ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет»

На правах рукописи

quares

НИКУЛЬШИН Павел Анатольевич

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

02.00.15 – Кинетика и катализ 02.00.13 – Нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора химических наук

Научные консультанты д.х.н., профессор Пимерзин А.А. д.х.н. Коган В.М.

Содержание

Вв	едение	2		8
Гла	ава 1.	Литера	турный обзор	16
1.1	Состо	ояние и	сследований и разработок катализаторов гидроочистки	17
	1.1.1	Процес	сы гидроочистки в структуре современных нефтеперерабатывающих	
	заводов			17
	1.1.2	Аромат	тические и гетероатомные соединения нефти и их реакционная	
		способі	ность в условиях гидроочистки	22
		1.1.2.1	Состав сырья процессов гидроочистка	22
		1.1.2.2	Реакционная способность ароматических и гетероатомных	
			соединений в условиях гидроочистки	24
		1.1.2.3	Кинетика реакций гидрирования и гидрогенолиза гетероатомных	
			соединений	31
	1.1.3	Катали	заторы гидроочистки на основе сульфидов переходных металлов	33
		1.1.3.1	Состав и структура активной фазы	33
		1.1.3.2	Активные центры наночастиц сульфидов переходных металлов	36
		1.1.3.3	Механизмы реакций ГДС	48
		1.1.3.4	Влияние морфологии частиц активной фазы на каталитические	
			свойства	53
	1.1.4	Способ	бы создания катализаторов гидроочистки	56
		1.1.4.1	Традиционные оксидные предшественники	57
		1.1.4.2	Использование органических хелатонов	60
		1.1.4.3	Модифицирующие добавки в синтезе катализаторов гидроочистки	69
		1.1.4.4	Носители катализаторов гидроочистки и их модифицирование	75
		1.1.4.5	Синтез катализаторов гидроочистки через гетерополисоединения	79
		1.1.4.6	Сульфидирование катализаторов	86
1.2	Гидро	оочиств	а олефинсодержащего сырья	93
	1.2.1	Характ	еристики БКК как компонента автомобильного бензина	93
	1.2.2	Состав	серосодержащих соединений и олефинов	97
	1.2.3	Кинети	ка реакций гидроочистки бензинов каталитического крекинга	100
	1.2.4	Способ	ы управления селективностью катализаторов гидроочистки	106
1.3	Совм	естная	гидропереработка нефтяного и возобновляемого сырья	111
	1.3.1	Исполь	зование растительного сырья для производства моторных топлив и	
		нефтех	имических продуктов	113
		1.3.1.1	Современный уровень энергопотребления и доля биоэнергетики от	
			общего объема производства энергии в России и мире	115
		1.3.1.2	Биотоплива: основные характеристики и способы получения	117
		1.3.1.3	Процессы совместной гидропереработки растительного и нефтяного	
			углеводородного сырья	124
	1.3.2	Исполь	зование сульфидных катализаторов для гидродеоксигенации	
		растите	ельного сырья	130

	1.3.2.1	Механизмы основных реакций гидродеоксигенации модельных	
		соединений бионефти и триглицеридов жирных кислот на	
		сульфидных катализаторах	131
	1.3.2.2	Способы увеличения активности и стабильности сульфидных	
		катализаторов в гидродеоксигенации растительного сырья	141
Гла	ава 2. Объек	гы и методы исследования	145
2.1	Приготовлен	ние катализаторов	145
	2.1.1 Пригот	овление носителей катализаторов	145
	2.1.2 Синтез	предшественников и катализаторов	148
2.2	Определение	е физико-химических свойств носителей, предшественников и	
	катализаторо	ЭВ	149
2.3	Методы иссл	педования каталитических свойств	151
	2.3.1 Катали	тическая активность в ГДС тиофена	151
	2.3.2 Катали	тическая активность в ГИД бензола	152
	2.3.3 Катали	тические свойства в реакциях гидрирования и гидрогенолиза	
	модель	ных сера-, кислород- и азотосодержащих соединений	154
	2.3.4 Катали	тические свойства в процессе гидроочистки нефтяных фракций	162
2.4	Методы иссл	педования физико-химических характеристик	
	углеводород	ного сырья и продуктов	169
Гла	ава 3. Катали	изаторы гидроочистки на основе гетерополисоединений и	
орг	анических х	елатонов	170
3.1	Исследовани	ие синергетического эффекта в катализе би- и триметаллическими	
	сульфидами	переходных металлов, полученными на основе	
	гетерополис	оединений структуры Андерсона	170
	3.1.1 Состав	и физико-химические свойства синтезированных XMo ₆ /Al ₂ O ₃ и	
	Ni-XM	0 ₆ /Al ₂ O ₃ катализаторов	170
	3.1.2 Катали	тические свойства в реакциях гидрообессеривания и гидрирования	174
	3.1.3 Взаимс	связь состава сульфидов переходных металлов, полученных на	
	основе	гетерополисоединений Андерсона, и их каталитических свойств	176
	3.1.4 Катали	тические свойства в гидроочистке модельного бензина	
	катали	гического крекинга	184
3.2	Изучение вл	ияния состава и морфологии активной фазы CoMo/Al ₂ O ₃	
	катализаторо	ов, приготовленных на основе Co ₂ Mo ₁₀ ГПА и хелатов кобальта, на их	
	каталитичес	кие свойства в реакциях гидрообессеривания и гидрирования	186
	3.2.1 Характ	еристики катализаторов, приготовленных на основе Со ₂ Мо ₁₀ ГПА и	
	хелатон	в кобальта	186
	3.2.2 Катали	тические свойства в реакциях гидрирования и гидрообессеривания	198
	3.2.3 Изучен	ие взаимосвязи состава и морфологии CoMoS фазы с	
	катали	гическими свойствами в реакциях глубокого гидрообессеривания и	202
	селекти	ивной гидроочистки модельного бензина каталитического крекинга	
3.3	Генезис ката	лизаторов гидроочистки, полученных на основе Co ₂ Mo ₁₀ ГПА и	
	цитрата коба	льта	210

	3.3.1 Исследование механизмов формирования активной фазы при газофазном	
	сульфидировании	210
	3.3.2 Исследование механизмов формирования активной фазы при жидкофазном	
	сульфидировании	215
	3.3.3 Влияние способа сульфидирования катализаторов на их каталитическую	
	активность и стабильность	222
Гла	ава 4. Ni(Co)MoS и NiWS катализаторы гидроочистки, нанесенные на	
зау	тлероженный оксид алюминия	230
4.1	Исследование роли углеродного покрытия в нанесенных Ni(Co)MoS/C _x /Al ₂ O ₃	
	катализаторах	230
	4.1.1 С/Al ₂ O ₃ : состав, текстура и морфология углеродного покрытия	231
	4.1.2 Физико-химические свойства Ni(Co)MoS/C _x /Al ₂ O ₃ катализаторов	237
	4.1.3 Каталитические свойства Ni(Co)MoS/C _x /Al ₂ O ₃ катализаторов	243
	4.1.4 Определение роли углеродного покрытия в Ni(Co)MoS/C _x /Al ₂ O ₃ катализаторах	247
4.2	Исследование роли углеродного покрытия в нанесенных NiWS/C _x /Al ₂ O ₃	
	катализаторах	256
	4.2.1 Состав и физико-химические свойства NiWS/C _x /Al ₂ O ₃ катализаторов	256
	4.2.2 Каталитические свойства NiWS/C _x /Al ₂ O ₃ катализаторов	264
	4.2.3 Определение роли углеродного покрытия в нанесенных NiWS/C _x /Al ₂ O ₃	
	катализаторах	265
Гла	ава 5. Катализаторы глубокой гидроочистки с повышенной гидрирующей	
акт	ГИВНОСТЬЮ	269
5.1	Исследование синергетического эффекта двух промоторов в NiCoMoS	
	катализаторах, полученных на основе Co ₂ Mo ₁₀ ГПА и цитрата никеля	269
	5.1.1 Состав и физико-химические свойства синтезированных CoMoS и NiCoMoS	
	катализаторов	271
	5.1.2 Каталитические свойства CoMoS и NiCoMoS катализаторов	279
5.2	Исследование эффекта спилловера водорода в катализаторах на основе	
	Со ₂ Мо ₁₀ ГПА и сульфида кобальта	283
	5.2.1 Влияние модифицирования поверхности носителя катализаторов	
	гидроочистки оксидами и сульфидами переходных металлов	286
	5.2.2 Исследование эффекта спилловера водорода в ГДС ДБТ	294
	5.2.3 Изучение спилловера водорода в катализаторах Co ₂ Mo ₁₀ /CoS _x /Al ₂ O ₃	298
5.3		
	Изучение влияния состава и морфологии частиц активной фазы Ni-PW/Al ₂ O ₃	
	Изучение влияния состава и морфологии частиц активной фазы Ni-PW/Al ₂ O ₃ катализаторов, приготовленных на основе PW ₁₂ ГПА и цитрата никеля, на их	
	Изучение влияния состава и морфологии частиц активной фазы Ni-PW/Al ₂ O ₃ катализаторов, приготовленных на основе PW ₁₂ ГПА и цитрата никеля, на их каталитические свойства в реакциях гидрирования и гидрообессеривания	315
	Изучение влияния состава и морфологии частиц активной фазы Ni-PW/Al ₂ O ₃ катализаторов, приготовленных на основе PW ₁₂ ГПА и цитрата никеля, на их каталитические свойства в реакциях гидрирования и гидрообессеривания	315 315
	Изучение влияния состава и морфологии частиц активной фазы Ni-PW/Al ₂ O ₃ катализаторов, приготовленных на основе PW ₁₂ ГПА и цитрата никеля, на их каталитические свойства в реакциях гидрирования и гидрообессеривания 5.3.1 Состав и физико-химические свойства NiW/Al ₂ O ₃ катализаторов 5.3.2 Каталитические свойства NiW/Al ₂ O ₃ катализаторов	315 315 320
	Изучение влияния состава и морфологии частиц активной фазы Ni-PW/Al ₂ O ₃ катализаторов, приготовленных на основе PW ₁₂ ГПА и цитрата никеля, на их каталитические свойства в реакциях гидрирования и гидрообессеривания 5.3.1 Состав и физико-химические свойства NiW/Al ₂ O ₃ катализаторов 5.3.2 Каталитические свойства NiW/Al ₂ O ₃ катализаторов 5.3.3 Взаимосвязь между составом и морфологией частиц NiWS фазы и	315 315 320
	Изучение влияния состава и морфологии частиц активной фазы Ni-PW/Al ₂ O ₃ катализаторов, приготовленных на основе PW ₁₂ ГПА и цитрата никеля, на их каталитические свойства в реакциях гидрирования и гидрообессеривания 5.3.1 Состав и физико-химические свойства NiW/Al ₂ O ₃ катализаторов 5.3.2 Каталитические свойства NiW/Al ₂ O ₃ катализаторов 5.3.3 Взаимосвязь между составом и морфологией частиц NiWS фазы и каталитическими свойствами	315315320321
5.4	Изучение влияния состава и морфологии частиц активной фазы Ni-PW/Al ₂ O ₃ катализаторов, приготовленных на основе PW ₁₂ ГПА и цитрата никеля, на их каталитические свойства в реакциях гидрирования и гидрообессеривания 5.3.1 Состав и физико-химические свойства NiW/Al ₂ O ₃ катализаторов 5.3.2 Каталитические свойства NiW/Al ₂ O ₃ катализаторов 5.3.3 Взаимосвязь между составом и морфологией частиц NiWS фазы и каталитическими свойствами Испытания катализаторов в глубокой гидроочистке дизельных фракций и	315315320321

Глава 6. К-(Со)РМоS/Al ₂ O ₃ катализаторы с пониженной гидрирующей			
активностью для селективной гидроочистки бензина каталитического крекин	нга		
и получения спиртов из синтез-газа	326		
6.1 Физико-химические свойства би- и триметаллических сульфидных			
К-(Со)РМо/Al ₂ O ₃ катализаторов, приготовленных на основе РМо ₁₂ ГПК,			
цитрата кобальта и калия	326		
6.2 Исследование каталитических свойств K-(Co)PMoS/Al ₂ O ₃ катализаторов	336		
6.2.1 Исследование каталитических свойств в гидроочистке модельного бензин	ia		
каталитического крекинга	336		
6.2.2 Определение роли калия в би- и триметаллических сульфидных			
катализаторах K-(Co)PMoS/Al ₂ O ₃	338		
6.2.3 Кинетика процесса селективной гидроочистки бензина каталитического крекинга.	346		
6.3 Получение спиртов из синтез-газа на K-(Co)PMoS/Al ₂ O ₃ катализаторах	356		
Глава 7. Совместная гидроочистка растительного и нефтяного сырья на			
Со(Ni)MoS катализаторах, нанесенных на зауглероженные носители	364		
7.1 Исследование синергетического эффекта в катализе биметаллическими сульфидам	И		
переходных металлов, полученными на основе гетерополисоединений структуры			
Андерсона, реакции гидродеоксигенации гваякола	364		
7.2 Влияние кислородсодержащих соединений на протекание реакций гидрирования и			
гидрогенолиза гетероароматических соединений на Co(Ni)Mo ₆ S/Al ₂ O ₃ катализатора	ax 368		
7.2.1 Влияние кислород- и азотсодержащих соединений на глубину и			
селективность реакций гидрообессеривания дибензотиофена и гидрирова	ния		
нафталина на Co(Ni)Mo ₆ S/Al ₂ O ₃ катализаторах	368		
7.2.2 Влияние кислородсодержащих соединений на глубину и селективност	Ъ		
реакций гидрообессеривания дибензотиофена, гидрирования нафтали	на		
и гидродеазотирования хинолина на Co(Ni)Mo ₆ S/Al ₂ O ₃ катализаторах.	373		
7.3 Влияние природы носителя и степени его зауглероживания на активность и			
стабильность Co-PMo/Sup катализаторов в гидродеоксигенации	375		
7.3.1 Изучение влияния кислотности катализаторов на их активность в ГДО гваякола	a 375		
7.3.2 Влияние природы оксидных носителей и эффекта зауглероживания на состав и	201		
морфологию CoMoS активной фазы и каталитические свойства в ГДО гваякола	1 381		
7.5.5 Гидродеоксигенация олеиновой кислоты на катализаторах CO-PMO/ C_x /AI ₂ O ₃ .	390		
7.4 Изучение процесса совместной гидроочистки прямогонной дизельной фракции	ГИ 401		
растительного масла в присутствии Co(N1)-PMo/Sup катализаторов	401		
I лава 8. Концепция межслоинои динамики и принципы молекулярного	410		
дизаина катализаторов гидроочистки	412		
8.1 Экспериментальные результаты, лежащие в основе «динамической» модели	412		
8.2 Основные теоретические положения концепции «межслоинои» динамики	417		
о.э принципы молекулярного дизаина сульфидных катализаторов различной	101		
функциональной направленности	421		
ВЫВОДЫ	423		
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОИ ЛИТЕРАТУРЫ	427		

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

<u>Сокращения</u>	
БКК	бензин каталитического крекинга
ВГО	вакуумный газойль
ВК	винная кислота
ВСГ	водородсодержащий газ
ГДА	гидродеазотирование
ГДО	гидродеоксигенация
ГДС	гидродесульфуризация
ГИД	гидрирование
ГПА	гетерополианион
ГПК	гетерополикислота
ГПС	гетерополисоединение
дбт	дибензотиофен
ДМДС	диметилдисульфид
ДT	дизельное топливо
ДТБПС	ди- <i>трет</i> -бутилполисульфид
КНЦ	координационно-ненасыщенный центр
ЛГКК	легкий газойль каталитического крекинга
ЛГЗК	легкий газойль замедленного коксования
ЛК	лимонная кислота
HTA	нитрилотриуксусная кислота
ОСПС	объемная скорость подачи сырья
ОЧ	октановое число
ПАУ	полициклические ароматические углеводороды
ПМА	парамолибдат аммония
ПДФ	прямогонная дизельная фракция
ПЭМ ВР	просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
PM	растительное масло
РФА	рентгенофазовый анализ
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СТА	совмещенный термический анализ
ТПВ	термопрограммируемое восстановление
УВ	углеводород
УД	ускоренная дезактивация
ЦЧ	цетановое число
ЭДТА	этилендиаминтетрауксусная кислота
ЭПР	электронный парамагнитный резонанс
NН₃-ТПД	термопрограммируемая десорбция NH ₃

4,6-ДМДБТ 4,6-диметилдибензотиофен

<u>Обозначения</u>			
С	концентрация		
D	дисперсность части активной фазы		
Dd	степень дезактивации		
k	константа скорости		
$K_{ m Inh}$	константа адсорбции ингибитора		
n	порядок реакции по реагенту		
Р	давление		
S _{НУD/DS} селективность маршрута предварительного гидриров			
	дибензотиофена по отношению к прямой десульфуризации		
$S_{{ m C}_{11}/{ m C}_{12}}$	селективность маршрута декарбоксилирования по отношению		
	к гидрированию додекановой кислоты		
$S_{ m Phe/Cat}$	селективность разрыва связей Саром-О в гидродеоксигенации		
	гваякола		
$S_{ m HDS/HYDO}$	коэффициент селективности, равный отношению константы		
	скорости гидрообессеривания к константе скорости		
	гидрирования олефинов		
Sup	носитель		
Т	температура		
TOF	частота оборотов		
X	конверсия		
\overline{L}	средняя длина частиц активной фазы		
\overline{N}	среднее число слоев MoS_2 в упаковке		
$(\mathbf{C}_{\mathbf{Q}}/\mathbf{M}_{\mathbf{Q}})$	отношение атомных концентраций Со к Мо на поверхности		
(CO/MO) _{tot}	катализатора		
(Co/Mo) _{slab}	ммо) _{slab} степень декорирования кобальтом частиц MoS ₂ фазы		
(Co/Mo) _{edge}	степень промотирования ребер кристаллитов CoMoS		
$(f_e/f_c)_{CoMo}$ отношение количества СоМо центров, расположенных на р			
	кристаллита, к количеству СоМо центров, расположенных на		
	углах		
C_{CoMoS}	эффективное содержание Со в СоМоЅ фазе		
C_{CoMoS}^{\prime}	эффективное содержание Со в полислойных частицах СоМо фазы		

ВВЕДЕНИЕ

Увеличение потребности в ультрачистом топливе в условиях возрастания доли тяжелых нефтей с высоким содержанием серы в общей структуре добываемого и перерабатываемого нефтяного сырья, как в России, так и во многих других странах мира, ставят серьезные экономические и технологические задачи перед современной нефтеперерабатывающей промышленностью. В частности, глобальный рынок среднего дистиллята неуклонно растет, в то время как качество доступного сырья заметно снижается. Низкокачественное сырье или даже альтернативное возобновляемое сырье нуждаются в переработке в целях удовлетворения потребности в дополнительном объеме ультрачистых моторных топлив. В связи с этим, гидрокаталитических процессов нефтепереработке роль В стремительно возрастает [1-5].

Гидроочистка является самым крупнотоннажным процессом современных нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ). Самые разные прямогонные нефтяные фракции и газойли вторичного происхождения (бензиновые, керосиновые и дизельные фракции, вакуумный газойль, различные виды масляного сырья) подвергаются гидроочистке, процесс при этом имеют различную технологическую направленность: получение ультрачистых дизельных топлив (ДТ), глубокая очистка бензиновых фракций от серы, азота и др. ядов для их дальнейшей изомеризации или риформинга; подготовка вакуумного газойля для дальнейшего каталитического крекинга или гидрокрекинга, селективное удаление серы при сохранении олефинов бензинов каталитического крекинга (БКК) и др. Главную роль в развитии этого процесса сыграли экологические требования, в первую очередь, то, что при сжигании топлива в атмосферу выбрасывается очень веществ. При переработке большое количество вредных сернистых И высокосернистых нефтей процесс гидроочистки просто незаменим для получения продуктов, отвечающих по качеству современным требованиям.

В последние годы наметилась устойчивая тенденция расширения сырьевых источников для получения моторных топлив, в т.ч. за счет вовлечения нетрадиционных углеводородных ресурсов в нефтепереработку. Все больший

научный практический интерес И вызывают процессы совместного гидрооблагораживания возобновляемого углеводородного сырья (растительных масел (РМ) различного происхождения и прежде всего, непищевых (таллового масла, отработанных жиров и пищевых масел и др.), животных жиров, бионефти и проч.) и нефтяных фракций для осуществления на действующих НПЗ [6-13]. По мере повышения цен на нефть такие процессы могут обеспечивать более низкую себестоимость топлив по сравнению с их производством из традиционного нефтяного сырья. Наличие крупных производственных предприятий позволяет с минимальными затратами организовать производство моторных топлив из возобновляемых ресурсов существующих мощностях. Существенной на проблемой при гидропереработке смесевого сырья с высокой концентрацией растительных компонентов является повышенное смоло- и коксообразование [7,8,11,14], вызывающие быструю дезактивацию традиционных катализаторов гидроочистки и ограничивающие их использование.

В настоящее время глубокая гидроочистка нефтяных фракций для получения ультрачистых топлив возможна только в присутствии высокоэффективных катализаторов. Например, для снижения содержания серы в ДТ с 500 до 50 ppm активность катализатора должна быть увеличена в 4 раза при прочих равных условиях [15]. Уже более 80 лет катализаторы гидроочистки основаны на универсальной композиции – Co(Ni)Mo(W)S/Al₂O₃. Эта система обладает значительной гибкостью и способна в широких пределах менять свою активность и селективность [1,5,16-20]. Развитие фундаментальных основ сульфидного катализа позволило увеличить активность катализаторов в 1000 раз за последние 70 лет и создать сотни марок промышленных катализаторов гидроочистки. Дальнейшее совершенствование каталитической композиции необходимо с целью производства моторных топлив с ультранизким (менее 10 ppm) содержанием серы из высокосернистых и тяжелых нефтей, а также возобновляемых источников. Таким образом, создание катализаторов нового поколения для глубокой гидроочистки нефтяных фракций и остатков, а также «тонкой» гидроочистки

узких фракций и совместной гидропереработки нефтяного и растительного сырья становится чрезвычайно актуальным.

В связи с вышеизложенным была сформулирована цель работы.

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

Для достижения поставленной цели решались следующие конкретные задачи:

- 1. Синтез би- и триметаллических катализаторов на основе Мо и W ГПС $[X^{n}(OH)_{6}Mo_{6}O_{18}]^{6-n}$ Андерсона (далее $XMo_6\Gamma\Pi C),$ Co_2Mo_{10} структуры $[PMo(W)_{12}O_{40}]^{3}$ Кеггина гетерополикислоты $(Co_2Mo_{10}\Gamma\Pi K)$ И (далее $PMo(W)_{12}\Gamma\Pi K$), хелатонов и зауглероженных носителей, а также определение их физико-химических свойств, включая состав и строение наночастиц активной фазы.
- Исследование синергетических и размерных эффектов в катализе наночастицами сульфидов переходных металлов гидрокаталитических превращений соединений нефти, сырья растительного происхождения и получения спиртов из синтез-газа.
- ΓΠC, 3. Определение роли хелатонов И углеродного покрытия при конструировании высокоэффективных катализаторов гидроочистки, а также сульфидной активной фазы особенностей генезиса И дезактивации катализаторов.
- 4. Исследование закономерностей протекания определение И основных кинетических параметров гидрокаталитических реакций И процессов гидроочистки различного углеводородного сырья В присутствии синтезированных катализаторов.

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

Научная новизна определяется совокупностью полученных результатов:

- 1. Впервые синтезированы би- и триметаллические катализаторы на основе ГПС типа Андерсона $[X^{n}(OH)_{6}Mo_{6}O_{18}]^{6-n}$ (далее $XMo_{6}\Gamma\Pi C$), с гетероатомами X = Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Cr, Ga, Al и Кеггина $[PMo(W)_{12}O_{40}]^{3-}$, хелатонов (нитрилотриуксусная (HTA), этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА), винная (BK) и лимонная (ЛК) кислоты) и зауглероженных носителей (C_x/Al_2O_3 , C_x/SiO_2 , C_x/TiO_2 , C_x/ZrO_2); определены физико-химические свойства катализаторов, включая состав и строение наночастиц активной фазы, а также каталитические свойства в гидрировании (ГИД) ароматических углеводородов и олефинов, гидрообессеривании (ГДС), гидродеазотировании (ГДА) и гидродеоксигенации (ГДО).
- 2. Установлено влияние типа органического хелатона на каталитические свойства катализаторов, синтезированных при совместном использовании Co₂Mo₁₀ГПК кобальта ГДС 4,6-И хелатов В дибензотиофена (ДБТ) И диметилдибензотиофена (4,6-ДМДБТ), а также гидроочистке тиофена и нгексена-1. Установлен характер взаимосвязи между степенью промотирования и геометрическими характеристиками наночастиц CoMoS фазы И ИХ каталитическими свойствами.
- 3. Впервые изучено влияние соотношения металлов Co(Ni)/Mo в катализаторах на основе Co₂Mo₁₀ГПК и цитрата кобальта (никеля) на состав, морфологию

частиц CoMoS и NiCoMoS фазы и каталитические свойства в ГДС ДБТ и 4,6-ДМДБТ, а также в глубокой гидроочистке дизельных фракций.

- 4. Установлены закономерности формирования CoMoS фазы на стадиях газо- и жидкофазного сульфидирования катализаторов на основе Co₂Mo₁₀ГПК и цитрата кобальта, а также найдено влияние способа сульфидирования катализатора на его активность и стабильность в процессе гидроочистки дизельных фракций.
- 5. Впервые изучено влияние соотношения металлов Ni/W в катализаторах, полученных с использованием PW₁₂ГПК и цитрата никеля, на каталитические свойства в ГДС ДБТ, ГДА хинолина и ГИД нафталина. Установлена взаимосвязь состава и структуры наноразмерных частиц NiWS фазы с их каталитическими свойствами.
- 6. Обнаружено, что использование зауглероженных носителей C_x/Al₂O₃ для синтеза Co(Ni)Mo(W)S катализаторов приводит к увеличению их активности в ГИД, ГДС и ГДА: рост активности Co(Ni)MoS/C_x/Al₂O₃ катализаторов обусловлен увеличением дисперсности частиц активной фазы и числа слоев MoS₂ в упаковке; в случае NiWS/C_x/Al₂O₃ катализаторов увеличение активности происходит благодаря возрастанию глубины сульфидирования Ni и W, а также содержания Ni в NiWS фазе.
- 7. Изучена роль калия в подавлении гидрирующей функции наноразмерных сульфидов переходных металлов К(Co)MoS, синтезированных из PMo₁₂ГПК и цитрата кобальта. Разработаны катализаторы селективной гидроочистки БКК с сохранением октанового числа. На основании экспериментальных данных определены основные кинетические параметры ГДС и ГИД процесса гидроочистки БКК.
- 8. Впервые проведено сравнительное исследование влияния состава носителя, в качестве которого использовали сибунит, Al_2O_3 , модифицированный цеолитами ZSM-5 или BETA оксид алюминия, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, а также зауглероженные C_x/Al_2O_3 , C_x/SiO_2 , C_x/TiO_2 , C_x/ZrO_2 на протекание реакции ГДО гваякола в присутствии нанесенных СоМо катализаторов, полученных на

основе РМо₁₂ГПК и цитрата кобальта. Установлены взаимосвязи между степенью промотирования, геометрическими характеристиками CoMoS фазы и каталитическими свойствами в ГДО гваякола и олеиновой и кислоты.

- 9. Найдено, что процесс совместной гидроочистки прямогонной дизельной фракции (ПДФ) и растительного масла (PM) протекает более эффективно на Ni-PMo₁₂/Al₂O₃ катализаторе, чем на Co-PMo₁₂/Al₂O₃ при получении гидрогенизата с ультранизким содержанием серы и позволяет увеличить цетановое число на 5 п. при вовлечении в сырье 15 % мас. PM.
- 10.Разработана концепция «межслойной динамики» сульфидных катализаторов и предложена «динамическая модель» строения и работы их активных центров в условиях реакции. Данная модель обладает прогностическими возможностями, что подтверждено на большом круге впервые синтезированных и промышленных катализаторов, испытанных как в модельных реакциях, так и на реальном сырье.

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

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

Объем и структура работы. Диссертация состоит из восьми глав. В первой главе приведен обзор литературных данных, посвященный современному состоянию исследований и разработок катализаторов гидроочистки. Описываются состав и структура активного компонента и активных центров сульфидов переходных металлов, а также способы синтеза катализаторов. Отдельное внимание уделяется особенностям гидроочистки олефинсодержащего сырья. Дан обзор литературных данных, посвященный особенностям использования сырья растительного происхождения для производства моторных топлив, вариантам ГДО биосырья, а также процессам совместной гидропереработки растительного и нефтяного сырья. Вторая глава содержит описание объектов и методов исследования. Третья глава посвящена исследованию синергетических и

размерных эффектов в катализе сульфидами переходных металлов, полученными на основе ГПС и органических хелатонов. Установлена взаимосвязь состава и морфологии CoMoS фазы с каталитическими свойствами в реакциях ГИД И ГДС. Изучен генезис катализаторов гидроочистки, полученных на основе Со₂Мо₁₀ГПА и цитрата кобальта. В четвертой главе исследованы Ni(Co)MoS и NiWS катализаторы гидроочистки, нанесенных на зауглероженный Al₂O₃ и состоит из двух разделов. Установлена роль углеродного покрытия в повышении активности катализаторов. Пятая глава посвящена исследованиям, посвященным совершенствованию катализаторов глубокой гидроочистки с повышенной активностью. Установлен гидрирующей синергетических эффект двух промоторов в NiCoMoS катализаторах, полученных на основе Co₂Mo₁₀ГПА и цитрата никеля. Исследована роль сульфида кобальта на поверхности CoMoS/Al₂O₃ катализаторов в повышении их активности. Изучено влияние состава и морфологии частиц активной фазы NiW/Al₂O₃ катализаторов, приготовленных на основе PW₁₂ГПА и цитрата никеля, на их каталитические свойства в ГИД и ГДС. Представлены результаты проведения процесса гидроочистки дизельных фракций и вакуумного газойля на оптимизированных катализаторах. Шестая глава посвящена исследованию механизма подавления гидрирующей активности наноразмерных сульфидов переходных металлов с целью создания катализаторов для селективной гидроочистки БКК, а также получения спиртов из синтез-газа и состоит из трех разделов. В седьмой главе приведены результаты исследования совместной гидроочистки растительного и нефтяного сырья на Co(Ni)MoS катализаторах, нанесенных на зауглероженные носители. Восьмая глава посвящена развитию концепции межслойной динамики и созданию «динамической» модели активных центров сульфидов переходных металлов. Описываются принципы создания Co(Ni)Mo(W)S фазы катализаторов гидроочистки с заданным свойствами

Глава 1. Литературный обзор

Различным аспектам процесса гидроочистки и катализа сульфидами переходных металлов посвящено огромное число оригинальных работ и обзоров. Согласно проведенному анализу открытых источников информации [3] эта область науки весьма активно исследуется в последние годы во всем мире в приблизительно равных пропорциях академическими и промышленными организациями.

В настоящем литературном обзоре проанализированы данные, посвященные современному состоянию исследований и разработок катализаторов гидроочистки. В разд. 1.1 рассматривается место и роль процессов гидроочистки в структуре современных НПЗ. Описываются состав и структура активного компонента и активных центров сульфидов переходных металлов. Приводятся сведения о составе перерабатываемого сырья, а также реакционной способности ароматических и гетероатомных соединений в условиях гидроочистки. Описываются кинетические модели и механизмы реакций ГДС, ГИД и ГДА. Рассмотрены способы создания катализаторов гидроочистки. Анализируются сведения об использовании ГПС, модификаторов, хелатных комплексообразователей и носителей для синтеза физико-химические свойства. катализаторов, ИХ И каталитические Рассматриваются способы сульфидирования катализаторов и существующие модели генезиса активной фазы.

В *разд.* 1.2 приводятся сведения об особенностях гидроочистки олефинсодержащего сырья. Рассмотрен состав БКК и проблемы его переработки, а также способы управления селективностью катализаторов. Приводятся существующие технологии переработки БКК.

В разд. 1.3 приведен обзор литературных данных, посвященный особенностям использования сырья растительного происхождения ДЛЯ производства моторных топлив, вариантам ГДО биосырья, а также процессам совместной гидропереработки растительного И нефтяного сырья. Рассматриваются способы увеличения активности и стабильности катализаторов в совместной гидроочистке нефтяного и возобновляемого углеводородного сырья.

1.1 Состояние исследований и разработок катализаторов гидроочистки

1.1.1 Процессы гидроочистки в структуре современных нефтеперерабатывающих заводов

Гидроочистка является самым крупнотоннажным процессом современных нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ). В 2013 г. на долю гидроочистки средних дистиллятов приходилось 66 % мощностей облагораживающих процессов – 78 849 млн. т в год, на долю каталитического риформинга – 24 %, изомеризации легкой бензиновой фракции – 6 %, гидроочистки нафты – 3 %, алкилирования – 1 %. По оценкам экспертов ИГ «Петромаркет» к 2020 г прогнозируется увеличение мощностей всех облагораживающих процессов в среднем в 2 раза (**рис. 1.1**), однако, структура распределения мощностей установок существенно не изменится.



Рис. 1.1. Мощности облагораживающих процессов на НПЗ РФ к 2020 г. по оценке ИГ «Петромаркет»

Спрос на средние дистилляты постоянно растет во всем мире (**рис. 1.2**). Согласно недавней оценки международного энергетического агентства спрос на средние дистилляты (реактивное топливо, керосин, ДТ и др.) продолжит оставаться самым высоким в ближайшие годы [2]. Главной причиной такой тенденции является ускоренные темпы роста энергетики в развивающихся странах мира. Среди средних дистиллятов наибольший спрос имеет ДТ. Основными источниками его потребления являются транспорт и производство энергии.



Рис. 1.2. Развитие спроса на нефтепродукты в мире за последние годы. Адаптировано из [2].

Самые разные прямогонные нефтяные фракции и газойли вторичного происхождения (бензиновые, керосиновые и дизельные фракции, вакуумный газойль, различные виды масляного сырья) подвергаются гидроочистке (**рис. 1.3**), при этом процесс имеют различную технологическую направленность: получение ультрачистых ДТ, глубокая очистка бензиновых фракций от серы, азота и др. ядов для их дальнейшей изомеризации или риформинга; подготовка вакуумного газойля для дальнейшего каталитического крекинга или гидрокрекинга, селективное удаление серы при сохранении олефинов бензинов каталитического крекинга (БКК) и др.



Рис. 1.3. Место процессов гидроочистки в структуре НПЗ

Главную роль в развитии этого процесса сыграли экологические требования, в первую очередь то, что при сжигании топлива в атмосферу выбрасывается очень большое количество вредных веществ. Во всех развитых и развивающихся странах мира уже приняты или принимаются законодательные акты, направленные на ужесточение требований к экологическим характеристикам моторных топлив и масел (**табл. 1.1**) [2,3].

Страна	Содержание серы в	
Страна		дизельном топливе, ppm
Швеция, класс 1		1
США (Калифорния) с 2006 г.		15
Realigning Tonunday Vantug	2	300
всемирная топливная Лартия,	3	30
категории	4	10^{1}
	с 2000 г.	350
EN 590	с 2005 г.	50^{2}
	с 2008 г.	10^{1}
	с 2002 г.	500
Австралия	с 2009 г.	10
(Juoung	с 2005 г.	50
кинопк	с 2007 г.	10
Freedung	с 2008 г.	500
бразилия	с 2009 г.	50
	с 2000 г.	2000
Китай	с 2005 г.	500
	с 2012 г.	50
14	с 2005 г.	350
индия	с 2010 г.	50
Manaria	с 2005 г.	500
Мексика	с 2009 г.	15
	до 31.12.2012 г.	500
Россия, Постановление Правительства $D = 0.0000$	до 31.12.2014 г.	350
ΓΨ J№ 118 0T 27.02.2008 Γ., C	до 31.12.2015 г.	50
изменениями от 07.09.2011 г.	с 01.01.2016 г.	10

Таблица 1.1. Требования к содержанию серы в ДТ, принятых в различных странах [2,3]

¹ – Евро-5;

 2 – Eвро-4.

В 2008 г. в России был принят технический регламент, существенно изменяющий показатели качества выпускаемых нефтепродуктов [21]. Так, содержание серы в товарных ДТ в ближайшие годы должно быть снижено в

десятки и сотни раз и к 2016 г. составить не более 10 ppm (Класс 5 технического регламента). Ситуацию усугубляют закономерное снижение качества перерабатываемых нефтей и необходимость вовлечения дистиллятов вторичных процессов в гидропереработку [1,2,22,23].

В общем случае, увеличение глубины процессов гидроочистки достигается за счет изменения технологических параметров (повышение температуры, давления, кратности циркуляции водородсодержащего газа (ВСГ), содержания водорода в циркулирующем водородсодержащем газе (ЦВСГ) и снижением объемной скорости подачи сырья (ОСПС)) и/или применением более активных катализаторов. Первый способ улучшения качества получаемых топлив является экономически наиболее поэтому, зачастую неприемлемым. Так, ОСПС затратным и, зависит от производительности установки и объема реактора. Поскольку производительность установки определяется мощностью НПЗ, то для снижения ОСПС (и тем самым увеличения времени контакта сырья с катализатором) необходима реконструкция реакторного блока установки, нацеленная на увеличение объема загруженного катализатора. Давление процесса, содержание водорода в ЦВСГ и кратность циркуляции ВСГ/сырье являются параметрами, зависящими от наличия в составе НПЗ отдельных установок риформинга, получения водорода и его концентрирования. Планомерный подъем температуры сырья на входе в реактор используется для компенсации неизбежного падения активности катализатора в ходе эксплуатации и, как правило, скорость подъёма температуры составляет 0.5 – 1.0 °С/месяц. В начальной стадии эксплуатации катализатора температура не должна превышать 320 - 330 °C. Однако, как было показано в [24], при такой температуре на большинстве отечественных катализаторах не достигается содержания серы в гидрогенизате 350 ррт. В связи с этим приходится повышать начальную температуру процесса гидроочистки, сокращая тем самым срок службы катализатора. Применение новых высокоактивных катализаторов гидроочистки не требует существенных изменений технологических параметров процесса и потому является наиболее эффективным решением проблемы [1,3,4,25].

По данным Росстата (**рис. 1.4**), сегодня доля ДТ, отвечающих требованиям Класса 5 технического регламента, превышает 50 % от общего выпуска (по итогам 2014 г. доля ДТ Класса 5 была равна 58 % [26]).



классам. Адаптировано из [27].

На российских НПЗ практически все ДТ, содержащее не более 10 ррт серы, использованием производится с импортных катализаторов гидроочистки последнего поколения. Современные отечественные катализаторы уступают зарубежным, и поэтому не позволяют производить экологически чистое ДТ на отечественных установках даже при ужесточении технологического режима. Уже сейчас более 80 % катализаторов нефтепереработки и нефтехимии поставляется в Россию иностранными фирмами [4]. Дальнейший рост объемов выпускаемой продукции нефтепереработки и нефтехимии, а также повышение доли качественной продукции требует разработки и применения современных отечественных катализаторов. Таким образом, разработка новых способов приготовления конкурентоспособных отечественных катализаторов глубокой гидроочистки нефтяных фракций является чрезвычайно актуальной.

1.1.2 Ароматические и гетероатомные соединения нефти и их реакционная способность в условиях гидроочистки

1.1.2.1 Состав сырья процессов гидроочистка

Для получения топлив, соответствующих действующим и перспективным экологическим требованиям, необходима глубокая гидроочистка углеводородного сырья, которую сложно осуществить без понимания индивидуального состава гетероатомных соединений.

Сероорганические соединения в дистиллятах представляют собой сложную смесь алифатических и ароматических соединений (**рис. 1.5**).



Рис. 1.5. Хроматограммы с атомно-эмиссионным детектированием различных нефтяных фракций (Ст – алканы с п углеродами, Т – тиофен, ВТ – бензотиофены, DBT – дибензотиофены, Сz – карбазол, DM – диметил, ЕМ – этилметил, ТМ – триметил). Адаптировано из [33,34]

B лизельных фракциях основными трудноудаляемыми соединениями являются производные тиофенового ряда, их содержание достигает 60 % мас. [28-35]. В прямогонном сырье – это бензо- и дибензотиофены и их производные. Во газойлях вторичных кроме этих видов соединений присутствуют фенантрентиофены [33-36]. Было установлено, что в ароматических сернистых соединениях фракции 220-300°С в основном присутствуют С₂-С₅-замещенные бензотиофены и ДБТ, а во фракциях выше 300°С присутствуют С₅-С₆-замещенные бензотиофены, ДБТ, 4-метилдибензтиофен и диметилдибензотиофены.

Эпоха легкой нефти подходит к концу, и в последнее время в мире все больше обращают внимание на запасы тяжелой вязкой сернистой нефти и битуминозных пород. В последние годы наблюдается тенденция увеличения объемов переработки тяжелых сернистых и высокосернистых нефтей. При этом в нефтепереработке в значительных количествах используются фракции термокаталитических (деструктивных) процессов. Они содержат намного больше устойчивых серо-, азоти кислородсодержащих соединений, олефинов и полициклических аренов, чем прямогонные фракции. Последние 15 – 20 лет в гидроочистку дизельных фракций широко вовлекаются легкий газойль каталитического крекинга, бензин и газойль висбрекинга, газойль термокрекинга, бензин и легкий газойль замедленного коксования, а также утяжеленные прямогонные фракции [36-39]. Вторичные дистилляты подвергаются гидрогенизационной переработке труднее прямогонных фракций из-за наличия в них большого количества непредельных углеводородов (ароматических, олефиновых, диолефиновых и т.д.), асфальто-смолистых веществ (АСВ), трудноудаляемых сернистых соединений циклического строения.

Определить молекулярный состав тяжёлых высококипящих остатков, таких как мазут или гудрон, представляющих собой коллоидные системы, достаточно сложно. Несмотря на это, применение ВЭЖХ, масс-спектрометрии и их комбинации позволили определить состав и строение АСВ. Основной задачей гидропереработки остатков является превращение АСВ до более простых ассоциатов (деагломерация) с последующим их ГИД, гидрогенолизом и образованием соединений с меньшей молярной массой.

1.1.2.2 Реакционная способность ароматических и гетероатомных соединений в условиях гидроочистки

Реакционная способность отдельных групп серосодержащих соединений, присутствующих нефтяном сырье, В уменьшается В следующей последовательности: меркаптаны > дисульфиды > сульфиды ≈ тиофаны > тиофены > бензотиофены > дибензотиофены [1,2,20,22]. В [22] приводится наглядная иллюстрация соотношения между строением серосодержащего соединения и реакционной способностью в процессе гидроочистки (рис. 1.6). Среди многочисленных реакций, протекающих при ГДС, самые медленные реакции гидрогенолиза ДБТ и его производных. Хотя тиофен распадается легче, чем бензо- и дибензотиофены, прочность связи C-S-C в нем выше, поэтому он часто используется в исследованиях в качестве тестового реагента [18,20].



Усложнение гидрообессеривания

Рис. 1.6. Реакционная способность различных сероорганических соединений в процессе ГДС в зависимости от размера молекулы и от позиций алкильных заместителей [22]

Влияние числа и позиции заместителей в СС на их реакционную способность чрезвычайно существенно. Так, исследования показали, что при введении метильного заместителя в дибензотиофен степень гидрирования снижается на 30 %, а при введении двух метильных заместителей степень превращения снижается на 80 %. Более подробно связь строения серосодержащих соединений с реакционной способностью систематизирована в [20,40].

Решающим фактором, определяющим ультра глубокую глубину ГДС средних дистиллятов, является не общее содержание серы в сырье, а концентрация серосодержащих соединений, трудно подвергающихся удалению, которые имеют температуру конца кипения ≥ 340 ⁰C.

На рис.1.7 показаны основные маршруты реакции ГДС ДБТ.



Рис. 1.7. Направления реакций гидрообессеривания ДБТ. *НYD* – маршрут через предварительное гидрирование; *DDS* – маршрут через прямое удаление атома серы

Для ГДС ДБТ предложена схема, включающая два маршрута [41,42]: (1) первичной стадией является гидрирование одного из ароматических колец дибензотиофена, а затем происходит гидрогенолиз связи C-S с образованием циклогексилбензола; (2) первоначальной стадией является гидрогенолиз связей C-S-C, сопровождающийся образованием бифенила.

Анализ литературных данных [43-46] показывает, что если метильные группы расположены не в непосредственной близости от атома серы, то реакционная способность такого серосодержащего соединения возрастает по отношению к соединениям, не содержащим заместителей, что связано с индуктивным эффектом. Если заместители находятся в непосредственной близости к атому серы, то реакционная способность такого производного уменьшается вследствие стерических эффектов. На **рис. 1.8** представлен механизм ГДС 4,6-ДМДБТ.



Рис. 1.8. Маршруты реакции ГДС 4,6-ДМДБТ *НҮD* – маршрут через предварительное гидрирование; *DDS* – маршрут через прямое удаление атома серы

Реакция ГДС 4,6-ДМДБТ проходит по тем же маршрутам, что и ГДС ДБТ (**рис. 1.7**). Принципиальным отличием является то, что гидрирование одного из ароматических колец 4,6-ДМДБТ с последующим гидрогенолизом связи C-S-C и образованием 3,3'-диметилбициклогексила (3,3'-ДМБЦГ) протекает со скоростью

в несколько раз выше, чем гидрогенолиз связей C-S-C, сопровождающийся образованием 3,3'-диметилбифенила (3,3'-ДМБФ). Это связано со стерическими затруднениями, вызванными метильными заместителями, которые препятствуют σ-адсорбции молекулы атома серы на активном центре (**рис. 1.9**).

Якорная σ-адсорбция

Αυτοροφίας

Рис. 1.9. Варианты взаимодействия молекулы 4,6-ДМДБТ с координационноненасыщенным Mo^{IV} центром кристаллита MoS_2

Реакционная способность 4,6-ДМДБТ приблизительно в десять раз ниже, чем ДБТ [22,40] (**рис. 1.10**). Удаление 4,6-ДМДБТ является чрезвычайно сложной проблемой, без решения которой невозможно достичь требуемой сегодня глубины обессеривания.



Рис. 1.10. Относительная реакционная способность алкилзамещенных бензотиофенов и дибензотиофенов

С ростом размеров серосодержащих молекул вклад стадии предварительного гидрирования становится более заметным. Например, для бензонафтатиофена скорость маршрута через стадию предварительного гидрирования одного из нафталиновых колец сравнима со скоростью стадии прямого удаления серы [47].

Проблему ГДС усугубляют конкурирующие реакции ГИД полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) [2,48-50]. ГИД сложных ароматических соединений (**рис. 1.11**) [48] протекает последовательно, от кольца к кольцу.



Рис. 1.11. Направления реакций гидрирования фенантрена [48]

Реакции ГИД ПАУ конкурируют с реакциями ГДС, при этом снижается глубина ГДС ДБТ и его производных. Кроме того, ПАУ способны вступать в реакции поликонденсации, которые ведут к образованию кокса на поверхности катализатора. Закоксовывание катализатора – одна из основных причин снижения его активности. Частично эту проблему можно компенсировать повышением температуры процесса, однако, при этом возрастает роль нежелательных превращений таких, как крекинг и деалкилирование, также ухудшаются термодинамические условия [51] для реакций ГИД предшественников кокса.

Олним факторов, влияющих на скорость ГДС ИЗ при удалении дибензотиофена и его производных, является наличие в нефтяных фракциях азотсодержащих соединений [2,22,52]. Интерес нефтепереработчиков к реакции ГДА исторически был небольшим, т.к. количество азотсодержащих соединений в природной нефти относительно невелико. Эта ситуация изменилась в связи с увеличением глубины переработки нефти и необходимостью вовлечения в переработку низкокачественных вторичных фракций. Чем тяжелее нефтяная фракция, тем больше в ней N-содержащих соединений и тем острее стоит задача их удаления. Показано, что реакции ГДС существенно ингибируются в присутствии органических соединений азота [2,40,53-55], снижение ИХ содержания в сырье приводит к существенному увеличению глубины процесса ГДС [2,22,52,56-59]. Предполагается, что существует конкурентная адсорбция Nи S-содержащих соединений на активных центрах катализатора, при этом соединения азота обладают большей адсорбционной способностью, что и замедляет скорость ГДС [35,60].

Безусловно, степень ингибирования зависит от строения и концентрации органических соединений азота. В прямогонной дизельной фракции, как правило, содержится 100–300 ppm азотсодержащих соединений [2,22,52,61], дистилляты вторичных процессов (каталитического крекинга, замедленного коксования, висбрекинга) содержат значительно большее количество азотсодержащих соединений – более 500 ppm [61]. Самыми сильными ингибиторами реакций ГДС серосодержащих и ГИД ароматических соединений являются соединения азота с

ярко выраженными основными свойствами [62–65]. Наличие азотсодержащих гетероциклических соединений является ключевым параметром, который может повлиять на глубину процесса гидрообессеривания [66]. Однако до сих пор нет единого мнения относительно влияния азотсодержащих соединений на скорость реакций ГДС серосодержащих и ГИД ароматических соединений, протекающих в процессе гидроочистки на поверхности катализатора.

Ранее предполагалось [2,63], что ингибирование реакции ГДС ДБТ азотсодержащими соединениями распространяется как на маршрут DS, так и HYD (**рис. 1.7** и **1.8**). В [45,67,68] показано, что ингибирующее влияние основных азотсодержащих гетероциклических соединений наиболее четко выражено по отношению к маршруту гидрирования. Однако авторы [63] считают, что, напротив, в большей степени ГДС ингибирует реакцию ГДА. Авторы [58], использовавшие в качестве модельного соединения индол, объясняют его влияние тем, что индол и азотсодержащие продукты его гидрирования, адсорбируясь на a активных катализатора, дезактивируют его, ДБТ или H_2S . центрах образующийся В результате реакции десульфуризации, способствуют преобразованию координационно-ненасыщенных центров, т.е. расщеплению бренстедовских активных центров. Во многих работах [65-68] было установлено, что соединения азота являются селективными ингибиторами маршрута ГИД в реакции ГДС. Кинетические исследования с использованием модельных соединений, представленные в [45,69], также подтверждают предположение, что азотсодержащие гетероциклические соединения в большей степени ингибируют маршрут ГИД реакции ГДС ДБТ.

Таким образом, подавление ингибирующего эффекта азотсодержащих соединений особенно важно для глубокой гидроочистки тяжелых пространственно-затрудненных молекул. Поэтому в разработке катализаторов и процессов глубокой гидроочистки углеводородного сырья самым важным может стать подавление влияния азотсодержащих соединений и понимание механизмов совместного протекания реакций ГДС, ГИД и ГДА.

Для подбора оптимальных параметров проведения процесса гидроочистки необходимы данные по кинетике протекающих реакций. Чаще всего для описания кинетических зависимостей, получаемых при изучении реакций гидрообессеривания, используют модель Ленгмюра-Хиншельвуда [2,20,40,70], при этом принимая в качестве лимитирующей стадии взаимодействие между адсорбированной органической молекулой и адсорбированным водородом.

Уравнение Ленгмюра-Хиншельвуда с двумя разными типами активных центров для адсорбции ДБТ и Н₂:

$$r_{\rm HDS} = k \frac{K_{\rm DBT} C_{\rm DBT}}{1 + K_{\rm DBT} C_{\rm DBT} + K_{\rm H_2S} C_{\rm H_2S}} \cdot \frac{K_{\rm H} C_{\rm H}}{1 + K_{\rm H} C_{\rm H}},$$
(1.1)

где k – константа скорости ГДС ДБТ; K_{DBT} , $K_{\text{H}_2\text{S}}$, K_{H} – константы адсорбции ДБТ, H₂S и H₂; C_{DBT} , $C_{\text{H}_2\text{S}}$, C_{H} – концентрации ДБТ, H₂S и H₂.

