра MoS_2 в получении метантиола (рисунок 1.22). Близкий характер активных центров синтеза CH_3SH и гидроочистки БКК, увеличивает интерес к изучению возможности использования K_2MoS_4 в качестве прекурсора катализатора ГО БКК.

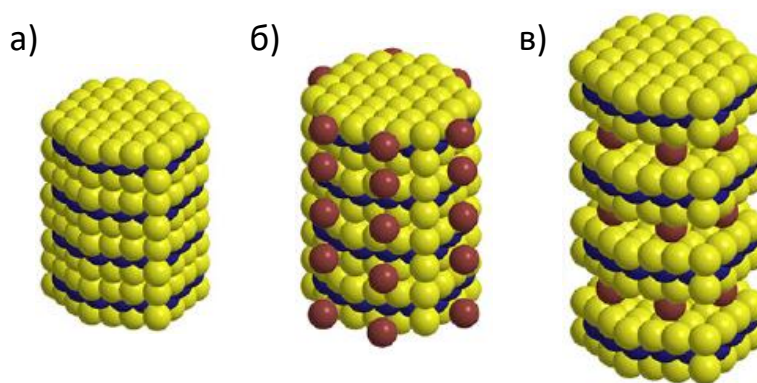


Рисунок 1.22 – Модели для различных структур $(\text{K})\text{MoS}_2$ активной фазы. а) наночастицы MoS_2 ; б) декорированные калием наночастицы MoS_2 ; в) наночастицы MoS_2 , содержащие интеркалированные атомы калия. Адаптировано из [125].

Желтыми шарами показаны атомы серы; синими - атомы молибдена; красными – атомы калия

Поиск и разработка новых предшественников $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})$ активной фазы катализаторов ГО БКК продолжается. Такие прекурсоры должны позволить получать высокоактивные и селективные катализаторы, а также быть дешевыми и доступными для промышленного производства.

1.5 Заключение к обзору литературы

В настоящее время существует потребность в отечественных катализаторах гидрооблагораживания БКК. В соответствии с современными экологическими стандартами на автомобильные бензины такие катализаторы должны обладать высокой гидрообессеривающей активностью и одновременно обеспечивать поддержание октанового числа, что напрямую связано с сохранением олефинов. Наличие диенов в БКК ухудшает его стабильность, поэтому их необходимо селективно гидрировать до олефинов.

Гидрооблагораживание БКК на традиционных катализаторах на основе сульфидов переходных металлов $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ приводит к значительному снижению октанового числа гидрогенизатов. Известно, что модифицированные калием CoMo катализаторы гидроочистки БКК обладают высокой ГДС и пониженной ГИДО функциями и поэтому являются перспективным вариантом для данного процесса. Кроме этого, разрабатываемые катализаторы должны быть ориентированы под конкретный групповой состав БКК. Содержащиеся в бензинах диены, количество которых, согласно литературному обзору, может достигать 6% мас, должны подвергаться предварительному селективному гидрированию до олефинов с целью повышения стабильности таких топлив, а также сохранения октанового числа.

Для создания отечественных катализаторов ГО БКК необходимо глубокое понимание зависимостей «структура - свойство» для разрабатываемых систем сульфидов переходных металлов $\text{KCo}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})\text{S}$. В связи тем, что составы БКК значительно различаются ввиду характеристик сырья и типа установки каталитического крекинга, чтобы исключить влияние побочных реакций на фундаментальные зависимости между характеристиками частиц активной фазы катализатора и каталитическими свойствами, целесообразнее работать с модельным БКК. По результатам

анализа литературного обзора в качестве модельного сырья целесообразно использовать:

-тиофен и *n*-гексен-1 для процесса селективного гидрооблагораживания модельного БКК, т.к. данные соединения наиболее часто используются в подобных исследованиях;

-гексадиен-1,5 и *n*-гептен-1 для процесса селективного гидрирования диенов, в связи с наличием в БКК, доступностью и удобством хроматографического анализа продуктов реакции.

Недостаточно широко изученными остаются подходы к повышению селективности $S_{ГДСЛИДО}$, такие как использование альтернативных носителей или их смесей. Необходимо определить насколько оказывает влияние природа носителя на каталитические свойства триметаллических $KCoMoS$ катализаторов.

Имеющиеся литературные данные не дают однозначного ответа об оптимальном выборе прекурсоров и составе катализатора, а использование вольфрамсодержащих соединений для синтеза катализаторов гидроочистки БКК изучено довольно слабо. Традиционно используемые ПМА и нитрат кобальта не позволяют достигать требуемого уровня селективности $S_{ГДСЛИДО}$, поэтому данный подход представляет интерес для изучения. Большой интерес представляет использование в качестве предшественника активной фазы катализаторов селективного гидрирования диенов и гидрообессеривания БКК серосодержащего тетрагидромолибдата калия K_2MoS_4 . Находясь изначально в осернённом состоянии, данный прекурсор обеспечивает бóльшую степень сульфидирования активных металлов по сравнению с оксидными прекурсорами, а молекулярный контакт калия и молибдена обеспечивают формирование интеркалированных частиц K_xMoS_2 .

Имеющиеся данные о возможности гидрирования диенов до олефинов на MoS_2 катализаторах представляет интерес с точки зрения проведения процессов селективной гидроочистки и гидрирования диенов БКК в одном реакторе. Использование промотированных кобальтом или никелем MoS_2

систем в предварительном селективном гидрировании диенов в литературе недостаточно освещено. Поэтому изучение закономерностей протекания реакций ГИДД гексадиена-1,5 и ГИДО *n*-гептена-1 на сульфидных KCoMo катализаторах также является актуальной задачей.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования в работе были использованы нанесенные образцы катализаторов, синтезированные в соответствии с методиками, описанными ниже.

2.1 Приготовление катализаторов

Синтез (K)Co(Ni)W/Al₂O₃ катализаторов из традиционных прекурсоров

Для изучения влияния состава катализаторов и количества активных компонентов на активность и селективность в процессе гидроочистки было синтезировано две серии образцов.

В качестве носителя использовали γ -Al₂O₃, обладающий площадью поверхности 218 м²/г, объемом пор равным 0,64 см³/г и эффективным радиусом пор – 48 Å.

В качестве исходных соединений использовали 12-фосфорновольфрамную гетерополикислоту **PW₁₂ГПК** (хч), CoCO₃ (хч), NiCO₃ (хч), лимонную кислоту (**ЛК**) и КОН (все Sigma-Aldrich)

Для синтеза катализаторов использовался метод пропитки по влагоемкости. Для этого механические смеси ЛК и карбонатов Co или Ni растворяли в деионизированной воде. **PW₁₂ГПК** растворяли в горячей (60–80 °С) деионизированной воде в отдельном стакане при перемешивании до полного растворения. Далее растворы объединяли и охлаждали до комнатной температуры. Для синтеза модифицированных катализаторов к совместному раствору медленно добавлялся обезвоженный КОН. Величина pH объединенного раствора находилась в диапазоне 3–4.

Пропиточные растворы были устойчивыми в течение 4-10 ч. Объем пропиточного раствора рассчитывался следующим образом:

$$V=V_{\text{уд}}\times m, \quad (2.1)$$

где V – объем пор навески носителя, см³, $V_{\text{уд}}$ – влагоемкость носителя, см³/г, m – масса навески носителя, г.

Затем высушенный носитель пропитывали приготовленными растворами и выдерживали в течение ночи при комнатной температуре. Все синтезированные катализаторы сушили при температурах 60, 80 и 110 °С с выдержкой в течение 2 ч на каждом этапе. Схема синтеза представлена на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Схема синтеза $(\text{K})\text{Co}(\text{Ni})\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов.

Синтез KCoMo/Sup катализаторов

Для исследования влияния природы носителя катализаторов на их активность и селективность в процессе гидроочистки была синтезирована серия KCoMo/Sup образцов, где Sup – носитель. В качестве носителей использовали несколько типов промышленных материалов: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Sasol), аморфный SiO_2 (Sigma-Aldrich), анатаз TiO_2 и смесь моноклинной и тетрагональной фаз ZrO_2 (ChemPur).

В качестве исходных соединений использовали 12-фосфорномолибденовую гетерополикислоту $\text{PMo}_{12}\text{ГПК}$ (хч), KOH (хч), CoCO_3 (хч) и лимонную кислоту (ЛК) в качестве органического комплексона (все Sigma-Aldrich).

Катализаторы $\text{KCoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{KCoMo}/\text{SiO}_2$, $\text{KCoMo}/\text{TiO}_2$ и $\text{KCoMo}/\text{ZrO}_2$ (KCoMo/Sup) готовили методом однократной пропитки Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 и ZrO_2 , соответственно, по влагоемкости водными пропиточными растворами, содержащими расчетные количества $\text{PMo}_{12}\text{ГПК}$, цитрата кобальта и KOH, так чтобы поверхностная концентрация атомов молибдена составляла

4 ат/нм². Синтез KCoMo/Sup катализаторов проводили аналогично синтезу *KCo(Ni)Mo(W)/Al₂O₃ образцов*. Схема синтеза KCoMoS/Sup представлена на рисунке 2.2.

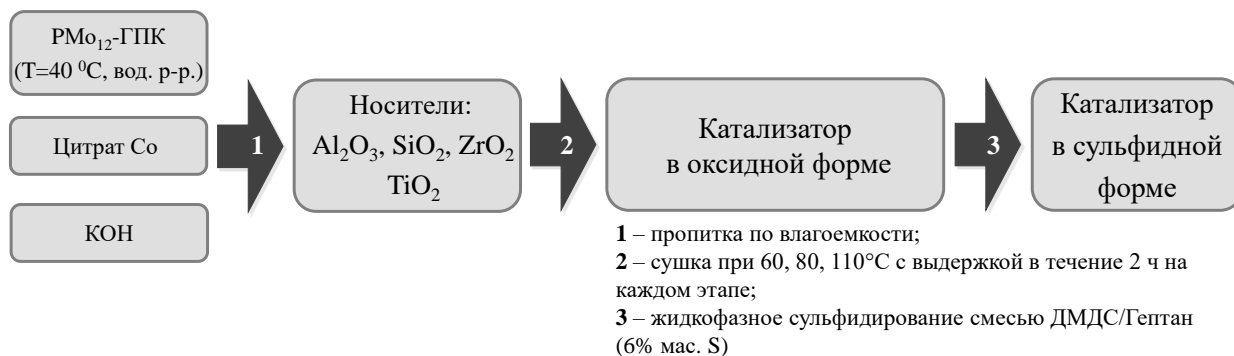


Рисунок 2.2 – Схема синтеза KCoMo/Sup катализаторов.

Все синтезированные катализаторы сушили при температурах 60, 80 и 110 °C с выдержкой на каждом этапе в течение 2 ч.

Синтез (Co_{0,5})-K₂MoS/SiO₂ катализаторов на основе K₂MoS₄

Для исследования возможности использования K₂MoS₄ в качестве прекурсора активной фазы была синтезирована серия (Co_{0,5})-K₂MoS/SiO₂ катализаторов на основе K₂MoS₄.

Синтез K₂MoS₄ осуществлялся в два этапа. На первом этапе был приготовлен K₂MoO₄ взаимодействием MoO₃ (хч) с 10% избытком насыщенного раствора KOH (хч) при перемешивании и температуре 50 °C. Раствор охлаждали до комнатной температуры. Выпавшие бесцветные кристаллы отфильтровывали и промывали до нейтральной среды промывных вод и сушили. ТТМК был получен пропусканием сероводорода через щелочной раствор K₂MoO₄ в течение 24 ч при 60 °C [180]. Выпавшие темно-красные кристаллы с зеленым блеском отфильтровывали, промывали этанолом и хранили в холодильнике в герметичном бюксе. Состав и структура полученных кристаллов были подтверждены элементным и рентгенофазовым анализами (рисунок 2.3).

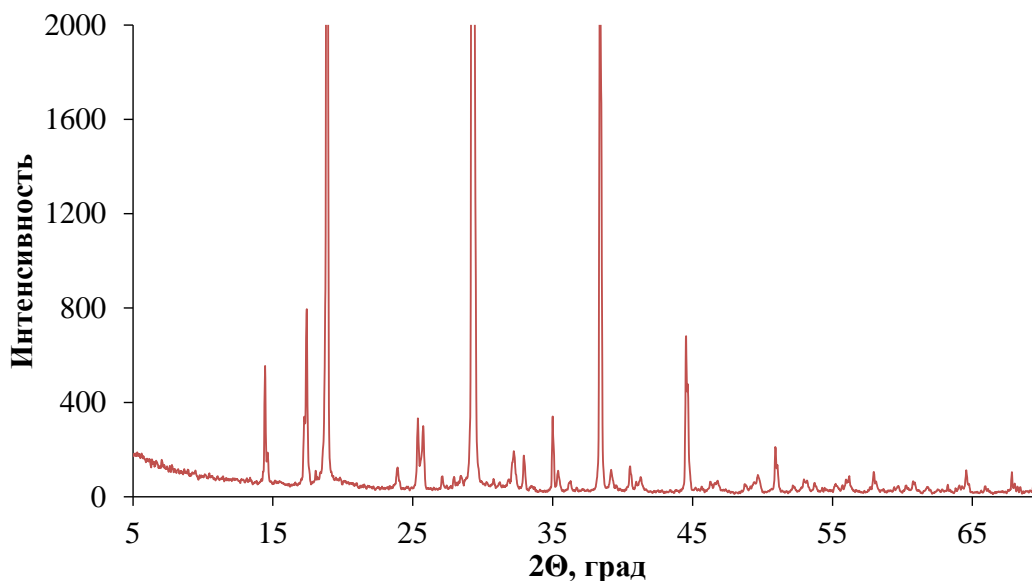


Рисунок 2.3 – Дифрактограмма синтезированного K_2MoS_4 .

Катализатор K_2MoS_4/SiO_2 (далее **КМо**) готовили методом однократной пропитки SiO_2 по влагоемкости пропиточным раствором, состоящим из расчетного количества ТТМК в диметилформамиде (ДМФА), так чтобы поверхностная концентрация атомов молибдена была равна 2 ат/нм².

Катализатор $Co_{0.5}-K_2MoS_4/SiO_2$ (далее **СоКМо**) готовили методом однократной пропитки SiO_2 по влагоемкости пропиточным раствором, состоящим из расчетного количества ТТМК в ДМФА и ацетилацетоната кобальта $Co(acac)_2 \times H_2O$ (хч), так чтобы поверхностная концентрация атомов молибдена была равна 2 ат/нм².

Катализатор $Co_{0.5}-K_2MoS_4/SiO_2$ (далее **Со+КМо**), готовили методом однократной пропитки **КМо** катализатора по влагоемкости пропиточным раствором, содержащим расчетное количество $Co(acac)_2$ в ДМФА.

В качестве образца сравнения из традиционных прекурсоров был синтезирован $KCoMo/SiO_2$ (далее **К-СоРМо**) катализатор с поверхностной концентрацией атомов молибдена 2 ат/нм² аналогично способу приготовления $KCoMo/Sup$.

После пропитки катализаторы, синтезированные на основе ТТМК, сушили при температуре 80 °С в течение 2 ч. Сушка образца **К-СоРМо**

осуществлялась в соответствии с методикой *KCoMoS/Sup.* Схема синтеза $(Co_{0.5})-K_2MoS/SiO_2$ катализаторов представлена на рисунке 2.4.

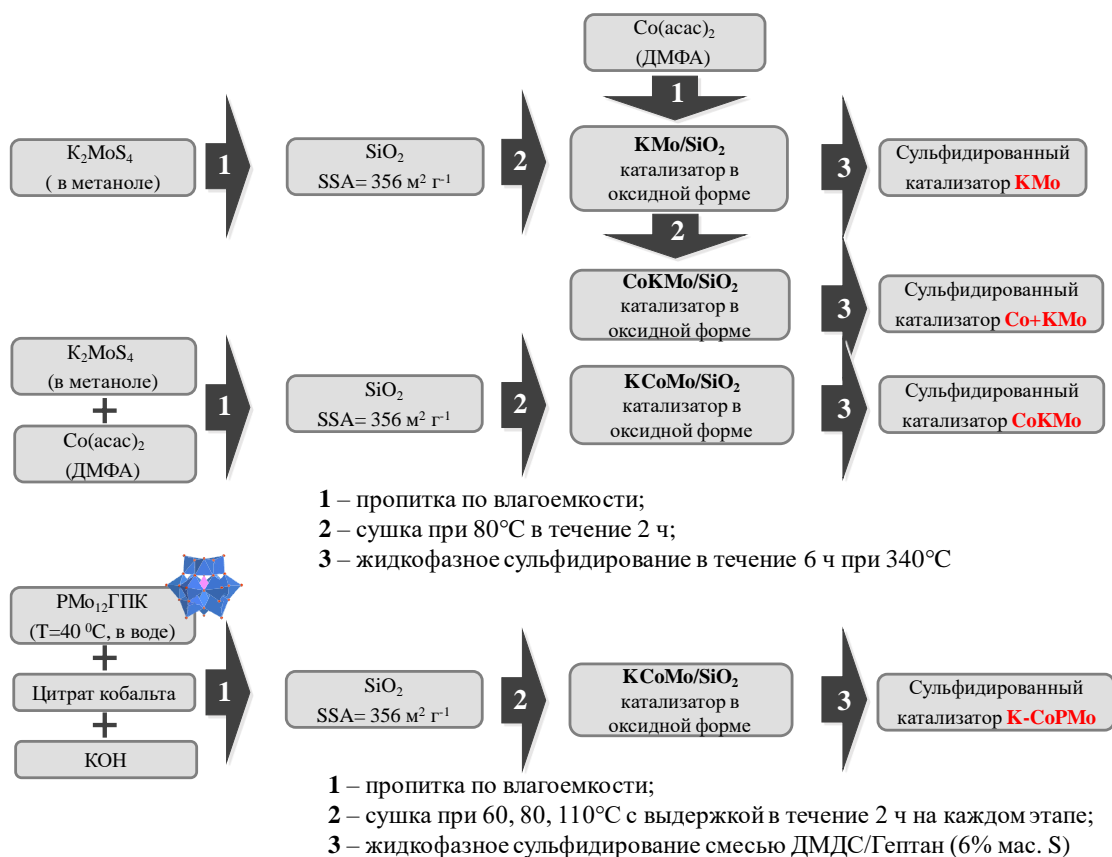


Рисунок 2.4 – Схема синтеза катализаторов на основе K_2MoS_4 .

Для дальнейшего определения физико-химических и каталитических свойств, катализаторы всех серий сульфидировали жидкофазно с использованием смеси диметилдисульфида (ДМДС) и *n*-гептана (6 % об. серы) в две стадии на проточной установке: на первой стадии (низкотемпературной) катализатор сульфидировали при 240 °C в течение 10 ч, на второй – при 340 °C (высокотемпературной) в течение 6 ч (общее время сульфидирования – 24 ч).

2.2 Исследование физико-химических свойств катализаторов

Содержание металлов в синтезированных катализаторах контролировали на рентгенофлуоресцентном анализаторе EDX800HS Shimadzu (Япония).

Текстурные характеристики используемых носителей и сульфидных катализаторов были определены методом низкотемпературной адсорбции азота на адсорбционном порозиметре Quantochrome Autosorb-1. Удельная площадь поверхности рассчитывалась при относительном парциальном давлении P/P_0 0.05 – 0.3 по модели Брунауэра-Эммета-Тэллера (БЭТ). Распределение пор по размерам и общий объем пор рассчитывали по десорбционной кривой с использованием модели Баррета-Джойнера-Халенды (ВЖН).

С целью установления состава частиц на поверхности носителя использовался метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Спектры сульфидных катализаторов были записаны при помощи спектрометра Kratos Axis Ultra DLD с использованием монохроматического источника излучения AlK ($h\nu = 1486.6$ эВ, 150 Вт). Шкала энергий связи была предварительно откалибрована по положению основных уровней образцов чистых металлов золота и меди - Au $4f_{7/2}$ (83.96 эВ) и Cu $2p_{3/2}$ (932.62 эВ), соответственно. Образцы закрепляли на держателе при помощи двусторонней клейкой ленты. Эффект подзарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии электронов, минимизировался с помощью облучения поверхности образца медленными электронами с помощью специального источника (flood gun). Для калибровки использовалась линия C1s (284.8 эВ) от углерода, присутствующего на поверхности катализатора. Шаг по энергии – 1 эВ для обзорного спектра, 0.1 эВ для отдельных линий (W4f, Mo3d, Co2p Ni2p, S2p, S2s, C1s и др.).

Анализ отдельных спектральных областей позволил определить значения энергий связей, идентифицировать химическое состояние

элементов, а также рассчитать отношения атомных концентраций элементов на поверхности катализатора. Полученные спектры анализировали с использованием программного обеспечения CasaXPS (2.3.16) после вычитания фона по методу Ширли и разложения спектра с использованием функций Гаусса-Лоренца (30%-70%). Разложение РФЭ-спектров S 2p, Mo 3d и Co 2p было выполнено с использованием соответствующих оксидных и сульфидных реперов на основе монометаллических катализаторов и методологии разложения CoMo/Al₂O₃-спектров, предложенной A. Gandubert и др. [169, 170].

Для подтверждения структуры K₂MoO₄ и K₂MoS₄ использовался рентгенофазовый анализ (РФА). Дифрактограммы записаны при помощи рентгеновского порошкового дифрактометра ARLX'TRA с медным анодом (K_α излучение, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, 38 мА, 43 кВ, скорость анализа 2° в минуту). Порошки загружали на стеклянный диск с упаковкой образцов в полость на диске. Дифрактограммы анализировали с использованием JCPDS стандартов.

Кислотность используемых в работе носителей определялась при помощи метода термопрограммируемой десорбции аммиака (NH₃-ТПД) с использованием анализатора TPDRO 1100 (Thermo Scientific). Образцы подвергались дегазированию в токе гелия в течение 1 ч при температуре 550 °С. Адсорбция аммиака проводилась в токе предварительно осушенной в колонке с NaOH смеси NH₃/N₂ (1:1) при температуре 60 °С. После насыщения образцов аммиаком в течение 30 мин, слабосвязанный NH₃ удалялся при помощи нагревания в токе гелия до 100 °С в течение 1 часа. Далее реактор охлаждали до комнатной температуры. Анализ NH₃-ТПД проводили в токе гелия (30 мл/мин) в диапазоне температур 25 до 750 °С при скорости нагрева 8 °С/мин.

Термопрограммируемое восстановление (ТПВ) сульфидных катализаторов проводили для оценки прочности связи Mo-S. Образцы катализаторов в оксидной форме активировали газофазно в отдельном боксе смесью 10 об. % H₂S в H₂ при 400 °С в течение 4 часов. Восстановление

катализатора проводили с использованием анализатора TPDRO 1100 (Thermo Scientific) в токе 5 об. % H₂ в N₂. ТПВ - профили регистрировались при помощи детектора по теплопроводности в следующих условиях: диапазон температур от комнатной до 900 °С, время выдержки при 900 °С - 1 час, скорость нагрева – 10 °/мин, объемная скорость потока - 25 мл/мин.

Для оценки морфологических характеристик частиц на поверхности катализаторов использовался метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР). Снимки ПЭМ ВР были получены с помощью электронного микроскопа Теснаі G220 с разрешением по решетке 0,14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Исследуемые образцы наносили на перфорированную углеродную пленку, закрепленную на магнитную сетку. Снимки ПЭМ ВР получали при увеличении около 200000 в условиях недофокусировки без объективной апертуры (фазовый контраст). Визуальный анализ 10-20 ПЭМ снимков каждого катализатора, содержащих примерно 400 кристаллитов MoS₂, при помощи приложения ImageJ и вручную позволил определить усредненные морфологические характеристики активной фазы. Также, основываясь на гексагональной модели MoS₂ [183], была рассчитана дисперсность D с использованием формул, представленных в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Формулы и определения для расчета геометрических характеристик частиц активной MoS фазы.

	Определение	Формула для расчета	
\bar{L}	Средняя длина активной фазы (l_i - длина i -ого кристаллита; n – общее число кристаллитов)	$\bar{L} = \frac{\sum l_i}{n}$	(2.2)
\bar{N}	Среднее число слоев в кристаллите (Co)MoS ₂ (n_i - число частиц с N_i слоев)	$\bar{N} = \frac{\sum n_i N_i}{n}$	(2.3)
n_i	Число атомов Мо вдоль одной стороны кристаллита	$n_i = \frac{10 \times \bar{L}/3.2 + 1}{2}$	(2.4)

Mo_e	Число атомов Мо на ребрах среднего кристаллита $CoMoS_2$	$Mo_e = (6n_i - 12)\bar{N}$	(2.5)
Mo_c	Число атомов молибдена на углах среднего кристаллита $CoMoS_2$	$Mo_c = 6\bar{N}$	(2.6)
Mo_T	Общее число атомов Мо в средней частице активной фазы	$Mo_T = (3n_i^2 - 3n_i + 1)\bar{N}$	(2.7)
D	Дисперсность частиц активной фазы	$D = \frac{Mo_e + Mo_c}{Mo_T}$	(2.8)
f_e	Доля атомов Мо на ребрах кристаллита	$f_e = 100 \times Mo_e/Mo_c$	(2.9)
f_c	Доля атомов Мо на углах кристаллита	$f_c = 100 \times Mo_c/Mo_T$	(2.10)
f_e/f_c	Отношение количества атомов Мо, расположенных на ребрах кристаллита, к количеству атомов Мо, расположенных на углах кристаллита	$f_e/f_c = \frac{10 \times \bar{L}/3.2 - 3}{2}$	(2.11)
$(Co/Mo)_{edge}$	Степень промотирования ребер кристаллитов $CoMoS_2$	$(Co/Mo)_{edge} = \frac{(Co/Mo)_{slab}}{D}$	(2.12)
$(f_e/f_c)_{CoMo}$	Отношение количества $CoMo$ центров, расположенных на ребрах кристаллита, к количеству $CoMo$ центров, расположенных на углах кристаллита	$(f_e/f_c)_{CoMo} = (f_e/f_c) \times (Co/Mo)_{edge}$	(2.13)
$(Co(Ni)/W)_{slab}$	отношение $(Ni)Co/W$ в частицах $Ni(Co)WS$, рассчитанное из результатов РФЭС	$(Co(Ni)/W)_{slab} = \frac{C_{Co(Ni)WS}}{C_{WS}}$	(2.14)
$(Co(Ni)/W)_{edge}$	Отношение $Ni(Co)/W$ на ребрах частиц $Ni(Co)WS$, рассчитанное из результатов ПЭМ и РФЭС	$(Co(Ni)/W)_{edge} = \frac{(Co(Ni)/W)_{slab}}{D}$	(2.15)

2.3 Методы исследования каталитических свойств

Каталитические свойства синтезированных образцов исследовали в следующих модельных реакциях:

- совместные гидродесульфуризация тиофена (1000 ppm) и гидрирование *n*-гексена-1 (36% мас.);

- совместные селективное гидрирование гексадиена-1,5 (5 % мас.) и гидрирование *n*-гептена-1 (30 % мас.);

Кроме того, лучшие образцы катализаторов были исследованы в процессе гидроочистки бензина каталитического крекинга (БКК).

Каталитические свойства в модельных реакциях гидродесульфуризации, гидрирования олефинов и диенов

Каталитические испытания проводили на проточной установке с микрореактором под давлением водорода (рисунок 2.5).

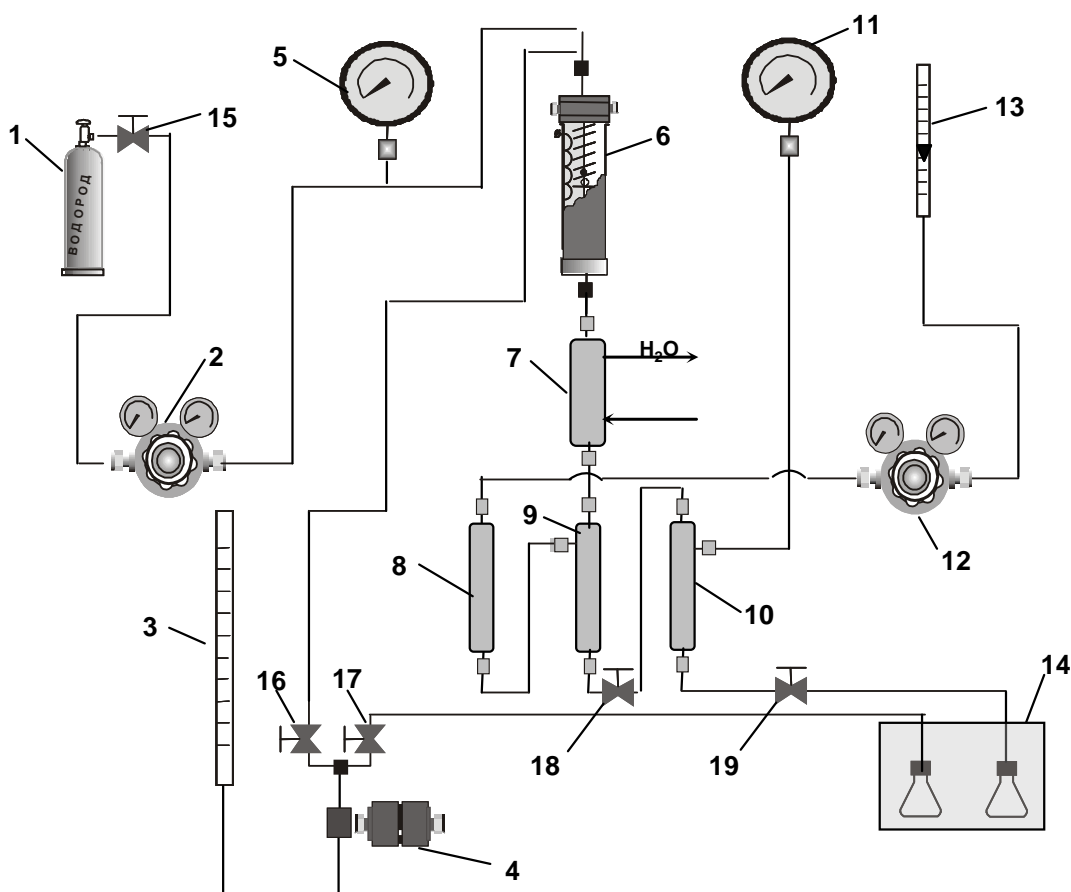


Рисунок 2.5 – Схема проточной установки с микрореактором.

1 – баллон с H_2 ; 2 – редуктор регулировки давления после себя; 3 – бюретка с сырьем; 4 – насос высокого давления; 5 – манометр показывающий давление H_2 в системе; 6 – реактор; 7 – водяной холодильник; 8 – фильтр очистки газов; 9 – сепаратор высокого давления (СВД); 10 – сепаратор низкого давления (СНД); 11 – манометр для контроля выгрузки из сепаратора ВД; 12 – редуктор регулировки давления до себя; 13 – ротаметр; 14 – пробоприемник; 15 – вентиль для входа H_2 ; 16 – вентиль для подачи сырья; 17 – вентиль

для промывки насоса; 18 – вентиль для выгрузки из СВД; 19 – вентиль для выгрузки из СНД.

В трубчатый реактор с внутренним диаметром 8 мм загружали 1,5 г катализатора (фракция 0.25–0.5 мм), разбавленного карбидом кремния в соотношении 1:2. Сырье подавалось насосом (4) из мерной бюретки (3) в реактор (6) и смешивалось с водород, подаваемым через редуктор (2) из баллона (1). Смесь жидких и газообразных продуктов охлаждалась водяным холодильником (7) и поступала в сепаратор высокого давления (9), после чего выгружалась из сепаратора низкого давления (10). Испытуемый модельный БКК представлял собой смесь тиафена (1000 ppm S), *n*-гексена-1 (36 % мас.) *n*-гептана. Условия проведения процесса гидроочистки: температуры 250, 280, 300, 340 °С, давление 1,5 МПа, объемная скорость подачи сырья 5 ч⁻¹, соотношение H₂:сырье = 100 нл/л. Отбор проб катализата из сепаратора низкого давления проводили в течение 6-8 ч с интервалом в 1 ч до выхода степеней ГДС тиафена и ГИДО *n*-гексена-1 на стационарный уровень. Анализ химического состава проводили на газовом хроматографе Кристалл-5000 (капиллярная колонка OV-101). Расчет составов выполняли методом внутренней нормализации с учетом суммы площадей образовавшихся продуктов исходных веществ и внутреннего стандарта – *n*-октана.

Протекающие при совместной гидроочистке смеси тиафена и *n*-гексена-1 реакции представлены на рис. 2.6.

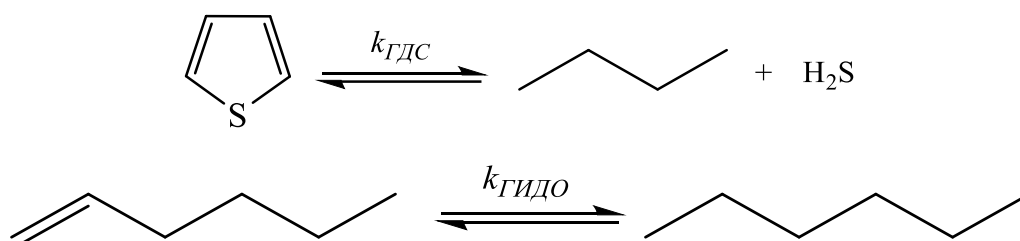


Рисунок 2.6 – Схема реакций, протекающих в совместной гидроочистке смеси тиафена и *n*-гексена-1

Активность катализаторов в ГДС тиофена оценивали по степени конверсии и константе скорости реакции. Конверсия тиофена (ГДС) была рассчитана по формуле:

$$x_{\text{ГДС}} = \frac{C_s^0 - C_s}{C_s^0} \times 100\% \quad (2.16)$$

где $x_{\text{ГДС}}$ – степень гидродесульфуризации тиофена (%), C_s^0 – содержание тиофена в сырье (% мас.), C_s – остаточное содержание тиофена (% мас.).

Константа скорости реакции ГДС была рассчитана по уравнению псевдопервого порядка:

$$k_{\text{ГДС}} = -\frac{F_T}{m_{\text{кат}}} \ln(1 - x_{\text{ГДС}}) \quad (2.17)$$

где $k_{\text{ГДС}}$ – константа скорости реакции ГДС первого порядка (моль г⁻¹ ч⁻¹), $x_{\text{ГДС}}$ – конверсия тиофена (доли от единицы), F_T – расход тиофена (моль/ч), $m_{\text{кат}}$ – масса катализатора (г).

Активность катализаторов в ГИДО *n*-гексена-1 также оценивали по степени гидрирования и константе скорости реакции. Для определения ГИДО активности была использована следующая формула:

$$x_{\text{ГИДО}} = \frac{C_{\text{Гексан}}}{C_{\text{Гексен}}^0} \times 100 \quad (2.18)$$

где $x_{\text{ГИДО}}$ – степень гидрирования *n*-гексена-1 (%), $C_{\text{Гексан}}$ – содержание *n*-гексана в гидрогенизате (% мас.), $C_{\text{Гексен}}^0$ – содержание *n*-гексена-1 в сырье.

Активность катализаторов в ГИДО *n*-гексена-1 оценивали по константе скорости ГИДО реакции, рассчитанной по уравнению псевдопервого порядка:

$$k_{\text{ГИДО}} = -\frac{F_{\Gamma}}{m_{\text{кат}}} \ln(1 - x_{\text{ГИДО}}) \quad (2.19)$$

где $k_{\text{ГИДО}}$ – константа скорости реакции ГИДО первого порядка (моль $\text{г}^{-1} \text{ч}^{-1}$), $x_{\text{ГИДО}}$ – степень гидрирования *n*-гексена-1 (доли от единицы), F_{Γ} – расход *n*-гексена-1 (моль/ч), $m_{\text{кат}}$ – масса катализатора (г).

Коэффициент $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ рассчитывали по следующему уравнению:

$$S = \frac{\ln(1 - x_{\text{ГДС}})}{\ln(1 - x_{\text{ГИДО}})} \quad (2.20)$$

где $x_{\text{ГДС}}$ – конверсия тиофена (доли от единицы), $x_{\text{ГИДО}}$ – степень гидрирования *n*-гексена-1 (доли от единицы).

Частоту оборотов в реакциях ГДС тиофена и ГИДО *n*-гексена-1 ($\text{TOF}_{\text{ГДС}}$ и $\text{TOF}_{\text{ГИДО}}$, с^{-1}) рассчитывали по следующим формулам:

$$\text{TOF}_{\text{ГДС}}^T = \frac{F_{\Gamma} \cdot \text{ГДС} \cdot 96}{m_{\text{кат}} \cdot C_{\text{MoS}_2} \cdot 3600} \quad (2.21)$$

$$\text{TOF}_{\text{ГИДО}}^T = \frac{F_{\Gamma} \cdot \text{ГИДО} \cdot 96}{m_{\text{кат}} \cdot C_{\text{MoS}_2} \cdot 3600} \quad (2.22)$$

где $F_{\Gamma(\text{T})}$ – расход тиофена (*n*-гексена-1), соответственно (моль ч^{-1}), ГДС и ГИДО – конверсии тиофена (*n*-гексена-1), соответственно (%), $m_{\text{кат}}$ – масса катализатора (г), C_{MoS_2} – содержание молибдена в MoS_2 фазе (% мас.), определенное методом РФЭС.