В условиях избытка H₂ $K_{\rm H}C_{\rm H} >> 1$ и уравнение (1.1) становится следующим:

$$r_{\rm HDS} = k \frac{K_{\rm DBT} C_{\rm DBT}}{1 + K_{\rm DBT} C_{\rm DBT} + K_{\rm H_2S} C_{\rm H_2S}}$$
(1.2)

Поскольку H_2S значительно сильнее адсорбируется, чем ДБТ, т.е. 1+ $K_{H_2S}C_{H_2S} >> K_{DBT}C_{DBT}$, то получаем:

$$r_{\rm HDS} = k \frac{K_{\rm DBT} C_{\rm DBT}}{1 + K_{\rm H_2S} C_{\rm H_2S}}$$
(1.3)

В условиях реакции $K_{H_2S}C_{H_2S}$ является постоянным, поэтому константа скорости ГДС ДБТ равна:

$$k_{\rm DBT} = k \frac{K_{\rm DBT}}{1 + K_{\rm H,S} C_{\rm H,S}}$$
(1.4)

и скорость реакции ГДС ДБТ подчиняется псевдо-первому порядку:

$$r_{\rm HDS} = k_{\rm DBT} \cdot C_{\rm DBT}, \qquad (1.5)$$

где k_{DBT} – кажущаяся константа скорости, с⁻¹; C_{DBT} – концентрация ДБТ.

Некоторые результаты дают основание предполагать, что реакции ГИД и ГДС катализируются различными и независимыми центрами. Так, еще в работе

[41] Van Parijs и Froment приводили выражения для скоростей гидрогенолиза тиофена и ГИД бутена, протекающих на различных центрах. В то же время другие исследования показывают, что центры гидрогенолиза и ГИД не могут быть полностью разделены и имеют общую природу, либо являются одними и теми же центрами [18,20,71,72]. Более подробно структура активных центров и механизмы реакций рассматриваются в *разд. 1.1.3*.

Значения предэкспоненциальных множителей и энергий активации реакций ГДС, ГИД и ГДА приведены в **табл. 1.2** [40,73].

Таблица 1.2. Энергия активации и предэкспоненциальные множители реакций ГДС, ГИД и ГДА [40,73]

Boorgung	Предэкспоненциальный	Энергия активации <i>Е</i> _А
Реакции	множитель k_0 (ч ⁻¹)	(кДж/моль)
ГДС ДБТ		
Гидрогенолиз	$3.7 imes 10^9$	106
Гидрирование	$1.4 imes 10^{10}$	125
ГДС 4-МДБТ или 6-МДБТ		
Гидрогенолиз	$2.72 imes 10^9$	116
Гидрирование	4.26×10^{10}	121
ГДС 4,6-ДМДБТ		
Гидрогенолиз	1.60×10^{9}	129
Гидрирование	$2.82 imes 10^8$	96
ГДС БТ	5.3×10^{8}	95
ГДА хинолина	1.1×10^{10}	115
ГДА индола	$1.3 imes 10^{10}$	117
ГДА карбазола	1.6×10^{10}	123
ГИД моно-ароматических УВ	$4.4 imes 10^8$	104
ГИД ди-ароматических УВ	$2.9 imes 10^7$	90
ГИД три-ароматических УВ	$1.7 imes 10^8$	99
ГИД тетра-ароматических УВ	2.3×10^{8}	100

Очевидно, что для производства моторных топлив, удовлетворяющих современным спецификациям, необходимо как понимание фундаментальных принципов кинетики протекающих в процессе гидроочистки реакций и их механизмов, так и детальное исследование применяемых катализаторов, состава и структуры их активных центров, а также способов направленного влияния на их морфологию и каталитические свойства.

1.1.3 Катализаторы гидроочистки на основе сульфидов переходных металлов

1.1.3.1 Состав и структура активной фазы

Несмотря на то, что Ni(Co)-Mo(S)/ γ -Al₂O₃ катализаторы хорошо известны еще с середины 30-ых годов прошлого века, когда они были применены в Германии в процессе Бергиуса для ожижения угля, исследования с целью определения структуры активной фазы и понимания работы ее активных центров все еще продолжаются. Особенно плодотворными в этом отношении были 70-ые и 80-ые годы прошлого столетия, когда с развитием новых физических методов (Мёссбауэровская спектроскопия, EXAFS) было выдвинуто множество моделей активной фазы этих катализаторов и интенсивно стали появляться исследования катализаторов *in situ* [18].



Рис. 1.12. Современные пути развития нанесенных сульфидных катализаторов

С конца 90-х годов XX в. в научно-технической литературе возобновились публикации, посвященные исследованию морфологии поверхности катализаторов гидрообессеривания. В настоящее время новые катализаторы, а с ними и новые технологии процессов гидроочистки связаны с исследованиями катализаторов на атомном уровне.

Химия сульфидных катализаторов чрезвычайно сложна, и, несмотря на наличие мощных физико-химических методов исследования, до сих пор остаются вопросы, требующие своего разрешения [18]. В литературе приводится сравнение различных моделей активных сульфидных компонентов катализаторов обсуждается наблюдаемыми И ИХ согласование с экспериментальными фактами. Результаты систематизации приводятся в оригинальных монографиях [1,17,18,20].

В середине 80-х годов прошлого столетия установлено [74–76], что наиболее активным компонентом $Co(Ni)Mo(S)/Al_2O_3$ катализаторов являются небольшие кристаллиты MoS_2 , представляющие собой короткие слоистые упаковки (**рис. 1.13**), связанные сульфидными мостиками с атомами промотора Co(Ni).



Рис. 1.13. ПЭМ-снимок MoS₂ кристаллитов на поверхности Al₂O₃ (слева) и кристаллит MoS₂ в виде шаровой модели (справа): (*a*) – вид плиты сверху; (*b*) – упаковка из 4 плит, вид сбоку. Адаптировано из [77,78]. Желтые шары – атомы S, синие – Mo.

Торѕе с сотр. при исследовании СоМо катализаторов различного состава с помощью Мёссбауэровской спектроскопии ⁵⁷Со показали (**рис. 1.14**), что помимо отдельных, ранее известных фаз кобальта – CoAl₂O₄ и Co₉S₈ – в Мёссбауэровском спектре наблюдаются новые реплики, которые авторы отнесли к CoMoS фазе [20,75].



Рис. 1.14. Распределение Со частиц в зависимости от соотношения Со/Мо (слева) и состав отдельных частиц Со на поверхности носителя (справа). Адаптировано из [16,20]

Было найдено [20], что константа скорости реакции ГДС тиофена прямо пропорциональна содержанию катионов промотора в фазе CoMoS. Однако не все количество введенного в катализатор промотора находится в составе CoMoS фазы: до 50 % могут мигрировать в неактивные шпинели и/или образовывать отдельные малоактивные сульфиды. Кроме того, было установлено, что при высокотемпературном сульфидировании (400 °C и выше) образуется другая, более активная CoMoS фаза II типа.

Нагтіѕ и Chianelli [79], исходя из представлений об определяющей роли ковалентных связей металл-сера на каталитическую активность, дали объяснение различий свойств CoMoS фазы I и II типа. В фазе CoMoS I типа наблюдается существенное взаимодействие с подложкой. Это взаимодействие уменьшается в CoMoS фазе II типа, и характер связей металл-сера становится более ковалентным, приводя к увеличению активности катализатора в реакции ГДС. В многочисленных работах было показано [20], что CoMoS фаза II типа формируется в виде многослойных плит MoS_2 (**рис. 1.13**), хотя это и не является их обязательным свойством [80].

Используя сканирующую туннельную микроскопию (СТМ) и DFT расчеты, датские ученые [81,82] добились значительных успехов в понимании строения СоМоЅ фазы (рис. 1.15).



Рис. 1.15. СТМ изображения $(51\text{ Å} \times 52 \text{ Å})$ монослойного CoMoS нанокластера (a) и NiMoS нанокластера (b), снизу расположены их модели [82]. Желтые шары – атомы S, красные – Co, зеленые – Ni, синие – Mo.

Атомы промоторов как Ni, так и Co располагаются на S ребре дисульфида молибдена $10\overline{10}$, форма и размер кристаллитов в общем случае зависит от способа приготовления катализатора и его сульфидирования. Однако существенным недостатком метода исследования активной фазы, нанесенной на Au подложку, является несоответствие морфологии CoMoS фазы, нанесенной на аморфные носители Al₂O₃ или SiO₂. В последнем случае активная фаза располагается как монослойно, так и в виде мультислойных плит MoS₂ (**рис. 1.13**).

1.1.3.2 Активные центры наночастиц сульфидов переходных металлов Непромотированные катализаторы

Сульфид молибдена MoS_2 имеет слоистую структуру, в которой единичные слои Mo^{4+} расположены между двумя слоями плотно упакованных анионов S^{2-} . Внутри кристаллита слоистой структуры каждый атом Мо окружен шестью атомами серы в тригонально-призматической координации (**рис. 1.16 а**), где каждый атом серы сильно связан с тремя атомами Мо [20,77].


Рис. 1.16. Кристаллит MoS_2 гексагональной формы (а) и ребра кристаллитов MoS_2 в условиях реакции (б). Адаптировано из [83, 84]. Светлые шарики – атомы S, темные – Мо.

Толщина кристаллитов MoS_2 , нанесенных на носитель, меняется от одного до шести слоев, и большая их часть обладает длиной от 2 до 6 нм [85,86].

Сегодня полагают, что активные центры располагаются на поверхности ребер плит MoS_2 или WS_2 и содержат координационно-ненасыщенные атомы молибдена и атомы серы. Структура дисульфида молибдена в виде связей (**рис. 1.16 б**) позволяет детально представить поверхностные атомы серы и молибдена. На Мо ребре, т.е. на ребре, ограниченном атомами молибдена, каждый атом Мо координирован на четыре атома серы, а на ребре, ограниченном серой (S ребро) каждый атом S координирован на два атома Mo.

Вопросы о каталитической стабильности ребер плит MoS_2 в условиях H_2/H_2S занимают достойное место в литературе о катализе сульфидами, поскольку связаны с природой их активных центров. Как отмечалось рядом исследователей, в условиях реакции эти ребра нестабильны [84-92]: водород может реагировать с серой, расположенной на S ребрах, образуя анионные вакансии или координационноненасыщенные центры (КНЦ) – атомы молибдена (**рис. 1.17**), а сероводород может диссоциированно адсорбироваться на КНЦ молибдена Мо ребер.



Рис. 1.17. Механизм образования КНЦ на MoS₂. Адаптирован из [97]

Согласно радиоизотопным данным Когана с соавт. [93-95] на поверхности активной фазы сульфидного СоМо-катализатора существуют анионные вакансии, SH группы, обратимо И диссоциативно адсорбированный водород И адсорбированный молекулярный водород. Для катализатора характерно определенное соотношение между числом вакансий и SH групп. Согласно радиоизотопным данным формирование анионных вакансий через гетеролитическую диссоциацию водорода лимитирует процесс образования активных центров и ГДС реакции (рис. 1.18).



(а) – изначальные условия; (b) –координация адсорбированного H₂ одним атомом с SH группой; (c) – гетеролитической распад водорода; (d) – образование гидридного водорода на Мо и адсорбированного H₂S; (c) – десорбция H₂S и образование нового активного центра. КИЭ – кинетический изотопный эффект.

В серии теоретических работ Paul с сотр. [84-88,96,97] показали, что в процессе образования вакансий на Мо и на S ребрах ключевую роль играет стадия гетеролитической диссоциации молекулярного водорода. Проведенные расчеты подтвердили экспериментальные данные, установленные с помощью радиоизотопов.

Важную роль в сульфидном катализе, а именно активации водорода, образовании активных центров, спилловере водорода играют SH-группы

катализатора. Первоначально в механизмах образования вакансий с помощью DFT расчетов SH-группы чаще всего рассматривались лишь как промежуточные соединения либо не рассматривались вообще. Между тем ряд экспериментальных данных доказывает существование поверхностных SH-групп [98-100]. Если Lauritsen и др. в [98] места локализации SH-групп не определяли и предполагали, что они равномерно расположены на всех ребрах кристаллита MoS₂, то полученные ими данные в [99] показывают, что SH-группы образуются на S-ребрах, а не на Мо-В дальнейшем было установлено [100], что SH группы могут ребрах. образовываться и на Мо ребре и покрытие атомами водорода ребер MoS₂ зависит от давления водорода в системе (рис. 1.19 *a*), а вакансиями – H_2S (рис. 1.19 *б*). В [99] было также установлено, что содержание H₂S в газовой фазе оказывает существенное влияние на форму кристаллитов MoS₂. При высокой концентрации H₂S кристаллиты имеют треугольную форму, а при низкой – гексагональную. Таким образом, в зависимости от состава газовой фазы и внешних условий происходит изменение морфологии MoS₂ частиц, т.е. атомы серы и молибдена в составе наноструктурированных частиц способны перестраиваться.





Рис. 1.19. Зависимость относительного покрытия поверхности ребер MoS_2 атомами водорода (а), анионными вакансиями (б) от парциального давления H_2 и H_2S соответственно и (в) равновесная конфигурация ребер MoS_2 ($P(H_2) = 10$ бар, $P(H_2)/P(H_2S) = 100$, T = 650K). Синие атомы – Мо, желтые – S, черные – H. Адаптировано из [100]

По крайней мере, два различных типа активных центров участвуют в реакциях ГДС. Согласно реберно-обручевой модели [72] (**рис. 1.20**), центры ГДС и ГИД имеют сходное строение, но разное расположение: центры ГДС находятся на ребрах, а на обручах кристаллитов MoS₂ локализованы центры и ГДС, и ГИД.



Рис. 1.20. Центры ГИД и ГДС, расположенные на мультислойных плитах MoS₂, согласно реберно-обручевой модели. Адаптировано [72,101].

Изменяя соотношение высоты и диаметра кристаллита, можно контролировать относительное количества ГИД и ГДС центров и, следовательно, селективность реакций. Хотя реберно-обручевая модель была первоначально разработана для непромотированных и массивных (без носителей) катализаторов, с её помощью можно объяснить экспериментально наблюдаемую взаимосвязь между морфологией активной фазы и каталитической активностью (селективностью) для промотированных массивных и нанесенных Co(Ni)Mo(W)S₂ катализаторов [102-107]. Как сообщалось в [107,108], добавление промотора приводит к изменению морфологии активной фазы, а значит, к увеличению длины частиц и числа плит.

Согласно данным Topsøe с сотр. [100], адсорбция и ГИД ароматических УВ происходит на смежных ненасыщенных атомах Мо в определенном химическом окружении, в то время как ГИД и раскрытие кольца тиофеновых соединений связаны с центрами на краях MoS₂ кластеров, обладающих металлическими свойствами, которые были названы как BRIM центры (**рис. 1.21**).



Рис. 1.21. Схематическое представление ГДС тиофена на BRIM центрах. Адаптировано из [100].

ВRIМ центры не являются координационно-ненасыщенными. Из-за металлического характера, они могут связывать S-содержащие молекулы, а при наличии на соседних реберных центрах водорода в виде SH групп, способны осуществлять перенос водорода и осуществлять реакции ГИД. Авторы полагают, что BRIM центры расположены на полностью сульфидированном Мо ребре, в то время как на S ребре возможно образование вакансий и прямое ГДС тиофена. Десорбция сероводорода после каталитического акта является лимитирующей (наиболее энергетически затратной) стадией ГДС тиофена.

Промотированные катализаторы

Введение кобальта или никеля в структуру MoS_2 существенно влияет на структуру и реакционную способность активных центров. Согласно модели «CoMoS-фазы», атомы промотора располагаются на ребрах кристаллита MoS_2 . Однако эта модель не отвечает на вопросы об идентификации и реакционной способности активных центров, образующихся при введении промотора. Компьютерное моделирование таких центров позволяет частично ответить на некоторые из этих вопросов. Однако часто выводы, полученные на основании

такого моделирования разными авторами, не совпадают и противоречат друг другу [90,110].

Замещение молибдена кобальтом изменяет энергию связи атомов серы на Удаление поверхности ребер. атомов серы ИЗ такого ребра (Coпромотированного ребра) является экзотермическим процессом, в то время как удаление серы с поверхности ребра непромотированного MoS₂ – процесс эндотермический [90,110]. Это означает, что замещение молибдена кобальтом уменьшает энергию связи серы с поверхностью ребра. Уменьшение энергии связи серы с металлом должно приводить к уменьшению энергетических затрат на образование активных центров. Согласно [90], в одинаковых условиях покрытие серой поверхности ребер уменьшается, а число вакансий растет в следующем ряду: MoS₂ > CoMoS > NiMoS. Возможно, этим объясняется высокая каталитическая активность промотированных Ni(Co)MoS катализаторов.

Согласно [1,72,101,111-114] основное влияние промотора сводится к оптимизации силы связи металл-сера (**рис. 1.22** *a*, *б*). Поскольку существует прямая зависимость теплоты адсорбции сероорганического соединения от теплоты образования сульфида (**рис. 1.22** *г*) (или энергии связи M-S), то оптимизация силы адсорбции сероорганического соединения (и десорбции продуктов реакции H₂S) согласно принципу Сабатье приводит к наибольшей каталитической активности данного типа катализатора. Именно поэтому кривые зависимости каталитической активности сульфидов переходных металлов от рассчитанной энергии связи M-S носят вулканообразный характер (**рис. 1.9** *в*).



Рис. 1.22. Роль добавки (М) в сульфидных катализаторах гидроочистки: (а) М – промотор, увеличивает электронную плотность на разрыхляющей орбитали Мо; (б) М – уменьшает электронную плотность; (в) зависимость скорости ГДС дибензотиофена от энергии связи М-S; (г) - зависимость ГДС активности от энергии адсорбции тиофена. Воспроизведено и адаптировано из [111,113,114]

Вопрос о геометрическом расположении атомов промотора на ребрах MoS_2 не имеет точного ответа. Как правило, данные EXAFS не дают однозначной информации о месте расположения Co (Ni). Однако совокупность имеющихся в литературе данных, в том числе полученных с помощью DFT расчетов, позволяет рассматривать расположение Co(Ni) как на S, так и Mo ребрах плит MoS_2 [115], при этом Co предпочтительнее локализуется на S ребре [16,81,110]. В работах [116,117] Paul с сотр. на основании DFT расчетов и данных по адсорбции CO доказывается стабильное расположение атомов Co как на Mo, так и на S ребрах (**рис. 1.23**).



Рис. 1.23. Стабильные состояния атомов Со на Мо ребре (*a*, *b*) и S ребре (*c*) [46]. Желтые шары – атомы серы, голубые – Мо, черные – Со.

Отмечается [118], что ребра частиц СоМоЅ фазы I типа не полностью покрыты промотором, т.е. на них располагаются КНЦ Мо^{IV} и промотированные СоМо центры. В то же время, СоМоЅ фаза II типа является полностью промотированной. Недавно Okamoto и соавт. [119] сообщили об обнаружении третьего типа CoMoS фазы (CoMoS III типа) с высокой ГДС активностью. Катализатор CoMo/SiO₂ был синтезирован химическим осаждением Co(CO)₃NO из паровой фазы на MoS₂/SiO₂ и сульфидирован в среде 10 % H₂S/He. По данным EXAFS координационное число Со в сульфидном окружении достигает 5.3, поэтому фаза CoMoS-III состоит из двухъядерного кластера сульфида кобальта, в котором два атома кобальта соединены между собой через два атома серы (димер S₂²⁻). Этот кластер расположен, по-видимому, с большей вероятностью на Мо ребрах MoS₂ частиц (**рис. 1.24**).



Адаптировано из [17]

В ГДС тиофена при низком давлении H₂ (20 кПа) частицы активной фазы CoMoS-III были активнее CoMoS-II. Разница в активности снижается при испытании катализаторов при более высоком давлении водорода (1.4 МПа) в ГДС ДБТ. Авторы отмечают, что CoMoS-III не стабильна при повышенном давлении водорода, что связано с ее восстановлением, приводящем к разрушению димерных сульфидных связей и образованию мостиковой серы Co-S-Co как в CoMoS-II.

В последние годы все больше внимание уделяется исследованию степи промотирования кристаллитов MoS_2 или WS_2 на их каталитические свойства [109,115,120]. Согласно DFT расчетам Raybaud и соавт. [1,115,120], энергия связи металла и серы уменьшается по мере увеличения содержания Со или Ni на гранях MoS_2 , что свидетельствует о зависимости каталитической активности частиц Co(Ni)MoS в ГДС от содержания промотора (**рис.1.25**).



Рис. 1.25. Зависимость частоты оборотов промотированных СоМо (а) или NiMo (б) центров в ГИД толуола [120]

Максимальная частота оборотов СоМо центров максимальна при отношении Со/Мо в кристаллитах СоМоЅ фазы равным 0.1 – 0.2. Напротив, в NiMo катализаторах, с уменьшением Ni/Mo увеличивается частота оборотов NiMo центров. Согласно DFT расчетам, для CoMoS фазы, при атомном отношении Co/Mo 0.1-0.2 атомы Со располагаются только на S ребрах (**рис. 1.26**). Авторы объясняют постоянство частоты оборотов CoMo центров сохранением числа смешанных центров (образованных между Со и Мо), расположенных на углах. При увеличении Co/Mo до 0.3 атомы Со встраиваются на М ребро, при этом, количество смешанных центров на кристаллит или 1 атом Мо становится максимальным при (Co/Mo)_{slab}= 0.25 – 0.3 (**рис. 1.27 а**).



Рис. 1.26. Структура CoMoS кристаллита с одинаковым числом атомов Мо на S ребре и на М ребре (по 5 ат.), полностью покрытым S ребром атомами Co и отношением (Co/Mo)_{slab}= 0.20 (а) (Co/Mo)_{slab}= 0.30 (б). Смешанные центры показаны стрелками.
 Желтые шары – атомы S, фиолетовые – Со, бирюзовые – Мо. Адаптировано из [120]

Для NiMoS кристаллитов атомы промотора изначально встраиваются в М ребро (**рис. 1.27 б, 1.28**), при увеличении степени промотирования Ni/Mo до 0.15. При этом, количество смешанных центров на кристаллит или 1 атом Мо больше, чем у CoMoS кристаллита при одинаковой степени промотирования (**рис. 1.27 а**). Отмечается также, что расположение Ni на M ребре крайне важно для формирования центров ГИД.



Рис. 1.27. Изменение среднего количества смешанных Co-Mo (а) и Ni-Mo (б) центров в нанокристаллитах CoMoS или NiMoS при увеличении степени промотирования до 0.5. Адаптировано из [120]



Рис. 1.28. Структура NiMoS кристаллита с числом атомов Mo на S peбре = 4 ат. и на M peбре = 6 ат. и отношением (Ni/Mo)_{slab}= 0.15 (**a**) (Ni/Mo)_{slab}= 0.36 (**б**). Смешанные центры показаны стрелками. Желтые шары – атомы S, красные – Ni, бирюзовые – Mo. Адаптировано из [120]

Хотя структурные модели активной фазы и центров (CoMoS фаза, ребернообручевая модель и др.) полезны для понимания свойств катализаторов, они не учитывают динамический характер активных центров, каталитических циклов и процессов. По Дэлмону [121], все виды активных центров катализаторов гидроочистки генерируются в ходе динамических процессов. Vogeelar и соавт. на основании анализа ИК-спектров адсорбированного СО катализаторов в различных состояниях [118] отметили, что активная фаза MoS₂ имеет в основе динамический обратимой Координация серы является характер. И сильно зависит OT предварительной обработки и условий реакции. Результаты ИК-анализа подтвердили, что количество вакантных центров на катализаторе и/или степени координационной ненасыщенности этих центров увеличивалось в течение газофазного ГДС тиофена, в результате чего происходила дезактивация катализатора. Совместный анализ данных ИК спектроскопии и каталитической активности показал, что основные этапы реакций ГДС тиофена и маршрут ГИД ДБТ катализируются сульфидными частицами на активной фазе. Кроме того, лимитирующие стадии реакции ГДС катализируются анионными вакансиями.

В то же время возникает вопрос о расположении атомов промотора в условиях химической реакции. Известно [20], что дезактивация катализатора сопровождается спеканием активной фазы с образованием отдельных сульфидных фаз Мо и Со. В недавней работе Guichard с соавт. [122,123] на основании РФЭС и расчетных методов дали количественное описание миграции Со с ребер плит MoS₂ в условиях промышленного процесса гидроочистки CoMo/Al₂O₃ в неактивные частицы: Co₉S₈ и CoAl₂O₄. До 50 % атомов Со (Ni), расположенных в Co(Ni)MoS фазе, способны С использованием мигрировать В неактивные частицы. сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (STEM) Eijsbouts с сотр. [80] обнаружили, что в промышленных NiMo катализаторах происходит сегрегация сульфида никеля, а в СоМо аналогах этим методом частиц сульфида Со обнаружить не удалось. Ранее с использованием Мёссбауэровской спектроскопии ⁵⁷Co Dagulan и соавт. [124] показали частичное разрушение структуры CoMoS с образованием Co₉S₈ после обработки катализатора в течение 4 ч при 400 °C и 4 МПа в потоке 10 % H₂S/H₂. Okamoto с сотр. [17,125,126] с использованием EXAFS показали, что природа носителя оказывает существенное влияние на термическую стабильность частиц СоМоЅ и миграцию Со в отдельные сульфиды. Было установлено, что CoMoS фаза, нанесенная на Al₂O₃, является более устойчивой, по сравнению с другими использованными носителями (SiO₂ или модифицированной бором Al₂O₃).

1.1.3.3 Механизмы реакций ГДС

Как видно из предыдущего раздела, до настоящего времени природа активных центров в промотированных MoS₂-катализаторах для реакций ГИД и ГДС является предметом дискуссий [6,10], поэтому существуют различные механизмы для описания реакций ГДС. Более того, механизм ГДС, а также активные центры для осуществления конкретных реакций зависят от строения серосодержащих соединений.

Так Topsøe с соавт. [20] полагают, что обе реакции ГДС тиофена: гидрогенолиз С-S-связи тиофена (**рис. 1.29**) и ГИД образующихся углеводородных продуктов (бутадиена и бутенов) протекают на центрах разного типа.



Рис. 1.29. Предложенные маршруты ГДС тиофена [20]

На основании всесторонних исследований Мо и СоМо катализаторов, нанесённых на сибунит, Старцев с сотр. [18] пришли к выводу, что центры ГДС и ГИД не различимы, а ГДС тиофена протекает только по маршруту (c, d) **рис. 1.29**. Развиваемый им «концертный» (слитный) механизм катализа базируется на одинаковой природе гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа и включает один тип активного центра – катион промотора, закрепленный на Мо ребре и содержащий между атомом Со и Мо окклюдированный водород. Автор приписывает формальную степень окисления атомам кобальта – Co³⁺, хотя прямыми доказательствами в пользу существования таких катионов Со и окклюдированного водорода не располагают.

Для CoMo/Al₂O₃ катализаторов, модифицированных бором и для систем Mo/Al₂O₃-TiO₂/Al₂O₃ Ramirez с соавт. [127,128] наблюдали максимум ГДС тиофена и ГИД бутена, полагая, что ГИД бутенов протекает на центрах, подобных ГДС.

На основании серии радиоизотопных исследований с применением серы (³⁵S) и водорода (³H) Коган с соавт. [93–95] предложили «вытеснительный» механизм превращения серосодержащих соединений (**рис. 1.30**). Согласно этому механизму на поверхности активной фазы сульфидного СоМо-катализатора существуют анионные вакансии, SH-группы, обратимо и диссоциативно адсорбированный водород и адсорбированный молекулярный водород (A). Для катализатора характерно определенное соотношение между числом вакансий и SH-групп. При адсорбции тиофена (или иного сероорганического соединения) на анионную вакансию (B) происходит нарушение этого соотношения, что приводит к переходу катализатора в метастабильное состояние (C-D).



С-Ѕ-связи Гидрогенолиз И образование углеводородного фрагмента сероорганического соединения (C) происходит с участием обратимо И диссоциативно адсорбированного водорода и сопровождается образованием новой SH-группы, равноценной ранее существовавшим (D). Выход катализатора ИЗ метастабильного состояния обусловлен элиминированием одной ИЗ поверхностных SH-групп и образованием новой вакансии. Удаление SH-группы происходит при ее взаимодействии с молекулярным H₂ (E) с образованием сероводорода (F). Происходящий при этом разрыв H-H-связи является наиболее медленным и лимитирует реакцию в целом.

На Мо-содержащих катализаторах Коган с соавт. [94] обнаружили один тип центров, на CoMo/Al₂O₃ катализаторах – два, различающихся по каталитической активности. Первый, более активный, авторы связали с молибденом, промотированным кобальтом, а второй – с кобальтом. В дальнейшем этот механизм получил подтверждение в работах Каbe с сотр. [130], также использующих радиоизотопную методику для исследования работы активных центров.



Рис. 1.31. Схема реакции ГДС 4,6-ДМДБТ [129]

Для ГДС ДБТ и его производных предлагается также несколько Сначала Kasztelan механизмов. И Guillaume [131], а потом Vrinat с сотр. [132-134] предлагают, что в реакции ГДС первой стадией является гидрирование 4,6-ДМДБТ на КНЦ Мо^{IV} с образованием дигидро-4,6-ДМДБТ, который В дальнейшим и превращается по маршруту прямого ГДС (DDS) либо ГИД (рис. 1.31). Представленный авторами [134] механизм 1.32) (рис. предполагает изначально адсорбцию реактанта на Мо центре, далее происходит присоединение гидрид-иона Н., гетеролити-ческой образованного путем диссоциации H_2 , а затем и протона H^+ с образованием интермедиата дигидро-4,6-ДМДБТ. Последний подвергается каскаду превращений путем β-элиминирования (Е2): H^{+} удаляется с образованием сначала

сульфидного интермедиата R-S⁻, затем следует его взаимодействие с протоном и образованием диалкилдифинелтиола и, наконец, гидрогенолиз S-C связи в среде водорода приводит к H_2S и 3,3'-ДМБФ. Введение алкильных заместителей в ДБТ в положения 4 и 6 стерически делает более стабильным дигидрированный интермедиат, т.к. препятствует взаимодействию протонов с нуклеофильной серой катализатора (**рис. 1.33**). Другие причины более низкой реакционной способности 4,6-ДМДБТ – это меньшее количество атомов водорода, участвующих в механизме элиминирования и меньшая кислотность протонов в положении 4 и 6 в дигидро-4,6-ДМДБТ, благодаря индукционному эффекту алкильных радикалов.





Рис. 1.33. Механизм разрыва связи С-S в маршруте прямого обессеривания DDS [133]

Предлагаемый механизм является спорным, поскольку обнаружить дигидроинтермедиат никому до сих пор никому не удалось. Однако наблюдаемые кинетические закономерности, в т.ч. сохранение HYD/DDS селективности в ГДС 4,6-ДМДБТ свежих катализаторов и отработанных в промышленности образцов [134], указывают в его пользу.

Недавно Торѕøе с сотр. [109], на основании данных СТМ и DFT расчетов для Со-Мо-S кластеров, предложили двухцентровую модель ГДС 4,6-ДМДБТ: ГИД и последующее удаление серы происходит на двух различных центрах. По данным СТМ для реакции ГИД эти центры могут быть расположены на обручах (BRIM центры), а центры ГДС на угловых участках Со-Мо-S фазы.

Таким образом, на основании литературных данных по строению активной фазы и активных центров катализаторов можно заключить следующее:

- Активными центрами сульфидных катализаторов являются КНЦ Мо или совокупность атомов Мо и промотора, роль промотора, как минимум, заключается в оптимизации энергии связи Мо-S. Установлено два типа активных центров ГИД и ГДС, однако непонятным остается их геометрическое расположение и природа;
- Морфология частиц MoS₂ зависит от внешних условий и состава газовой среды. Атомы промотора на кристаллитах MoS₂ в условиях реакции способны мигрировать с CoMoS фазы в отдельные сульфиды и неактивные в катализе соединения.

Понимание строения активной фазы катализатора чрезвычайно важно для объяснения особенностей его приготовления и функционирования в условиях реакции.

1.1.3.4 Влияние морфологии частиц активной фазы на каталитические свойства

Изучение взаимосвязи морфологии нанесенных и массивных частиц MoS₂ с их каталитическими свойствами проводилось во многих работах [72,107,135-145]. Одной наиболее распространенных моделей, объясняющих ИЗ влияние морфологии на каталитические свойства, является «реберно-обручевая» модель [72,107,142,143]. Несмотря на то, что «реберно-обручевая» модель была разработана для непромотированных катализаторов, ее применение ДЛЯ промотированных катализаторов Co(Ni)Mo(W)массивных И нанесенных

позволяет объяснить наблюдающие закономерности морфология – каталитическая активность (селективность) [107,144,145].

Допуская, что частицы Co(Ni)MoS фазы представляют собой идеальные гексагоны по модели Kasztelan [136], становится возможным расчет их геометрических характеристик (табл. 1.3).

Таблица 1.3. Определения и формулы для расчета геометрических характеристик CoMoS фазы

Обозначение	Определение	Формула для расчет	a
\overline{L}	Средняя длина активной фазы (<i>l_i</i> - длина <i>i</i> - <i>го</i> кристаллита; <i>n</i> – общее число кристаллитов)	$\overline{L} = \frac{\sum l_i}{n}$	(1.1)
\overline{N}	Среднее число слоев в кристаллите MoS_2 (n_i -число частиц с N_i слоев)	$\overline{N} = \frac{\sum n_i N_i}{n}$	(1.2)
n_i	Число атомов Мо вдоль одной стороны кристаллита	$n_i = \frac{10 \cdot \overline{L} / 3, 2 + 1}{2}$	(1.3)
Mo _e	Число атомов Мо на ребрах среднего кристаллита MoS ₂	$Mo_{\rm e} = (6n_i - 12)\overline{N}$	(1.4)
$Mo_{ m c}$	Число атомов Мо на углах кристаллита	$Mo_{\rm c}=6\overline{N}$	(1.5)
Mo_T	Общее число атомов Мо в средней частице	$Mo_T = \left(3n_i^2 - 3n_i + 1\right)\overline{N}$	(1.6)
D	Дисперсность частиц активной фазы MoS_2	$D = \frac{Mo_e + Mo_c}{Mo_T}$	(1.7)
f_{e}/f_{c}	Отношение количества атомов Мо, расположенных на ребрах кристаллита, к количеству атомов Мо, расположенных на углах	$f_e / f_c = \frac{10 \times \overline{L} / 3, 2 - 3}{2}$	(1.8)

В случае промотированных катализаторов морфология Co(Ni)MoS частиц активной фазы также существенно влияет на их каталитические свойства [144]. Так. например, было обнаружено, что модифицирование NiMo/Al₂O₃ катализаторов бором приводит к увеличению дисперсности Мо и, как следствие, к увеличению активности в реакциях ГДА, а модифицирование фосфором влечет за собой увеличение среднего числа слоев в упаковке MoS₂, что также повышает активность. Это повышение связывают с уменьшением средней длины кристаллитов MoS₂. Также в результате моделирования было показано [144], что каталитическая активность может быть максимальная достигнута при минимальной длине кристаллита MoS₂ равной 10 Å. В [138] авторы обнаружили,

что снижение среднего числа слоев в упаковке и длины кристаллита MoS₂ приводит к увеличению каталитической активности в ГДС тиофена.

Константа скорости реакции ГИД для молекул, таких как тиофен и толуол, возрастает с увеличением среднего числа слоев в упаковке, вследствие их плоскостной адсорбции на активные центры через ароматическое кольцо. Константа скорости ГДС тиофена не является строгой функцией от среднего числа слоев в упаковке MoS₂, в то время как для ДБТ этот параметр растет с увеличением мультислойности. Это объясняется тем, что молекула тиофена может адсорбироваться перпендикулярно по атому серы, а молекула ДБТ – планарно [135].

Формирование активной фазы катализаторов и ее дисперсность сильно зависят от взаимодействия между носителем и предшественниками. Сильное взаимодействие внесенного молибдата и промотора с носителем приводят к образованию низкоактивной CoMoS фазы I типа, которая является не полностью сульфидированной и имеет якорные связи типа Mo-O-Al с носителем [20]. Кроме того, взаимодействие носителя с активной фазой также имеет ключевую роль в изменении морфологии (длины и количества слоев упаковке MoS₂) и структуры. Так, в [135] с использованием ПЭМ и EXAFS было показано, что природа используемых носителей значительно влияет на дисперсность и морфологию активной фазы. Другим фактором, влияющим на морфологию активной фазы, является сульфидирование. В [76] показано, что в случае газофазного сульфидирования катализатора среднее число слоев MoS₂ в упаковке выше, чем при жидкофазном процессе.

Подробнее о способах влияния на морфологию активной фазы будет рассмотрено в следующих разделах.

1.1.4 Способы создания катализаторов гидроочистки

Современные катализаторы гидроочистки, способные обеспечить получение моторных топлив требуемого качества, содержат на поверхности кристаллиты Co(Ni)MoS фазы II типа. Концентрация и морфология этого активного компонента при прочих равных условиях определяет каталитические свойства. Поэтому новые способы синтеза катализаторов должны обеспечить максимальное содержание именно Co(Ni)MoS фазы II типа.

Основными этапами синтеза катализаторов гидроочистки являются следующие: приготовление носителя и пропиточного раствора, пропитка носителя, сушка, возможное прокаливание и сульфидирование. Совершенствование нанесенных сульфидных катализаторов связано с каждой из стадий приготовления, однако, следует выделить наиболее эффективные способы повышения каталитической активности (**рис. 1.34**).



Рис. 1.34. Способы улучшения эффективности катализаторов гидроочистки

Основными «рычагами» увеличения активности и стабильности сульфидных катализаторов являются улучшение носителей катализаторов и предшественников активной фазы.

1.1.4.1 Традиционные оксидные предшественники

Детальная структура лучшего оксидного предшественника, сульфидирование которого приводит к формированию высокоактивного катализатора, является предметом дискуссии [18,20] и, конечно, *know-how*. Тем не менее, предполагается [20,146], что полимерные поверхностные молибденовые частицы с Мо в октаэдрическом окружении кислорода являются основой для формирования активной сульфидной фазы. Очевидно, что условием приготовления активного катализатора будет синтез оксидного предшественника, обладающего высокой плотностью этих полимерных молибденовых частиц, равномерно распределенных по поверхности. Традиционно для внесения молибдена в катализатор используют парамолибдат аммония (NH₄)₆[Mo₇O₂₄]×4H₂O (ПМА).

В водном растворе ПМА диссоциирует на ионы сложного состава в зависимости от pH раствора (**рис. 1.35**).



При этом ионы молибдена могут подвергаться различным структурным перестройкам на различных функциональных центрах поверхности носителя, например, по схемам, приведенным на **рис. 1.36**. Адсорбция ПМА-аниона Mo₇O₂₄⁶⁻ может происходить по-разному:



Рис. 1.36. Активные центры на поверхности γ-Al₂O₃ (I) и возможные пути взаимодействия ПМА–аниона (II). Адаптировано из [148,149]

1. Реакционный маршрут (**рис. 1.36 II**, *a*). Под действием основных групп γ-Al₂O₃ протекает реакция:

$$\operatorname{Mo}_{7}\operatorname{O}_{24}^{6} + 8 \operatorname{OH}^{2} \Longrightarrow 7 \operatorname{MoO}_{4}^{2} + 4 \operatorname{H}_{2}\operatorname{O}$$

$$(1.9)$$

При этом происходит закрепление MoO_4^{2-} на носителе.

Кроме того, было установлено, что в результате взаимодействия ПМА с поверхностью носителя происходит формирование ГПС, в котором гетероэлемент – катион металла носителя (Al³⁺ при использовании γ -Al₂O₃ [148-151] (**рис. 1.36 II**, *b*), Ti⁴⁺ при использовании TiO₂ [152], Si⁴⁺ при использовании SiO₂ [153].

2. Механизм электростатического взаимодействия ПМА-аниона с Бренстодовским кислотным центром (**рис. 1.36 II**, *c*), который либо присутствует на

поверхности носителя, либо образуется при обработке γ-Al₂O₃ кислотами, например, по схеме:

$$Al-OH + H^{+} \Longrightarrow Al-OH_{2}^{+}$$
(1.10)

3. Механизм физической адсорбции на Льюисовском кислотном центре (рис. **1.36 II**, *d*).

Таким образом, состав и структура сформированных на носителе оксидных предшественников зависит от способа введения ПМА, pH среды, природы носителя [1,18]. При дальнейшей сушке и прокаливании алюмомолибденового катализатора на поверхности носителя реализуется, как правило, монослойное покрытие полимолибдатными структурами, якорно связанными с поверхностью Al_2O_3 связями Mo-O-A1, за счет чего они сильно искажены по сравнению, например, с $Mo_7O_{24}^{6-}$ анионами. Кроме того, в ряде случаев (**рис. 1.36** *b*) на гидротермальной стадии синтеза происходит образование гетерополисоединений типа $[Al(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$.

В случае промотированных катализаторов образование полимолибдатных частиц происходит независимо от очередности пропитки. Как в Со-, так и в Niсодержащих катализаторах теоретически можно ожидать существование шести различных частиц: поверхностного полимолибдата MoO_3 , поверхностного полимолибдата в соединении с атомами промотора (гетерополисоединения), CoMoO₄ или NiMoO₄, Co₃O₄ или NiO, Al₂(MoO₄)₃ и поверхностных алюминатов (шпинелей) Со и Ni.

Присутствие какой-либо из этих частиц в катализаторе зависит от общего содержания металлов, атомного отношения Co(Ni)/Mo (**рис. 1.13**), специфики приготовления [1,18,20]. Обычно в ГДС применяют катализаторы, в которых количество MoO₃ соответствует не менее чем одному монослою и атомное отношение промотор/(промотор + молибден) близко к 0.3 [1,18,20]. При этом соотношении достигается наибольшая активность при традиционном методе приготовления. Однако содержание активных центров в таких катализаторах невысокое, поэтому необходимо применение новых предшественников и способов синтеза.

1.1.4.2 Использование органических хелатонов

Использование различных комплексообразователей для приготовления Co(Ni)Mo(W) катализаторов гидроочистки является одним из современных и достаточно изученных приемов. Впервые в конце 80-х годов van Veen с соавт. [103,154,155] использовали НТА и ЭДТА для приготовления различных катализаторов на различных носителях. Они установили, что катализатор на основе CoMo(W) + HTA, нанесенный на Al_2O_3 , в два раза более активен в ГДС тиофена, чем CoMo(W) катализаторы, полученные традиционным способом [103,154–156]. Присутствие бо́льшего относительного количества CoMo S фазы II типа было предложено для объяснения промотирующего эффекта. Кроме того, в CoW системе использование комплексообразователей позволяет увеличить синергетический эффект Co с WS_2 . Более высокие каталитические свойства катализаторов объяснялись также замедлением сульфидирования Co (его хелатного комплекса) по отношению к Мо и, как результат, образованием оптимальной CoMoS фазы [103,157-161].

В табл. 1.4 приведены основные литературные данные по механизмам действия хелатонов, оказываемым ими эффектам на структуру активной фазы и каталитическую активность.

Хелатон	Катализатор	Реактант	Источник	Эффект	Механизм действия
HTA	NiMo/SiO ₂	Тиофен	Medici и Prins	+	Связывает катионы промотора в прочный
			[162]		комплекс, который разрушается только перед
					сульфидированием атомов Мо
	NiMo/SiO ₂ ,	Орто-метиланилин,	Cattaneo	+	Устраняет взаимодействие катионов Ni с носителем
	NiMo/Al ₂ O ₃	Тиофен	[146,163,164]		
	CoMo/Al ₂ O ₃	Тиофен,	Lélias	0	Способствует увеличению числа промотированных
		ДБТ,	[165]		кобальтом активных центров, возможно, меняет их
		2,6-диметиланилин			свойства
	Mo/Al_2O_3 ,	Тиофен,	Hensen	+	Уменьшает взаимодействие Мо с носителем, что
	$CoMo/Al_2O_3$,	ДБТ,	[135,166]		приводит к увеличению числа слоев в упаковках
	CoMo/C	Толуол			MoS_2
	CoMo/SiO ₂ ,	Тиофен	De Jong	+	Сдерживается сульфидирование Со до момента
	CoMo/Al ₂ O ₃		[167,168]		образования MoS ₂
	Mo/Al_2O_3 ,	ДБТ	Vogelaar [118]	+	Увеличение степени промотирования MoS_2 до 100 %
	NiMo/Al ₂ O ₃				
ЭДТА	$CoMo/Al_2O_3$,	Тиофен	Rana [160]	+	Способствует увеличению температуры
	$CoMo/Al_2O_3-MgO,$,			сульфидирования Со, которая зависит от прочности
	CoMo/SiO ₂		~		взаимодействия комплекса Со-хелатон с носителем
	N_1M_0/Al_2O_3 ,	Орто-метиланилин,	Cattaneo	+	Способствует изменению температуры
	N_1M_0/S_1O_2	Тиофен	[142,164]		сульфидирования N1, увеличению дисперсности
	Mo/Al_2O_3 ,	Тиофен,	Lelias	0	Способствует увеличению числа активных центров,
	$CoMo/Al_2O_3$	2,6-диметиланилин	[169]		промотированных Со, возможно, меняет их свойства
	$CoMo/Al_2O_3$	2,6-диметиланилин,	Sundaramurthy	+	Увеличивает дисперсность и «открытость»
		Тяжелый газойль	[170]		активных Со-содержащих центров
	Mo/Al_2O_3 ,	Тиофен, ДБТ,	Castillo-	+	Изменение координации Со от тетраэдрической-
	$CoMo/Al_2O_3$	4,6-ДМДБТ	Villalón [171]		псвевдотетраэдрической до плоскоквадратной,
					увеличение частоты оборотов СоМоЅ центров
	N1M0/SBA-15	ΠДΦ	Badoga [172]	+	Задержка сульфидирования Ni, образование NiMoS
					фазы II типа, лучшая дисперсность

Таблица 1.4. Органические хелатирующие реагенты, применяемые для синтеза сульфидных катализаторов гидроочистки, и роль их воздействия

Продолжение табл. 1.4

Хелатон	Каталитическая система	Реактант	Источник	Эффект	Механизм действия
ЭД (этилендиамин), ЦГДТА	NiMo/SiO ₂ , CoW/SiO ₂ , NiW/Al ₂ O ₃ ,	Тиофен	Coulier [103,154,155, 173]	+	Способствует увеличению температуры сульфидирования Ni до температур, когда существенное количество атомов Mo или W уже
(1,2-циклогексан- диамин N,N,N',N'- тетрауксусная кислота)	N1W/S1O ₂ NiMo/SiO ₂	Тиофен	Cattaneo [164]	+	сульфидированы Устраняет взаимодействие Ni ²⁺ с носителем, оказывает влияние на взаимодействие Мо частиц с носителем и сульфидирования
Этиленгликоль	NiMo/Al ₂ O ₃	ДБТ ПДФ	Escobar [174]	+	Улучшение сульфидирования Ni и ухудшение Мо, повышение дисперсности и количества NiMoS фазы
ТЭГ (триэтиленгли-	CoMo/Al ₂ O ₃	Толуол	Costa [175]	+	Происходит повторное растворение и редиспергирование нанесённых оксидных предшественников.
коль)	NiMo/Al ₂ O ₃	Толуол	Guichard [1, p. 181-208]	+	Улучшение сульфидирования металлов и увеличение дисперсности частиц
ПЭГ (полиэтилен- гликоль)	-CoMo/Al ₂ O ₃	Тиофен, ДБТ, Легкий газойль	Iwamoto [176,177]	+	Способствует лучшему диспергированию Со и Мо на поверхности носителя
ЛК	(Co)(Ni)Mo/Al ₂ O ₃ CoMo/B ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	Керосин, ПДФ Тиофен	Yoshimura [178] Okamoto [179,180]	0 +	Координирует Со вокруг кристаллитов MoS ₂ Устраняет взаимодействие Со и Мо с носителем, сдерживает преждевременное сульфидирование Со
	CoMoP/Al ₂ O ₃ , HY-Al ₂ O ₃	- ПДФ	Fujikawa [181,182]	+	Препятствует сульфидированию промотора при низких температурах
	CoMo/Al ₂ O ₃ NiMoP/SBA-15 NiMoP/15Ti-SBA-15	ПДФ 4,6-ДМДБТ	Bergwerff [183] Ramírez [184]	+ +	Способствует лучшему диспергированию Мо Оптимальное количество активных центров и их частоты оборотов
	CoMo/Al ₂ O ₃ , NiMo/Al ₂ O ₃ NiMo/SBA-15	ПДФ, вакуумный газойль ЛБТ 4 6-ЛМЛБТ	йКлимов [185-190] Klimova	+	Предшественник – биметаллическое соединение, высокая концентрация активных центров Улучшение степени восстановления металлов а
			[191,192]	I	также дисперсности частиц

¹ – изменение активности «+» - положительный, «-» - отрицательный, «о» - не обнаружен или незначительный;

Приготовление NiMoS фазы с использованием комплексонов приводит к полному сульфидированию металлов, при этом не образуются неактивные шпинели [103,146,151,154,155]. На **рис. 1.37** представлены РФЭ-спектры катализаторов, приготовленных традиционным способом (A, B) и с использованием ЭДТА комплексона (C, D).



Рис. 1.37. РФЭ-спектры NiMo катализаторов, приготовленных традиционным способом (A, B) и с использованием ЭДТА комплексона (C, D). Адаптировано из [103]

При традиционном способе приготовления оксометаллаты и Мо, и Ni начинают сульфидироваться при 150 0 C, в то время как использование ЭДТА позволяет «связать» атом промотора в комплекс, устойчивый в условиях сульфидирования до 250 0 C (**рис. 1.37 D**). При этом температура начала сульфидирования Мо не изменяется, т.е. равна 150 0 C. В результате такого эффекта оксометаллаты Мо сульфидируются быстрее, чем атомы промотора, а с повышением температуры комплекс ЭДТА с Ni разрушается, и атомы промотора селективно закрепляются на сформированных плитах MoS₂ [103].

Непsen с соавт. [135,166] изучили влияние добавок НТА к Мо катализаторам, нанесенным на C, Al₂O₃, SiO₂, Al₂O₃-SiO₂, и показали увеличение активности в ГДС тиофена во всех системах, содержащих НТА. Положительный эффект хелатона был приписан увеличению числа слоев MoS_2 в упаковке и уменьшению взаимодействия между активной фазой и носителем. Shimizu с соавт. [193,194] изучали роль НТА, ЭДТА или ЦГДТА в NiMo, CoMo и NiW катализаторах. Они наблюдали, как и van Veen с соавт. [103,154,155], положительный эффект присутствия органической молекулы в CoMo и NiW катализаторах, для NiMo композиции – в меньшей мере. Отсутствие промотирующего влияния было засвидетельствовано для Mo/Al₂O₃, Co/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃, W/Al₂O₃ катализаторов. Они также придерживались гипотезы о замедленном сульфидировании промотора благодаря образованию комплекса между промотором и хелатоном и лучшей дисперсности промотора на поверхности.

В связи с разной стабильностью комплексов хелатон-промотор (табл. 1.5) сульфидирование последнего начинается в разные моменты активации Мо (W). Для NiMo/SiO₂ катализаторов, синтезированных с использованием HTA, Prins с соавт. [162] показали, что в присутствии хелатона Ni сульфидируется в интервале температур 220-310°C, в то время как при его отсутствии сульфидирование начинается до 220°C. При этом кристаллиты MoS_2 образуются при более 310°C. Саttaneo с соавт. [146] с помощью XAFS обнаружили, что использование ЭДТА приводит к увеличению температуры сульфидирования не только Ni, но и Mo, что объясняется изменением взаимодействия Mo с Ni и носителем, в то время как применение в качестве хелатона HTA приводит к уменьшению температуры сульфидирования не только Ni, но и мо, что объясняется изменением взаимодействия Mo с Ni и носителем, в то время как применение в качестве хелатона HTA приводит к уменьшению температуры сульфидирования нетолькона.