Селективное гидрирование *n*-гексадиена-1,5 рассматривалось в виде реакции гидрирования двойных связей (рис. 2.7). Реакции изомеризации двойных связей с образованием других диенов также учитывались. Продукты изомеризации углеродного скелета *n*-гексадиена-1,5 и полимеризации в ходе экспериментов не обнаружены.

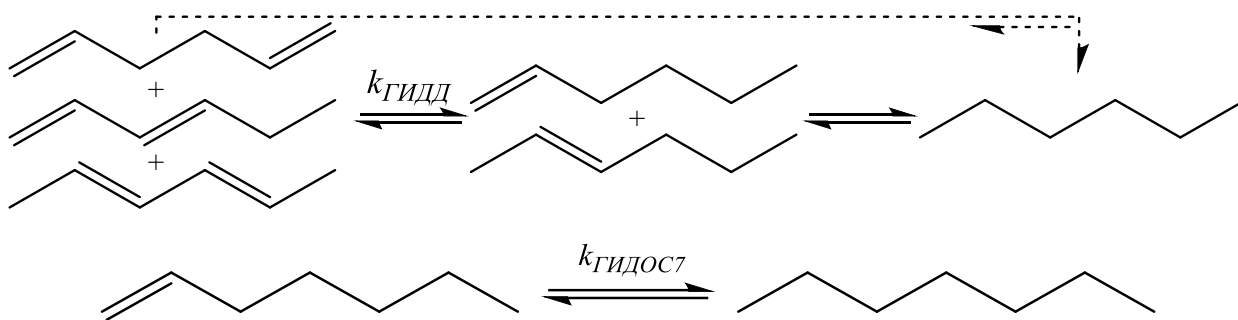


Рисунок 2.7 - Схема реакций, протекающих при гидрировании ГИДД *n*-гексадиена-1,5 и ГИДО *n*-гептена-1 (ГИДОС₇)

В селективном гидрировании диенов исследовались превращения гексадиена-1,5 (5 % мас.), *n*-гептена-1 (30 % мас.). Условия процесса: температуры 250 и 340 °С, давление 1,5 МПа, объемная скорость подачи сырья 3,3 ч⁻¹, соотношение Н₂:сырье = 100 нл/л. Отбор проб катализата из сепаратора низкого давления проводили в течение 6-8 ч с интервалом в 1 ч до выхода степеней селективного гидрирования гексадиена-1,5 и ГИДО *n*-гептена-1 на стационарный уровень.

Анализ химического состава проводили на газовом хроматографе Кристалл-5000 (капиллярная колонка OV-101). Расчет составов выполняли методом внутренней нормализации с учетом суммы площадей образовавшихся продуктов исходных веществ и внутреннего стандарта – *n*-октана. Продукты реакции идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии на приборе GCMC-QP2010 Ultra (Shimadzu). Все исследованные каталитические системы показывали стационарные значения активности и селективности после 5 – 6 ч ведения процесса.

Активность катализаторов оценивали по уровням конверсии *n*-гексадиена-1,5 ($x_{ГД}$), ГИДО *n*-гептена-1 ($x_{ГИДОС_7}$) и степени гидрирования *n*-гексадиена-1,5 по маршруту ГИДД:

$$x_{ГД} = \frac{C_{ГД-1,5}^0 - C_{ГД-1,5}}{C_{ГД-1,5}^0} \times 100 \quad (2.23)$$

$$x_{\text{ГИДОС}_7} = \frac{C_{\text{Гептан}}}{C_{\text{Гептен}}^0} \times 100 \quad (2.24)$$

$$\text{ГИДД} = \frac{C_{\text{Гексены}} + C_{\text{Гексан}}}{C_{\text{ГД-1,5}}^0} \times 100 \quad (2.25)$$

где $C_{\text{ГД-1,5}}^0$ и $C_{\text{Гептен}}^0$ – концентрации *n*-гексадиена-1,5 и *n*-гептена-1 в сырье (мол %), соответственно; $C_{\text{ГД-1,5}}$, $C_{\text{Гексены}}$, $C_{\text{Гексан}}$ и $C_{\text{Гептан}}$ – концентрация *n*-гексадиена-1,5, гексенов, *n*-гексана и *n*-гептана-1 в продуктах (мол %), соответственно.

Кроме того, была рассчитана интегральная селективности в гидрировании гексадиена-1,5 по маршруту ГИДД.

$$S_{\text{ГИДД}} = \frac{C_{\text{Гексены}}}{C_{\text{Диены}} + C_{\text{Гексен}} + C_{\text{Гексан}}} \times 100 \quad (2.26)$$

где $S_{\text{ГИДД}}$ – интегральная селективность в гидрировании гексадиена-1,5 по маршруту ГИДД, соответственно; $C_{\text{Гексены}}$, $C_{\text{Гексан}}$ и $C_{\text{Диены}}$ – содержание гексенов, *n*-гексана и диенов в гидрогенизате (включая гексадиен-1,5) (% мол), соответственно.

Константы скорости протекающих реакций рассчитывались следующим образом:

$$k_{\text{ГИДД}} = -\frac{F_{\text{ГД-1,5}}}{m_{\text{кат}}} \ln(1 - \text{ГИДД}) \quad (2.27)$$

$$k_{\text{ГИДОС}_7} = -\frac{F_{\text{Гептен}}}{m_{\text{кат}}} \ln(1 - x_{\text{ГИДОС}_7}), \quad (2.28)$$

где $k_{\text{ГИДД}}$ – константа скорости гидрирования *n*-гексадиена-1,5 по маршруту ГИДД (моль $\text{г}^{-1} \text{ч}^{-1}$); $k_{\text{ГИДОС}_7}$ – константа скорости гидрирования *n*-гептена-1 (моль $\text{г}^{-1} \text{ч}^{-1}$); $x_{\text{ГИДД}}$ и $x_{\text{ГИДОС}_7}$ – значения степеней (доли от единицы) гидрирования *n*-гексадиена-1,5 по маршруту ГИДД и *n*-гептена-1,

соответственно; F – мольный расход реагента (моль ч⁻¹) и $m_{\text{кат}}$ – масса катализатора (г).

Для оценки селективности катализаторов был введен селективный фактор $SF_{C_6^= / C_6}$, показывающий отношение гексенов к *n*-гексану в гидрогенизате. Значение $SF_{C_6^= / C_6} > 1$ указывает на преобладание реакций гидрирования *n*-гексадиена-1,5 по одной связи над полным гидрированием:

$$SF_{C_6^= / C_6} = \frac{C_6^=}{C_6}, \quad (2.29)$$

где $C_6^=$ и C_6 – концентрации гексенов и *n*-гексана в гидрогенизате (% мол.), соответственно.

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ W-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Эффективность процесса гидрооблагораживания БКК выражается в величине минимальной потери октанового числа и глубине обессеривания гидрогенизата. Эти параметры напрямую зависят от свойств применяемых катализаторов, которые, в свою очередь - от используемого для синтеза носителя, предшественников активной фазы и их физико-химических характеристик.

В данной главе рассматривается влияние модифицирования частиц активной фазы калием на характеристики и каталитические свойства (K)-Co(Ni)-W/Al₂O₃ катализаторов, синтезированных с использованием PW₁₂-гетерополикислоты, в гидроочистке модельного БКК, содержащего тиофен и *n*-гексен-1.

3.1 Синтез и физико-химические свойства (K)-Co(Ni)-W/Al₂O₃ катализаторов

Состав катализаторов был выбран с учетом результатов предыдущих исследований [118,136], где было показано, что наибольшая селективность $S_{ГДС/ГИДО}$ достигается при мольном отношении K/Mo=1.77 и Co/Mo=0.5. В таблице 3.1 представлены данные о химическом составе и текстурных характеристиках синтезированных катализаторов (K)-W/Al₂O₃ и (K)-Co(Ni)-W/Al₂O₃.

Таблица 3.1 – Состав и текстурные характеристики синтезированных катализаторов.

Катализатор	Содержание металлов, мас. %				Мольное отношение		Текстурные характеристики		
	Co	Ni	W	K	$\frac{K}{W}$	$\frac{Co(Ni)}{W}$	$S_{БЭТ}^1$, м ² /г	V_p^2 , см ³ /г	$R_{эф}^3$, Å
W/Al ₂ O ₃	-	-	20.1	-			173	0.39	48
K-W/Al ₂ O ₃	-	-	19.9	7.4	1.75		148	0.36	48
Co-W/Al ₂ O ₃	3.2	-	19.6	-		0.51	137	0.30	47
Ni-W/Al ₂ O ₃	-	3.1	19.5	-		0.50	131	0.31	47
K-Co-W/Al ₂ O ₃	3.1	-	19.7	7.5	1.79	0.49	134	0.27	47
K-Ni-W/Al ₂ O ₃	-	3.1	19.8	7.5	1.78	0.49	129	0.27	47

¹ Площадь поверхности, м²/г

² Общий объем пор, см³/г

³ Эффективный радиус пор

Концентрация вольфрама в образцах находилась в диапазоне 19,5–20,2 % мас., а содержание кобальта/никеля и калия поддерживалось постоянным в пределах 3,1 и 7,5 % мас., соответственно. По мере роста суммарного содержания металлов и при сопоставимом эффективном диаметре пор удельная поверхность и общий объем пор уменьшались. Незначительное снижение удельной площади поверхности (с 173 до 129 м²/г) указывало на отсутствие крупных кристаллитов активной фазы на поверхности носителя, способных блокировать поры носителя. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для синтезированных образцов представлены на рисунке 3.1.

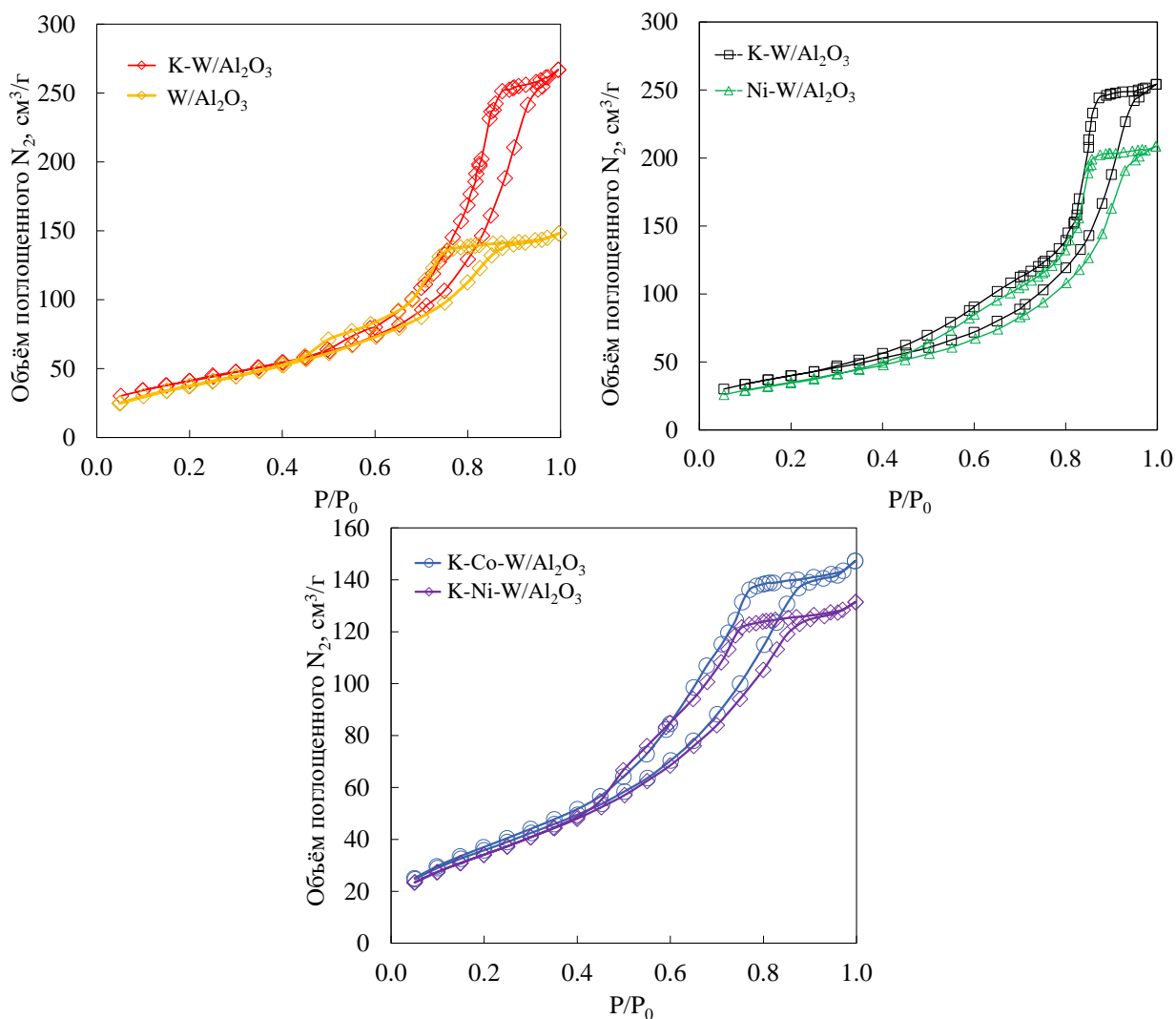


Рисунок 3.1 - Изотермы адсорбции-десорбции азота для катализаторов.

В соответствии с классификацией пор IUPAC структура синтезированных (K)-W/Al₂O₃ и (K)-Co(Ni)-W/Al₂O₃ катализаторов характеризуется типом изотермы IV и петлей гистерезиса типа H2. Кроме того, для всех синтезированных катализаторов были характерны близкие значения общего объема пор и эффективного радиуса пор, равного 48 Å, что соответствует мезопорам.

На рисунке 3.2 представлены микрофотографии ПЭМ ВР полученных (K)-W/Al₂O₃ и (K)-Co(Ni)-W/Al₂O₃ катализаторов.

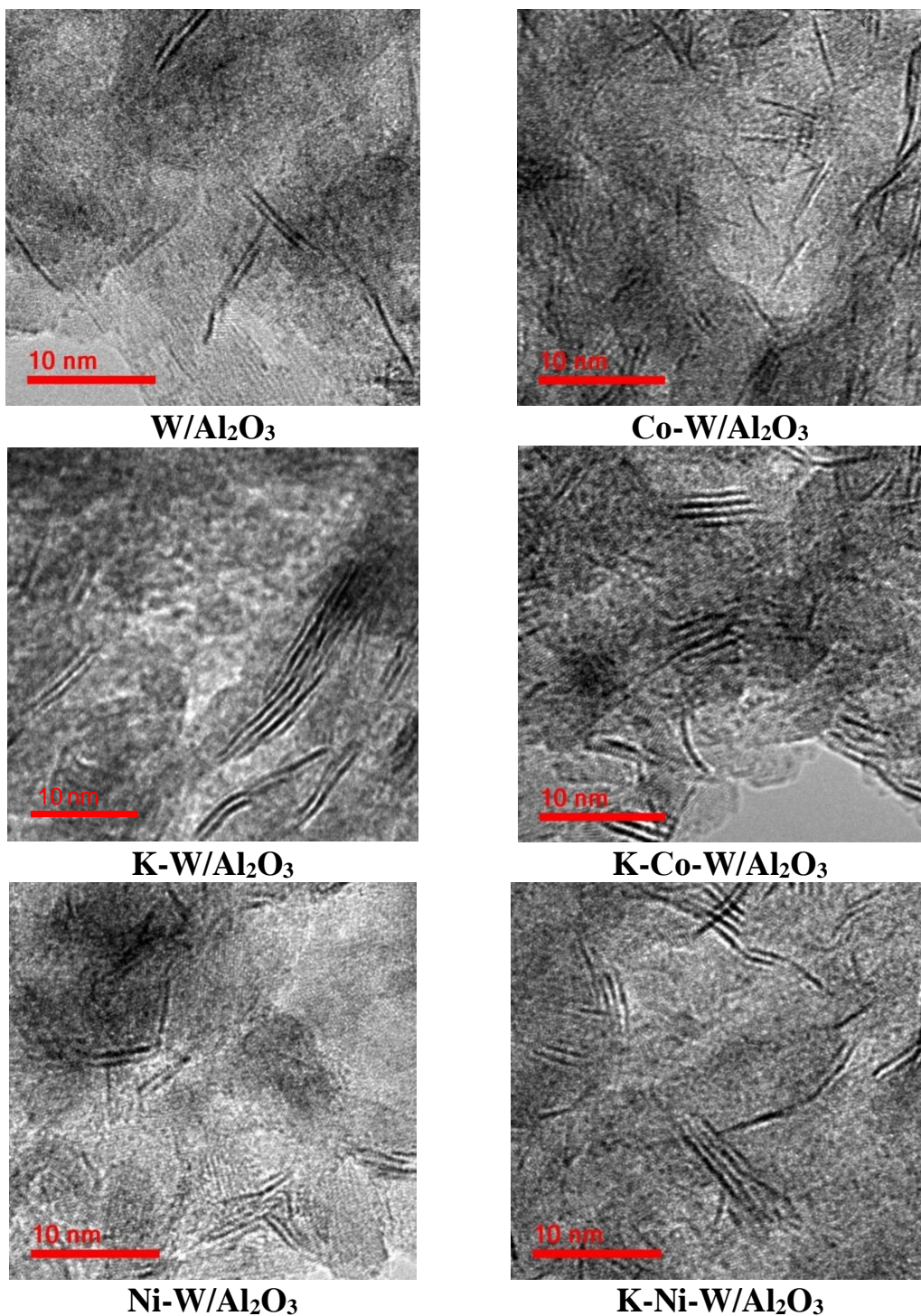


Рисунок 3.2 - ПЭМ-снимки синтезированных катализаторов.

Черные нитевидные полосы соответствуют слоям кристаллитов WS₂, межплоскостное расстояние в которых близко к 0.65 нм. Для синтезированных катализаторов наиболее характерными были одно- и двухслойные частицы. В результате статистической обработки полученных данных были рассчитаны основные геометрические характеристики активной фазы (таблица 3.2).

Таблица 3.2 - Морфология (K)WS₂ или (K)-Co(Ni)WS частиц активной фазы приготовленных катализаторов.

Катализатор	\bar{L} , нм	\bar{N}	D	$(f_e/f_c)_W$	$(f_e/f_c)_{Co(Ni)W}$
W/Al ₂ O ₃	5.1	1.9	0.23	6.5	-
K-W/Al ₂ O ₃	7.0	2.0	0.17	9.4	-
Co-W/Al ₂ O ₃	4.9	1.9	0.24	6.2	4.0
Ni-W/Al ₂ O ₃	4.7	1.9	0.25	5.8	6.1
K-Co-W/Al ₂ O ₃	6.3	2.5	0.23	8.3	2.0
K-Ni-W/Al ₂ O ₃	6.0	2.3	0.25	7.9	5.6

Промотирование кристаллитов WS₂ металлами Co/Ni естественным образом приводило к снижению средней длины слоя, тогда как модифицирование синтезированных катализаторов калием способствовало росту линейных размеров кристаллитов, что, вероятно, может быть связано с частичным уменьшением взаимодействия между кристаллитами активной фазы и носителем. При избытке K⁺ часть ионов калия может взаимодействовать с поверхностью Al₂O₃, тем самым препятствуя взаимодействию между частицами активных металлов и носителем. Среднее число слоев в упаковке MoS₂ не зависело от присутствия Co/Ni в катализаторе, но модифицирование щелочным металлом активной фазы приводило к некоторому увеличению количества слоев в кристаллите Co(Ni)WS₂. Отношение реберных центров к угловым в частицах WS₂ $(f_e/f_c)_W$ варьировалось в широких пределах от 5,8 для образца Ni-W/Al₂O₃ до 9,3 для катализатора K-W/Al₂O₃, в то время как максимальное отношение $(f_e/f_c)_{Co(Ni)W}$ промотированных активных центров было получено в образце Ni-W/Al₂O₃.

Результаты ТПВ сульфидированных катализаторов (K)-Co(Ni)-W/Al₂O₃ представлены на рисунке 3.3.

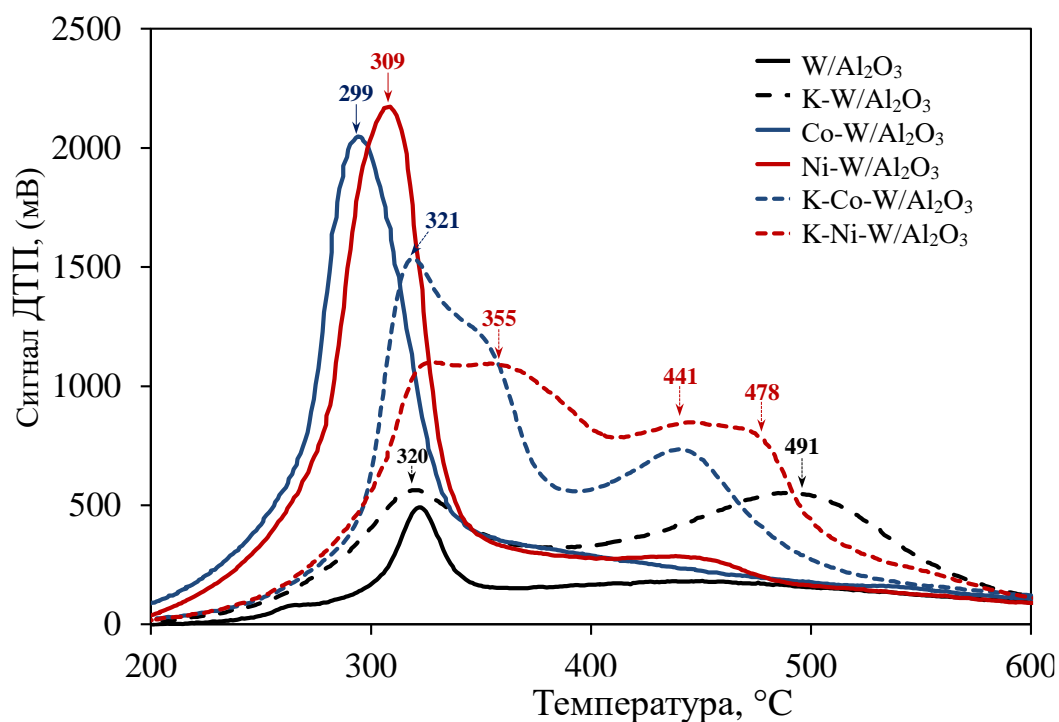
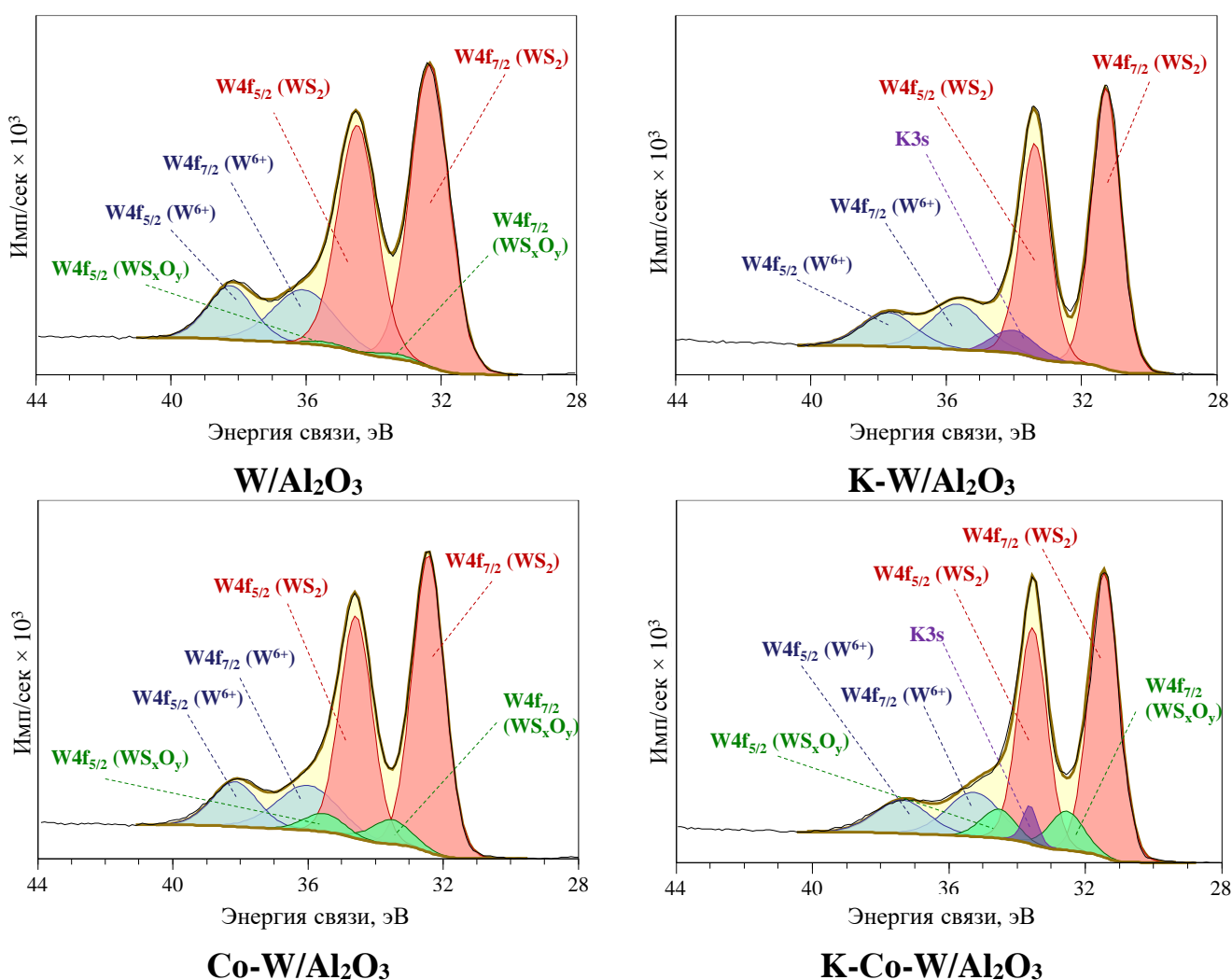


Рисунок 3.3 – Кривые ТПВ синтезированных катализаторов.

Известно, что первый пик восстановления коррелирует с восстановлением атомов серы, расположенных на ребрах [184,185]. Промотирование W/Al₂O₃ катализатора Co или Ni приводило к снижению температуры первого пика восстановления, что, в свою очередь, косвенно свидетельствует о большей реакционной способности активных центров промотированных катализаторов по сравнению с непромотированным аналогом. Площадь первого пика также увеличилась, что косвенно указывает на рост числа активных центров. Дальнейшее модифицирование катализаторов щелочными металлами оказало противоположный эффект: наблюдалось повышение температуры первого пика восстановления, что может быть связано с увеличением прочности связи W-S, а уменьшение площади пика свидетельствует о снижении количества активных центров. Модифицирование непромотированного образца W/Al₂O₃ калием не оказало влияния на температуру первого пика восстановления. Следовательно, можно предположить, что реакционная способность нанесенных WS₂ и KWS₂ активных центров будет близка. Следует также отметить, что высокотемпературные пики (в диапазоне 441-491 °C) для всех K-

модифицированных образцов могут указывать на наличие атомов серы с заметно отличающейся энергией связи. Наличие этих пиков может свидетельствовать об образовании активных центров с низкой реакционной способностью.

Состав и состояние частиц на поверхности сульфидированных (К)-W/Al₂O₃ и (К)-Ni(Co)-W/Al₂O₃ катализаторов определяли методом РФЭС. Спектры разложения W4f синтезированных образцов представлены на рисунке 3.4.



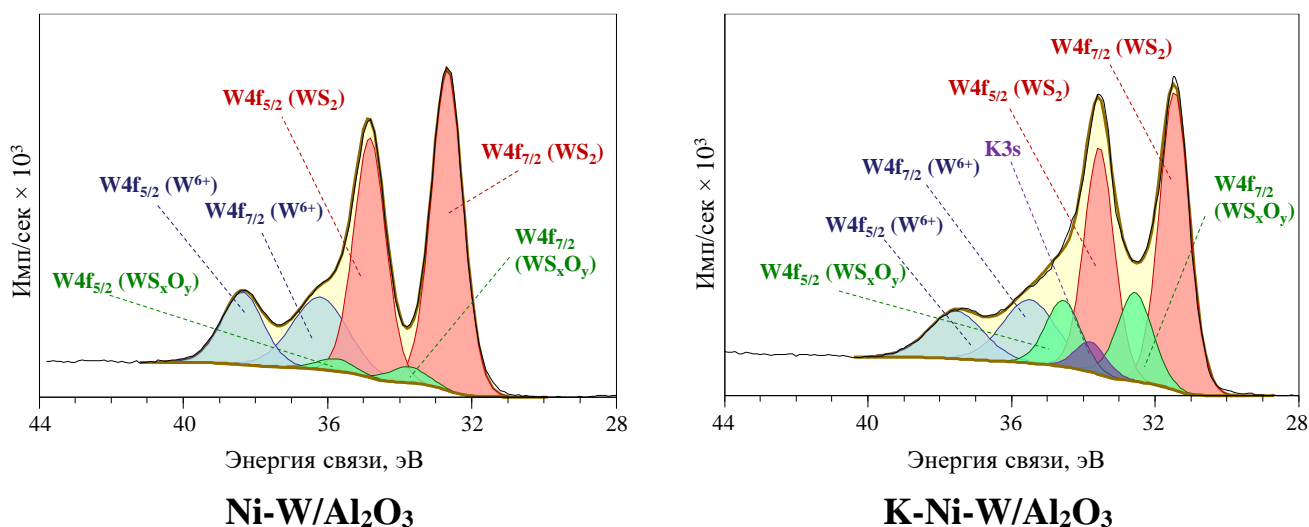


Рисунок 3.4 - W4f спектры РФЭС, записанные для (К)-W/Al₂O₃ и (К)-Ni(Co)-W/Al₂O₃ катализаторов;

голубым показан W⁶⁺ в оксидном состоянии; зеленым: WS_xO_y; красным: WS₂.

Для немодифицированных калием катализаторов Ni(Co)-W/Al₂O₃ каждый спектр W 4f состоял из трех типичных дублетов со следующими энергиями связи W 4f_{7/2} и 4f_{5/2}: (1) при 32,3 ± 0,1 и 34,3 ± 0,1 эВ - W⁴⁺ в фазе WS₂, (2) при 33,4 ± 0,1 и 35,4 ± 0,1 эВ - W⁵⁺ в оксисульфидном состоянии и (3) при 36,0 ± 0,1 и 38,2 ± 0,1 эВ - W⁶⁺ в оксидном состоянии. Все полученные значения энергии связи хорошо согласуются с литературными данными [169,186–191].

Для модифицированных калием катализаторов наблюдался сдвиг около 1,0 эВ в сторону более низких энергий связи по сравнению с немодифицированными образцами. Указанные сдвиги можно отнести к частичному образованию октаэдрической фазы 1T-WS₂ [192,193]. Для K-CoMo систем аналогичного эффекта не наблюдалось [136], хотя Cordova с соавт. [124] наблюдали образование фазы 1T-MoS₂ при более низких энергиях связи.

Спектры разложения Co2p/Ni2p синтезированных образцов представлены на рисунке 3.5.

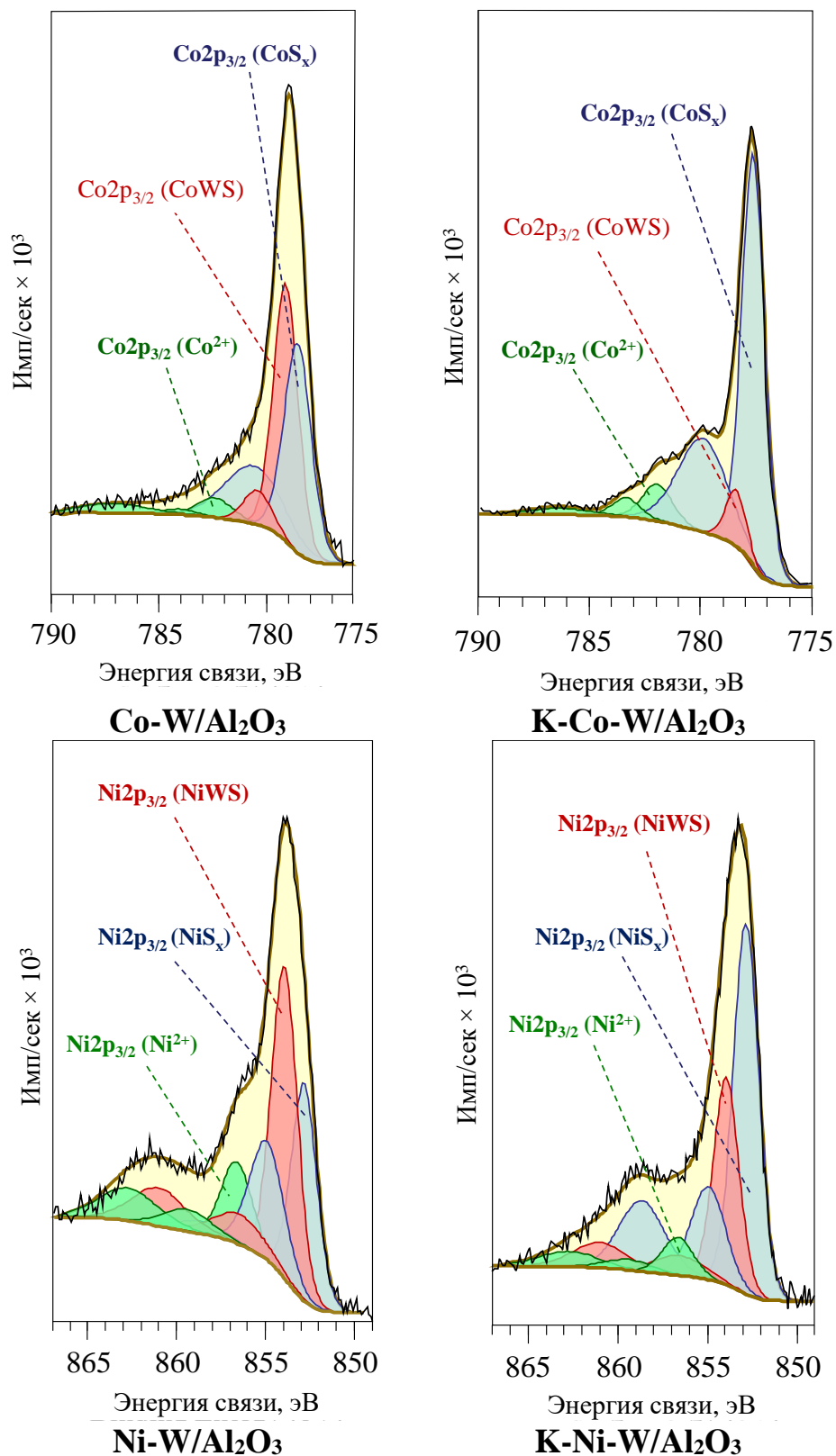


Рисунок 3.5 - Co 2p и Ni 2p спектры РФЭС, записанные для (К)-Ni(Co)-W/Al₂O₃ катализаторов;
зеленым показан Ni²⁺ и Co²⁺ в оксидном состоянии; синим: NiS_x и CoS_x; красным: CoWS и NiWS фаза

Области спектров Ni 2p_{3/2} и Co 2p_{3/2} содержат три характерных пика: пики при 853,9 и 779,1 эВ соответствуют Ni в активной фазе NiWS и Co в активной фазе CoWS, соответственно; пики при 852,8 и 778,6 эВ относятся к Ni и Co в отдельных сульфидах NiS_x и CoS_x, соответственно; пики при 856,6 и 782,4 эВ указывают на присутствие Ni²⁺ и Co²⁺ в оксидном состоянии, соответственно [136,169,186,187,190,191]. Модифицирование калием не оказывало влияния на энергии связи атомов промоторов. Для модифицированных образцов K-Co(Ni)-W/Al₂O₃ в области W 4f также был обнаружен вклад K 3s в области 33,5 ± 0,1 эВ и K 2p_{3/2} в области 292,8 ± 0,1 эВ, соответствующие состоянию K⁺ [194]. При этом сигналы сульфатов методом РФЭС не были обнаружены.

Измеренные энергии связи всех поверхностных частиц приведены в таблице 3.3.

Разложение записанных спектров позволило рассчитать распределение никеля (кобальта) и вольфрама, присутствующих на поверхности сульфидированных катализаторов (K)-W/Al₂O₃ и (K)-Co(Ni)-W/Al₂O₃ (Таблица 3.4). Модифицирование синтезированных катализаторов щелочным металлом привело к сильному снижению количества активных CoWS и NiWS фаз с 43 до 8% отн. и с 48 до 29% отн., соответственно. В то же время возросло содержание CoS_x и NiS_x: от 49 до 81% отн. и от 31 до 60% отн., соответственно. Промотирование катализатора W/Al₂O₃ кобальтом не оказало влияния на количество WS₂, хотя содержание WS_xO_y стало заметно выше, а количество W⁶⁺, наоборот, снизилось для промотированного образца. Дальнейшее модифицирование катализатора Co-W/Al₂O₃ с помощью K способствовало большей трансформации частиц W⁶⁺ в W⁵⁺. Для Ni-содержащих образцов наблюдалось снижение степени сульфидирования W с увеличением количества окисульфидов как в промотированном образце, так и в K-модифицированном катализаторе по сравнению с CoW/Al₂O₃.