Varauuaaran	Содер	жание	n /Ni*	$l_{\alpha}(K(\mathbf{N};\mathbf{I}))$
Катализатор	Ni (%)	Mo (%)		$\operatorname{Ig}(\mathbf{K}_1(\operatorname{NIL}))$
NiMo	1.4	7.5	-	-
NiMo-NTA	1.3	7.2	4	11.5
NiMo-ЭДТА	1.3	7.0	6	18.0
NiMo-ЭД	1.3	6.9	2	7.5
NiMo-диэтилентриамин	1.3	7.0	3	10.7
NiMo-триэтилентриамин	1.3	7.2	4	14.0
NiMo-тетраэтиленпентамин	1.3	6.9	5	17.8
NiMo-пентаэтиленгексамин	1.3	7.3	6	19.3
NiMo-18-краун-б	1.3	7.3	3	
NiMo-муравьиная кислота	1.3	7.1	1	0.5
NiMo-лимонная кислота	1.3	7.2	4	4.2

Таблица 1.5. NiMo/SiO ₂ катализаторы	, синтезированные с использованием р	разных
комплексонатов [163]		

- n_L - координационное число Ni в комплексе

Затем [164] было установлено, что применение хелатонов не только способствует изменению температуры сульфидирования, но также и увеличивает температурный интервал, в котором сульфидируется промотор (**рис. 1.38**).



Рис. 1.38. Температура сульфидирования Ni в катализаторах, нанесенных на SiO₂ (мольное отношение Ni:Mo=0.3) [164]

Кроме того, было отмечено, что применение в качестве хелатона этилендиамина приводит к снижению температуры сульфидирования по

сравнению с образцом, синтезированным без использования комплексообразователя. Однако в данном случае увеличение ГДС активности авторы объясняют снижением взаимодействия металлов с поверхностью носителя. Действительно, подобный эффект проявляется и при использовании других органических соединений, не образующих отдельные комплексы, например, этиленгликоля [174] полиэтиленгликоля [175] или триэтиленгликоля [176,177].

Лимонная кислота также активно используется в качестве комплексообразователя для приготовления нанесенных NiMo и CoMo катализаторов (**рис. 1.39**).



Рис. 1.39. Активность NiMo/SiO₂ катализаторов, приготовленных с добавление различных лигандов. Адаптировано из [163]

По данным Shimada с соавт. [178,195] и Fujikawa с соавт. [181,182], благоприятная роль лимонной кислоты может проявляться в замедлении сульфидирования промотора, к этому же результату совсем недавно пришли Escobar с соавт. [196] при сравнении действия ЭДТА и лимонной кислоты в NiMo катализаторах, нанесенных на смешанные носители ZrO₂–TiO₂. Bergwerff с соавт. [189] для Mo/Al₂O₃ катализаторов пришли к выводу, что добавки лимонной

кислоты способствуют лучшему макрораспределению активного компонента по гранулам катализатора.

Некоторые авторы изучали влияние количества вносимого в катализатор хелатона. Так, Cattaneo с соавт. показали [163], что оптимальным соотношением лиганд/Ni в случае ЭД является от 0 до 4, в случае HTA – от 0 до 1.5, а в случае ЭДТА – максимум активности наблюдался при соотношении 1. При увеличении HTA/Ni 2 соотношения больше происходит образование комплексов [MoO₃(HTA)]³⁻, что негативно сказывается на каталитической активности. В случае применения лимонной кислоты [179] оптимальное мольное соотношение ЛК/Мо = 1, увеличение же его никакого эффекта на активность не оказывает. Напротив, Климова с сотр. [190] установили, что превышение мольного отношения больше приводит к тому, что избыток лимонной кислоты препятствует взаимодействию Мо предшественнике с носителем, что приводит к снижению дисперсности частиц активной фазы и падению активности.

Интересной является гипотеза, выдвинутая недавно коллективом французских ученых [165,169]. Они исследовали влияние НТА и ЭДТА на свойства и структуру активной фазы CoMo/Al₂O₃ катализаторов. Было обнаружено, что применение органических молекул приводит к тому, что непромотированные Мо центры изменяют свое распределение (реберные и угловые), сохраняя в целом общее количество, а число CoMoS активных центров значительно растет. При этом полученного катализатора В реакциях ГДС ГДА активность И растет незначительно, гораздо меньше, чем следовало бы ожидать из увеличения числа промотированных активных центров. Авторы сделали предположение, что образующиеся CoMoS активные центры имеют достаточно невысокую удельную активность за счет того, что комплексообразователь меняет их структуру за счет возможного встраивания части атомов азота в активные центры, расположенные на ребрах кристаллитов MoS₂, с образованием «CoMoSN» активных центров.

Также отдельно следует упомянуть о работах Yin с соавт. [197], в которых авторы исследуют влияние лимонной кислоты на структуру NiMoP активного компонента в пропиточном растворе, содержащем P-Mo гетерополианионы, и в

процессе пропитки. Методом КР-спектроскопии было показано, что в пропиточном растворе совместно присутствуют $H_x[P_2Mo_5O_{23}]^{(6-x)-}$, $H_x[PMo_{11}O_{39}]^{(7-x)-}$ (или $H_x[PMo_9O_{31}]^{(3-x)-}$) и $H_x[PMo_{12}O_{40}]^{(3-x)-}$ ионы, при этом использование ЛК способствует уменьшению количества $H_x[P_2Mo_5O_{23}]^{(6-x)-}$ ионов и увеличению содержания $H_x[PMo_{12}O_{40}]^{(3-x)-}$ ионов. После пропитки на поверхности носителя были обнаружены все те же ионы, что и в пропиточном растворе. Это позволило сделать вывод, что лимонная кислота не только стабилизирует гетерополианионы $H_x[PMo_{12}O_{40}]^{(3-x)-}$ в растворе, но также препятствует их разрушению в процессе пропитки.

Как можно заметить, в целом положительный эффект от использования хелатонов сводится к следующему:

- 1. Для промотированных катализаторов: молекулы хелатона связывают в прочный комплекс ионы промотора, температура разрушения такого комплекса сравнима с температурой сульфидирования Мо(W) или даже выше ее. Таким образом, в момент разрушения комплекса на поверхности катализатора уже частично сформировались кристаллиты MoS₂ и промотор декорирует их ребра.
- Для непромотированных катализаторов: за счет связывания Мо в комплекс ослабляется взаимодействие металла с носителем, что способствует лучшему его диспергированию на поверхности и увеличению активности образующихся кристаллитов MoS₂.

Несмотря на общность мнений в литературе относительно механизма действия комплексообразователей некоторые различия, а иногда и противоречия все же присутствуют. Таким образом, на сегодняшний момент выявлены некоторые эффективные органические комплексообразователи, добавление которых приводит к увеличению активности катализаторов гидроочистки. Последние работы в области использования комплексных соединений направлены на сочетание использования помимо органических соединений еще и модификаторов [178,195] или новых носителей [160,172,179,180,184,189,190]. Направление действия неорганических модификаторов рассматривается отдельно в следующем разделе.

1.1.4.3 Модифицирующие добавки в синтезе катализаторов гидроочистки

Модифицирование традиционной композиции катализаторов гидроочистки Ni(Co)Mo(S) некоторыми элементами X в определенных количествах и на определенных стадиях синтеза позволяет повысить их каталитическую активность, термическую стабильность, механическую прочность. Поскольку имеется большое количество доступной литературы, в т.ч. патентных источников, посвященной вопросам модифицирования, то в данном разделе мы ограничимся только наиболее исследованными модификаторами, при этом основное внимание будет уделено вопросам повышения каталитической активности.

В табл. 1.6 представлены часто используемые модификаторы и описан механизм их действия. Исходя из способа введения в катализатор, все модификаторы можно разделить на две группы: модификаторы активной фазы (как правило, модификаторы вносятся пропиткой либо из совместного пропиточного раствора активных элементов, например [198,199,203-208], либо после внесения Мо (W) и Со (Ni) [210,212,216]) и модификаторы носителя [230–261]. Следует заметить, что такое разделение модификаторов является условным, поскольку роль добавок, внесенных на стадии введения основных металлов [144,147,217-226], может быть такая же, как и на стадии приготовления носителя [239-247]. Для сравнения в табл. 1.5. показаны также основные альтернативные носители, которые используются для получения перспективных катализаторов гидроочистки [269-276], а также оксиды алюминия с мезоструктурированной и иерархической структурой [262-268].

Модификаторы	Реактант ¹	Эффект ²	Каталитическая система и ссылки	Направление действия
	Мо	дифициров	гание активного компонента	
3 <i>d</i> -металлы	Дизельные, масляные фракции	+	VNiMo – Томина [198,199]	Образование ГПС
	Тиофен, толуол, пиридин	+	VMo, VNi – Hubaut [200]	Образование ПОМ ³ , синергизм
	Нефтяные фракции, модельные	+	CrMo, FeMo, MnMo, CrNiMo	о,Синергизм
	соединения		MnNiMo – Ho [201,202]	-
	ДБТ, 2-метилнафталин	+	ZnNiMo – Linares [203]	Подавление образования шпинели
	Тиофен	+	FeMo – Spojakina [204-206]	Использование ГПС
	ЛГКК	+	VNiMo – Betancourt [207]	Увеличение дисперсности частиц
	ВГО	+	VNiMoP – Payen [208]	активной фазы
Благородные	Тиофен, пиридин	+	IrMo – Vit [209]	Синергизм
металлы	ДБТ, нафталин	+	RhMo – Giraldo [210],	
	Тиофен	+	RhMo, RhAlMo – Payen [211]	
	Тиофен, циклогексен	+	PtMo, RuMo – Vit [212]	
	ДБТ, нафталин	+	PtMo – Giraldo [213]	Эффект спилловера водорода
	4,6-ДМДБТ	0	Pt, Pd, RuNiMo – Klimova [214]	Отсутствие синергетического эффекта
	ДБТ, ПДФ	-	Ni, Ru, PdMo – Pawelec [215]	Отсутствие синергетического эффекта
	ПДФ	-	Ru, Pd/NiMo – Pawelec [216]	Эффект спилловера водорода
Неметаллы	Дизельные фракции	+	FCoMo – Fujikawa [181,182]	Образование ГПС или ПОМ
Si, B, P	4,6-ДМДБТ	+	F(P)CoMo – Moon [217,218]	Увеличение дисперсности
	Тиофен	+	PMo, PW, NiPW – Spojakina [219-221]	
	ДБТ	+	PMo – Kozhevnikov [222]	Использование ГПС
	Тиофен, 1-пентен	+	PNiW, SiNiW – Pawelec [223]	
	Тиофен	+	PMo – Okamota [224]	Образование ГПС
	Тиофен	+	PCoMo – Payen [225]	Использование ГПС
	Толуол	+	PCoMo – Costa [175 a]	Увеличение дисперсности
	Дизельные, масляные фракции	+	PNiMo, SiNiMo – Томина [226]	Использование ГПС
	Тяжелый газойль	+	BMo, PNiMo – Ferdous [144]	Образование ПОМ, изменение
				дисперсности и слойности активной фазы

Таблица 1.6. Модификаторы катализаторов гидроочистки и механизм их действия

Продолжение табл. 1.5

				продолжение таол. 1.5
Модификаторы	Реактант	Эффект	Ссылки	Направление действия
Сочетание	Дизельные, масляные фракции	+	PVNiMo -Томина [226]	
модификаторов	Тиофен	+	PVMo, PFeMo – Spojakina [227,228]	использование ГПС
	ВГО	+	VNiMoP – Payen [208]	Использование смешанного ГПА
				РМО _(12-х) V _х O40 [°] ПОЗВОЛЯЕТ увелинить лисперсность активной фазы
		Моди	фицирование носителя	увеличитв дисперсноств активной фазы
Молифицирова	ПЛФ ЛБТ 46-ЛМЛБТ	+	$\frac{p_{i}(\mu_{i})p_{i}(\mu_{i})}{NiM_{0}/TiO_{2}-Al_{2}O_{2}-Segawa [229-231]}$	Регулирование лисперсности
ние АІ-О-	Нефтаные фракции	+	NiMo/Ti O_2 - Al ₂ O_3 - Beguwa [222 231]	Синергизм, промотирование
лобавками Ті		1	$N_{1}(C_{2})M_{2}(C_{2}, A_{1}, O_{2}, V_{2})$ Ni (C_{2})M_{2}(C_{2}, A_{1}, O_{2}, V_{2})	
Ga Zn V	ДБ1, 4,0-ДМДБ1 ПЛФ	+	NI (CO)MO/Ga-Al $_2$ O $_3$ – VIIIat [254,255]	Подавление образования шпинели
	ПДФ	+	$I10_2$ -AI ₂ O ₃ Zhao [230]	Синергизм, промотирование
	Тиофен	+	$N1MO/ZnO-Al_2O_3[237]$	Препятствие миграции N1 шпинель
	4,6-ДМДЬІ	+	$CoMo/V_2O_5-Al_2O_3[238]$	Синергизм смешанных сульфидов V-Мо
Модифицирова	Тиофен	+	$(Co)Mo/B-Al_2O_3 - Okamoto [239-241]$	Регулирование дисперсности
ние Al_2O_3	Тиофен, ДБТ, 4,6-ДМДБТ	+	CoMo/B-Al ₂ O ₃ - Shimada [242]	
добавками	ДБТ, <i>о</i> -ксилол	+	Ni(Co)Mo/B-Al ₂ O ₃ -Centeno [243]	Регулирование кислотности и
B, P, F	Тиофен	+	CoMo/ B-Al ₂ O ₃ – Flego [244]	активности
	Тиофен, ДБТ, 4,6-ДМДБТ	+	$(Co)Mo/F-Al_2O_3$, $Ni(Co)Mo/P-Al_2O_3$	з,Подавление образования шпинели,
			Prins [147]	образование CoMoS фазы II типа
	Тиофен, кумол, нефтяные	+	(Co)Mo/P-Al ₂ O ₃ -Maity [245], [246]	Образование CoMoS фазы II типа,
	фракции			больше слойности в активной фазе
	4,6-ДМДБТ, пиридин, 1-	+	Mo-Ni/F,B-Al ₂ O ₃ , Mo-Ni/BF-Al ₂ O ₃ ,	Увеличение дисперсности активной
	метилнафталин		Mo-Ni/F(B)- Al_2O_3 – Ding [247],	фазы, регулирование селективностью
	ДБІ, 4,6-ДМДБІ	0	$N1(CO)MO/F-Al_2O_3 - MOOn [248]$	
	Атмосферный остаток	+	$CoMo/B-Al_2O_3-Chen$ [249]	Увеличение дисперсности и ГИД
	ЛГКК	+	NiMo/F-B-Al ₂ O ₃ Yao [250]	активности
	4,6-ДМДБТ	+	CoMo/P ₂ O ₅ -HMS [251]	Увеличение степени сульфидирования Со
				и маршрута ГДС 4,6-ДМДБТ через
				изомеризанию алкильных заместителей

Продолжение табл. 1.5

Молификаторы	Реактант	Эффект	Ссылки	Направление лействия	
Модификаторы Модифицирова	2-метилтиофен 23-		$CoMoK/Al_{2}O_{2} - Diebl [252]$	Паправление действия	
ние носителей	иметилбутен-? о-ксилол	I			
побавками	Бензин каталитического крекинга	+	$C_0M_0K(P)/Al_0O_0 = Ean[253]$	Регулирование селективности ГДС/	
K Li Mg		, T	$CoMoP/I i Al_{O_2} - Mizutani [255]$	ГИД олефинов	
IX , L I, I VI <u>S</u>	ды, 4,0-дійды пет	T	$V_{1} = V_{1} = V_{1$		
	ДЛ	0	NiMo/MgO_Aloo Vripat [256]		
	ДВІ	0	Niivio/ivigO=Ai ₂ O ₃ viinat [250]	Ni^{2+}/MoO_4^{2-} и $Ni^{2+}/Mo_7O_{24}^{6-}$	
Смешанные	Тиофен	+	NiW/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ – van der Meer [257]	Регулирование взаимодействия	
носители				«активная фаза – носитель»	
$(SiO_2-Al_2O_3,$	Тиофен	+	Mochida [258,259]	То же	
ZrO_2 - Al_2O_3)	Тиофен	-	NiMo/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ – Ancheyta [260]	Of a construction of the c	
	ДБТ	+	$CoMo/ZrO_2-Al_2O_3 - Tao$ [261]	Ооразование Сомоб фазы и типа	
Мезоструктури	ДБТ	0	CoMo/MS-Al ₂ O ₃ Hicks [262]	Структура носителя не стабильна	
рованный (MS)	Тиофен	+	Mo/MS-Al ₂ O ₃ Kaluza [263]	Лучшая дисперсность MoS ₂	
И	Тиофен	0	CoMo/MS-Al ₂ O ₃ Bejenaru [264]	Структура носителя не стабильна	
иерархический	4,6-ДМБТ	+	CoMo/MS-Al ₂ O ₃ Liu [265]	Увеличивается кислотность носителя	
(HS) Al_2O_3	ДБТ	+	NiMo/HS-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Zhou [266]	Трехмерные пористая структура,	
				хорошая дисперсность MoS ₂	
	ПДФ	+	CoMo/MS-Al ₂ O ₃ Rashidi [267]	Большое количество частиц CoMoS-II	
	ДБТ	+	NiW/MS-Al ₂ O ₃ León [268]	Изменение электронных свойств	
				носителя	
Альтернатив-	ДБТ, 4,6-ДМБТ	0	NiMo/P-MCM-41 – Herrera [269]	Регулирование дисперсности	
ные	ДБТ	0	Ni(Co)Mo(W)/Zr-MCM-41 -	То же	
мезопористые			Rodriguez-Castellon [270]		
носители	4,6-ДМБТ	+	NiMo/Al-SBA-15 – Klimova [271]	Регулирование взаимодействия	
	4,6-ДМБТ	+	NiW/β-MCM-41 – Klimova [272]	«активная фаза – носитель», селективности	
Прололжение табл. 1.5

Модификаторы	Реактант	Эффект	Ссылки	Направление действия
Альтернатив-	ДБТ	0	CoMo/Ti-SBA-15 – Nava [273]	Синергизм, промотирование
ные	Тиофен, циклогексен	+	Co(Ni)Mo/Ti-SBA-15,	Увеличение дисперсности активной
мезопористые	_		Co(Ni)Mo/Zr-SBA-15 – Garg [274]	фазы, промотирование
носители	ДБТ	+	Co(Ni)Mo/Ti(Al)-HMS – Zepeda [275]	То же
	Тиофен	+	Mo/Zr-HMS – Spojakina [276]	Промотирование
Модифицирова	Тиофен	+	Co ₉ S ₈ /C-Al ₂ O ₃ – Prins [277,278]	Регулирование взаимодействия
нные				«активная фаза – носитель»
углеродом	Тиофен, дизельная фракция	+	CoMo/C-Al ₂ O ₃ – Glasson [279]	Образование промежуточного
носители				носителя
	Вакуумный остаток	+	NiMo/C-Al ₂ O ₃ – Lopez-Salinas [280]	Улучшение текстуры, образование
				NiMoS фазы II типа
	Тиофен	+	Mo(W)/C-Al ₂ O ₃ -Gheek [281]	Изменяются функциональные группы
				на носителе, а также взаимодействие
				Мо и W частиц с носителем
	ДБТ	+	NiMo/C-Al ₂ O ₃ – Liu [282]	Высокая дисперсность активной фазы
	4,6-ДМБТ	+	NiW/C-Al ₂ O ₃ – Li [283]	Увеличивается сложность частиц
				активной фазы

¹ – для измерения каталитической активности;
 ² – эффект модифицирования: «+» - положительный, «-» - отрицательный, «о» - не обнаружен или незначительный;
 ³ – полиоксометаллат (ПОМ).

Обозначения: ДБТ – дибензотиофен, 4,6-ДМДБТ – 4,6-диметилдибензотиофен, ПДФ – прямогонная дизельная фракция, ЛГКК – легкий газойль каталитического крекинга

Основными изученными модификаторами активной фазы катализаторов гидроочистки являются P, F и B, т.е. неметаллы, они вносятся в катализатор либо из соответствующих им кислот и анионов [144,175,210,217,218], либо гетерополисоединений [219-226]. Промотирующее действие модификаторов объясняется:

- образованием полимерных оксометаллатов Мо (полиоксометаллатов (ПОМ)
 или гетерополисоединений), которые сульфидируются легче, чем
 мономерные частицы оксида молибдена;
- подавлением реакционной способности носителя и, как результат, ослабление негативного взаимодействия «активная фаза – носитель»;
- образованием более активной мультислойной Co(Ni)Mo(W)S фазы II типа;
- подавлением потери промотора за счет миграции в носитель путём образования ПОМ или солей фосфата аниона.

С увеличением содержания выше перечисленных модификаторов активность катализаторов проходит через максимум, т.е. всегда наблюдается оптимальное содержание добавки. Это может быть связано с тем, что такие модификаторы, как P, F, B, обеспечивают, прежде всего, кислотность пропиточного раствора, в том числе и пленки жидкости, образующейся после пропитки носителя И последующей сушки. Присутствие оптимальных концентраций модификатора приводит, как упоминалось выше, к полимеризации частиц Мо, образованию ПОМ и ГПС. Однако избыточное количество модификатора приводит к еще большей концентрации катионов Н⁺, и согласно термодинамическим данным **рис.** 1.35, ведет к образованию массивных оксидов, в т.ч. МоО₃ в порах носителя, при ЭТОМ уменьшается дисперсность оксидной фазы, катализатор сульфидируются не полностью и снижается его каталитическая активность.

Использование смешанных сульфидов типа NiXMoS, где X – 3 *d*-металл, является в настоящее время актуальным подходом в синтезе сульфидных катализаторов. Модифицирование катализаторов гидроочистки третьим металлом, например 3 *d*-металлом (V [198-200,207,208], Cr, Mn [201,202], Zn [203], Fe [201,202,204-206], Ga [234,235]), изучено в меньшей степени, однако

механизм их действия может отличаться от неметаллических добавок. Так в случае с V авторы сводят эффект модификатора к образованию ПОМ на стадии закрепления активных элементов [198,199] и к самостоятельной каталитической активности сульфида ванадия [200,207,208]. Действие же Zn [203] заключается в подавлении образования низкоактивных шпинелей Co(Ni)Al₂O₄, при этом большее количество атомов промотора декорируют плиты MoS₂, образуя большее количество активной фазы Co(Ni)MoS.

В последние годы, в связи с необходимостью улучшить ГИД активность катализаторов гидроочистки, получили распространение работы по совместному использованию благородных металлов и Мо [209-216], однако их дороговизна не позволяет рассчитывать на широкое использование в промышленном масштабе. К тому же данные по каталитической активности таких катализаторов в сравнении с традиционными сульфидами противоречивы [210,211].

Продуктивны работы по сочетанию нескольких модификаторов, например, неметалла (P) и металла (V [208,226], Fe [227,228]), что позволяет использовать преимущества двух типов модификаторов в одном катализаторе, однако число работ, посвященных этой проблеме весьма небольшое, и они носят прикладной характер. При этом, безусловно, необходимо развитие методов приготовления катализаторов в одну стадию, с использованием молекул-предшественников, содержащих в своем составе необходимые модификаторы, поскольку это облегчает технологию синтеза катализатора. К таким соединениям относятся ГПС, которые будут отдельно рассмотрены ниже в *разд. 1.1.4.5*.

1.1.4.4 Носители катализаторов гидроочистки и их модифицирование

Природа носителя оказывает существенное влияние на дисперсность оксидной и сульфидной фаз катализаторов, сульфидирование нанесенного предшественника, состав частиц на поверхности носителя, распределение частиц активного компонента по размерам, массопередачу, каталитические свойства, селективность процесса, дезактивацию и т.д. Поэтому современные разработки высокоактивных катализаторов связаны с улучшением свойств носителя.

Абсолютным лидером среди носителей катализаторов гидроочистки является γ -Al₂O₃; другие носители, такие как углеродные материалы, ZrO₂, SiO₂, TiO₂, не нашли промышленного применения [150]. Поэтому улучшение Al₂O₃ находится в центре внимания ученых и промышленников.

Ancheyta с соавт. [284] наглядно показали необходимость в подборе оптимального по текстурным характеристикам носителя для разных типов сырья (рис. 1.40).



Рис. 1.40. Принципы выбора носителя для катализаторов гидроочистки углеводородного сырья, исходя из удельной площади поверхности и среднего диаметра пор. Адаптировано из [284].

Так, для гидроочистки дизельных фракций носитель должен обладать следующими характеристиками: средний диаметр пор 6 – 19 нм, удельная площадь поверхности – 180 м²/г и выше. Размер пор должен быть существенно увеличен при гидроочистке тяжелых нефтяных фракций и остатков, чтобы снизить диффузионные ограничения.

По сравнению с существующими на сегодняшний день носителями, γ-Al₂O₃ имеет ряд важных достоинств: развитую поверхность, возможность контролирования пористой структуры, высокую насыпную плотность, высокую

термическую стойкость и прочность, возможность подвергаться регенерации [285], что и определят его повсеместное использование в промышленности.

Основными модификаторами носителей являются неметаллы В, F и P [239-251], металлы Ti, Zn и Ga [229-237], в т.ч. щелочные металлы K и Li [269-276]. Отдельно следует рассматривать смешанные носители SiO₂-Al₂O₃, ZrO₂-Al₂O₃ [257-261], модифицированные и альтернативные мезопористые носители [262-276] и модифицированные углеродом носители [277-283,286,287].

Введение в оксид алюминия соединений фосфора и/или бора, борофосфата и диоксида кремния приводит к изменению структурных характеристик носителя, механической прочности и термической стабильности [1,18,20]. К тому же введение этих добавок оптимизирует кислотность поверхности носителя [239,242, 243,246,247], его текстурные характеристики [239,240,242,243,245-247], что в дальнейшем отражается на каталитической активности катализаторов, особенно при гидроочистке реального нефтяного сырья [245].

При модифицировании носителей металлами роль последних может проявляться по-разному. Так, при модифицировании γ-Al₂O₃ добавками Ті роль последних заключается в передаче электронной плотности от Ті к активной фазе катализаторов[233,274-276] (**рис. 1.41**). Роль Ga авторы [234,235] связывают, как и при использовании Zn [203], с образованием шпинелей (Zn(Ga)Al₂O₄) с носителем, которые препятствуют переходу Ni(Co) в соответствующую шпинель на термических стадиях приготовления.





Использование щелочных металлов [252–255] направлено на подавление каталитической активности сульфидной фазы по отношению к реакциям ГИД

олефинов с целью получения селективных катализаторов ГДС бензинов каталитического крекинга (более подробно будет рассмотрено в *разд. 1.2*).

Использование смешанных носителей [257-261] позволяет в ряде случаев использовать такие достоинства Al₂O₃, как развитая поверхность, высокая насыпная плотность, прочность и др., и, одновременно, компенсировать его недостатки: амфотерные свойства, химическую активность по отношению к активной фазе, способность образовывать шпинели с промотором и др.

Введение цеолитного компонента В состав носителя [20,150,288] обеспечивает достаточно высокую концентрацию сильных протонодонорных и электроноакцепторных центров, способных активировать сероорганические соединения (цеолиты типа эрионита, морденита, Ү, ЦВМ). Однако с появлением мезопористых материалов типа MCM-41, SBA-15 и модифицированием их кислотных свойств на стадиях приготовления [269-276] такие работы получили новое «дыхание», поскольку эти материалы позволяют более мягко регулировать текстурные и кислотно-основные характеристики носителей и, как результат, активность и селективность катализаторов. Особенно актуальны подобные исследования для разработки катализаторов гидрокрекинга.

Ргіпѕ с соавт. [277] предприняли усилия для сочетания благоприятных свойств углерода как носителя катализаторов гидроочистки (высокая удельная поверхность, слабое взаимодействие с активной фазой, отсутствие миграции промотора в носитель). В конце 80-х Prins с соавт. [278] впервые получили покрытый углеродом оксид алюминия (carbon covered alumina). Они нанесли на поверхность γ -Al₂O₃ слой кокса пиролизом органических соединений и далее приготовили на таком носителе ряд Co₉S₈/C-Al₂O₃ катализаторов. Углеродное покрытие обеспечивало оптимизацию текстуры композитного носителя и уменьшило взаимодействие металла с носителем. Однако распространение этот тип модифицирования не получил. Невыясненным остался вопрос, как поведут себя Co(Ni)Mo(W) системы на таких носителях.

Добавление сажи в бемит на стадии приготовления носителя с последующим прокаливанием в нереакционной атмосфере приводит к формированию смешанного

носителя C-γ-Al₂O₃. Совсем недавно Lopez-Salinas с соавт. [280] использовали подобный подход для приготовления катализатора гидроконверсии вакуумного остатка, который показал свои преимущества в сравнении с промышленным аналогом. Положительнее результаты были недавно получены в [281,282,283].

За последнее десятилетие появились сведения об участии углерода в формировании активной сульфидной фазы катализаторов [279,85,86,289-292]: углерод может встраиваться между носителем и активной фазой катализатора в фазы результате закоксовывания оксидной катализатора реальным или модельным сырьем [279], а также, по данным Chianelli с соавт. [290-292], встраиваться и стабилизировать сульфидную фазу в процессе сульфидирования или катализа. Таким образом, углерод может занимать положение, подобное тому, которое он занимает в С-покрытых носителях. Поэтому актуальным является дальнейшее исследование способов приготовления катализаторов с промежуточным углеродным покрытием.

1.1.4.5 Синтез катализаторов гидроочистки через гетерополисоединения Состав, структура, свойства ГПС

ГПС – это комплексные неорганические соединения, образованные атомами Мо и/или W (лигандным окружением) и центральными атомами или гетероатомами (комплексообразователями) [293]. Общая формула гетерополианионов (ГПА) – $[X_n M_m O_y]^{x}$, где M – Mo, W, V, реже Nb или смесь этих элементов в высших степенях окисления, X – гетероатом. Количество X внутри лигандной сферы может достигать одного или нескольких атомов. М – должны иметь подходящее сочетание радиуса и заряда и должны быть способны образовывать $d\pi - p\pi$ – связи элемент – кислород. Для гетероатомов X такого ограничения нет. Гетероатомы могут находиться не только внутри, но и снаружи полиоксометаллатной сферы, в качестве X могут выступать едва ли не все элементы Периодической системы. Больше, чем природа X, на устойчивость ГПК влияет состав лигандной сферы: ГПК с W намного устойчивее, чем ГПК с Mo. Предполагается также [293,294], что роль гетероатома в ГПС менее важна, чем роль Мо, являющегося основой для образования

изополиоболочки ГПС. Однако несомненно, что гетероатом не просто вмещается в готовую полость изополисоединения, но организует ее. Поэтому в зависимости от размеров, степени окисления, электронной структуры гетероатома изменяется и структура изополиоболочки ГПС. В частности, изменяются длины связей Мо–О, способ компоновки октаэдров MoO₆.

Интенсивно ГПС стали применяться в катализе с 70-х гг., причем в литературе преобладают исследования физико-химических свойств ГПС 12-го ряда (структуры Кеггина) и их использование в кислотном и окислительном катализе. Множество работ посвящено исследованию кислотных свойств ГПС, которые некоторым образом систематизированы в обзорах и монографиях Кожевникова [295-297] и Матвеева [298]. Кислотность ГПК зависит превышает кислотность эквимолярных растворов обычных сильных протонных кислот (HCl, HNO₃, HClO₄, H₂SO₄) [299]. Поскольку ГПК не обладают льюисовской кислотностью, их каталитическое действие может проявляться только за счет бренстедовской кислотности. Доказано, что сила бренстедовских центров ГПК как в индивидуальном состоянии, так и после нанесения существенно выше таковой других кислотных катализаторов.

Структуры наиболее изученных ГПС в сравнении с гептамолибдатом анионом представлены на **рис. 1.42** в виде полиэдрических моделей. ГПА Андерсона имеет общую формулу [Xⁿ(OH)₆Mo₇O₁₈]]⁶⁻ⁿ, где n – степень окисления гетероатома *X* (далее *X*Mo₆ГПС). Следует оговориться, что в отечественной литературе ГПС принято классифицировать согласно отношению M:X [293]. Так, упомянутые андерсоновские соединения принято называть ГПС 6-го ряда, в иностранной литературе ГПС принято классифицировать согласно их структуре и именем ученого, впервые подтвердившего эту структуру. ГПА Андерсона (**рис. 1.42 I**) построен из 6 октаэдров MoO₆, совмещенных только по ребрам в кольцо. В структуре имеется 6 групп *цис*-MoO₂ и 6 мостиков Mo-O-Mo, центральный октаэдр занят гетероатомом (**рис. 1.43**). *Цис*-группировки проявляются в виде дублета в области 950-880 см⁻¹ и незначительно зависят от вида гетероатома вследствие *транс*-эффекта. Колебания мостиковых связей Mo – O – Мо проявляются вблизи 650 и 450 см⁻¹ [294,299–301].



ГПА структуры Кеггина (см. **рис. 1.42 II**) $XM_{12}O_{40}^{n-}$, где *X* – тетраэдрически координированный центральный атом, гетероатом, (Si, P, Ge, As и др.) построен из 12 октаэдров MO₆. Связи M – О разбиваются на четыре группы: 12 концевых M = O, 12 мостиковых между триплетами M₃O₁₀, 12 внутри M₃O₁₀ и 4 связи X-O-M₃. В ИК-спектрах ГПС Кеггина в области 900-1000 см⁻¹ проявляются колебания M = O связей, в области 700-900 см⁻¹ наблюдаются валентные колебания M-O-M-связей [300-302].



Рис. 1.43. Структура ГПА Андерсона и Кеггина в виде связей. Красные шары – кислород, серые – сиреневые (вольфрам); в центре – гетероатомы. Атомы кислорода: O_t – терминальные; O_b – мостиковые; O_h – соединяющие гетероатомы. ГПА структуры Даусона $X_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ (**рис. 1.42 VI**) родственны анионам типа Кеггина, довольно подробно изучены и описаны в [294-299].

Использование ГПС для приготовления катализаторов гидроочистки

Работы по синтезу катализаторов гидроочистки через ГПС известны с середины 80-х гг. прошлого века. Наибольшее применение в качестве прекурсоров нашли ГПС структуры Кеггина [150,184,204,206,208,220-228,276,303-306], при этом большинство работ направлено на изучение каталитического поведения [150,184,204,206,224- $H_3PMo_{12}O_{40}$ катализаторов, полученных на основе 228,276,303–306] и H₃PW₁₂O₄₀ [220–223,226,305,306]. Кроме того, в некоторых статьях изучают влияние природы двух гетероатомов Р и Si [150,223,226] или основного активного элемента – Мо и W [226,305,306]. Более высокие каталитические свойства проявляют соли ГПК, в которых катионами металлов являются Ni [221-223,224,120,226,305,306], Co [150,220,225] и Fe [204,206]. Наибольший синергизм наблюдается при соотношении Co(Ni):Mo(W) = 1:2 [224], однако это наблюдается не всегда [221,225].

Основные фундаментальные данные о составе катализаторов на основе ГПС структуры Кеггина после сульфидирования были получены Спожакиной с сотр. [204,206,219-221,227,228,305]. После необходимой стадии сульфидирования нанесенные ГПС и их соли разрушаются с образованием Co(Ni)Mo(W)S фазы, для вольфрамовых ГПС необходимы более жесткие условия сульфидирования благодаря более высокой термической стабильности предшественников.

Изучение возможности синтеза сульфидных катализаторов с использованием ГПС структуры Андерсона стало интенсивно проводиться лишь в начале XXI столетия Cabello с соавт. [307–311] и Payen с сотр. [225,312–314], хотя первая работа по применению ГПС Андерсона в синтезе катализатора ГДС принадлежит Maitra с соавт. [315].

Анализ литературных данных [150,303,308,312,314,316] показывает, что активность катализаторов, синтезированных на основе наиболее изученных ГПС, в ГДС тиофена зависит от мольного соотношения промотор/молибден (**рис. 1.44**).



Рис. 1.44. Влияние мольного отношения промотор/молибден для катализаторов, синтезированных на основе структур наиболее изученных ГПС, на конверсию тиофена. Систематизировано из [150,303,308,312,314,316]

Основным достоинством ГПС Андерсона является присутствие в качестве промотора 3 *d*-металла в составе ГПА и в т.ч. традиционных промоторов Ni(Co) или Fe [205,307–315]. Также ГПС благоприятны для приготовления катализаторов из-за равномерной адсорбции ГПА на поверхности носителя, при этом адсорбционная кривая относится к ленгмюровскому типу [307,309–311]; отсутствия необходимости прокаливания катализаторов, что предотвращает образование неактивной шпинели CoAl₂O₄ [308,310,311]; лучшей восстанавливаемости благодаря промотирующему действию гетероатома – Со или Ni [308,309,311], и, как результат, высокой глубиной сульфидирования металлов. В работе [225] Blanchard с соавт. показали, что катализаторы, синтезированные на основе ГПС структуры Андерсона, проявляют бо́льшую активность по сравнению с традиционным ПМА. По мнению авторов, это достигается благодаря тому, что в ГПС атомы промотора располагаются внутри ГПА и связаны с атомами молибдена через кислородные мостики. Такое расположение гетероатомов приводит к их селективному закреплению во время сульфидирования катализатора на ребрах MoS₂ с образованием Co(Ni)MoS фазы [225]. Однако доказательств авторы не приводят.

Поскольку соотношение элементов в составе аммонийных солей или ГПК Co(Ni): Мо равно 1:6, т.е. является не оптимальным для формирования активной Co(Ni)MoS фазы с точки зрения традиционных методов приготовления, то интегральная активность катализаторов на их основе ниже [307-309,311], а удельная каталитическая активность, отнесенная к количеству атомов Со, выше [307,308]. По этой причине находит интерес производное от СоМо₆ГПС – его димерная форма [Co₂Mo₁₀O₃₈H₄]⁶⁻ (далее Co₂Mo₁₀ГПС) [308,312–314], в составе ГПА которого отношение Со:Мо = 1:5, т.е. ближе к оптимальному. Кроме того, дефицит ГПК промотора компенсируют использованием Co(Ni) солей типа (Ni)₂[Ni(OH)₆Mo₆O₁₈] × nH₂O или (Co)₃[Co₂Mo₁₀O₃₈H₄] × nH₂O, что позволяет выдержать нужное оптимальное отношение Ni(Co):Mo = 1:2 [225,313,314].

Каталитическое поведение синтезированных катализаторов изучается крайне мало. В предыдущих работах активность катализаторов на основе ГПС структуры Андерсона изучалась только в ГДС тиофена [150,205,225,308–314], при этом отмечается, что катализаторы на основе ГПС Андерсона более активны в реакции ГДС, чем образцы, приготовленные с использованием ГПС Кеггина [150,225], при одинаковом содержании Мо и Со в катализаторах. Это объясняется большим синергетическим эффектом промотора Со и основного активного элемента Мо, поскольку в молекулах структуры Андерсона часть атомов промотора расположена внутри ГПА, т.е. атомы Со прочно соединены с атомами Мо, в то время как в ГПА Кеггина все атомы паромотора находятся в виде внешнесферных катионов Co^{2+} , которые способны адсорбироваться при пропитке носителя не только на ГПА.

ГПС Андерсона при сульфидировании разрушаются так же, как и ГПС структуры Кеггина [311,313,314]. Однако у авторов нет единого мнения относительно состава частиц на поверхности катализатора. Так в уже цитируемой работе Cabello с соавт. [311] авторы пришли к заключению, что после сульфидирования СоМо₆ГПС и NiMo₆ГПС на поверхности катализатора образуются наноструктурированные кристаллиты MoS₂, при этом атомы Со по данным EXAFS находятся в двух частицах: на кристаллитах MoS₂ и в шпинели

Со(Ni)Al₂O₄, и оценить их относительное количество не представляется возможным. Более детальное исследование было выполнено для катализаторов на основе Co₂Mo₁₀ГПС [313,314] в 2007 г., где авторы получили несколько отличающиеся данные. В [314] Рауеп с сотр. с использованием КР-спектроскопии и EXAFS установили, что Co₂Mo₁₀ГПА сохраняет свою структуру после стадии сушки при 100 ⁰С. После сульфидирования на поверхности катализатора присутствуют кристаллиты MoS₂ со средней длиной 2.8 нм и степенью упаковки ассоциатов 1.7 (**рис. 1.45**), для катализатора-сравнения, приготовленного на основе ПМА и нитрата кобальта, авторы обнаружили близкие геометрические характеристики MoS₂: средняя длина кристаллитов была равной 3.2 нм, а степень упаковки – 1.7.



Рис. 1.45. ПЭМ-снимок сульфидированного Со-Со₂Мо₁₀/Al₂O₃ катализатора (слева) и катализатора-сравнения (справа) [314].

Однако на ПЭМ-снимках катализатора-сравнения наблюдался плохо отсульфидированный МоО₃, которого не было у катализатора на основе ГПС, и с этим была связана его низкая каталитическая активность. Таким образом, авторы не смогли объяснить практически одинаковую морфологию частиц активного компонента катализаторов, полученных на основе ГПС.

В [313] Payen с сотр. представили материалы по исследованию влияния природы носителя на физико-химические и каталитические свойства

катализаторов на основе Co₂Mo₁₀ГПС, нанесенных на Al₂O₃, TiO₂ и ZrO₂. Данные РФЭС свидетельствовали о полном разрушении ГПС после сульфидирования с образованием MoS₂, E_{cs} Co (2р уровень) соответствовала положению Co в CoMoS фазе. Причем авторы не отнесли активную фазу к какому-либо известному типу [20], а природа носителя, по их мнению, не влияла на электронное состояние Co и Mo. Данные EXAFS для К-края Mo и Co подтвердили состав частиц сульфидированных катализаторов. Число слоев MoS₂ в упаковке активной фазы было наибольшим у катализатора, нанесенного на Al₂O₃, наименьшим – TiO₂, в то же время средний размер ассоциатов был практически одинаков для всех катализаторов и равен 3.2 нм. Наибольшей активностью обладал катализатор, нанесенный на Al₂O₃.

Таким образом, на момент начала диссертационных исследований, имеющиеся литературные данные не позволяли однозначно ответить на вопрос о формировании катализатора через ГПС Андерсона. Неоднозначным был состав частиц на поверхности катализаторов, в частности, расположение атомов промотора интерпретировалось по-разному, непонятна роль стадии прокаливания при синтезе такого типа катализаторов, не известен был тип сформированной активной фазы. Не до конца понятной оставалась причина повышения активности катализаторов, приготовленных на основе ГПС, неизученным являлось влияние природы ГПС структуры Андерсона на каталитическое поведение, а также свойства катализаторов В условиях гидроочистки реального сырья. Предпринимаемые более попытки найти подходящий носитель для катализаторов, приготовленных с использованием ΓΠС. также являлись актуальными и потребовали дальнейшего продолжения.

1.1.4.6 Сульфидирование катализаторов

Оксидная фаза традиционных катализаторов гидроочистки (*a*) представляет собой, как правило, смешанные оксиды Мо и Ni (или Co) связанные с $A1_2O_3$ [317] (**рис. 1.46**).



Рис. 1.46. Цикл жизни сульфидного катализатора гидроочистки [317]

На стадии (b) в процессе сульфидирования катализатора на его поверхности образуются сульфидированные Ni (или Co) более не связанные с A1₂O₃; Мооксисульфид еще связан с $A1_2O_3$. При дальнейшем сульфидировании (*c*) часть Мо уже не связана с $A1_2O_3$. Далее (*d*) образуются маленькие MoS_2 кристаллиты, окруженные Ni (или Co) и еще якорно связанные с A1₂O₃. При полном сульфидировании (e) Мо полностью сульфидирован и кристаллиты MoS₂, окруженные Ni (или Co) сульфидными частицами, становятся подвижными. Маленькие кристаллиты MoS₂, окруженные Ni (или Co) сульфидными частицами, способны спекаться с образованием больших конгломератов (стадия деактивации (f)), ребра этих частиц не способны удерживать Ni (или Co), в результате чего происходит разделение Мо- и Ni(Co) сульфидов на две фазы. При окислительной регенерации катализатора возможны три варианта: (\boldsymbol{g}) конгломераты редиспергируются с образованием кристаллитов MoS₂ и Ni (или Co) сульфидных частиц; (h) большие кристаллиты MoS_2 , расположенные на поверхности, окисляются; (*i*) маленькие структуры полностью окисляются и почти переходят в исходное состояние.

Как отмечалось в разд. 1.1.3, сульфидирование оксидных предшественников оказывает значительное влияние на вид активной фазы (CoMoS фаза I или II типа). Высокотемпературное сульфидирование приводит к формированию CoMoS фазы II типа за счет разрыва связей Mo-O-Al. Торѕе с сотр. [318] с помощью DFT расчетов показали, что при наличии химической связи с носителем энергия образования анионных вакансий повышается в 4 – 7 раз в зависимости от числа анионных вакансий. При высокотемпературном сульфидировании Mo сульфидируется настолько быстро, что промежуточными стадиями можно пренебречь (*j*, **рис. 1.46**). Однако при этом происходит интенсивное спекание активных компонентов с образованием отдельных фаз сульфидов металлов (Co₉S₈ и MoS₂), и этот способ приготовления CoMoS фазы II типа считается не лучшим [16,20,318]. В настоящее время развиваются способы, позволяющие получать эту фазу и при мягких условиях сульфидирования. Так приготовление NiMoS фазы с использованием (**k**. 1.46) комплексонов рис. приводит к полному сульфидированию металлов, при этом не образуются неактивные шпинели. Механизм действия хелатонов был рассмотрен ранее.

Процесс сульфидирования различных оксидных фаз катализаторов гидроочистки подробно исследуется с 70-х годов прошлого столетия. Такой большой период изучения этой важной стадии синтеза связан с постоянным совершенствованием способов приготовления катализаторов [142,143].

Согласно термодинамическим данным [1, с. 274-300], для массивных систем Mo(W)-O-S-H, Ni(Co)-O-S-H в условиях процесса гидроочистки наиболее стабильным является MoS_2 . MoS_3 разлагается до MoS_2 при > 300 °C. Относительно промоторов, в чистом сероводороде стабильными являются NiS_2 и CoS_2 . В среде H_2/H_2S с низким содержанием водорода – NiS и $Co_{1-x}S$, а с низким содержанием сероводорода – NiS и $Co_{1-x}S$, а с низким содержанием сероводорода – NiS и $Co_{1-x}S$, в с низким содержанием сероводорода – NiS и $Co_{1-x}S$, в с низким содержанием сероводорода – NiS и $Co_{1-x}S$, в с низким содержанием сероводорода – NiS и $Co_{1-x}S$, в с низким содержанием сероводорода – NiS и $Co_{1-x}S$, в с низким содержанием сероводорода – NiS и $Co_{1-x}S$, в с низким содержанием сероводорода – NiS и $Co_{1-x}S$, в с низким содержанием сероводорода – NiS и $Co_{1-x}S$, в с низким содержанием сероводорода – NiS и $Co_{1-x}S$, в с низким содержанием сероводорода – NiS и $Co_{1-x}S$, в с низким содержанием сероводорода – NiS и $Co_{1-x}S$ в с низким содержанием сероводорода – NiS и $Co_{1-x}S$ в с низким содержанием сероводорода – NiS и $Co_{1-x}S$ в с низким содержанием сероводорода – NiS и $Co_{1-x}S$ в с низким содержанием сероводорода – NiS и $Co_{1-x}S$ в с низким содержанием сероводорода – NiS и $Co_{1-x}S$ в с низким содержанием сероводорода – NiS и $Co_{1-x}S$ в с низким содержанием сероводорода – NiS и $Co_{1-x}S$ в с низким содержанием сероводорода – NiS и $Co_{1-x}S$ в с низким содержанием сероводорода – NiS и $Co_{1-x}S$ в с низким содержанием сероводорода – NiS и $Co_{1-x}S$ в с низким содержанием сероводорода – NiS и $Co_{1-x}S$ в с низким содержанием сероводород – NiS и $Co_{1-x}S$ в с низким содержанием сероводород – NiS и $Co_{1-x}S$ в с низким содержанием сероводород – NiS и $Co_{1-x}S$ в с низким содержанием сероводород – NiS и $Co_{1-x}S$ в с низким содержанием сероводород – NiS и $Co_{1-x}S$ в с низким содержанием сероводород – NiS и $Co_{1-x}S$ в с низким сероводород – NiS и $Co_{1-x}S$

Существующие варианты сульфидирования [1,2,20,321] условно можно разделить на газофазное смесью H₂S/H₂ и жидкофазное в растворе сульфидирующего агента или серосодержащим сырьем. Способ сульфидирования

оказывает значительное влияние на механизм формирования активной фазы, ее морфологию, каталитические свойства и стабильность [1, с. 274-300].

В [322,323] было отмечено, что при газофазном сульфидировании MoO_3/SiO_2 катализаторов кластеры MoO_3 частично сульфидируются уже при комнатной температуре с образованием оксисульфидов типа MoS_xO_y за счет обмена между атомами кислорода и серы. Частицы сульфида молибдена, структура которых близка к структуре MoS_3 , образуются при 150 °C, а кристаллиты MoS_2 формируются в температурном интервале 250 – 300 °C (**рис. 1.47**).



Рис. 1.47. Механизм сульфидирования гептамолибдата аниона Мо₇O₂₄⁶⁻ [322]

Природа промежуточных частиц является до сих пор спорной [1, с. 274-300]. В частности, обсуждаются две концепции: образование промежуточных оксисульфидных частиц MoS_xO_y , в которых молибден находится в степени окисления Mo^{5+} или частиц MoS_3 , имеющих формальные заряды $Mo^{5+}S({}_2^{2-})_{1/2}(S^{2-})$, т.е. молибден также находится в степени окисления Mo^{5+} .

В нанесенных на Al_2O_3 катализаторах обмен кислород-сера также начинается при температурах чуть выше комнатной с образованием моно- и димерных сульфидных частиц молибдена. При 175 – 250 °C на поверхности остаются только димерные частицы, которые при увеличении температуры агрегируют в большие кристаллиты MoS_2 . Противоположная ситуация характерна для катализаторов, нанесенных на TiO_2 . Здесь MoO_3 при 250 °C сульфидируется в изолированные мономерные частицы, которые далее агрегируют в кристаллиты MoS_2 без образования каких-либо промежуточных димеров. Добавление кобальта в Mo/Al_2O_3 катализатор способствует ускорению его сульфидирования, в то время как для

Mo/TiO₂ ситуация противоположна: при промотировании образца скорость его сульфидирования снижается, кроме того на поверхности появляются сульфидные димеры молибдена. По мнению авторов [322,323], это связано с наличием CoMoO₄ частиц на поверхности катализаторов в оксидном состоянии.

М. Echard и J. Leglise [324] разделили процесс сульфидирования CoMo/Al₂O₃ катализатора на несколько стадий. При температуре 40 °C происходит стремительное увеличение массы образца за счет адсорбции молекул H₂S, при этом только < 20 % атомов кислорода заменяются серой. При увеличении температуры до 141 °C происходит частичное сульфидирование CoMo оксидов, а до 300 °C оксидная фаза полностью превращается в сульфидирования, хотя на структуру MoS₂ фазы это влияние не оказывает.

В [325] было показано влияние различных способов сульфидирования (с помощью H₂S или диметилдисульфида (ДМДС)) на активность CoMoP/Al₂O₃ и NiMoP/Al₂O₃ катализаторов в ГДС ДБТ. Авторами была показана важность присутствия H₂S при начальных температурах (до 150 °C). Даже небольшие парциальные давления H_2S (P_{H_2S}) = 3.3 кПа) приводят к оптимальному NiMo/Al₂O₃ и сульфидированию СоМо/Аl₂O₃ катализаторов. При малых H_2S , O-S концентрациях обмен И внутримолекулярные окислительновосстановительные реакции могут быть инициированы при низких температурах, что приводит к высокой степени сульфидирования при достижении температуры 300 °C, при которой начинается сильная конкуренция между реакциями восстановления и сульфидирования. ДМДС является менее эффективным, чем H₂S в И $CoMoP/Al_2O_3$ сульфидировании NiMoP/Al₂O₃ катализаторов, из-за его неспособности образовывать H₂S при низких температурах. Авторы высказали предположение, что эффективность использования сероорганических соединений в качестве сульфидирующих агентов связана не с химической природой явления, а скорее с температурными эффектами и экзотермическим характером реакций.

В случае жидкофазного сульфидирования было показано, что Мо и Со начинают сульфидироваться одновременно при температуре 160 °C.

Сульфидирование Co заканчивается полного сульфидирования Mo. ДО Использование комплексообразователей способствует расширению температурного интервала для обоих металлов до 220 °C, это препятствует образованию Co₉S₈ [320]. В работе [319] авторы показывают, что использование тиогликолевой кислоты приводит к связыванию в комплекс металлов-предшественников, что приводит к оптимизации формирования активной фазы за счет одновременного сульфидирования частиц Со и Мо. При этом происходит уменьшение длины кристаллитов MoS₂. Авторами было предположено, что при миграции атомов Со к краям кристаллитов MoS₂ происходит блокировка роста частиц МоS₂ с фазы СоМоS. Это хорошо согласуется с DFT расчетами, образованием проведенными коллективом французских ученых [326], в которых было показано, что атомы серы имеют меньшее сродство к кобальту, чем к молибдену. Однако если кобальт связан в устойчивый комплекс (например, с хелатоном), рост кристаллитов MoS₂ блокироваться не будет, что согласуется с исследованиями, проведенными Gonzalez-Cortes с соавт. [327], в которых было показано, что газофазное сульфидирование CoMo/Al₂O₃ катализаторов, синтезированных с использованием ЭДТА в количестве, достаточном для связывания всех атомов промотора в комплекс, приводит к увеличению длины кристаллитов MoS₂ по сравнению с непромотированным Мо/Al₂O₃ образцом.

В уже анализированной работе Eijsbouts с соавт. [80] было показано, что промышленные жидкофазно сульфидированные $NiMo/Al_2O_3$ катализаторы характеризуются высокой дисперсностью кластеров MoS₂ и склонностью Ni к Напротив, сегрегации В частицы Ni_2S_3 . промышленные жидкофазно сульфидированные CoMo/Al₂O₃ катализаторы не обнаруживают ни такой высокой дисперсности кластеров дисульфидов молибдена, ни сегрегации промотора в крупные сульфидные частицы. Впервые было высказано предположение, что при условиях жидкофазного сульфидирования многослойность кристаллитов MoS₂ не является обязательным свойством активной фазы II типа, а распространенное до этого в литературе мнение о прямой взаимосвязи CoMoS фазы II типа и

мультислойности частиц MoS₂ может быть лишь частным случаем для условий «жесткого» газофазного сульфидирования.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что сульфидирование катализаторов является ключевым моментом в достижении его максимальной эффективности. Механизмы сульфидирования традиционных катализаторов изучены достаточно хорошо, несмотря на имеющиеся противоречия по поводу природы сульфидных интермедиатов. Использование новых предшественников для синтеза катализаторов гидроочистки требует систематического исследования механизмов их сульфидирования.

1.2 Гидроочистка олефинсодержащего сырья

1.2.1 Характеристики БКК как компонента автомобильного бензина

Бензин – один из основных потребляемых продуктов нефтепереработки сегодня. Так в 2013 г. в нашей стране выработано около 38 млн. т. бензина, а ожидаемый годовой прирост составлял 3-4 млн. т [27].

Преобладающими марками в структуре выпуска отечественных бензинов являются АИ-92, АИ-95, в последнее время наблюдается тенденция прироста АИ-95 (**рис.1.48, 1.49**).





Проблему повышения октанового числа бензинов возможно решить двумя способами: с одной стороны, совершенствованием технологий традиционных процессов переработки нефти, с другой – применением высокооктановых добавок. В нашей стране наиболее распространенным является второй способ – использование всевозможных присадок, тогда как страны Европы и США достигают нужное октановое число в большей степени за счет высокооктановых компонентов, таких как алкилат, изомеризат и т.д., нежели чем за счет добавок.

Кроме того, сама структура бензинового фонда в России и в мире отличаются друг от друга (табл. 1.7).

Содержание компонента, %	Россия	США	ЕЭС
Бутаны	5.7	7.0	3.5
Риформат	54.1	34.0	27.0 - 35.0
Бензин каталитического крекинга	20.0	35.5	25.0 - 30.0
Изомеризат	1.5	5.0	8.0 - 16.0
Алкилат	0.3	11.2	7.0 - 11.0
Оксигенаты	0.2	3.6	8.0 - 10.0
Низкооктановые компоненты	18.2	3.7	3.0 - 4.0

Таблица 1.7. Состав бензинового фонда различных стран [4,328]

Основой для компаундирования товарных бензинов в России являются бензиновые фракции каталитического риформинга (54.1%), а доля БКК значительно ниже по сравнению с западными странами. Кроме того, обращает на себя внимание тот факт, что доля экологически чистых высокооктановых компонентов – алкилата и изомеризата – в отечественном бензиновом фонде практически равна нулю, а количество вовлекаемых в компаундирование низкооктановых компонентов составляет почти 20% от всего товарного бензина.

В связи с этим, производство отечественных бензинов, соответствующих мировым стандартам, является непростой задачей для российской нефтепереработки, так как требует кардинальных изменений в структуре процессов на НПЗ.

Принятый Правительством в 2008 году Технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» (Постановление 118) жестко регламентирует не только массовую долю серы, но также и содержание ароматических углеводородов и бензола (табл. 1.8).

Vapartapucturu	Ед.	Нормы в отношении			
автомобильного бензина	измере- нияия	класса 2	класса 3	класса 4	класса 5
Массовая доля серы, не более	мг/кг	500	150	50	10
Объемная доля бензола, не более	%	5	1	1	1
Массовая доля кислорода, не более	%	-	2.7	2.7	2.7
Объемная доля					
углеводородов, не более:					
ароматических		-	42	35	35
олефиновых		-	18	18	18
Октановое число по:					
ИМ, не менее		92	95	95	95
ММ, не менее		83	85	85	85

Таблица 1.8. Требования к характеристикам автомобильного бензина [21]

В этой ситуации перед НПЗ возникает необходимость перераспределения бензинового фонда – сокращение доли бензиновых фракций каталитического риформинга, как основного поставщика ароматических углеводородов и бензола в товарный бензин (табл. 1.9), и увеличение доли БКК, изомеризации и алкилирования. Учитывая малотоннажность двух последних процессов, основная нагрузка по формированию бензинового фонда ложится на БКК.

Свойство	Ед. изм.	<i>Н</i> -Бутан	Изоме- ризат	Легкий БКК	Тяжелый БКК	Рифор- мат	Алки- лат	БЗК	МТБЭ	Легкий ПБ
Плотность	г/см ³	0.584	0.641	0.708	0.844	0.781	0.700	0.690	0.740	0.667
ОЧ (ИМ)	П.	95	84	93	95	96.4	96	74	116	68.0
ОЧ (ММ)	П.	92	81.3	81.3	80.4	84.8	94.0	68.8	100	63
Давление насыщенных паров	кПа	358	93	58	3	66	43	90	62	70
Содержание ароматики	% об.	0	0	15	59	62.5	0	8	0.6	2,4
Содержание олефинов	% об.	0	0	35	10	1	0	56	0	0
Содержание серы	ppm	-	< 0.5	> 10	> 100	< 0.5	-	> 500	-	< 1000

Таблица 1.9. Свойства компонентов¹ автомобильных бензинов

Обозначения: БЗК – бензин замедленного коксования, МТБЭ – метил-*трет*-бутиловй эфир,

Однако БКК характеризуется высоким содержанием сернистых соединений, которое может достигать 1.5 % мас. [329], что не удовлетворяет требованиям Технического регламента. Существует два возможных способа решения данной проблемы:

- 1. предварительная глубокая гидроочистка вакуумного газойля сырья процесса каталитического крекинга,
- 2. гидрооблагораживание непосредственно БКК перед компаундированием.

Первый вариант требует высоких капитальных и эксплуатационных затрат [330], так как подразумевает сверхглубокую очистку вакуумного газойля до содержания общей серы не более 100–200 ppm [331]. Достижение такого уровня содержания серы связано с увеличением объема загрузки катализатора и с сокращением его срока службы. Так для достижения содержания серы в сырье установки FCC на уровне 150 ppm предполагаемая продолжительность работы катализатора Brim TK-558 (Haldor Topsøe) при объемной скорости 1.2 ч⁻¹ и средневзвешенной температуре слоя 398⁰C не более 4 мес., для достижения 200 ppm – 7 мес.

Поэтому более предпочтительным является подвергать облагораживанию только бензиновую фракцию установки каталитического крекинга. Однако БКК содержит не только большое количество сернистых соединений, но также характеризуется высоким содержанием олефиновых углеводородов – до 40 % мас. [329], которые, наряду с ароматическими УВ, обеспечивают высокое ОЧ бензина. Таким образом, химический состав БКК обуславливает специфику его облагораживания: с одной стороны, необходимо обеспечить наибольшее удаление сернистых соединений до значений, удовлетворяющих требованиям современных спецификаций, с другой стороны, максимально сохранить ОЧ, что возможно либо при использовании селективных катализаторов с пониженной ГИД функцией, либо катализаторов, активных в реакциях гидроизомеризации.

1.2.2 Состав серосодержащих соединений и олефинов бензинов каталитического крекинга

Исследованию физико-химических характеристик БКК посвящено множество публикаций, как в отечественной, так и в зарубежной литературе. Наибольший интерес представляют работы, в которых представлены сведения об особенностях распределения углеводородов и гетероорганических соединений по фракциям бензинов.

Основным серосодержащими соединениями, представленными в БКК, являются меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофен и его производные, а также бензотиофен [332,333]. Реакционная способность серосодержащих молекул зависит от электронной плотности на атоме S и, соответственно, от прочности связи S-C. В таких соединениях, как сульфиды, дисульфиды, меркаптаны и тетрагидротиофен, в которых отсутствует сопряжение между неподеленной электронной парой на атоме S и π -электронами ароматического кольца, элиминирование серы происходит легко, такие молекулы проявляют высокую реакционную способность. Содержание бензотиофена в БКК, как правило, незначительно, потому основными трудноудаляемыми соединениями являются тиофен и его производные, реакционная способность которых на порядок ниже, чем у сульфидов и меркаптанов. По легкости элиминирования серы тиофен и его производные образуют следующий ряд

2,5–диметилтиофен < 2-метилтиофен < тиофен < 3-метилтиофен [20]

Хіа с сотр. экстрагировали и идентифицировали методами газовой хроматографии с пламенно-фотометрическим детектором и газовой хроматомасс-спектрометрии основные сульфидные и тиофеновые соединения в БКК [334,335]. Они показали, что около 25 % от общего содержания серы составляет сульфидная сера, а 60 % - тиофеновая. Авторами идентифицировано 9 диалкилсульфидов и более 20 тиофенов (табл. 1.10).

Vourouour	Содержание, % мас. от общего	Содержание серы в	
KOMIIOHCHT	количества тиофеновых соединений	бензине, мг/г	
Тиофен	6.3	69.2	
2-Метилтиофен	10.0	109.8	
3-Метилтиофен	13.8	152.6	
Диметилтиофены	35.5	389.8	
Неизвестный тиофен	4.0	43.9	
Изопропилтиофен	2.4	26.4	
Метилэтилтиофен	4.2	46.1	
Триметилтиофен	5.6	61.5	
Неизвестный тиофен	1.6	17.6	
Триметилтиофен	4.1	45.0	
С ₄ -тиофены	10.5	116.4	
Неизвестный	2.1	22.0	
производные тиофена	2.1	23.0	

Таблица 1.10. Состав тиофенов бензина установки FCC [335]

Как можно заметить, 65% от всех тиофеновых соединений приходится на тиофен, метилтиофены и диметилтиофены.

Основная реакция, протекающая в процессе каталитического крекинга, – βрасщепление карбениевого иона с образованием насыщенного и ненасыщенного углеводорода с меньшей молекулярной массой. Так, в результате этой реакции из молекулы алкана с длинной цепочкой углеродных атомов получается олефиновый и парафиновый углеводороды. Однако за счет побочных реакций состав продуктов отличается от ожидаемого. Так, из-за гидридного переноса вместо олефина и циклопарафина может образоваться парафин и арен. В силу большей стабильности третичного карбениевого иона, по сравнению с первичным и вторичным, в процессе крекинга имеет место скелетная изомеризация, которая приводит к образованию разветвленных продуктов вместо углеводородов нормального строения. Наконец, за счет миграции двойной связи образуются термодинамически более устойчивые олефины с двойной связью, расположенной внутри молекулы [336].

Данные, опубликованные Hatanaka с соавт. [337,338] по химическому составу БКК свидетельствуют о том, что основная часть непредельных углеводородов представлена разветвленными структурами с двойной связью, находящейся

внутри молекулы. Только около 25% от всего количества олефинов являются молекулами с терминальной двойной связью.

В отечественной периодике физико-химическим характеристикам БКК также посвящен ряд работ. Так, в [339] помимо основных характеристик БКК представлены сведения о распределении сернистых и непредельных соединений по фракциям, а также о содержании отдельных групп олефиновых углеводородов (**Табл. 1.11**).

 Количество атомов углерода в	Содержание,	Относительное
углеводороде	% мас.	распределение олефинов
3	0.00	0.00
4	2.55	13.97
5	7.20	39.47
6	4.85	26.57
7	2.57	14.06
8	0.95	5.22
9	0.11	0.58
10	0.02	0.13
11	0.00	0.00

Таблица 1.11. Распределение олефинов в БКК по количеству атомов углерода [339]

Как следует из **табл. 1.11**, основное количество олефинов приходится на молекулы, имеющие 4-8 атомов углерода в своей структуре. Из этого следует, что большая часть непредельных углеводородов концентрируется до температуры 130^оС. Аналогично, для бензина FCC было показано, что из 30.3 % мас. олефинов, содержащихся в сырье, большая часть (12.5 % мас.) приходится на пентены, затем гексены и гептены. Непредельных соединений, имеющих в своей структуре более 7 атомов углерода, суммарно содержится менее 1.5 % мас. [340].

Анализ химического состава БКК показывает, что основное количество реакционноспособных олефиновых углеводородов содержится в легких фракциях, тогда как большая часть трудноудаляемых сернистых соединений концентрируется в тяжелой части [331,339-344]. Пример распределения олефиновых углеводородов и общей серы по фракциям БКК, построенный на основании данных, представленных в [339], приведен на **рис. 1.2**.



Рис. 1.49. Распределение олефинов и серы по фракциям БКК (сплошная линия – содержание ОУВ, пунктирная – содержание серы) [339]

Отсюда следует, что целесообразнее эти фракции подвергать облагораживанию отдельно друг от друга при оптимальных условиях. На этом принципе основаны многие технологии селективной гидроочистки.

1.2.3 Кинетика реакций гидроочистки бензинов каталитического крекинга

Как правило, для определения кинетических зависимостей реакций ГДС используют модель Ленгмюра-Хиншельвуда [20]:

$$r_i = \frac{k_i \cdot p_i}{\left(1 + \sum K_j \cdot p_j\right)^n} f(p_H), \qquad (1.11)$$

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.

Согласно этой модели, одна стадия является лимитирующей скорость реакции в целом, остальные являются равновесными. Обычно считается, что лимитирующая стадия – стадия взаимодействия адсорбированной органической молекулы и адсорбированного водорода [345]. Функция *f*(*p_H*) – функция давления

водорода. Если водород не адсорбирован на иных центрах, нежели органические реактанты, то обычно для нее принимается первый порядок по водороду, иначе порядок может быть иным.

Реакции ГИЛ непредельных углеводородов являются сильно экзотермическими и значительно превышают тепловые эффекты от реакций ГДС. Badawi с соавт. исследовали кинетические модели гидрирования олефинов на сульфидных катализаторах на примере циклопентена, 1-метилциклопентена и 3,3-диметилбутена-1 [346]. Авторы использовали модель Ленгмюра-Хиншельвуда для выражения кинетических зависимостей. Основные стадии реакции – адсорбция реактантов на активных центрах, взаимодействие на адсорбированных десорбция поверхности частиц И продуктов И непрореагировавших исходных соединений. Для кинетического моделирования процесса гидрирования были сделаны следующие допущения:

1. Реакция изомеризации протекает очень быстро;

- 2. Процесс происходит на сульфидной активной фазе;
- Предполагается гетеролитическая диссоциация водорода на гидрид-ион (H⁻) и протон (H⁺);
- 4. Отсутствуют взаимные превращения активных центров;
- Адсорбция и десорбция исходных соединений протекает быстро и находится в состоянии равновесия;
- 6. Олефин адсорбируется на металлическом центре;
- 7. Десорбция продуктов и адсорбция/десорбция растворителя не принимаются во внимание.

В результате преобразований и приближений модели Ленгмюра-Хиншельвуда авторы пришли к уравнению, характерному для модели Или-Ридиля, которое также хорошо коррелирует с экспериментальными данными.

$$r_{\rm A} = \frac{k_A K_A P_A P_{H_2}}{1 + K_A P_A},\tag{1.12}$$

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.

Авторы предлагают использовать данную простую модель для расчета кинетических констант гидрирования систем из нескольких компонентов или реального сырья.

Важным является вопрос о взаимном влиянии олефиновых углеводородов и серосодержащих соединений друг на друга в процессе гидроочистки. Для исследования данного вопроса Dos Santos и др. [347] проводили серию экспериментов из 8 модельных смесей, содержащих 3-метилтиофен (**3MT**) и *н*-гексен-1 в различном соотношении при варьировании технологических параметров. Порядки реакций по обоим компонентам были приняты равными 1. Авторы наблюдали ингибирующий эффект H₂S на обе реакции и конкурентную сорбцию двух компонентов на активных центрах, на основании чего был сделан вывод, что реакции ГИД и ГДС протекают на одних и тех же активных центрах. Кроме того, были рассчитаны порядки реакций ГИД и ГДС по сероводороду, гексену-1 и 3МТ (**табл. 1.11**).

Реакция	n-H ₂ S	н-олефин	н-3МТ
Гидрирование	-0.5	1	-0.5
Гидрообессеривание	-0.9	-0.3	1

Таблица 1.12. Порядки реакций ГИД и ГДС по H₂S, гексену-1, 3МТ

На основании экспериментальных данных авторы пришли к выводу, что ингибирование реакции ГИД 3-метилтиофеном происходит не за счет конкурентной сорбции реактантов, а за счет образующегося в процессе ГДС H_2S , который, кроме того, оказывает негативное влияние на восстановление олефина. Порядки реакции ГИД и по H_2S , и по 3МТ совпадают, что является дополнительным доказательством предполагаемого эффекта.

При сравнении ГДС и ГИД активностей различных систем многие авторы используют величину частоты оборотов (TOF – turnover frequency), которая

характеризует количество продукта, образовавшегося на одном активном центре в единицу времени. Очевидно, что в случае селективного катализатора величина ТОF для реакции ГДС должна быть выше, чем для ГИД. Так, Okamoto и др. [348] при изучении влияния носителя на активность СоМо катализаторов, обнаружили, что частота оборотов в случае ГИД бутадиена значительно выше ТОF в ГДС тиофена для всех носителей кроме SiO₂. Muralidhar и др. [349] для разных носителей установили, что только в случае SiO₂ константа скорости ГИД гексена-1 ниже константы скорости ГДС тиофена для СоМо катализаторов, а в случае непромотированных образцов для всех носителей реакции ГИД доминировали над ГДС реакциями.

Значительный вклад В понимание И моделирование кинетических зависимостей в сульфидном катализе вносят теоретические исследования на основании DFT-расчетов. Так Daudin и др. [350] при исследовании реакции ГИД 2,3-диметилбутена-2 на массивных сульфидах переходных металлов обнаружили вулканообразный характер зависимости ГИД активности от предварительно рассчитанной энергии связи «металл-сера» В сульфиде. Полученные экспериментальные данные были объяснены с помощью микрокинетического моделирования элементарных стадий реакции ГИД, протекающих на одном активном центре, при использовании принципа Бренстеда-Эванса-Поляни. Авторами показано, что при низких энергиях связи в сульфидах активные центры покрыты только частицами H, при высоких энергиях связи – частицами SH. При этом максимум активности вулканообразной кривой обусловлен ситуацией, когда на активных центрах сульфидов адсорбированы все типы частиц (SH, H, S). На следующем этапе исследований [351] авторы перешли от индивидуальных соединений к смеси 2МТ, 2,3-диметилбутена-2 и орто-ксилола в н-гептане. Было установлено, что зависимость измеренных совместно ГИД и ГДС активностей от рассчитанной энергии связи металл-сера в массивных монометаллических и биметаллических сульфидах переходных металлов носит также вулканообразный характер. Показано, что Rh₂S₃, имеющий оптимальную энергию связи металлсера, проявляет, как и в случае с индивидуальными соединениями, наибольшую

активность в реакциях и ГИД, и ГДС. При этом ГДС/ГИД селективность данного катализатора не высока. Тем не менее, характер зависимости ГДС/ГИД селективности от энергии связи металл-сера в сульфидах также носит вулканообразный характер с максимумом для массивного смешанного сульфида NiMoS. Авторы объясняют полученные зависимости конкурентной сорбцией обеих молекул на одних и тех же активных центрах, при этом максимум для зависимости ГДС активности от энергии связи смещен в сторону более высоких энергий, чем максимум для зависимости ГИД активности от энергии связи, что приводит к оптимизации величины ГДС/ГИД селективности.

В кристаллите CoMoS существует два типа ребер – Мо-ребро и S – ребро, обладающих разной поверхностной энергией и адсорбционной активностью (**рис. 1.50**).



Рис. 1.50. Схема кристаллита CoMoS с адсорбированными молекулами 2,3 – диметилбутена-1 и 2МТ (желтые шары – атомы S, зеленые шары – атомы Мо, синие шары – атомы Со, серые шары – атомы С, белые шары – атомы Н). Адаптировано из [352]

Как указывалось ранее, расположение атомов промотора зависит от их типа: атомы Ni в предпочтительнее закрепляются на Mo-ребрах в плоскостном прямоугольном окружении, а Co более стабильны на S-ребрах в тетраэдрическом окружении. Авторы установили, что вне зависимости от условий реакции Sребро Co(Ni)MoS кристаллита всегда будет более селективным в ГДС, чем Moребро. При этом увеличение соотношения числа S-ребер к числу Mo-ребер будет приводить к росту ГДС/ГИД селективности.

Кrebs и др. [352] объяснили вулканообразный характер зависимости ГДС/ГИД селективности от энергии связи в сульфидах переходных металлов также с позиции селективной адсорбции реактантов. Однако в отличие от работ Daudin и др. [350,351] авторы пришли к выводу, что оптимальной селективностью должен обладать CoMoS смешанный сульфид, а не NiMoS (**рис. 1.51**).



Рис. 1.51. Зависимость ГДС/ГИД селективности от энергии связи металл-сера в массивных сульфидах переходных металлов [352]

Однако при благоприятных условиях (частичном восстановлении Ni на ребрах) энергия связи металл-сера может увеличиться в NiMoS сульфиде, что приведет к увеличению ГДС/ГИД селективности.

1.2.4 Способы управления селективностью катализаторов гидроочистки

В литературе, посвященной гидроочистке БКК, рассматриваются множество различных способов влияния на селективность катализаторов в отношении реакций ГДС/ГИД связанных с каждой из стадий его приготовления. Однако среди наиболее эффективных и распространенных способов увеличения селективности катализаторов следует назвать следующие:

- 1. Выбор оптимального носителя;
- 2. Использование новых предшественников оксидной фазы;
- 3. Использование хелатонов в пропиточном растворе;
- 4. Использование модифицирующих добавок;
- 5. Частичное закоксовывание катализатора.

Одним из наиболее распространенных способов воздействия на активные центры катализаторов лля селективной гидроочистки БКК является модифицирование щелочными и щелочноземельными металлами. В открытой литературе данные о влиянии подобных добавок на свойства катализаторов разнородны, и единого мнения о механизмах их воздействия не существует. Так, Muralidhar и др. [349] обнаружили, что использование натрия или кальция приводит к снижению и ГДС, и ГИД активностей. Причем первая реакция является более чувствительной и в большей степени ингибируется, чем вторая, таким образом, ГДС/ГИД селективность катализатора снижается. Авторы предполагают, что Мо может взаимодействовать с основными соединением модификатора, образуя прочные молибдаты (например, CaMoO₄), что сказывается на его селективности.

Miller и др. [354] не обнаружили никакого влияния цезия ни на активность, ни на ГДС/ГИД селективность непромотированного катализатора, а калий не оказывает влияния на каталитические свойства СоМо композиции. С другой стороны, Меу и др. [252,355] пришли к выводу, что модифицирование калием коммерческого СоМо катализатора, приводит к увеличению его селективности в гидроочистке модельного БКК (**рис. 1.52**).



Рис. 1.52. Зависимость ГДС/ГИД селективности катализатора от ГДС конверсии (t = 200°C, P = 20 бар, H₂/сырье – 200 л/л; R - CoMo/Al₂O₃; K – CoMoK/Al₂O₃) [252]

Авторы показали, что калий ингибирует и ГДС, и ГИД превращения. Однако восстановление олефина оказалось более чувствительным к модификатору, чем ГДС 2-метилтиофена (**рис. 1.53**), что и привело к росту селективности в целом. Кроме того, авторы отметили, что изомеризация 2,3-диметилбутена-2 в 2,3-диметилбутена-1 происходила медленнее на модифицированном катализаторе.





Fan и др. [253] исследовали совместное модифицирование катализатора калием и фосфором для получения синергизма, так как отдельное использование каждого из модификаторов имеет как преимущества, так и недостатки. Так, применение фосфора приводит к увеличению числа слоев MoS₂ в кристаллите, что положительно сказывается на ГДС активности, при этом число кислотных центров такого катализатора все равно

достаточно велико (хотя меньше, чем у промышленного образца), поэтому его ГИД активность остается высокой. Добавление калия практически не изменяет морфологию катализатора, однако, значительно нейтрализует его кислотные центры, что приводит к снижению и ГДС, и ГИД. Совместное использование Р и К позволяет получить сбалансированный по морфологии и кислотности катализатор, обладающий высоким коэффициентом селективности (**рис. 1.54**).



Увеличение \overline{N} и уменьшение D

Рис. 1.54. Схематическое представление оптимизации дисперсности (D) и числа слоев в кристаллите $MoS_2(\overline{N})$ [356]

Единого мнения 0 причинах положительного действия щелочных И щелочноземельных металлов на ГДС/ГИД селективность катализаторов нет. Hatanaka и др. [357,358] предполагали, что калий ингибирует образование кокса, что положительно влияет на стабильность катализатора. Щелочные и щелочноземельные металлы могут вызывать электронные эффекты, влияющие ГИД активность, аналогично некислотным носителям [329]. Другим объяснением является то, что использование подобного рода модификаторов ингибирует процесс изомеризации двойной связи за счет нейтрализации кислотных центров носителя. Это приводит к уменьшению степени ГИД, так как олефины с двойной связью внутри молекулы являются более стабильными, чем терминальные [252,355].

В табл. 1.13 систематизированы литературные данные по уровням активности и коэффициентам селективности СоМо катализаторов.
	Содер	жание	Модифи-			Каталит	ическая		
Катализатор	(% N	Mac.)	катор	Сырье	Параметры процесса	активность		Коэффициент	Источ
	Mo	Co	(% мас.)	-		ГДС	ГИД	сеелктивности	НИК
CoMo/Al ₂ O ₃ -1	5.3	2.0	-	Тиофен 10 % мас.,	T = 260 °C, P = 1.6 MPa,	30.9	58.2	0.42	[359]
CoMo/Al ₂ O ₃ -2	5.3	2.0	-	Гексен-1 20 % мас.	$OC\Pi C = 10 \text{ y}^{-1},$	42.2	59.1	0.61	
					H_2 / сырье = 2250 нл/л				
CoMo/y-Al ₂ O ₃ -1	5.3	2.0	-	Тиофен 10 % мас.,	T = 260 °C, P = 1.6 МПа,	33.6	54.8	0.52	[145]
$Co/Mo-S/\delta-\gamma-Al_2O_3$	5.3	2.0	-	Гексен-1 20 % мас.	$OC\Pi C = 10 \text{ y}^{-1},$	39.8	46.4	0.81	
CoMo/SiO ₂	5.3	2.0	-		H_2 /сырье = 2250 нл/л	10.2	9.8	1.04	
CoMo/Al ₂ O ₃	9.3	2.4	-	2-MT 1.0 % мас. S,	T = 200 °C, P = 2.0 МПа,	11.0	11.0	1.00	[252]
(промышленный				2,3-диметилбутен-2 20 %	H_2 /сырье = 200 нл/л				
катализатор)				мас.					
CoMo-K/Al ₂ O ₃	9.3	2.4	K (2.7)			8.0	2.1	4.13	
CoMo/Al ₂ O ₃	6.7	2.4	-	3-MT 0.1 % мас. S,	T = 200 °C, P = 2.5 МПа	62.0	98.0	0.25	[360]
$Sn-CoMo/Al_2O_3$	6.7	2.4	Sn (2.4)	Гексен-1 10 % мас.		11.16	24.5	0.42	
CoMo/Al ₂ O ₃	10.0	-	-	Тиофен 0.01 % мас. S,	T = 175 °C, P = 1.3 МПа,	2.0	12.0	0.16	[361]
CoMo/Al ₂ O ₃	10.0	3.1		Диизобутилен 20 моль %	Н ₂ /сырье = 1.6 моль/моль	68.0	7.0	15.70	
CoMo/Al ₂ O ₃	10.0	-	-	Тиофен 0.01 % мас. S,	T = 190 °С, P = 1.3 МПа,	5.0	39.0	0.10	
CoMo/Al ₂ O ₃	10.0	3.1	-	1-октен 20 моль %	Н ₂ /сырье = 1.6 моль/моль	70.0	12.0	9.42	
CoMo/Al ₂ O ₃	6.7	1.6	-	2-МТ 2 % мас.,	T = 260 °C, P = 1.0 MΠa,	31.0	47.0	0.58	[362]
K-CoMo/Al ₂ O ₃	6.7	1.6	K (1.0)	Октан-1 20 % мас.	$OC\Pi C = 4 \text{ y}^{-1},$	25.0	47.0	0.45	
K-CoMo/Al ₂ O ₃	6.7	1.6	K (5.0)		H_2 /сырье = 100 нл/л	10.0	26.0	0.35	
B-CoMo/Al ₂ O ₃	6.7	1.6	B ₂ O ₃ (2.0)			24.0	37.0	0.59	

Таблица 1.13. ГДС, ГИД активности и коэффициент селективности СоМо катализаторов в гидроочистке олефинсодержащего сырья

Наибольший коэффициент селективности для немодифицированных СоМо катализаторов едва превышает 1. Исключение составляют данные, опубликованные Наtanaka и др. [361]. Для их систем коэффициент селективности находился на уровне 15.7 и 9.4, что значительно превосходит остальные катализаторы. Однако следует заметить, что авторы проводили испытания при низком содержании серы в сырье (100 ррт), а значит количество образующегося H₂S в реакционной среде также невысоко. Известно, что присутствие H₂S значительно ингибирует ГДС активность катализатора [347], следовательно, данные по величине коэффициента селективности, представленные Наtanaka и др., не могут быть корректно сравнены с другими.

Возможным вариантом улучшения ГДС/ГИД селективности катализатора является модифицирование его калием. Добавка калия приводит к увеличению коэффициента селективности катализатора в 4 раза по сравнению с промышленным образцом.

Имеющиеся в литературе данные по систематическому исследованию влияния модификаторов на морфологию активной фазы и каталитические свойства являются неполными. При этом рассматриваются традиционные предшественники: ПМА и нитрат кобальта. Не исследованным является использование ГПС и органических комплексонатов кобальта в качестве прекурсоров активной фазы катализаторов селективной гидроочистки БКК. Также нет единого мнения относительно характера влияния калия на свойства модифицированных катализаторов.

1.3 Совместная гидропереработка нефтяного и возобновляемого сырья

В последнее время транспортный сектор мировой экономики столкнулся со значительной проблемой: более 92% используемой энергии производится за счет ископаемых ресурсов, в первую очередь нефти [363,364], при этом с каждым годом неуклонно возрастает потребление топлив. Так, к 2030 г. прогнозируемый спрос на жидкие топлива может достигнуть 107 миллионов баррелей в день [365]. Российская Федерация обладает одним из самых больших в мире потенциалов топливно-энергетических ресурсов (более 12 %), к настоящему моменту открыто и разведано более трех тысяч месторождений углеводородного сырья. Большая их часть отличается высокой степенью выработанности, поэтому развиваются альтернативные регионы добычи. В ближайшие десятилетия открытия в РФ нефтегазовых провинций, сопоставимых по масштабам с Волго-Уральскими и Западносибирскими месторождениями и способных кардинальным образом повлиять на уровень добычи, не предвидится. Анализ данных о запасах и потреблении российской нефти говорит о том, что разведанных запасов нефти хватит на 25-30 лет (при нынешнем уровне потребления), а с учетом роста экспорта и потребления на внутреннем рынке, только на 15-18 лет. Необходимо отметить и существенный рост затрат на освоение труднодоступных нефтяных месторождений и переработку нефти, поскольку запасы легких малосернистых нефтей практически исчерпаны. Поэтому снижение энергетической зависимости от природных ископаемых и поиск альтернативных источников энергии для транспорта является на сегодняшний день одной из важнейших задач.

Одним из решений в этой области является использование биологического (возобновляемого) органического сырья для производства моторных топлив и нефтехимических продуктов. Во многих странах (даже в нефте- и газоэкспортирующих) созданы специальные органы исполнительной власти, координирующие реализацию программ в области производства альтернативной энергии. Только в США до 2020 года в развитие биоэкономики планируется вложить более 150 млрд. дол. с целью замены к 2025 г. 25% потребляемой энергии

на биовозобновляемые источники энергии [366]. По прогнозу ИАЭ [363], к 2030 г. мировое производство биотоплива увеличится до 150 млн. т энергетического эквивалента нефти, и ежегодные темпы прироста производства составят 7 – 9 %.

Сегодня активно ведутся исследования по разработке технологий получения моторных топлив из возобновляемого углеводородного сырья. В 2010 г. объем производства биодизеля в Европе составил 9.5 млн т/год [367]. Промышленное получение биодизеля осуществляется путем переработки триглициридов жирных кислот переэтерификацией с получением метиловых (этиловых) эфиров жирных кислот (биодизель 1-го поколения) либо гидродеоксигенацией с получением («грин-дизель»). Опыт биодизеля углеводородного состава эксплуатации биодизеля 1-го поколения выявил его недостатки по сравнению с нефтяным ДТ [368,369]: относительно низкая калорийность (38 против 43 МДж на 1 кг), пологая кривая разгона, усиленное смолообразование, набухание резинотехнических деталей топливной системы двигателя. Грин-дизель обладает лучшими эксплуатационными характеристиками, чем биодизель 1-го поколения и даже ДТ со сверхнизким содержанием серы (ULSD), полученное из нефтяного сырья [369]. Кроме того, использование грин-дизеля позволит существенно снизить выброс CO_2 по сравнению с другими ДТ.

Данные способы производства (переэтерификация триглицеридов или их гидродеоксигенация) требует введения новых производственных мощностей, что повышает себестоимость получаемого биотоплива. Альтернативным решением поставленной задачи является процесс совместного гидрооблагораживания возобновляемого сырья (растительных масел (РМ) различного происхождения и прежде всего, непищевых (талловое масло, отработанные жиры и пищевые масла и др.), животных жиров, бионефти и проч.) и нефтяных фракций с его осуществлением на действующих нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) [7-11,370-376]. По мере повышения цен на нефть эти процессы могут обеспечивать более низкую себестоимость топлив по сравнению с получением их из нефтяных фракций. Кроме того, они являются универсальными, поскольку, в зависимости от конъюнктуры рынка, обеспечивают переработку различных типов биосырья.

Наличие крупных производственных предприятий позволяет с минимальными затратами организовать производство моторных топлив из возобновляемых ресурсов на существующих мощностях. Все больше исследователей фокусируют свое внимание на изучении процесса совместной гидроочистки нефтяных фракций и растительного сырья для разработки процессов переработки в рамках действующих НПЗ [6-13].

Существенной проблемой при гидропереработке смесевого сырья с высокой концентрацией растительных компонентов является повышенное смоло- и коксообразование [7,9,11,14]. Наиболее часто при гидродеоксигенации растительного сырья используют традиционные сульфидные катализаторы гидроочистки Ni(Co)MoS/Al₂O₃. Однако они быстро дезактивируются в результате восстановления активной фазы и отложений кокса [9,377,378]. Кроме современные экологические требования К моторным того, топливам предполагают сверхглубокую ГДС до остаточного содержания серы не более 10-50 ррт. Вовлечение растительного сырья в гидропереработку может существенно ингибировать целевые реакции процесса гидроочистки [379-383]. Поэтому создание новых катализаторов, обладающих высокой активностью в реакциях ГДС и гидродеоксигенации, а также стабильностью в процессе совместной гидропереработки растительного и нефтяного сырья, является актуальной задачей.

1.3.1 Использование растительного сырья для производства моторных топлив и нефтехимических продуктов

Начиная с 2005 г. в мире стало интенсивно наращиваться количество публикаций, посвященных получению биотоплив (**рис. 1.55**).



Рис. 1.55. Динамика изменения публикаций на основании библиографической и реферативной базы данных SciVerse Scopus

Такой интерес вызван истощением ископаемых углеводородных ресурсов и возросшей стоимостью нефти с начала 2000-х годов. Кроме того, в связи с современными экологическими проблемами, такими, как глобальное потепление, контроль над выбросами парниковых газов, в частности CO_2 , приобретает все большую актуальность. Необходимость защиты окружающей среды и сохранения природных ресурсов требует поиска новых источников для производства энергии, в особенности в транспортном секторе экономики. Одним из альтернативных вариантов диверсификации производства жидких топлив является использование возобновляемых источников в качестве сырья процесса. Так, принято считать, что каждый год на планете вырастает такое количество биомассы, которое способно обеспечить выработку энергии в 8 раз большую, чем топливо, производимое на основе ископаемых ресурсов в настоящее время [384]. Именно поэтому исследования в области разработки технологий производства моторных топлив из растительного сырья с каждый годом приобретают все большую популярность, и многие страны уделяют особый интерес инновациям в области биоэнергетики.

1.3.1.1 Современный уровень энергопотребления и доля биоэнергетики от общего объема производства энергии в России и мире

По данным концерна Shell, в современной энергетической системе существуют три главные движущие силы: спрос, предложение и воздействие на окружающую среду [385]. Развивающиеся страны, в особенности Китай и Индия, проходят стадию экономического роста, которая характеризуется высоким потреблением энергии в связи с созданием развитой инфраструктуры, увеличения транспортных средств и индустриализацией экономики в целом. При этом производство топлив из легкодоступных источников таких, как нефть и природный газ, не будет в полной мере удовлетворять образующийся спрос, даже несмотря на наличие богатых запасов ископаемых ресурсов в отдельных частях света. Кроме того, рост потребления традиционных моторных топлив неизбежно приведет к увеличению экологической нагрузки на окружающую среду, в первую очередь, за счет выбросов CO₂.

Компания предлагает два возможных сценария, которые описывают альтернативные пути развития энергетической системы в мире: в первом случае государства начнут уделять должное внимание проблеме рационального использования энергоресурсов только тогда, когда ископаемые источники энергии начнут исчерпываться. Во втором случае – решению проблем энергетической безопасности и загрязнения окружающей среды будет уделяться все больше внимания на региональных уровнях. Однако какой бы сценарий не реализовался на практике, и в том, и в другом случае специалисты Shell прогнозируют значительное увеличение потребления биотоплив к 2050 г. (рис. 1.56).





Сейчас активное использование возобновляемых источников энергии из сельскохозяйственного сырья наблюдается в США, Японии, Бразилии, Китае, Индии, странах ЕС. Во многих странах нефте-Канаде, (даже В И газоэкспортирующих) созданы специальные органы исполнительной власти, координирующие реализацию программ в области производства альтернативной энергии. Так, в США принят закон «О сельском хозяйстве», где указано, что создание биозаводов – приоритетная национальная задача, а госучреждения страны обязаны использовать биотопливо. Только в США до 2020 года в развитие биоэкономики планируется вложить более 150 млрд. дол. с целью замены к 2025 г. 25% потребляемой энергии на альтернативные, биовозобнавляемые источники энергии [366]. ИАЭ прогнозирует, что к 2030 г. мировое производство биотоплива увеличится до 150 млн. т энергетического эквивалента нефти, и ежегодные темпы прироста производства составят 7-9%. Сегодня объем производства биодизеля составляет около 3,9 млн. л, при этом более 80% из них приходится на Европейский Союз [386].

Наиболее распространенным топливом подобного типа является так называемый рапс-метиловый эфир, который применяется в Германии, Франции и Швеции [387]. Его можно использовать в количестве, достигающем 30% в смеси с ДТ, при этом дополнительных модификаций двигателя не требуется. В странах Западной Европы принято решение об обязательном использовании добавок рапсметилового эфира в объеме 5 % в ДТ, а в Швеции его используют самостоятельно. Следует отметить, что стоимость топлив на основе рапс-метилового эфира выше, чем на основе ископаемого сырья (табл. 1.14), однако увеличение объемов выработки метилированных растительных масел должно привести к снижению их себестоимости.

Биотоплива имеют ряд преимуществ по сравнению с нефтяным, в части: снижения зависимости от импорта нефти; оптимального соотношения получаемой и вкладываемой энергии; снижения выбросов парниковых газов и вредных веществ; нетоксичности и возобновляемости; диверсификации экономики сельского хозяйства.

Сырье	Цена (\$/баррель)	Выход дизельной фракции, % об.	Число углеродов в средней молекуле	Содержание олефинов, мол. %
Нефть (Brent)	68	20	11-22	0
Рапсовое масло	89	99	16-22	94
Соевое масло	75	99	16-18	84
Пальмовое масло	62	99	16-18	58
Масло ятрофы	44	99	16-18	77

Таблица 1.14. Сравнительные характеристики стоимости (2006 г.) и свойств нефти и растительных масел

Производство биотоплив в Российской Федерации является сложной задачей по ряду причин [388]: отсутствие налоговых льгот; необходимость вовлечения в оборот больших площадей пахотных земель; несовершенство методов и высокая себестоимость переработки биомассы; возможность снижения ресурсов пищевого сырья и роста цен на него (в случае получения биотоплив 1-го поколения). Несмотря на имеющиеся нефтяные и газовые запасы в России, развитие производства биотоплив является важной и актуальной задачей, поскольку позволяет поставлять их на экспорт; развивать внутреннее потребление биотоплива (тем самым снизить нагрузку на окружающую среду за счет снижения выбросов оксидов углерода и серы, твердых частиц); увеличить выработку экологически чистых топлив; повысить доходность в сельском хозяйстве и др.

1.3.1.2 Биотоплива: характеристика и способы получения

Биотоплива принято разделять на три типа (**табл. 1.15**) [389]: первого, второго и третьего поколения.

К биотопливам первого поколения относятся биоэтанол (произведенный из сахарного тростника, кукурузы, пшеницы и т.д.), и биодизель, полученный из масленичных культур (сои, рапса, подсолнечника и т.д.). Для их выращивания требуется использование пахотных земель, техники и удобрений.

Поколения	Пример сырья	Получаемые продукты
1 поколение	Сахар, растительные масла, животные	Биометанол, биоэтанол,
	жиры, крахмал, кукуруза, пшеница и т.д.	биогаз, биодизель и т.д.
2 поколение	Отходы пищевой промышленности,	Бионефть, биометанол,
	солома, древесина, шелуха риса, и т.д.	биоэтанол, зеленый дизель
3 поколение	Водоросли	Бионефть, биодизель,
		биоэтанол, биоводород и
		биометан

Таблица 1.15. Классификация возобновляемых биоресурсов

Существует несколько процессов получения биоэтанола и биодизеля из различных форм биомассы (рис. 1.57).

Сырье	Проце	Топливо		
Растительные масла, жиры рапсовое, отхолы	Гидро	переработка	ì	Грин-дизель Гнолико и
скотобойни	Трансэтерефи	метиловые эфиры жирных кислот		
Сахар сахарный тростник, сахарная свекла	Фермента	цция (энзима	ами)	🕨 Биоэтанол
Крахмал кукуруза, пшеница	Энзимное разрушение	► Caxap	Ферментация (энзимами)	🕨 Биоэтанол
Целюлоза деревья, трава	Энзимное разрушение или Н* гидролиз	► Caxap	Ферментация (энзимами)	🕨 Биоэтанол
Биомасса различное сырье	Газнфикация	► Газ CH ₄ , CO, N ₂ , H ₂	Различные процессы	Топлива метанол, дизельное топливо и нефть, водород

Рис. 1.57. Сырье, процессы переработки и топлива, получаемые из биомассы.

Биотоплива 1-го поколения напрямую конкурируют с пищевым сектором экономики. Наиболее часто для получения биодизеля используют подсолнечник [390,391], сою [392], пальмовое масло [393], рапс [394], животные жиры [395], хлопок [396] и т.д.

Физико-химические свойства биотоплива 2-го поколения – бионефти, получаемой пиролизом биомассы, в сравнении с ДТ и биодизелем представлены в **табл. 1.16**.

	Мотол	ASTM D975	ASTM	
Свойство	метод	(дизельное	D-6751	Бионефть
	испытания	топливо)	(биодизель)	
Температура вспышки, ⁰ С, не менее	D 93	52	130	-
Содержание воды и отложений, об. %, не более	D2709	0.05	0.05	0.01 - 0.04
Кинематическая вязкость при 40^{0} C, мм ² /c, в пределах	D445	1.3 – 4.1	1.9 - 6.0	25 - 1000
Содержание сульфатной золы, масс. %, не более	D 874	-	0.02	-
Содержание золы, масс. %, не более	D 482	0.01	-	0.05 - 0.01
Содержание серы, масс. %, не более	D 5453	0.05	-	-
Содержание серы, масс. %, не более	D 2622/129	-	0.05	-
Коррозия на медной пластинке, п., не более	D 130	3	3	-
Цетановое число, п., не менее	D 613	40	47	-
Содержание ароматических углеводородов, об. %., не более	D 1319	-	35	-
Содержание коксового остатка, мас. %, не более	D 4530	-	0.05	0.001 - 0.02
Содержание коксового остатка, мас. %, не более	D 524	0.35	-	-

Таблица 1.16. Свойства дизельного топлива, биодизеля и пиролизной нефти (бионефти), полученной из биомассы [8]

Биотоплива 2-го поколения производятся из непищевого сырья (биомасса древесины, пищевые и сельскохозяйственные отходы, отработанные жиры и

растительные масла и т.д.). По предварительным оценкам объем только отходов древесины достигает более 100 млн. м³/год [394].

Бионефть, получаемая пиролизом биомассы, характеризуется высокой вязкостью и повышенным содержанием золы, по сравнению с нефтяным ДТ и биодизелем. Эти свойства определяют особые технологии переработки бионефтей. Недостатком биотоплив 2-го поколения является более сложный технологический процесс переработки лигноцеллюлозы. Бионефть, полученная пиролизом древесины, состоит из воды (20-30 %), нерастворимого лигнина (15-20 %), альдегидов (10-20 %), карбоновых кислот (10-15 %) и углеводов (5-10 %) [396].

Сравнение состава бионефтей с ископаемыми нефтями и синтетическими, полученными из сланцев и угля, представлены в табл. 1.17.

		Нефть	Нефть	Бион	Бионефти	
Характеристика	Нефть	из угля	из сланцев	Ожиженные	Пиролизные	
Содержание углерода, мас. %	85.2	85.2	85.9	74.8	45.3	
Содержание водорода, мас. %	12.8	9.6	11.0	8.0	7.5	
Соотношение Н/С (мол.)	1.8	1.4	1.5	1.3	2.0	
Содержание серы, мас. %	1.8	0.1	0.5	< 0.1	< 0.1	
Содержание азота, мас. %	0.1	0.5	1.4	< 0.1	< 0.1	
Содержание кислорода, мас. %	0.1	4.7	1.2	16.6	46.9	

Таблица 1.17. Составы различного сырья для гидродеоксигенации [14]

Основным отличием по элементному составу является содержание кислорода. В бионефтях оно может достигать до 50 % в зависимости от источника и способа получения.

Биотоплива 3-го поколения получают из водорослей. Корпорации Chevron, UOP, Green Star Products, HR Biopetroleum, Shell, Seambiotic, Nestle Oil, Solix Biofuels, Live Fuels, Algenol Biofuels, Catilin, Kelco и др. продолжают исследования, связанные с использованием водорослей в качестве источника возобновляемого сырья для производства моторных топлив, в частности, для реактивных и дизельных двигателей. Из морских водорослей производят в 150-300 раз больше масла, чем из сои. По данным [395], ежегодно с 1 га получается 6500 л масла.

Из перечисленных видов растительного сырья наиболее многообещающим источником моторных топлив являются микроводоросли [363,397]. С использованием термо- и биохимических методов речные и морские водоросли могут быть преобразованы в различные биотоплива (биоэтанол, биоводород и биометан), но наиболее перспективным считается производство биодизеля [398]. Морские микроводоросли – одноклеточные фотосинтетические микроорганизмы. Известно более 40 000 разновидностей морских водорослей, биологи классифицируют их во множество классов, в зависимости от их пигментации, жизненного цикла и строения [393]. Три самых важных класса морских микроводорослей, с точки зрения изобилия, диатомовые водоросли (Bacillariophyceae), зеленые морские водоросли (Chlorophyceae), золотые морские водоросли (Chrysophyceae). Диатомовые И водоросли доминирующая форма жизни в фитопланктоне и составляют наибольшую долю биомассы земли. Приблизительная молекулярная формула микроводорослевой биомассы CO_{0.48}H_{1.83}N_{0.11}P_{0.01} [398]. Различные виды водорослей содержат разную концентрацию химических соединений, пригодных для превращения в биотоплива, для некоторых из них она превышает 70 % сухого веса биомассы. Культивирование морских микроводорослей может быть выполнено в открытых водоемах и закрытых фотобиореакторах. Для жизнедеятельности водорослей необходима вода, свет, питательные вещества и СО₂. Поэтому в зарубежной практике нашли применение технологии, сочетающие источники выбросов углекислого газа (электростанции и другие предприятия промышленности с высоким выбросом CO₂) с плантациями водорослей. В настоящее время большое число исследований направлено на создание и оптимизацию различных технологий производства биодизеля из морских водорослей.

Наиболее важные преимущества биодизеля 3-го поколения [363,399]: более низкая стоимость, отсутствие конкуренции с пищевым сектором экономики, легкость переработки, отсутствие конкуренции за землю, высокая скорость роста (удвоение биомассы в 24 ч), высокая концентрация бионефти в водорослях (до 70%), использование остаточной биомассы в качестве удобрения, культивирование водорослей не требуют гербицидов или пестицидов, водоросли способны к эффективной утилизации

диоксида углерода (1 кг сухой водорослевой биомассы требует приблизительно 1.8 кг CO₂), терпимость к изменению условий окружающей среды.

Основные компоненты биомассы водорослей – белки, углеводы и жиры (60-80 % масс.). они основой производства И являются лля биотоплив. Хроматографические исследования экстракта, полученного ИЗ водорослей, установили [400], что в них присутствуют *н*-алканы с числом атомов от C_{10} до C_{30} , с максимумом в диапазоне С₁₇-С₁₉. Также сообщается [400], что некоторые группы водорослей содержат высокую концентрацию жирных полиненасыщенных кислот, ухудшающих стабильность получаемых топлив. Наибольшая концентрация в бионефти водорослей следующих кислот: олеиновой (36 %), пальмитиновой (15 %), стеариновой (11 %), линоленовой (7.4 %) [401].

Полученная экстракцией или прессованием бионефть далее может быть использована непосредственно в качестве топлива (котельного, печного и т.д.), но высокая вязкость, температура кипения и концентрация кислорода ограничивают ее применение в качестве моторных топлив. Результаты сопоставления физикохимических свойств ископаемой нефти, бионефти древесины и водорослей, полученных «быстрым» пиролизом представлены в **табл. 1.18** [402].

Свойства	Бионефть из древесины	Бионефть из водорослей	Ископаемая нефть
Содержание, мас. %:			
С	56.4	61.5	83 - 87
Н	6.2	8.5	10 - 14
Ο	37.3	20.2	0.05 - 1.5
Ν	0.1	9.8	0.01 - 0.7
S	-	-	0.05 - 5.0
Плотность, г/см ³	1.2	1.16	0.75 - 1.0
Теплота сгорания, МДж/кг	21	29	42
Стабильность	Не стабильна	Промежуточная между бионефтью из древесины и природной нефтью	-

Таблица 1.18. Сопоставление физико-химических свойств нефти и бионефти, полученной из древесины и водорослей. Адаптировано из [402]

Биотопливо, полученное из водорослей, обладает рядом преимуществ в сравнении с бионефтью из древесины (более высокая теплота сгорания, низкое

содержание кислорода), но по некоторым показателям уступает ископаемой нефти (более низкая теплота сгорания, высокая концентрация азота и кислорода).