Таблица 3.3 - Энергии связей (эВ), полученные из РФЭС для К, Со, W и S частиц на поверхности (К)-W/Al₂O₃ и (К)-Со(Ni)-W/Al₂O₃ катализаторов.

Катализатор	Co 2p _{3/2}			Ni 2p _{3/2}			W 4f _{7/2}			S 2p _{3/2}
	CoWS	CoS _x	Co ²⁺	NiWS	NiS _x	Ni ²⁺	WS ₂	WS _x O _y	W ⁶⁺	S ²⁻
W/Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	32.3	33.4	36.1	161.9
К-W/Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	31.3	32.4	35.7	160.8
Со-W/Al ₂ O ₃	779.1	778.6	782.4	-	-	-	32.4	33.5	36.0	162.0
Ni-W/Al ₂ O ₃	-	-	-	853.9	852.8	856.6	32.4	33.7	35.9	162.2
К-Со-W/Al ₂ O ₃	778.8	778.3	782.2	-	-	-	31.5	32.6	35.3	161.2
К-Ni-W/Al ₂ O ₃	-	-	-	853.9	852.8	856.6	31.5	32.6	35.5	161.1

Таблица 3.4 - Состав частиц на поверхности (К)-W/Al₂O₃ и (К)-Со(Ni)-W/Al₂O₃ катализаторов.

Катализатор	Содержание Со, % отн.			Содержание Ni, % отн.			Содержание W, % отн.		
	CoWS	CoS _x	Co ²⁺	NiWS	NiS _x	Ni ²⁺	WS ₂	WS _x O _y	W ⁶⁺
W/Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	72	1	27
К-W/Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	71	1	28
Со-W/Al ₂ O ₃	43	49	8	-	-	-	70	9	21
Ni-W/Al ₂ O ₃	-	-	-	48	31	21	66	6	28
К-Со-W/Al ₂ O ₃	8	81	10	-	-	-	69	12	19
К-Ni-W/Al ₂ O ₃	-	-	-	29	60	11	61	18	21

Модифицирование щелочным металлом промотированных катализаторов на основе W привело к снижению коэффициента промотирования реберных центров как для Ni-, так и для Co-содержащих образцов (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Морфология частиц активной фазы (K)-W/Al₂O₃ и (K)-Ni(Co)-W/Al₂O₃ катализаторов.

Катализатор	(Co/W) _{tot} / (Ni/W) _{tot} ¹	(Co/W) _{slab} / (Ni/W) _{slab} ²	(Co/W) _{edge} / (Ni/W) _{edge} ³	Число W ^{IV} _{edge} центров (10 ²⁰ на г ⁻¹)
W/Al ₂ O ₃	-	-	-	0.8
K-W/Al ₂ O ₃	-	-	-	0.6
Co-W/Al ₂ O ₃	0.26	0.16	0.64	0.8
Ni-W/Al ₂ O ₃	0.34	0.25	0.98	1.1
K-Co-W/Al ₂ O ₃	0.38	0.05	0.24	0.6
K-Ni-W/Al ₂ O ₃	0.32	0.15	0.75	0.6

¹Co(Ni)/W общее атомное отношение, рассчитанное по данным РФЭС;

²отношение Co(Ni)/W в частицах Ni(Co)WS, рассчитанное из результатов РФЭС по уравнению (2.14);

³Отношение Co(Ni)/W на ребрах частиц Co(Ni)WS, рассчитанное из результатов ПЭМ и РФЭС по уравнению (2.15).

3.2 Каталитические свойства (K)-W/Al₂O₃ и (K)-Co(Ni)-W/Al₂O₃ в гидроочистке модельного БКК, содержащего тиофен и *n*-гексен-1 и закономерности

Каталитические свойства синтезированных (K)-W/Al₂O₃ и (K)-Co(Ni)-W/Al₂O₃ катализаторов в гидроочистке модельной смеси приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Каталитические свойства (K)-W/Al₂O₃ и (K)-Co(Ni)-W/Al₂O₃ катализаторов в гидроочистке смеси тиофена и *n*-гексена-1 (T=250 °C, P = 1.5 МПа, ОСПС = 5 ч⁻¹, H₂/сырье = 100 нл/л).

Катализатор	Конверсия, %		Константа				S _{ГДСГИДО}
			скорости × 10 ⁵ (моль ч ⁻¹ г ⁻¹)		TOF (× 10 ⁻⁴ с ⁻¹)		
	ГДС	ГИДО	k _{ГДС}	k _{ГИДО}	ГДС	ГИДО	
W/Al ₂ O ₃	18	41	1.4	512	0.26	79	0.3
K-W/Al ₂ O ₃	2.0	0.2	0.2	2	0.04	0.4	9.1
Co-W/Al ₂ O ₃	35	28	3.2	319	0.53	55	1.0
Ni-W/Al ₂ O ₃	73 ¹	51 ¹	98.9	6995	8.1	738	1.4
K-Co-W/Al ₂ O ₃	15	19	1.2	212	0.29	49	0.7
K-Ni-W/Al ₂ O ₃	5.9	12.1	0.5	126	0.13	34	0.4

¹ОСПС = 50 ч⁻¹

Модифицирование образцов калием, как промотированных, так и непромотированных, в равной степени повлияло на активность катализаторов: как ГДС, так и ГИДО конверсии снизились. Для образцов (K)-W/Al₂O₃ потеря активности составила около 89 % отн. в конверсии тиофена (константы скорости реакции уменьшились с $1,4 \times 10^{-5}$ до $0,2 \times 10^{-5}$ моль ч⁻¹ г⁻¹) и около 99,5 % отн. в конверсии *n*-гексена-1 (константы скорости реакции уменьшились с 512×10^{-5} до 2×10^{-5} моль ч⁻¹ г⁻¹). Аналогичный эффект наблюдался для образцов (K)-Co(Ni)-W/Al₂O₃: снижение ГДС и ГИДО активности для промотированных кобальтом систем составило ~57 % отн. (константы скорости реакции уменьшились с $3,2 \times 10^{-5}$ до $1,2 \times 10^{-5}$ моль ч⁻¹ г⁻¹) и 32 % отн. (константы скорости реакции уменьшились с 28×10^{-5} до 19×10^{-5} моль ч⁻¹ г⁻¹), соответственно.

Наибольшая потеря активности была отмечена для Ni-промотированных систем. Для немодифицированного катализатора константы скорости реакций ГДС и ГИДО находились на уровне $98,9 \times 10^{-5}$ и 6995×10^{-5} моль ч⁻¹ г⁻¹, соответственно. После внесения калия константы скорости реакций ГДС и ГИДО снизились до уровня $0,5 \times 10^{-5}$ и 126×10^{-5} моль ч⁻¹ г⁻¹, соответственно. Следует отметить, что немодифицированный Ni-W/Al₂O₃ катализатор обладал

наибольшей активностью в гидроочистке модельного сырья по сравнению с остальными образцами, тогда как после модифицирования щелочным металлом его уровень активности значительно снизился по сравнению с Со-промотированным аналогом. Аналогичные зависимости наблюдались и для значений TOF Со-промотированных катализаторов (таблица 3.6). После добавления калия в W/Al_2O_3 катализатор значения TOF как в реакциях ГДС, так и в ГИДО резко упали на 70 и 99 % отн., соответственно. В результате чего, наблюдался значительный рост величины $S_{ГДС/ГИДО}$. Для катализатора, промотированного кобальтом, обнаружено 4-кратное увеличение $TOF_{ГДС}$ и 1,6-кратное увеличение $TOF_{ГИДО}$ по сравнению с непромотированным W/Al_2O_3 аналогом. Для промотированного Ni образца также наблюдался рост $TOF_{ГДС}$ и $TOF_{ГИДО}$ - в 62 раза и в 22 раза, соответственно. Полученные данные хорошо согласуются с результатами ТПВ. Увеличение значений $TOF_{ГДС}$ и $TOF_{ГИДО}$ сопровождалось смещением первого пика восстановления в сторону более низких температур (рисунок 3.3), что также свидетельствует о повышении реакционной способности реберных активных центров. Более высокая активность Ni- W/Al_2O_3 катализатора в гидроочистке модельного БКК, по сравнению с Со- W/Al_2O_3 образцом, хорошо согласуется с литературными данными [186,195].

Модифицирование калием Со- или Ni-промотированных катализаторов оказало противоположный эффект. Несмотря на то, что добавление калия привело к снижению как $TOF_{ГДС}$, так и $TOF_{ГИДО}$, влияние модифицирования на реакцию удаления серы оказалось более выраженным, чем на гидрирование олефина. Для К-Со- W/Al_2O_3 катализатора величина частоты оборотов в реакциях ГДС и ГИДО снизились на 45 и 11 % отн., соответственно. Для К-Ni- W/Al_2O_3 образца снижение производительности активных центров было более выраженным и достигло 98 и 95 % отн., соответственно. Полученные данные также хорошо коррелируют с результатами ТПВ: снижение значений TOF за счет модифицирования щелочным металлом сопровождалось сдвигом первого пика восстановления в сторону более высоких температур (рисунок 3.3).

Наиболее чувствительным к модифицированию калием оказался промотированный никелем образец. Кроме того, калий способствовал миграции атомов промоторов из активной фазы в отдельные сульфиды (таблица 3.4), что особенно ярко выражено для Co-промотированного образца. Это явление было обнаружено и для Ni-промотированного катализатора, но в меньшей степени. С большей долей вероятности катализаторы K-Co-W/Al₂O₃ были представлены в виде частиц: CoS_x и KWS, тогда как активной фазой K-Ni-W/Al₂O₃ образца являлись частицы KNiWS. Различие в поведении промоторов при модифицировании катализатора может быть связано с их локализацией на ребрах кристаллитов WS₂. Предполагается, что атомы Co предпочтительнее располагаются на S-ребре Mo(W)S₂, тогда как атомы Ni могут располагаться как на M-, так и на S-ребре кристаллитов [196,197]. Вероятно, введение калия способствовало снижению энергии связи промотора с атомами на ребре. Поскольку фиксация атомов Ni на краю WS₂ была сильнее, чем атомов Co, атомы Co мигрировали из активной фазы в большей степени. Таким образом, активная фаза модифицированных катализаторов может быть ранжирована по активности следующим образом:



При этом стоит отметить, что наиболее активной оказалась смесь CoS_x и KWS, хотя относительное количество активной фазы CoWS в таком катализаторе по данным РФЭС, было меньше, чем в K-Ni-W/Al₂O₃ образце. Это может быть вызвано вкладом побочного эффекта спилловера от частиц CoS_x, приводящего к активации водорода на поверхности с последующим повышением активности частиц WS₂ [197,198].

Также стоит отметить, что только в случае непромотированного W/Al₂O₃ катализатора модифицирование щелочным металлом приводило к росту коэффициента селективности S_{ГДС/ГИДО}, в случаях промотированных систем обнаружена обратная закономерность. Наблюдаемый для Co(Ni)W систем эффект отличался от CoMo систем, где модифицирование калием приводило к значительному повышению ГДС/ГИДО селективности [136]. При изучении CoMo

систем с различными морфологическими характеристиками активной фазы и К-модифицированных CoMo систем было установлено, что коэффициент селективности $S_{ГДС/ГИДО}$ увеличивается с ростом соотношения реберных активных центров к угловым в кристаллитах (Co)MoS₂ [118,136]. При этом характер данной зависимости $S_{ГДС/ГИДО}$ селективности от отношения f_e/f_c для модифицированных катализаторов был более выраженным, чем для немодифицированных, на основании чего было выдвинуто предположение об изменении природы активных центров при добавлении калия.

Для лучшего понимания взаимосвязи между соотношением числа реберных активных Co(Ni)W центров к угловым и $S_{ГДС/ГИДО}$ селективностью немодифицированных и К-модифицированных Ni(Co)W катализаторов была построена соответствующая зависимость (Рисунок 3.6).

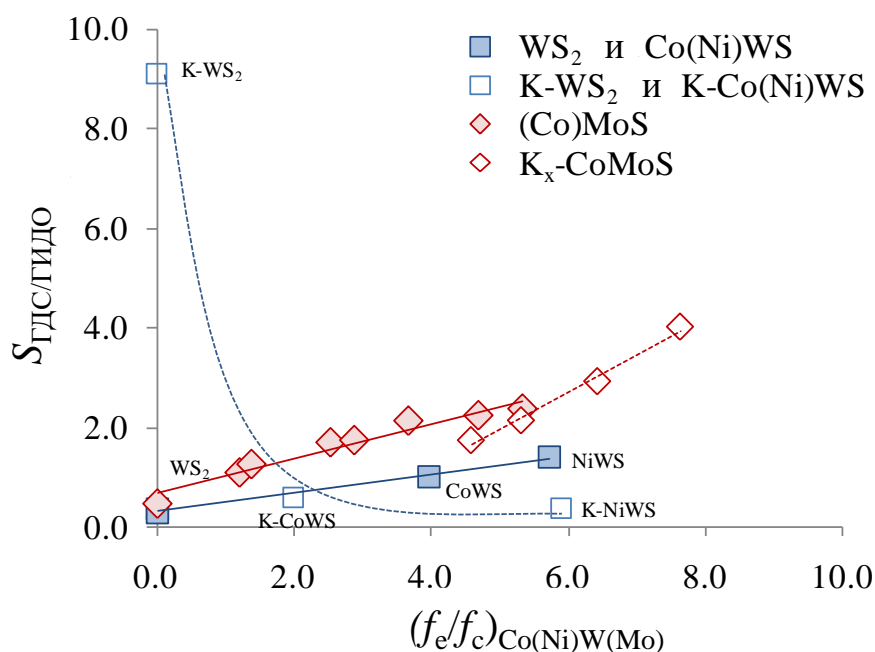


Рисунок 3.6 – Зависимость коэффициента селективности $S_{ГДС/ГИДО}$ в гидроочистке смеси тиофена и *n*-гексена-1 от соотношения реберных центров к угловым для Co-PMo/Al₂O₃ [118], K_x-Co-PMo/Al₂O₃ [136], (K)-W/Al₂O₃ и (K)-Co(Ni)-W/Al₂O₃ катализаторов.

Наблюдаемая тенденция для немодифицированных W-содержащих катализаторов была аналогичной системам на основе Mo: увеличение

соотношения реберных активных центров к угловым в кристаллитах Co(Ni)W(Mo)S приводило к росту селективности $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$, хотя для одних и тех же значений $(f_e/f_c)_{\text{Co(Ni)W(Mo)S}}$ величина селективности для Co(Ni)W частиц оказалась ниже, чем для CoMo . Модифицирование непротированной системы на основе W значительно увеличило $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ селективность, тогда как для Co - и Ni -протированных образцов наблюдалось противоположное явление — $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ селективность снизилась. Таким образом, использование калия отравляло активные центры как катализаторов на основе W , так и на основе Mo , однако морфологический эффект в случае катализаторов на основе вольфрама отличался от наблюдаемого для Mo систем [136] — степень сульфидирования активных металлов уменьшалась, а средняя длина кристаллитов активной фазы незначительно увеличивалась. В результате, коэффициент селективности $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ снижался.

Зависимость коэффициента селективности $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ от конверсии тиофена для всех групп катализаторов представлена на рисунке 3.7.

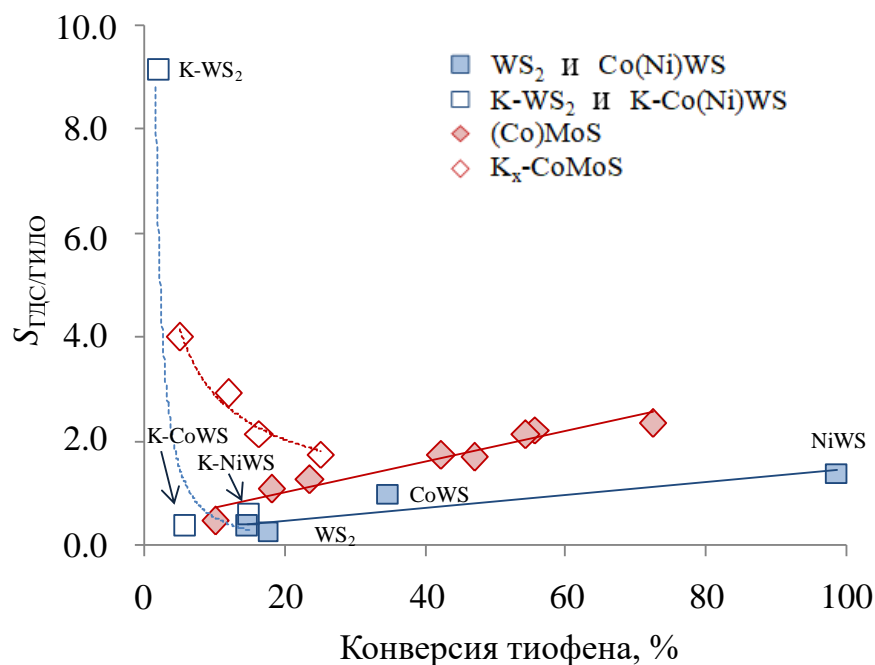


Рисунок 3.7 – Зависимость коэффициента селективности $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ в гидроочистке смеси тиофена и *n*-гексена-1 от конверсии тиофена для $\text{Co-PMo/Al}_2\text{O}_3$ [118], $\text{K}_x\text{-Co-PMo/Al}_2\text{O}_3$ [136], $(\text{K})\text{-W/Al}_2\text{O}_3$ и $(\text{K})\text{-Co(Ni)-W/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов.

Для немодифицированных образцов рост селективности сопровождался увеличением активности в реакциях ГДС, хотя значения коэффициента селективности $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ были невысокими. Добавление калия привело к обратному изменению зависимости: чем выше коэффициент селективности $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$, тем ниже конверсия тиофена. Следовательно, высокая ГДС/ГИДО селективность возможна только с одновременным уменьшением конверсии ГДС. Таким образом, при разработке состава катализатора для селективной гидроочистки БКК необходимо найти баланс между требуемой величиной коэффициента селективности $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ и необходимым уровнем ГДС конверсии, что будет обусловлено, в первую очередь составом сырья для переработки. Так, катализаторы Ni-WS/Al₂O₃ с высокой активностью в реакциях удаления серы и удовлетворительной ГДС/ГИДО селективностью являются предпочтительными для сырья с высоким содержанием серы. К-модифицированные CoMo системы предпочтительны для низкосернистого сырья с значительным количеством олефинов.

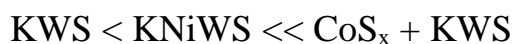
Заключение к главе 3

Введение калия повлияло как на характеристики активной фазы катализатора, так и на каталитические свойства образцов (K)-Co(Ni)-W/Al₂O₃. Модифицирование калием привело к:

- небольшому росту средней длины слоя кристаллитов (в среднем на 1,5 нм);
- снижение реакционной способности и количества активных центров катализаторов K-Co(Ni)-W/Al₂O₃, связанное со смещением первого пика восстановления из ТПВ в сторону более высоких температур;
- для модифицированных калием катализаторов наблюдался сдвиг около 1,0 эВ в сторону более низких энергий связи по сравнению с немодифицированными образцами. Указанные сдвиги можно отнести к частичному образованию октаэдрической фазы 1T-WS₂;

- значительное уменьшение содержания частиц активных фаз CoWS и NiWS с одновременным ростом количества частиц CoS_x и NiS_x;
- Модифицирование образцов калием, как промотированных, так и непромотированных, в равной степени повлияло на активность катализаторов: как ГДС, так и ГИДО конверсии снизились. Значения селективности S_{ГДС/ГИДО} также снижались для все образцов, за исключением непромотированного.

Промотированный никелем катализатор оказался более чувствительным к модификации калием, чем промотированный кобальтом образец. Включение калия в активную фазу катализатора K-Co-W/Al₂O₃ привело к образованию смеси частиц CoS_x и KWS за счет частичной миграции атомов Co, тогда как в случае K-Ni-W/Al₂O₃ активная фаза предположительно была представлена частицами KNiWS. Активность модифицированных катализаторов, в зависимости от состава частиц на поверхности катализаторов согласно РФЭС, изменялась следующим образом:



Соотнесение полученных данных для (K)-Co(Ni)-W/Al₂O₃ с каталитическими свойствами K_x-Co-PMo/Al₂O₃ образцов позволило сформировать рекомендации по применению данных систем в селективной гидроочистке БКК. Так, катализаторы Ni-WS/Al₂O₃ с высокой активностью в реакциях удаления серы и удовлетворительной селективностью S_{ГДС/ГИДО} являются предпочтительными для сырья с высоким содержанием серы. K-модифицированные CoMo системы предпочтительны для низкосернистого сырья с значительным количеством олефинов.

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ KCoMoS КАТАЛИЗАТОРОВ В СОВМЕСТНОЙ ГИДРООЧИСТКЕ СМЕСИ ТИОФЕНА И ГЕКСЕНА-1 И СЕЛЕКТИВНОМ ГИДРИРОВАНИИ СМЕСИ ГЕКСАДИЕНА-1,5 И *n*-ГЕПТЕНА-1

В данной главе рассматривается влияние типа используемого носителя (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2) на физико-химические и каталитические свойства триметаллических KCoMo/Sup (где Sup – носитель) катализаторов в совместно протекающих реакциях ГДС тиофена и ГИДО *n*-гексена-1, а также в селективном гидрировании гексадиена-1,5 в присутствии *n*-гептена-1.

4.1 Синтез, физико-химические и каталитические свойства нанесенных KCoMoS катализаторов в гидроочистке модельного БКК

Для синтеза катализаторов были использованы носители, отличающиеся друг от друга текстурными и кислотными свойствами (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Физико-химические свойства носителей, используемых для синтеза KCoMo/Sup катализаторов.

Sup	$S_{\text{БЭТ}}^1$, м ² /г	V_p^2 , см ³ /г	$R_{\text{ср}}^3$, нм	pI ⁴	Кислотность носителя, мкмоль NH ₃ ·г ⁻¹	Объем пор, имеющих радиус, %				
						< 2 нм	2-4 нм	4-20 нм	20-50 нм	>50 нм
SiO ₂	356	0.99	45	~2.1	120	0	0.4	99.0	0.4	0.2
TiO ₂	153	0.41	54	~3.5	284	0	1.1	98.1	0.6	0.3
ZrO ₂	113	0.34	39	~4	237	0	1.2	71.4	16.2	11.2
Al ₂ O ₃	200	0.62	48	~9	537	0	0.0	74.8	21.2	4.0

¹ Площадь поверхности, м²/г; ² Общий объем пор, см³/г; ³ Средний радиус пор, Å; ⁴ Значение pН в изоэлектрической точке

Кислотность носителя, определяющаяся числом кислотных центров, была разной для всех носителей. Наибольшим числом кислотных центров характеризовался Al_2O_3 , объем адсорбированного NH_3 составил 537 мкмоль/г, кислотность SiO_2 была наименьшей. Кроме того, ТПД NH_3 позволил провести сравнение силы кислотных центров для катализаторов, синтезированных на разных носителях (рисунок 4.1).

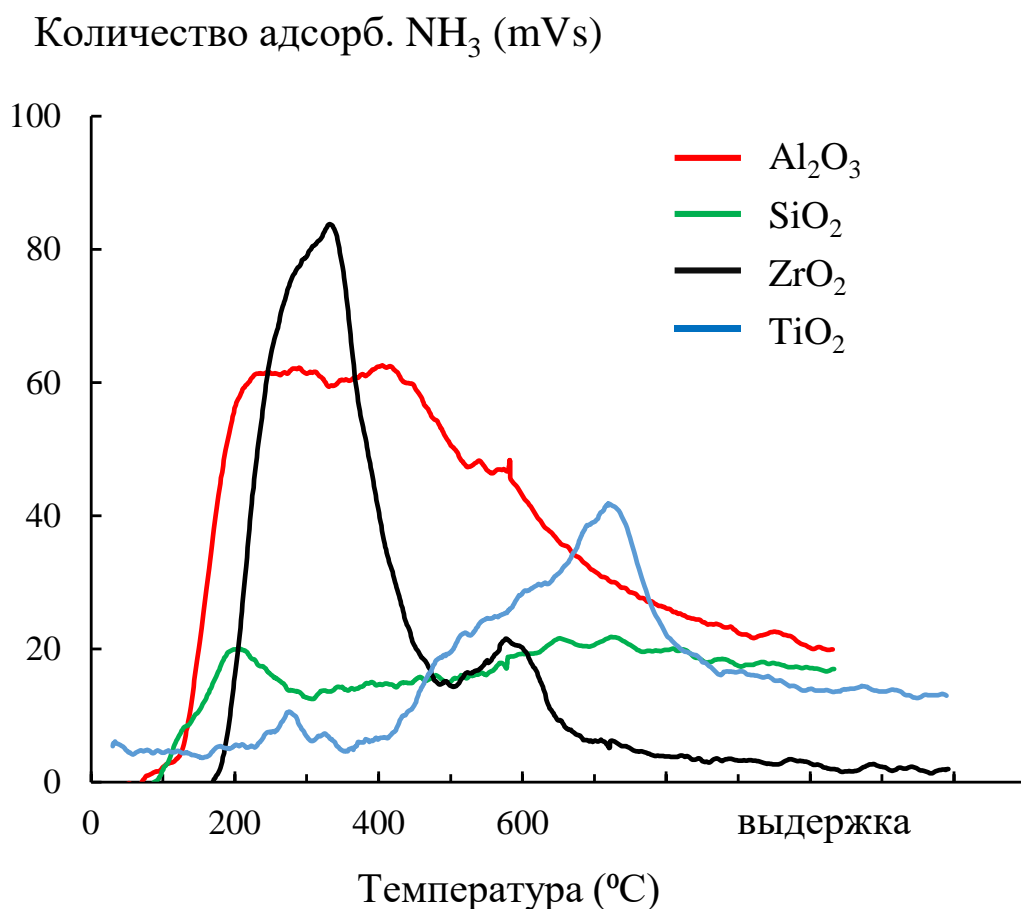


Рисунок 4.1 – Кривые ТПД аммиака для для носителей, используемых в синтезе KCoMo/Sup катализаторов.

Наиболее сильными кислотными центром, согласно ТПД NH_3 , обладал носитель TiO_2 , т.к. максимум на кривой для этого образца был смещен в область более высоких температур по сравнению с другими образцами. Для SiO_2 , характеризовавшегося наименьшим числом кислотных центров, было показано, что такие центры были наиболее слабыми.

Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для носителей представлены на рисунке 4.2.

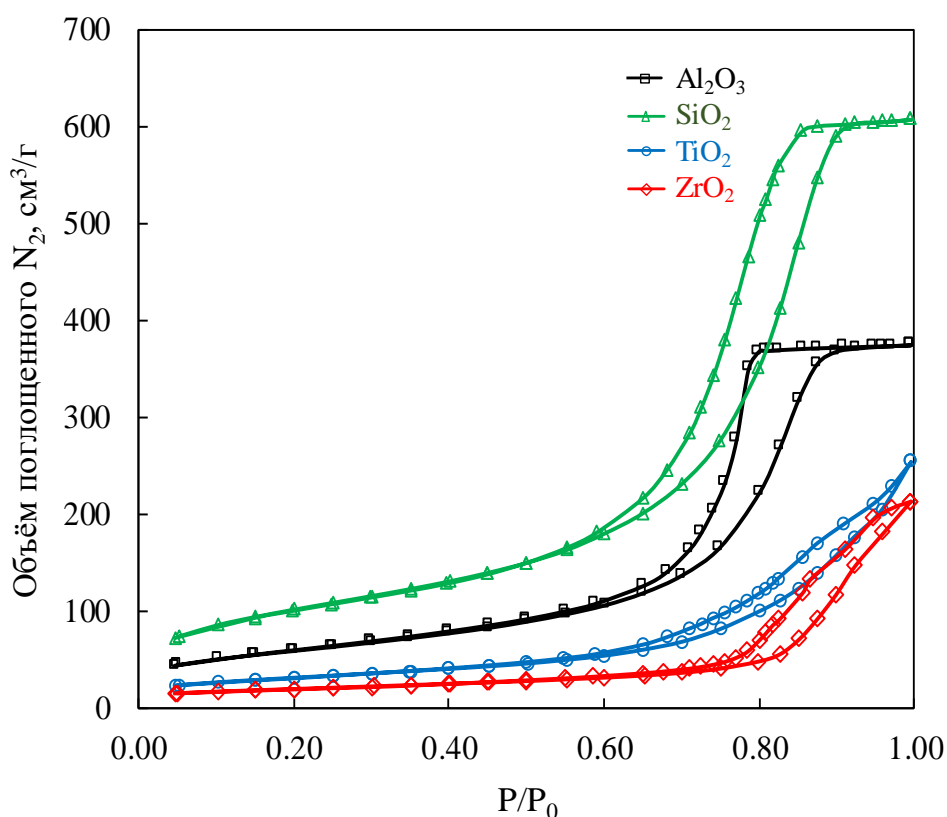


Рисунок 4.2 - Изотермы адсорбции-десорбции азота для носителей, используемых в синтезе KCoMo/Sup катализаторов.

В соответствии с классификацией пор IUPAC структура носителей характеризуется типом изотермы IV и петлей гистерезиса типа H2 (для Al₂O₃ и SiO₂) и H4 (для TiO₂ и ZrO₂). Кроме того, носители значительно различались по удельной площади поверхности и распределению пор по размерам.

Количество наносимых металлов рассчитывалось таким образом, чтобы на 1 нм² поверхности носителя приходилось 4 атома Mo. Этот прием позволяет снизить влияние значительно различавшейся удельной площади поверхности носителей на дисперсность частиц нанесённой активной фазы.

После нанесения активных компонентов удельная площадь поверхности и размер пор довольно существенно снижались по сравнению с исходными материалами (рисунок 4.3).

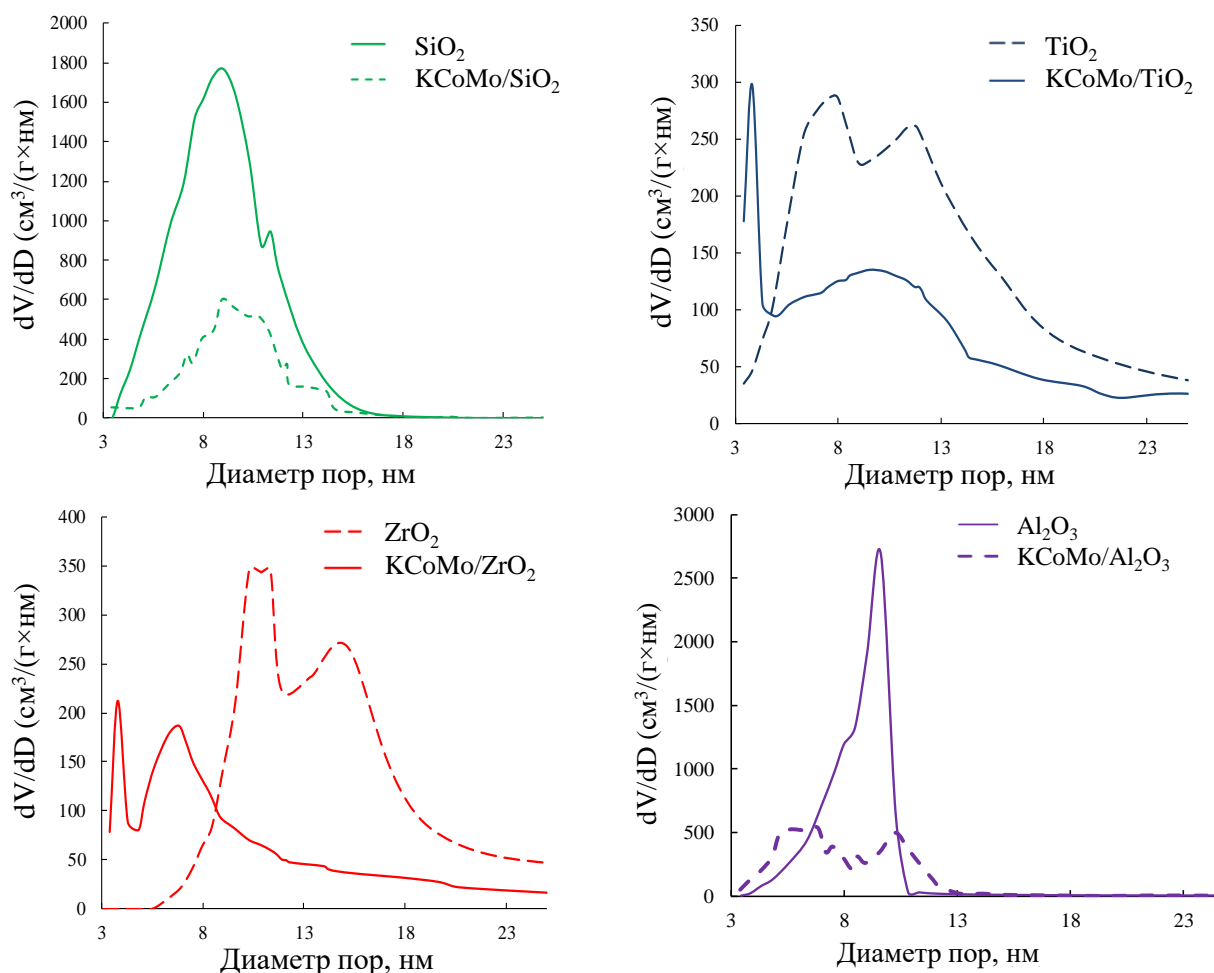


Рисунок 4.3 - Распределение размера пор по радиусам для носителей и сульфидированных KCoMoS катализаторов.

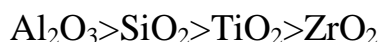
Текстуальные характеристики синтезированных KCoMo/Sup катализаторов представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 - Текстуальные характеристики сульфидированных KCoMo/Sup катализаторов.

Катализатор	$S_{БЭГ}^1$, м ² /г	V_p^2 , см ³ /г	$R_{эф}^3$, нм	Распределение пор, %				
				<2, нм	2-4 нм	4-20 нм	20-50 нм	>50 нм
KCoMo/SiO ₂	104	0.33	8.9	0	2	95	1	2
KCoMo/TiO ₂	70	0.24	3.8/9.5	0	9	59	20	12
KCoMo/ZrO ₂	50	0.17	3.8/6.8/11.6	0	8	72	15	5
KCoMo/Al ₂ O ₃	119	0.31	7.2/10.2	0	4	94	1	1

¹ Площадь поверхности, м²/г; ²Общий объем пор, см³/г; ³Эффективный радиус пор

В процессе синтеза катализаторов в качестве комплексообразователя использовалась лимонная кислота, которая при сульфидировании образовывала кокс, что приводило к образованию вторичных мезопор с меньшими размерами (3-4 нм), а также к снижению удельной площади поверхности образцов по сравнению с исходными носителями. Удельная площадь поверхности синтезированных KCoMo/Sup катализаторов в зависимости от типа используемого носителя уменьшалась в ряду:



Снижение удельной площади поверхности для всех образцов составляло более 50 %. Образцы, нанесенные на Al_2O_3 и SiO_2 , характеризовались сопоставимым объемом пор и мономодальным распределением пор с диаметрами в пределах 4-20 нм. Для катализаторов KCoMo/ TiO_2 и KCoMo/ ZrO_2 было характерно полимодальное распределение пор, представленное преимущественно мезопорами и порами с диаметром более 20 нм (59 и 32% для KCoMo/ TiO_2 , 72 и 20% - KCoMo/ ZrO_2).

Кроме того, во всех случаях снижение удельной площади поверхности было вызвано также количеством внесенных активных металлов (таблица 4.3).

Таблица 4.3 - Элементный состав синтезированных KCoMo/Sup катализаторов.

Катализатор	Содержание металлов			Атомов Mo на 1 нм ²	Мольное отношение	
	мас. %				$\frac{\text{K}}{\text{Mo}}$	$\frac{\text{Co}}{\text{Mo}}$
	Co	Mo	K			
KCoMo/ SiO_2	4.2	13.7	11.2	4	2	0.5
KCoMo/ TiO_2	2.3	7.6	6.2			
KCoMo/ ZrO_2	1.8	6.0	4.9			
KCoMo/ Al_2O_3	2.9	9.3	7.6			

На рисунке 4.4 представлены типичные ПЭМ ВР микрофотографии катализаторов. Для KCoMo/Sup образцов наиболее характерными были одно- и двухслойные частицы активной фазы.

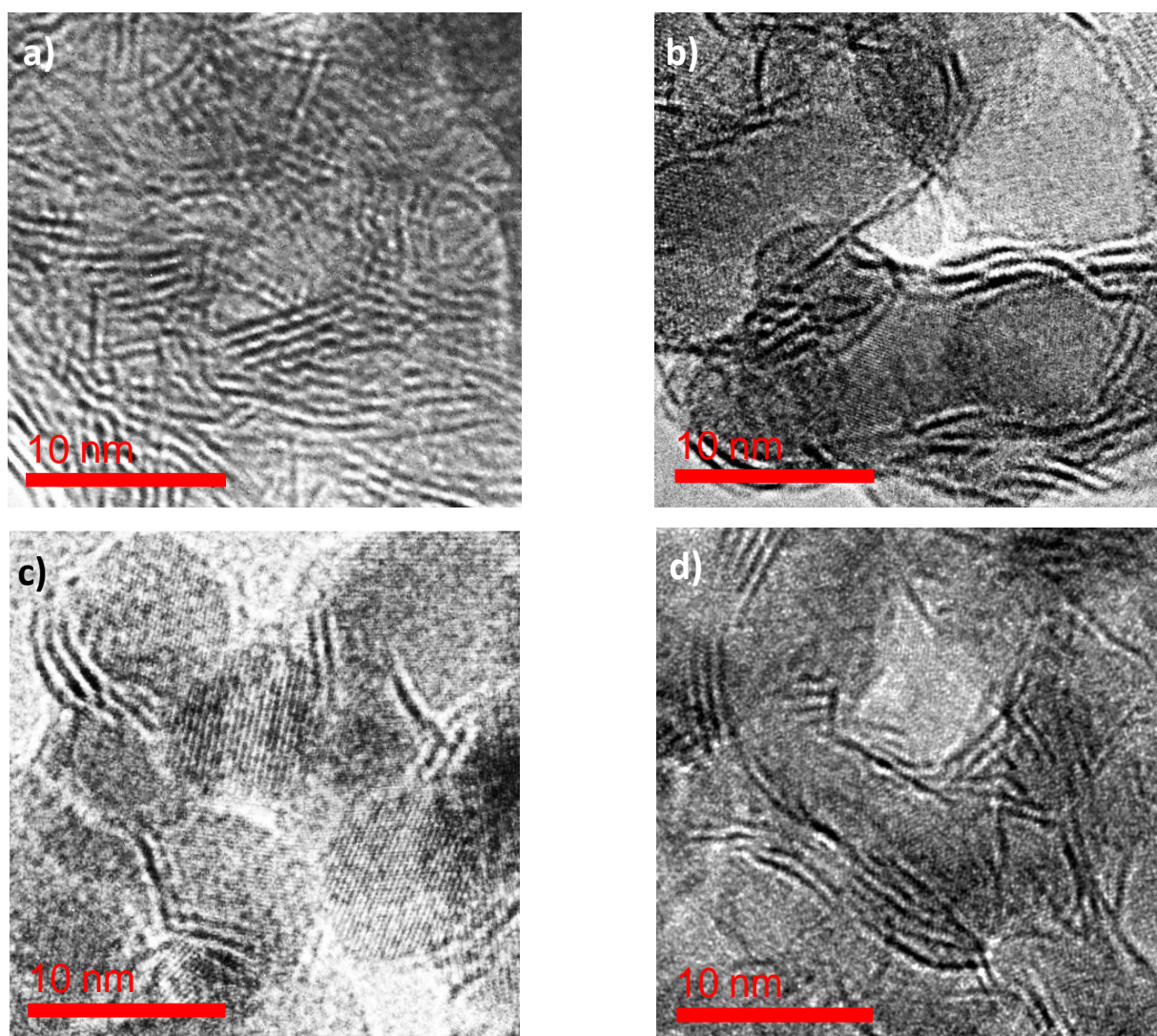


Рисунок 4.4 – ПЭМ-снимки синтезированных катализаторов.

а) KCoMo/SiO₂, б) KCoMo/TiO₂, в) KCoMo/ZrO₂, г) KCoMo/Al₂O₃

Наибольшая средняя длина кристаллитов MoS₂, а также самое высокое среднее число слоев были обнаружены для KCoMo/SiO₂ катализатора, наименьшие – для образца, синтезированного на основе ZrO₂. Таким образом, тип использованного носителя оказывал влияние на геометрические характеристики частиц активной фазы, что может быть связано с различной степенью взаимодействия носителей и предшественников активного компонента (таблица 4.4).

Таблица 4.4 - Морфология частиц активной фазы синтезированных KCoMo/Sup катализаторов.

Катализатор	\bar{L} , нм ¹	\bar{N} ²	D^3	$(f_e/f_c)_{Mo}$ ⁴	Распределение частиц по длине (% отн.)						Распределение частиц по числу слоев MoS ₂ в упаковке (% отн.)			
					<2	2–4	4–6	6–8	8–10	>10	1	2	3	>4
					нм	нм	нм	нм	нм	нм				
KCoMo/SiO ₂	6.2	2.2	0.20	8.2	0	21	39	23	10	7	23	39	26	12
KCoMo/TiO ₂	4.7	1.7	0.25	5.8	15	40	25	8	5	7	54	23	14	9
KCoMo/ZrO ₂	3.8	1.5	0.31	4.4	10	57	20	9	3	1	66	25	7	2
KCoMo/Al ₂ O ₃	4.0	1.8	0.29	4.8	13	54	24	6	2	1	48	39	10	3

¹средняя длина частиц активной фазы

²среднее число слоев MoS₂ в упаковке

³Дисперсность частиц MoS₂, рассчитанная по результатам ПЭМ ВР

⁴Реберно-угловое отношение частиц MoS₂, рассчитанное по результатам ПЭМ ВР

Анализ полученных результатов показал, что значение дисперсности частиц активной фазы для катализатора на SiO_2 было самым низким, а для катализатора на ZrO_2 –наибольшим. Для катализаторов, синтезированных на основе TiO_2 и Al_2O_3 , были характерны промежуточные значения дисперсности. Наибольшее отношение реберных активных центров к угловым обнаружено на катализаторе KCoMo/SiO_2 .

Анализ данных РФЭ спектроскопии для сульфидированных катализаторов позволил проанализировать состав и состояние всех активных металлов на поверхности носителя. Разложенные спектры $\text{Co } 2p$ синтезированных образцов представлены на рисунке 4.5.

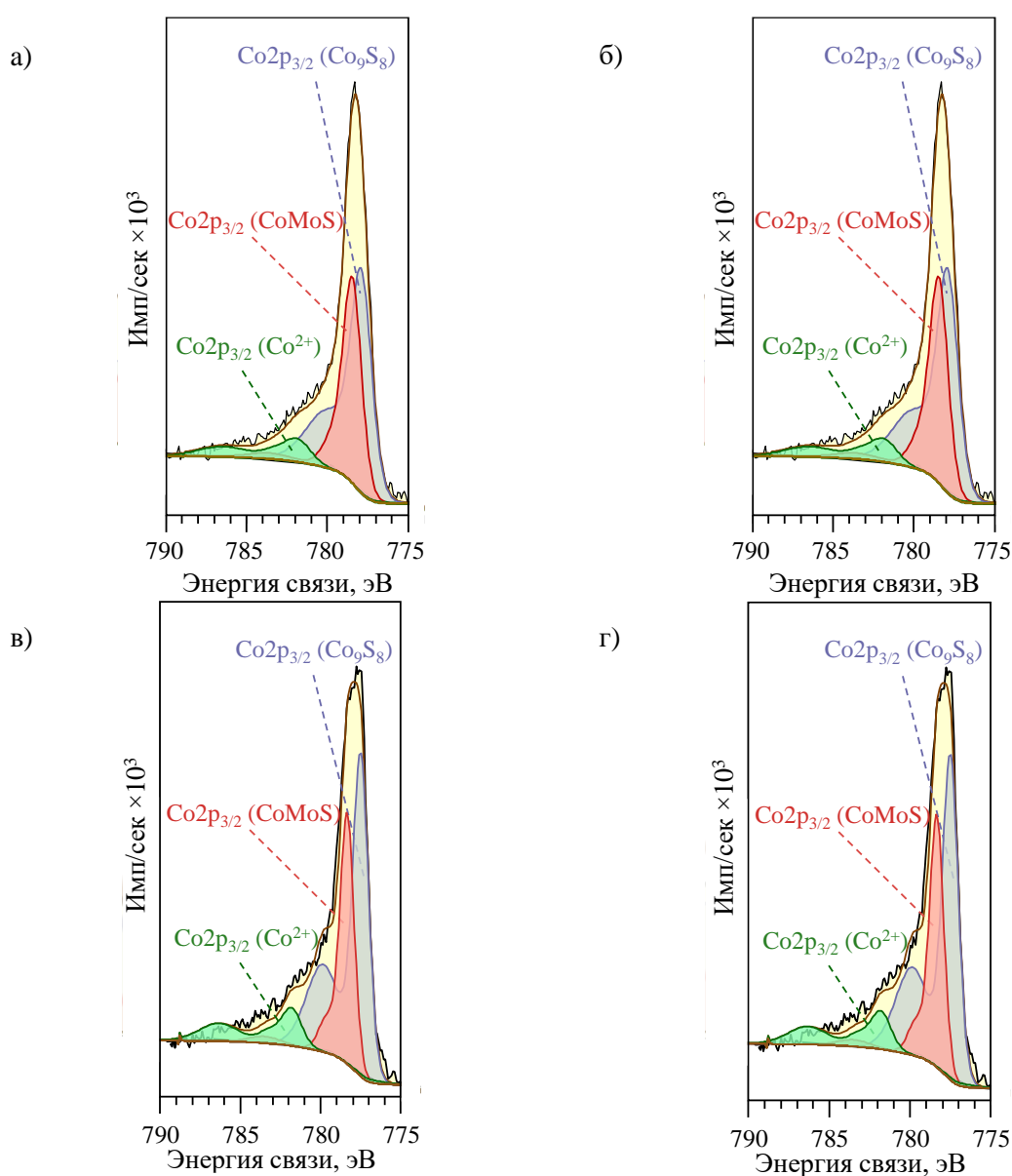


Рисунок 4.5 – РФЭ - спектры $\text{Co } 2p$ сульфидированных катализаторов.

а) KCoMo/SiO_2 , б) KCoMo/TiO_2 , в) KCoMo/ZrO_2 , г) $\text{KCoMo/Al}_2\text{O}_3$

зеленым показан Co^{2+} в оксидном состоянии; синим: CoS_x ; красным: CoMoS фаза

Энергии связи для частиц на поверхности носителей, образованных кобальтом, хорошо согласовывались с литературными данными: пик при 778,5 эВ соответствовал кобальту в составе активной CoMoS фазы, а сигналы 777,8 и 781,6 эВ – отдельным сульфидам CoS_x и Co^{2+} в оксидном состоянии, соответственно [118,136,182,199]. Использование других носителей привело к незначительному сдвигу сигналов на более 0,3 эВ в сторону более низких энергий связи для кобальта в сульфидной фазе, что можно объяснить небольшим электронным взаимодействием носителя и активной фазы.

Разложенные спектры Mo 3d синтезированных образцов показаны на рисунке 4.6.

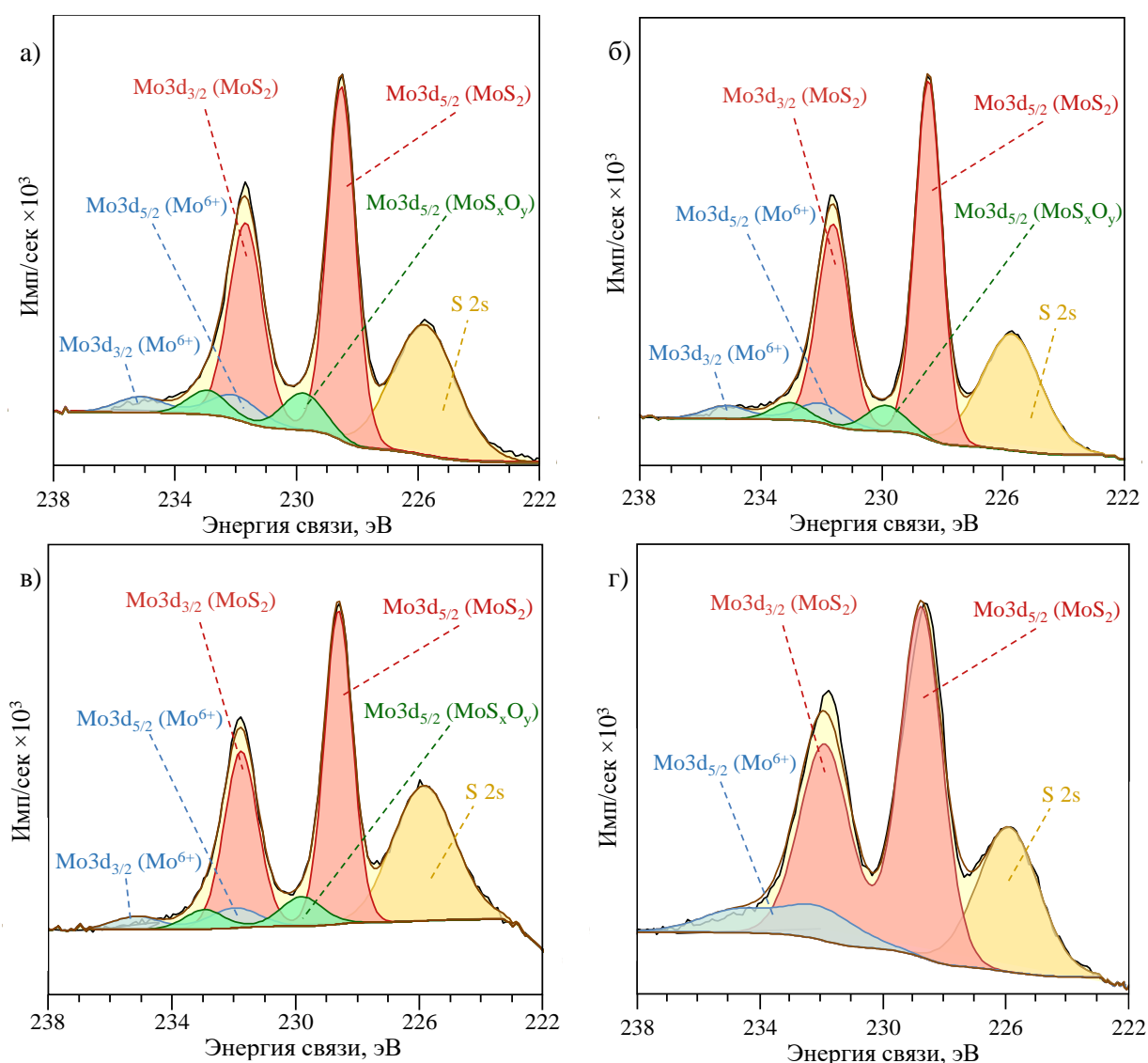


Рисунок 4.6 – РФЭ-спектры Mo 3d сульфидированных катализаторов.

а) KCoMo/SiO₂, б) KCoMo/TiO₂, в) KCoMo/ZrO₂, г) KCoMo/Al₂O₃

голубым показан Mo⁺ в оксидном состоянии; зеленым: MoS_xO_y; красным: MoS₂

Основные пики молибдена для катализаторов KCoMo/Sup также соответствовали литературным данным [118,136,182,199]: 228,6, 229,8 и 232,0 эВ для MoS₂, MoS_xO_y и Mo⁶⁺, соответственно. Энергии связи основных пиков молибдена для катализаторов, нанесенных на Al₂O₃ и альтернативные носители, также были сопоставимы между собой. Пик при энергии связи равной 161,8 эВ был отнесен к сере (S 2p_{3/2}) в сульфидах (S²⁻) [118,136,182,199] для катализатора на носителе Al₂O₃. В сигналах серы также наблюдался небольшой вклад SO₄²⁻, что характерно для модифицированных калием катализаторов на основе переходных металлов [124]. Аналогичные пики для других катализаторов также наблюдались с небольшим сдвигом на ~0,4-0,5 эВ в сторону более низких энергий. Для всех катализаторов также были обнаружены вклады K 2p_{3/2} и P 2p_{3/2} в диапазонах 292,5–293,0 и 132,8–133,8 эВ, соответственно, относящиеся к состояниям K⁺ и P²⁺ [124,182]. Энергии связей основных пиков представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 - Энергии связей (эВ), полученные из РФЭС для K, Co, Mo и S частиц на поверхности KCoMo/Sup катализаторов.

Катализатор	Co 2p _{3/2}			Mo 3d _{5/2}			S 2p _{3/2}	K 2p _{3/2}
	CoMoS	CoS _x	Co ²⁺	MoS ₂	MoS _x O _y	Mo ⁶⁺	S ²⁻	K ⁺
KCoMo/SiO ₂	778.4	777.9	781.8	228.5	229.8	232.0	161.4	293.0
KCoMo/TiO ₂	778.3	777.4	781.7	228.5	229.9	232.0	161.3	292.5
KCoMo/ZrO ₂	778.3	777.5	781.8	228.6	229.8	232.0	161.4	292.8
KCoMo/Al ₂ O ₃	778.5	777.8	781.6	228.6	229.8	232.0	161.8	292.9

Результаты разложения РФЭ-спектров KCoMo/Sup катализаторов представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 - Состав частиц на поверхности KCoMo/Sup катализаторов.

Катализатор	Содержание Co, % отн.			Содержание Mo, % отн.		
	CoMoS	CoS _x	Co ²⁺	MoS ₂	MoS _x O _y	Mo ⁶⁺
KCoMo/SiO ₂	37	54	9	79	12	9
KCoMo/TiO ₂	34	54	13	83	9	8
KCoMo/ZrO ₂	32	57	11	80	11	9
KCoMo/Al ₂ O ₃	38	47	16	82	4	14

Полученные данные указывают на то, что степень сульфидирования молибдена была одинаковой для всех образцов – концентрации MoS₂ находились в диапазоне 79–82 отн. %. Селективность образования активной фазы для катализаторов серии также была близка – относительное содержания Co в CoMoS фазе составляло 32-38 %, а более половины атомов кобальта образовывали малоактивные отдельные сульфиды CoS_x. На основе результатов РФЭС и ПЭМ ВР также было рассчитано отношение реберных центров к угловым для наночастиц CoMoS₂ (таблица 4.7).

Таблица 4.7 – Состав частиц активной фазы KCoMo/Sup катализаторов.

Катализатор	(Co/Mo) _{slab} ¹	(Co/Mo) _{edge} ²	C _{CoMoS} (% мас) ³	(f _e /f _c) _{CoMo} ⁴
KCoMo/SiO ₂	0.25	1.3	0.85	10.6
KCoMo/TiO ₂	0.33	1.3	1.42	7.4
KCoMo/ZrO ₂	0.41	1.4	0.81	6.0
KCoMo/Al ₂ O ₃	0.24	0.8	0.75	5.0

¹степень декорирования кобальтом частиц MoS₂ фазы;

²степень промотирования ребер кристаллитов CoMoS;

³эффективное содержание Co в CoMoS фазе;

⁴реберно-угловое отношение частиц MoS₂, рассчитанное по результатам ПЭМ ВР и РФЭС.

Анализ морфологии частиц активной фазы KCoMo/Sup, рассчитанной на основе результатов РФЭС и ПЭМ ВР катализаторов, показал, что наибольшим значением (f_e/f_c)_{CoMo} обладал катализатор, синтезированный на

основе SiO_2 , что, в соответствии с [118], позволяет прогнозировать наибольшее значение селективности $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ среди всех катализаторов серии для образца KCoMo/SiO_2 .

ТПВ-профили сульфидированных KCoMo/Sup катализаторов представлены на рисунке 4.7. Температура первого пика связана с восстановлением серы на ребрах и косвенно указывает на реакционную способность активных центров, тогда как площадь пика восстановления прямо пропорциональна количеству активных центров [154,185].

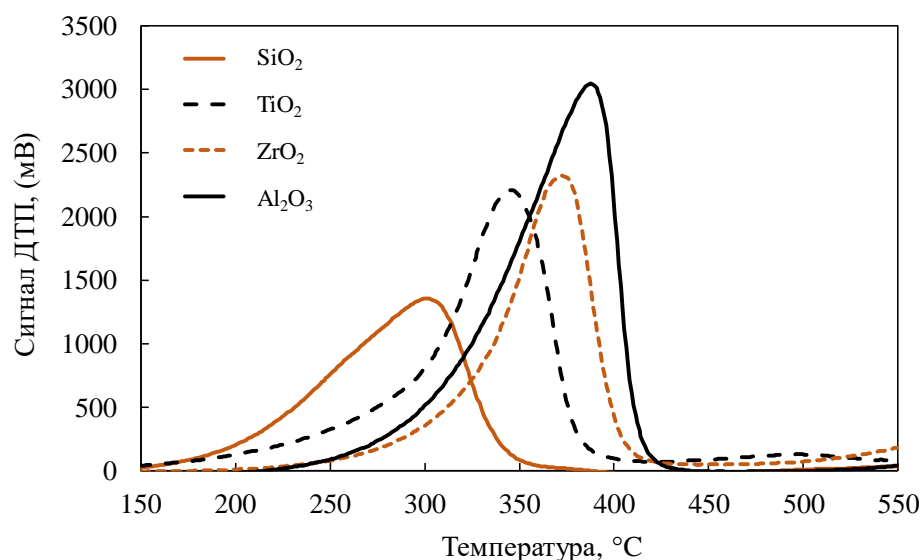


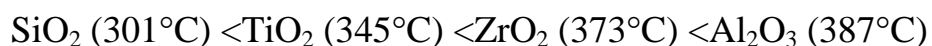
Рисунок 4.7 – Кривые ТПВ KCoMo/Sup катализаторов.

Результаты проведения ТПВ образцов триметаллических KCoMo/Sup катализаторов представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Результаты ТПВ для образцов KCoMo/Sup катализаторов

Катализатор	Пик № 1		Пик № 2		Пик № 3		Сумма
	°C	мкмоль/г	°C	мкмоль/г	°C	мкмоль/г	
KCoMo/SiO_2	301	1211	-	-	-	-	1211
KCoMo/TiO_2	345	1732	498	105	852	747	2585
KCoMo/ZrO_2	373	1433	583	253	850	152	1838
$\text{KCoMo/Al}_2\text{O}_3$	387	2215	610	203	-	-	2418

Согласно полученным результатам, прочность связи Mo-S увеличивалась в следующем ряду:



В то же время количество активных центров для катализатора на Al_2O_3 было наибольшим по сравнению с другими образцами, а для катализатора на SiO_2 содержание активных центров с высокой реакционной способностью оказалось наименьшим.

Каталитические свойства синтезированных KCoMo/Sup катализаторов в гидроочистке смеси тиофена и *n*-гексена-1 представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Каталитические свойства KCoMo/Sup катализаторов в гидроочистке смеси тиофена и *n*-гексена-1 ($T=250^\circ\text{C}$, $P = 1.5 \text{ МПа}$, $\text{ОСПС} = 5 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{сырье} = 100 \text{ нл/л}$).

Катализатор	Конверсия (%)		Константа скорости $\times 10^5$ (моль $\text{ч}^{-1} \text{ г}^{-1}$)		<i>TOF</i> ($\times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$)		$S_{\text{ГДС/ГИДО}}$
	ГДС	ГИДО	$k_{\text{ГДС}}$	$k_{\text{ГИДО}}$	ГДС	ГИДО	
KCoMo/SiO ₂	4	1	0.9	21	0.23	5	6.2
KCoMo/TiO ₂	36	26	9.5	865	1.14	110	1.5
KCoMo/ZrO ₂	4	2	1.0	62	0.25	17	2.1
KCoMo/Al ₂ O ₃	22	9	5.5	302	0.90	53	2.5

При температуре проведения процесса равной 250°C наиболее активным образцом как в ГДС, так и в ГИДО был образец, нанесенный на TiO_2 (константы скорости реакции составляли 9.5×10^5 и 865×10^5 моль $\text{ч}^{-1} \text{ г}^{-1}$, соответственно). Для катализатора KCoMo/Al₂O₃ были характерны примерно вдвое меньшее значение конверсии тиофена и втрое – конверсии *n*-гексена-1. В то же время селективность $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ образца, нанесенного на Al_2O_3 , была выше, чем у катализатора, синтезированного с использованием TiO_2 (2.5 по

сравнению с 1.5). Константы скорости реакции ГДС для катализаторов на SiO_2 и ZrO_2 были равны $\sim 0.9 \times 10^5$ моль $\text{ч}^{-1} \text{г}^{-1}$, тогда как константа скорости ГИДО для катализатора $\text{KCoMo}/\text{ZrO}_2$ была в три раза выше, чем для катализатора на SiO_2 (62×10^5 по сравнению с 21×10^5 моль $\text{ч}^{-1} \text{г}^{-1}$). При этом катализатор, нанесенный на оксид кремния, демонстрировал наибольшую селективность $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ (6.5), что хорошо согласуется с его геометрическими характеристиками активной фазы (таблица 4.4) [118].

Температурные зависимости ГДС и ГИДО конверсий для исследуемых образцов представлены на рисунке 4.8.

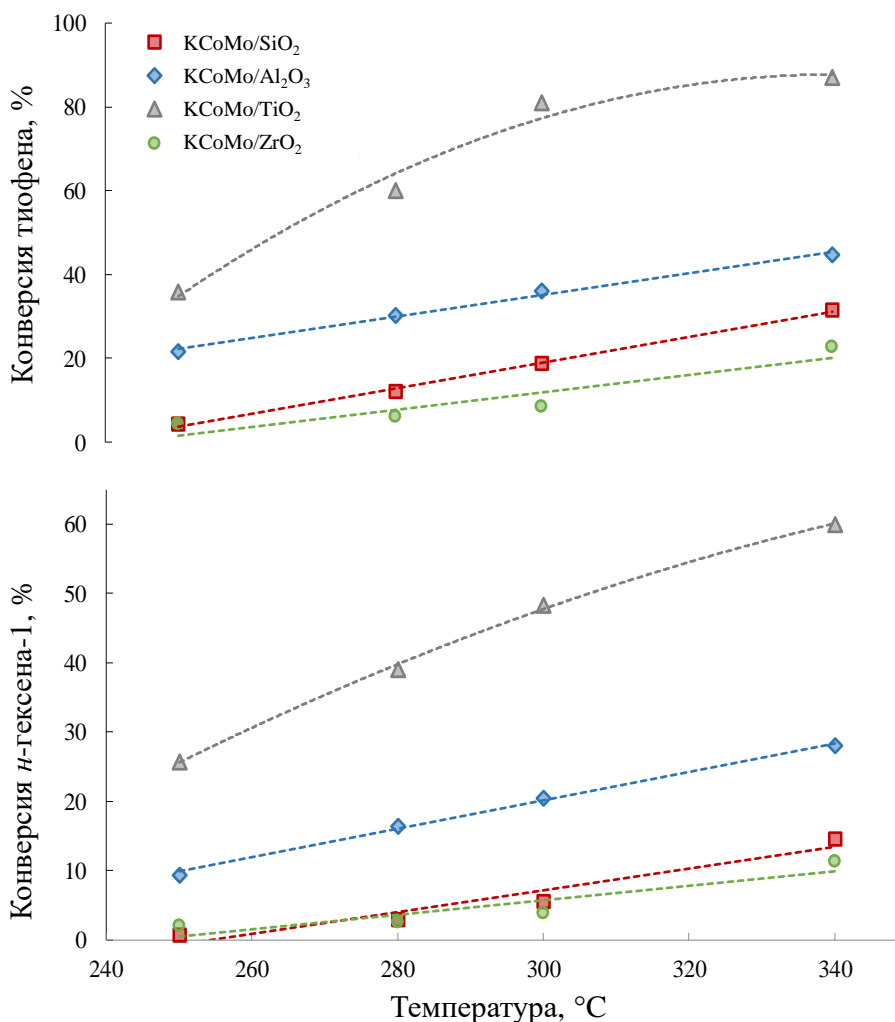


Рисунок 4.8 – Зависимость конверсии тиофена и *n*-гексена-1 от температуры процесса для KCoMo/Sup катализаторов.

С повышением температуры ГДС и ГИДО активность закономерно возрастала для всех катализаторов. Во всем температурном диапазоне катализатор $\text{KCoMo}/\text{TiO}_2$ показал наибольшие значения конверсии, тогда как образцы на SiO_2 и ZrO_2 проявили низкие и сопоставимые уровни активности.

Селективность $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ синтезированных катализаторов сильно различалась в зависимости от типа используемого носителя (рисунок 4.9).

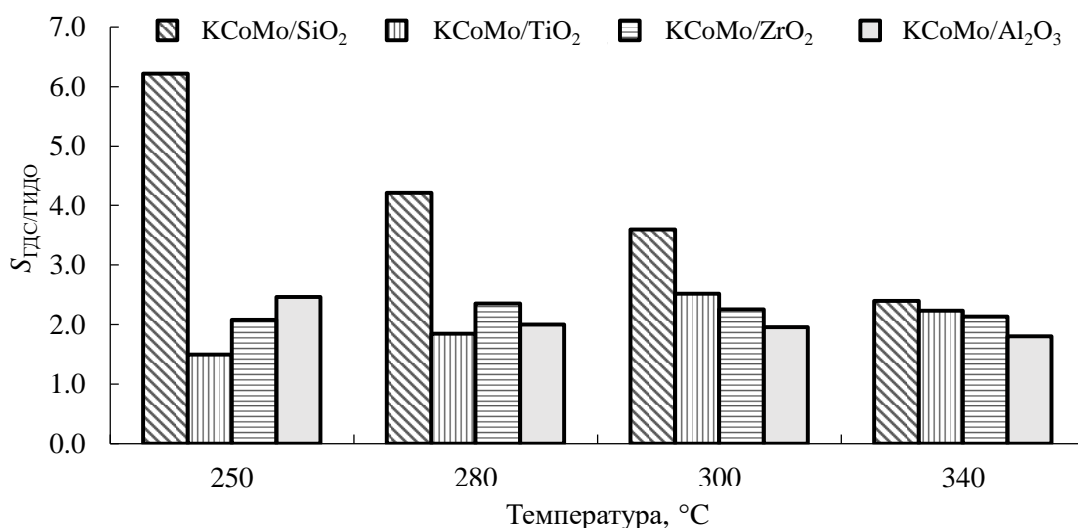


Рисунок 4.9 – Зависимость селективности $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ от температуры проведения процесса для KCoMo/Sup катализаторов.

С ростом температуры селективность катализаторов, нанесенных на ZrO_2 и TiO_2 возрастала, в то время как для образцов на SiO_2 и Al_2O_3 – снижалась. При температуре проведения процесса равной $340\text{ }^\circ\text{C}$ значения $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ были сопоставимы для всех катализаторов, при этом селективность образца $\text{KCoMo}/\text{SiO}_2$ была наибольшей во всем диапазоне температур.

Также для синтезированных KCoMo/Sup катализаторов были рассчитаны значения частоты оборотов TOF в реакциях ГДС и ГИДО (таблица 4.9). Наибольшая производительность каталитических центров в реакциях ГДС и ГИДО была характерна для катализатора на основе TiO_2 (1.14×10^{-4} и $110 \times 10^{-4}\text{ c}^{-1}$, соответственно). Образец $\text{KCoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ показал умеренные значения TOF : примерно в 1.5 раза ниже для ГДС и в 2.0 раза ниже для ГИДО по сравнению с катализатором на основе TiO_2 . Значение частоты оборотов в реакции ГИДО для образца $\text{KCoMo}/\text{ZrO}_2$, а также константа скорости были

выше, чем для катализатора $\text{KCoMo}/\text{SiO}_2$, тогда как значения TOF в реакции ГДС для образцов оказались близкими (константы скорости реакции в ГДС для двух катализаторов также были равны).

Линеаризация соотношений между константами скорости ГДС и ГИДО и температурой процесса в аррениусовских координатах (рисунок 4.10) позволила рассчитать кажущуюся энергию активации $E_A^\#$ и предэкспоненциальный множитель $\ln A$ для каждого катализатора (таблица 4.11).

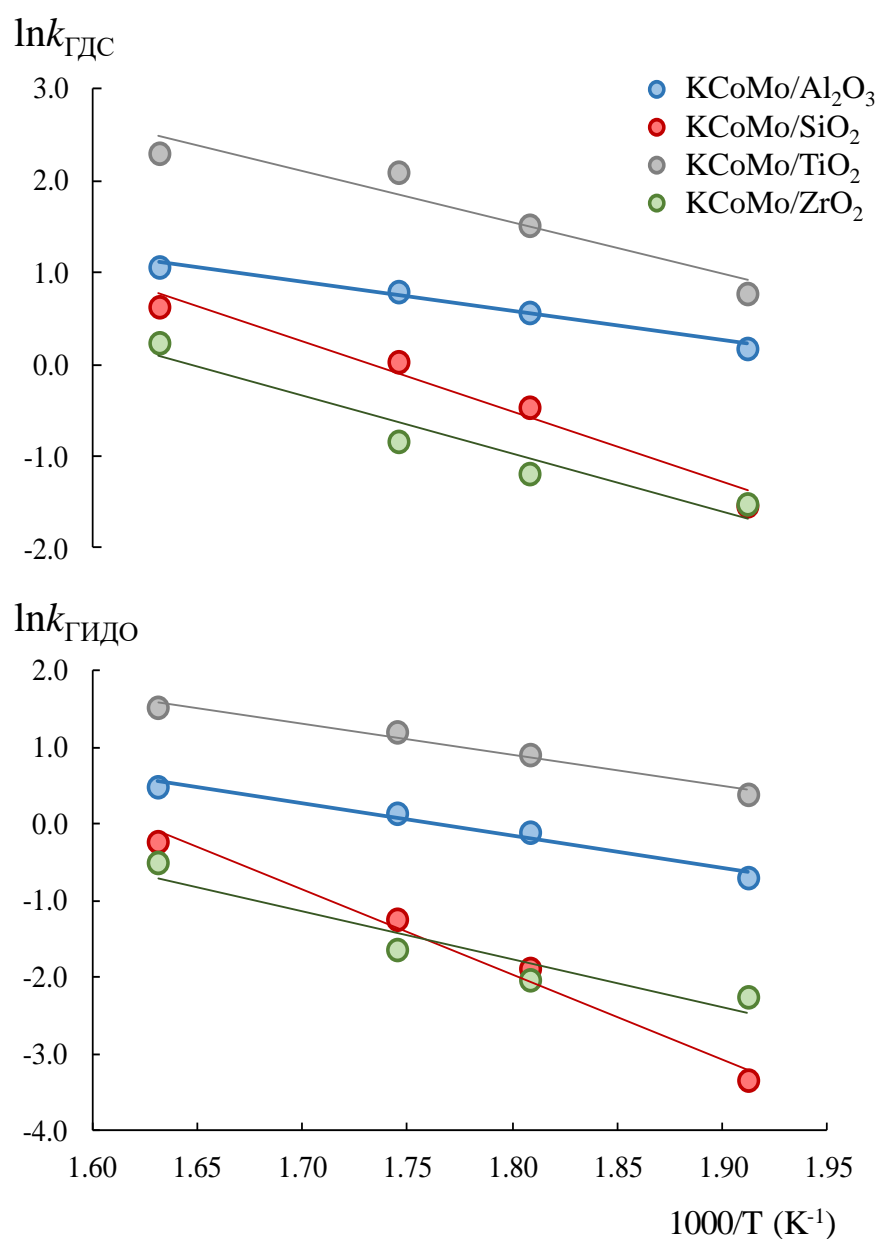


Рисунок 4.10 - Аррениусовская зависимость констант скоростей реакций ГДС ($k_{\text{ГДС}}$, ч^{-1}) и ГИДО ($k_{\text{ГИДО}}$, ч^{-1}) на KCoMo/Sup катализаторах.

Таблица 4.11 – Кажущаяся энергия активации и предэкспоненциальный множитель для KCoMo/Sup катализаторов.

Катализатор	$E_A^\#$ (кДж моль ⁻¹)		lnA	
	ГДС	ГИДО	ГДС	ГИДО
KCoMo/SiO ₂	65.5±0.7	93.1±0.8	13.7±0.9	18.2±1.3
KCoMo/TiO ₂	46.5±0.9	33.4±0.3	14.3±0.7	7.9±0.5
KCoMo/ZrO ₂	54.4±0.9	53.2±1.1	9.7±0.8	10.7±0.8
KCoMo/Al ₂ O ₃	29.8±0.3	35.5±0.4	6.4±0.4	7.5±0.5

Наибольшие значения $E_A^\#$ в ГДС, а также в реакциях ГИДО были получены на катализаторе KCoMo/SiO₂ (63.7 и 91.5 кДж/моль, соответственно). Самая низкая кажущаяся энергия активации в ГДС была обнаружена на образце, нанесенном на Al₂O₃ (29.8 кДж/моль), а в ГИДО - на катализаторе, нанесенном на TiO₂ (33.4 кДж/моль).

Активная фаза синтезированных образцов представляла собой кристаллиты CoMoS, модифицированные калием, и характеризовалась приблизительно равным распределением пор по радиусам (без микропор и менее 10% пор в диапазоне радиусов 2-4 нм), соответственно различия кинетических характеристик можно объяснить эффектом носителя, в частности кислотностью, изоэлектрической точкой и силой взаимодействия между частицами активной фазы и носителем, но не составом активной фазы или диффузионными ограничениями. Для подтверждения этого была построена зависимость предэкспоненциального множителя lnA от значений кажущейся энергии активации $E_A^\#$ (рисунок 4.11).