Особняком стоит относительно новый тип биотоплива – грин-дизель (Green diesel), представляющий собой по сути смесь алканов C₁₂ – C₁₈, полученных путем ГДО триглицеридов жирных кислот. Сравнение свойств биодизеля и грин-дизеля с ультрачистым ДТ (из нефти) представлено в **табл. 1.19**.

Таблица 1.19. Сравнение топливных характеристик, дизельного топлива, биодизеля и грин-дизеля

Характеристика	Дизельное топливо (ULSD)	Биодизель (МЭЖК)	Грин-дизель
Содержание кислорода, % мас.	0	~ 11	0
Содержание серы, ррт	< 10	< 1	< 1
Плотность топлива, г/см ³	0.84	0.88	0.78
Теплотворность, МДж/кг	43	38	44
Температура помутнения, ⁰ С	-5	-5-+15	-3010
			(после
			изомеризации)
Фракционный состав (10-90%), ⁰ С	200-350	340-355	265-320
Цетановое число, п.	40	50	> 80
Стабильность	Хорошая	Плохая	Хорошая

Грин-дизель обладает лучшими эксплуатационными характеристиками. Кроме того, его использование позволяет существенно снизить выброс CO₂ по сравнению с другими топливами (**рис. 1.58**).



Рис. 1.58. Количество образующегося CO₂ при сгорании топлива

Грин-дизель позиционируется как улучшающая добавка к традиционным ДТ.

1.3.1.3 Процессы совместной гидропереработки растительного и нефтяного сырья

Наиболее коммерчески привлекательным является производство моторных топлив путем совместной гидропереработки растительного и нефтяного сырья [7-11,370,371]. Наличие крупных производственных предприятий (нефтеперерабатывающих заводов и нефтехимических комбинатов) позволяет с минимальными затратами организовать производство топлив из возобновляемых ресурсов на существующих мощностях. Главным преимуществом данной технологии является отсутствие побочного продукта, интеграция процесса и продукта в существующую схему нефтеперерабатывающего завода[7-11,370,371]. Зарубежные компании (Exxon Mobil, Oil Nestle, BP, Conoco-Phillips, Petrobras, Haldor Topsoe, Axens, UOP и др.) развивают технологии такого рода [403-409]. Например, UOP предлагает технологию Eni Ecofining [403], основанную на каталитической деоксигенации РМ с последующей изомеризацией *н*-парафинов и получением грин-дизеля (рис. 1.59).



масло Масло

В качестве катализатора процесса ГДО использован специально синтезированный сульфидный алюмокобальтмолибденовый катализатор (HDO Reactor), а в реакторе изомеризации (Isomerization Reactor) - кислотный катализатор на основе благородных металлов. На **рис. 1.59** представлена схема

Рис. 1.59. Технология Eni Ecofining (UOP) для переработки PM

технологии отдельной переработки РМ в грин-дизель. Другим решением UOP является совместная гидропереработка по схеме, показанной на **рис. 1.60**.



Рис. 1.60. Получение грин-дизеля по технологии UOP

В последнее время все больший интерес представляют совместные процессы переработки биомассы и нефтяного сырья на НПЗ [6,12,13402,404,410,411]. В этом случае процесс гидроочистки (или гидрокрекинга) нефтяных фракций (дизельных фракций или вакуумного газойля), протекающий в присутствии сульфидных катализаторов гидроочистки, трансформируется.

Переработка бионефти на промышленных катализаторах гидроочистки позволяет значительно изменить ее свойства (табл. 1.20).

Характеристика	Исходная бионефть	Гидрогенизат
Плотность, г/см ³	1.12	0.93
Содержание, мас. %:		
углерода	60.4	87.7
водорода	6.9	8.9
кислорода	41.8	3.0
азота	0.9	0.4
Теплота сгорания, МДж/кг	21.3	41.4
Растворимость в метаноле, мас. %	99	-
Растворимость в толуоле, мас. %	небольшая	100

Таблица 1.20. Свойства бионефти и продукта ее гидроочистки (гидрогенизата). Адаптировано из [415]

Содержание кислорода снижается на порядок от 41.8 до 3 %, при этом уменьшается содержание азота, снижается плотность, увеличивается доля углерода и водорода.

Для разработки процессов переработки биомассы в рамках действующих НПЗ все больше исследователей в настоящий момент фокусируют свое внимание на изучении процесса совместной гидроочистки нефтяных фракций и бионефти или отдельных ее компонентов. Так, Bui и соавт. [9] изучали процесс совместной гидроочистки гваякола – модельного соединения бионефти, и ПДФ на $CoMoS/Al_2O_3$ катализаторе. Они обнаружили, что глубокой В случае гидроочистки гваякол не оказывает ингибирующего эффекта на ГДС активность катализатора. Однако при мягком режиме ведения процесса (до 320 °C) и пониженной ОСПС ингибирование наблюдалось за счет конкурентной сорбции промежуточных фенолов на активных центрах катализатора. При увеличении температуры данные фенольные компоненты подвергаются быстрой ГДО, а образующиеся углеводороды не адсорбируются на активных центрах.

Ріпheiro и соавт. [378] изучали влияние типичных для бионефти кислородсодержащих соединений на конверсию ПДФ в промышленных условиях (табл. 1.21).

	Содержани	е S (ppm) при с	следующих
	yo	словиях процес	ca
Сырье	$T = 330^{\circ}C,$	$T = 330^{\circ}C,$	$T = 330^{\circ}C,$
	$P = 5 M\Pi a$,	Р = 5 MПа,	P = 3 МПа,
	$OC\Pi C = 0.5 \text{ y}^{-1}$	$OC\Pi C = 1.5 \text{ y}^{-1}$	$OC\Pi C = 0.5 \text{ y}^{-1}$
ПДФ	12	232	125
ПДФ + 1.88 % мас. 2-пропанола	-	218	128
ПДФ + 2.63 % мас. циклопентанона	-	221	126
ПДФ + 3.38 % мас. анизола	12	210	149
ПДФ + 1.94 % мас. гваякола	8	220	103
ПДФ + 3.13 % мас. этилового эфира	74	556	356
декановой кислоты			
ПДФ + 1.16 % пропионовой кислоты	52	566	371

Таблица 1.21. Содержание серы в гидрогенизатах, полученных гидроочисткой различного сырья [378]

Кислородсодержащие соединения, которые образуют воду (2-пропанол, циклопентанон, анизол и гваякол), не ингибировали ГДС в проводимых испытаниях. В то же время, соединения, подвергающиеся реакциям декарбоксилирования (пропионовая кислота, этиловый эфир декановой кислоты) снижали конверсию серосодержащих соединений. Авторы связали наблюдаемый ингибирующий эффект с конкурированием реакций метанирования или конверсии водяного пара и ГДС превращений.

Sebos с соавт. [412] изучали процесс совместной гидроочистки хлопкового масла (10 % мас) и ПДФ на промышленном CoMo/Al₂O₃ катализаторе. Катализатор был стабилен в течение 300 ч непрерывной работы, при этом авторы показали, что полное превращение триглицеридов жирных кислот достигалось при ОСПС 5 ч⁻¹. Кажущаяся энергия активации была равна 111 кДж/моль. Цетановое число (ЦЧ) гидрогенизата при вовлечении хлопкового масла увеличилось на 3 п.

Свойства топлива также улучшались при смешении гидрогенизата, полученного путем гидрирования рапсового масла, с ДТ [413] (табл. 1.22).

количество гидрогенизата процесса гидроочистки рапсового масла при 500 °С и / мпта							
Содержание гидрированного Стандарт ЕМ 59							
Параметр	рапсового масла, мас. %					(ДТ для умеренного	
	0	5	10	20	30	климата)	
Плотность при 15 °С (кг м ⁻³)	829	826	824	820	816	820-845	
Вязкость кинематическая при $40 ^{\circ}C (\text{мм}^2 \text{c}^{-1})$	2.35	2.44	2.50	2.63	2.76	2.00-4.50	
Фракционный состав							
при 250 °С выкипает (об. %)	48	45	42	36	27	<65	
при 350 °С выкипает (об. %)	95	95	95	95	95	>85	
95 об. % выкипает при (°С)	351	350	352	350	352	<360	
Температура вспышки в	72	72	73	74	76	>55	
закрытом тигле (°С)							
Цетановое число	52.1	54.3	56.7	60.6	65.7	>46	
Cepa (ppm)	10	10	10	10	10	<10	
Азот (ррт)	37	36	34	32	29	_	
Вода (ррт)	40	41	43	45	48	<200	
Низкотемпературные							
свойства							
Температура помутнения (°С)	-9	-8	-7	-1	+3	<-8	
Предельная температура	-12	-12	-10	-7	-3	<(от +5 до -20)	
фильтруемости (°С)							
Температура застывания (°С)	-12	-12	-9	-9	-3	—	

Таблица 1.22. Физико-химические свойства смесевых топлив, содержащих различное количество гидрогенизата процесса гидроочистки рапсового масла при 360 °С и 7 МПа

Улучшение свойств гидрогенизата было также установлено при вовлечении рапсового масла в процесс гидрокрекинга вакуумного газойля [414]. Результаты, полученные при проведении совместной гидропереработки растительного и нефтяного сырья, сведены в **табл. 1.23**.

Тип РМ	Тип реактора	Условия реакции	Катализатор	Основные продукты	Результаты	Источник
Рапсовое масло	Реактор с неподвижным слоем катализатора	T = 300 °C, P = 4.5 МПа, $OCПC = 1.5 \text{ ч}^{-1},$ $H_2/сырье = 250 \text{ нм}^3/\text{м}^3$	NiMo/Al ₂ O ₃	С ₁₅ -С ₁₈ <i>н</i> -парафины	Конверсия: 97%	[415]
		T = 400-420 °C, P = 18 МПа, MCПС = 1 ч ⁻¹ , H ₂ /сырье = 1000 нм ³ /м ³	NiMo/ Al ₂ O ₃	С ₁₅ -С ₂₀ <i>н</i> -парафины	При 420 °C выход: 55.4 мас. %	[416]
Пальмовое масло	Реактор с неподвижным слоем	T = $310-350^{\circ}$ C, P = $3.3 \text{ MII}a$, MCIIC = $0.7-1.4 \text{ y}^{-1}$	CoMo/ Al ₂ O ₃	Парафины дизельной фракции	Конверсия 100%	[414]
	катализатора	T = 300-320 °C, P = 0.1 МПа, H ₂ /сырье = 1500 нм ³ /м ³	NiMo/цеолит	Парафины дизельной фракции	Выход: 11.93 мас. %	[422]
Подсолнеч- ное масло	Реактор с неподвижным слоем катализатора	$T = 360-380 \ ^{\circ}C$ $P = 8 \ M\Pi a$ $OC\Pi C = 1 \ ^{-1},$ $H_2/сырье = 600 \ Hm^3/m^3$	NiMo/ Al ₂ O ₃	С ₁₁ -С ₂₂ <i>н</i> -парафины	Выход: 82-90 мас. %	[417]
	Реактор с неподвижным слоем катализатора	T = 350 °C, P = 13.8 МПа, ОСПС = 1.5 ч ⁻¹ , H ₂ /сырье = 1060 нм ³ /м ³	Катализатор ГО (не указано)	Парафины дизельной фракции	Конверсия: 85 % Выход: 42 мас. %	[7]

Таблица 1.23. Сводная таблица по типу РМ, реактора, условиям реакции, катализаторам и основным продуктам, полученным в ходе совместной гидроочистки РМ с нефтяными газойлями.

Продолжение табл. 1.23

Подсолнеч-	Реактор с	T = 350 °C,	Катализатор ГО	Бензин,	Конверсия	[419]
ное масло	неподвижным	$P = 6.9 M\Pi a$,	(не указано)	керосин и	катализатор В: 64 %	
	слоем	$OC\Pi C = 1.5 \text{ y}^{-1},$		парафины	Конверсия	
	катализатора	H_2 /сырье = 1068 нм ³ /м ³		дизельной фракции	катализатор С: 37.5 %	
	Реактор с	T = 300-450 °C,	NiMo/Al ₂ O ₃	$C_{15}-C_{18}$	Выход: 54 – 75 мас. %	[420]
	неподвижным	$P = 5 M\Pi a$,		<i>н</i> -парафины		
	слоем	$OC\Pi C = 4.97 \text{ y}^{-1},$				
	катализатора	H_2 /сырье = 1600 нм ³ /м ³				
	Реактор с	T = 320-350 °C,	NiMo/Al ₂ O ₃ -β-	C ₁₇ -C ₁₈	Конверсия >90%	[421]
	неподвижным	$P = 3-6 M\Pi a,$	цеолит	<i>н</i> -парафины		
	слоем	$MC\Pi C = 1-4 \text{ y}^{-1},$				
	катализатора	H_2 /сырье = 1068 нм ³ /м ³				
Соевое масло	Реактор с	T = 340-380 °C	NiW/ Al ₂ O ₃ -SiO ₂	$C_{15}-C_{20}$	Выход 85-95 мас. %	[422]
	неподвижным	$P = 5 M\Pi a$	NiMo/ Al ₂ O ₃	<i>н</i> -парафины		
	слоем	ОСПС = 2.4 ч -1				
	катализатора	H_2 /сырье = 1500 нм ³ /м ³				
Отходы	Реактор	T = 325 °C,	Pt/γ - Al_2O_3	$C_{15}-C_{18}$	Конверсия: 100%	[423]
кулинарного	периодического	$P = 2 M\Pi a$,	Ni/ γ - Al ₂ O ₃	<i>н</i> -парафины	Количество: 60 мол. %	
жира	действия	Перемешивание = 900	Pt/γ - Al_2O_3		Конверсия 76.8 %	
		об/мин,			Конверсия 100 %.	
		t = 1, 2, 5, 20 ч				
	Реактор с	T = 330-398 °C	Катализатор ГО	С ₈ -С ₂₉ н- и	При 350°С конверсия	[424]
	неподвижным	$P = 8.3 M\Pi a$	(не указан)	изо-парафины	72.62%, выход 71 мас. %	
	слоем	$OC\Pi C = 1 \text{ y}^{-1},$			При 390 °С, конверсия	
	катализатора	H_2 /сырье = 710 нм ³ /м ³			81.88%.	

С одной стороны, возможность интеграции облагораживания биомассы в гидроочистки нефтяных фракций промышленный процесс является привлекательным с экономической точки зрения, так как позволит расширить сырьевые ресурсы при производстве моторных топлив без значительных капитальных затрат. С другой стороны, в силу специфики химического состава биомассы, открытым остается вопрос сроке службы 0 катализаторов, применяемых для совместной переработки растительного и ископаемого сырья. Именно стабильность каталитической системы является ключевым фактором, ограничивающим применимость растительного сырья для производства топлив в условиях действующих промышленных процессов.

1.3.2 Использование сульфидных катализаторов для гидродеоксигенации сырья растительного происхождения

В настоящее время исследуются и разрабатываются следующие основные каталитические системы для ГДО:

- сульфиды переходных металлов (Co(Ni)MoS, Ni(Co)WS,), нанесенные на Al₂O₃,
 SiO₂, TiO₂, ZrO₂, углерод, цеолиты и мезопористые силикаты [9,14,425-447];
- нанесенные на различные носители металлы (Ni, Cu, Pt, Pd и их смешанные композиции) [14,423,448-455];
- фосфиды, нитриды и карбиды переходных металлов, например [456-458].

Исследования и разработки катализаторов ГДО на основе фосфидов, нитридов и карбидов переходных металлов представляют собой больше фундаментальный интерес В особенностей ИХ приготовления И необходимости силу Применение высокотемпературной активации. благородных металлов при гидропереработке смесевого сырья, содержащего значительное количество гетероатомных соединений, нецелесообразно из-за их быстрой дезактивации. Поэтому основой совместной катализаторов, предназначенных ДЛЯ гидропереработки растительного и нефтяного углеводородного сырья являются сульфиды переходных металлов; это обеспечивает катализаторам стабильность и коммерческую привлекательность.

1.3.2.1 Механизмы основных реакций гидродеоксигенации модельных соединений бионефти и растительного масла на сульфидных катализаторах

Бионефть или продукты ее переработки содержат большое количество кислородсодержащих соединений (**рис. 1.61**).



Рис. 1.61. Типичные структуры кислородсодержащих соединений в бионефтях, полученных методом пиролиза [459]

Показано, что в условиях гидроочистки реакционная способность кислородсодержащих уменьшается в ряду (рис. 1.62):

Олефины > альдегиды > эфиры и спирты > фенолы > дибензофуран



Рис. 1.62. Шкала реакционной активности оксигенатных групп в условия гидроочистки. Адаптировано из [425]

При этом энергия диссоциации связи О-С для различных структур могут значительно отличатся (табл. 1.24).

Химическая связь	Энергия диссоциации, кДж/моль
RO–R	339
R-OH	385
RO–Ar	422
Ar–OH	468

Таблица 1.24. Энергии диссоциации связей О-С

Как правило, для изучения реакций ГДО в качестве модельных соединений бионефти используют фенол, анизол и гваякол. Считается, что реакции ГДО могут протекать по нескольким маршрутам: прямое удаление кислорода с

образованием ароматического углеводорода и воды и гидрирование бензольного кольца с последующим отщеплением воды и гидрированием с образованием циклогексана и его производных [9,460-462].

Фенол является наиболее простым соединением, моделирующим бионефть, так как содержит в своей структуре как ароматический фрагмент, так и кислород. На **рис. 1.63** приведена схема основных маршрутов ГДО фенола [427,461-465].



Рис. 1.63. Схема основных маршрутов ГДО фенола

В соответствии с маршрутом (1) гидроксильная группа удаляется с образованием бензола и воды, далее происходит гидрирование полученного полупродукта до циклогексена и затем циклогексана как конечного продукта. По маршруту 2 фенол сначала гидрируется до циклогексанона и далее до циклогесанола с последующим отцеплением воды. Однако исследования, посвященные данному маршруту [446], свидетельствуют, что в связи с высокой конверсией циклогесанол в продуктах реакции обнаружен не был. Считается, что маршрут 1 является доминирующим и протекает при высоких температурах [446].

Анизол, в отличие от фенола, содержит в своей структуре связь С–О–С, которая также типична для соединений бионефти как и гидроксильная группа. Связь С_{метил}–О слабее связи С_{аром}–О, поэтому с кинетической точки зрения, отщепление метильного фрагмента является более предпочтительным [461]. Реакция гидродеоксигенации анизола может протекать по трем маршрутам (**рис. 1.64**) [460,465-467].



Рис. 1.64. Схема основных маршрутов ГДО анизола

В соответствии с маршрутом (1) на первой стадии происходит деметилирование с образованием фенола, а далее образуются бензол и циклогексан. Как правило, такой маршрут превалирует на металлических центрах катализаторов. Маршрут (2) включает прямую деоксигенацию с образованием метанола и бензола. На катализаторах, содержащих как металлические, так и кислотные центры, протекают реакции в соответствии с маршрутом (3): миграция метильной группы и последующее удаление кислорода.

Наконец, наиболее распространенным для исследований модельным соединением бионефти является гваякол, так как он в своей структуре содержит как гидроксильный (С_{sp2}OH), так и метокси-фрагмент (С_{sp2}OCH₃). На **рис. 1.65** приведена схема ГДО гваякола, которая включает по сути две стадии [9]: на первой стадии происходит удаление метильной группы с образованием фенола либо путем разрыва связи С_{sp2}-O с последующей дегидратацией, либо за счет прямого деметоксилирования.



Рис. 1.65. Схема основных маршрутов ГДО гваякола [9] ДМО – деметоксилирование; ДО – деоксигенация; ГИД – гидрирования

На второй стадии происходят параллельные реакции разрыва связи С–О. В соответствии с одним маршрутом, происходит гидрогенолиз связи между углеродом ароматического кольца и гидроксильной группой (ДО) с образованием бензола, альтернативный маршрут протекает через гидрирование ароматического кольца до циклогексанона (ГИД) с последующим удалением кислорода с образованием циклогексена. Также авторы сообщают об образовании более тяжелых соединений за счет реакций метилирования ароматического кольца.

ГДО триглицеридов протекает путем гидрирования двойных связей ненасыщенных алкильных фрагментов, с последующим гидрогенолизом по трем возможным маршрутами: гидрирования с выделением воды и пропана, ГДО с выделением СО, пропана и H₂O и декарбоксилированием (**рис. 1.66**). Селективность того или иного маршрута зависит от условий и катализатора.



Рис. 1.66. Основные маршруты ГДО триглицеридов жирных кислот [430]

Часто в качестве модельного соединения РМ используют карбоновую кислоту (декановую, олеиновую и др.) или соответствующий простой эфир. Предполагаемый каталитический цикл декановой кислоты на непромотированном активном центре MoS₂ показан на **рис. 1.67**.



Рис. 1.67. Предполагаемый каталитический цикл декановой кислоты на непромотированном активном центре MoS₂ [468]

Было предложено [468] существование общего промежуточного продукта между двумя маршрутами ГДО карбоновой кислоты (гидрирование и декарбоксилирование (ДЕК)). Таким интермедиатом могут быть катионные частицы, адсорбированные на активном центре - анионной вакансии S (**рис. 1.68**).



Рис. 1.68. Предполагаемые механизмы реакций ГДО декановой кислоты на непромотированном и промотированном Со активных центрах

Присутствие Со или Ni в сульфидной фазе приводит к повышению основности анионов серы в силу электронных донорных эффектов, располагающихся в непосредственной близости от Со или Ni, таким образом, ускоряя лимитирующую стадию маршрута декарбоксилирования.

Повышение скорости маршрута декарбоксилирования должно обеспечить снижение потребления водорода в ходе гидропереработки РМ. Это реализуется в случае использования промотированных Co(Ni)Mo катализаторов. Тем не менее, сильная адсорбция карбоновых кислот на активных центрах, как было подчеркнуто в этой работе [468], приводит к значительному ингибированию деоксигенации других кислородсодержащих соединений.

Азот- и кислородсодержащие соединения могут конкурировать с основными реактантами при сорбции на активных центрах в процессе ГДО. В частности, вода и кислородсодержащие соединения оказывают ингибирующее воздействие на промышленные сульфидные MoS₂ и CoMoS катализаторы [380-383,435,469-472].

Отмечается, что NiMo/Al₂O₃ катализаторы более устойчивы к действию триглицеридов жирных кислот, метилпальмитата и образующегося CO [382,383]. Однако причины такого поведения не вполне понятны. Бухтиярова с сотр. [383] недавно установили, что природа растворителя также оказывает существенное влияние на превращение метилпальмитата и селективность образования C_{16}/C_{15} алканов. Сделан вывод, что ароматические соединения ингибируют превращения промежуточных О-содержащих соединений, тем самым снижая селективность C_{16}/C_{15} .

Вrunet с сотр. [380] установили, что присутствие кислородсодержащих соединений, независимо от их природы (фенолы, кислоты или СО) ингибирует реакцию ГДС ДБТ и 4,6-ДМДБТ на CoMoS/Al₂O₃ катализаторе (**рис. 1.69**).



Рис. 1.69. ГДС 4,6-ДМДБТ (слева) и ДБТ (Справа) в присутствии О содержащих соединений различной природы на CoMoS/Al₂O₃ катализаторе *Условия: Т = 340 °C, P = 4 МПа*

При этом, отрицательные эффект различен для разных гетероатомных соединений. Декановая кислота наиболее сильный ингибитор из представленных кислородсодержащих соединений в силу более прочной адсорбции. Наблюдаемый эффект основан на конкурирующей адсорбции серо- и кислородсодержащих соединений на поверхности катализатора. Кроме того, кислородсодержащие соединения влияют на оба маршрута протекания реакции ГДС (предварительного гидрирования ДБТ и прямой ГДС) в процессе гидроочистки. Декановая кислота и СО, являющийся продуктом распада кислоты, оказывают набольший ингибирующий

эффект на маршрут прямой ГДС ДБТ. Отмечается, что гваякол по сравнению с фенолом необратимо отравливает катализатор, что обусловлено образованием кокса.

Различия в свойствах активной фазы NiMoS и CoMoS были исследованы методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО и DFT расчетами Travert с сотр. [116]. Рассчитанные характеристики адсорбции СО на различных устойчивых поверхностях CoMoS и NiMoS кластеров, представлены в **табл. 1.25**.

raomina 1.20. Contentia adeoponpolarinoro eto na eto na ripomormpolarinaria moso, peopux					
Степень	Тип	Позиция	$E \rightarrow \mathbf{B}$	$v(CO)_{reop}$,	$\nu(CO)_{3KCH}$,
промотирования, %	ребра	металла	$L_{adc}, 3D$	CM ⁻¹	CM ⁻¹
CoMoS					
25	Μ	Co _{4c}	0.97	2076	2070
	Μ	Mo _{4c}	1.30	2054	2055
	S	Mo _{4c}	0.66	2041	2055
NiMoS					
25	Μ	Ni _{4c}	0.56	2100	2110
	Μ	Mo _{5c}	0.86	2022	2060-2040
	S	Ni _{4c}	0.40	2117	2120

Таблица 1.25. Свойства адсорбированного СО на Со- и Ni-промотированных MoS₂ ребрах

На NiMoS кластере CO адсорбируется на атоме Ni с KЧ = 4 в «верхнем» положении (**рис. 1.70** (справа)), но с гораздо более низкой энергией адсорбции (0.56 эВ) в сравнении с CoMoS (0.97 эВ).



Рис. 1.70. Геометрия молекулы адсорбированного СО на Со-и Ni-MoS кластерах со степенью промотирования 25 %: (слева) М-ребро, Со_{4с}; (справа) М -ребро, Ni_{4c}. Желтые круги, атомы S; бирюзовые– атомы Мо; темные – атомы Со(Ni); серые – атомы C; красные – атомы О.

Таким образом, СО прочнее адсорбируется на CoMoS центрах, чем NiMoS и, следовательно, при прочих равных условиях будет сильнее ингибировать свойства CoMo катализаторов, чем NiMo аналогов.

Badawi с соавт. [381], используя ИК-спектроскопию адсорбированного СО, просвечивающую электронную микроскопию и DFT расчеты изучили влияние воды на стабильность нанесенных сульфидных Мо и СоМо катализаторов. Было установлено, что добавление воды в процессе ГДО 2-этилфенола приводит к незначительному снижению каталитической активности. Этот эффект полностью обратим СоМо-катализаторов частично обратим В случае И для непромотированных Mo катализаторов. Результаты исследования ИКспектроскопии адсорбированного CO свидетельствуют, что обработка катализаторов водой при температуре реакции приводит к сильным И необратимым изменениям числа молибденовых центров непромотированных время отравление водой катализаторов, В то как активных центров промотированных кобальтовых катализаторов менее заметно и полностью обратимо. Анализ снимков ПЭМ ВР позволяет сделать вывод, что воздействие воды в условиях реакции приводит к значительному снижению средней длины частиц активной фазы непромотированных катализаторов и не оказывает влияния на морфологию частиц CoMoS активной фазы. DFT расчеты показали, что промотирование Со ребер кристаллитов MoS₂ приводит к повышению их стабильности в присутствии воды.

Все эти экспериментальные факты позволили сделать вывод, что частицы активной фазы MoS_2 непромотированных Mo-катализаторов, в присутствии воды при температуре реакции, способны терять значительное количество краевых атомов серы, что приводит к изменению морфологии активной фазы и природы активных центров. Для промотированных кобальтом катализаторов отравление водой намного слабее и полностью обратимо, так как атомы кобальта препятствуют обмену атома серы на атом кислорода в частицах активной фазы. Поэтому в реакциях ГДО роль кобальта заключается не только в увеличении активности катализатора, но также проявляется в качестве «стабилизации» активной фазы в присутствии воды.

1.3.2.2 Способы увеличения активности и стабильности сульфидных катализаторов в гидродеоксигенации растительного сырья

Состав сульфидных катализаторов оказывает существенное влияние на их каталитические свойства в ГДО. Как и в случае реакций ГДС, совместное использование Ni(Co) и Mo(W) приводит к синергетическому эффекту в ГДО [430,431,435,440,446]. Тип промотора влияет не только на активность, но и на селективность реакций ГДО. Romero И соавт. [437] изучали влияние промотирования Со и Ni катализаторов MoS₂ на их свойства в ГДО 2-этифенола и обнаружили, что каждый промотор повышает активность в 1.7 раз. Yoosuk и соавт. [462] показали, что в ГДО фенола применение массивных сульфидов Ni-Mo совместно эффективнее, чем применение этих сульфидов по отдельности, при этом максимум активности наблюдался при соотношении Ni/(Ni+Mo) = 0.3. Виі и соавт. [440,441] обнаружили положительный эффект от добавления Со в качестве промотора MoS₂ катализаторов для ГДО гваякола за счет увеличения скорости прямой деоксигенации. Было показано, что в присутствии промотированного катализатора В продуктах деоксигенации преобладают метилзамещенные ароматические углеводороды такие, как толуол, а в случае непромотированного катализатора основным наблюдаемым продуктом являлся метилциклогексен.

В литературе можно отметить противоречия относительно сравнительной активности Ni- и Co-промотированных систем. Так, в [430,431435,437] отмечается, что NiMoS катализаторы обладают более высоким синергетическим эффектом, чем CoMoS, тогда как в [428] установлена обратная зависимость. В [436] делается заключение что, NiMoS лучше в ГДО, чем NiWS, а в [443] показано, что NiWS лучше, чем CoMoS. Такие расхождения могут быть обусловлены не только отличиями в природе активных центров катализаторов и применяемых носителей, но и разницей в составе частиц активной фазы и их морфологии.

Как уже упоминалось ранее, основной проблемой при использовании катализаторов на основе сульфидов переходных металлов для реакций ГДО растительного сырья является их быстрая дезактивация [473] за счет коксования катализатора, а также отравления активный центров азот- и фосфорсодержащими

компонентами, содержащимися в биомассе. Тем не менее, основной причиной дезактивации принято считать именно отложения кокса, который не только блокирует поры носителя, но и осаждается на кислотных центрах. Образование кокса протекает через реакции полимеризации и поликонденсации, скорость которых на прямую зависит как от природы сырья и условий проведения процесса, так и от состава самого катализатора. Так, было отмечено, что в условиях гидроочистки адсорбция фенольных соединений на носителе препятствовала доступу остальных компонентов к активным центрам [474]. Увеличение кислотности катализатора приводит к повышению их активности [475], но при этом ускоряются реакции коксообразования.

Для исследования процесса дезактивации катализаторов в процессе ГДО Попов и соавт. [476] исследовали методом ИК-спектроскопии взаимодействие гваякола, фенола и этилфенолов с CoMoS/Al₂O₃ катализатором. Авторы заключили, что поверхностные свойства носителя, а также природа и основность кислородсодержащих соединений оказывают основное воздействие на процессы взаимодействия и отравления.

В табл. 1.26 представлены данные по образованию кокса на катализаторах в процессе ГДО гваякола. Как можно заметить, катализаторы, синтезированные на более кислотных носителях, более склонны к закоксовыванию.

Varauuparan	Условия г	Содержание		
Катализатор	Температура, К	Давление, бар	Время, ч	кокса, % мас.
γ -Al ₂ O ₃	553	70	3	10.3
K-CoMoS-Al ₂ O ₃	553	70	3	9.5
Pt-CoMoS-Al ₂ O ₃	553	70	3	9.1
CoMoS-Al ₂ O ₃	553	70	3	8.9
CoMoS	553	70	3	2.8
CoMoS-SiO ₂	553	70	3	2.7
CoMoS-Al ₂ O ₃	373	80	5	6.7
Rh/ZrO ₂	373	80	5	1.8
ZrO_2	373	80	5	0.5

Таблица 1.26. Образование кокса на различных катализаторах в ГДО гваякола [477,478]

Echeandia и соавт. [446] обнаружили, что использование углеродных носителей для Ni-W катализаторов приводит к уменьшению закоксованности по

сравнению с катализаторами на основе Al₂O₃ в ГДО фенола. Катализаторы, нанесенные на оксид кремния или углеродные носители, обладали достаточно высокой селективность в ГДО, в то время как образцы, нанесенные на Al₂O₃ проявляли более высокую активность [479]. Sepulveda и соавт. [480], исследуя превращения гваякола на катализаторах ReS₂, нанесенных на Al₂O₃ или SiO₂, пришли к выводу, что на ReS₂/Al₂O₃ начальная скорость превращения гваякола выше за счет прямого образования фенола через стадию деметилирования. Однако ReS₂/SiO₂ катализатор был более активен в ГДО из-за более высокой скорости образования деоксигенированных компонентов. Основными наблюдаемыми продуктами на ReS₂/Al₂O₃ были фенол, пирокатехин и безкислородные УВ, такие, как бензол, циклогексен и циклогексен, в то время как для ReS₂/SiO₂ в качестве основных продуктов отмечены УВ и фенол. Loricera и соавт. [481] при исследовании ГДО анизола на триметаллических CoMoW катализаторах, нанесенных на мезопористые силикаты (SBA-15 И SBA-16), отметили существенные преимущества подобных носителей в части высокой площади поверхности и возможности варьировать структуру носителя. Виі и соавт. [440,441] сравнили свойства MoS₂ и CoMoS катализаторов, синтезированных на различных носителях (Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂), в ГДО гваякола (табл. 1.27).

Karanusaran	Константа скорости ГДО	Удельная каталитическая		
Катализатор	гваякола, 10^{-7} моль г ⁻¹ с ⁻¹	активность, 10^{-4} молек. Мо ат ⁻¹ с ⁻¹		
γ-Al ₂ O ₃	7.9	-		
TiO ₂	1.1	-		
ZrO ₂	1.1	-		
MoS_2	35	6		
CoMoS	222	72		
MoS_2/Al_2O_3	64.2	81		
MoS ₂ /TiO ₂	60.5	-		
MoS_2/ZrO_2	30.5	-		
CoMoS/Al ₂ O ₃	71	93		
CoMoS/TiO ₂	101	-		
CoMoS/ZrO ₂	399	-		

Таблица 1.27. Конверсия гваякола на массивных и нанесенных катализаторах [440,441]

Было также обнаружено, что катализаторы на основе ZrO₂ обладают наибольшей активностью и селективностью. Более того, ГДО гваякола в присутствии CoMoS/ZrO₂ протекала по маршруту удаления метанола с последующим гидрогенолизом фенола до бензола (**рис. 1.71**).



Рис. 1.71. Маршрут ГДО гваякола на CoMoS/ZrO₂ катализаторе [441]

В то же время, при использовании Al₂O₃ в качестве носителя, наиболее активно протекали реакции переноса метильной группы, при этом количество деоксигенированных соединений было достаточно низким (**рис. 1.72**).



Рис. 1.72. Маршрут ГДО гваякола на CoMoS/Al₂O₃ катализаторе [441]

Таким образом, выбор оптимального носителя оказывает существенное влияние на каталитические свойства катализаторов процесса ГДО.

Разработка сульфидных катализаторов для процессов ГДО основывается в большей степени на достижениях и закономерностях, полученных при конструировании катализаторов глубокого ГДС нефтяных фракций. Поэтому очень часто приемы, разработанные для улучшения катализаторов гидроочистки, исследователи пытаются адаптировать для реакций ГДО.
Глава 2. Объекты и методы исследования

2.1 Приготовление катализаторов

2.1.1 Синтез носителей катализаторов

В качестве носителей (*Sup*) использовали образцы γ-Al₂O₃, полученные в лабораторных условиях и коммерческие экземпляры компаний «The Chemical Company BASF» (обозначен как Engelhard), ООО «Новокуйбышевского завода катализаторов» (Л-1) и Всероссийского научно-исследовательского института органического синтеза (ВНИИОС).

Для получения лабораторных образцов использовали порошки гидроксида алюминия (псевдобемит) компании SASOL. Синтез носителей (TH-301, TH-312) осуществляли в следующей последовательности:

- 1) пептизация различных порошков псевдобемита одноосновными кислотами;
- формование путем экструзии с получением гранул в форме цилиндров или трилистников диаметром описанной окружности 1.3 мм;
- 3) сушка в воздушной атмосфере при 60, 80, 120 °С (по 2 ч) и прокаливание со скоростью нагрева 1 °/мин до 550 °С и выдержка в течение 2 ч.

Также на отдельных этапах исследования образцы Al₂O₃ получали следующими способами:

- осаждение гидроксида алюминия из раствора нитрата алюминия аммиаком при pH 8.3 и температуре 38 ⁰C в присутствии полиэтиленгликоля (ПЭГ, Alfa Aesar, молекулярный вес 600 г/моль) в течение 12 ч. Далее следовала формовка, сушка и прокаливание согласно выше описанным условиям. Носитель обозначен *o*-Al₂O₃.
- 2) гидролизом вторичного бутоксида алюминия в присутствии неионогенного ПАВ амфифилического триблоксополимера полиэтилен-гликоль-блокполипропиленгликоль-блок-полиэтиленгликоль Pluronic P123 (Aldrich, молекулярный вес 5800 г/моль, EO₂₀PO₇₀EO₂₀) при 40 ⁰C, с последующим старением геля при 80 ⁰C в течение 24 ч в автоклаве при аутогенном давлении. По окончании старения образцы фильтровали, затем сушили и прокаливали при 240 и 540 ⁰C (2 ч). Носитель обозначен *м*-Al₂O₃.

3) комбинированный способ: для этого смешивали 95 мас. % (в пересчете на Al₂O₃) гидроксида алюминия TH60, с 5 мас. % (в пересчете на Al₂O₃) мезоструктурированного геля, полученного вторым способом. Далее следовала пептизация, формовка, сушка и прокаливание экструдатов согласно первому способу. Носитель обозначен *мn*-Al₂O₃.

Текстурные характеристики полученных носителей представлены в табл. 2.1.

0600000000	Удельная площадь	Удельный объем	бъем Средний радиус		
ОООзначение	поверхности, м ² /г	пор, см ³ /г	пор, Å		
Engelhard	195	0.56	47.8		
Л-1	230	0.76	62.0		
ВНИИОС	243	0.56	28.1		
TH-301	192	0.69	56.8		
TH-312	203	0.73	63.0		
$o-Al_2O_3$	334	0.78	40		
M-Al ₂ O ₃	637	2.71	35		
мп-Al ₂ O ₃	307	0.58	70		

Таблица 2.1. Текстурные характеристики использованных в работе носителей

Кроме того, в работе использовали следующие образцы носителей:

- Al₂O₃, модифицированный цеолитом ВЕТА в аммонийной форме компании Zeolyst (США), имеющий модуль SiO₂/Al₂O₃ = 38, удельную поверхность 710 м²/г (обозначен Al₂O₃-BETA);
- Al₂O₃, модифицированный цеолитом ZSM-5 в аммонийной форме компании Zeolyst (США), имеющий модуль SiO₂/Al₂O₃ = 50, удельную поверхность 425 м²/г (Al₂O₃-ZSM-5);
- сибунит, SiO₂ (Sigma-Aldrich), TiO₂ и ZrO₂ (ChemPur, Германия);
- зауглероженные оксиды C_x/Al₂O₃, C_x/SiO₂, C_x/TiO₂, C_x/ZrO₂ (где x = 0 − 12 мас. % углерода).

Для приготовления цеолитсодержащих носителей 90 % по массе порошка AlOOH (влажность 20 %) смешивали с 10 % цеолита (BETA или ZSM-5). Смесь пептизировали азотной кислотой и полученную массу формовали экструзией. Экструдаты сушили при 60, 80 и 110 °C по 2 ч, затем прокаливали при 550 °C 2 ч.

Синтез зауглероженных носителей типа C_x/Sup выполняли пиролизом смеси этиленгликоля и лимонной кислоты на Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂ при температуре 600 °C в среде N₂ в течение 2 ч на установке, схема которой показана на **рис. 2.1**.



Рис 2.1. Схема установки для получения зауглероженных носителей *1* – баллон с азотом; 2 – редуктор; 3 – вентиль тонкой регулировки; 4 – печь с кварцевой трубкой – реактором; 5 – носитель; 6 –лагометр; 7 – контроллер температуры; 8 – водяной холодильник; 9 – приемник для отделения жидких продуктов пиролиза от газовой фазы; *10* – барботер; *11* – газовый счетчик.

Реакторный блок установки состоял из печи 4 и кварцевой трубки, в которую помещали навеску носителя 5, пропитанного по влагоемкости горячим совместным раствором этиленгликоля и лимонной кислоты. Пиролиз осуществляли при расходе азота 3 л/ч, продукты пиролиза охлаждались в водяном холодильнике и поступали в приемник 9. В зависимости от содержания глицерина в *изо*-пропаноле или лимонной кислоты в смеси с этиленгликолем варьировали содержание углерода в носителе (**табл. 2.2**).

Содержание углерода контролировали методом совмещенного термического анализа на приборе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter при следующих условиях: нагрев до 600 °C со скоростью 10 °C /мин в потоке воздуха с расходом 100 мл/мин.

	Содержание глицерина в	Содержание кокса,
Обозначение носителя	смеси с <i>изо</i> -пропанолом, об. %	мас. %
$C_{0.6}/Al_2O_3$	0.9	0.6
$C_{1.2}/Al_2O_3$	3.3	1.2
$C_{1.5}/Al_2O_3$	6.7	1.5
$C_{2.3}/Al_2O_3$	12.5	2.3
$C_{3.8}/Al_2O_3$	50.0	3.8
$C_{7.0}/Al_2O_3$	100.0	7.0
$C_{12.2}/Al_2O_3$	100.0^{*}	12.2

Таблица 2.2. Содержание углерода в носителях

^{*} - повторная обработка носителя C_{7.0}/Al₂O₃ и пиролиз.

2.1.2 Синтез предшественников и катализаторов

В качестве исходных соединений использовали ПМА (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, CoCO₃·mCo(OH)₂·nH₂O, NiCO₃·mNi(OH)₂·nH₂O, ГПС структуры Андерсона, аммонийную соль декамолибдодикобальтовой ГПК (NH₄)₆[Co₂Mo₁₀O₃₈H₄]×7H₂O (Co₂Mo₁₀ГПС) и H₆[Co₂Mo₁₀O₃₈H₄] (Co₂Mo₁₀ГПК), а также ГПК типа Кеггина (PMo₁₂ГПК и PW₁₂ГПК). Все ГПС были синтезированы по известным методикам [299,482-491]. Для подтверждения их состава и структуры использовали методы элементного анализа, ИК- и КР-спектроскопии, рентгенофазовый анализ (PФА) и СТА. Для создания устойчивого пропиточного раствора использовали комплексообразователи: водные растворы NH₃, H₂O₂, BK, HTA, ЭДТА и ЛК.

Катализаторы готовили методом однократной пропитки носителей по влагоемкости раствором предшественников активных компонентов с последующей сушкой при температурах 80, 100, 120 °C по 2 ч или сушкой и прокаливанием со скоростью нагрева 1°C/мин до 400 °C и выдержкой 2 ч. Содержание металлов контролировали на рентгенофлуоресцентном анализаторе EDX800HS.

Для определения физико-химических свойств, полученные в оксидной форме катализаторы подвергали сульфидированию. Использовалось два способа: 1) газофазное сульфидирование смесью H₂S/H₂ (20 об. % H₂S) при атмосферном давлении и 400 °C в течение 2 ч; 2) жидкофазное сульфидирование проводили смесью ДМДС и керосиновой фракции при 240 °C в течение 10 ч и при 340 °C в течение 8 ч (общее время сульфидирования – 36 ч). Катализаторы извлекали из реактора без контакта с воздухом.

2.2 Определение физико-химических свойств носителей, предшественников и катализаторов

Структуру синтезированных ГПС подтверждали методом ИК-спектроскопии. Образцы кристаллических ГПС таблетировали с порошком KBr и их спектры записывали в диапазоне 400–4000 см⁻¹ на приборе Avatar 360 (FTIR).

Определения фазового состава ГПС, носителей и катализаторов осуществляли на рентгеновском дифрактометре ARLX'TRA с использованием излучения CuK_{α} ($\lambda = 1.54 \text{ E}, 38 \text{ MA}, 43 \text{ kB}$, скорость сканирования 2 °/мин).

Спектры комбинационного рассеяния синтезированных ГПС, образцов зауглероженных носителей и катализаторов были записаны с использованием лазерного KP-спектрометра LabRam ($\lambda = 632.8$ нм) при комнатной температуре. Спектры регистрировали от 100 до 3300 см⁻¹ с точностью до 2 см⁻¹.

Текстурные характеристики были измерены методом низкотемпературной адсорбции N₂ на адсорбционном порозиметре Quantochrome Autosorb-1. Удельная площадь поверхности была рассчитана по модели Брунауэра-Эммета-Тэллера (БЭТ) при относительном парциальном давлении P/P₀ 0.05 – 0.3. Общий объем пор и распределение пор по размерам рассчитывали по десорбционной кривой с использованием модели Баррета-Джойнера-Халенды (ВЈН).

Синтезированные носители и катализаторы в оксидном или сульфидном состояниях исследовали методами термопрограммируемой десорбции NH_3 (NH_3 -ТПД) и термопрограммируемого восстановления (ТПВ). ТПВ проводили на анализаторе **УСГА-101¹** и **ТРDRO 1100²** с использованием детектора по теплопроводности. Образец перед анализом подвергался прокаливанию при 300⁰С в аргоне при атмосферном давлении в течение 1 ч, выделяемая в ходе прокаливания вода адсорбировалась на колонке, заполненной гранулированным NaOH. Анализ проводили в смеси 5 % об. водорода в аргоне при следующих параметрах: объемная скорость потока 30 мл/мин., диапазон температур от комнатной до 850⁰С, скорость нагрева 10⁰С/мин.

¹ Анализы выполнял с.н.с., к.х.н. А.В. Смирнов (МГУ им. М.В. Ломоносова)

² Анализы выполнял н.с., к.х.н. А.В. Можаевым (СамГТУ)

Для выполнения ТПД аммиака образцы предварительно были дегазированы в токе гелия при 550 0 C в течение 1 ч. Адсорбцию аммиака проводили при 60 °C в токе NH₃/N₂ (1:1), очищенного в колонке с NaOH. Полное насыщение образцов с аммиаком было достигнуто в течение 30 мин. Затем слабо связанный NH₃ был удален с образцов за счет нагревания в токе гелия при 100⁰C в течение часа. Далее реактор был охлажден до комнатной температуры. Анализ NH₃-TПД проводили в токе гелия (30 мл/мин) в диапазоне температур 25 до 750⁰C при скорости нагрева 8 0 C/мин.

Зауглероженные носители, сульфидированные и отработанные катализаторы анализировали методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса $(\Im \Pi P)^3$. Спектры ЭПР регистрировали при 20⁰ и –196⁰С на спектрометре отражательного типа ($\lambda \sim 3.2$ см) в отсутствие насыщения в диапазонах поля 0 – 4200 Гс и 3100 – 3500 Гс. Образцы помещали в одинаковые тонкостенные стеклянные ампулы (d = 2 мм, h = 20 мм), вакуумировали до остаточного давления ~ 0.1 Торр при 90 – 100⁰С и запаивали. После регистрации спектра ЭПР на образцы напускали воздух и повторяли измерения

Катализаторы анализировали сканирующей электронной методами микроскопии (СЭМ-EDX) на приборе Jeol JSM-6360A, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР)⁴ на приборах JEM-100СХ, JEM – 2010, Tecnai G2 30 с LaB₆ катодом при ускоряющем напряжении 300 кВ, на ПЭМ Tecnai G2 20 с LaB₆ катодом при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы катализаторов наносили на медную сетку, покрытую углеродной пленкой. Снимки ПЭМ всех образцов получали в светлом поле в условиях недофокусировки без объективной апертуры (фазовый контраст) при увеличении около 200000. Среднюю длину кристаллитов MoS₂ и число слоев в упаковке MoS₂ катализатора определяли, принимая в расчет порядка 400-600 частиц. расположенных на 10-15 различных участках поверхности.

³ ЭПР спектры были получены д.х.н., в.н.с. А.В. Кучеровым (ИОХ РАН)

⁴ Анализы выполнял к.ф.-м.н. П.Р. Казанский (ООО «Системы для микроскопии и анализа» ЦКП «Микроанализ» Технопарк «Сколково»)

Исследование катализаторов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)⁵ проводили на спектрометре Axis Ultra DLD фирмы Kratos с использованием излучения Al K_{α} (hv=1486.6 эВ). Шкала энергий связи (E_{cB}) была предварительно откалибрована по положению пиков остовных уровней Au4f_{7/2} (84.0 эВ) и Cu2p_{3/2} (932.67 эВ). Образцы наносились на двухсторонний проводящий скотч. 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 C1s, Al2p, Co2p, S2p, Mo3d и др.

2.3. Исследование каталитических свойств катализаторов гидроочистки

Каталитические свойства исследовали следующим образом:

- в гидрогенолизе тиофена на импульсной микрокаталитической установке;
- в модельных реакциях гидрирования и гидрогенолиза сера-, кислород- и азотосодержащих соединений и их смесей;
- в процессе гидроочистки БКК на проточной установке;
- в процессе гидроочистки дизельных фракций или вакуумного газойля на проточной установке высокого давления;

2.3.1. Каталитическая активность в ГДС тиофена

Каталитическую активность катализаторов определяли на импульсной микрокаталитической установке (СамГТУ) под избыточным давлением водорода 0.25 атм в реакции гидрогенолиза тиофена в температурном диапазоне 360° С. Навеска катализатора составляла 25 ± 0.5 мг, объем тиофена – 0.2 мкл, количество вколов – не менее 20, интервал вколов – 5 мин. Разделение продуктов реакции осуществляли на кварцевой капиллярной хроматографической колонке с привитой фазой OV – 101. Для записи и обработки хроматограмм применяли

⁵ Анализы были выполнены к.ф.-м.н., с.н.с. К.И. Маслаковым (МГУ им. М.В. Ломоносова)

программное обеспечение UniChrom. Установка состояла из двух основных блоков: микрореактора и хроматографа марки «Цвет-100» (рис. 2.2).



Рис. 2.2. Схема импульсной микрокаталитической установки 1 – баллон с водородом; 2 – редуктор; 3 – запорный вентиль; 4 – блок подготовки водорода; 5 – регулятор водорода; 6 – вентиль тонкой регулировки; 7 – испаритель; 8 – микрореактор; 9 –пламенно-ионизационный детектор; 10 – катализатор; 11 – электрообмотка; 12 – ЛАТР; 13 –контрольная термопара; 14 – АЦП; 15 – манометр; 16 – вентиль тонкой регулировки; 17 – ротаметр; 18 – капиллярная колонка; 19 – термостат; 20 – микрокомпрессор; 21 – фильтр; 22 – ПВМ.

Стационарную активность катализаторов оценивали по величине конверсии тиофена после 20 – 25 вколов при одной температуре реакции (через 5 – 7 мин). Рассчитывали удельную каталитическую активность, равную количеству прореагировавшего тиофена (моль), отнесенному к суммарному количеству металлов катализатора в единицу времени.

2.3.2. Каталитическая активность в ГИД бензола⁶

Каталитическую активность в реакции гидрирования бензола измеряли в проточной установке малого объема при давлении 2.0 МПа в интервале температур 300 – 460⁰С (**рис. 2.3**).

⁶ Автор выражает благодарность к.х.н., с.н.с. И.С. Машковскому (ИОХ РАН) за помощь в проведении экспериментов



Рис. 2.3. Схема проточной установки гидрирования бензола

Навеску катализатора 0.25 – 0.5 мм загружали в реактор в количестве 0.450 г. Водород из баллона пропускали через испаритель-смеситель, в который одновременно подавали бензол. После этого смесь поступала в обогреваемый реактор с катализатором, расход H₂ составил 40 см³/мин, бензола – 0.5 мл/ч.

На выходе из реактора был установлен 6-ходовой кран-дозатор с петлей объемом 1 мл, который обеспечивал инжектирование газообразной пробы катализата в ГЖХ хроматограф «ЛХМ 8М», снабженный катарометром. Хроматографическая колонка 12 м × 3 мм из нержавеющей стали была заполнена сорбентом (15 % Карбовакс 20М на хезосорбе, зернением 0.25 – 0.36 мм). В качестве газа-носителя использовали гелий. В продуктах реакции обнаружен циклогексан и в небольшом количестве (менее 1 мас. %) метилциклопентан. В схеме установки имеется баллон с аргоном, который предназначен для продувки линий установки и катализатора, а также ловушки после дросселя, в которых вымораживанием концентрировали продукты реакции.

За активность катализатора принимали конверсию бензола (%), измеренную в идентичных условиях или удельную каталитическую активность, равную

количеству прореагировавшего бензола (моль), отнесенному к суммарному количеству металлов катализатора в единицу времени. Кроме того, рассчитывали константу скорости, принимая, что реакция подчиняется первому порядку:

$$k = -\frac{F}{m}\ln(1-x) \tag{2.1}$$

где *F* – массовый расход бензола, г/ч; *m* – масса катализатора, г; *x* –конверсия бензола.

2.3.3. Каталитические свойства в реакциях гидрирования и гидрогенолиза модельных сера-, кислород- и азотосодержащих соединений

Каталитические свойства исследовали в модельных реакциях на проточной установке с микрореактором в СамГТУ (**рис. 2.4**).



Рис. 2.4. Схема проточной установки с микрореактором

1 – баллон с водородом; 2 – редуктор (после себя); 3 – бюретка с сырьем; 4 – насос высокого давления; 5 – манометр (давление водорода в системе); 6 – реактор; 7 – водяной холодильник; 8 – фильтр; 9 – сепаратор высокого давления; 10 – сепаратор низкого давления; 11 – манометр (контроль выгрузки из сепаратора ВД); 12 – редуктор (до себя); 13 – ротаметр; 14 – пробоприемник; 15 – вентиль (вход водорода); 16 – вентиль (подача сырья); 17 – вентиль (промывка насоса); 18 – вентиль (выгрузка из сепаратора ВД); 19 – вентиль (выгрузка из сепаратора НД). В реактор 6 загружался катализатор (фракция 0.25 – 0.5 мм) в количестве 0.2 – 0.9 г, разбавленный SiC в соотношении 1:2. Водород поступал в реактор 6 из баллона 1 через редуктор 2, где смешивался с сырьем, подававшимся насосом 4 из мерной бюретки 3. Газо-продуктовая смесь охлаждалась водяным холодильником 7 и поступала в сепаратор высокого давления 9. Каждые 60 мин проводили отбор жидкого катализата из сепаратора низкого давления 10, расход водорода контролировался редуктором.

2.3.3.1 ГДС ДБТ и 4,6-ДМДБТ

В качестве сырья использовали смесь ДБТ (1500 ppm серы) или 4,6-ДМДБТ (300 ppm серы) в *н*-декане, внутренним стандартом являлся *н*-гексадекан (1 мас. %). Условия испытаний: температура 250-340 ^оС, давление H₂ 3.0 МПа, ОСПС 10-40 ч⁻¹, H₂/сырье 700 нл/л. Продукты реакции идентифицировали методом ГЖХ на хроматографе "Кристалл-5000" по временам удерживания коммерчески доступных соединений и хромато-масс-спектрометрически на GCMS-QP2010 Ultra. Каждый опыт при одинаковых условиях проводили в течение 10-15 ч для достижения стационарных значений конверсии сырья. Все исследованные образцы сохраняли активность после 5–6 ч непрерывных испытаний.

В соответствии с основными маршрутами реакции ГДС ДБТ (**рис. 1.7**) были рассчитаны константы скорости реакции (*k*_{HDS}), константа скорости реакции ГДС через маршрут гидрирования (*k*_{HYD}) и через прямое удаление серы (*k*_{DDS}). Активность катализаторов в гидрообессеривании ДБТ оценивали по константе скорости ГДС, рассчитанной по уравнению 1-го порядка:

$$k_{\Gamma \Delta C}^{\Delta FT} = -\frac{F_{\Delta FT}}{m} \ln(1 - x_{\Delta FT}), \qquad (2.2)$$

где $F_{\text{дьт}}$ – расход ДБТ, моль/ч; *m* – масса катализатора, г; $x_{\text{дьт}}$ – конверсия ДБТ, %.

Кроме того, оценивали селективность катализатора, как отношение суммарной концентрации продуктов реакции, полученных по маршруту гидрирования ДБТ (тетрагидродибензотиофен (ТГДБТ), дициклогексил (ДЦГ), циклогексилбензол (ЦБ)), к концентрации бифенила (БФ).

$$S_{\rm HYD/DDS}^{\rm ABT} = \frac{C_{\rm LIFB} + C_{\rm ALIF}}{C_{\rm FP}}$$
(2.3)

Аналогично для реакции ГДС 4,6-ДМДБТ в соответствии с основными маршрутами реакции (**рис. 1.8**) были рассчитаны константы скорости реакции (*k*_{HDS}), константа скорости реакции ГДС через маршрут гидрирования (*k*_{HYD}) и через прямое удаление серы (*k*_{DDS}). Активность катализаторов в гидрообессеривании 4,6-ДМДБТ оценивали по константе скорости ГДС, рассчитанной по уравнению 1-го порядка.

Селективность катализатора рассчитывали, как отношение суммарной концентрации продуктов реакции, полученных по маршруту гидрирования 4,6-ДМДБТ (метилциклогексилтолуол (МЦГТ), 3,3[°]-диметилбициклогексил (3,3[°]-ДМБЦГ)), к концентрации 3,3[°]-диметилбифенила (3,3[°]-ДМБФ):

$$S_{\rm HYD/DDS}^{4,6-\rm ДM\rm Д\rm bT} = \frac{C_{\rm MLIT} + C_{3,3'-\rm MM\rm b\rm LIT}}{C_{3,3'-\rm MM\rm b\rm D}}$$
(2.4)

Для подтверждения отсутствия диффузионных затруднений использовали метод Мадона-Будара [492]. Удельная скорость реакции, отнесенная к количеству нанесенного металла, для катализаторов с одинаковым мольным отношением Со/Мо была приблизительно равна. Изменение массы катализатора при постоянном времени контакта также не влияло на скорость реакции.

2.3.3.2 ГДО гваякола

В работах по исследованию и разработке катализаторов ГДО и совместной гидропереработки нефтяного и растительного сырья, каталитические свойства исследовали в ГДО гваякола. В качестве сырья использовали смесь гваякола (3 мас. %) с ДМДС (1 мас. % серы) в толуоле или циклогексане, внутренним стандартом являлся гексадекан (1 мас. %). «Холостым» экспериментом (без гваякола) было установлено, что толуол устойчив в выбранных условиях испытания. Гваякол также не подвергался термическим превращениям при проведении эксперимента без катализатора. Условия испытаний: температура 260-340⁰С, давление 3.0 МПа, ОСПС 80 ч⁻¹, Н₂/сырье 500 нл/л. Каждый опыт при одинаковых условиях проводили в

течение 10-15 ч для достижения стационарных значений конверсии сырья. Массовый баланс во всех экспериментах был близок к 97 %.

Жидкие продукты идентифицировали методом ГЖХ на хроматографе "Кристалл-5000" по временам удерживания коммерчески доступных соединений и методом хромато-масс-спектрометрии⁷ на приборе GCMS-QP2010 Ultra. Разделение продуктов реакции осуществлялось на кварцевой капиллярной колонке с привитой фазой OV – 101. Анализ углеводородного газа выполняли ГАХ с помощью хроматографа ЛХМ-8МД методом с детектором по теплопроводности. Определение состава газа проводили в токе гелия при 25 0 C с применением двух колонок, работающих параллельно. Основная колонка (6 м × 3 мм) заполнена кирпичом ИНЗ-600 (фр. 0.25 – 0.50 мм), на который нанесен нгексадекан (25 %), предназначена для разделения углеводородов. Дополнительная колонка (1 м × 3 мм), заполненная цеолитами (фр. 0.25 – 0.50 мм), предназначена для разделения H₂, N₂, O₂, CO, CH₄.

Активность катализаторов оценивали по стационарной конверсии гваякола:

$$x_{\rm Gua} = \frac{C_{\rm Gua}^0 - C_{\rm Gua}}{C_{\rm Gua}^0} \cdot 100\%, \qquad (2.5)$$

где C_{Gua}^0 – концентрация гваякола в модельной смеси, % мас.; C_{Gua} – концентрация гваякола в катализате (погрешность определения составляет ±0.01 % мас.), % мас.; x_{Gua} – конверсия гваякола, %.

Степень удаления кислорода *x*_{HDO} оценивали как долю кислорода (мол. %), удаленного из исходного количества гваякола на пути всей его цепочки [493] (**рис. 2.5**):

$$x_{\rm HDO} = \left(1 - \frac{(n_{\rm PhOH} + n_{\rm Cre} + n_{\rm Cyc} + 2 \cdot (n_{\rm Gua} + n_{\rm Cat} + n_{\rm MeCat}))}{2 \cdot n_{\rm Gua}^0}\right) \cdot 100\%,$$
(2.6)

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

⁷ Автор благодарит н.с., к.х.н. Е.Е. Вишневскую (СамГТУ) за идентификацию продуктов реакции ГДО гваякола методом хромато-масс-спектрометрии



Рис. 2.5. Схема ГДО гваякола

ГДО гваякола протекает по двум маршрутам: путем деметилирования (разрыв связи O-CH₃) с образованием пирокатехина, его производных и метана (основной маршрут) и путем деметоксилирования (разрыв связи C_{apom} -O) с образованием фенола и метанола. Далее из фенола образуются *о*- и *n*-крезолы, бензол и циклогексанол, который в дальнейшем превращается в циклогексен и циклогексан. Селективность $S_{Phe/Cat}$ оценивали как отношение концентраций продуктов, образованных путем гидрогенолиза связи C_{apom} -O (фенол, *о*- и *n*-крезолы, бензол, циклогексанол, циклогексен и циклогексан), к концентрации пирокатехина и его производных [493]:

$$S_{\rm Phe/Cat} = \frac{C_{\rm Phe} + C_{\rm Cre} + C_{\rm Cyc} + C_{\rm H}}{C_{\rm Cat} + C_{\rm MeCat}},$$
(2.7)

где C_{Phe} , C_{Cre} , C_{Cyc} , C_{H} – концентрация фенола, крезолов, циклогексанола и продуктов, не содержащих кислород (бензол, циклогексан и циклогексен), соответственно, мас. %; C_{Cat} , C_{MeCat} – концентрация пирокатехина и метилпирокатехинов, соответственно, мас. %.

Дополнительными экспериментами было установлено, что реакция ГДО гваякола описывается кинетическим уравнением 1-го порядка по гваяколу и нулевому – по водороду, что совпадало с результатами [494]. Константы скорости превращения гваякола и деоксигенации кислородсодержащих соединений рассчитывали по уравнению:

$$k_{\text{Gua(HDO)}} = -\frac{F}{W} \ln(1 - x_{\text{Gua(HDO)}}), \qquad (2.8)$$

где *F* – расход гваякола, г/ч; *W* – масса катализатора, г; $x_{Gua(HDO)}$ – конверсия гваякола или степень гидродеоксигенации, %.

Для оценки стабильности катализаторов образцы испытывали по следующей программе: повышение температуры с 260 до 340 °C (с шагом 20 °C и выдержкой 10-15 ч при каждой температуре) при содержании гваякола в сырье – 3 мас. %, затем повышение концентрации гваякола до 6 мас. % при 340 °C и выдержка 20 ч, далее – первоначальный режим (260 °C и 3 мас. % гваякола). Во всех экспериментах давление было равным 3.0 МПа, ОСПС 80 ч⁻¹ и кратность H₂/сырье 500 нл/л. Степень дезактивации в ГДО гваякола (Dd_{Gua}) и удалении кислорода (Dd_{HDO}) рассчитывали по изменению конверсии гваякола и О-содержащих соединений по формуле:

$$Dd_{\text{Gua(HDO)}} = \left(\frac{x_{\text{Gua(HDO)}}^{\text{init}} - x_{\text{Gua(HDO)}}^{\text{s}}}{x_{\text{Gua(HDO)}}^{\text{init}}}\right) \cdot 100\%, \qquad (2.9)$$

где $Dd_{\text{Gua(HDO)}}$ – степень дезактивации катализатора в ГДО гваякола или удалении кислорода, %; $x_{\text{Gua(HDO)}}^{\text{init}}$ – начальная конверсия гваякола или степень удаления кислорода, %; $x_{\text{Gua(HDO)}}^{\text{s}}$ – стационарная конверсия гваякола или степень удаления кислорода после 120 ч непрерывной работы, %.

2.3.3.3 Гидроочистка модельных смесей сера-, кислород- и азотосодержащих соединений

Каталитическую активность исследовали в гидроочистке смесей, состоящих из ДБТ (2 мас. %), нафталина (3 мас. %), хинолина (0-1000 ppm N) и кислородсодержащих соединений (гваякола и додекановой кислоты (0-5 мас. %)). Константы скорости реакций ГДС ДБТ, ГИД нафталина и гидродеазотирования

(ГДА) хинолина определяли, принимая, что реакции протекают по первому порядку и рассчитывали аналогично уравнению (2.1).

Степень удаления азота x_{HDN} рассчитывали как долю азота, удаленного из исходного количества хинолина на пути всей его цепочки превращений (**рис. 2.6**):

$$x_{\rm HDN} = \frac{C_{\rm H}}{C_{\rm N} + C_{\rm Qui} + C_{\rm H}} \times 100\% , \qquad (2.10)$$

где x_{HDN} – степень удаления азота, %; C_{H} –концентрация продуктов реакции ГДА, не содержащих азот (C_{PB} , C_{PCH}), мас. %; C_{N} – концентрация N-содержащих продуктов реакции ГДА (C_{THQui} , $C_{\text{o-APB}}$, $C_{\text{o-ACH}}$), мас. %; C_{Qui} – концентрация хинолина после реакции ГДА, мас. %.



Рис. 2.6. Схема ГДА хинолина

Qui – хинолин; THQui – тетрагидрохинолин; о-APB – *о*-аминопропилбензол; о-APCH - *о*аминопропилциклогексан; PCH – пропилциклогексан; PB - пропилбензол

Для моделирования БКК, в качестве сырья использовали модельную смесь, состоящую из тиофена (1000 ppm), *н*-гексена-1 (36 % мас.) и *н*-гептана (растворитель). В качестве внутреннего стандарта использовали *н*-октан. Отобранные пробы анализировали методом газо-жидкостной хроматографии на газовом хроматографе Кристалл-2000. Разделение продуктов осуществлялось на кварцевой капиллярной хроматографической колонке с привитой фазой OV – 101. Для записи и обработки хроматограмм применяли программное обеспечение UniChrom.

Активность катализаторов в ГДС тиофена оценивали по константе скорости, рассчитанной по уравнению 1-го порядка:

$$k_{\Gamma \Box C} = -\frac{F_{\rm T}}{W} \ln(1 - x_{\rm T}),$$
 (2.11)

где $k_{\Gamma Д C}$ – константы скорости первого порядка (моль г⁻¹ ч⁻¹), x_{T} – конверсия тиофена (% или доли от единицы), F_{T} – расход тиофена (моль/ч), W – масса катализатора (г).

Активность катализаторов в ГИД *н*-гексена-1 оценивали по константе скорости ГИД, рассчитанной по уравнению 1-го порядка:

$$k_{\Gamma \mathcal{W}\mathcal{I}} = -\frac{F_{\Gamma}}{W} \ln(1 - x_{\Gamma}), \qquad (2.12)$$

где $k_{\Gamma U \Pi}$ – константы скорости первого порядка (моль г⁻¹ ч⁻¹), x_{Γ} – конверсия *н*-гексена-1 (% или доли от единицы), F_{Γ} – расход *н*-гексена-1 (моль/ч), W – масса катализатора (г).

Для оценки избирательности катализатора по отношению к одной из параллельно протекающих реакций был использован коэффициент селективности *S*_{HDS/HYDO}, который представляет собой отношение констант скоростей реакций ГДС и ГИД. Его рассчитывали по следующему уравнению [145]:

$$S_{\text{HDS/HYDO}} = \frac{k_{\text{HDS}}}{k_{\text{HYDO}}} = \frac{\ln(1 - x_{\text{T}})}{\ln(1 - x_{\text{H}})},$$
(2.13)

где *x*_T – конверсия тиофена (%), *x*_H – конверсия *н*-гексена-1 (%).

Частоту оборотов в реакциях ГДС тиофена и ГИД *н*-гексена-1 (ТОF_{ГДС} и ТОF_{ГИД}, с⁻¹) рассчитывали по следующим формулам:

$$TOF_{\Gamma \square C}^{T} = \frac{F_{T} \cdot x_{T} \cdot 59}{m \cdot C_{CoMoS} \cdot 3600} \quad \text{M} \quad TOF_{\Gamma \square \square}^{\Gamma} = \frac{F_{\Gamma} \cdot x_{\Gamma} \cdot 59}{m \cdot C_{CoMoS} \cdot 3600}, \quad (2.14)$$

где $F_{T(\Gamma)}$ – расход тиофена и *н*-гексена-1 (моль ч⁻¹), $x_{T(\Gamma)}$ – конверсии тиофена и *н*-гексена-1 соответственно (%), *m* – масса катализатора (г), C_{CoMoS} – содержание кобальта в составе частиц CoMoS фазы (мас. %), определенное методом РФЭС.

2.3.4. Каталитические свойства в процессе гидроочистки нефтяных фракций

Каталитические эксперименты проводили в лабораторной проточной установке (**рис. 2.7**), состоящей из блока подготовки сырья и водорода, реакторного блока и блока стабилизации. Описание работы установки: водород из баллона через запорный вентиль ВЗ.1, регулятор давления РПС. 1, запорный вентиль ВЗ.2 и противопыльный фильтр подается на регулятор расхода газа РРГ1. Далее водород через запорный клапан ВЗ.3, через обратный клапан (OK), предохранительный клапан (ПК) смешивается с сырьем, поступающим из сырьевой емкости с помощью жидкостного насоса. Водородосырьевая смесь поступает в реакторный блок, состоящий из реактора, электрической печи (трехзонной) и системы обратных клапанов. Реакторный блок снабжен контролирующей термопарой, расположенной в слое катализатора.

Для лучшей теплопередачи от стенки реактора к сырью в испарителе сделаны специальные каналы, увеличивающие поверхность теплообмена для испарения, подогрева и перемешивания исходных реагентов. В верхней части реактора расположен слой инертного материала для дальнейшего испарения сырья и смешения его паров с водородом. В средней зоне реактора размещается катализатор, разбавленный карборундом. Блок разделения продуктов состоит из прямоточного холодильника, сепаратора высокого давления и сепаратора низкого давления. После разделения продуктов в сепараторе высокого давления конденсат сливается через регулирующий клапан КР.2 в сепаратор низкого давления СНД. Газовые продукты выходят из сепаратора высокого давления СВД через боковой штуцер, клапан запорный КЗ.2, редуктор обратного давления РДС, поступали в абсорбер, газовый счетчик для контроля выходящего газа и, далее, в вытяжную вентиляцию. Абсорбер заполнен 15% раствором NaOH. Из нижней части сепаратора низкого давления периодически отбирается гидрогенизат для анализа.



Рис. 2.7. Схема лабораторной проточной установки гидроочистки нефтяных фракций

2.3.4.1 Гидроочистка БКК

В качестве сырья использовали БКК с установки каталитического крекинга с лифт-реактором (ЗАО «Рязанская НПК»). БКК предварительно фракционировали на легкую (28-110°С) и тяжелую части (110 °С -КК). Процессу гидроочистки подвергалась только тяжелая фракция бензина. Основные химические характеристики фракции представлены в табл. 2.3.

Таблица 2.3. Основные химические характеристики фракции 110⁰С-КК БКК

Наименование показателя	Значение
Содержание серы, ррт	92.1
Групповой углеводородный состав, %	
<i>н</i> -парафины	1.6
и-парафины	20.8
ароматические углеводороды	55.5
нафтены	8.6
олефины	13.5
ОЧ (ИМ), п.	92

Условия: температура 220-320[°]C, давление 1.5 МПа, ОСПС 4.5-10 ч⁻¹, H₂/сырье 100 нл/л. Катализатор объемом 15 см³ в виде гранул 3-5 мм разбавляли карборундом в соотношении 1:1.

Перед измерением каталитических свойств катализатор сульфидировали прямогонной бензиновой фракцией (110-180°С) с добавлением ДМДС компании Arkema (Франция) в количестве, обеспечивающем дополнительное количество серы – 1 % мас. Сульфидирование проводили в течение 36 ч с выдержкой 10 ч при 230 0 С и 6 ч при 340 0 С.

ГДС активность катализаторов оценивали по степени гидрообессеривания, рассчитанной по формуле:

$$\Gamma \square C = \frac{C_s^0 - C_s}{C_s^0} \cdot 100\%, \qquad (2.15)$$

где $\Gamma \square C_s$ – степень гидрообессеривания (%), C_s^0 – содержание серы в сырье, (ppm), C_s - содержание серы в гидрогенизате (ppm).

ГИД активность катализаторов оценивали по степени гидрирования олефиновых углеводородов, рассчитанной по формуле:

$$\Gamma U \varPi = \frac{C_O^0 - C_O}{C_O^0} \cdot 100\% , \qquad (2.16)$$

где $\Gamma U \square$ – степень гидрирования ОУВ (%), C_o^0 – содержание ОУВ в сырье, (% мас.), C_o - содержание ОУВ в гидрогенизате (% мас.).

Для сырья и полученных гидрогенизатов определяли содержание серы, олефинов, групповой химический состава, октановое число (ОЧ). Для количественного определения отдельных групп углеводородов использовали метод газовой хроматографии с предварительной идентификацией на хромато-массспектрометре GCMS-QP2010 Ultra. Определение общей серы проводили на рентгенофлуоресцентном анализаторе EDX800HS Shimadzu И на волнодисперсионном анализаторе серы Спектроскан SW.

ОЧ определяли по исследовательскому методу на установке УИТ-85М в ЦЗЛ ОАО «Куйбышевский НПЗ» [495].

2.3.4.2 Гидроочистка дизельных фракций

В качестве сырья использовали ПДФ, а также смеси с газойлями вторичных процессов (табл. 2.4).

			ŀ	Компоненты сыр	БЯ
10		M	ABT-8	43-102/2	узк
JNO	Показатель	методы	Прямогонная	Легкии газоиль	Легкии газоиль
Π/Π		испытании	лизепьная	каталитического	замедленного
			фракция (ПЛФ)	крекинга	коксования
			oppending (1124)	(ЛГКК)	(ЛГЗК)
1	Фракционный состав, ⁰ С:				
	- t начала кипения		171	171	154
	- 10% перегоняется при т-ре		222	191	181
	- 50% перегоняется при т-ре	FOCT 2177	278	254	265
	- 90% перегоняется при т-ре	100121//	336	330	351
	- 95% перегоняется при т-ре		351	340	364
	- t конца кипения		363	356	378
	- остаток и потери, % об.		2	2	2
2	Плотность при 20 0 C, кг/м 3	ГОСТ 3900	846	898	857
3	Содержание азота, ррт	ASTM D 4629	134	422	1127

Таблица 2.4. Физико-химические свойства ПДФ, ЛГКК и ЛГЗК

4	Содержание ароматических				
	углеводородов, % мас., в том				
	числе:	EN 12916			
	- моноциклические,	(IP 391)	14.4	33.4	53.0
	- дициклические,		5.9	15.2	9.2
	- трициклические		0.5	2.5	1.6
5	Йодное число, г I ₂ /100 г	ГОСТ 2070	1.2	6.5	49.7
6	Цетановое число	ASTM D 613	51.2	38.1	-
7	Кинематическая вязкость при 20°С, мм ² /с	ГОСТ 33-2000	4.529	3.880	-
8	Температура застывания, ⁰ С	ГОСТ 20287	-15	-15	-
9	Температура помутнения, ${}^{0}C$	EN	0	6	0
		23015:1994	-9	-0	-9
10	Температура вспышки в закрытом тигле, ⁰ С	ГОСТ 6356	62	64	61
11	Содержание серы, % мас.	ГОСТ 51947	1.050	1.305	1.520
12	Содержание меркаптановой	ГОСТ	0.025	0.010	_
	серы, % мас.	22387.2-97	0.025	0.010	
13	Содержание H ₂ S	ГОСТ 22387.2-97	Отс.	Отс.	Отс.
14	Кислотность, мг КОН на 100 см ³ топлива	ГОСТ 5985-79	1.45	1.39	-
15	Зольность, %	ASTM D 482-2003	0.003	0.006	
16	Содержание мех. примесей, %	ГОСТ	Отс.	Отс.	Отс.
		10577-78			
17	Содержание воды, % мас.	ГОСТ Р	Отс.	Отс.	Отс.
		51946-2002			

Процесс гидроочистки проводили при следующих условиях: температура 320-360⁰С, давление 3.5-4.0 МПа, ОСПС 1.5-2.0 ч⁻¹, соотношение водород: сырье 350-600 нл/л. Катализатор объемом 10 см³ в виде гранул 3-5 мм или фракции 0.25-0.5 мм разбавляли карборундом в соотношении 1:2 для уменьшения диффузионных затруднений.

Активность катализаторов в ГДС оценивали по уравнению:

$$\Gamma \square C = \frac{S_{\rm C} - S_{\rm TT}}{S_{\rm C}} \times 100\%$$
, (2.17)

где $\Gamma \square C$ – степень гидрообессеривания, %; S_c – содержание серы в сырье, мас. %; S_r – содержание серы в гидрогенизате, мас. %.

ГДА активность катализаторов оценивали по уравнению:

$$\Gamma \square A = \frac{C_{\rm N}^0 - C_{\rm N}}{C_{\rm N}^0} \cdot 100\%, \qquad (2.18)$$

где $\Gamma \square A$ – степень гидродеазотирования (%), C_N^0 – содержание азота в сырье, (ppm), C_N - содержание азота в гидрогенизате (ppm).

Активность катализаторов в ГИД оценивали по формуле:

$$\Gamma \mathcal{U}\mathcal{I} = \frac{CAr_{\rm C} - CAr_{\rm TT}}{CAr_{\rm C}} \times 100\%, \qquad (2.19)$$

где $\Gamma U \square$ – степень гидрирования ароматических соединений, %; CAr_c – содержание ароматических соединений в сырье, мас. %; CAr_r – содержание ароматических соединений в гидрогенизате, мас. %.

Стабильность работы катализатора оценивали в жестких условиях по ускоренной степени дезактивации: для этого поднимали температуру процесса до 370[°]С и пониженном давлении водорода 1.5 МПа при гидроочистке смесевого сырья и вели процесс в течение 50 ч, далее снижали температуру до 340[°]С и после 20 ч работы снова оценивали каталитическую активность.

Степень дезактивации в ГДС (Dd_{S}) и ГИД ($Dd_{\Pi A Y}$) оценивали по формулам:

$$Dd_{\rm S} = \left(-\frac{C_{\rm S}^{\rm After AD} - C_{\rm S}^{\rm Before AD}}{C_{\rm S}^{\rm Before AD}}\right) \cdot 100\% \text{ M} \quad Dd_{\rm IIAY} = \left(-\frac{C_{\rm IIAY}^{\rm After AD} - C_{\rm IIAY}^{\rm Before AD}}{C_{\rm IIAY}^{\rm Before AD}}\right) \cdot 100\% \quad (2.20)$$

где $C_{\rm S}^{\rm After AD}$, $C_{\rm IIAV}^{\rm After AD}$ – содержание в гидрогенизате серы и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) после УД (ppm, % мас); $C_{\rm S}^{\rm Before AD}$, $C_{\rm IIAV}^{\rm Before AD}$ – содержание в гидрогенизате серы и ПАУ до УД (ppm, % мас).

2.3.4.3 Гидроочистка дизельных фракций и растительного масла

Каталитическую активность определяли в гидроочистке смесевого сырья ПДФ, полученной на ОАО «Куйбышевский НПЗ» и рафинированного подсолнечного масла «Слобода» (0-15 мас. %). Характеристика сырья представлена в **табл. 2.5**.

Испытания проводили при следующих условиях: температура 280-360 ^оС, давление 4.0 МПа, ОСПС 1.0-4.0 ч⁻¹, соотношение водород/сырье 500 нл/л. Катализатор объемом 15 см³ в виде гранул 3-5 мм разбавляли карборундом в соотношении 1:1.

		Сырье			
Показатель	Метод испытания	ПДФ	ПДФ (85 % мас.)		
		(100 % мас.)	+ РМ (15 % мас.)		
Цетановое число, п.	ГОСТ Р 52709-2007	49	50		
Плотность при 20 0 С, кг/м 3	ГОСТ 3900-85	0.837	0.849		
Фракционный состав:	ГОСТ 2177-99				
- температура НК		186	190		
- 10% перегоняется при т-ре		217	217		
- 50% перегоняется при т-ре		278	284		
- 90% перегоняется при т-ре		344	364		
- 95% перегоняется при т-ре		365	372		
- остаток и потери, % об.		3.1	3.0		
Кинематическая вязкость, мм ² /с	ГОСТ 33-2000	5.16	5.20		
Температура вспышки в закрытом	ГОСТ 6356-75	75	74		
тигле, ⁰ С					
Температура застывания, ⁰ С	ГОСТ 20287-91	- 6.5	- 5.5		
Содержание серы, ррт	ГОСТ 50442-92	9209	8031		
Содержание азота, ррт	ASTM D 4629	123	115		
Содержание ароматических	ГОСТ EN 12916-2012				
углеводородов, % мас.:					
моноциклических		20.3	18.4		
бициклических		3.7	2.9		
трициклических		1.5	1.1		

Таблица 2.5. Физико-химические показатели ПДФ и смесевого сырья

Превращения триглицеридов контролировали методом ИК-спектроскопии.

На выбранных режимах и катализаторах нарабатывали образцы гидрогенизатов, для которых было определено цетановое число (**ЦЧ**) по ГОСТ Р 52709 в ЦЗЛ ОАО «Куйбышевский НПЗ».

2.3.4.4 Гидроочистка вакуумного газойля

В качестве сырья использовали вакуумный газойль (**B**Г), полученный в ОАО «Новокуйбышевский НПЗ», имеющий фракционный состав 350-500 ⁰С, содержание серы 1.8 мас. %, ПАУ – 9 мас. %, азота – 900 ррт. Эксперименты проводили на установке, аналогичной показанной на **рис 2.7**, но отличающейся тем, что все сырьевые и продуктовые линии подогревались в связи с высокой вязкостью сырья. Для испытаний использовали катализатор в виде фракции 0.25-0.5 мм в объеме 15 см³, разбавленный карборундом в соотношении 1:1. Условия процесса: температура 360-390⁰С, давление 5.0 МПа, ОСПС 0.5-1.5 ч⁻¹, H₂/сырье 800 нл/л.

Активность и стабильность работы катализатора оценивали по формулам, аналогичным (2.17) – (2.20).

2.4 Методы исследования физико-химических характеристик углеводородного сырья и продуктов

Для углеводородного сырья и продуктов определяли все основные физические и физико-химические свойства.

Плотность определяли пикнометрическим методом при 20 ⁰C [496]. Фракционный состав – на приборе АРНС-9 в соответствии с [497].

Содержание насыщенных, моно-, ди- и триароматических соединений в образцах определяли методом ВЭЖХ⁸ на приборе Prominence 20 и на спектрофотометре UV-1700 [498,499]. Разделение ВЭЖХ проводили на колонке со сверхсшитым полистиролом, в качестве подвижной фазы использовали смесь изопропанол – дихлорметан 4:1. Детектирование проводили на рефрактометрическом и УФ-детекторах ($\lambda = 254$ нм).

Содержание серы определяли на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре EDX800HS. Для количественного определения микросодержаниий азота и серы использовали анализатор Multi EA 5000. Для определения углеводородного состава серосодержащих соединений в нефтяных фракциях использовали газовый хроматограф с атомно-эмиссионным детектором Agilent 7890A GC - JAS AED.

Температуру застывания определяли по ГОСТ 20287-91 [500]. Температура вспышки в закрытом тигле определяли по ГОСТ 6356-75 [501]. Кинематическая вязкость определялась на капиллярном вискозиметре по ГОСТ 33-2000 [502].

⁸ Анализы выполняли с.н.с., к.х.н. Б.Р. Сайфутдинов и доцент, к.х.н. Ю.В. Еремина (СамГТУ) методами ВЭЖХ и УФ-спектрометрии, соответственно

Глава 3. Катализаторы гидроочистки на основе гетерополисоединений и органических хелатонов

Третья глава посвящена исследованию синергетических и размерных эффектов в катализе сульфидами переходных металлов, полученными на основе ГПС и органических хелатонов, и состоит из трех разделов. В *разд. 3.1* представлены результаты исследования физико-химических и каталитических свойств катализаторов, приготовленных на основе ГПС структуры Андерсона $XMo_6\Gamma\Pi C$. В *разд. 3.2* представлены результаты изучения влияния состава и морфологии частиц активной фазы CoMo/Al₂O₃ катализаторов, приготовленных на основе Со₂Mo₁₀ГПА и хелатов кобальта, на их каталитические свойства в реакциях гидрирования и гидрообессеривания. На основе полученных данных обосновываются критерии создания активных компонентов катализаторов глубокой гидроочистки нефтяных фракций и селективного ГДС БКК. В *разд. 3.3* представлены исследования генезиса катализаторов гидроочистки, полученных на основе Co₂Mo₁₀ГПА и цитрата кобальта.

3.1 Исследование синергетического эффекта в катализе би- и триметаллическими сульфидами переходных металлов, полученными на основе гетерополисоединений структуры Андерсона

3.1.1 Состав и физико-химические свойства синтезированных XMo₆/Al₂O₃ и Ni-XMo₆/Al₂O₃ катализаторов

Формирование каталитически активной фазы CoMoS в сульфидном катализаторе предполагает образование в оксидном предшественнике смешанной оксидной фазы CoO(NiO)-MoO₃(WO₃) [102,199].

Как отмечалось в главе I, физико-химические свойства и способ синтеза оксидного предшественника во многом определяют каталитические свойства сульфидной фазы. Однако до настоящего времени вопрос о строении и способе

синтеза оксидного предшественника остается предметом дискуссий И предполагает возможность нахождения новых оксидных структур, перспективных для образования более активной сульфидной фазы. В связи с этим были исследования синергетического эффекта бипроведены В катализе И триметаллическими сульфидами переходных металлов, полученными на основе ГПС структуры Андерсона [510-515].

Синтезированные XMo_6S/Al_2O_3 и Ni₃- XMo_6S/Al_2O_3 катализаторы при близком содержании Мо и Ni (**табл. 3.1**) отличались по составу только выбранным элементом-гетероатомом *X* (8 *d*-элементов 4-го периода, и 3 элемента IIIA группы).

					0 E 5	1			
XMo ₆ S/Al ₂ O ₃ катализаторы					Ni ^a ₃ -XMo ₆ S/Al ₂ O ₃ катализаторы				
Обозначение	Соде	ржание, м	1ac. %	$M_{0+}X$	Содержание, мас. %				Mo+Ni+X
	Mo	Ni (Co)	S	$\frac{1}{S}$	Обозначение	Мо	Ni (Co)	S	S
Мо7ПМА	10.6	-	6.9	0.51	Ni-Mo ₇ ΠMA	10.1	2.8	7.7	0.63
CrMo ₆ ГПС	9.7	-	6.5	0.58	Ni-CrMo ₆ ΓΠC	9.6	2.8	7.3	0.72
MnMo ₆ ΓΠC	9.7	-	6.6	0.57	Ni-MnMo ₆ ΓΠC	10.0	3.2	7.4	0.76
FeMo ₆ ΓΠC	9.6	-	6.5	0.57	Ni-FeMo ₆ ΓΠC	9.8	2.8	7.6	0.70
СоМо ₆ ГПС	10.2	1.1	6.9	0.57	Ni-CoMo ₆ ΓΠC	9.9	3.3	7.5	0.72
ΝίΜο ₆ ΓΠC	10.1	1.0	6.3	0.62	Νί-ΝίΜο ₆ ΓΠC	9.9	3.1	7.5	0.66
CuMo ₆ ГПС	10.1	-	6.7	0.59	Ni-CuMo ₆ ΓΠC	10.2	2.9	7.3	0.76
ZnMo ₆ ΓΠC	10.1	-	6.7	0.59	Ni-ZnMo ₆ ΓΠC	10.3	2.8	7.2	0.77
GaMo ₆ ГПС	10.6	-	6.8	0.61	Ni-GaMo ₆ ГПС	10.5	3.0	7.4	0.77
ΑΙΜο ₆ ΓΠC	9.9	-	6.6	0.56	Ni-AlMo ₆ ΓΠC	9.7	2.8	7.6	0.71

Таблица 3.1. Состав XMo₆S/Al₂O₃ и Ni-XMo₆S/Al₂O₃ катализаторов

^а – Ni вводили из нитрата никеля, соотношение Mo:Ni \approx 2;

Катализаторы имели близкое содержание Мо (~ 10 % мас.), удельную поверхность, размер пор и отличались только природой гетероатома. На дифрактограммах сульфидных катализаторов проявлялась только низкотемпературная фаза γ-Al₂O₃. Поскольку РФА приготовленных катализаторов не показал наличия каких-либо объемных сульфидов (образцы рентгеноаморфны во всех кристаллографических направлениях, т.е. область когерентного рассеяния не превышает 20 Å), то можно предположить, что активная фаза катализаторов находится в ультрадисперсном состоянии.

С использованием ПЭМ было установлено, что в процессе сульфидирования структура нанесенных оксидных прекурсоров разрушается с образованием слоистых частиц (X)MoS₂ (**рис. 3.1**).



Ni-CoMo₆(S) Ni-ZnMo₆(S) **Рис. 3.1.** ПЭМ-снимки образцов катализаторов синтезированных на основе $XMo_6\Gamma\Pi C$, X = Ni, Co, Mn, Zn. Некоторые частицы выделены кругами.

Черные нитевидные полосы на ПЭМ снимке соответствуют слоям кристаллитов MoS₂. Межплоскостное расстояние в них составляет около 0.65 нм, что характерно для базальной плоскости (002) кристаллического MoS₂.

Статистический анализ > 500 частиц на поверхности каждого катализатора показал, что средняя длина кристаллитов $\overline{L} = 3.1-4.4$ нм, а среднее число слоев (*X*)MoS₂ в упаковке $\overline{N} = 1.6-1.8$ (**рис. 3.2**).



Рис. 3.2. Распределение активной фазы по числу слоев в паковке (а) и длине (б) катализаторов, синтезированных на основе ГПС Андерсона

Данные радиального распределения атомов (PPA) К-края Мо, полученные с помощью EXAFS спектроскопии⁹ (**рис. 3.3**) указывают на неоднородный состав частиц Мо на поверхности катализатора.



⁹ Анализы выполнены д.ф.-м.н. Кочубеем Д.И (Институт катализа СО РАН)

Наличие расстояния 1.7 Å, характерного для связи Мо-О, позволяет сделать вывод о неполном сульфидировании оксидного предшественника катализаторов. Пик в области 6 Å, хорошо видимый на кривой РРА для массивного MoS₂, отвечает расстоянию до второго молибдена по линии Mo-Mo-Mo. Его интенсивность резко падает (более чем в 4 раза), если линейность цепочки нарушается или если этого расстояния нет. Во всех образцах интенсивность спектра в этой области на уровне шума, т.е. на поверхности носителя формируются наноразмерные частицы MoS₂ диаметром менее 12 Å.

Анализ состояния гетероэлементов в нанесенных катализаторах является более трудоемкой задачей и может быть оправдан в случае действительно активных катализаторов. Поэтому для синтезированных катализаторов были проведены испытания и в модельных реакциях гидрирования, гидрогенолиза, и в процессах гидроочистки дизельных фракций.

3.1.2 Каталитические свойства в реакциях гидрообессеривания и гидрирования

Конверсия тиофена на XMo_6S/Al_2O_3 катализаторах отличается, особенно в области высоких температур (**рис. 3.4** *a*). Наиболее высокая ГДС активность наблюдается для элементов X = Co, Ni, Cr, Zn и Ga. Катализатор на основе NiMo₆ГПС проявляет более высокую активность, чем катализатор на основе CoMo₆ГПС. Полученные данные для этих двух ГПС полностью согласуются с результатами других авторов [311].

Следует заметить, что атомное отношение Co(Ni)/Mo в данных катализаторах не оптимально (если считать, что гетероатом играет роль промотора). Поэтому мы дополнительно промотировали каталитические системы никелем на стадии внесения компонентов так, чтобы соотношение Mo:Ni в катализаторах было равно 2. Испытания таких промотированных Ni₃-*X*Mo₆(S)/Al₂O₃ катализаторов в ГДС тиофена (**рис. 3.4** *б*) показали, что их активность выше, чем активность *X*Mo₆S/Al₂O₃ катализаторов, что объясняется присутствием никеля. Однако соотношение активностей катализаторов осталось практически прежним. Высокую активность имеют катализаторы с *X* = Ni, Co, Cr и Ga.



Рис. 3.4. Активность $XMo_6(S)/Al_2O_3$ (*a*, *e*) и Ni₃- $XMo_6(S)/Al_2O_3$ (*б*, *c*) катализаторов при разных температурах реакции в ГДС тиофена (*a*, *б*) и ГИД бензола (*e*, *c*), пунктиром обозначена активность катализатора на основе ПМА при 380 и 400 ⁰C X = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga

3.1.3 Взаимосвязь состава сульфидов переходных металлов, полученных на основе гетерополисоединений Андерсона, и их каталитических свойств

Сопоставив удельную каталитическую активность катализаторов с теплотами адсорбции тиофена, рассчитанными методом DFT, на XMoS₂ кластерах Orita с соавт. [509], получаем классическую вулканообразную кривую Сабатье (**рис. 3.5**).



Рис. 3.5. Зависимость активности *X*Mo₆(S)/Al₂O₃ катализаторов в ГДС тиофена от теплоты адсорбции тиофена на кластерах XMoS₂, рассчитанной методом DFT в [509]

Полученные закономерности (**рис. 3.4**) могут быть объяснены, исходя из представлений Chianelli о роли второго металла в смешанных сульфидах *M*MoS [79,111,137]. Роль металла *M* заключается в увеличении или уменьшении электронной плотности на антисвязывающей орбитали Мо в активной смешанной фазе (**рис. 3.6** *a*). Увеличение электронной плотности на Мо приводит к ослаблению связей Мо-S в активной фазе и, следовательно, к уменьшению энергетических затрат для образования активных центров – анионных вакансий. Это наблюдается в случае X = Ni, Co. В случае же с элементами, уменьшающими электронную плотность на атомах Мо (например, Cu), наблюдается обратный эффект, что приводит к уменьшению активности катализатора (**рис. 3.6** *a* и **рис. 3.4** *a*, *б*). Данная теория согласуется в случае смешанных сульфидов типа *X*CrS₂, рассмотренных в работах [510,511] в ГДС тиофена (**рис. 3.6** *в*) и ГИД толуола (**рис. 3.6** *г*).



Рис. 3.6. Активность смешанных сульфидов MS_x/MoS_2 в ГДС ДБТ при 350 °С (*a*); относительная активность (эффект спилловера) катализаторов MS_x/Al_2O_3 разделенных от MoS_2/Al_2O_3 катализатора фракцией SiO_2 (толщина – 5 мм) в ГДС дизельной фракции (*б*); активность смешанных сульфидов MCr_2S_4 в ГДС тиофена (*в*) и гидрировании толуола при 300 °С (*г*). Адаптировано из [111,510-512]

Пунктиром обозначена активность Мо-содержащего катализатора

Авторы также получили в ряду металлов X = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd наиболее активные в ГДС и ГИД системы, соответствующие CoCrS₂ и NiCrS₂. Полученные результаты хорошо согласовались со степенью удаления атомов серы (рис. 3.4 в). Следует отдельно отметить, что полученные результаты согласуются с принципом Сабатье: зависимость активности катализатора от силы взаимодействия реактанта с катализатором проходит через максимум. Поэтому промотор должен увеличивать до оптимального уровня электронную плотность на атоме Мо; в случае высокого донорного эффекта происходит сильное взаимодействие реактантов катализатором С И тем самым снижается каталитическая активность.

B ГИЛ относительной бензола характер активности XMO_6S/Al_2O_3 катализаторов (рис. 3.4 в) практически такой же, как и в ГДС тиофена (рис. 3.4 а). Наибольшую активность проявляли катализаторы с X = Co и Ni. Это, безусловно, близкую природу центров ГИД и ГДС приготовленных указывает на катализаторов. Однако относительные значения ГИД активности Ni₃-XMo₆S/Al₂O₃ катализаторов с дополнительно введенным Ni (рис. 3.4 г) отличаются от таковых, полученных в ГДС тиофена (рис. 3.4 б). Максимальная ГИД активность наблюдается в случае X = Ga и Cr. При добавлении Ni к Ni(Fe, Co)Mo₆(S)/Al₂O₃ катализаторам наблюдается противоположный эффект – ГИД активность катализаторов уменьшается. Количественная разница в ГИД активности Ni₃- XMO_6S/Al_2O_3 и XMo_6S/Al_2O_3 катализаторов в зависимости OT природы гетероэлемента Х представлена на рис. 3.7.



катализаторов при 300, 340 и 380 °C

Согласно [18,20] смешанные сульфиды Fe и Mo, Co и Mo, Ni и Mo образуют фазу типа MMoS: атомы Ni(Co, Fe) располагаются на ребрах плиты MoS₂. Эта способность практически не изучена для других 3*d*-элементов. Полученные данные указывают на то, что центры ГИД могут быть связаны не только с

образованием промотированных активных центов. Действительно, природа сульфида переходного металла (XS_x) оказывает существенное влияние на активацию H₂. Delmon с соавт. [512] установили, что использование трехслойной загрузки катализаторов с верхним по отношению к потоку сырья XS_x/Al_2O_3 (где X = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) и последним MoS_2/Al_2O_3 , разделенных 5 мм слоем SiO₂, приводит к увеличению глубины превращения сырья. Авторы, придерживаясь развиваемой ими модели «дистанционного контроля», объясняют роль XS_x тем, что он активирует молекулы H₂, следствием чего является их диссоциация и спилловер по поверхности SiO₂ к частицам активной фазы MoS₂, нанесенным на Al_2O_3 последнего слоя. Максимальный эффект спилловера наблюдался в случае X = Со и Ni, что связано с высокой эффективностью сульфидов кобальта и никеля активировать молекулярный водород. Наблюдаемый эффект спилловера снижался с увеличением температуры процесса с 325 до 375 °C (рис. 3.6 г). Авторы объяснили это явление уменьшением константы адсорбции водорода с увеличением температуры и, как результат, уменьшением поверхностной концентрации активированного водорода.

Необходимо отметить, что промотирующий эффект в наших экспериментах наблюдался также в случае использования системы Cu//Mo (**рис. 3.6** δ) в отличие от биметаллического массивного катализатора CuS_xMoS₂ (**рис. 3.6** a). В ряду синтезированных катализаторов Ni₃-CuMo₆S/Al₂O₃образец проявлял не самую низкую ГДС и ГИД активность. В ГДС тиофена и ГИД бензола наименьшую активность имеют катализаторы с *X* = Fe.

Итак, наблюдаемый порядок активности катализаторов, приготовленных из ГПС (**рис. 3.4**), можно было объяснить исходя из двух представлений:

1) гетероэлемент X оказывает электронное влияние на Мо, при этом, естественно, полагается, что X встраивается на ребра частиц MoS₂, образующиеся в результате сульфидирования XМо₆ГПА;

2) гетероэлемент X находится в виде отдельного сульфида и активирует молекулярный водород с последующим спилловером к частицам MoS₂. Значительное меньшее (в 6 раз) атомное содержание гетероатома по сравнению с

основным металлом Мо, а также молекулярный контакт обоих металлов в структуре одного ГПА, указывали на низкую вероятность образования отдельных сульфидов при сульфидировании ГПА. Для подтверждения этой гипотезы, были проведены детальные исследования наиболее активных NiMo₆S/Al₂O₃ и CoMo₆S/Al₂O₃ катализаторов.

Методом РФЭС был определен состав частиц на поверхности катализаторов. С помощью программы CasaXPS выполнена деконволюция РФЭ-спектров для расчета содержания Со и Мо частиц. Для каждого металла фотоэлектронный спектр был разложен на главный пик и сателлиты, энергия связи, ширина пика на половине высоте и относительная площадь которых математически связаны с соответствующими характеристиками главного пика. Разложение выполняли с учетом параметров, установленных ранее в работах [513,514], и анализов отдельных оксидных и сульфидных монометаллических катализаторов [515].

На рис. 3.8 представлен РФЭ-спектр Ni 2p и Mo 3d уровней сульфидированного NiMo₆/Al₂O₃ катализатора, разложенного на полосы, относящиеся к трем видам частиц никеля: оксидному никелю Ni²⁺, сульфиду никеля NiS_x и NiMoS фазе; и молибдена: оксид молибдена MoO₃, оксисульфид MoS_xO_y, и дисульфид молибдена MoS₂. Энергии связей представлены в **табл. 3.2**.

Таблица 3.2. Энергии связей, измеренные методом РФЭС для кобальтовых и молибденовых частиц на поверхности сульфидированных Ni(Co)Mo₆/Al₂O₃ катализаторов

Karanusaran	C	$0.2p_{3/2}$		Ν	Ni 2 <i>p</i> _{3/2} Mo 3 <i>d</i> _{5/2}				
Катализатор	CoMoS	CoS _x	Co ²⁺	NiMoS	NiS _x	Ni ²⁺	MoS_2	MoS _x O _y	Mo ⁶⁺
CoMo ₆ ΓΠC/Al ₂ O ₃	778.7	778.1	781.4	-	-	-	228.8	230.1	232.5
NiMo ₆ ГПС/Al ₂ O ₃	-	-	-	853.6	852.9	855.8	228.7	229.9	232.6

Относительное содержание частиц определяли, исходя из соответствующих им площадей пиков. Содержание Мо в частицах MoS₂ вычисляли по формуле:

$$[MoS_{2}] = \frac{{}^{A}MoS_{2}}{{}^{A}MoS_{2} + {}^{A}MoS_{x}O_{y} + {}^{A}Mo^{6+}} \times 100, \qquad (3.1)$$

где A_{MoS_2} , $A_{MoS_2O_y}$ и $A_{Mo^{6+}}$ – площади пиков частиц MoS_2 , MoS_xO_y и Mo^{6+} .


Рис. 3.8. РФЭ-спектр Со 2р (а) уровня (синие пики – Co^{2+} , зеленые – Co_9S_8 , черные – CoMoS фаза) и Мо 3d (b) уровня (синие пики – Mo^{6+} , черные – MoS_2 , розовые – MoS_xO_y , зеленый – S 2s) сульфидированного NiMo₆/Al₂O₃ катализатора

Относительное содержание Со в частицах СоМоЅ фазы вычисляли по формуле:

$$[CoMoS] = \frac{{}^{A}CoMoS}{{}^{A}CoMoS^{+}A_{Co_{9}S_{8}} + {}^{A}Co^{2+}} \times 100, \qquad (3.2)$$

где A_{CoMoS} , $A_{Co_9S_8}$ и $A_{Co^{2+}}$ – площади пиков частиц CoMoS фазы, Co_9S_8 и Co^{2+} .

Определилось также эффективное содержание частиц на поверхности катализатора. Эффективное содержание Со в частицах CoMoS вычисляли по формуле:

$$C_{\text{CoMoS}} = [\text{CoMoS}] \times C(\text{Co}_{\text{T}}), \qquad (3.3)$$

где $C(Co_T)$ – эффективное содержание атомов кобальта на поверхности катализатора, определенное методом РФЭС (% мас.).

Степень декорирования кобальтом частиц активной фазы рассчитывали:

$$(\text{Co/Mo})_{\text{slab}} = \frac{C_{\text{CoMoS}}}{C_{\text{MoS}_2}},$$
(3.4)

где *C*_x – абсолютная концентрация Со (Мо) в СоМоS (МоS₂) частицах (% ат.).

Допуская, что частицы Co(Ni)MoS активной фазы представляют собой идеальные гексагональные структуры [135,136,144,516], становится возможным расчет их геометрических характеристик (**табл. 3.3**).