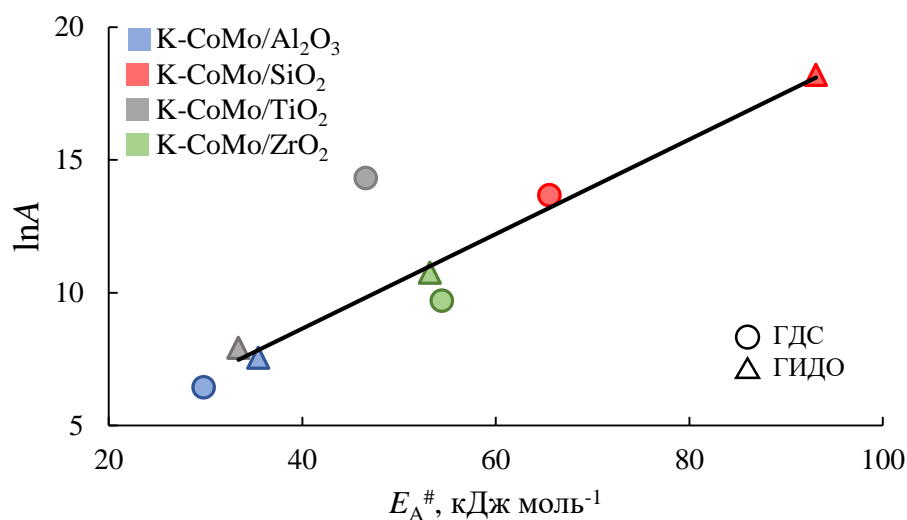


Рисунок 4.11 – Компенсационная зависимость между предэкспоненциальными множителями $\ln A$ и кажущимися энергиями активаций реакций ГДС (●) и ГИДО (▲) для KCoMo/Sup катализаторов.

Вид линий тренда данной зависимости ГДС и ГИДО свидетельствует о наличии кинетического «компенсационного эффекта» - в ряду $\text{SiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$ происходило снижение количества ГДС и ГИДО активных центров, но возрастала их сила. Образцу, нанесенному на TiO_2 , в реакции ГДС соответствовал отличающийся от остальных катализаторов характер данной зависимости – он обладал бóльшим количеством более слабых центров, чем образец KCoMo/Al₂O₃. Это явление может быть связано с эпитаксиальным взаимодействием частиц активной фазы с носителем. С помощью DFT моделирования коллективом под руководством P. Raybaud [154] было установлено, что при образовании кристаллитов MoS₂ между Мо-ребром и поверхностью TiO_2 возникала эпитаксиальная связь. В результате этого активная фаза, нанесенная на TiO_2 , была представлена серодефицитными частицами с более высоким соотношением Мо-ребра к S-ребру по сравнению с оксидом алюминия, что вызывало повышенную активность.

В то же время значения *TOF* для образца, синтезированного на основе TiO_2 , противоречили литературным данными для немодифицированной системы CoMo/TiO₂, что может быть объяснено следующим образом.

Промотирование частиц MoS_2 кобальтом дестабилизировало эпитаксиальное взаимодействие на анатазе, что привело к получению меньшего количества незакрепленных краевых активных центров на TiO_2 по сравнению с Al_2O_3 . Модифицирование компонентов активной фазы калием приводило к образованию более электронодефицитных центров KCoMoS [200], что могло способствовать изменению энергий взаимодействия между носителем и частицами активной фазы и, как следствие, изменению продуктивности активных центров. Тем не менее, есть несколько исследований, показывающих лучшую активность катализатора CoMo/TiO_2 в реакциях ГДС по сравнению с образцом $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ [158,201]. Низкая производительность катализатора, нанесенного на ZrO_2 , также согласуется с данными из открытых источников [202–204].

Для подобных каталитических систем из литературы известны ряд корреляций между структурой и свойствами для немодифицированных и модифицированных калием катализаторов селективной гидроочистки БКК [118,136]. Так, было обнаружено, что $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ прямо пропорциональна средней длине частиц активной фазы, а также коэффициенту промотирования ребер кристаллитов MoS_2 . Более того, высокая селективность также связана с высоким соотношением количества атомов Co на ребрах к количеству атомов Co на углах фазы (таблица 4.7).

Для того чтобы понять, является ли разница в активности исследуемых образцов следствием влияния природы носителя или только геометрических характеристик фазы были построены трехмерные зависимости значений TOF для ГДС тиофена и ГИДО *n*-гексена-1 на KCoMo и $\text{K}_x\text{-CoMo/Al}_2\text{O}_3$ катализаторах [136] от средних длины и числа слоев кристаллитов CoMoS_2 (Рисунок 4.12).

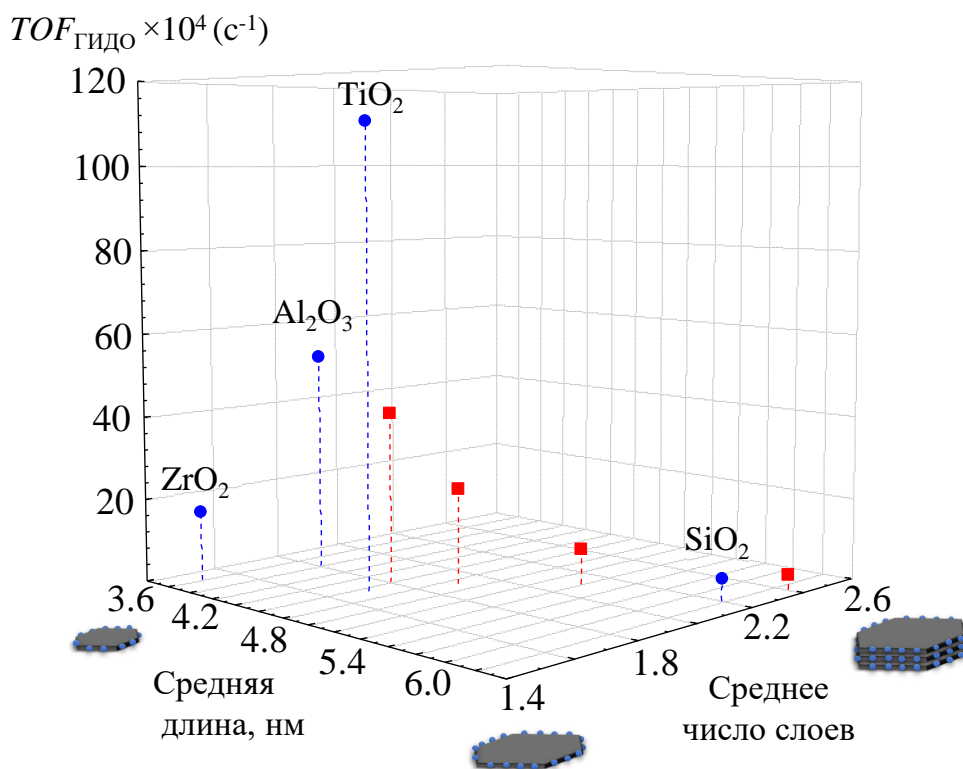
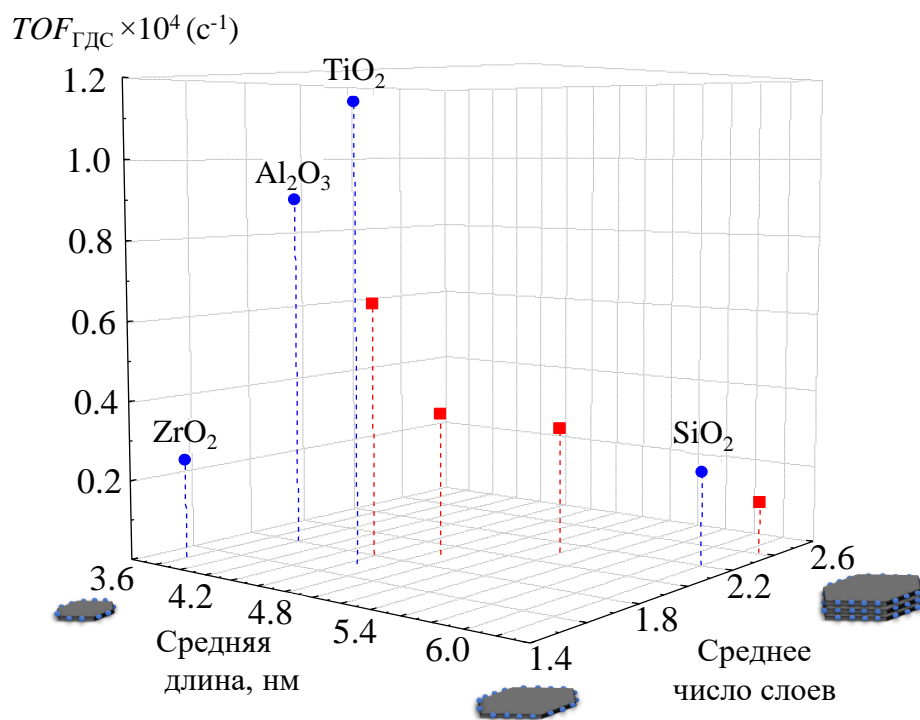


Рисунок 4.12 – трехмерные зависимости значений для реакций ГДС тиофена и ГИДО *n*-гексена-1 на KCoMo/Sup (●) и K_x-(Co)Mo/Al₂O₃ [136] (■) катализаторах от средних длины и числа слоев кристаллитов (Co)MoS₂.

Активность образцов, нанесенных на Al₂O₃ и SiO₂, хорошо коррелировала с активностью K_x-CoMo/Al₂O₃ катализаторов с различным

содержанием калия – значения TOF ГДС и ГИДО снижаются с ростом линейных размеров фазы что указывает на сходство природы активных центров для реакций ГДС и ГИДО, полученных на Al_2O_3 и SiO_2 . Высокие значения TOF ГДС и ГИДО для катализатора на TiO_2 и низкие – на ZrO_2 , в совокупности с геометрическими характеристиками активной фазы позволяют утверждать о другом типе активных центров, нежели чем у катализаторов, нанесенных на Al_2O_3 и SiO_2 .

Зависимость коэффициента селективности $S_{ГДС/ГИДО}$ от отношения количества реберных и угловых $CoMo$ центров для катализаторов $KCoMo/Sup$ и K_x-CoMo/Al_2O_3 [136] представлена на рисунке 4.13.

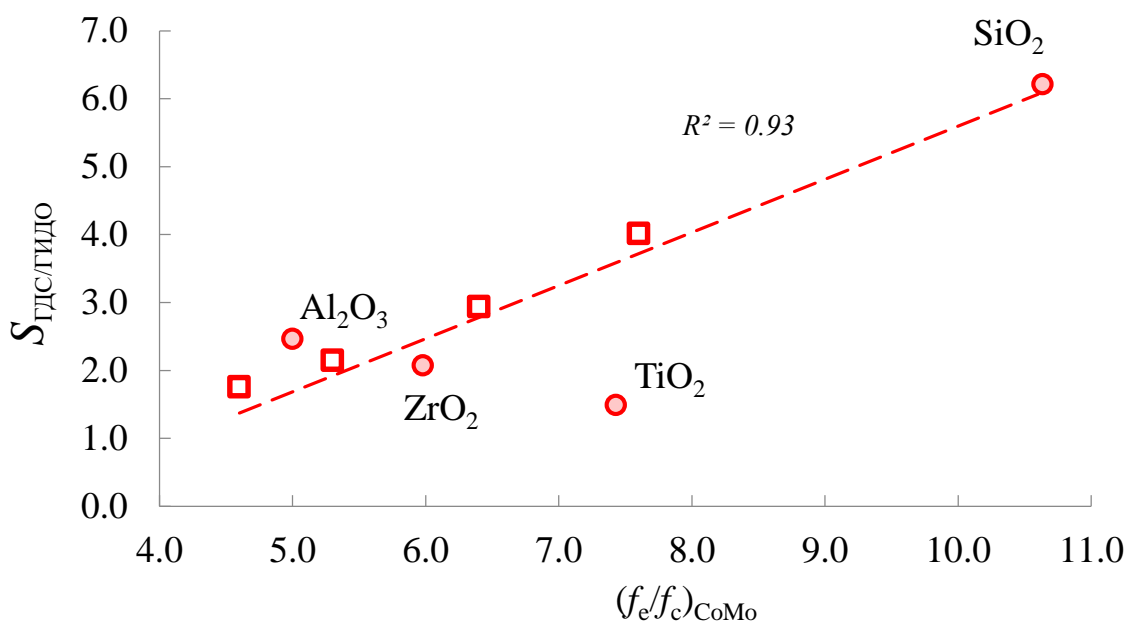


Рисунок 4.13 - Зависимость коэффициента селективности $S_{ГДС/ГИДО}$ от отношения количества реберных и угловых атомов Co для катализаторов $KCoMo/Sup$ и K_x-CoMo/Al_2O_3 [136].

Селективность для катализаторов на ZrO_2 , SiO_2 и Al_2O_3 хорошо коррелировала с селективностью образцов K_x-CoMo/Al_2O_3 ($R^2 = 0.93$), что указывает на сходство природы активных центров для реакций ГДС и ГИДО, полученных на трех разных носителях. о значительном влиянии

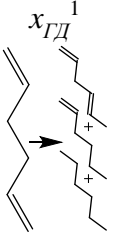
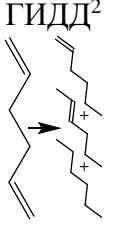
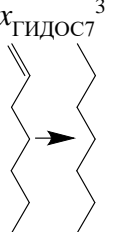
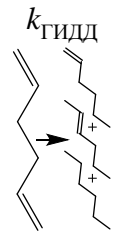
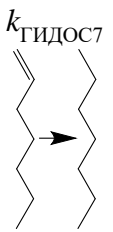
эпитаксиального взаимодействия частиц активной фазы с носителем на природу активных центров катализаторов, нанесенных на TiO_2 .

4.2 Каталитические свойства нанесенных KCoMoS катализаторов в селективном гидрировании гексадиена-1,5.

В данном разделе рассматриваются каталитические характеристики синтезированных KCoMo/Sup в реакции селективного гидрирования диенов до олефинов.

Синтезированные KCoMo/Sup катализаторы были исследованы в реакциях селективного гидрирования смеси 1,5-гексадиена и *n*-гептена-1, результаты приведены в таблице 3.17.

Таблица 3.17 - Каталитические свойства KCoMo/Sup катализаторов в селективном гидрировании смеси 1,5-гексадиена и *n*-гептена-1.

Катализатор	Степень превращения (%)			Константа скорости $\times 10^4$ (моль ч ⁻¹ г ⁻¹)		$SF_{C_6=}/C_6$ ⁴
	$x_{ГД}$ ¹ 	ГИДД ² 	$x_{Гидос7}$ ³ 	$k_{ГИДД}$ 	$k_{Гидос7}$ 	
KCoMo/SiO ₂	52	31	1	10.1	1.5	0.8
KCoMo/TiO ₂	93	77	9	39.8	13.1	3.9
KCoMo/ZrO ₂	47	40	5	14.1	10.5	3.4
KCoMo/Al ₂ O ₃	60	49	10	18.1	14.3	4.0

¹ конверсия *n*-гексадиена-1,5, рассчитанная по формуле (2.23)

² степень гидрирования *n*-гексадиена-1,5, рассчитанная по формуле (2.25)

³ конверсия *n*-гептена-1, рассчитанная по формуле (2.24)

⁴ селективный фактор, показывающий отношение гексенов к *n*-гексану в гидрогенизате, рассчитанный по формуле (2.29)

Наибольшая активность в конверсии гексадиена-1,5 (включая реакции гидрирования и изомеризации двойной связи) была получена на катализаторе KCoMo/TiO_2 , а самая низкая - на образце, нанесенном на ZrO_2 . В то же время наиболее активным катализатором в гидрировании по маршруту ГИДД также был образец KCoMo/TiO_2 (константа скорости реакции составляла $39,8 \times 10^4$ моль $\text{ч}^{-1} \text{г}^{-1}$), наименее - KCoMo/SiO_2 (константа скорости реакции составляла $10,1 \times 10^4$ моль $\text{ч}^{-1} \text{г}^{-1}$). Наибольшая активность в конверсии *n*-гептена-1 была получена на катализаторе $\text{KCoMo/Al}_2\text{O}_3$ (константа скорости реакции составляла $14,3 \times 10^4$ моль $\text{ч}^{-1} \text{г}^{-1}$). Для оценки селективности катализаторов был введен селективный фактор $SF_{C_6=/C_6}$, показывающий отношение гексенов к *n*-гексану в гидрогенизате. Значение $SF_{C_6=/C_6} > 1$ указывает на преобладание реакций гидрирования *n*-гексадиена-1,5 по одной связи над полным гидрированием. Наиболее высокий уровень селективности был получен для катализаторов на носителях TiO_2 и Al_2O_3 , 4,0 и 3,9, соответственно. Значение $SF_{C_6=/C_6}$ для катализатора KCoMo/SiO_2 оказалось ниже 1.

Катализатор гидроочистки БКК должен быть высокоселективным по отношению к реакциям ГДС и обладать максимально низкой активностью в гидрировании олефинов для достижения ультранизкого содержания серы в гидрогенизате и минимального снижения октанового числа. Кроме того, предполагается, что такой катализатор должен быть селективным в отношении частичного гидрирования диолефина. Проведение гидрооблагораживания БКК на одном катализаторе, селективном для обоих процессов позволило бы получить дополнительный положительный экономический эффект за счет снижения ресурсных и энергетических затрат. Для оценки возможности использования единой для двух процессов каталитической композиции была построена зависимость селективного фактора $SF_{C_6=/C_6}$ в селективном гидрировании гексадиена-1,5 от селективности $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ в процессе совместной гидроочистки смеси тиофена и *n*-гексена-1 (рисунок 3.21).

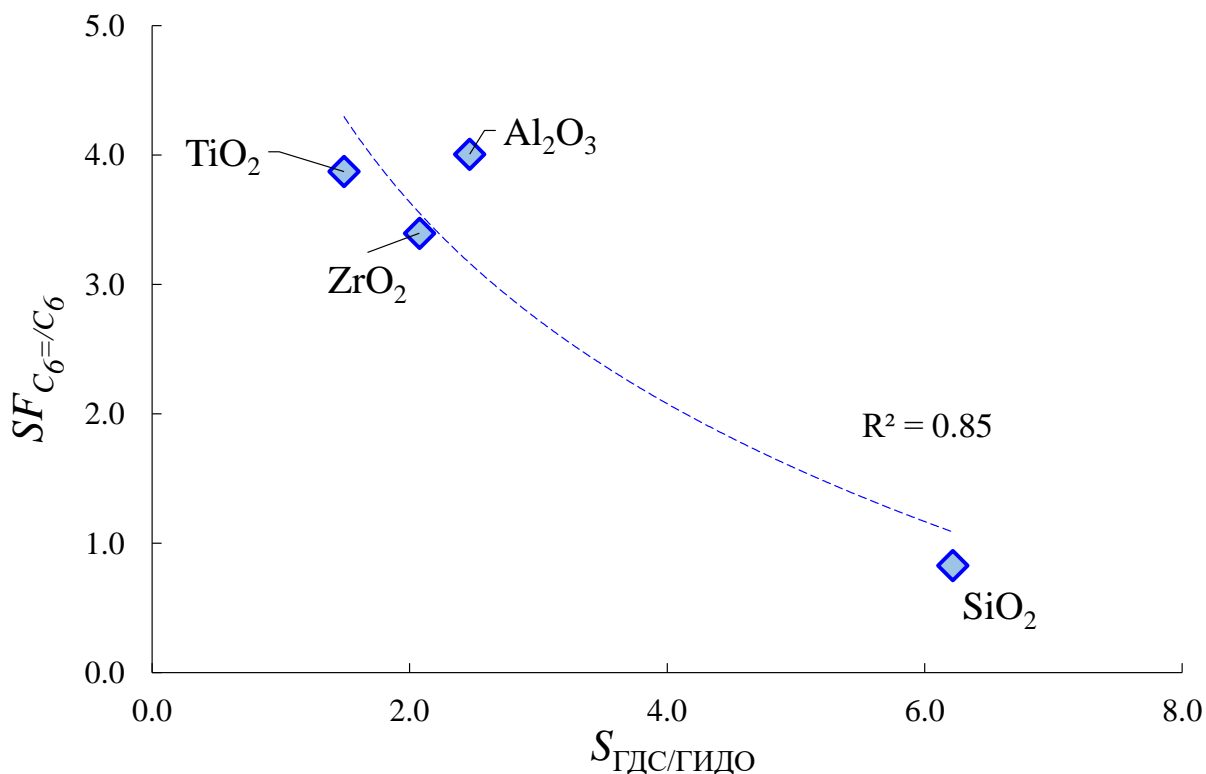


Рисунок 3.21 - Зависимость селективного фактора $SF_{C_6=/C_6}$ в селективном гидрировании гексадиена-1,5 от коэффициента селективности в гидроочистке смеси тиофена и *n*-гексена-1 на KCoMo/Sup катализаторах.

Зависимость селективного фактора $SF_{C_6=/C_6}$ от коэффициента селективности $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ обратная: чем выше значение коэффициента селективности $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$, тем ниже $SF_{C_6=/C_6}$ и наоборот. Таким образом, невозможно проводить селективную гидроочистку БКК и селективное гидрирование диенов в БКК одновременно на одном катализаторе, требуется разделить процессы и для каждого следует выбирать наиболее подходящую каталитическую систему с требуемой конверсией сырья и селективностью.

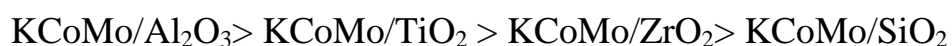
Заключение к главе 4

Тип используемого носителя (Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂ и TiO₂) существенно влияет на морфологию частиц активной фазы, а также на каталитические

свойства в совместной гидроочистке смеси тиофена и *n*-гексена-1 и селективном гидрировании смеси гексадиена-1,5 и *n*-гептена-1.

Образец KCoMo/TiO₂ демонстрировал наибольшую активность как в ГДС тиофена, так и в ГИДО и, как следствие, характеризовался наименьшим значением $S_{ГДС/ГИДО}$. Катализатору KCoMo/SiO₂ соответствовала низкая ГДС активность и наибольший уровень селективности $S_{ГДС/ГИДО}$. Образец, нанесенный на оксид алюминия, проявил промежуточные значения ГДС активности и селективность $S_{ГДС/ГИДО}$.

В реакции селективного гидрирования гексадиена-1,5 в присутствии *n*-гептена-1 наиболее активным в конверсии гексадиена-1,5 был образец KCoMo/TiO₂, наименее активным - KCoMo/ZrO₂. Значение селективного фактора $SF_{C_6=}/C_6$ снижалось в ряду:



Носитель оказывал влияние на физико-химические характеристики частиц активной KCoMoS фазы, что привело к изменению каталитических свойства нанесенных катализаторов:

- наибольшие линейный размер и число слоев кристаллита MoS₂ наблюдались у катализатора, нанесенного на SiO₂, а наименьшие – для KCoMo/ZrO₂. KCoMo/TiO₂ и KCoMo/Al₂O₃ обладали промежуточными значениями дисперсности.

- наибольшие значения кажущейся энергии активации $E_A^\#$ как в реакции ГДС тиофена, так и в реакциях ГИДО *n*-гексена-1 были получены на катализаторе KCoMo/SiO₂. Наименьшие значения $E_A^\#$ в ГДС были характерны для образца, нанесенного на Al₂O₃, а в ГИДО - для образца, нанесенного на TiO₂.

- высокие значение $TOF_{ГДС}$ и $TOF_{ГИДО}$, а также низкое значение $S_{ГДС/ГИДО}$ для образца KCoMo/TiO₂ в совокупности с значением $(f_e/f_c)_{CoMo}$ позволяет утверждать о значительном влиянии эпитаксиального взаимодействия частиц активной фазы с носителем на природу активных центров катализаторов, нанесенных на TiO₂.

Зависимость коэффициента селективности $S_{\text{ГДС/ГДО}}$ и селективного фактора $SF_{C_6=}/C_6$ носила обратно пропорциональный характер. Наиболее подходящим для селективного ГО БКК был катализатор KCoMo/SiO_2 , для селективного гидрирования диенов - $\text{KCoMo/Al}_2\text{O}_3$.

ГЛАВА 5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕТРАТИОМОЛИБДАТА КАЛИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ И ГИДРИРОВАНИЯ ДИЕНОВ

В данном разделе рассматриваются физико-химические и каталитические свойства в гидроочистке модельного БКК и селективном гидрировании диенов триметаллических $(\text{Co}_{0.5})\text{-K}_2\text{MoS/SiO}_2$ катализаторов, с использованием прекурсоров различной природы.

5.1 Синтез, физико-химические и каталитические свойства $(\text{Co}_{0.5})\text{-K}_2\text{MoS/SiO}_2$ катализаторов в гидроочистке модельного БКК, содержащего тиофен и *n*-гексен-1 и закономерности

Образец КМо был получен пропиткой по влагоемкости SiO_2 раствором ТТМК в ДМФА, СоКМо - пропиткой носителя совместным раствором ТТМК и $\text{Co}(\text{acac})_2$ в ДМФА. Катализатор Со+КМо был синтезирован последовательной пропиткой с промежуточным этапом сушки растворами ТТМК, а затем $\text{Co}(\text{acac})_2$ в ДМФА. Образец сравнения К-СоРМо был получен в результате пропитки носителя водным раствором, содержащим $\text{PMo}_{12}\text{ГПК}$, цитрат кобальта и КОН. Количество наносимых металлов рассчитывалось таким образом, чтобы на 1 nm^2 поверхности носителя приходилось 2 атома Мо.

Состав синтезированных катализаторов представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Состав синтезированных $(\text{Co}_{0.5})\text{-K}_2\text{Mo/SiO}_2$ катализаторов.

Катализатор	Обозначение	Содержание металлов мас. %			Мольное отношение		Атомов Мо на 1 nm^2
		Со	Мо	К	$\frac{\text{K}}{\text{Mo}}$	$\frac{\text{Co}}{\text{Mo}}$	
$\text{K}_2\text{MoS}_4/\text{SiO}_2$	КМо	0.0	8.8	7.2			
$(\text{Co}_{0.5})\text{-K}_2\text{MoS}_4/\text{SiO}_2$	СоКМо	2.6	8.6	7.0			
$(\text{Co}_{0.5})\text{-K}_2\text{MoS}_4/\text{SiO}_2$	Со+КМо	2.6	8.6	7.0	2	0.5	2
$\text{K-Co-PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$	К-СоРМо	2.6	8.6	7.0			

Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для катализаторов в сульфидном состоянии представлены на рисунке 5.1.

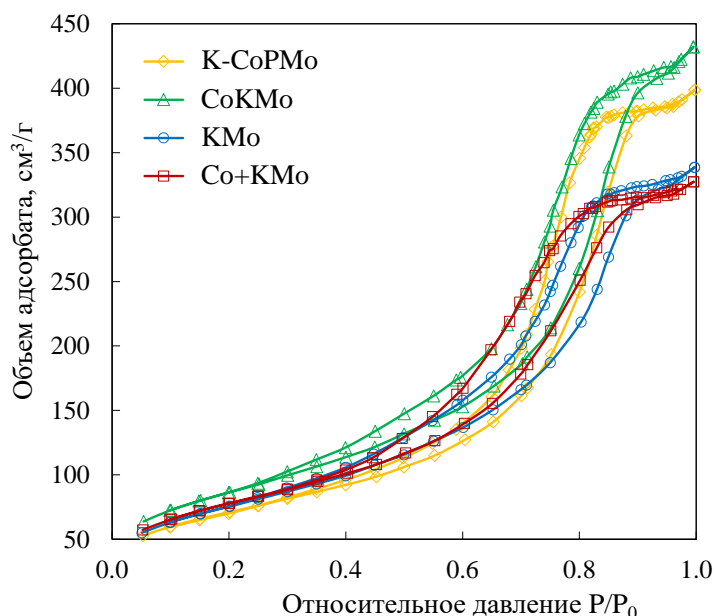


Рисунок 5.1 - Кривые адсорбции-десорбции азота для сульфидных катализаторов.

В соответствии с классификацией пор IUPAC структура катализаторов характеризуется типом изотермы IV и петлей гистерезиса типа H2. Кроме того, сульфидные образцы значительно различались по удельной площади поверхности и распределению пор по радиусам.

Текстурные характеристики синтезированных $(\text{Co}_{0.5})\text{-K}_2\text{MoS/SiO}_2$ катализаторов представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 - Текстурные характеристики $(\text{Co}_{0.5})\text{-K}_2\text{MoS/SiO}_2$ после жидкофазного сульфидирования при 340 °С.

Катализатор	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	V_p , $\text{см}^3/\text{г}$	Распределение пор, %				
			< 2 нм	2-4 нм	4-20 нм	20-50 нм	>50 нм
KMo	273	0.51	0	3	92	2	3
CoKMo	311	0.66	0	8	86	3	3
Co+KMo	278	0.52	0	11	84	2	3
K-CoPMo	255	0.64	0	13	83	2	2

Катализатор на основе традиционных прекурсоров обладал наименьшей площадью поверхности по сравнению с катализаторами из K_2MoS_4 и $Co(acac)_2$, что можно объяснить образующимся коксом при разложении лимонной кислоты. Различия в способах синтеза также оказывало влияние на текстурные характеристики образцов: два этапа пропитки по влагоемкости для образца $Co+KMo$ приводили к образованию большего количества пор меньшего диаметра, по сравнению с синтезированным в один этап образцом.

На рисунке 5.2 показаны типичные ПЭМ ВР микрофотографии катализаторов. Для $(Co_{0.5})-K_2Mo/SiO_2$ катализаторов наиболее характерны одно- и двухслойные частицы.

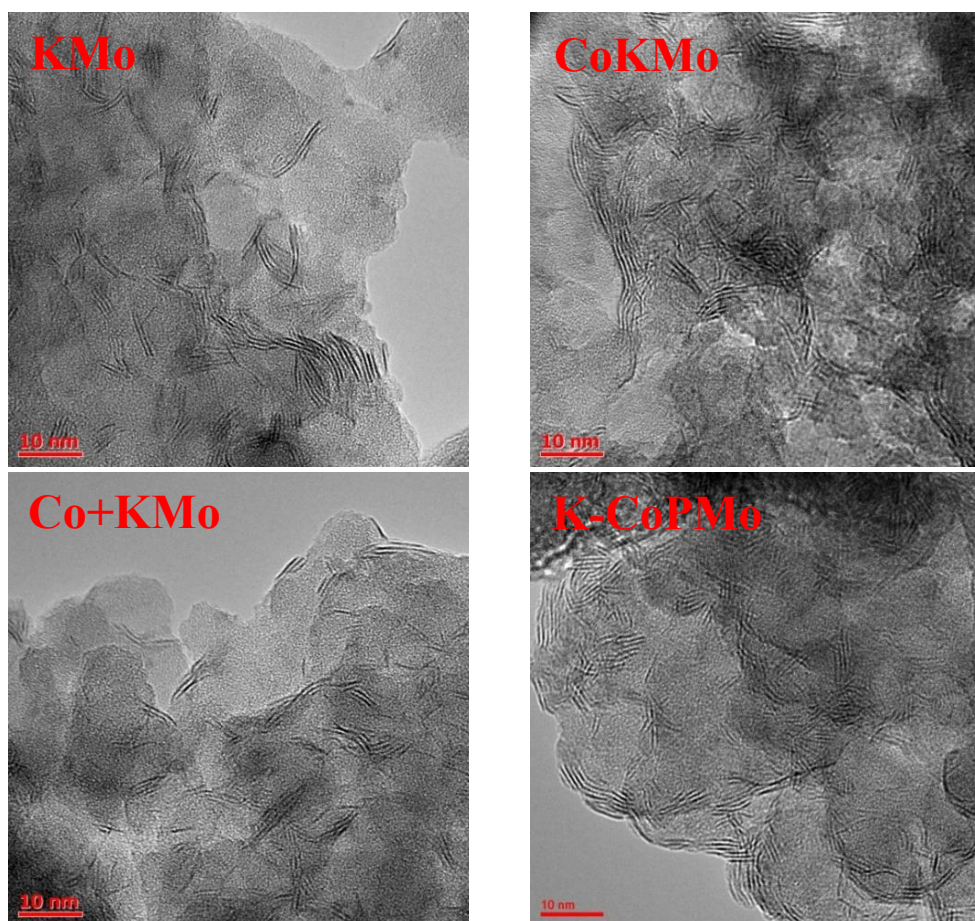


Рисунок 5.2 – ПЭМ ВР - снимки синтезированных катализаторов.

Наибольшая средняя длина кристаллитов MoS_2 , а также самое высокое среднее число слоев были обнаружены для катализатора, синтезированного из традиционных прекурсоров, наименьшие – для $KCoMoS$ частиц, полученных двумя способами из K_2MoS_4 и $Co(acac)_2$ (таблица 5.3).

Таблица 5.3 - Морфология частиц активной фазы синтезированных катализаторов.

Катализатор	\bar{L} , нм ¹	\bar{N} ²	D^3	$(f_e/f_c)_{Mo}$ ⁴	$(f_e/f_c)_{CoMo}$ ⁵	Распределение частиц по длине (% отн.)						Распределение частиц по числу слоев MoS ₂ в упаковке (% отн.)			
						<2	2–4	4–6	6–8	8–10	>10	1	2	3	>4
						нм	нм	нм	нм	нм	нм				
КМо	4.4	2.6	0.27	5.4	-	4	43	33	14	3	2	8	49	27	17
СоКМо	3.3	2.3	0.35	3.6	6.0	19	51	26	4	0	0	18	42	36	4
Со+КМо	3.4	2.2	0.34	3.9	2.8	19	56	17	5	1	2	18	51	26	6
К-СоРМо	5.7	2.8	0.21	7.4	6.6	0	24	36	24	9	7	9	52	30	9

¹средняя длина частиц активной фазы

²среднее число слоев MoS₂ в упаковке

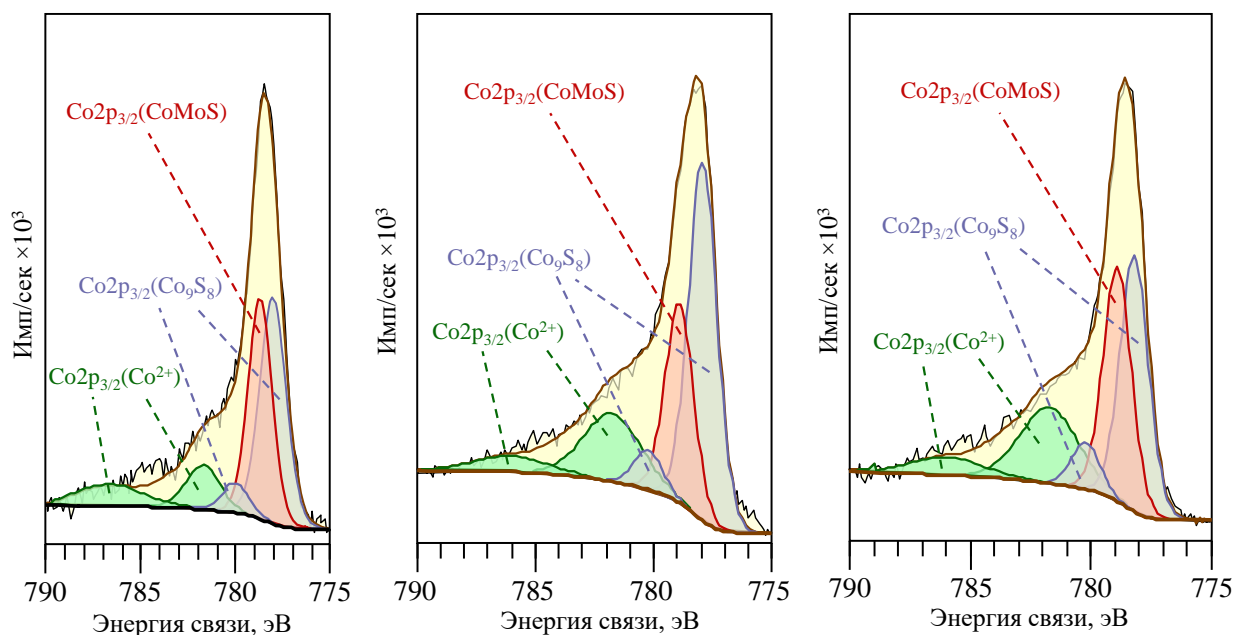
³Дисперсность частиц MoS₂, рассчитанная по результатам ПЭМ ВР

⁴Реберно-угловое отношение частиц MoS₂, рассчитанное по результатам ПЭМ ВР

⁵Реберно-угловое отношение частиц MoS₂, рассчитанное по результатам ПЭМ ВР и РФЭС

В результате значение дисперсности для катализатора К-СоРМо оказалось наименьшим, а для катализаторов Со+КМо и СоКМо – наибольшим. Для катализатора КМо было характерно промежуточное значения дисперсности. Это может быть связано с тем, что в процессе сульфидирования кобальт декорирует ребра кристаллитов MoS_2 и ограничивает их рост. Наибольшее отношение реберных активных центров к угловым обнаружено на катализаторе К-СоРМо, а для катализаторов оно было Со+КМо и СоКМо –наименьшим.

Анализ данных РФЭ спектроскопии для сульфидированных катализаторов позволил проанализировать состав и состояние всех активных металлов на поверхности носителя. Разложенные Со 2p спектры синтезированных образцов представлены на рисунке 5.3.



К-СоРМо

СоКМо

Со+КМо

Рисунок 5.3 – Со 2p РФЭС-спектры $(\text{Co}_{0.5})\text{-K}_2\text{Mo/SiO}_2$ катализаторов.

Зеленым показан Co^{2+} в оксидном состоянии; синим: CoS_x ; красным: CoMoS фаза

Энергии связи для частиц, образованных кобальтом, хорошо согласовывались с литературными данными: пик при 778,9 эВ соответствовал кобальту в составе активной CoMoS фазы, а сигналы 777,9 и 780,3 эВ –

отдельным сульфидам CoS_x , сигналы 781,7 и 786,0 эВ – Co^{2+} в оксидной состоянии, соответственно [118,136,182,199].

Разложенные Mo 3d спектры синтезированных образцов представлены на рисунке 5.4.

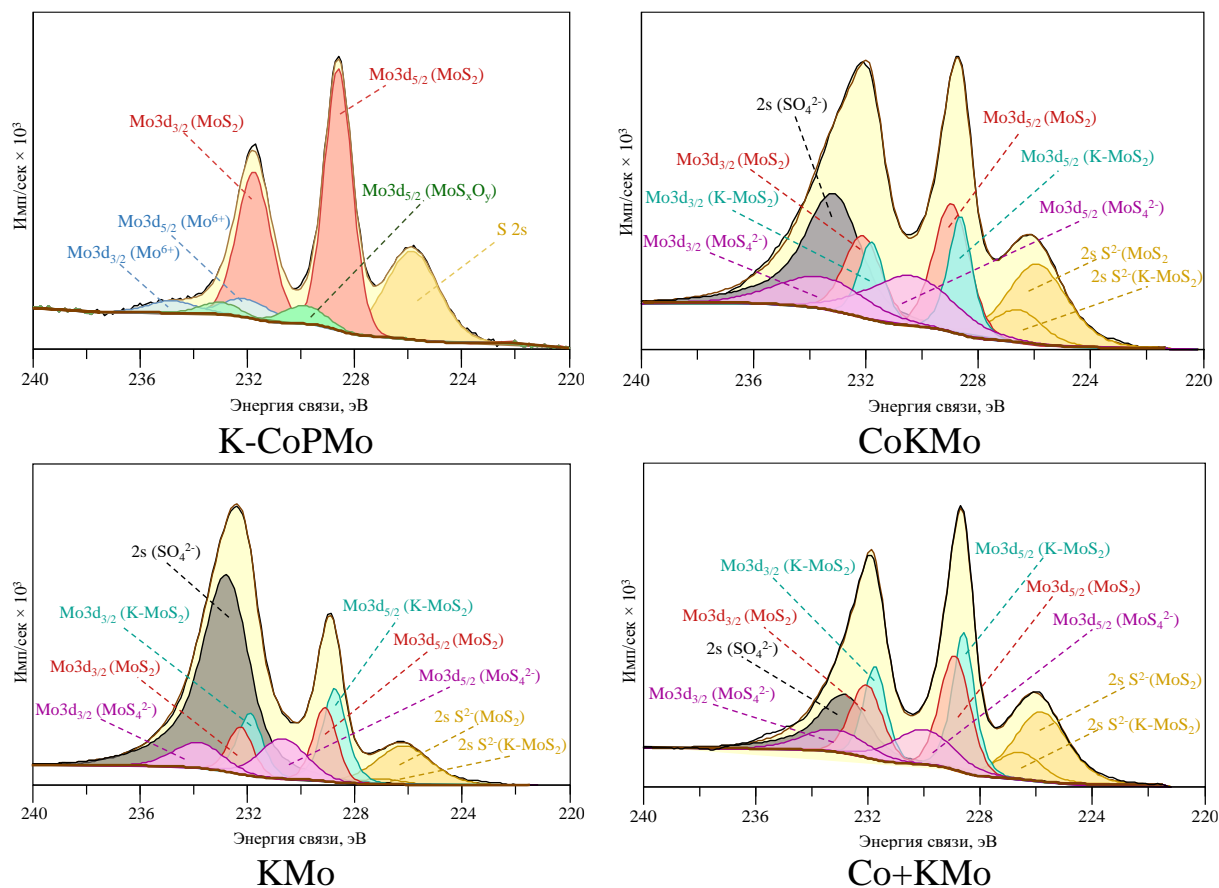


Рисунок 5.4 – Mo 3d РФЭС-спектры $\text{Co}_{0,5}\text{-K}_2\text{Mo/SiO}_2$ катализаторов.

Фиолетовым показан Mo^{6+} в составе K_2MoS_4 ; бирюзовым: K-MoS_2 ; красным: MoS_2 ; голубым - Mo в оксидном состоянии; зеленым: MoS_xO_y

Энергии связей основных пиков представлены в таблице 5.4. Для всех исследуемых образцов в Mo 3d спектре обнаруживается Mo 3d_{5/2} пик при энергии связи $\sim 228.9 \pm 0,2$ эВ, характерный для дисульфида молибдена MoS_2 . Для образцов, синтезированных из новых прекурсоров Mo 3d спектр также содержит нехарактерные для традиционных сульфидных катализаторов Mo 3d_{5/2} пики при энергиях связи $\sim 228,6 \pm 0,1$ эВ и в диапазоне 230,0-230,7 эВ, относящиеся атомам молибдена в MoS_2 и MoS_4^{2-} , соответственно [124]. Для катализаторов, синтезированных на основе K_2MoS_4 , пиков, характерных

молибдену в кислородном окружении, обнаружено не было. Мо 3d спектр разложения K-CoPMo/SiO₂ катализатора помимо пика, относящего к MoS₂, также содержит характерные пики при 229,5 эВ и 232,0 эВ, относящиеся к окисульфидам молибдена и молибдену в кислородном окружении, соответственно [118,136,182,199].

Таблица 5.4 - Энергии связей (эВ), полученные из РФЭС для К, Со, Мо и S частиц на поверхности (Co_{0,5})-K₂Mo/SiO₂ катализаторов.

Катализатор	Co 2p _{3/2}			Mo 3d _{5/2}					S 2p _{3/2}	
	CoMoS	CoS _x	Co ²⁺	Mo ⁴⁺ (MoS ₂)	K-Mo ⁴⁺ (MoS ₂)	Mo ⁶⁺ (MoS ₄ ²⁻)	MoS _x O _y	Mo ⁶⁺ (MoO ₃)	S ²⁻	SO ₄ ²⁻
KMo	-	-	-	229.1	228.7	230.7	-	-	161.8	168.7
CoKMo	778.9	777.9	781.7	229.0	228.6	230.4	-	-	161.5	168.7
Co+KMo	778.9	778.1	781.7	228.9	228.6	230.0	-	-	161.5	168.9
K-CoPMo	778.7	778.0	781.7	228.7	-	-	229.5	232.0	161.4	-

Результаты разложения РФЭ-спектров (Co_{0,5})-K₂Mo/SiO₂ катализаторов представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 - Состав и морфология частиц активной фазы на поверхности (Co_{0,5})-K₂Mo/SiO₂ катализаторов.

Катализатор (Co/Mo) _{edge}	C _{CoMoS} (%мас.)	Распределение Co (% отн.)			Распределение Mo (% отн.)				
		CoMoS	CoS _x	Co ²⁺	Mo ⁴⁺ (MoS ₂)	MoS _x O _y	K-Mo ⁴⁺	Mo ⁶⁺ (MoS ₄ ²⁻ /MoO ₃)	
KMo	-	-	-	-	29.4	-	39.6	31.0	
CoKMo	1.66	0.61	28	52	20	38.8	-	25.1	36.1
Co+KMo	0.73	0.57	36	40	24	39.2	-	36.8	24.0
K-CoPMo	0.90	0.39	34	50	16	82	8	-	10.0

Степень сульфидирования молибдена в катализаторе K-CoPMo составила 82% отн., а в катализаторах на основе ТТМК - 100%, т.к. молибден

был изначально представлен связанными с серой частицами. Распределение кобальта было близким для всех образцов: треть атомов кобальта декорировали кристаллит MoS_2 с образованием активных наночастиц CoMoS . Селективность образования активной фазы была невысокой - половину атомов кобальта образовывали малоактивные сульфиды CoS_x .

Одним из характерных отличий катализаторов из новых прекурсоров с точки зрения РФЭС было наличие сигналов, характерных для связи атома молибдена с интеркалированным атомом калия K-Mo^{4+} [124]. Причем для катализатора KMo это значение оказалось наибольшим. Этот факт можно объяснить тем, что для остальных образцов доля молибдена при сульфидировании, связанного с калием, уменьшается в связи с образованием CoMoS фазы. Также данное явление позволяет предположить об изменении типа активных центров, что может оказать влияние на каталитическую активность.

На основе результатов РФЭС и ПЭМ ВР также было рассчитано отношение реберных центров к угловым для наночастиц CoMoS_2 , при этом наибольшее значение данного параметра наблюдалось для K-CoPMo катализатора.

ТПВ-профили сульфидированных катализаторов представлены на рисунке 5.5.

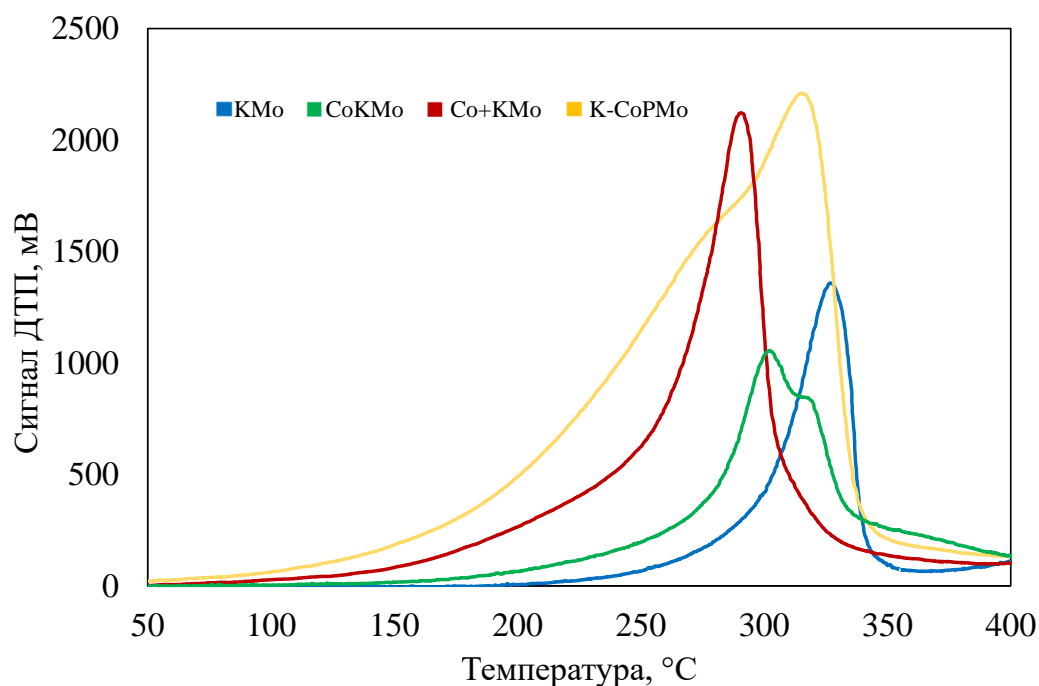


Рисунок 5.5 – Кривые ТПВ (Co_{0.5})-K₂Mo/SiO₂ катализаторов.

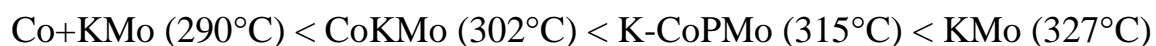
Широкий первый пик восстановления, полученный для катализатора, синтезированного на основе традиционных прекурсоров, является характерным и соотносится образцом KCoMo/SiO₂, обладая сравнительной площадью. Для образцов на основе K₂MoS₄, были характерны более узкие пики.

Результаты проведения ТПВ образцов триметаллических (Co_{0.5})-K₂Mo/SiO₂ катализаторов представлены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Результаты ТПВ для образцов (Co_{0.5})-K₂Mo/SiO₂ катализаторов.

Катализатор	Пик № 1		Пик № 2		Пик № 3		Пик № 4		Сумма
	°C	мкмоль/г	°C	мкмоль/г	°C	мкмоль/г	°C	мкмоль/г	
KMo	327	278	586	1008	654	535	746	1125	2946
CoKMo	302	384	586	891	644	1161	826	58	2494
Co+KMo	290	609	614	1066	690	552	732	811	3038
K-CoPMo	315	1099	525	47	749	66	-	-	1212

Согласно полученным результатам, прочность связи Me-S увеличивалась в следующем ряду:



В то же время количество активных центров для катализатора К-СоРМо было наибольшим по сравнению с другими образцами, а для катализатора на КМо содержание активных центров с высокой реакционной способностью оказалось наименьшим, что может быть связано с отсутствием промотора. Содержание высоко реакционноспособных центров у катализатора Со+КМо, синтезированного в две стадии было в полтора раза больше, чем у одностадийного СоКМо.

Каталитические свойства синтезированных КМо и триметаллических катализаторов в гидроочистке смеси тиофена и *n*-гексена-1 представлены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Каталитические свойства (Со_{0,5})-К₂Мо/SiO₂ катализаторов в гидроочистке смеси тиофена и *n*-гексена-1 катализаторах (Т=250 °С, Р = 1.5 МПа, ОСПС = 5 ч⁻¹, Н₂/сырье = 100 нл/л).

Катализатор	Конверсия (%)		Константа		S _{ГДС/ГИДО}
			скорости × 10 ⁵		
	ГДС	ГИДО	k _{ГДС}	k _{ГИДО}	
КМо	11	42	2.3	1595	0.2
СоКМо	32	31	7.7	1078	1.1
Со+КМо	56	33	16.5	1174	2.0
К-СоРМо	18	15	4.0	498	1.2

При температуре проведения процесса, равной 250 °С, наиболее активными образцами в ГДС были СоКМо и Со+КМо, для которых константы скорости реакции составили 7.7 × 10⁵ и 16.5 × 10⁵ моль ч⁻¹ г⁻¹, соответственно. Катализатор, синтезированный из традиционных прекурсоров, оказался менее активен аналогов (4.0 × 10⁵ моль ч⁻¹ г⁻¹). При наименьшей активности в реакции

ГДС (константа скорости реакции составила 2.3×10^5 моль $\text{ч}^{-1} \text{г}^{-1}$) катализатор КМо обладал самым высоким значением конверсии в реакции ГИДО (константа скорости реакции составила 1595×10^5 моль $\text{ч}^{-1} \text{г}^{-1}$) по сравнению с промотированным образцами. Селективность $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ катализаторов из новых прекурсоров была высокой, при этом синтезированный в две стадии Со+КМо катализатор оказался лучше одностадийного СоКМо образца ($S_{\text{ГДС/ГИДО}} = 2$ и 1.1 , соответственно). Непромотированный КМо катализатор демонстрировал наименьшую селективность $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ (0.2), что указывало на преобладание реакций ГИДО над реакциями ГДС.

Отдельно стоит отметить различия в активности в реакции ГДС и значениях $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ для образцов КСоМо/SiO₂ (Глава 4, таблица 4.3) и нанесённый на оксид кремния К-СоРМо, поверхностная концентрация в которых составляла 4 и 2 атома Мо на 1 нм², соответственно. Катализатор К-СоРМо был более активен в ГДС тиофена катализаторах ($T=250$ °С, $P = 1.5$ МПа, $\text{ОСПС} = 5 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{сырье} = 100$ нл/л), чем КСоМо/SiO₂, что может быть связано с более высокой дисперсностью частиц, в то же время более низкое значение селективности $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ может быть с меньшими длиной частиц и отношением $(f_e/f_c)_{\text{СоМо}}$.

Зависимость конверсий от температуры в реакциях ГДС и ГИДО выглядела следующим образом (рисунок 5.6)

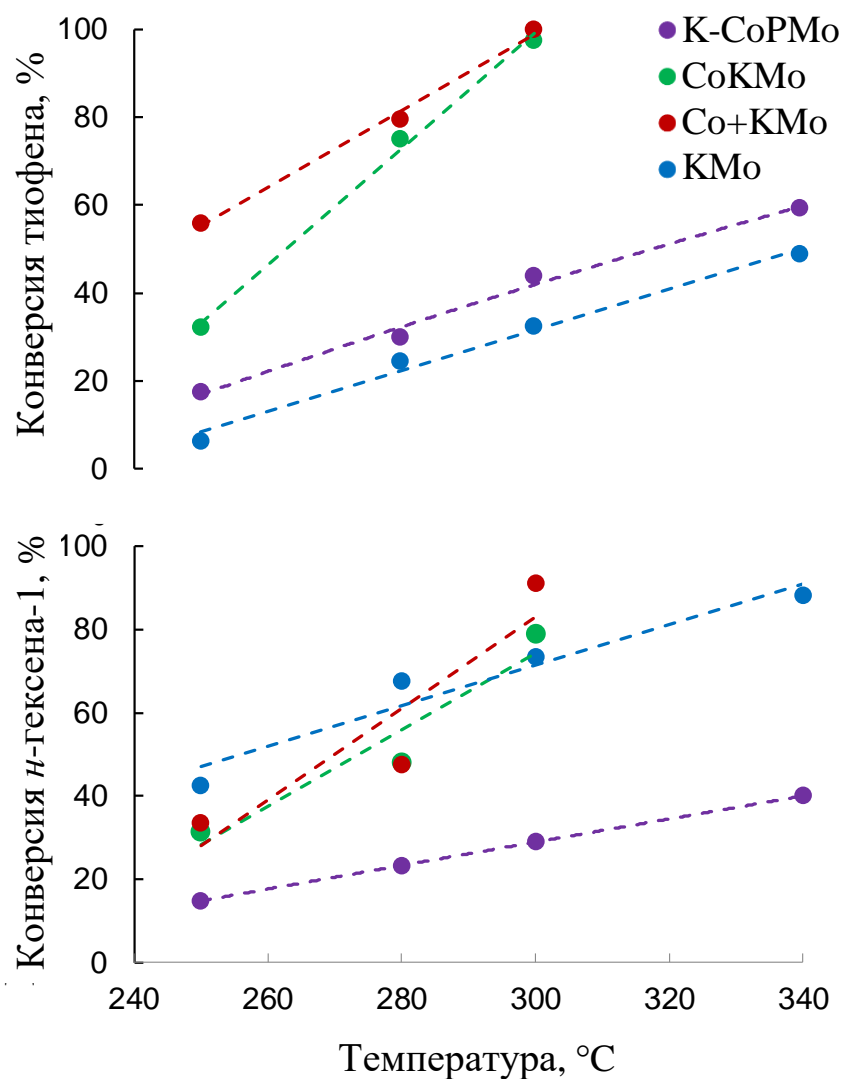


Рисунок 5.6 – Зависимость конверсии тиофена и *n*-гексена-1 от температуры процесса для $(\text{Co}_{0.5})\text{-K}_2\text{Mo}/\text{SiO}_2$ катализаторов.

С повышением температуры активность ГДС и ГИДО закономерно возрастала для всех катализаторов. Во всем температурном диапазоне катализаторы из новых прекурсоров показали наибольшие уровни конверсии в реакциях ГДС, причем поэтапно синтезированный образец Co+KMo оказался самым активным при низких температурах проведения процесса. При этом уровень конверсии тиофена образцов CoKMo и Co+KMo приблизился к 100% уже при $T=300\text{ }^\circ\text{C}$, поэтому режимы испытаний были изменены. Испытание CoKMo при температуре $T=300\text{ }^\circ\text{C}$ проводилось с ОСПС = $12,5\text{ ч}^{-1}$, при $T=340\text{ }^\circ\text{C}$ – ОСПС = 20 ч^{-1} . Уровень конверсии тиофена для образца

Co+KMo при $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\text{ОСПС} = 12,5\text{ ч}^{-1}$ также был близок к 100%, поэтому испытания проводились при $\text{ОСПС}=20\text{ ч}^{-1}$ при $T=300$ и $340\text{ }^{\circ}\text{C}$. Катализатор из традиционных прекурсоров имел наименьший уровень конверсии в ГИДО и среднюю активность в ГДС, а также меньший среди промотированных образцов уровень селективности.

Селективность $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ синтезированных катализаторов сильно различалась в зависимости от типа используемого прекурсора (рисунок 5.7).

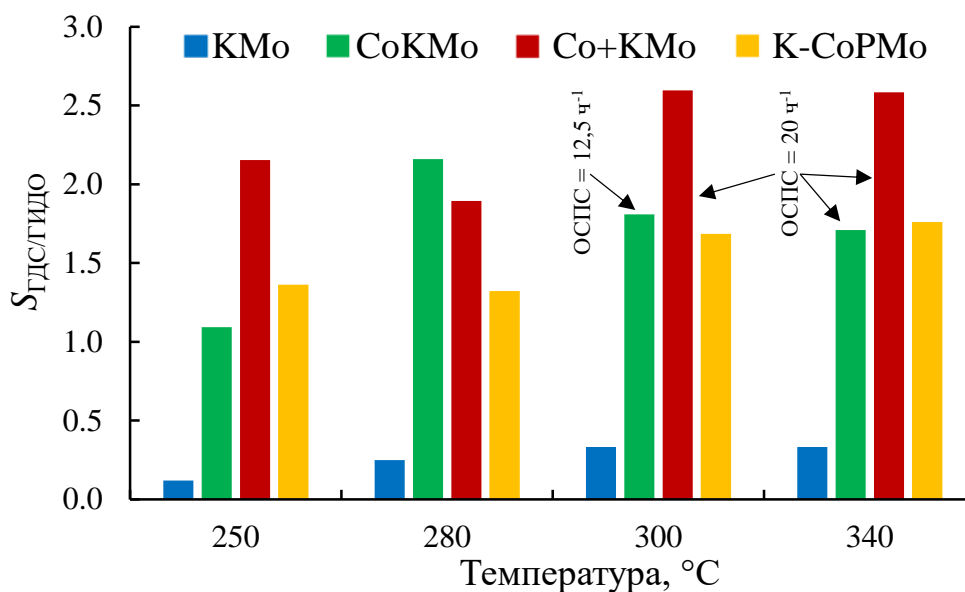


Рисунок 5.7 – Зависимость селективности $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ от температуры проведения процесса для $(\text{Co}_{0.5})\text{-K}_2\text{MoS/SiO}_2$ катализаторов.

Для всех промотированных образцов показатель $S_{\text{ГДС/ГИДО}}$ был больше единицы, что может свидетельствовать о положительной роли кобальта для подобных систем. Для образца KMo характерно преобладание реакций ГИДО над ГДС. При этом селективность образцов на основе новых прекурсоров была наибольшей при температурах проведения процесса на уровне 280 и 300 °C.

Линеаризация соотношений между константами скорости ГДС и ГИДО и температурой процесса в аррениусовских координатах графика представлена на рисунке 5.8.

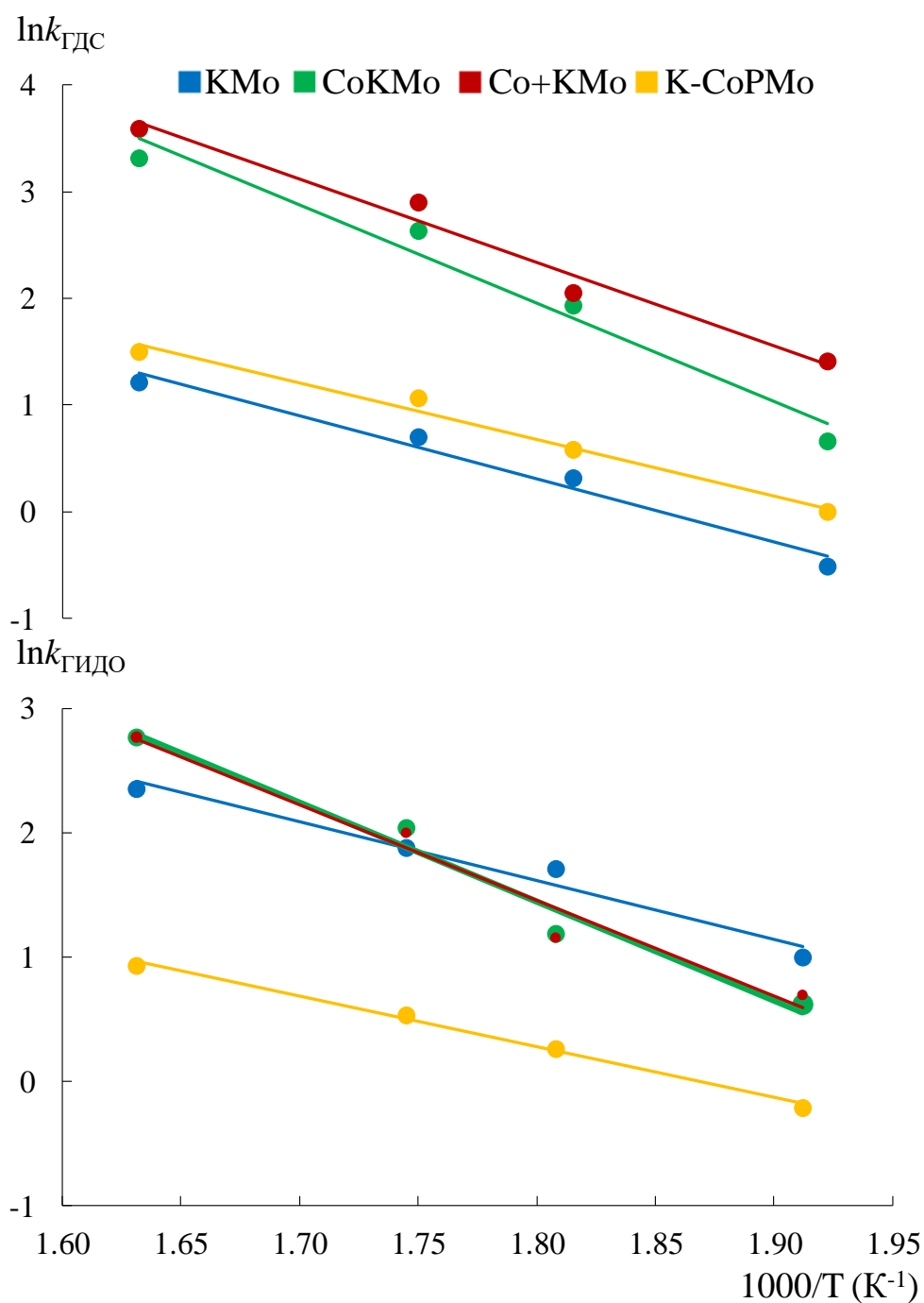


Рисунок 5.8 - Аррениусовская зависимость констант скоростей реакций ГДС ($k_{\text{ГДС}}$, ч⁻¹) и ГИДО ($k_{\text{ГИДО}}$, ч⁻¹) на $(\text{Co}_{0.5})\text{-K}_2\text{Mo/SiO}_2$ катализаторов.

Данные зависимости позволили рассчитать кажущуюся энергию активации $E_A^\#$ и предэкспоненциальный множитель $\ln A$ для каждого катализатора (таблица 5.8).

Таблица 5.8 - Кажущаяся энергия активации и предэкспоненциальный множитель.

Катализатор	$E_A^\#$ (кДж моль ⁻¹)		lnA	
	ГДС	ГИДО	ГДС	ГИДО
КМо	68.4±1.3	39.2±0.4	15.1±0.7	10.1±0.6
СоКМо	79.2±1.0	66.2±0.7	19.1±1.1	15.7±0.9
Со+КМо	69.8±0.7	66.5±0.8	17.4±1.0	15.8±0.9
К-СоРМо	45.3±0.4	33.9±0.2	10.5±0.6	7.6±0.5

Наибольшие значения $E_A^\#$ в ГДС, а также в реакциях ГИДО были получены на катализаторах на основе ТТМК. При этом для данных образцов значения кажущейся энергии активации и предэкспоненциального множителя для реакции ГИДО оказались близки. Это может свидетельствовать об образовании сопоставимого количества активных ГИДО центров близкой природы. Самая низкая кажущаяся энергия активации в ГДС и ГИДО была обнаружена на образце К-СоРМо (45,3 и 33,9 кДж/моль, соответственно). Данный факт не согласуется с более низкой активностью катализатора из традиционных прекурсоров по сравнению с образцами на основе ТТМК. Для решения данного вопроса была построена зависимость предэкспоненциального множителя A от значений кажущейся энергии активации $E_A^\#$ (рисунок 5.9).

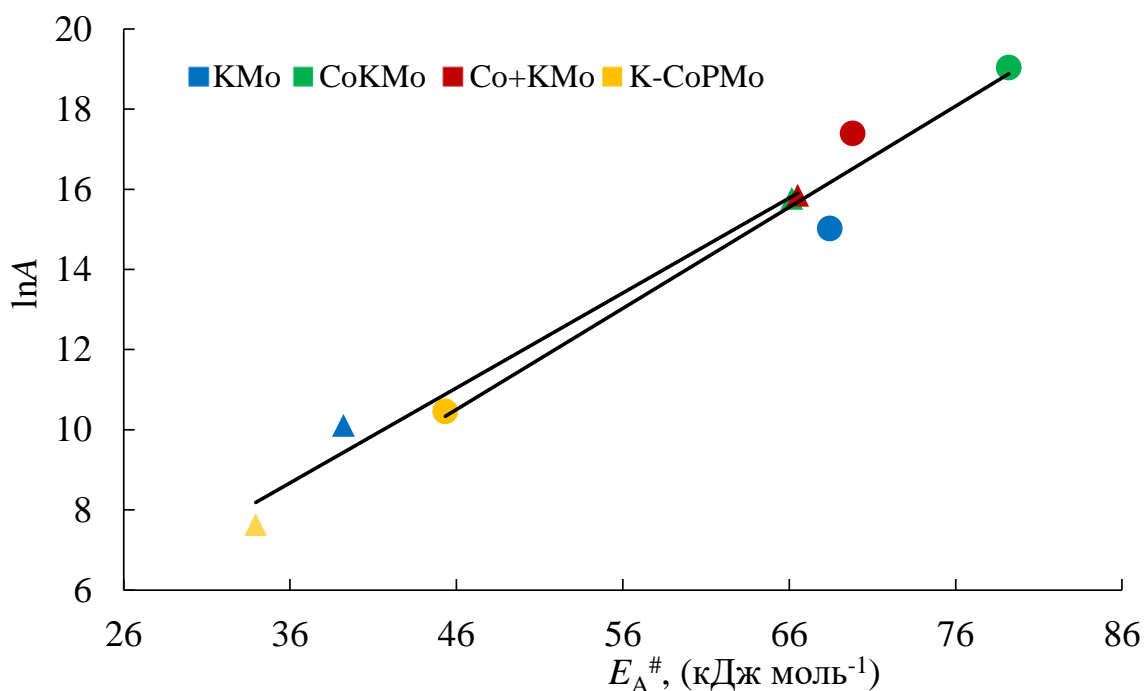


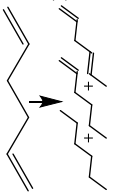
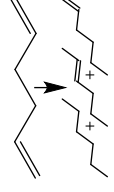
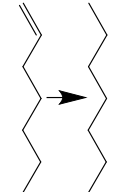
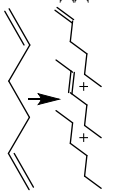
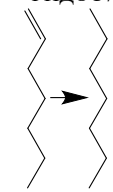
Рисунок 5.9 - Компенсационная зависимость между предэкспоненциальными множителями A и кажущимися энергиями активаций реакций ГДС (●) и ГИДО (▲) для $(\text{Co}_{0.5})\text{-K}_2\text{MoS/SiO}_2$ катализаторов.

Вид линий тренда данной зависимости ГДС и ГИДО свидетельствует о наличии кинетического «компенсационного эффекта» - в ряду $\text{CoKMo} > \text{Co+KMo} > \text{KMo} > \text{K-CoPMo}$ происходило снижение количества ГДС и ГИДО активных центров, но возрастала их сила. Таким образом, высокая активность катализаторов на основе ТТМК может быть обусловлена большим количеством более слабых каталитических центров по сравнению с образцами из $\text{PMo}_{12}\text{ГПК}$. Данные по поверхностному составу и дисперсности частиц свидетельствуют в пользу этого вывода.

5.2 Исследование каталитических свойств $(\text{Co}_{0.5})\text{-K}_2\text{Mo/SiO}_2$ катализаторов в селективном гидрировании 1,5-гексадиена.

Синтезированные $(\text{Co}_{0.5})\text{-K}_2\text{Mo/SiO}_2$ катализаторы были исследованы в реакциях селективного гидрирования смеси 1,5-гексадиена и *n*-гептена-1. Полученные результаты представлены в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – Каталитические свойства (Co_{0.5})-K₂Mo/SiO₂ катализаторов в селективном гидрировании смеси 1,5-гексадиена и *n*-гептена-1 (T=250 °C, P = 1.5 МПа, ОСПС = 3,3 ч⁻¹, H₂/сырье = 100 нл/л).

Катализатор	Степень превращения (%)			Константа скорости × 10 ⁴ (моль ч ⁻¹ г ⁻¹)		$SF_{C_6=}/C_6^4$
	$x_{ГД}^1$ 	ГИДД ² 	$x_{Гидос7}^3$ 	$k_{ГИДД}$ 	$k_{Гидос7}$ 	
КМо	98	82	91	48.0	337.1	0.9
СоКМо	97	77	25	40.1	38.8	1.2
Со+КМо	98	78	5	41.1	6.8	1.2
К-СоРМо	96	76	34	38.7	47.3	0.9

¹ конверсия *n*-гексадиена-1,5, рассчитанная по формуле (2.23)

² степень гидрирования *n*-гексадиена-1,5, рассчитанная по формуле (2.25)

³ конверсия *n*-гептена-1, рассчитанная по формуле (2.24)

⁴ селективный фактор, показывающий отношение гексенов к *n*-гексану в гидрогенизате, рассчитанный по формуле (2.29)

Все катализаторы серии характеризовались высоким (~98%) уровнем конверсии гексадиена-1,5 (включая реакции гидрирования и изомеризации двойной связи). В то же время наиболее активным катализатором в гидрировании по маршруту ГИДД также был образец КМо (константа скорости реакции составляла 48.0×10^4 моль ч⁻¹ г⁻¹), наименее – К-СоРМо (константа скорости реакции составляла $38,7 \times 10^4$ моль ч⁻¹ г⁻¹). Наибольшая активность в конверсии *n*-гептена-1 также была получена на катализаторе КМо (константа скорости реакции составляла 337.1×10^4 моль ч⁻¹ г⁻¹). Наиболее высокий уровень селективности был получен для промотированных катализаторов на основе ТТМК (1,2). Значение $SF_{C_6=/C_6}$ для катализаторов К-СоРМо/SiO₂ и КМо равнялось 0,9.

Установлено, что значение селективного фактора $SF_{C_6=/C_6}$ прямо пропорционально зависело от массовой концентрации частиц СоМоS на поверхности катализатора (рисунок 5.10).

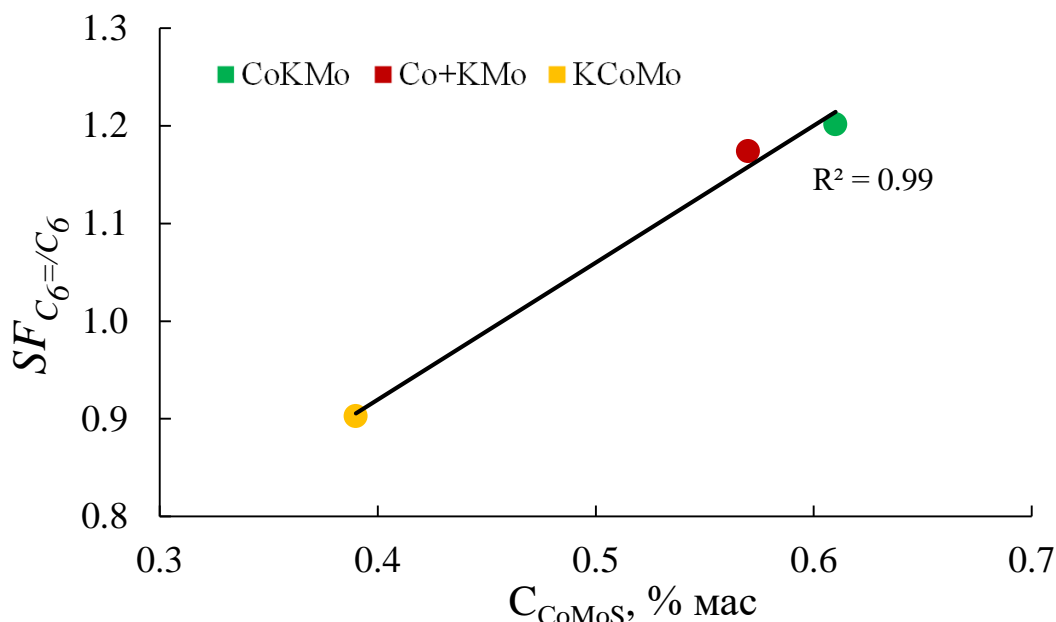


Рисунок 5.10 – Зависимость значения селективного фактора $SF_{C_6=/C_6}$ от массовой концентрации частиц СоМоS на поверхности (Co_{0.5})-K₂Mo/SiO₂ катализаторов.