Таблица 3.3. Определения и формулы для расчета геометрических характеристик частиц активной CoMoS фазы

Обозначение	Определение	Формула для расчета	
\overline{L}	Средняя длина активной фазы (<i>l_i</i> - длина <i>i-го</i> кристаллита; <i>n</i> – общее число кристаллитов)	$\bar{L} = \frac{\sum l_i}{n}$	(3.5)
\overline{N}	Среднее число слоев в кристаллите MoS_2 (n_i -число частиц с N_i слоев)	$\overline{N} = \frac{\sum n_i N_i}{n}$	(3.6)
n_i	Число атомов Мо вдоль одной стороны кристаллита	$n_i = \frac{10 \cdot \overline{L} / 3, 2 + 1}{2}$	(3.7)
Mo _e	Число атомов Мо на ребрах среднего кристаллита MoS ₂	$Mo_{\rm e} = (6n_i - 12)\overline{N}$	(3.8)
$Mo_{ m c}$	Число атомов молибдена на углах кристаллита	$Mo_{\rm c}=6\overline{N}$	(3.9)
Mo_{T}	Общее число атомов Мо в средней частице	$Mo_{\rm T} = (3n_i^2 - 3n_i + 1)\overline{N}$	(3.10)
D	Дисперсность частиц активной фазы MoS_2	$D = \frac{Mo_e + Mo_c}{Mo_T}$	(3.11)
f_{e}	Доля атомов Мо на ребрах кристаллита	f_e =100 × Mo_e/Mo_T	(3.12)
f_{c}	Доля атомов Мо на углах кристаллита	$f_c = 100 \times Mo_c/Mo_T$	(3.13)
f_e/f_c	Отношение количества атомов Мо, расположенных на ребрах кристаллита, к количеству атомов Мо, расположенных на углах	$f_e / f_c = \frac{10 \times \overline{L} / 3, 2 - 3}{2}$	(3.14)
(Co/Mo) _{edge}	Степень промотирования ребер кристаллитов CoMoS ₂	$B (\text{Co/Mo})_{\text{edge}} = \frac{(\text{Co/Mo})_{\text{slab}}}{Mo_{\text{e}} + Mo_{\text{c}}} \cdot Mo_{\text{T}}$	(3.15)
(<i>fe/fc</i>)СоМо	Отношение количества СоМо центров расположенных на ребрах кристаллита, к количеству СоМо центров, расположенных на углах	$\int_{C_{c}} (f_e/f_c)_{CoMo} = f_e/f_c \cdot (Co/Mo)_{edge}$	(3.16)

Состав и физико-химические характеристики Co(Ni)Mo₆ГПС/Al₂O₃ катализаторов в сульфидном состоянии представлены в табл. 3.4.

<u> </u>	5		1 5	T								
Геометрические			Распр	Распределение								
характеристики		Co(Na	Co(Ni) частиц			(Co(Ni))	(Co(Ni))	$C_{\rm CoMoS}$				
активной фазы		(01	(oth. %)		$\left(\frac{\text{Co(Ni)}}{\text{Mo}}\right)$	$\left(\frac{\text{Co(Ni)}}{\text{Mo}}\right)_{\text{slob}}$	$\left(\frac{Mo}{Mo} \right)_{edge}$	$C_{\rm NiMoS,}$				
\overline{T} \overline{T}	17		$CoMoS/CoS_x/Co^{2+}/$			tot	% Mac.					
<i>L</i> , HM	N	D	NiMoS	NiS _x	Ni ²⁺							
3.1	1.6	0.37	67	8	25	0.17	0.14	0.38	0.61			
3.2	1.7	0.36	71	9	20	0.17	0.13	0.36	0.64			
	Геомет характе активн <i>L</i> , нм 3.1 3.2	Геометричес характерист активной фа <i>L</i> , нм <i>N</i> 3.1 1.6 3.2 1.7	I I <td< td=""><td>I I I Геометрические Распр характеристики Со(N: активной фазы (от \overline{L}, нм \overline{N} D 3.1 1.6 0.37 67 3.2 1.7 0.36 71</td><td>I J I J I Геометрические Распределе характеристики Со(Ni) час активной фазы (отн. % \overline{L}, нм \overline{N} D 3.1 1.6 0.37 67 8 3.2 1.7 0.36 71 9</td><td>Геометрические характеристики активной фазы Распределение \overline{L}, нм \overline{N} D \overline{L}, 14 \overline{N} D \overline{L}, 24 \overline{N} D \overline{L}, 25 \overline{N} D \overline{L}, 27 \overline{N} D \overline{L}, 27 \overline{N} D \overline{L} \overline{N} D \overline{N} \overline{N} D \overline{N} \overline{N}</td><td>II</td><td>Геометрические характеристики Распределение Со(Ni) частиц $Co(Ni)$ частиц $Co(Ni)$ частиц активной фазы (отн. %) $CoMoS/CoS_x/Co^{2+/}$ $\left(\frac{Co(Ni)}{Mo}\right)_{tot}$ $\left(\frac{Co(Ni)}{Mo}\right)_{slab}$ \overline{L}, нм \overline{N} D $OOS/CoS_x/Co^{2+/}$ $OOS/CoS_x/Co^{2+/}$ $OOS/CoS_x/Co^{2+/}$ 3.1 1.6 0.37 67 8 25 $O.17$ $O.14$ 3.2 1.7 0.36 71 9 20 $O.17$ $O.13$</td><td>Геометрические характеристики активной фазыРаспределение Со(Ni) частиц (отн. %)$\begin{pmatrix}Co(Ni)\\Mo\end{pmatrix}_{tot}$$\begin{pmatrix}Co(Ni)\\Mo\end{pmatrix}_{edge}$$\overline{L}$, нм$\overline{N}$$D$<math>\begin{pmatrix}Co(Ni)\\MoS/CoS_x/Co^{2+/}\\NiMoS$\begin{pmatrix}Co(Ni)\\Mo\end{pmatrix}_{tot}$$\begin{pmatrix}Co(Ni)\\Mo\end{pmatrix}_{edge}$3.11.60.37678250.170.140.383.21.70.36719200.170.130.36</math></td></td<>	I I I Геометрические Распр характеристики Со(N: активной фазы (от \overline{L} , нм \overline{N} D 3.1 1.6 0.37 67 3.2 1.7 0.36 71	I J I J I Геометрические Распределе характеристики Со(Ni) час активной фазы (отн. % \overline{L} , нм \overline{N} D 3.1 1.6 0.37 67 8 3.2 1.7 0.36 71 9	Геометрические характеристики активной фазы Распределение \overline{L} , нм \overline{N} D \overline{L} , 14 \overline{N} D \overline{L} , 24 \overline{N} D \overline{L} , 25 \overline{N} D \overline{L} , 27 \overline{N} D \overline{L} , 27 \overline{N} D \overline{L} \overline{N} D \overline{N} \overline{N} D \overline{N}	I I	Геометрические характеристики Распределение Со(Ni) частиц $Co(Ni)$ частиц $Co(Ni)$ частиц активной фазы (отн. %) $CoMoS/CoS_x/Co^{2+/}$ $\left(\frac{Co(Ni)}{Mo}\right)_{tot}$ $\left(\frac{Co(Ni)}{Mo}\right)_{slab}$ \overline{L} , нм \overline{N} D $OOS/CoS_x/Co^{2+/}$ $OOS/CoS_x/Co^{2+/}$ $OOS/CoS_x/Co^{2+/}$ 3.1 1.6 0.37 67 8 25 $O.17$ $O.14$ 3.2 1.7 0.36 71 9 20 $O.17$ $O.13$	Геометрические характеристики активной фазыРаспределение Со(Ni) частиц (отн. %) $\begin{pmatrix}Co(Ni)\\Mo\end{pmatrix}_{tot}$ $\begin{pmatrix}Co(Ni)\\Mo\end{pmatrix}_{edge}$ \overline{L} , нм \overline{N} D $\begin{pmatrix}Co(Ni)\\MoS/CoS_x/Co^{2+/}\\NiMoS\begin{pmatrix}Co(Ni)\\Mo\end{pmatrix}_{tot}\begin{pmatrix}Co(Ni)\\Mo\end{pmatrix}_{edge}3.11.60.37678250.170.140.383.21.70.36719200.170.130.36$			

Таблица 3.4. Состав и физико-химические характеристики синтезированных Co(Ni)Mo₆ГПС/Al₂O₃ катализаторов в сульфидном состоянии

Большая часть гетероатомов Со или Ni (~70 %) в Co(Ni)Mo₆ГПС/Al₂O₃ катализаторах находится на ребрах кристаллитов MoS₂, т.е. CoMoS или NiMoS частицах. Доля гетероатомов, находящихся в отдельных сульфидах CoS_x и NiS_x, составляет 8 и 9 %, соответственно. Отношение поверхностных концентраций (ат. %) Со или Ni к Mo (Co(Ni)/Mo)_{tot} составляет 0.17, при этом степень заполнения ребер кристаллитов Ni или Co достигает лишь 0.36-0.38.

Таким образом, найденный порядок, в котором изменялась активность $XMo_6(S)/Al_2O_3$ катализаторов (**рис. 3.4**) в зависимости от природы гетероатома *X*, обусловлен образованием смешанных активных центров *XMoS*, имеющих отличную активность, чем КНЦ Mo^{IV} в MoS_2 . Вклад эффекта спилловера в катализе сложными сульфидами переходных металлов потребовал отдельного изучения, представленного в *разд. 5.2.3*.

3.1.4 Каталитические свойства в гидроочистке модельного бензина каталитического крекинга

При изучении поведения полученных катализаторов в гидроочистке смеси тиофена и *н*-гексена-1 (**рис. 3.9**) было установлено, что активность в ГДС и ГИД, а также коэффициент селективности зависят от природы центрального атома в *X*Mo₆ГПС.



Рис. 3.9. ГДС и ГИД активности и коэффициент селективности *X*Mo₆S/Al₂O₃ катализаторов *Пунктирная, штрихпунктирная и сплошная линии* – конверсии тиофена, *н-гексена-1 и коэффициент селективности Mo/Al₂O₃ катализатора, соответственно.*

Наибольшую ГИД активность проявили катализаторы, содержащие в своем составе Mn, Fe, Ni и Zn, а максимальную ГДС активность – катализаторы с Co и Ni в качестве гетероатомов. Причем NiMo₆ГПС/Al₂O₃ проявил большую активность, чем CoMo₆ГПС/Al₂O₃, что хорошо согласуется с литературными данными. Для всех катализаторов, за исключением образцов, синтезированных из NiMo₆ГПС и CoMo₆ГПС, величина конверсии *н*-гексена-1 превышала уровень конверсии тиофена. Образец сравнения, синтезированный из традиционного ПМА, проявил высокую ГИД активность и среднюю ГДС активность.

Коэффициент селективности всех $XMo_6\Gamma\Pi C/Al_2O_3$ катализаторов, кроме образцов, синтезированных из NiMo₆ГПС и CoMo₆ГПС, не превысил 1. Для образца сравнения величина $S_{HDS/HYDO}$ составляла 0.46. Это означает, что непромотированный Mo₇ПMA/Al₂O₃ катализатор не обеспечивает оптимального соотношения ГДС и ГИД активностей, что приводит к низкому значению селективного фактора.

Полученные данные по зависимости коэффициента селективности от состава смешанной сульфидной фазы согласуются с DFT-расчетами, которые указывают на вулканообразный характер зависимости $S_{HDS/HYDO}$ от энергии связи металл-сера в массивных сульфидах переходных металлов [352]. Как в случае с массивными, так и в случае с нанесенными катализаторами, наибольшей ГДС/ГИД селективностью обладает «смешанная» CoMoS фаза, наличие которой является обязательным условием для синтеза катализатора, обладающего селективным фактором > 1, т.е. для которого скорость реакций ГДС будет выше скорости реакций ГИД. Проведенные исследования показали, что Ni(Co)Mo₆S/Al₂O₃ катализаторы содержат частицы активной фазы, не полностью заполненные Ni или Co (**табл. 3.4**). Поэтому исследование степени промотирования MoS₂ на селективность в гидроочистке БКК потребовало дальнейшего изучения.

- 3.2 Изучение влияния состава и морфологии активной фазы CoMo/Al₂O₃ катализаторов, приготовленных на основе Co₂Mo₁₀ГПА и хелатов кобальта, на их каталитические свойства в реакциях гидрообессеривания и гидрирования
- 3.2.1 Характеристики катализаторов, приготовленных на основе Со₂Мо₁₀ГПА и хелатов кобальта

Катализаторы синтезировали методом пропитки по влагоемкости Al₂O₃ (Л-1) водными растворами активных компонентов [516]. СоМо₆/Al₂O₃ и Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ образцы были приготовлены из растворов аммонийных солей CoMo₆/ΠС и Co₂Mo₁₀/ΠС, соответственно. Образец сравнения Mo₇ΠMA/Al₂O₃ был синтезирован на основе ПМА. Co₃[*Chel*]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ (где *Chel* = HTA, ЭДТА, ЛК и ВК) катализаторы готовили из водных растворов Co₂Mo₁₀/ПК, CoCO₃ и одного из комплексонов в мольном отношении *Chel*/Co = 1.5/1. Для растворения НТА и ЭДТА использовали аммиачный раствор. Катализатор, синтезированный из Co соли Co₂Mo₁₀/ПК без комплексона, был использован в качестве образца сравнения. Расчетное содержание Мо и Со в катализаторах составляло 10 и 3 % мас., соответственно. Все образцы были высушены при 60, 80, 110°С по 2 ч и сульфидированы газофазно в токе H₂S/H₂.

Состав синтезированных катализаторов представлен в табл. 3.5.

Обозначение катализатора	Наличие в пропиточном растворе		Co/M	Содержание в катализаторе, мас. %		Te xapa	Текстурные характеристики		
	Co ²⁺	$\mathrm{NH_4}^+$	U	Мо	Со	S _{БЭТ} , м²/г	V _р , см ³ /г	R _{эφ} , Å	
CoMo ₆ /Al ₂ O ₃	_	+	0.16	9.9	1.0	184	0.59	61.7	
Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	_	+	0.20	10.0	1.2	183	0.58	61.7	
Co_3 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	+	_	0.31	9.9	3.1	170	0.46	61.7	
$Co_3[HTA]\text{-}Co_2Mo_{10}/Al_2O_3$	+	+	0.32	10.0	3.2	168	0.46	61.8	
Со ₃ [ЭДТА]-Со ₂ Мо ₁₀ /Al ₂ O ₃	+	+	0.30	10.1	3.0	172	0.46	61.8	
$Co_3[JIK]$ - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	+	_	0.30	10.1	3.0	170	0.46	61.8	
$Co_3[BK]-Co_2Mo_{10}/Al_2O_3$	+	_	0.30	10.1	3.0	170	0.46	61.7	

Таблица 3.5. Характеристика синтезированных CoMo/Al₂O₃ катализаторов

Синтезированные катализаторы имеют близкие текстурные характеристики. Характер распределения пор по размерам в катализаторах и в носителе был одинаковым, что указывает на однородное заполнение поверхности активными компонентами. После сульфидирования образцов удельная площадь поверхности и общий объем пор сократились на 13 – 32 % по сравнению с исходным носителем. Средний радиус пор уменьшился на 0.2 – 0.3 Å.

С целью исследования состава и структуры полиоксометаллатов на поверхности катализаторов после пропитки и сушки были записаны КР-спектры синтезированных образцов в оксидной форме (**рис. 3.10**).



Рис. 3.10. КР-спектры (а) Co₂Mo₁₀ГПС, (б) Co₂Mo₁₀/Al₂O₃, (в) Co₃-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃, (г) Co₃[HTA]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃, (д) Co₃[ЭДТА]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃, (е) Co₃[ЛК]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃, (ж) Co₃[ЯК]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализаторов, высушенных при 110 °C

Для всех катализаторов наблюдалась полоса поглощения CM^{-1} , 946 953 при которая характерна ДЛЯ симметричного колебания связи Mo=O В полиоксометаллатных частицах [177,517]. Предположительно, данные частицы слабо взаимодействуют с носителем, что проявляется в увеличении ГДС [106,517]. Для активности образцов, синтезированных с использованием хелатонов, наблюдается сдвиг полосы поглощения в область меньших длин волн, что происходит за счет взаимодействия молибденовых Co частиц С комплексом. Агломерация частиц на поверхности носителя С образованием объемных оксидов таких. как МоО₃, СоМоО₄ и др.,

не наблюдалась, что указывает на хорошую дисперсность полиоксометаллатных частиц. Для катализаторов, синтезированных с использованием НТА и ЭДТА в качестве комплексонов, наблюдалась полоса поглощения при 901 см⁻¹, которая может являться свидетельством присутствия на поверхности молибденовых частиц структуры Андерсона (CoMo₆– или AlMo₆ГПА) [519]. Данные образцы отличает от остальных присутствие в пропиточном растворе, а значит и на поверхности катализатора, ионов NH₄⁺ (**табл. 3.5**). Известно, что ГПА сохраняет свою структуру при низких pH и высокой концентрации Мо [294]. Следовательно, излишнее количество ионов аммония в двух данных катализаторах могло стать причиной разложения ГПС с образованием структур типа Андерсона. Ранее было показано, что термическое разложение частиц Co₂Mo₁₀ГПА протекает через образование CoMo₆ГПА [308]. Кроме того, на поверхности Al₂O₃ частицы оксида молибдена в присутствии NH₄⁺ могут взаимодействовать с Al³⁺ с образованием AlMo₆ГПА [225,520].

Дифрактограммы полученных образцов катализаторов в сульфидном состоянии показаны на рис. 3.11.



Рис. 3.11. Дифрактограммы синтезированных катализаторов (a) Co₃[Co₂Mo₁₀ГПК]; (b) Co₃(HTA)_{4.5}-Co₂Mo₁₀ГПК; (c) Co₃(ЭДТА)_{4.5}-Co₂Mo₁₀ГПК; (d) Co₃(ЛК)_{4.5}-Co₂Mo₁₀ГПК; (e) Co₃(BK)_{4.5}-Co₂Mo₁₀ГПК.

Отдельные фазы различных возможных соединений (среди них сульфиды переходных металлов CoS, Co₉S₈, MoS₂, оксиды MoO₂, CoMoO₄, шпинель CoAl₂O₄) не были найдены в полученных образцах. Реплики на дифрактограммах относятся только к γ -Al₂O₃.

Методом РФЭС был определен детальный количественный состав сульфидной фазы синтезированных катализаторов (**рис. 3.12**).



Рис. 3.12. РФЭ-спектры Mo3*d* (A) и Co2*p* (B) катализаторов в сульфидном состоянии: (a) Co₂Mo₁₀/Al₂O₃, (б) Co₃-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃, (в) Co₃[HTA]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃, (г) Co₃[ЭДТА]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃, (д) Co₃[ЛК]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ и (е) Co₃[BK]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃.

Мо 3*d* спектр содержит Мо $3d_{5/2}$ пик 228.8 эВ, характерный для дисульфида молибдена MoS₂, в то время как Со $2p_{3/2}$ пик при энергии связи ~778.6 эВ на спектре Со 2р уровня соответствует кобальту в сульфидном окружении. Пик при энергии связи 226.1 эВ соответствует атомам сере (S 2s). Энергии связей основных пиков представлены в **табл. 3.6**.

Karauuaaron		Co 2 <i>p</i> _{3/2}			Mo 3 <i>d</i> _{5/2}		S_{2n} S_{2}^{2-}
Катализатор	CoMoS	Co_9S_8	Co ²⁺	MoS_2	MoS_xO_y	Mo ⁶⁺	$- 3 2 p_{3/2} 3$
CoMo ₆ /Al ₂ O ₃	778.8	778.2	781.5	228.8	230.0	232.7	161.6
Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	778.7	778.2	781.5	228.8	230.0	232.7	161.5
$Co_3\text{-}Co_2Mo_{10}/Al_2O_3$	778.8	778.2	781.5	228.7	230.0	232.6	161.6
$Co_3[HTA]\text{-}Co_2Mo_{10}/Al_2O_3$	778.8	778.2	781.4	228.8	230.0	232.6	161.5
$Co_3[ЭДТА]-Co_2Mo_{10}/Al_2O_3$	778.8	778.2	781.4	228.9	230.1	232.7	161.6
$Co_3[JIK]\text{-}Co_2Mo_{10}/Al_2O_3$	778.8	778.2	781.5	228.9	230.1	232.6	161.6
$Co_3[BK]\text{-}Co_2Mo_{10}/Al_2O_3$	778.8	778.1	781.5	228.8	230.0	232.7	161.6
	778.8	778.2	781.5	228.8	230.0	232.7	161.6
Среднее значение	± 0.1	±0.1	± 0.1	±0.1	±0.1	±0.1	± 0.1

Таблица 3.6. Энергии связей (эВ), измеренные методом РФЭС для кобальтовых, молибденовых и сульфидных частиц на поверхности сульфидных CoMo₆/Al₂O₃, Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ и Co₃[Chel]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализаторах

Энергии связей основных пиков соответствуют значениям, представленным paнee [168,514,521-523]. Согласно Торѕе с сотр. [522], разница в энергиях связей Co2p_{3/2}-S2p и Co2p_{3/2}-Mo3d_{5/2} являются характеристикой кобальтовых атомов в CoMoS фазе. В **табл. 3.7** представлены значения разницы между основными пиками Co 2p_{3/2}, Mo 3d_{5/2} и S 2p_{3/2}.

Таблица 3.7. Разница в энергиях связей для CoMoS и Co₉S₈ частиц

Разница уровней	Δ Энергий связей (эВ)
Со 2p _{3/2} – Мо 3d _{5/2} в СоМоЅ фазе	550.0
Мо 3d _{5/2} – S 2p _{3/2} в СоМоЅ фазе	67.2
Со 2p _{3/2} – S 2p _{3/2} в СоМоЅ фазе	617.2
Со $2p_{3/2} - S \ 2p_{3/2}$ в Со $_9S_8$ фазе	616.6

Содержание частиц на поверхности сульфидных CoMo₆/Al₂O₃, Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ и Co₃[*Chel*]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализаторов представлено в **табл. 3.8**.

			Содержание Co ¹ , мас. %		Распределение, % отн.						
Катализатор/ Al_2O_3	$\left(\frac{\text{Co}}{\text{Mo}}\right)_{\text{tot}}$	$\left(\frac{\text{Co}}{\text{Mo}}\right)_{\text{edge}}$	$\frac{S}{Mo+Co}$	<u> </u>	C_{coMoS}^{\prime}	Со частиц			Мо частиц		
				C _{CoMoS}		CoMoS	CoS _x	Co ²⁺	MoS ₂	MoS _x O _y	Mo ⁶⁺
CoMo ₆	0.16	0.35	1.81	0.35	0.11	71	9	20	82	13	5
Co_2Mo_{10}	0.20	0.43	1.64	0.45	0.14	63	2	35	77	10	13
Co_3 - Co_2Mo_{10}	0.52	0.65	1.74	0.73	0.43	28	35	37	73	12	15
Co ₃ [HTA]-Co ₂ Mo ₁₀	0.47	0.93	1.63	0.85	0.30	38	26	36	68	18	14
Со ₃ [ЭДТА]-Со ₂ Мо ₁₀	0.50	0.69	1.63	0.86	0.21	36	30	34	75	12	13
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀	0.49	1.12	1.77	1.26	0.72	49	16	35	73	13	14
Co ₃ [BK]-Co ₂ Mo ₁₀	0.48	0.77	1.57	0.83	0.52	35	31	34	74	13	13

Таблица 3.8. Состав и характеристики сульфидных $CoMo_6/Al_2O_3$, Co_2Mo_{10}/Al_2O_3 и $Co_3[Chel]$ - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3 катализаторов

¹ – *C_{соМоS}* – эффективное содержание Со в кристаллитах CoMoS, *C[/]_{СоМоS}* – эффективное содержание Со в полислойных частицах CoMoS фазы, рассчитанное по формуле (3.17).

Тип прекурсора оказывает значительное влияния на содержание кобальтовых и молибденовых частиц, степень промотирования и эффективное содержание кобальта в CoMoS фазе. CoMo₆/Al₂O₃ образец обладает наименьшей степенью промотирования, при этом относительное содержание Со в СоМоЅ фазе для данного катализатора наибольшее (71 отн. %), по сравнению с остальными образцами. Увеличение содержания Со в катализаторе приводит к росту степени промотирования, а, следовательно, и эффективному содержанию Со в CoMoS фазе. Однако относительное содержание Со в CoMoS фазе и Мо в MoS₂ сокращается с 71 до 28 отн.% и с 82 до 73 отн.% соответственно. Тип комплексона в Co₃[*Chel*]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализаторах также влияет на состав частиц на поверхности носителя. Хотя общее соотношение Со к Мо (Co/Mo)_{tot} в $Co_3[Chel]-Co_2Mo_{10}/Al_2O_3$ катализаторах было примерно равным, степень промотирования кристаллитах MoS₂ (Co/Mo)_{slab} значительно различалась и была выше в образцах, приготовленных с использованием хелатирующих реагентов. Таким образом, совместное использование Со₂Мо₁₀ГПА и хелатных комплексов для синтеза катализаторов позволяет более селективно получать CoMoS фазу. Известно, что полислойные кристаллиты могут иметь более высокую активность, чем однослойные. Поэтому было рассчитано эффективное содержание Со в полислойных частицах СоМоЅ фазы:

$$C'_{\rm CoMoS} = C_{\rm CoMoS} \times F_{\rm multi-slab}, \qquad (3.17)$$

где *F*_{multi-slab} – количество полислойных частиц (по результатам ПЭМ измерений).

Значения C'_{CoMoS} для катализаторов с ВК и ЛК было выше, а для образцов с НТА и ЭДТА ниже, чем для образца сравнения Co₃-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃. Подобная разница объясняется различием морфологических характеристик частиц активной фазы, в частности, отличиями в содержании частиц с числом слоев MoS₂ > 1.

Для определения геометрических характеристик активной фазы синтезированные катализаторы исследовали методом ПЭМ ВР (**рис. 3.13**).



(B) Рис. 3.13. ПЭМ-снимки Co₃(*Chel*)-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализаторов: (а) Co₃-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃, (б) Co₃[HTA]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃, (в) Co₃[ЭДТА]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃, (г) Co₃[ЛК]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃

Распределение сульфидных частиц по их размерам представлено на **рис. 3.14**. Средняя длина частиц CoMoS активной фазы \overline{L} варьировалась в катализаторах от 3.0 до 4.2 нм, среднее число слоев в кристаллите (Co)MoS₂ \overline{N} находилось в пределах 1.3 – 2.2.



Рис. 3.14. Распределение сульфидных частиц по размерам: средней длина (А) и среднему числу слоев (Б): (а) Co₂Mo₁₀/Al₂O₃, (b) Co₃-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃, (c) Co₃[HTA]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃, (d) Co₃[ЭДТА]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃, (e) Co₃[ЛК]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ and (f) Co₃[BK]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃

Применение хелатонов в синтезе катализаторов оказывает влияние на морфологию образующейся активной фазы. Использование НТА, ВК и ЛК приводит к увеличению средней длины кристаллитов с 3.8 до 4.2 нм. При этом среднее число слоев в упаковке (Co)MoS для катализаторов, синтезированных без комплексона, с применением ЛК и ВК существенным образом не изменяется и находится на уровне 2. В то же время использование НТА и ЭДТА приводит к сокращению среднего числа слоев в упаковке (Co)MoS до 1.3-1.5.

Отношение активных центров, расположенных на ребрах, к активным центрам, расположенным на углах, растет с увеличением средней длины кристаллиты. Максимальная величина (f_e/f_c) характерна для катализатора, синтезированного с использованием НТА, минимальная – для Co₃[ЭДТА]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ образца (**табл. 3.9**).

Обозначение катализатора	\overline{L} , HM	\overline{N}	D	(f_e/f_c)	(fe/fc) _{CoMo}	(Co/Mo) _{edge}
CoMo ₆ /Al ₂ O ₃	3.2	1.7	0.36	3.5	1.2	0.35
Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	3.0	1.4	0.38	3.2	1.4	0.43
$Co_3\text{-}Co_2Mo_{10}/Al_2O_3$	3.8	1.9	0.31	4.4	2.9	0.65
$Co_3[HTA]-Co_2Mo_{10}/Al_2O_3$	4.2	1.5	0.28	5.1	4.7	0.93
Со ₃ [ЭДТА]-Со ₂ Мо ₁₀ /Al ₂ O ₃	3.3	1.3	0.35	3.7	2.5	0.69
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ /Al ₂ O ₃	4.0	2.2	0.29	4.8	5.3	1.12
$Co_3[BK]$ - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	4.0	2.1	0.29	4.8	3.7	0.77

Таблица 3.9. Геометрические характеристики активной фазы

Принимая во внимание «реберно-обручевую» модель, предложенную Daage и Chianelli [72], согласно которой центры ГИД являются более координационноненасыщенными, чем центры ГДС, и располагаются на «обручах» кристаллитов MoS_2 , а центры ГДС – на «ребрах», должна существовать хорошая корреляция между селективным фактором и величиной f_e/f_c . Однако кобальт только частично декорирует кристаллиты MoS_2 , поэтому величина f_e/f_c будет более объективной, если при ее расчете учитывать степень промотирования ребра кристаллита MoS_2 .

Как можно заметить из табл. 3.9 степень промотирования ребер кристаллитов активной фазы также зависит от типа используемого хелатона.

Наибольшую величину отношения Co/Mo на ребрах CoMoS обеспечивает использование ЛК в качестве комплексона. Также наибольшее отношение $(f_e/f_c)_{CoMo}$ характерно для образца, синтезированного с использованием ЛК, наименьшее – для CoMo₆/Al₂O₃ катализатора.

Различное влияние комплексонов на морфологию активной фазы может быть объяснено с точки зрения взаимодействия между прекурсорами и поверхностью носителя для каждого катализатора. Так, в соответствии с табл. 3.9 использование ЛК и ВК уменьшает взаимодействие оксидных предшественников с носителем, что приводит к небольшому увеличению среднего числа слоев в упаковке (Co)MoS. Напротив, применение НТА и ЭДТА в синтезе способствует упрочнению связей между подложкой и прекурсорами, что проявляется в уменьшении \overline{N} . Полученные данные могут быть объяснены при более детальном рассмотрении механизма взаимодействия оксидных предшественников И носителя при использовании в синтезе различных комплексонов. Для растворения N-содержащих хелатонов был использован раствор аммиака В воде. следовательно, при пропитке часть ионов аммония могла адсорбироваться на поверхности носителя. Как уже упоминалось, литературные данные [308] свидетельствуют о нестабильности структуры Co₂Mo₁₀ГПА при нагревании в Данные КР-спектроскопии присутствии ионов аммония. указывают на присутствие на поверхности катализаторов полимолибдатных структур типа Андерсона (CoMo₆- или AlMo₆ГПА). Таким образом, большое количество ионов NH_4^+ в пропиточном растворе катализаторов, синтезированных с использованием N-содержащих хелатонов, могло вызвать частичное разрушение структуры Со₂Мо₁₀ГПА, что привело к увеличению дисперсности активной фазы и уменьшению среднего числа слоев кристаллитов CoMoS₂. Более негативное влияние на морфологию активной фазы оказывает ЭДТА, так как для его растворения необходимо большее количество ионов аммония, чем в случае с HTA.

Другим возможным объяснением наблюдаемых эффектов может быть следующее. Со соль Co₂Mo₁₀ГПА является электронейтральной молекулой,

198

которая сохраняет свою структуру в процессе пропитки [313], следовательно, ее взаимодействие с слабое, синтезированный носителем И катализатор характеризуется высокими средней длиной и средним числом слоев в частицах активной фазы, по сравнению с Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ образцом. Комплексон связывает катионы Со в прочный комплекс, препятствуя их взаимодействию с Co₂Mo₁₀ГПА. В силу кислой среды пропиточного раствора поверхность носителя приобретает избыточный положительный заряд, который способствует ee высокой реакционной способности с отрицательно заряженными частицами. Пропиточные растворы, приготовленные с использованием ЛК и ВК, содержат в своем составе только две отрицательные частицы: Со₂Мо₁₀ГПА и комплекс между катионами кобальта и хелатоном. Из-за большого размера комплексов «хелатон-кобальт» они с большей вероятностью взаимодействуют с положительно заряженной поверхностью носителя, препятствуя образованию связей между носителем и Со₂Мо₁₀ГПА, тем самым уменьшая силу взаимодействия между ними. В растворах, синтезированных основе N-содержащих пропиточных на комплексонов, помимо вышеперечисленных, также присутствуют положительно заряженные катионы аммония, которые взаимодействуют с комплексом «хелатонкобальт», сокращая количество комплексов, связанных с поверхностью носителя. Это приводит к увеличению числа связей между Со₂Мо₁₀ГПА и положительно заряженной подложкой, что способствует сокращению среднего числа слоев в упаковке CoMoS.

3.2.2 Каталитические свойства в реакциях гидрирования и гидрообессеривания

Каталитические свойства исследовали в гидроочистке тиофена и *н*-гексена-1 (табл. 3.10).

Катализатор	Конве	ерсия, %	Константь ×10 ⁵ (мо	ы скорости ол ч ⁻¹ г ⁻¹)	Коэффициент селективност
	тиофена	н-гексена-1	$k_{ m HDS}$	$k_{ m HYDO}$	и $S_{\rm HDS/HYDO}$
Mo/Al ₂ O ₃	10.0	20.1	1.5	436	0.47
CoMo ₆ /Al ₂ O ₃	18.0	16.7	2.8	355	1.09
Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	23.5	19.2	3.8	414	1.26
Co_3 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	42.2	27.1	7.7	613	1.74
$Co_3[HTA]-Co_2Mo_{10}/Al_2O_3$	55.6	30.5	11.4	706	2.23
Co ₃ [ЭДТА]-Co ₂ Mo ₁₀ /Al ₂ O ₃	46.9	31.2	8.9	726	1.69
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ /Al ₂ O ₃	72.4	42.0	18.0	1057	2.36
$Co_3[BK]\text{-}Co_2Mo_{10}/Al_2O_3$	54.3	30.9	11.0	717	2.12

Таблица 3.10. Каталитические свойства CoMo/Al₂O₃ катализаторов в гидроочистке смеси тиофена и *н*-гексена-1

Конверсия тиофена увеличивалась с ростом содержания кобальта в катализаторе (с 10% для Mo/Al₂O₃ образца до 23.5% для Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализатора). тогла как конверсия *н*-гексена-1 сокращается. Величина коэффициента селективности при этом растет с 0.47 до 1.26. При дополнительном введении кобальта конверсии тиофена и н-гексена-1 увеличиваются до 42.2% и 27.1%, соответственно. Использование в синтезе комплексона приводит к увеличению активностей, по сравнению с Co₃-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализатором, причем тип используемого хелатона оказывает влияние на уровень степени ГДС и ГИД. Катализатор, содержащий ЛК, проявляет наибольшую ГДС и ГИД облалает максимальным коэффициентом активности И селективности. Каталитическая активность образцов, синтезированных на основе НТА и ВК, находится на одинаковом уровне, а Co₃[ЭДТА]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ образец оказался наименее активным и ГДС/ГИД селективным. Разница в конверсиях для данных катализаторов, первую очередь, проявляется В изменении В величины коэффициента Катализаторы, проявляющие наибольшую селективности. активность, обладают большим селективным фактором и наоборот, так как изменения в величине конверсии тиофена для данных образцов значительнее, чем изменения в величине конверсии *н*-гексена-1.

200

Каталитические свойства	в ГДС ДБТ и 4,6-ДМДБТ пр	едставлены в табл. 3.11
-------------------------	--------------------------	-------------------------

		Констан	нты скорос	Селективность			
Катализатор	Конверсия, %	((мол ч ⁻¹ г ⁻¹)				
	-	$k_{ m HDS}$	$k_{\rm DS}$	$k_{ m HYD}$	- JHYD/DS		
ГДСДБТ							
CoMo ₆ /Al ₂ O ₃	14.0	16.1	13.8	2.3	0.17		
Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	19.1	22.6	19.3	3.3	0.17		
Co_3 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	31.2	40.8	31.8	9.0	0.28		
$Co_3[NTA]-Co_2Mo_{10}/Al_2O_3$	20.7	25.8	21.0	4.8	0.23		
$Co_3[EDTA]\text{-}Co_2Mo_{10}/Al_2O_3$	22.2	27.4	22.1	5.3	0.24		
$Co_3[CA]$ - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	35.3	47.4	37.0	10.4	0.28		
$Co_3[TA]\text{-}Co_2Mo_{10}/Al_2O_3$	33.3	44.2	34.7	9.5	0.27		
ГДС 4,6-ДМДБТ							
CoMo ₆ /Al ₂ O ₃	10.1	2.5	0.7	1.8	2.57		
Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	16.0	4.1	1.0	3.1	3.10		
Co_3 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	38.0	11.0	2.2	8.8	4.10		
$Co_3[NTA]-Co_2Mo_{10}/Al_2O_3$	23.4	6.1	1.2	4.1	3.45		
$Co_3[EDTA]\text{-}Co_2Mo_{10}/Al_2O_3$	26.6	7.1	1.6	5.5	3.41		
$Co_3[CA]$ - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	51.5	16.0	3.0	13.0	4.33		
$Co_3[TA]-Co_2Mo_{10}/Al_2O_3$	49.0	15.4	2.8	12.6	4.44		

Таблица 3.11. Каталитические свойства CoMo/Al₂O₃ катализаторов в ГДС ДБТ и 4,6-ДМДБТ

Повышение Со в катализаторах способствовало увеличению конверсии ДБТ с 14 до 31 %. Активность $Co_3[Chel]$ - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3 образцов завесила от природы хелатона. Для образцов, содержащих ЛК и ВК, ГДС активность была выше, чем у катализатора без хелатона. Однако активность образцов с НТА и ЭДТА была ниже, чем у Co_3 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3 . Константы скорости ГДС 4,6-ДМДБТ были в 3-8 раз ниже, чем ГДС ДБТ из-за стерических эффектов, вызванных наличием метильных групп. Однако порядок активности катализаторов был таким же, как и в ГДС ДБТ.

Активность синтезированных катализаторов изучали в процессе гидроочистки дизельных фракций (табл. 3.12).

Таблица 3.12. Физико-химические свойства стабильных гидрогенизатов, полученных в процессе гидроочистки смешанной дизельной фракции на синтезированных катализаторах. *Условия: Сырье: ПДФ: ЛГКК (80:20%), T = 320-360* ⁰C, P = 4.0 *МПа, ОСПС = 2.0 ч⁻¹, K = 500 нл/л*

	Тампаратура	Содер	эжание в				
Катализатор	Temleparypa	S nom	БАУ,	ТАУ,	ПАУ,	ГДС, %	ГИД, %
	процесса, С	s, ppm	мас. %	мас. %	мас. %		
	320	270	1.0	0.3	1.3	97.6	81.6
Co ₃ [Co ₂ Mo ₁₀ ГПК]	340	120	1.2	0.3	1.5	98.9	78.5
	360	70	1.4	0.4	1.8	99.4	75.0
	320	330	1.0	0.3	1.3	97.1	81.1
Со ₃ (НТА) _{4.5} -Со ₂ Мо ₁₀ ГПК	340	172	1.2	0.3	1.5	98.5	78.2
	360	90	1.4	0.4	1.8	99.2	74.4
	320	320	1.1	0.4	1.5	97.2	78.5
Со ₃ (ЭДТА) _{4.5} -Со ₂ Мо ₁₀ ГПК	340	182	1.3	0.5	1.8	98.4	74.9
	360	85	1.4	0.5	1.9	99.3	72.8
	320	147	0.8	0.2	1.0	98.7	86.3
Со ₃ (ВК) _{4.5} -Со ₂ Мо ₁₀ ГПК	340	77	1.0	0.2	1.2	99.5	82.2
	360	45	1.2	0.3	1.5	99.6	76.9
	320	141	0.8	0.2	1.0	98.8	86.4
Со ₃ (ЛК) _{4.5} -Со ₂ Мо ₁₀ ГПК	340	60	1.0	0.2	1.2	99.4	82.7
	360	32	1.3	0.3	1.6	99.7	76.6

ГДС и ГИД активности катализаторов, приготовленных с использованием Co₂Mo₁₀ГПК и карбоната Co совместно с лимонной, винной и янтарной кислотами, были максимальными (**рис. 3.15, 3.16**).



Рис. 3.15. ГДС активность в процессе гидроочистки дизельной фракции



При 360°С ГДС активность составила 99.7 %, что позволило снизить содержание серы до 32 ррт (табл. 3.12). При этом стоит учитывать, что использовалось «тяжелое» сырье: смесь прямогонной дизельной фракции и легкого газойля замедленного коксования, а, следовательно, процесс гидроочистки был значительно затруднен. ГИД активность при 320⁰С равна ~ 86.4 % (рис. 3.16), что эквивалентно содержанию ПАУ 1 мас. % (табл. 3.12). Эти результаты позволяют высокой каталитической активности сделать вывод 0 катализаторов, приготовленных с применением органических комплексонов. В случае применения в качестве хелатонов НТА и ЭДТА остаточное содержание серы удалось снизить до уровня 90 ppm (табл. 3.15), что соответствует ГДС активности ~ 99.2 % (рис. 3.15), концентрацию ПАУ – до 1.9 мас. %, что соответствует ГИД активности ~ 72.8 % (рис. 3.16). Данные по каталитической активности катализаторов, приготовленных из Co₂Mo₁₀ГПК и CoCO₃ совместно с азотсодержащими комплексонами HTA и ЭДТА, для растворения которых использовали раствор аммиака, позволяют судить о негативном влиянии присутствия ионов NH_4^+ в пропиточном растворе и далее в катализаторе. Их активность и в ГДС, и в ГИД компонентов дизельной фракции, а также в ГДС модельных веществ ниже, чем у образца сравнения, полученного на основе $Co_3[Co_2Mo_{10}\Gamma\Pi K]$.

3.2.3 Изучение взаимосвязи состава и морфологии CoMoS фазы с каталитическими свойствами в реакциях глубокого гидрообессеривания и селективной гидроочистки модельного бензина каталитического крекинга

Константы скорости ГДС тиофена и ГИД *н*-гексана-1 хорошо коррелировали с эффективным содержанием Со в CoMoS фазе C_{CoMoS} и хуже с содержанием Со в полислойных частицах C_{CoMoS} (**рис. 3.17 а, б**). Таким образом, активные центры ГДС и ГИД «легких» молекул расположены на всех ребрах частиц CoMoS фазы. Однако, для «крупных» молекул, таких как ДБТ и 4,6- ДМДБТ, которые демонстрируют различные стерические эффекты, наблюдалась обратная зависимость (**рис. 3.17 в**). Константы скорости ГДС ДБТ и 4,6- ДМДБТ лучше коррелируют с C_{CoMoS} , чем C_{CoMoS} .



(B)

Со₂Мо₁₀/Al₂O₃ и Со₃[*Chel*]-Со₂Мо₁₀/Al₂O₃ катализаторах от $C_{\text{сомоS}}$ (♦ и ■) и $C'_{\text{сомоS}}$ (◊ и □).

На рис. 3.18 показано схематическое изображение взаимодействия тиофена, *н*-гексена-1, ДБТ и 4,6-ДМДБТ с нанесенными моно- и мультислойной частицами CoMoS фазы.



Рис. 3.18. Схема взаимодействия тиофена, *н*-гексена-1, ДБТ и 4,6-ДМДБТ с нанесенными моно- и мультислойными частицами CoMoS фазы

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

Линейные зависимости констант скоростей ГДС тиофена и ГИД н-гексена-1 от эффективного содержания Со в частицах СоМоЅ фазы указывают на близкую природу активных центров катализаторов. Для более глубокого понимания различий между активными центрами И установления взаимосвязи свойств каталитических С составом и строением активного компонента катализатора были использованы данные, полученные методами ПЭМ ВР и РФЭС. Так, были рассчитаны величины частоты оборотов в реакциях ГДС тиофена и ГИД *н*-гексена-1 (ТОF_{ГДС} и ТОF_{ГИД}, с⁻¹) по формулам 2.14. Частота оборотов СоМо активных центров в изучаемых реакциях зависела от средней длины частиц активной фазы (рис. 3.19).



Рис. 3.19. Зависимость частоты оборотов в реакциях ГДС тиофена, ГИД *н*-гексена-1 и селективного фактора от средней длины частиц CoMoS фазы

Частота оборотов в ГДС тиофена слабо зависела от средней длины частиц активной фазы (наблюдалось увеличение с $1.2 \cdot 10^{-4}$ до $1.5 \cdot 10^{-4}$ ч⁻¹), в то время как частота оборотов СоМо центров в реакции ГИД *н*-гексена-1 снижалась с $137 \cdot 10^{-4}$ до $106 \cdot 10^{-4}$ ч⁻¹ при увеличении среднего линейного размера кристаллитов CoMoS₂. При этом увеличение мольного отношения Co/Mo в катализаторах приводит также к снижению частоты оборотов в реакции ГИД *н*-гексена-1. Наблюдаемую закономерность можно объяснить тем, что реакции ГИД предпочтительнее протекают на Мо активных центрах, чем на CoMo. Селективный фактор возрастал с увеличением средней длины CoMoS фазы, что свидетельствует о независимости силы CoMo центров ГДС тиофена от линейного размера частиц активного компонента.

Зависимость коэффициента селективности от соотношения СоМо центров на ребрах и углах кристаллита MoS₂ представлена на **рис. 3.20 а**.



Рис. 3.20. Зависимость коэффициента селективности Mo/Al₂O₃ и CoMo₆/Al₂O₃ (Δ), Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ и Co₃[*Chel*]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ (▲) катализаторов от соотношения атомов Co, расположенных на ребрах, к атомам Co на углах (а) и 3D зависимость коэффициента селективности CoMo/Al₂O₃ катализаторов от *L* и (Co/Mo)_{edge} (б)

Коэффициент селективности линейно растет с увеличением (f_e/f_c)_{СоМо}. Это означает, что избирательность реберных и угловых центров по отношению к параллельно протекающим реакциям ГДС тиофена и ГИД *н*-гексена-1 различна. Причем центры, расположенные на ребрах кристаллита (Co)MoS, более предпочтительны для ГДС. Поскольку частицы активной фазы по форме приближена к идеальному гексагону, то при увеличении ее линейного размера количество активных центров, расположенных на углах, изменяться не будет (всегда равно 6), а количество активных центров на ребрах будет расти. Таким образом, увеличение размера активной фазы способствует росту селективности.

На рис. 3.20 б показана 3D зависимость коэффициента селективности катализаторов от линейного размера частиц и соотношения Co/Mo на ребрах. Коэффициент селективности растет с увеличением (Co/Mo)_{edge}, т.е. с увеличением степени декорирования кристаллитов MoS₂ атомами кобальта. Таким образом, при прочих равных условиях CoMo катализатор, обладающий наибольшим значением длины частиц CoMoS фазы и Co/Mo на ребрах кристаллитов, будет проявлять наибольшую селективность в гидроочистке БКК. В данной серии катализаторов максимальным коэффициентом селективности обладал Co₃[ЛК]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃

207

образец (S_{HDS/HYDO} = 2.36). При этом полученный катализатор по селективности лабораторные немодифицированные превосходит промышленные И CoMo нанесенные образцы, данные о которых доступны в открытой печати (табл. 1.13). Исключение составляют данные, опубликованные Hatanaka и др. [337]. Авторы синтезировали $CoMo/Al_2O_3$ катализаторы. обладающие более высокими селективными факторами (9.42 и 15.70). Однако стоит отметить, что испытания проводились ими с использованием малосернистого модельного сырья (100 ppm S), следовательно, количество H₂S в реакционной среде было небольшим. Хорошо известно [329,347], что H₂S в большей степени ингибирует реакции ГДС, чем ГИД. Так в [337] авторы отмечают, что даже незначительное количество H₂S (0.1 об. % in Н₂) сильно препятствует ГДС тиофена (константа скорости реакции составляет 15-20% от исходной величины).

На рис. 3.21 показана 3D зависимость частоты оборотов на мультислойных частицах CoMoS TOF[′] для ГДС ДБТ и 4,6- ДМДБТ от средней длины частиц CoMoS фазы и степени промотирования ребер (Co/Mo)_{edge}.



Рис. 3.21. 3D зависимость частоты оборотов на мультислойных кристаллитах CoMoS TOF[/] для ГДС ДБТ и 4,6- ДМДБТ от средней длины частиц CoMoS фазы и степени промотирования ребер (Co/Mo)_{edge}

ТОF[′] представляет собой частоту оборотов на активных центрах, расположенных на мультислойных частицах активной фазы. В ГДС ДБТ ее рассчитывали так:

$$TOF'_{\rm HDS} = \frac{F_{\rm DBT} \cdot x_{\rm DBT} \cdot Mr_{\rm Co}}{W \cdot C'_{\rm CoMoS} \cdot 3600}$$
(3.17)

ТОF[′] увеличивается как с уменьшением \bar{L} , так и доли промотора для всех испытанных образцов. Кроме того, TOF[′] увеличилась с уменьшением длины кристаллитов с приблизительно постоянной степенью промотирования (Co/Mo)_{edge} = 0.6. Образцы с самой низкой длиной частиц CoMoS фазы и самым низким (Co/Mo)_{edge} обладали наиболее высокими значениями TOF[′]. Таким образом, в ГДС ДБТ и его производных на мультислойных плитах CoMoS фазы каталитическая активность зависит от длины частиц и доли промотора. В ГДС ДБТ и 4,6-ДМДБТ, максимальное значение TOF достигается при умеренном соотношении Co/Mo на ребрах и минимальной длине частиц активной фазы.

При сравнении с литературными данными (табл. 3.13), было найдено, что Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ образец обладает гораздо более высоким TOF, чем промышленные катализаторы и лабораторные образцы, нанесенные на активированный уголь или на различные типы Al₂O₃.

Катализатор	Условия	ДБТ	4,6-ДМДБТ	Источник
Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	Микро-реактор	23.9	4.4	Настоящая
$Co_3[EDTA]\text{-}Co_2Mo_{10}/Al_2O_3$	T = 300 °C, P = 3.0 MΠa	18.8	4.9	работа
Промышленный катализатор CoMo/Al ₂ O ₃	Автоклав T = 300 °C, P = 2.0 МПа	0.4	-	[524]
Промышленный катализатор CoMo/Al ₂ O ₃	Автоклав T = 320 °C, P = 3.0 МПа	0.4	0.1	[525]
CoMo/Al ₂ O ₃	Автоклав	10.8	1.4	[526]
CoMo/C	T = 300 °C, P = 4.0 МПа	9.5	1.1	
CoMo/y-Al ₂ O ₃	Микро-реактор	-	0.8	[527]
CoMo/γT-Al ₂ O ₃	$T = 300 \degree C, P = 2.5 M \Pi a$	-	1.3	
CoMo/δ-Al ₂ O ₃		-	1.9	
CoMo-acac/y-Al ₂ O ₃		-	1.3	
CoMo-acac/yT-Al ₂ O ₃		-	1.8	
CoMo-acac/δ-Al ₂ O ₃		-	2.3	

Таблица 3.13. Сравнение значений частот оборотов (×10⁻⁴ с⁻¹) нанесенных СоМо катализаторов в ГДС ДБТ и 4,6-ДМДБТ

ГДС активность катализаторов в гидроочистке дизельных фракций линейно зависит от содержания Со в мультислойных частицах (**рис. 3.22**).



Рис. 3.22. Зависимость остаточного содержания серы в гидрогенизатах, полученных в процессе гидроочистки дизельных фракций на Co₃[*Chel*]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализаторах, от содержания Со в полислойных частицах CoMoS фазы

Катализатор Co₃[ЛК]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ показал самую высокую ГДС активность [528-530] и имел наибольшее содержание CoMo центров. Опираясь на зависимость остаточного содержания серы в гидрогенизатах от содержания Со в мультислойных частицах, можно сделать вывод, что для получения дизельного топлива с содержанием серы менее 10 ррт необходимо использовать катализаторы с C'_{CoMoS} не ниже 0.85 мас. %.

3.3 Генезис катализаторов гидроочистки, полученных на основе Со₂Мо₁₀ГПА и цитрата кобальта

3.3.1 Исследование механизмов формирования активной фазы при газофазном сульфидировании

Использовали два катализатора Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ и Co₃[ЛК]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ [531], характеристики которых представлены в **табл. 3.5**.