Было установлено, что использование сульфидного прекурсора K_2MoS_4 приводит к увеличению массовой концентрации кристаллитов $CoMoS$ на поверхности $(Co_{0.5})-K_2Mo/SiO_2$ катализаторов, что положительно сказывалось на значении селективного фактора $SF_{C_6=}/C_6$.

Зависимость коэффициента селективности $S_{ГДС/ГИДО}$ от конверсии тиофена для всех групп катализаторов, представленная на рисунке 3.7, была дополнена каталитическими свойствами образцов серии $(Co_{0.5})-K_2Mo/SiO_2$ (рисунок 5.11).

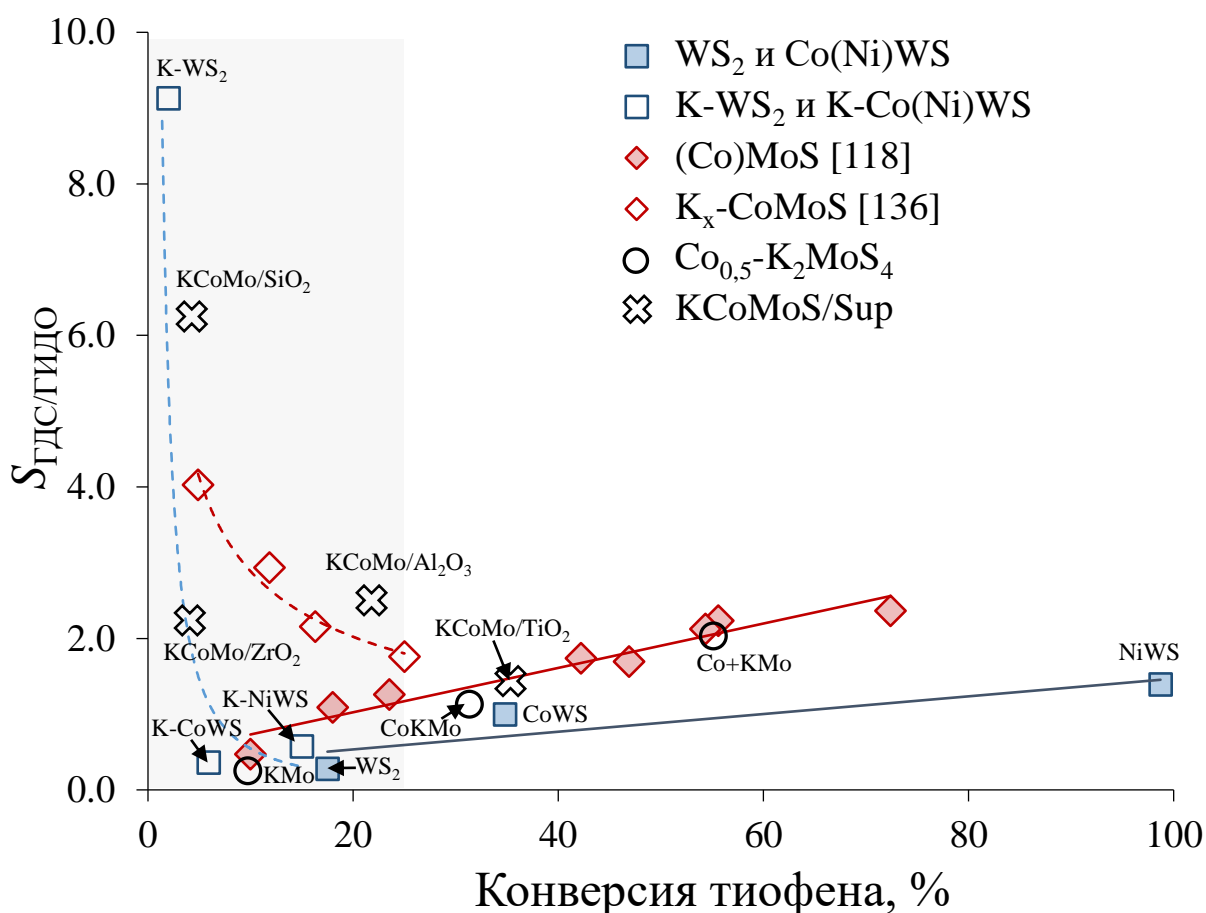


Рисунок 5.11 – Зависимость коэффициента селективности $S_{ГДС/ГИДО}$ в гидроочистке смеси тиофена и *n*-гексена-1 от конверсии тиофена для $Co-PMo/Al_2O_3$ [118], $K_x-Co-PMo/Al_2O_3$ [136], $(K)-W/Al_2O_3$, $(K)-Co(Ni)-W/Al_2O_3$ и $(Co_{0.5})-K_2Mo/SiO_2$ катализаторов.

Соотнесение полученных данных для $(K)-Co(Ni)-W/Al_2O_3$, $KCoMo/Sup$ и $(Co_{0.5})-K_2MoS_4/SiO_2$ с каталитическими свойствами $K_x-Co-PMo/Al_2O_3$ [136]

образцов позволило сформировать рекомендации по применению данных систем в селективной гидроочистке БКК. Так, катализаторы Ni-WS/Al₂O₃ с высокой активностью в реакциях удаления серы и удовлетворительным уровнем $S_{ГДС/ГИДО}$ являются предпочтительными для сырья с высоким содержанием серы. К-модифицированные CoMo системы предпочтительны для низкосернистого БКК, полученного в процесс FCC на предварительно гидроочищенном вакуумном газойле, со значительным количеством олефинов. Образец Co+KMo/SiO₂ был селективнее, чем проявляющие высокую активность Co(Ni)WS₂ катализаторы. В то же время катализатор Co+KMo/SiO₂ показал более высокую конверсию тиофена при T=250 °C, чем модифицированные калием K_x-Co-PMo/Al₂O₃ [136], K-CoWS и K-WS₂ образцы.

Катализатор гидроочистки БКК должен быть высокоселективным по отношению к реакциям ГДС и обладать максимально низкой активностью в гидрировании олефинов для достижения ультранизкого содержания серы в гидрогенизате и минимального снижения октанового числа. В случае, если такой катализатор будет селективным в отношении частичного гидрирования диенов, то проведение ГО БКК на одном катализаторе, селективном для обоих процессов, позволило бы получить дополнительный положительный экономический эффект за счет снижения ресурсных и энергетических затрат. Для оценки возможности использования единой для двух процессов каталитической композиции была построена зависимость значений селективного фактора $SF_{C_6=}/C_6$ от селективности $S_{ГДС/ГИДО}$ (рисунок 5.12).

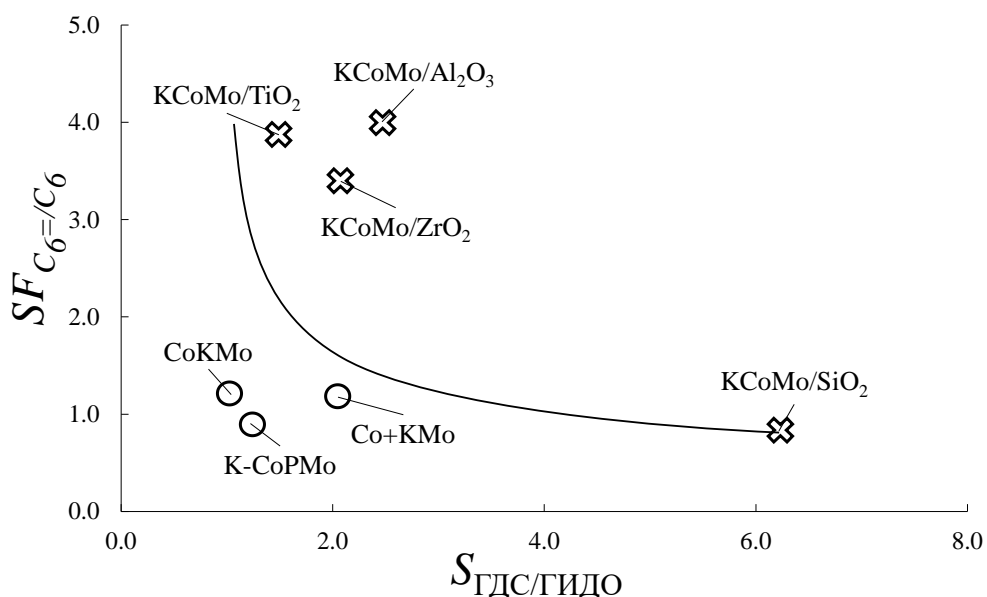


Рисунок 5.12 – Зависимость значений селективного фактора $SF_{C_6=/C_6}$ от селективности $S_{ГДС/ГИДО}$ на KCoMo/Sup (×) и $(Co_{0,5})-K_2MoS_4/SiO_2$ (○) катализаторах.

Зависимость значений селективности $S_{ГДС/ГИДО}$ и селективного фактора $SF_{C_6=/C_6}$ носит обратно пропорциональный характер. С точки зрения селективности процесса наиболее подходящим для селективной гидроочистки БКК оказался катализатор KCoMo/SiO₂, для селективного гидрирования диенов – образцы KCoMo/Al₂O₃ и KCoMo/TiO₂. Для катализаторов серии $(Co_{0,5})-K_2MoS_4/SiO_2$ наблюдалась похожая зависимость: приготовленный в одну стадию образец был предпочтительнее для селективного гидрирования диенов, поэтапно синтезированный – для селективного ГО БКК. Характерной особенностью катализаторов, нанесенных на SiO₂, оказалось низкое значение $SF_{C_6=/C_6}$ по сравнению с образцами на других носителях. В то же время, более высокая селективность и активность катализаторов CoKMo и Co+KMo, чем у катализаторов, синтезированных из $H_3PMo_{12}O_{40}$, в более жестких условиях проведения процесса гидроочистки смеси тиофена и *n*-гексена-1 ($T = 300-340$ °C, ОСПС = 12,5-20 ч⁻¹), позволяет рекомендовать данные системы для гидроочистки высокосернистого БКК.

Заключение к главе 5

Использование в качестве предшественника активной фазы сульфидного K_2MoS_4 оказывало влияние не только на характеристики частиц активной фазы катализатора, но и на каталитические свойства образцов $(Co_{0.5})-K_2Mo/SiO_2$ катализаторов:

-дисперсность образцов $CoKMo$ и $Co+KMo$ была в 1,7 раза выше, чем у образца $K-CoPMo$, синтезированного на основе $PMo_{12}ГПК$. Непромотированный кобальтом образец KMo обладал промежуточными значениями дисперсности;

-степень сульфидирования молибдена в катализаторах на основе ТТМК составляла 100%, т.к. он был изначально представлен частицами, связанными с серой. Селективность образования активной фазы была невысокой – примерно половина атомов Co образовывали малоактивные сульфиды CoS_x ;

-катализаторы $CoKMo$ и $Co+KMo$ проявляли наибольшую активность в ГДС тиофена, при этом поэтапно синтезированный образец обладал наибольшей селективностью $S_{ГДС/ГИДО}$. Непромотированный кобальтом KMo катализатор демонстрировал наименьшую селективность $S_{ГДС/ГИДО}$, что указывало на преобладание реакций ГИДО над реакциями ГДС, очевидно в силу наличия КНЦ Mo^{IV} ;

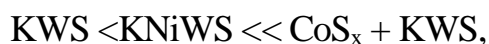
-все образцы серии $(Co_{0.5})-K_2MoS_4/SiO_2$ характеризовались высоким (~98%) уровнем конверсии гексадиена-1,5 (включая реакции гидрирования и изомеризации двойной связи). Значения селективного фактора $SF_{C_6=/C_6}$ росли с увеличением массовой концентрации частиц $CoMoS$ и были наибольшими для промотированных катализаторов на основе ТТМК (1,2). Значение $SF_{C_6=/C_6}$ для катализаторов $K-CoPMo/SiO_2$ и KMo равнялось 0,9.

Более высокая активность и селективность катализаторов $CoKMo$ и $Co+KMo$ (рисунок 5.6 и 5.7), чем у катализаторов, синтезированных из традиционных прекурсоров, в более жестких условиях проведения процесса гидроочистки смеси тиофена и *n*-гексена-1 ($T = 300-340$ °С, $ОСПС = 12,5-20$ ч⁻¹),

позволяет рекомендовать данные системы для гидроочистки высокосернистого БКК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Модифицирование $\text{Co}(\text{Ni})\text{WS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов калием привело к снижению активности в реакциях гидрообессеривания и гидрирования олефинов в зависимости от состава преобладающих на поверхности частиц активной фазы, установленных с помощью РФЭС, в ряду:



при этом степень сульфидирования активных металлов уменьшалась, а средняя длина кристаллитов активной фазы незначительно увеличивалась; максимальным коэффициентом селективности ГДС/ГИДО обладал наименее активный $\text{K-W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор.

2. Природа носителя оказывает значительное влияние на размерные характеристики частиц активной фазы триметаллических KCoMo/Sup катализаторов. Показано, что применение SiO_2 в качестве носителя позволяет достичь наибольшей ГДС/ГИДО селективности ($S_{\text{ГДСГИДО}} = 6.2$) при низкой дисперсности частиц активной фазы. Для катализаторов, нанесенных на Al_2O_3 и TiO_2 , установлена максимальная селективность в гидрировании 1,5-гексадиена до гексена ($SF_{c_6=c_6} \approx 4$).

3. Применение K_2MoS_4 в качестве прекурсора $\text{Co}_{0.5}\text{-K}_2\text{MoS}_4/\text{SiO}_2$ катализаторов, сочетающего в себе и активный металл (Mo), и модификатор-калий, позволило достичь более высокую дисперсность частиц активной фазы и, как результат, наиболее оптимальное сочетание высокого уровня в ГДС активности и удовлетворительной селективности по сравнению с катализатором из $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

4. Установлено, что проводить совместное селективное гидрообессеривание и селективное гидрирование диенов БКК на каком-либо одном из исследованных калий-модифицированных катализаторов не представляется целесообразным; следует технологически разделить задачи на отдельные процессы, и каждый из них проводить на подходящей каталитической системе.

5. Показано, что для исследованных $KCo(Ni)Mo(W)S$ катализаторов невозможно одновременно достичь высокого уровня ГДС активности и ГДС/ГИДО селективности в гидроочистке модельного БКК: образцы, синтезированные на основе K_2MoS_4 и ацетилацетоната кобальта $Co(acac)_2$, а также сульфидный $Ni-W/Al_2O_3$ катализатор, обладали оптимальным балансом высокой ГДС активности при удовлетворительной $S_{ГДС/ГИДО}$ селективности; катализатор $K-CoPMo/SiO_2$ на основе $H_3PMo_{12}O_{40}$ проявлял умеренную ГДС активность при наибольшей ГДС/ГИДО селективности.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах из перечня ВАК:

1. П. Никульшин, Д. Ишутенко, **Ю. Анашкин**, А. Можаяев, А. Пимерзин Selective hydrotreating of FCC gasoline over KCoMoP/Al₂O₃ catalysts prepared with H₃PMo₁₂O₄₀: Effect of metal loading, Fuel 182 (2016) 632–639
2. Д. Ишутенко, П. Минаев, **Ю. Анашкин**, М. Никульшина, А. Можаяев, К. Маслаков, П. Никульшин Potassium effect in K-Ni(Co)PW/Al₂O₃ catalysts for selective hydrotreating of model FCC gasoline, Applied Catalysis B: Environmental 203 (2017) 237–246
3. **Ю.В. Анашкин**, Д. И. Ишутенко, В.В. Максимов, А.А. Пимерзин, В.М. Коган, П.А. Никульшин Effect of carrier properties on the activity of supported KCoMoS catalysts in the synthesis of alcohol from syngas, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis 127 (2019) 301–314
4. Д. Ишутенко, **Ю. Анашкин**, П. Никульшин The effect of carrier in KCoMoS-supported catalysts for hydro-upgrading of model FCC gasoline Applied Catalysis B: Environmental 259 (2019) 118041

Патенты РФ на изобретения:

1. Патент РФ 2637808 Никульшин П.А., Ишутенко Д.И., **Анашкин Ю.В.**, Пимерзин А.А., Капустин В.М., Чернышева Е.А., Максимова А.В. Катализатор, способ его приготовления и процесс селективной гидроочистки бензина каталитического крекинга.
2. Патент РФ 2705397 Ишутенко Д.И., **Анашкин Ю.В.**, Никульшин П.А., Пимерзин А.А. Способ приготовления катализатора селективной гидроочистки олефинсодержащего углеводородного сырья

Тезисы и материалы докладов конференций

1. **Анашкин Ю.В.**, Ишутенко Д.И., Дорохов В.С., Коган В.М., Никульшин П.А. Влияние природы носителя триметаллических KCoMoS-катализаторов

на активность в селективной гидроочистке модельного бензина каталитического крекинга и синтезе спиртов из синтез-газа, В сб.: «Переработка углеводородного сырья. комплексные решения» (Левинтерские чтения). Тез. докл. Всероссийская научная конференция. – Самара, 2016. – С. 12-13.

2. **Анашкин Ю.В.**, Ишутенко Д.И., Никульшин П.А. Effect of support of ternary KCoMoS catalysts on the morphology of active phase species and their properties in selective FCC gasoline hydrotreating, В сб.: “Mechanisms of Catalytic Reactions” Тез. докл. X International Conference Svetlogorsk, 2016. – С. 122

3. **Анашкин Ю.В.**, Ишутенко Д.И., Никульшин П.А. Влияние природы носителя на активность KCoMoS-катализаторов селективной гидроочистки модельного бензина каталитического крекинга, В сб.: «Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» Т. 4 Химия ископаемого и возобновляемого углеводородного сырья. Тез. докл. «XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» Екатеринбург, 2016. – С. 94

4. Ишутенко Д.И., **Анашкин Ю.В.**, Никульшин П.А., Пимерзин А.А. Влияние природы носителя на активность KCoMoS катализаторов в селективном гидрировании диена В сб.: «Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» Т. 4 Химия ископаемого и возобновляемого углеводородного сырья. Тез. докл. «XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» Екатеринбург, 2016. – С. 114

5. **Анашкин Ю.В.**, Ишутенко Д.И., Дорохов В.С., Коган В.М., Никульшин П.А., Пимерзин А.А. Исследование каталитических свойств нанесенных сульфидных KCoMoS – катализаторов селективной гидроочистки и неполного гидрирования диенов в синтезе спиртов из синтез газа Материалы II Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы адсорбции и катализа». 28 июня – 30 июня 2017 г. Плещ. – ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново. 2017. – 210 с

6. **Анашкин Ю.В.** Влияние природы носителя на свойства KCoMoS катализаторов в реакции селективного гидрирования непредельных углеводородов, материалы VIII научной конференции молодых ученых «инновации в химии: достижения и перспективы» 10-14 апреля 2017 Москва – 271 с.
7. **Анашкин Ю.В.**, Ишутенко Д.И., Минаев П.П., Никульшина М.С., Можаяев А.В., Никульшин П.А. Comparison of the potassium effect on Ni(Co)PW and CoP-Mo catalysts for selective hydrotreating of model FCC gasoline Материалы 13th European Congress on Catalysis (EUROPACAT 2017) Florence, 27.08.17-31.08.17 – 487 с
8. **Анашкин Ю.В.**, Ишутенко Д.И., Никульшин П.А, Пимерзин А.А. Effect of the support in KCoMoS-supported catalysts on selective hydrotreating of model FCC gasoline Материалы 13th European Congress on Catalysis (EUROPACAT 2017) Florence, 27.08.17-31.08.17 – 542 с
9. **Анашкин Ю.В.**, Ишутенко Д.И., Трубина М.В., Никульшин П.А, Пимерзин А.А. Влияние природы носителя KCoMoS катализаторов в селективной гидроочистке модельного бензина каталитического крекинга Материалы VIII международная конференция Российского Химического Общества имени Д. И. Менделеева. 24 октября 2017 года – 8 стр.
10. **Анашкин Ю.В.**, Ишутенко Д.И., Трубина М.В., Пимерзин А.А. Использование мезоструктурированных материалов в гидроочистке бензина каталитического крекинга Материалы III Всероссийская научная конференция (с международным участием) Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов. 26 - 30 июня 2018 года. Иваново – 282 с
11. **Анашкин Ю.В.**, Ишутенко Д.И., Никульшин П.А, Пимерзин А.А. Effect of the magnesia in KCoMoS supported catalyst on selective hydrotreating of model FCC gasoline, Материалы 2th International Symposium on Heterogeneous Catalysis Catalysis: a motor of economy, 26–29 августа 2018, Sofia, Bulgaria

12. Ишутенко Д.И., **Анашкин Ю.В.**, Никульшин П.А, Пимерзин А.А. Novel precursors in synthesis of KCoMoS catalysts for selective hydrotreating of FCC gasoline Материалы 2th International Symposium on Heterogeneous Catalysis Catalysis: a motor of economy, 26–29 августа 2018, Sofia, Bulgaria
13. **Анашкин Ю.В.**, Ишутенко Д.И., Никульшин П.А, Пимерзин А.А. Использование новых прекурсоров в синтезе KCoMoS катализаторов селективной гидроочистки бензинов каталитического крекинга, XII Международная Конференция молодых ученых по нефтехимии 17–21 сентября 2018 года, г. Звенигород – с. 90
14. **Анашкин Ю.В.**, Ишутенко Д.И., Никульшин П.А, Пимерзин А.А. The novel trimetallic Co-K-PMo catalysts supported on different carriers and their application in production of high-octane gasoline components, Материалы VIII Molecular Aspect of Catalysis by Sulfide, May, 19-23th, 2019, Cabourg (Normandy, France)
15. Ишутенко Д.И., **Анашкин Ю.В.**, Никульшин П.А, The novel way to synthesize supported KCoMoS catalysts for selective hydrotreating of FCC gasoline Материалы VIII Molecular Aspect of Catalysis by Sulfide, May, 19-23th, 2019, Cabourg (Normandy, France).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Целикова С. Рост автопарка РФ за 10 лет - 60% [Электронный ресурс]. URL: <https://www.autostat.ru/infographics/20172> (дата обращения: 1.08.2021).
2. Производство автомобильных топлив в России – статистика за 2019 год [Электронный ресурс] URL: <https://fuelsdigest.com/2020/09/03/proizvodstvo-avtomobilnyh-topliv-v-rossii-statistika-za-2019-god> (дата обращения: 1.08.2021).
3. Ершов М. Рынок автомобильного бензина и высокооктановых добавок в России. Перспективы этанола. [Электронный ресурс] URL: <https://fuelsdigest.com/2020/04/17/rynok-avtomobilnogo-benzina-i-vysokooktanovyh-dobavok-v-rossii-perspektivy-jetanola> (дата обращения: 1.08.2021).
4. Новак А.В. Итоги работы Минэнерго России и основные результаты функционирования ТЭК в 2018 году Задачи на среднесрочную перспективу 2019.
5. Дзюба Ю., Филимонова И., Проворная И., Немов В. Российская нефтепереработка на современном этапе развития // Нефтегазовая вертикаль. – 2020. – V. 17. – P. 8–21.
6. Министерство Энергетики Российской Федерации. Энергетическая Стратегия Российской Федерации на период до 2035 Года. – 2020. – P. 93.
7. Информация о заключенных Минэнерго России соглашениях о модернизации нефтеперерабатывающих мощностей.
8. Высокооктановые компоненты 2014-2020 [Электронный ресурс]. URL: <https://rupec.ru/analytics/30246/1/12>. (дата обращения: 1.08.2021).

9. Кирьянов Д.И.; Смоликов М.Д.; Белопухов Е.А.; Шкуренок В.А.; Белый А.С. Современное состояние производства автобензинов в мире и России. Новая технология ИППУ СО РАН // V Всероссийская научная молодежная конференция. – 2016. – Р. 195–196.
10. Refining Processes 2004. [Электронный ресурс]. – URL: https://www.aimsgt.com/technicalpapers/RefiningProcesses_2004.pdf (дата обращения: 1.08.2021).
11. Hatanaka S., Yamada M., Sadakane O. Hydrodesulfurization of catalytic cracked gasoline. 3. Selective catalytic cracked gasoline hydrodesulfurization on the Co-Mo/ γ -Al₂O₃ catalyst modified by coking pretreatment // Ind. Eng. Chem. Res. – 1998. – V. 37, № 5. – P. 1748–1754.
12. Cheng W.C., Kim G., Peters A.W., Zhao X., Rajagopalan K., Ziebarth M.S., Pereira C.J. Environmental fluid catalytic cracking technology // Catalysis Reviews - Science and Engineering. – 1998. – V. 40, № 1–2 - P. 39–79.
13. M. Absi-Halabi, Beshara J., Oabazardand H., Stanislaus A. Catalysts in petroleum refining and petrochemical industries // Journal of Chemical Information and Modeling. – 1995.
14. Miki Y., Toba M., Yoshimura Y. Analysis of sulfur compounds in straight-run naphtha and FCC gasoline // J. Japan Pet. Inst. – 2008. – V. 51, № 4. – P. 225–233.
15. Akah A., Al-Ghrami M., Saeed M., Siddiqui M.A.B. Reactivity of naphtha fractions for light olefins production // Int. J. Ind. Chem. Springer Berlin Heidelberg, – 2017. – V. 8, № 2. – P. 221–233.
16. Magyar S., Hancsók J., Kalló D. Reactivity of several olefins in the HDS of full boiling range FCC gasoline over PtPd/USY // Fuel Process. Technol. – 2008. – V. 89, № 8. – P. 736–739.
17. Sharifi K., Halladj R., Royae S.J. An overview on the effects of metal

- promoters and acidity of ZSM-5 in performance of the aromatization of liquid hydrocarbons // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2020. – V. 59, № 1. – P. 188–206.
18. Liu B., Chai Y., Li Y., Wang A., Liu Y., Liu C. Kinetic investigation of the effect of H₂S in the hydrodesulfurization of FCC gasoline // *Fuel*. Elsevier Ltd, – 2014. – V. 123. – P. 43–51.
 19. Нурмухаметова Э.Р., Ахметов А.Ф., Рахматуллин А.Р. Исследование бензина каталитического крекинга // *Нефтегазовое дело*. – 2014. – V. 2. – P. 181–193.
 20. Ермак А.В., Бугаевич О.Г. Изменение углеводородного состава бензина каталитического крекинга MSCC в результате его гидрооблагораживания по технологии Prime G+ // *Вестник полоцкого государственного университета. Серия В*. – 2015. – V. 11. – P. 127–132.
 21. Chen F., Zhang Y., Wang Y., Zhao L., Gao J., Hao T., Xu C. High efficiency separation of olefin from FCC naphtha: Influence of combined solvents and related extraction conditions // *Fuel Process. Technol.* – 2020. – V. 208
 22. Hancsók J., Magyar S., Kalló D. Selective hydrodesulphurization of full range FCC gasoline on PtPd/USY-zeolite // *Pet. Coal.* – 2004. – V. 46, № 2. – P. 1–12.
 23. Wu Q., Li Y., Hou Z., Xin J., Meng Q., Han L., Xiao C., Hu D., Duan A., Xu C. Synthesis and characterization of Beta-FDU-12 and the hydrodesulfurization performance of FCC gasoline and diesel // *Fuel Process. Technol.* – 2018. – V. 172, № October 2017. – P. 55–64.
 24. Nagpal J.M., Joshi G.C., Rastogi S.N. Stability of cracked naphthas from thermal and catalytic processes and their additive response. Part II. Composition and effect of olefinic structures // *Fuel*. – 1995. – V. 74, № 5. – P. 720–724.

25. Shishkova I., Stratiev D., Pechlivanov D. Industrial and Laboratory Investigation on Dependence of FCC Catalyst Selectivity on Feed // 45th International Petroleum Conference, June 13, 2011, Bratislava, Slovak Republic. – 2011. № April 2015. – P. 1–11.
26. Siddiqui M.A.B., Aitani A.M. FCC gasoline sulfur reduction by additives: A review // Pet. Sci. Technol. – 2007. – V. 25, № 3. – P. 299–313.
27. Stratiev D.S., Shishkova I., Tzingov T., Zeuthen P. Industrial investigation on the origin of sulfur in fluid catalytic cracking gasoline // Ind. Eng. Chem. Res. – 2009. – V. 48, № 23. – P. 10253–10261.
28. Clough M., Pope J.C., Xin Lin L.T., Komvokis V., Pan S.S., Yilmaz B. Nanoporous materials forge a path forward to enable sustainable growth: Technology advancements in fluid catalytic cracking // Microporous Mesoporous Mater. Elsevier Ltd, – 2017. – V. 254. – P. 45–58.
29. Hou Y., Xu Y., Li H., Li Y., Niu Q.J. Polyvinyl Butyral/Modified SiO₂ Nanoparticle Membrane for Gasoline Desulfurization by Pervaporation // Chem. Eng. Technol. – 2019. – V. 42, № 1. – P. 65–72.
30. Largeteau D., Ross J., Laborde M., Wisdom L. Challenges and opportunities of 10 ppm sulphur gasoline: Part 1: Prospect of a worldwide standard for ULSG and the challenges of increased heavy crude supplies demand careful consideration and selection of refinery configuration // Pet. Technol. Q. – 2012. – V. 17, № 4. – P. 29–37.
31. Xiao F. Zeolites in Sustainable Chemistry 2016. ISBN:978-3-662-47394-8.
32. Хаджиев С.Н. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах. ISBN:2803020300.
33. Toba M., Miki Y., Matsui T., Harada M., Yoshimura Y. Reactivity of olefins in the hydrodesulfurization of FCC gasoline over CoMo sulfide catalyst // Appl. Catal. B Environ. – 2007. – V. 70, № 1–4. – P. 542–547.

34. Punetha A.K., Shanker U., Narsimha K., Prasada Rao T.S.R. A reactive analytical approach for the estimation of olefinic content in gasoline-range hydrocarbons by gas chromatography // *J. Chromatogr. Sci.* – 2002. – V. 40, № 7. – P. 377–382.
35. Микишев В.А., Ёлшин А.И., Сливкин Л.Г., Аверин С.Н., Кузора И.Е., Томин В.П., Газимзянов Н.Р., Довганюк В.Ф. Селективная гидроочистка бензина каталитического крекинга // *Нефтепереработка и нефтехимия.* – 2003. – V. 4. – P. 9–13.
36. Cao B., Liang Y., Xu C., Gao J. Effects of chemical components on stability of FCC gasoline // *Pet. Sci. Technol.* – 2008. – V. 26, № 3. – P. 245–255.
37. Yadav A., Kagdiyal V., Arun A., Patel M.B., Gupta A.A., Basu B. HPLC method for monitoring the conjugated dienes and olefins in FCC, coker gasolines, and their hydrogenated products // *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 2015, – 2015. – V. 38, № 8. – P. 840–846.
38. Pradelle F., Braga S.L., Martins A.R.F.A., Turkovics F., Pradelle R.N.C. Gum Formation in Gasoline and Its Blends: A Review // *Energy and Fuels.* – 2015. – V. 29, № 12. – P. 7753–7770.
39. Silva A.C.O., Gil R. a S.S., Azevedo D. a, Kaiser C.R. NMR Analysis of Dienes in Model FCC Gasolines// *Orgânica Química* – 2005. – V. 4, № 3. – P. 93–99.
40. Albuquerque F.C. Determination of conjugated dienes in petroleum products by supercritical fluid chromatography and ultraviolet detection // *J. Sep. Sci.* – 2003. – V. 26, № 15–16. – P. 1403–1406.
41. Junaid S. Naphtha Hydroprocessing 101 [Электронный ресурс] URL: http://www.refinerlink.com/blog/Naphtha_Hydroprocessing_101/ (дата обращения: 1.08.2021).
42. Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-

- clean gasoline, diesel fuel and jet fuel // *Catal. Today.* – 2003. – V. 86, № 1–4. – P. 211–263.
43. Topsøe H., Clausen B.S., Massoth F.E. Hydrotreating catalysis. Science and technology // *Catal. - Sci. Technol.* – 1996. – V. 11. – P. 310.
44. Yang H., Chen J., Briker Y., Szykarczuk R., Ring Z. Effect of nitrogen removal from light cycle oil on the hydrodesulphurization of dibenzothiophene, 4-methylthiophene and 4,6-dimethylthiophene // *Catal. Today.* – 2005. – V. 109, № 1–4. – P. 16–23.
45. Brunet S., Mey D., Pérot G., Bouchy C., Diehl F. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: A review // *Appl. Catal. A Gen.* – 2005. – V. 278, № 2. – P. 143–172.
46. Hubaut R., Poulet O., Kasztelan S., Grimblot J. Hydrogenation of olefins on a $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst. Role of P, F and alkaline cation additives // *J. Mol. Catal.* – 1993. – V. 81, № 2. – P. 301–310.
47. Okuhara T., Itoh H., Mlyahara K., Tanaka K. Hydrogenation of Dienes and the Selectivity for Partial Hydrogenation on a Molybdenum Disulfide Catalyst // *J. Phys. Chem.* – 1978. – V. 82, № 6. – P. 678–682.
48. Kasztelan S., Wambeke A., Jalowiecki L., Grimblot J., Bonnelle J.P. Site structure sensitivity of diene hydrogenation and isomerization reactions on $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts // *J. Catal.* – 1990. – V. 124, № 1. – P. 12–21.
49. Wambeke A., Jalowiecki L., Kasztelan S., Grimblot J., Bonnelle J.P. The active site for isoprene hydrogenation on $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts // *J. Catal.* – 1988. – V. 109, № 2. – P. 320–328.
50. Jalowiecki L., Aboulaz A., Kasztelan S., Grimblot J., Bonnelle J.P. Hydrogenation and isomerization of alkadienes on powdered MoS_xH_y // *J. Catal.* – 1989. – V. 120, № 1. – P. 108–117.

51. Girgis M.J., Gates B.C., Girgis M.J. Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-Pressure Catalytic Hydroprocessing // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1991. – V. 30, № 9. – P. 2021–2058.
52. Badawi M., Vivier L., Duprez D. Kinetic study of olefin hydrogenation on hydrotreating catalysts // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2010. – V. 320, № 1–2. – P. 34–39.
53. Broderick D.H., Gates B.C. Hydrogenolysis and hydrogenation of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃: The reaction kinetics // *AIChE J.* – 1981. – V. 27, № 4. – P. 663–673.
54. Dos Santos N., Dulot H., Marchal N., Vrinat M. New insight on competitive reactions during deep HDS of FCC gasoline // *Appl. Catal. A Gen.* – 2009. – V. 352, № 1–2. – P. 114–123.
55. Liu B., Chai Y., Wang Y., Zhang T., Liu Y., Liu C. A simple technique for preparation of presulfided eggshell MoS₂/Al₂O₃ catalysts and kinetics approach for highly selective hydrodesulfurization of FCC gasoline // *Appl. Catal. A Gen. Elsevier B.V.*, – 2010. – V. 388, № 1–2. – P. 248–255.
56. Ghosh P., Andrews A.T., Quann R.J., Halbert T.R. Detailed kinetic model for the hydro-desulfurization of FCC naphtha // *Energy and Fuels.* – 2009. – V. 23, № 12. – P. 5743–5759.
57. Liu B., Liu L., Chai Y.M., Zhao J.C., Liu C.G. Essential role of promoter Co on the MoS₂ catalyst in selective hydrodesulfurization of FCC gasoline // *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal Fuel Chem. Technol. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences*, – 2018. – V. 46, № 4. – P. 441–450.
58. Munirathinam R., Laurenti D., Uzio D., Pirngruber G.D. Do happy catalyst supports work better? Surface coating of silica and titania supports with (poly)dopamine and their application in hydrotreating // *Appl. Catal. A Gen. Elsevier*, – 2017. – V. 544, № May. – P. 116–125.

59. Pelardy F., dos Santos A.S., Daudin A., Devers E., Belin T., Brunet S. Sensitivity of supported MoS₂-based catalysts to carbon monoxide for selective HDS of FCC gasoline: Effect of nickel or cobalt as promoter // *Appl. Catal. B Environ.* Elsevier B.V., – 2017. – V. 206. – P. 24–34.
60. Cao J., Xia J., Zhang Y., Liu X., Bai L., Xu J., Yang C.A., Zheng S., Yang T., Tang K., Zhang C., Zhou C. Influence of the alumina crystal phase on the performance of CoMo/Al₂O₃ catalysts for the selective hydrodesulfurization of fluid catalytic cracking naphtha // *Fuel.* Elsevier Ltd, – 2021. – V. 289, № October 2020. – P. 119843.
61. Yin C., Liu C. Hydrodesulfurization of cracked naphtha over zeolite-supported Ni-Mo-S catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* – 2004. – V. 273, № 1–2. – P. 177–184.
62. D. Stratiev, T. Tzingov, G. Argirov, I. Shishkova. Study examines production of near-zero sulfur FCC gasoline// *Oil and Gas J.* – 2008. – V. 106. – № 14. – P. 54 – 61. – 2008. № May. – P. 2008.
63. J. Gislason. Phillips sulfur-removal process nears commercialization. // *Oil and Gas J.* – 2001. – V. 99. – Is. 47. – P. 72-76.
64. R. Irvine patent US5730860A. - 1998
65. Upson, Lawrence L., Low-sulfur specifications cause refiners to look at hydrotreating options, *Oil and Gas Journal*, December 8, 1997. – 1997. – P. 1997.
66. Krenzke, David L., Hydrotreating Technology Improvements for Low-Emissions Fuels AM-96-67, Annual Meeting of the National Petrochemical and Refiners Association – P. 1996.
67. Refining Processes 2004. [Электронный ресурс]. – URL: https://www.aimsgt.com/technicalpapers/RefiningProcesses_2004.pdf (дата обращения: 1.08.2021)

68. Nocca, J.L., et al, Cost-Effective Attainment of New European Gasoline Sulfur Specifications within Existing Refineries - 1998.
69. Prime G, A Sweet Little Process for Ultra-Low Sulfur FCC Gasoline without Heavy Octane Penalty, IFP Industrial Division - 2000.
70. Debuisschert, Quentin, Prime G+ Update, 12th European FCC Conference – Grace Davidson Seminar – 2004.
71. Beck, J.S., Advanced Catalyst Technology and Applications for Higher Quality Fuels and Fuels, Prepr. Pap. Am Chem Soc., Div. Fuel Chem – V. 49, № 2. – P. 2004.
72. McGihon, Ron, Exxon Mobil, FCC Naphtha Desulfurization – New Developments, Presentation at the 2009 Technology Conference – 2009.
73. Ellis, E.S., Meeting the demands of low sulfur gasoline, Petroleum Technology Quarterly - 2002.
74. Successful Start-Up of New Sulfurfining Unit at Statoil’s Mongstad Refinery - 2003.
75. Henrik Rasmussen fcc naphtha post-treatment, Refcomm - 2007
76. FCC Gasoline Sulfur Reduction, CDTECH Hart’s Fuel and Technology Management – 2000.
77. Rock, Kerry J., Putman, Hugh, Global Gasoline Ref ormulation Requires New Technologies, Presented at Hart’s World Fuels Conference - 1998.
78. Rock, Kerry L., et al, Improvements in FCC Gasoline Desulfurization via Catalytic Distillation? NPRA Annual Meeting – 1998.
79. Pinaeva L.G., Klimov O. V., Kazakov M.O., Noskov A.S. Development of Catalysts for Hydroprocesses in Oil Refining // Katal. v promyshlennosti. – 2020. – V. 20, № 5. – P. 391–406.
80. Назначение Технологическая схема [Электронный ресурс] URL:

- <https://pronpz.ru/ustanovki/kat-kreking.html#i-16> (дата обращения: 1.08.2021).
81. Vaco F., Debuisschert Q., Marchal N., Nocca J., Picard F., Uzio D. Prime G+ process : Desulfurization of FCC gasoline with minimized octane loss, Institut Français du Pétrole, France, 2002. – 2002. – P. 2002.
 82. Жуков К.Г., Акбарова Э.И., Иванова К.В. Экологические аспекты применения бензина каталитического крекинга и методы улучшения его качества // Нефтегазовое дело. – 2019. – V. 1. – P. 218–233.
 83. HR-841 [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.axens.net/product/catalysts-a-adsorbents/68/hr-841.html> (дата обращения: 1.08.2021)
 84. Walton A.S., Lauritsen J. V., Topsøe H., Besenbacher F. MoS₂ nanoparticle morphologies in hydrodesulfurization catalysis studied by scanning tunneling microscopy // J. Catal. Elsevier Inc., – 2013. – V. 308. – P. 306–318.
 85. Carlsson A., Brorson M., Topsøe H. Morphology of WS₂ nanoclusters in WS₂/C hydrodesulfurization catalysts revealed by high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) imaging // J. Catal. – 2004. – V. 227, № 2. – P. 530–536.
 86. Brorson M., Carlsson A., Topsøe H. The morphology of MoS₂, WS₂, Co-Mo-S, Ni-Mo-S and Ni-W-S nanoclusters in hydrodesulfurization catalysts revealed by HAADF-STEM // Catal. Today. – 2007. – V. 123, № 1–4. – P. 31–36.
 87. Hagenbach G., Courty P., Delmon B. Physicochemical investigations and catalytic activity measurements on crystallized molybdenum sulfide-cobalt sulfide mixed catalysts // J. Catal. – 1973. – V. 31, № 2. – P. 264–273.
 88. Eijsbouts S. On the flexibility of the active phase in hydrotreating catalysts // Appl. Catal. A Gen. – 1997. – V. 158, № 1–2. – P. 53–92.

89. Voorhoeve R.J.H. Electron spin resonance study of active centers in nickel-tungsten sulfide hydrogenation catalysts // *J. Catal.* – 1971. – V. 23, № 2. – P. 236–242.
90. Voorhoeve R.J.H., Stuver J.C.M. The mechanism of the hydrogenation of cyclohexene and benzene on nickel-tungsten sulfide catalysts // *J. Catal.* – 1971. – V. 23, № 2. – P. 243–252.
91. Ledoux M.J., Michaux O., Agostini G., Panissod P. CoMo sulfide catalysts studies by metal solid NMR: The question of the existence of the chemical synergy // *J. Catal.* – 1985. – V. 96, № 1. – P. 189–201.
92. Byskov L.S., Hammer B., Nørskov J.K., Clausen B.S., Topsøe H. Sulfur bonding in MoS₂ and Co-Mo-S structures // *Catal. Letters.* – 1997. – V. 47, № 3. – P. 177–182.
93. de León J.N.D., Kumar C.R., Antúnez-García J., Fuentes-Moyado S. Recent insights in transition metal sulfide hydrodesulfurization catalysts for the production of ultra low sulfur diesel: A short review // *Catalysts.* – 2019. – V. 9, № 1.
94. Zhu Y., Ramasse Q.M., Brorson M., Moses P.G., Hansen L.P., Topsøe H., Kisielowski C.F., Helveg S. Location of Co and Ni promoter atoms in multi-layer MoS₂ nanocrystals for hydrotreating catalysis // *Catal. Today.* Elsevier B.V., – 2016. – V. 261. – P. 75–81.
95. H. Topsøe, B.S. Clausen and F.E. Massoth, “Hydrotreating Catalysis”, Springer - 2005.
96. Bouwens S.M.A.M., Vanzon F.B.M., Vandijk M.P., Vanderkraan A.M., Debeer V.H.J., Vanveen J.A.R., Koningsberger D.C. On the Structural Differences Between Alumina-Supported CoMoS Type I and Alumina-, Silica-, and Carbon-Supported CoMoS Type II Phases Studied by XAFS, MES, and XPS // *J. Catal.* – 1994. – V. 146, № 2. – P. 375–393.

97. Byskov L.S., Nørskov J.K., Clausen B.S., Topsøe H. Edge termination of MoS₂ and CoMoS catalyst particles // *Catal. Letters*. – 2000. – V. 64, № 2–4. – P. 95–99.
98. Wang Q., Zhao Z.L., Dong S., He D., Lawrence M.J., Han S., Cai C., Xiang S., Rodriguez P., Xiang B., Wang Z., Liang Y., Gu M. Design of active nickel single-atom decorated MoS₂ as a pH-universal catalyst for hydrogen evolution reaction // *Nano Energy*. Elsevier Ltd, – 2018. – V. 53, № July. – P. 458–467.
99. Raybaud P., Hafner J., Kresse G., Kasztelan S., Toulhoat H. Structure, Energetics, and Electronic Properties of the Surface of a Promoted MoS₂ Catalyst: An ab Initio Local Density Functional Study // *J. Catal.* – 2000. – V. 190, № 1. – P. 128–143.
100. Thomazeau C., Geantet C., Lacroix M., Danot M., Harlé V., Raybaud P. Predictive approach for the design of improved HDT catalysts: γ -Alumina supported (Ni, Co) promoted Mo_{1-x}W_xS₂ active phases // *Appl. Catal. A Gen.* – 2007. – V. 322 – P. 92–97.
101. Krebs E., Silvi B., Daudin A., Raybaud P. A DFT study of the origin of the HDS/HydO selectivity on Co(Ni)MoS active phases // *J. Catal.* Elsevier Inc., – 2008. – V. 260, № 2. – P. 276–287.
102. Escalona N., García R., Lagos G., Navarrete C., Baeza P., Gil-Llambías F.J. Effect of the hydrogen spillover on the selectivity of dibenzothiophene hydrodesulfurization over CoS_x/ γ -Al₂O₃, NiS_x/ γ -Al₂O₃ and MoS₂/ γ -Al₂O₃ catalysts // *Catal. Commun.* – 2006. – V. 7, № 12. – P. 1053–1056.
103. Navarro R.M., Castaño P., Álvarez-Galván M.C., Pawelec B. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and a SRGO on sulfide Ni(Co)Mo/Al₂O₃ catalysts. Effect of Ru and Pd promotion // *Catal. Today*. – 2009. – V. 143, № 1–2. – P. 108–114.
104. Villarroel M., Camú E., Escalona N., Ávila P., Rasmussen S.B., Baeza P.,

- Gil-Llambías F. Synergisms via hydrogen spillover between some transition metals during hydrodesulphurization: Increased activity towards conversion of refractory molecules // *Appl. Catal. A Gen. Elsevier B.V.*, – 2011. – V. 399, № 1–2. – P. 63–68.
105. Pimerzin A.A., Ishutenko D.I., Mozhaev A. V., Kapustin V.M., Chernysheva E.A., Maximova A. V., Pimerzin A.A., Nikulshin P.A. Comparable investigation of spillover and cobalt promoter effects in CoMoS/CoS_x/SiO₂ catalysts for selective hydrotreating of model FCC gasoline // *Fuel Process. Technol. Elsevier B.V.*, – 2017. – V. 156. – P. 98–106.
106. Okamoto Y., Tomioka H., Imanaka T., Teranishi S. Surface structure and catalytic activity of sulfided MoO₃/Al₂O₃ catalysts: Hydrodesulfurization and hydrogenation activities // *J. Catal.* – 1980. – V. 66, № 1. – P. 93–100.
107. Ignace A. Van Parijs and Gilbert F. Froment' L. Kinetics of Hydrodesulfurization on a CoMo/γ-Al₂O₃ Catalyst. 1. Kinetics of the Hydrogenolysis of Thiophene // *Bull. des Sociétés Chim. Belges.* – 1987. – V. 96, № 9. – P. 643–657.
108. Amberg C.H., Desikan P. Catalytic hydrodesulphurization of thiophene // *Can. J. Chem.* – 1964. – V. 42, № 7766. – P. 843.
109. Lee H.C., Butt J.B. Kinetics of the Desulfurization Thiophene // *J. Catal.* – 1977. – V. 49. – P. 320–331.
110. Yang S.H., Satterfield C.N. Some effects of sulfiding of a NiMo/Al₂O₃ catalyst on its activity for hydrodenitrogenation of quinoline // *J. Catal.* – 1983. – V. 81, № 1. – P. 168–178.
111. Chen X., Dong Y., Yu X., Wang Z., Liu Y., Liu J., Yao S. Steric Hindrance of Methyl Group on the Reaction Pathway of Hydrodesulfurization in the Presence of Quinoline // *Catal. Letters. Springer US*, – 2021. – V. 151, № 1. – P. 194–211.

112. H. Topsøe, B. S. Clausen, N.-Y. Topsøe, P. Zeuthen, Catalysts in Petroleum Refining - 1989.
113. Niemann W., Clausen B.S., Topsøe H. X-Ray absorption studies of the Ni environment in Ni-Mo-S // Catal. Letters. – 1990. – V. 4, № 4–6. – P. 355–363.
114. Dumeignil F., Paul J.F., Veilly E., Qian E.W., Ishihara A., Payen E., Kabe T. Description of coordinatively unsaturated sites regeneration over MoS₂-based HDS catalysts using ³⁵S experiments combined with computer simulations // Appl. Catal. A Gen. – 2005. – V. 289, № 1. – P. 51–58.
115. Коган, В.М. “Радиоизотопное исследование динамики активных центров катализаторов на основе сульфидов переходных металлов в процессе гидрообессеривания сероорганических соединений нефти”. // Диссертация; Москва, 2005 ; 394. – 2005. – P. 2005.
116. Daage M., Chianelli R.R. Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The “Rim-Edge” Model // J. Catal. – 1994. – V. 149, № 2. – P. 414–427.
117. Inamura K., Prins R. The role of Co in unsupported Co-Mo sulfides in the hydrodesulfurization of thiophene // Journal of Catalysis. – 1994. – V. 147, № 2. – P. 515–524.
118. 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 using Co₂Mo₁₀-heteropolyacid and chelating agents on their catalytic properties in HDS and HYD reactions // J. Catal. Elsevier Inc., – 2014. – V. 312. – P. 152–169.
119. Zhang C., Liu X., Liu T., Jiang Z., Li C. Optimizing both the CoMo/Al₂O₃ catalyst and the technology for selectivity enhancement in the hydrodesulfurization of FCC gasoline // Appl. Catal. A Gen. Elsevier, – 2019. – V. 575, № February. – P. 187–197.

120. Shang H., Guo C., Ye P., Zhang W. Synthesis of boron modified CoMo/Al₂O₃ catalyst under different heating methods and its gasoline hydrodesulfurization performance // *Front. Chem. Sci. Eng.* – 2020.
121. Miller J.T., Reagan W.J., Kaduk J.A., Marshall C.L., Kropf A.J. Selective hydrodesulfurization of FCC naphtha with supported MoS₂ catalysts: The role of cobalt // *J. Catal.* – 2000. – V. 193, № 1. – P. 123–131.
122. Choi J.S., Maugé F., Pichon C., Olivier-Fourcade J., Jumas J.C., Petit-Clair C., Uzio D. Alumina-supported cobalt-molybdenum sulfide modified by tin via surface organometallic chemistry: Application to the simultaneous hydrodesulfurization of thiophenic compounds and the hydrogenation of olefins // *Appl. Catal. A Gen.* – 2004. – V. 267, № 1–2. – P. 203–216.
123. Dorokhov V.S., Kamorin M.A., Rozhdestvenskaya N.N., Kogan V.M. Synthesis and conversion of alcohols over modified transition metal sulphides // *Comptes Rendus Chim. Elsevier Ltd*, – 2016. – V. 19, № 10. – P. 1184–1193.
124. Cordova A., Blanchard P., Lancelot C., Frémy G., Lamonier C. Probing the nature of the active phase of molybdenum-supported catalysts for the direct synthesis of methylmercaptan from syngas and H₂S // *ACS Catal.* – 2015. – V. 5, № 5. – P. 2966–2981.
125. Lu J., Luo Y., He D., Xu Z., He S., Xie D., Mei Y. An exploration into potassium (K) containing MoS₂ active phases and its transformation process over MoS₂ based materials for producing methanethiol // *Catal. Today. Elsevier*, – 2020. – V. 339, № November 2018. – P. 93–104.
126. Mora-Vergara I.D., Hernández Moscoso L., Gaigneaux E.M., Giraldo S.A., Baldovino-Medrano V.G. Hydrodeoxygenation of guaiacol using NiMo and CoMo catalysts supported on alumina modified with potassium // *Catal. Today. Elsevier B.V.*, – 2018. – V. 302. – P. 125–135.
127. Nikolova D., Vakros J., Grozeva T., Lycourghiotis A., Tyuliev G., Edreva-

- Kardjieva R., Kordulis C. Effect of tungsten deposition method on K-modified NiW/ γ -Al₂O₃ as sulphur-tolerant water-gas shift reaction catalyst // *Appl. Catal. A Gen.* Elsevier B.V., – 2015. – V. 506. – P. 14–24.
128. Nikolova D., Edreva-Kardjieva R., Serwicka E.M., Dula R., Grozeva T. State of the components of (K)(Ni)W/ γ -Al₂O₃ catalysts as oxide precursors and after water-gas shift reaction in the presence of sulphur // *Appl. Catal. A Gen.* Elsevier B.V., – 2014. – V. 480. – P. 108–119.
129. MURALIDHAR G. Catalytic functionalities of supported sulfides I. Effect of support and additives on the CoMo catalyst // *J. Catal.* – 1984. – V. 85, № 1. – P. 44–52.
130. Mey D., Brunet S., Canaff C., Maugé F., Bouchy C., Diehl F. HDS of a model FCC gasoline over a sulfided CoMo/Al₂O₃ catalyst: Effect of the addition of potassium // *J. Catal.* – 2004. – V. 227, № 2. – P. 436–447.
131. Mey D., Brunet S., Perot G., Diehl F. Catalytic deep HDS of model FCC feed over a CoMo/Al₂O₃ catalyst modified by potassium // *ACS Div. Fuel Chem. Prepr.* – 2003. – V. 48, № 1. – P. 44–45.
132. Hatanaka patent US5853570A – 1998.
133. Hatanaka patent EP0736589A1 - 1996.
134. Fan Y., Lu J., Shi G., Liu H., Bao X. Effect of synergism between potassium and phosphorus on selective hydrodesulfurization performance of Co-Mo/Al₂O₃ FCC gasoline hydro-upgrading catalyst // *Catal. Today.* – 2007. – V. 125, № 3–4. – P. 220–228.
135. Fan Y., Shi G., Liu H., Bao X. Morphology tuning of supported MoS₂ slabs for selectivity enhancement of fluid catalytic cracking gasoline hydrodesulfurization catalysts // *Appl. Catal. B Environ.* – 2009. – V. 91, № 1–2. – P. 73–82.
136. Ishutenko D., Nikulshin P., Pimerzin A. Relation between composition and

- morphology of K(Co)MoS active phase species and their performances in hydrotreating of model FCC gasoline // *Catal. Today*. Elsevier B.V., – 2016. – V. 271. – P. 16–27.
137. Cai Q., Yu T., Meng X., Zhang S. Selective generation of aromatic hydrocarbons from hydrotreating-cracking of bio-oil light fraction with MOx modified HZSM-5 (M = Ga, Mo and Zn) // *Fuel Process. Technol.* Elsevier, – 2020. – V. 204, № December 2019. – P. 106424.
138. Chen W., Nie H., Li D., Long X., van Gestel J., Maugé F. Effect of Mg addition on the structure and performance of sulfide Mo/Al₂O₃ in HDS and HDN reaction // *J. Catal.* Elsevier Inc., – 2016. – V. 344. – P. 420–433.
139. Pawelec B., Halachev T., Olivas A., Zepeda T.A. Impact of preparation method and support modification on the activity of mesoporous hydrotreating CoMo catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* – 2008. – V. 348, № 1. – P. 30–41.
140. Vatutina Y. V., Nadeina K.A., Klimov O. V., Kazakov M.O., Danilova I.G., Cherepanova S. V., Khabibulin D.F., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Dik P.P., Noskov A.S. Peptization of alumina by ammonia to adjust catalytic properties of NiMo/ θ -Al₂O₃ hydrotreating catalysts // *Catal. Today*. Elsevier, – 2020. № February. – P. 1–16.
141. Nadeina K.A., Danilevich V. V., Kazakov M.O., Romanova T.S., Gabrienko A.A., Danilova I.G., Pakharukova V.A., Nikolaeva O.A., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Kondrashev D.O., Kleimenov A. V., Klimov O. V., Noskov A.S. Silicon doping effect on the properties of the hydrotreating catalysts of FCC feedstock pretreatment // *Appl. Catal. B Environ.* Elsevier, – 2021. – V. 280, № August 2020. – P. 119415.
142. Han W., Nie H., Long X., Li M., Yang Q., Li D. Effects of the support Brønsted acidity on the hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation activity of sulfided NiMo/Al₂O₃ catalysts // *Catal. Today*. Elsevier B.V., – 2017. – V. 292. – P. 58–66.

143. Zheng Y. Di, Li X.J., Wang Z.B., Kang H.M., Yin L.L., Lv L.G., Chang X.X. Effect of catalyst support modification on performance of pre-hydrotreating catalyst for reforming unit // *Xiandai Huagong/Modern Chem. Ind.* – 2012. – V. 32, № 2. – P. 48–51.
144. Leyva C., Rana M.S., Ancheyta J. Surface characterization of Al₂O₃-SiO₂ supported NiMo catalysts: An effect of support composition // *Catal. Today.* – 2008. – V. 130, № 2–4. – P. 345–353.
145. Li H., Li M., Nie H. Tailoring the surface characteristic of alumina for preparation of highly active NiMo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalyst // *Microporous Mesoporous Mater. Elsevier Inc.*, – 2014. – V. 188. – P. 30–36.
146. Badoga S., Dalai A.K., Adjaye J., Hu Y. Insights into individual and combined effects of phosphorus and EDTA on performance of NiMo/MesoAl₂O₃ catalyst for hydrotreating of heavy gas oil // *Fuel Process. Technol. Elsevier B.V.*, – 2017. – V. 159. – P. 232–246.
147. Leal Mendes F., Teixeira da Silva V., Edral Pacheco M., de Rezende Pinho A., Assumpção Henriques C. Hydrotreating of fast pyrolysis oil: A comparison of carbons and carbon-covered alumina as supports for Ni₂P // *Fuel. Elsevier*, – 2020. – V. 264, № June 2019. – P. 116764.
148. Kazakova M.A., Vatutina Y. V., Prosvirin I.P., Gerasimov E.Y., Shuvaev A. V., Klimov O. V., Noskov A.S., Kazakov M.O. Boosting hydrodesulfurization activity of CoMo/Al₂O₃ catalyst via selective graphitization of alumina surface // *Microporous Mesoporous Mater. Elsevier Inc.*, – 2021. – V. 317, № February. – P. 111008.
149. Munirathinam R., Laurenti D., Uzio D., Pirngruber G.D. Do happy catalyst supports work better? Surface coating of silica and titania supports with (poly)dopamine and their application in hydrotreating // *Appl. Catal. A Gen. Elsevier*, – 2017. – V. 544, № July. – P. 116–125.
150. Varakin A.N., Salnikov V.A., Nikulshina M.S., Maslakov K.I., Mozhaev A.

- V., Nikulshin P.A. Beneficial role of carbon in Co(Ni)MoS catalysts supported on carbon-coated alumina for co-hydrotreating of sunflower oil with straight-run gas oil // *Catal. Today*. Elsevier B.V., – 2017. – V. 292. – P. 110–120.
151. Li M., Li H., Jiang F., Chu Y., Nie H. The relation between morphology of (Co)MoS₂ phases and selective hydrodesulfurization for CoMo catalysts. – 2010. – V. 149. – P. 35–39.
152. Hayden T.F., Dumesic J.A. Studies of the structure of molybdenum oxide and sulfide supported on thin films of alumina // *J. Catal.* – 1987. – V. 103, № 2. – P. 366–384.
153. Van Doorn J., Moulijn J.A., Djéga-Mariadassou G. High-resolution Electron Microscopy of Spent Ni-Mo/Al₂O₃ Hydrotreating Catalysts // *Appl. Catal.* – 1990. – V. 63, № 1. – P. 77–90.
154. Arrouvel C., Breyse M., Toulhoat H., Raybaud P. A density functional theory comparison of anatase (TiO₂)- and γ -Al₂O₃-supported MoS₂ catalysts // *J. Catal.* – 2005. – V. 232, № 1. – P. 161–178.
155. Costa D., Arrouvel C., Breyse M., Toulhoat H., Raybaud P. Edge wetting effects of γ -Al₂O₃ and anatase-TiO₂ supports by MoS₂ and CoMoS active phases: A DFT study // *J. Catal.* – 2007. – V. 246, № 2. – P. 325–343.
156. Hinnemann B., Nørskov J.K., Topsøe H. A density functional study of the chemical differences between type I and type II MoS₂-based structures in hydrotreating catalysts // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109, № 6. – P. 2245–2253.
157. Okamoto Y., Ochiai K., Kawano M., Kobayashi K., Kubota T. Effects of support on the activity of Co-Mo sulfide model catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* – 2002. – V. 226, № 1–2. – P. 115–127.
158. Ninh T.K.T., Laurenti D., Leclerc E., Vrinat M. Support effect for CoMoS

- and CoNiMoS hydrodesulfurization catalysts prepared by controlled method // *Appl. Catal. A Gen. Elsevier B.V.*, – 2014. – V. 487. – P. 210–218.
159. Ninh T.K.T., Massin L., Laurenti D., Vrinat M. A new approach in the evaluation of the support effect for NiMo hydrodesulfurization catalysts // *Appl. Catal. A Gen. Elsevier B.V.*, – 2011. – V. 407, № 1–2. – P. 29–39.
160. Qiherima, Li H., Yuan H., Zhang Y., Xu G. Effect of alumina support on the formation of the active phase of selective hydrodesulfurization catalysts Co-Mo/Al₂O₃//*Chinese J. Catal. Dalian Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences*, – 2011. – V. 32, № 1. – P. 240–249.
161. Pérez-Martínez D.J., Eloy P., Gaigneaux E.M., Giraldo S.A., Centeno A. Study of the selectivity in FCC naphtha hydrotreating by modifying the acid-base balance of CoMo/γ-Al₂O₃ catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* – 2010. – V. 390, № 1–2. – P. 59–70.
162. Shi G., Zhao H., Song L., Shen J. Effect of solvents on the hydrogenation and isomerization of 1-hexene over sulfided Co-Mo/γ-Al₂O₃ catalysts for hydrodesulfurization // *Energy and Fuels.* – 2008. – V. 22, № 4. – P. 2450–2454.
163. Toulhoat, H.; Raybaud, P. “Catalysis by transition metal sulfides: from molecular theory to industrial application”// *IFP Energies nouvelles*- 2013.
164. Старцев, А.Н. “Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства”. //Ин - т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. – Новосибирск: Академическое изд - во «Гео» – 2008.
165. Wan G., Duan A., Zhang Y., Zhao Z., Jiang G., Zhang D., Liu J., Chung K. NiW/AMBT catalysts for the production of ultra-low sulfur diesel // *Catal. Today. Elsevier B.V.*, – 2010. – V. 158, № 3–4. – P. 521–529.
166. Duan A., Li R., Jiang G., Gao J., Zhao Z., Wan G., Zhang D., Huang W., Chung K.H. Hydrodesulphurization performance of NiW/TiO₂-Al₂O₃ catalyst

- for ultra clean diesel // *Catal. Today.* – 2009. – V. 140, № 3–4. – P. 187–191.
167. Palcheva R., Spojakina A., Dimitrov L., Jiratova K. 12-Tungstophosphoric heteropolyacid supported on modified SBA-15 as catalyst in HDS of thiophene // *Microporous Mesoporous Mater.* Elsevier Inc., – 2009. – V. 122, № 1–3. – P. 128–134.
168. Tayeb K. Ben, Lamonier C., Lancelot C., Fournier M., Bonduelle-Skrzypczak A., Bertoncini F. Active phase genesis of NiW hydrocracking catalysts based on nickel salt heteropolytungstate: Comparison with reference catalyst // *Appl. Catal. B Environ.* Elsevier B.V., – 2012. – V. 126. – P. 55–63.
169. Tayeb K. Ben, Lamonier C., Lancelot C., Fournier M., Bonduelle-Skrzypczak A., Bertoncini F. Increase of the Ni/W ratio in heteropolyanions based NiW hydrocracking catalysts with improved catalytic performances // *Catal. Letters.* – 2014. – V. 144, № 3. – P. 460–468.
170. Shafi R., Siddiqui M.R.H., Hutchings G.J., Derouane E.G., Kozhevnikov I. V. Heteropoly acid precursor to a catalyst for dibenzothiophene hydrodesulfurization // *Appl. Catal. A Gen.* – 2000. – V. 204, № 2. – P. 251–256.
171. Spojakina A., Palcheva R., Jiratova K., Tyuliev G., Petrov L. Synergism between Ni and W in the NiW/ γ -Al₂O₃ hydrotreating catalysts // *Catal. Letters.* – 2005. – V. 104, № 1–2. – P. 45–52.
172. Kordulis C., Lappas A.A., Fountzoula C., Drakaki K., Lycourghiotis A., Vasalos I.A. NiW/ γ -Al₂O₃ catalysts prepared by modified equilibrium deposition filtration (MEDF) and non-dry impregnation (NDI). Characterization and catalytic activity evaluation for the production of low sulfur gasoline in a HDS pilot plant // *Appl. Catal. A Gen.* – 2001. – V. 209, № 1–2. – P. 85–95.
173. Shan S., Yuan P., Han W., Shi G., Bao X. Supported NiW catalysts with

- tunable size and morphology of active phases for highly selective hydrodesulfurization of fluid catalytic cracking naphtha // *J. Catal. Elsevier Inc.*, – 2015. – V. 330. – P. 288–301.
174. Sun M., Nicosia D., Prins R. The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis // *Catal. Today.* – 2003. – V. 86, № 1–4. – P. 173–189.
175. Blanchard P., Lamonier C., Griboval A., Payen E. New insight in the preparation of alumina supported hydrotreatment oxidic precursors: A molecular approach // *Appl. Catal. A Gen.* – 2007. – V. 322, № SUPPL. – P. 33–45.
176. Liang J., Wu M., Wei P., Zhao J., Huang H., Li C., Lu Y., Liu Y., Liu C. Efficient hydrodesulfurization catalysts derived from Strandberg P–Mo–Ni polyoxometalates // *J. Catal. Elsevier Inc.*, – 2018. – V. 358. – P. 155–167.
177. Nikulshina M., Mozhaev A., Lancelot C., Marinova M., Blanchard P., Payen E., Lamonier C., Nikulshin P. MoW synergetic effect supported by HAADF for alumina based catalysts prepared from mixed $\text{SiMo}_n\text{W}_{12-n}$ heteropolyacids // *Appl. Catal. B Environ. Elsevier*, – 2018. – V. 224, № November 2017. – P. 951–959.
178. F. Wypych, T. Weber, and R. Prins, “Scanning tunneling microscopic investigation of $\text{K}_x(\text{H}_2\text{O})\text{MoS}_2$ ” // *Surf. Sci.* – 1997. – V. 380. – P. L474–L478.
179. Yang Y.Q., Dai S.J., Yuan Y.Z., Lin R.C., Tang D.L., Zhang H. Bin. The promoting effects of La_2O_3 and CeC_2 on $\text{K}_2\text{MoS}_4/\text{SiO}_2$ catalyst for methanethiol synthesis from syngas blending with H_2S // *Appl. Catal. A Gen.* – 2000. – V. 192, № 2. – P. 175–180.
180. Clarke N.J., Laurie S.H. The copper-molybdenum antagonism in ruminants. II interactions of thiomolybdates with copper(II) in aqueous media // *Inorganica Chim. Acta.* – 1982. – V. 66, № 19 82. – P. L35–L38.

181. A.D. Gandubert, C. Legens, D. Guillaume S.R. and E.P. X-ray Photoelectron Spectroscopy Surface Quantification of Sulfided CoMoP Catalysts Relation Between Activity and Promoted Sites Part I: Influence of the Co/Mo Ratio // Oil Gas Sci. Technol. – 2007. – V. 62, № 1. – P. 79–89.
182. Gandubert A.D., Krebs E., Legens C., Costa D., Guillaume D., Raybaud P. Optimal promoter edge decoration of CoMoS catalysts: A combined theoretical and experimental study // Catal. Today. – 2008. – V. 130, № 1. – P. 149–159.
183. Kasztelan S., Toulhoat H., Grimblot J., Bonnelle J.P. A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts // Appl. Catal. – 1984. – V. 13, № 1. – P. 127–159.
184. Scheffer B., Dekker N.J.J., Mangnus P.J., Moulijn J.A. A temperature-programmed reduction study of sulfided CoMo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts // J. Catal. – 1990. – V. 121, № 1. – P. 31–46.
185. McGarvey G.B., Kasztelan S. An investigation of the reduction behavior of MoS₂/Al₂O₃ and the subsequent detection of hydrogen on the surface // Journal of Catalysis. – 1994. – V. 148, № 1. – P. 149–156.
186. Coulier L., Kishan G., Van Veen J.A.R., Niemantsverdriet J.W. Influence of support-interaction on the sulfidation behavior and hydrodesulfurization activity of Al₂O₃-supported W, CoW, and NiW model catalysts // J. Phys. Chem. B. – 2002. – V. 106, № 23. – P. 5897–5906.
187. Ben Tayeb K., Lamonier C., Lancelot C., Fournier M., Payen E., Bonduelle A., Bertoncini F. Study of the active phase of NiW hydrocracking sulfided catalysts obtained from an innovative heteropolyanion based preparation // Catal. Today. Elsevier B.V., – 2010. – V. 150, № 3–4. – P. 207–212.
188. 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 // Appl. Catal. A Gen.

- Elsevier B.V., – 2015. – V. 505. – P. 456–466.
189. 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 // *Appl. Catal. B Environ.* Elsevier B.V., – 2015. – V. 176–177. – P. 374–384.
190. Zuo D., Vrinat M., Nie H., Maugé F., Shi Y., Lacroix M., Li D. The formation of the active phases in sulfided NiW/Al₂O₃ catalysts and their evolution during post-reduction treatment // *Catal. Today.* – 2004. – V. 93–95. – P. 751–760.
191. Mogica-Betancourt J.C., López-Benítez A., Montiel-López J.R., Massin L., Aouine M., Vrinat M., Berhault G., Guevara-Lara A. Interaction effects of nickel polyoxotungstate with the Al₂O₃-MgO support for application in dibenzothiophene hydrodesulfurization // *J. Catal.* Elsevier Inc., – 2014. – V. 313. – P. 9–23.
192. Voiry D., Yamaguchi H., Li J., Silva R., Alves D.C.B., Fujita T., Chen M., Asefa T., Shenoy V.B., Eda G., Chhowalla M. Enhanced catalytic activity in strained chemically exfoliated WS₂ nanosheets for hydrogen evolution // *Nat. Mater.* Nature Publishing Group, – 2013. – V. 12, № 9. – P. 850–855.
193. Mahler B., Hoepfner V., Liao K., Ozin G.A. Colloidal synthesis of 1T-WS₂ and 2H-WS₂ nanosheets: Applications for photocatalytic hydrogen evolution // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136, № 40. – P. 14121–14127.
194. Bruyère S., Domenichini B., Potin V., Li Z., Bourgeois S. WO_x phase growth on SiO₂/Si by decomposition of tungsten hexacarbonyl: Influence of potassium on supported tungsten oxide phases // *Surf. Sci.* Elsevier B.V., – 2009. – V. 603, № 20. – P. 3041–3048.
195. Espino J., Alvarez L., Ornelas C., Rico J.L., Fuentes S., Berhault G., Alonso G. Comparative study of WS₂ and Co(Ni)/WS₂ HDS catalysts prepared by

- ex situ/in situ activation of ammonium thiotungstate // *Catal. Letters.* – 2003. – V. 90, № 1–2. – P. 71–80.
196. Krebs E., Silvi B., Raybaud P. Mixed sites and promoter segregation: A DFT study of the manifestation of Le Chatelier's principle for the Co(Ni)MoS active phase in reaction conditions // *Catal. Today.* – 2008. – V. 130, № 1. – P. 160–169.
197. Baeza P., Ureta-Zañartu M.S., Escalona N., Ojeda J., Gil-Llambías F.J., Delmon B. Migration of surface species on supports: A proof of their role on the synergism between CoS_x or NiS_x and MoS_2 in HDS // *Appl. Catal. A Gen.* – 2004. – V. 274, № 1–2. – P. 303–309.
198. Pimerzin A.A., Nikulshin P.A., Mozhaev A. V., Pimerzin A.A., Lyashenko A.I. Investigation of spillover effect in hydrotreating catalysts based on $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ - heteropolyanion and cobalt sulphide species // *Appl. Catal. B Environ.* Elsevier B.V., – 2015. – V. 168–169. – P. 396–407.
199. De Jong A.M., De Beer V.H.J., Van Veen J.A.R., Niemantsverdriet J.W. Surface science model of a working cobalt-promoted molybdenum sulfide hydrodesulfurization catalyst: Characterization and reactivity // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100, № 45. – P. 17722–17724.
200. Permyakov E.A., Dorokhov V.S., Maximov V. V., Nikulshin P.A., Pimerzin A.A., Kogan V.M. Computational and experimental study of the second metal effect on the structure and properties of bi-metallic MeMoS-sites in transition metal sulfide catalysts // *Catal. Today.* Elsevier, – 2018. – V. 305, № April. – P. 19–27.
201. Castillo-Villalón P., Ramírez J., Cuevas R., Vázquez P., Castañeda R. Influence of the support on the catalytic performance of Mo, CoMo, and NiMo catalysts supported on Al_2O_3 and TiO_2 during the HDS of thiophene, dibenzothiophene, or 4,6-dimethyldibenzothiophene // *Catal. Today.* – 2016. – V. 259. – P. 140–149.

202. Casaletto M.P., Lisi L., Mattogno G., Patrono P., Ruoppolo G. An XPS study of titania-supported vanadyl phosphate catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane // *Appl. Catal. A Gen.* – 2004. – V. 267, № 1–2. – P. 157–164.
203. Kaluža L., Gulková D. Effect of promotion metals on the activity of MoS₂/ZrO₂ catalyst in the parallel hydrodesulfurization of 1-benzothiophene and hydrogenation of 1-methyl-cyclohex-1-ene // *React. Kinet. Mech. Catal.* – 2016. – V. 118, № 1. – P. 313–324.
204. Mazurelle J., Lamonier C., Lancelot C., Payen E., Pichon C., Guillaume D. Use of the cobalt salt of the heteropolyanion [Co₂Mo₁₀O₃₈H₄]⁶⁻ for the preparation of CoMo HDS catalysts supported on Al₂O₃, TiO₂ and ZrO₂ // *Catal. Today.* – 2008. – V. 130, № 1. – P. 41–49.