Газофазное сульфидирование проводили при атмосферном давлении при расходе H_2S/H_2 (20 % об. H_2S) 6 л/ч в диапазоне температур 20 – 400 °C и с различной продолжительностью. После охлаждения в среде H_2S/H_2 до комнатной температуры образцы катализаторов извлекали из реактора без контакта с воздухом и помещали в гептан. Далее определяли физико-химические свойства катализаторов (**табл. 3.14**).

Катализатор/Al ₂ O ₃	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г	Средний радиус пор, Å	
Co_2Mo_{10} -O κ^a	138	0.49	61.9	
Co_2Mo_{10} - ΓC - 20^{b}	125	0.43	61.9	
Co ₂ Mo ₁₀ -ΓC-100	109	0.39	62.0	
Co ₂ Mo ₁₀ -ΓC-200	103	0.39	62.0	
Co ₂ Mo ₁₀ -ΓC-300	105	0.39	61.8	
Co ₂ Mo ₁₀ -ΓC-400	106	0.38	61.7	
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ -Ок	118	0.38	61.9	
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ -ГС-20 ^b	120	0.39	61.8	
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ -ГС-100	120	0.39	61.8	
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ -ГС-200	149	0.42	61.8	
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ -ГС-300	159	0.41	61.8	
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ -ГС-400	180	0.45	61.7	
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ -ЖС-230/0 ^с	114	0.39	61.2	
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ -ЖС-230/6	131	0.40	54.8	
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ -ЖС-275/0	147	0.41	53.4	
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ -ЖС-340/0	150	0.42	53.4	
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ -ЖС-340/4	165	0.44	53.2	
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ -ЖС-340/9	183	0.46	53.2	
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ -ГС-400-Д ^d	158	0.29	61.3	
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ -ЖС-340/9-Д	145	0.31	53.2	

Таблица 3.14. Текстурные характеристики катализаторов Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ и Co₃(ЛК)-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ после газофазного сульфидирования при различных температурах

^а «ОК» – обозначены образцы в исходном оксидном состоянии.

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

^с «ЖС» – обозначены образцы катализаторов, полученные жидкофазным сульфидированием; последние цифры соответствуют конечной температуре сульфидирования и продолжительности выдержки согласно **рис. 3.26**.

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

Сульфидирование Co_2Mo_{10}/Al_2O_3 катализатора начинается при комнатной температуре, о чем свидетельствовало появление сигналов сульфидов в Mo 3d и Co 2p спектрах, в то время как интенсивность пиков оксидных частиц снижалась (**рис. 3.23**).



Рис. 3.23. РФЭ-спектры Мо3*d* (А) и Со2*p* (В) уровней катализатора Со₂Мо₁₀ГПК/Al₂O₃, сульфидированного в различных условиях

(а) – исходный (несульфидированный) катализатор; (b) – сульфидирован при 20^{0} C 2 ч; (c) – сульфидирован при 100^{0} C 1 ч; (d) – сульфидирован при 200^{0} C 1 ч; (e) – сульфидирован при 300^{0} C 1 ч; (f) – сульфидирован при 400^{0} C 1 ч.

В этих условиях атомы Со сульфидируются только частично (15 %). Глубокое сульфидирование Со в молекуле Со₂Мо₁₀ГПА начинается при 300°С и выше (табл. 3.15).

Катализатор/Al ₂ O ₃	$\left(\frac{Co}{Mo}\right)$	$\left(\frac{\text{Co}}{\text{Mo}}\right)$	$\frac{S}{Mo+Co}$	Распределение, % отн.					
				Со частиц			Мо частиц		
	(WO) tot	(WO)slab		CoMoS	CoS _x	Co ²⁺	MoS ₂	MoS _x O _y	Mo ⁶⁺
Co ₂ Mo ₁₀ -ΓC-20	0.19	0.20	1.00	15	1	84	14	19	67
Co ₂ Mo ₁₀ -ΓC-100	0.18	0.41	1.25	43	2	56	19	29	52
Co ₂ Mo ₁₀ -ΓC-200	0.19	0.29	1.58	60	2	38	40	34	27
Co ₂ Mo ₁₀ -ΓC-300	0.20	0.19	1.69	73	2	25	78	14	9
Co ₂ Mo ₁₀ -ΓC-400	0.20	0.18	1.97	75	2	23	81	10	9
С0 ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ -ГС-20 ^b	0.49	-	1.28	15	5	80	17	18	65
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ -ГС-100	0.45	-	1.42	32	10	58	23	27	50
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ -ГС-200	0.44	0.52	1.84	48	11	41	41	32	27
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ -ГС-300	0.44	0.40	2.10	63	13	24	68	19	13
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ -ГС-400	0.45	0.37	2.12	64	14	22	77	14	9
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ -ЖС-230/6 ^с	0.51	-	0.97	36	9	55	23	43	34
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ -ЖС-275/0	0.52	0.84	1.27	39	13	49	24	39	37
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ -ЖС-340/0	0.51	0.55	1.52	52	12	36	48	30	22
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ -ЖС-340/4	0.48	0.38	1.60	52	13	35	66	20	14
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ -ЖС-340/9	0.48	0.31	1.69	53	15	32	82	7	11
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ -ГС-400-Д ^с	0.45	0.29	2.01	47	28	25	74	15	11
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ -ЖС-340/9-Д	0.48	0.28	1.85	46	28	26	79	11	10

Таблица 3.15. Состав и характеристики Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ и Co₃[ЛК]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализаторов после газо- и жидкофазного сульфидирования, а также отработанных катализаторов после гидроочистки дизельных фракции и ускоренной дезактивации

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

^b «ЖС» – обозначены образцы катализаторов, полученные жидкофазным сульфидированием; последние цифры соответствуют конечной температуре сульфидирования и продолжительности выдержки согласно **рис. 3.24**.

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



При 400 °C около 23 % атомов Со остается в оксидной форме, 2 % в виде Co_9S_8 , и 75 % - на ребрах MoS_2 , т.е. CoMoS фазе (**рис. 3.24 a**), при этом S/(Mo + Co) = 1.97.

С увеличением температуры сульфидирования содержание MoS_xO_y частиц проходит через максимум при 200 °С (**рис. 3.24 б**), а количество частиц MoS_2 возрастает и выходит на плато при 300 °С. Отношение Co/Mo в частицах активной фазы (Co/Mo)_{slab} было близко к Co/Mo в катализаторе (Co/Mo)_{tot}, что указывает на высокую селективность формирования CoMoS фазы из Co₂Mo₁₀ГПА.

Температура сульфидирования (°С)

газофазным

температурах.

методом

при

различных

Похожие зависимости наблюдались и при газофазном сульфидировании Co₃[ЛК]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализатора (**рис. 3.24 а, б и рис. 3.25**).





(а) – исходный (несульфидированный) катализатор; (b) – сульфидирован при 20^{0} C 2 ч; (c) – сульфидирован при 100^{0} C 1 ч; (d) – сульфидирован при 200^{0} C 1 ч; (e) – сульфидирован при 300^{0} C 1 ч; (f) – сульфидирован при 400^{0} C 1 ч.

Содержание оксидных Co^{2+} частиц существенно снижалось при 300 °С, а CoMoS фазы, наоборот, увеличивалось. Однако наблюдались и некоторые отличия: содержание частиц CoMoS фазы при 100 °С было на уровне 29 %, в то время как при сульфидировании Co_2Mo_{10}/Al_2O_3 катализатора ее содержание составляло 49 %; содержание Co_9S_8 в ходе сульфидирования $Co_3[ЛК]-Co_2Mo_{10}/Al_2O_3$ катализатора при 400 °С составило 14 %, против 2 % в

 Co_2Mo_{10}/Al_2O_3 катализаторе. Использование цитрата Со позволило вдвое увеличить эффективное содержание Со в CoMoS фазе, по сравнению с Co_2Mo_{10}/Al_2O_3 катализатором (**рис. 3.24 в**). Кроме того отношение (Co/Mo)_{slab} увеличивалось в два раза (**табл. 3.15**).

3.3.2 Исследование механизмов формирования активной фазы при жидкофазном сульфидировании

Исследования жидкофазного сульфидирования сырьем с добавлением ДМДС (1.1 мас. % серы) проводили, чтобы установить сходства и различия в генезисе частиц CoMoS фазы, полученных разными методами активации. Для исследований был выбран Co₃[ЛК]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ образец, показавший максимальную активность (**рис. 3.22**). Для выбора параметров исследования, сначала был проведен эксперимент по жидкофазному сульфидированию катализатора, типичный для промышленных условий (в течение 31 ч) с контролем содержания H₂S в газовой фазе (**рис. 3.26**).



Рис. 3.26. Изменение концентрации H₂S в газовой фазе в процессе жидкофазного сульфидирования Co₃[ЛК]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализатора Вертикальными стрелками указаны первый и второй «проскоки» H₂S. Выбранные условия для исследования механизма сульфидирования обведены красными маркерами

Два проскока H₂S в газовой фазе на низко- и высокотемпературных этапах сигнализировали об окончании сульфидирования. Далее было выбраны условия и выполнено 6 отдельных экспериментов, моделирующих поэтапное сульфидирование.

В первом эксперименте сульфидирование свежего образца катализатора заканчивали на этапе нагрева до 230 °C. Во втором - сульфидирование образца катализатора заканчивали на этапе выдержки в течение 6 ч при 230 °C, и т.д. до 6-го эксперимента с полным циклом сульфидирования.

Удельная площадь поверхности и объем пор Co₃[ЛK]₅-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализатора в процессе жидкофазного сульфидирования возрастали с 114 до 183 м²/г и с 0.39 до 0.46 см³/г соответственно (**табл. 3.15**). Также было найдено, что средний радиус пор снижался до 53.2 Å по сравнению с газофазным сульфидированием (**рис. 3.27**). Эти изменения происходили на стадии низкотемпературной сульфидирования (**табл. 3.15**).



Рис. 3.27. распределение пор по размерам исходного оксида алюминия, Co₃[ЛК]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализатора, сульфидированного газофазно и жидкофазно, а также отработанных образцов

Распределение пор по размерам образцов не изменялось после их сульфидирования (**рис. 3.27**). Пик на обоих образцах при 19 Å соответствует образовавшимся частицам кокса.
Методом РФЭС было установлено, что оба металла начинают одновременно сульфидироваться с разрушением структуры Co₂Mo₁₀ГПА на низкотемпературной стадии сульфидирования (**рис. 3.28**).



Рис. 3.28. РФЭ-спектры Мо*3d* (А) и Со*2р* (В) уровнеи Со₃[ЛК]-Со₂Мо₁₀/Аl₂O₃ катализатора, сульфидированного в различных условиях жидкофазным способом (**a**) 230⁰C − 0 ч; (**b**) 230⁰C − 6 ч; (**c**) 275⁰C − 0 ч; (**d**) 340⁰C − 0 ч; (**e**) 340⁰C − 4 ч; (**f**) 340⁰C − 9 ч

Полное сульфидирование обоих металлов было достигнуто после 6-9 ч (табл. 3.15) на высокотемпературной стадии (340 °C). Поскольку условия газо- и жидкофазного сульфидирования отличаются (разные температуры, давление и

проч.), то для их сравнения были построены и проанализированы зависимости содержания Со и Мо частиц от степени сульфидирования металлов (рис. 3.29).



(B)

Co Co₃[ЛК]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ (непрерывная линия) и жидкофазным (штриховая линия) методами.

Зависимости содержания Со и Мо частиц от степени сульфидирования в процессе жидкофазного сульфидирования, схожи с зависимостями, полученными в процессе газофазного сульфидирования. Формирование CoMoS фазы происходит с более высокой селективностью при использовании газофазного сульфидирования, чем жидкофазного. Жидкофазное сульфидирование приводит к формированию катализаторов с более низким содержанием Со в CoMoS фазе, по сравнению с образцами, сульфидированными газофазным методом (табл. 3.15). Кроме того, катализаторы, сульфидированные жидкофазным методом имеют более низкое Со/Мо отношение в частице активной фазы и S/(Mo + Co). Содержание кокса в

катализаторах, сульфидированных жидкофазным способом, было выше, чем в образцах, сульфидированных газофазно.

Проанализировав РФЭ спектры С 1s катализаторов, были установлены отличия по составу кокса на поверхности катализаторов (**рис. 3.30**).



Рис. 3.30. Распределение (%) Со и углеродных частиц для свежих сульфидированных (ГС и ЖС) и отработанных дезактивированных (ГС-Д и ЖС-Д) катализаторов, определённое методом РФЭС

Катализаторы, сульфидированные газофазным методом, имеют более высокое содержание углерода из С-О и С=О групп, чем в случае образцов, сульфидированных жидкофазным методом.

Анализ катализаторов методом ПЭМ ВР показал, что зародыши активной фазы формируются после 10 ч сульфидирования при 230 °С (**рис. 3.31**). Их размеры составляют менее 10 Å и они плохо видны на ПЭМ-снимках. При дальнейшем увеличении температуры сульфидирования и продолжительности процесса происходит рост частиц до 4.5 нм, а также среднего числа слоев MoS_2 в упаковке до 1.6.



Рис. 3.31. ПЭМ-снимки образцов Co₃[ЛК]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализатора, сульфидированных в различных условиях: (**a**) 230 ⁰C – 6 ч; (**b**) 275 ⁰C – 0 ч; (**c**) 340 ⁰C – 0 ч; (**d**) 340 ⁰C – 9 ч

Активная фаза катализаторов после газофазного сульфидирования имеет среднюю длину 4.2 нм и среднее числа слоев MoS₂ в упаковке, равное 2.2, что выше, чем в образцах, сульфидированных жидкофазным способом (**табл. 3.16**).

Tulone ofpuoofullibili oopuodob				
Катализатор	Количество частиц СоМоS ₂ на 1000 нм ²	Средняя длинна <i>T</i> , нм	Среднее число слоев MoS_2 в упаковке \overline{N}	Дисперсность СоМоS ₂ <i>D</i>
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ -ГС-400	21	4.2	2.2	0.28
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ -ЖС-340/9	19	4.5	1.6	0.26
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ -ГС-400-Д	26	4.4	1.8	0.27
Со ₃ [ЛК]-Со ₂ Мо ₁₀ -ЖС-340/9-Д	24	4.4	1.6	0.27

Таблица 3.16. Геометрические характеристики частиц CoMoS фазы Co₃[ЛК]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализаторов, сульфидированных газо- и жидкофазным методом, а также отработанных образцов

На **рис. 3.32** представлена модель генезиса активной фазы Co₃[ЛК]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализатора, сульфидированного газо- и жидкофазным методами.



Рис. 3.32. Механизмы образования CoMoS фазы в процессе газо- и жидкофазного сульфидирования Co₃[ЛК]-Co₂Mo₁₀ГПК/Al₂O₃ катализатора (s – среднее число слоев MoS₂ в упаковке, L – средняя длинна кристаллитов MoS₂, Содержание Co в CoMoS фазе и (Co/Mo)_{slab} определенные методом РФЭС).

В случае газофазного сульфидирования, на первом этапе молекулы Co₂Mo₁₀ГПК разлагаются с образованием «каркаса» дальнейшей CoMoS фазы с дефицитом атомов Co. На втором этапе при высоких температурах происходит

разрушение цитрата Со с закреплением атомов Со на ребрах кристаллитов MoS₂. В случае жидкофазного сульфидирования, оба металла (Со и Мо из Co₂Mo₁₀ГПК и Со из цитрата) сульфидируются одновременно с образованием CoMoS фазы II типа на низкотемпературной стадии сульфидирования (230 °C). Далее на высокотемпературной стадии (340 °C) происходит увеличение линейных размеров CoMoS фазы.

3.3.3 Влияние способа сульфидирования катализаторов на их каталитическую активность и стабильность

Результаты каталитических испытаний в гидроочистке прямогонных и вторичных дизельных фракций представлены на рис. 3.33 и табл. 3.17.



Рис. 3.33. Остаточное содержание серы в гидрогенизате, полученного после гидроочистки смесевого сырья (ПДФ (70 мас. %), ЛГКК (16 мас. %) и ЛГЗК (14 мас. %) на Co₃[CA]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализаторах, сульфидированных газофазным и жидкофазным методами

			Vеловия процесса			202	Содержание		Содержание кокса,	
Метод	Режим	Clinte		у СЛОВИЛ	процес		серы в	перактирации	ма	c. %
сульфидирования	испытания ^а	сырыс _	Τ,	ОСПС,	Р,	Н ₂ /сырье	гидрогенизате,	(%)	в свежем	в отработан-
			°C	\mathbf{q}^{-1}	МПа	(нл/л)	ppm	(70)	образце	ном образце
Газофазный	T1	ПДФ	355	1.5	4.0	500	29	34	1.5	4.4
	T2	Смесевое	340	2.0	3.5	350	287			
	УД	Смесевое	370	2.0	1.0	150	118			
	T3	Смесевое	340	2.0	3.5	350	384			
	T1	ΠДΦ	355	1.5	4.0	500	38			
Жидкофазный	T2	Смесевое	340	2.0	3.5	350	347	1 /	1.0	27
	УД ^а	Смесевое	370	2.0	1.0	150	129	14 1.9	1.9	3.1
	T3	Смесевое	340	2.0	3.5	350	396			

Таблица 3.17. Каталитические свойства Co₃[ЛК]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализатора, сульфидированного газо- и жидкофазно, в гидроочистке смесевого сырья (ПДФ (70%), ЛГКК (16%) и ЛГЗК (14%))

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

Начальная активность в процессе гидроочистки дизельной фракции выше у катализаторов, сульфидированных газофазным методом, чем у катализаторов, сульфидированных жидкофазно.

При испытании на первом режиме Т1 в гидроочистке ПДФ, катализатор, сульфидированный газофазно, проявлял немного большую активность, чем его аналог, сульфидированный жидкофазно. Далее на режиме Т2 использовали менее жесткие условия ведения процесса и смесевое сырье для лучшего определения разницы между свойствами образцов катализатора. Разница между содержанием серы в продуктах составляла 60 ррт, по-прежнему более высокой активностью сульфидированный газофазно. Следующей обладал катализатор, стадией испытания была ускоренная дезактивация (УД). Были выбраны условия с высокой температурой и низким парциальным давлением H₂, при которых с высокой скоростью протекают нежелательные реакции (например, закоксовывания), лимитирующие межрегенерационный цикл работы катализатора. После этого на режиме ТЗ были восстановлены условия процесса, аналогичные Т2. После УД содержание серы в продуктах возросло на обоих катализаторах (режим ТЗ) по сравнению с режимом перед УД (режим T2). Однако большой разницы в остаточного содержания серы В продуктах, полученных значениях на катализаторах, сульфидированных различными методами не было: 384 ррт для 396 сульфидированного газофазно, образца, для образца, И ppm сульфидированного жидкофазным способом.

Таким образом, катализатор, сульфидированный газофазным способом, имеет более высокую первоначальную активность, чем образец, подвергнутый жидкофазному сульфидированию. Однако катализатор, сульфидированный жидкофазным методом, имеет более низкую степень дезактивации, чем катализатор, сульфидированный газофазным способом.

Содержание кокса в отработанных катализаторах, сульфидированных газофазным методом, было выше, чем при сульфидировании жидкофазным методом (табл. 3.17). На рис. 3.34 показаны кривые ДТА отработанных катализаторов.



Рис. 3.34. ДТА кривые отработанных образцов Co₃[ЛК]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализатора, сульфидированных газо- и жидкофазно

Отработанный катализатор, сульфидированный газофазным методом, имел более высокий экзотермический эффект от сжигания кокса, т.к. его содержание было выше, чем в отработанном жидкофазно сульфидированном образце (**табл. 3.17**). Температура максимума пика на обоих катализаторах была около 406⁰C. Это косвенно свидетельствует о схожести состава кокса в отработанных катализаторах. Данные РФЭС подтвердили это предположение, т.к. относительное содержание углерода в С-О и С=О группах было одинаковым в отработанных катализаторах (**рис. 3.30**).

Анализ отработанных катализаторов методом РФЭС показал уменьшение Со/Мо отношения на частицах активной фазы для обоих катализаторах после УД Возрастание содержания Со₉S₈ частиц после (табл. 3.15). дезактивации катализаторов, сульфидированных различными методами, свидетельствует о миграции атомов Co ИЗ CoMoS фазы В Co_9S_8 . Для катализатора. сульфидированного газофазным методом, эта миграция более интенсивна, т.к. содержание Со в CoMoS фазе снижается с 64 до 47 % и отношение Co/Mo в частицах активной фазы снижается с 0.37 до 0.29 (табл. 3.15). В случае

сульфидирования жидкофазным методом эти изменения происходят в меньшей степени: содержание Со в CoMoS фазе снижается с 53 до 46% и отношение Co/Mo в частицах активной фазы снижается с 0.31 до 0.28. Таким образом, образец, сульфидированный жидкофазным методом, более устойчив к дезактивации. Причина, вероятно, заключается в стабилизации частиц активной фазы коксом, который образуется в ходе жидкофазного сульфидирования. Этот эффект предотвращает миграцию атомов Со из CoMoS фазы. Вероятно, образующийся кокс в сульфидных катализаторах имеет значительное влияние на морфологию активной фазы, каталитические свойства и дезактивацию. Кокс, образованный в катализаторах, сульфидированных жидкофазным методом, не изменяет свой состав после дезактивации, т.е. является стабильным (рис. 3.30). Этот кокс образовался из цитрата кобальта и углеводородного сырья и может быть назван «смешанным» (рис. 3.32). Кокс, образовавшийся в результате газофазного сульфидирования, имеет цитратное происхождение и состоит из С-О и С=О групп, этот кокс может быть назван как «лимонный». Мы не учитываем замещение атомов S на C в активной фазе с образованием Ме-С связей, т.к. это термодинамически не выгодно в условиях активации катализаторов [532]. Кокс, образовавшийся из лимонной кислоты и содержащий кислород, изменяет свой состав в процессе активации и испытания. Он становится инертным как кокс, образованный в процессе жидкофазного сульфидирования. Кроме того, прирост содержания кокса на катализаторах, сульфидированных газофазным методом, выше, чем при использовании жидкофазного метода. Эти изменения в составе и содержании кокса, вероятно, указывают на более высокую подвижность атомов промотора при газофазном методе сульфидирования катализатора. Частицы кокса могут образовываться на высокоактивных СоМо активных центрах и вытеснять атомы промотора в отдельные частицы Со. Таким образом, активные центры катализаторов, сульфидированных газофазным методами, имеют более высокую реакционную способность, чем катализаторы, сульфидированные жидкофазным методом, из-за более высокого Со/Мо отношения частиц в активной фазе, большего количества слоев MoS2 в упаковке и низкой длине частиц активной

фазы – все это способствует большей дезактивации коксом. Аналогичные закономерности наблюдались ранее в [62]. Более высокое содержание кокса и потери Со в катализаторах, сульфидированных газофазным методом, доказывает эту гипотезу.

Выводы из главы 3:

- 1. Каталитические свойства XMo_6S/Al_2O_3 Ni- XMo_6S/Al_2O_3 катализаторов существенно зависят от природы гетероатома X в ГПС типа Андерсона, который в соответствии с «электронной» теорией промотирования изменяет электронную плотность на атоме Мо в смешанной XMoS активной фазе. Наибольшей активностью в реакциях ГДС, ГИД и ГДО обладают катализаторы с X = Co и Ni. CoMo₆S/Al₂O₃ катализатор показал наибольший коэффициент селективности в гидроочистке смеси тиофена и гексена-1.
- Совместное использование Со₂Мо₁₀ГПА и хелатных комплексов для синтеза катализаторов гидроочистки обеспечивает более селективное образование СоМоЅ фазы, при этом природа хелатона оказывает существенное влияние на морфологию, состав частиц CoMoS фазы и каталитические свойства:
 - активность Co₃[*Chel*]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализаторов в гидроочистке тиофена и *н*-гексена-1 выше, чем у образца, не содержащего хелатона; катализатор с ЛК показывал самую высокую ГДС и ГИД активности, а также коэффициент селективности S_{HDS/HYDO};
 - активные центры ГДС и ГИД «легких» молекул (тиофен, *н*-гексан-1) расположены на всех частицах CoMoS фазы; напротив, для «тяжелых» молекул, таких как ДБТ и 4,6-ДМДБТ, проявляющих стерические эффекты, установлена структурная чувствительность: константы скорости ГДС ДБТ и 4,6-ДМДБТ лучше коррелируют с эффективным содержанием Со в полислойных частицах *C*[']_{сомоs}.
 - подробный анализ морфологии катализатора относительно второго структурного фактора (_{C[']_{CoMos}}) показывает, что только катализаторы , содержащие ЛК и ВК , имеют бо́льшую долю промотора в полислойных

частицах CoMoS фазы, что и объясняет их высокую активность в ГДС ДБТ, 4,6-ДМДБТ и гидроочистке дизельных фракций.

- коэффициента селективности S_{HDS/HYDO} линейно зависит от средней длины частиц CoMoS фазы и числа CoMo центров, расположенных на ребрах; показано, что при прочих равных условиях катализатор, обладающий высоким значением длины и максимальной степенью промотирования кристаллитов MoS₂, будет обладать наибольшим коэффициентом селективности в гидроочистке БКК.
- 3. Установлены закономерности формирования CoMoS фазы в процессах газо- и жидкофазного сульфидирования.
 - при газофазном сульфидировании сначала происходит формирование нанокластеров MoS₂ с недостатком атомов промотора из структуры Co₂Mo₁₀ГПА, а затем закрепление атомов Co на ребрах, образованных при разрушении цитратного комплекса;
 - в случае жидкофазного сульфидирования оба металла сульфидируются одновременно с образованием CoMoS фазы II типа на низкотемпературной стадии (230 °C); далее на высокотемпературной стадии (340 °C) происходит увеличение линейных размеров частиц.
 - катализатор, сульфидированный газофазным способом, содержит бо́льшее количеством СоМо центров и обладает более высокой активностью в гидроочистке дизельных фракций, но меньшей стабильностью, по сравнению с жидкофазно сульфидированным аналогом; меньшая стабильность обусловлена бо́льшей потерей Со в неактивные частицы, а также образованием бо́льшего количества кокса в связи с его более высо кой начальной активностью.

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

В настоящей главе представлены результаты исследования Ni(Co)MoS и NiWS катализаторов гидроочистки, нанесенных на зауглероженный Al_2O_3 . В *разд. 4.1* приводятся результаты исследования физико-химических свойств C_x/Al_2O_3 носителей, а также изучения роли углеродного покрытия в нанесенных Ni(Co)MoS/C_x/Al₂O₃ катализаторах, полученных из различных молибденсодержащих предшественников.

В *разд.* 4.2 приводятся результаты изучения использование эффекта зауглероживания Al₂O₃ для получения высокоэффективных NiWS катализаторов. Обсуждаются общие закономерности и различия, установленные для Ni(Co)Mo и NiW катализаторов.

4.1 Исследование роли углеродного покрытия в нанесенных Ni(Co)MoS/C_x/Al₂O₃ катализаторах

Тип носителя играет существенную роль для каталитической активности, стабильности, состава и морфологии активной фазы [143,150,473,535]. Al₂O₃ наиболее распространенным является носителем ДЛЯ промышленных катализаторов из-за относительно высокой удельной площади поверхности, возможности контролировать пористую структуру, высокой насыпной плотности, термостабильности и механической прочности [527]. Однако оксид алюминия сильно взаимодействует с оксидами металлов нанесенных предшественников, что приводит к осложнению процесса их сульфидирования. Кроме того, поверхность Al₂O₃ содержит кислотные и основные центры, вызывающие нежелательные превращения самого предшественника и образование кокса в ходе гидроочистки, особенно при переработке смесевого сырья с добавлением вторичных газойлей [2].

Углерод является более предпочтительным носителем, чем оксид алюминия из-за высокой площади поверхности и низкой кислотности. [535,536-538]. Кроме того, нанесенные на него частицы активной фазы могут обладать значительной дисперсностью, что способствует образованию CoMoS-II фазы [85,191,535,539-541]. Однако углеродные носители имеют и значительный недостаток: низкую насыпную плотность, которая ограничивает их применение для промышленных катализаторов, а также невозможность регенерации.

В последнее время активно изучается возможность использовать в качестве углеродных носителей мезопористые углеродные материалы [526,542-545], однослойные [546] и мультислойные углеродные нанотрубки [289,547]. Подобные материалы более предпочтительны в качестве носителей катализаторов гидроочистки средних и тяжелых нефтяных фракций, чем обычные угли, содержащие множество микропор, затрудняющих диффузию крупных молекул. Для повышения эффективности углеродных материалов их применяют вместе со связующим [280,281,278,548] или наносят на другие носители, такие как оксид алюминия [279,282,287,288] или цеолиты [549]. Катализаторы гидроочистки на основе модифицированных углеродом носителей по сравнению с обычными носителями проявляют более высокую каталитическую активность [280,281,282] и стабильность [282]. Подобные свойства связывают с образованием включений углерода в оксид алюминия, что приводит к образованию мультислойных NiWS [549].

Целью наших исследований было выяснение роли углерода в нанесенных катализаторах гидроочистки на основе зауглероженных носителях и исследование его влияния на каталитические свойства [533,534].

4.1.1 С/Al₂O₃: состав, текстура и морфология углеродного покрытия

Состав и текстурные характеристики приготовленных носителей общего состава C_x/Al₂O₃ представлены в табл. 4.1.

Al ₂ O ₃ - 220 0.74 62.0 298	Носитель	Содержание углерода, мас. %	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, Å	Содержание Льюисовских кислотных центров при 100 ⁰ С, мкмоль/г
	Al ₂ O ₃	-	220	0.74	62.0	298
$C_{0.2}/Al_2O_3$ 0.2 207 0.72 62.1 288	$C_{0.2}/Al_2O_3$	0.2	207	0.72	62.1	288
C _{0.6} /Al ₂ O ₃ 0.6 189 0.70 62.2 270	$C_{0.6}/Al_2O_3$	0.6	189	0.70	62.2	270
C _{1.2} /Al ₂ O ₃ 1.2 183 0.69 62.5 266	$C_{1.2}/Al_2O_3$	1.2	183	0.69	62.5	266
C _{1.5} /Al ₂ O ₃ 1.5 182 0.69 63.0 262	$C_{1.5}/Al_2O_3$	1.5	182	0.69	63.0	262
C _{2.3} /Al ₂ O ₃ 2.3 165 0.67 64.2 259	$C_{2.3}/Al_2O_3$	2.3	165	0.67	64.2	259
C _{3.8} /Al ₂ O ₃ 3.8 158 0.64 68.1 253	$C_{3.8}/Al_2O_3$	3.8	158	0.64	68.1	253
C _{7.0} /Al ₂ O ₃ 7.0 155 0.64 71.8 185	$C_{7.0}/Al_2O_3$	7.0	155	0.64	71.8	185
C _{12.2} /Al ₂ O ₃ 12.2 156 0.64 72.0 175	$C_{12.2}/Al_2O_3$	12.2	156	0.64	72.0	175

Таблица 4.1. Состав и текстурные характеристики исходного γ -Al₂O₃ и C/Al₂O₃

Зауглероживание пор Al₂O₃ приводит к снижению удельной поверхности полученных носителей, по сравнению с исходным Al₂O₃. При этом увеличивается средний диаметр пор и снижается суммарный объем пор.





Полученные результаты указывают на то, что кокс формируется в большей степени в мезопорах < 10 нм. Повышение содержания кокса привело к одновременному снижению числа Льюисовских кислотных центров с 300 до 175 мкмоль/г и общей кислотности зауглероженных носителей (**рис. 4.2**).



Рис. 4.2. Кривые ТПД аммиака на C_x/Al_2O_3 носителях.

ТПВ анализ синтезированных образцов зауглероженных носителей (**рис. 4.3**) показывает, что степень зауглероживания Al_2O_3 значительно влияет на форму ТПВ кривых. При низком содержании углерода (0.2 мас. %) общее количество поглощенного H₂ составляло 427 ммоль/г и на ТПВ кривой наблюдались два пика при 649 и 787 °C. При увеличении содержания кокса до 1.2 мас. % первый пик сместился в более низкотемпературную область 549 °C, второй пик практически исчез, а ТПВ кривая сместилась в отрицательную зону. Дальнейшее повышение кокса до 7 мас. % привело к еще большему снижению интенсивности первого пика (при той же температуре, что и для образца с 1.2 мас.%) и практически полному исчезновению и даже образованию пика с отрицательными значениями интенсивности.



Рис. 4.3. Кривые ТПВ C_x/Al₂O₃ носителей. Пунктирные кривые соответствуют термопрограммируемому нагреву носителей в потоке аргона

Можно предположить, что подобный отрицательный пик мог образоваться в результате пиролиза C-содержащих соединений, не разложившихся в процессе синтеза зауглероженных носителей при 600 °C. Для проверки этой гипотезы был проведен термопрограммируемый нагрев образцов в токе аргона (**рис. 4.3**, пунктирные кривые). Как видно из рисунка, кривая, соответствующая образцу C_{0.2}/Al₂O₃, достаточно прямая и не смещается в область отрицательных значений, что говорит о стабильности носителей с низким содержанием углерода. С увеличением содержания кокса также происходит повышение содержания в газовой фазе

продуктов его разложения, имеющих более низкую теплопроводность чем аргон, начиная с 600 °C и достигает максимума при 770 и 830 °C для носителей $C_{7.0}/Al_2O_3$ и $C_{1.2}/Al_2O_3$, соответственно. Следовательно, точное количество поглощенного водорода для образцов с высоким содержанием углерода определить невозможно из-за влияния продуктов разложения кокса на ТПВ кривых.

Углеродсодержащие носители в вакууме (13.33 Па) характеризуются наличием интенсивных узких линий ЭПР (g = 2.0036; $\Delta H \sim 5 - 6$ G), причем напуск воздуха вызывает резкое уменьшение амплитуды сигнала при небольшом его уширении. В результате наблюдается падение интегральной интенсивности \sim двух порядков величины. Рис. 4.4 I иллюстрирует наблюдаемую картину на примере образца с 12.2 мас. % С. Наблюдаемый ярко выраженный эффект характерен для так называемых «высокотемпературных» углей со значительной степенью графитизации (формирования полиароматических фрагментов).



между (a) и (b) в ~ 2.4 раза



(в) коэрфициент усиления увеличен в 13 раз по отношению к (а). Изменение интегральной интенсивности между (а) и (b) в ~ 33 раза

Рис. 4.4. Сигналы ЭПР (I) $C_{12.2}/Al_2O_3$ носителя, (II) Ni₂-NiMo₆(S)/C_{7.0}/Al₂O₃ катализатора и (III) отработанного Ni₂-NiMo₆(S)/C_{12.2}/Al₂O₃ катализатора, измеренные при 20⁰C: (*a*) – в вакууме ~ 13.3 Па; (*b*) – на воздухе (примечание указано под рис.).

между (a) и (b) в ~ 1.8 раза.

ДТА анализ полученных носителей в среде воздуха (**рис.** 4.5 *a*) показал, что процесс окисления нанесенного кокса сопровождается характерным экзотермическим эффектом и наблюдается при 300 ⁰С и выше.



Рис. 4.5. ДТА (а) и ДТГ (б) полученных носителей

У полученных С-содержащих носителей температуры максимального экзотермического эффекта находятся в пределах 409 – 412 °C. Кривые ДТГ полученных носителей (**рис. 4.5** *б*) показывают, что процесс окисления для C_{7.0}/Al₂O₃ не заканчивается даже при 600 °C, т.е. сформировавшийся кокс является высокотемпературным и стабильным, что является необходимым для приготовления катализаторов.

На основании проведенных физико-химических исследований полученных носителей C/Al₂O₃ можно заключить, что процесс образования углеродного покрытия происходит в соответствии с механизмом, ранее описанным Лихолобовым (**рис. 4.6**) [550].



Рис. 4.6. Схема механизма образования слоев углерода при пиролизе углеводородов в присутствии твердого катализатора кислотно-основной природы. Адаптировано из [550]

На катализаторах кислотно-основного типа (оксид алюминия, оксид кремния, оксид магния и др.) графеновые кластеры образуются в результате процессов олигомеризации первичных молекул каталитического пиролиза (олефины, ацетилены) с последующим дегидрированием и циклизацией адсорбированных на поверхности олигомеров в плоские молекулы полиаренов (**рис. 4.6**). Процесс активируется электрофильным центром, расположенным на поверхности носителя. Первичная стадия – адсорбция молекулы углеводорода на этом центре. Далее в результате названных выше реакций происходит образование графеновых слоев, при этом электрофильный центр «переходит» на один из атомов углерода графена. Повторение стадий приводит к образованию второго, третьего и т.д. слоя графенов, а электрофильный центр каждый раз «перепрыгивает» на атомы углерода последнего слоя графена.

4.1.2 Физико-химические свойства Ni(Co)MoS/C_x/Al₂O₃ катализаторов

 C_x/Al_2O_3 Ha было приготовлено три основе серии катализаторов С использованием традиционных предшественников катализаторов гидроочистки (табл. 4.2): ПМА и Ni(NO₃)₂ (Ni_{3.5}-Mo₇/C_x/Al₂O₃), а также ГПС: NiMo₆ГПС и Ni(NO₃)₂ $(Ni_2-NiMo_6/C_x/Al_2O_3),$ Co₂Mo₁₀ΓΠC И $Co(NO_3)_2$ $(Co_2Mo_{10}\Gamma\Pi C/C_x/Al_2O_3).$ Синтезированные образцы имели близкое содержание Мо (~ 10 % мас.) и Ni или Co (~ 3 мас. %), удельную поверхность (120 – 160 м²/г), объем пор (0.4 – 0.6 см³/г) и радиус пор (62 – 70 Å).

	Содержание в катализаторе, мас. %					Удельная Обтам		Средний	
Катализатор	Co(Ni)/Mo	Ма	NI:	Ca		серы	поверхность,		диаметр
		NIO	1N1	Co	до испытаний ^а	после испытаний а	M^2/Γ	пор, см /г	пор, Å
Ni _{3.5} -Mo ₇ /Al ₂ O ₃	2.0	10.0	3.1	-	8.1	6.8	167	0.58	61.7
Ni _{3.5} -Mo ₇ /C _{0.2} /Al ₂ O ₃	2.0	9.9	3.1	-	8.0	6.9	159	0.58	61.7
Ni _{3.5} -Mo ₇ /C _{0.6} /Al ₂ O ₃	2.0	10.0	3.0	-	8.3	7.2	154	0.57	61.6
Ni _{3.5} -Mo ₇ /C _{1.2} /Al ₂ O ₃	2.0	9.9	3.1	-	8.6	7.4	151	0.57	61.7
Ni _{3.5} -Mo ₇ /C _{1.5} /Al ₂ O ₃	1.9	10.1	3.2	-	8.7	7.6	142	0.56	62.4
Ni _{3.5} -Mo ₇ /C _{2.3} /Al ₂ O ₃	2.0	10.1	3.1	-	8.6	7.6	130	0.52	62.9
Ni _{3.5} -Mo ₇ /C _{3.8} /Al ₂ O ₃	2.0	9.9	3.0	-	8.5	7.8	130	0.52	64.7
Ni _{3.5} -Mo ₇ /C _{7.0} /Al ₂ O ₃	2.0	10.0	3.1	-	8.3	6.4	124	0.49	68.3
Ni _{3.5} -Mo ₇ /C _{12.2} /Al ₂ O ₃	1.9	10.0	3.2	-	6.9	5.9	117	0.42	69.9
Ni ₂ -NiMo ₆ /Al ₂ O ₃	2.0	10.0	3.1	-	7.1	6.7	165	0.58	61.7
Ni ₂ -NiMo ₆ /C _{0.2} /Al ₂ O ₃	2.0	10.0	3.0	-	7.5	7.0	160	0.58	61.8
Ni ₂ -NiMo ₆ /C _{0.6} /Al ₂ O ₃	2.0	10.0	3.0	-	7.8	7.3	153	0.57	61.7
Ni ₂ -NiMo ₆ /C _{1.2} /Al ₂ O ₃	2.0	10.0	3.0	-	7.8	7.2	147	0.57	61.8
Ni_2 - $NiMo_6/C_{1.5}/Al_2O_3$	2.0	10.0	3.1	-	7.7	7.3	144	0.57	62.6
Ni ₂ -NiMo ₆ /C _{2.3} /Al ₂ O ₃	1.7	9.0	3.2	-	7.6	7.2	137	0.54	63.0
Ni ₂ -NiMo ₆ /C _{3.8} /Al ₂ O ₃	2.0	10.0	3.0	-	6.8	6.3	134	0.51	64.5
Ni ₂ -NiMo ₆ /C _{7.0} /Al ₂ O ₃	2.0	10.0	3.1	-	6.6	6.0	130	0.49	68.1
Ni ₂ -NiMo ₆ /C _{12.2} /Al ₂ O ₃	2.0	10.0	3.1	-	5.8	5.5	115	0.42	70.0
Co_3 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	1.9	10.0	-	3.2	7.0	6.2	170	0.58	61.8
$Co_3-Co_2Mo_{10}/C_{0.2}/Al_2O_3$	2.0	10.0	-	3.1	7.7	7.0	165	0.58	61.8
$Co_3-Co_2Mo_{10}/C_{0.6}/Al_2O_3$	2.1	10.1	-	3.0	7.8	7.1	162	0.58	61.8
$Co_3-Co_2Mo_{10}/C_{1.2}/Al_2O_3$	2.0	10.1	-	3.1	7.9	7.1	156	0.57	61.8
$Co_3-Co_2Mo_{10}/C_{1.5}/Al_2O_3$	1.8	9.0	-	3.1	7.9	7.0	154	0.57	62.3
Co ₃ -Co ₂ Mo ₁₀ /C _{2.3} /Al ₂ O ₃	2.0	10.0	-	3.0	7.5	6.8	150	0.56	63.1
$Co_3-Co_2Mo_{10}/C_{3.8}/Al_2O_3$	2.0	10.2	-	3.1	6.9	6.4	142	0.55	64.8
$Co_3-Co_2Mo_{10}/C_{7.0}/Al_2O_3$	2.0	10.0	-	3.1	6.6	5.7	135	0.52	67.9
$Co_3-Co_2Mo_{10}/C_{12.2}/Al_2O_3$	2.0	10.0	-	3.0	5.7	5.5	119	0.39	70.0

Таблица 4.2. Состав катализаторов на основе ПМА, NiMo₆ГПС и Co₂Mo₁₀ГПС, нанесенных на Al₂O₃ и C_x/Al₂O₃

- испытания в течение 12-ти часов на проточной установке

Содержание серы в полученных образцах катализаторов было 5.7 – 8.7 мас.%, что говорит о практически полном переходе оксидов молибдена, кобальта и никеля в соответствующие сульфиды (MoS₂, Co₉S₈ и NiS), т.к. для этого достаточно содержания серы в диапазоне 7.4 – 8.5 мас.%.

После нанесения оксидных прекурсоров носители были высушены и сульфидированы, при этом удельная площадь поверхности и объем пор сократились на 10 – 25 %, а средний радиус пор уменьшился на 0.3-4.0 Å по сравнению с первоначальными характеристиками носителя. Распределение пор по радиусам для сульфидированных образцов катализаторов осталось таким же, как и у первоначального носителя, что говорит о гомогенном распределении активной фазы на поверхности носителя.

Для определения фазового состава катализаторов был проведен рентгенофазовый анализ (**рис. 4.7**).



 $\bigcirc \gamma$ -Al₂O₃ \blacktriangle MoO₃

Рис. 4.7. Дифрактограммы катализаторов (синие – в оксидном состоянии, черные – в сульфидном) (а) и (b) – Ni₂-NiMo₆/Al₂O₃; (c) и (d) – Ni₂-NiMo₆/C_{7.0}/Al₂O₃; (e) и (f) – Ni_{3.5}-Mo₇/Al₂O₃; (g) и (h) – Ni_{3.5}-Mo₇/C_{7.0}/Al₂O₃.

На дифрактограммах образцов, приготовленных из Co₂Mo₁₀ГПС и NiMo₆ГПС зауглероженные носители, были обнаружены нанесенных на только характеристичные пики низкотемпературной фазы γ-Al₂O₃ (PDF №48-367). В спектре образца на основе ПМА, нанесенного на высокозауглероженный носитель 23.3° и (> 7 мас.%) присутствовали также реплики $2\theta =$ 2θ=27.3°. соответствующие MoO₃ (PDF № 00-005-0508). Для всех образов не было соответствующих обнаружено сигналов, массивным сульфидам ИЛИ оксисульфидам переходных металлов, что может быть результатом практически полного сульфидирования оксидов.

После нанесение активных компонентов на C/Al₂O₃ происходит изменение морфологии углерода по данным ЭПР (рис. 4.4). Узкие линии ЭПР от кокса для Ni₂-NiMo₆/ C_x /Al₂O₃ катализаторов, полученных нанесенных пропиткой С последующим прокаливанием в инертном газе, оказываются значительно менее интенсивными, чем для исходных носителей. Кроме того, зависимость сигнала от присутствия воздуха становится незначительной: наблюдается всего лишь 2-3х кратное падение интенсивности спектра ЭПР при напуске воздуха на вакуумированные образцы (Рис. 4.4 II). Такого рода слабая зависимость сигнала от присутствия кислорода характерна для аморфных углей с низкой степенью графитизации. Таким образом, термические стадии приготовления нанесенных катализаторов вызывают качественные изменения сформированного углеродного покрытия. Сульфидирование Ni₂-NiMo₆/C_x/Al₂O₃ катализаторов практически не вызывало количественных или качественных изменений узких линий ЭПР от «кокса», наблюдавшихся до сульфидирования. Однако после проведения реакций на этих катализаторах наблюдается заметный рост интенсивности узких линий ЭПР от кокса: при этом зависимость сигнала от кислорода остается слабой (рис. **4.4 III**). Можно заключить, что в процессе испытания на катализаторах происходило дополнительное образование аморфных (слабо графитизированных) углеродных отложений.

На рис. 4.8 показаны ПЭМ снимки некоторых образцов катализаторов.



Рис. 4.8. ПЭМ-снимки образцов катализаторов $Co_3-Co_2Mo_{10}/C_x/Al_2O_3$ с различным содержанием углерода в носителе: *x* = 0 мас. % (а), *x* = 3.8 мас. % (b), *x* = 12.2 мас. % (c)

Зауглероживание носителя значительно влияет на морфологию частиц активной фазы (**табл. 4.3**): чем выше содержание углерода, тем больше среднее число слоев MoS₂ в упаковке. Однако зависимость средней длины кристаллитов от содержания углерода проходила через минимум при 1.5 – 2 мас. % углерода (**рис. 4.9**).

Катализатор	Число слоев MoS ₂ на 1000 нм ²	Средняя длина <i>L</i> , нм	Среднее число слоев MoS_2 в упаковке \overline{N}	Дисперсность MoS ₂ D
Ni _{3.5} -Mo ₇ /Al ₂ O ₃	24	4.3	1.4	0.28
Ni _{3.5} -Mo ₇ /C _{0.6} /Al ₂ O ₃	21	3.9	1.5	0.30
Ni _{3.5} -Mo ₇ /C _{1.2} /Al ₂ O ₃	20	3.7	1.6	0.32
Ni _{3.5} -Mo ₇ /C _{3.8} /Al ₂ O ₃	23	3.9	1.8	0.30
Ni _{3.5} -Mo ₇ /C _{12.2} /Al ₂ O ₃	24	4.5	1.8	0.26
Ni ₂ -NiMo ₆ /Al ₂ O ₃	23	3.8	2.3	0.31
Ni ₂ -NiMo ₆ /C _{0.6} /Al ₂ O ₃	24	3.5	2.5	0.33
Ni ₂ -NiMo ₆ /C _{1.2} /Al ₂ O ₃	20	3.3	2.7	0.35
Ni ₂ -NiMo ₆ /C _{3.8} /Al ₂ O ₃	24	3.6	2.8	0.32
Ni ₂ -NiMo ₆ /C _{12.2} /Al ₂ O ₃	19	4.1	3.0	0.29
Co_3 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	19	3.5	2.6	0.33
$Co_3-Co_2Mo_{10}/C_{0.6}/Al_2O_3$	18	3.3	2.8	0.35
$Co_3-Co_2Mo_{10}/C_{1.2}/Al_2O_3$	20	3.1	2.9	0.37
$Co_3-Co_2Mo_{10}/C_{3.8}/Al_2O_3$	17	3.4	2.9	0.34
$Co_3 - Co_2 Mo_{10} / C_{12.2} / Al_2 O_3$	16	3.7	3.1	0.32

Таблица 4.3. Геометрические характеристики активной фазы синтезированных Ni(Co)MoS/C/Al₂O₃ катализаторов

Катализаторы на основе Co₂Mo₁₀ГПС и NiMo₆ГПС обладали большими значениями среднего числа слоев MoS₂ в кристаллите, по сравнению с катализаторами из ПМА. Результаты позволяют сделать вывод, что зауглероживание носителя значительно влияет на морфологию частиц активной фазы: чем выше содержание углерода, тем больше среднее число слоев MoS₂ в кристаллите. Однако зависимость средней длины кристаллитов от содержания углерода проходила через минимум при 1.5-2 мас. % углерода (**рис. 4.9**).



Рис. 4.9. Зависимость средней длины (закрашенные маркеры) и числа слоев MoS_2 в упаковке (пустые маркеры) активной фазы в катализаторах от содержания углерода в C_x/Al_2O_3 носителях

 $(\diamond) - Ni_{3.5} - Mo_7/C_x/Al_2O_3; \blacksquare(\Box) - Ni_2 - NiMo_6/C_x/Al_2O_3; \blacktriangle(\Delta) - Co_3 - Co_2Mo_{10}/C_x/Al_2O_3.$

Средняя длина частиц и среднее число слоев MoS_2 в упаковке катализаторов, нанесенных на носители с высоким содержанием углерода ($C_{12.2}/Al_2O_3$), были соответственно длиннее на 0.2-0.3 Å и больше на 0.4-0.8 по сравнению с незауглероженным Al_2O_3 .

Значения средней длины и числа слоев MoS_2 в упаковке частиц активной фазы, нанесенных на носители с высоким содержанием углерода ($C_{12.2}/Al_2O_3$), были больше на 0.2-0.3 Å и на 0.4-0.8, соответственно, по сравнению с исходным незауглероженным Al_2O_3 .

4.1.3 Каталитические свойства Ni(Co)MoS/C_x/Al₂O₃ катализаторов

Каталитическую активность образцов измеряли в ГДС тиофена. Зависимость стационарной конверсии тиофена, измеренной при 360 ⁰С, от содержания углерода в носителе для катализаторов на основе ПМА, NiMo₆ГПС и Co₂Mo₁₀ГПС представлена на **рис. 4.10**.



Рис. 4.10. Активность катализаторов на основе ПМА, NiMo₆ГПС и Co₂Mo₁₀ГПС, нанесенных на Al₂O₃ и C/Al₂O₃, в ГДС тиофена при 360 0 C

Для катализаторов, нанесенных на C_{12.2}/Al₂O₃, ГДС активность снижается в сравнении с катализаторами, нанесенными на Al₂O₃, что можно объяснить снижением дисперсности их активной фазы из-за уменьшения удельной поверхности. С уменьшением содержания кокса ГДС активность всех катализаторов проходит через максимум. Максимальную активность имеют катализаторы с содержание углерода в носителе 1.5 – 2.3 мас. %. Найденная закономерность не зависит от природы предшественников катализаторов и наблюдается как для катализаторов на основе ПМА, так и на основе ГПС. Таким образом, можно считать, что содержание углерода в катализаторах оказывает значительное влияние на их каталитическую активность в ГДС тиофена.

Каталитические свойства образцов в ГДС ДБТ представлены в табл. 4.4.

Катализатор	Конверсия, %	Конст ×1	санты ској 0 ⁻⁵ мол ч ⁻¹	Селективность S _{HYD/DDS}	
		$k_{ m HDS}$	$k_{\rm DDS}$	$k_{ m HYD}$	1110/000
Ni _{3.5} -Mo ₇ /Al ₂ O ₃	7.0	7.7	5.5	2.2	0.40
Ni _{3.5} -Mo ₇ /C _{0.6} /Al ₂ O ₃	11.1	12.6	8.6	4.0	0.47
Ni _{3.5} -Mo ₇ /C _{1.2} /Al ₂ O ₃	12.5	14.2	9.6	4.6	0.48
Ni _{3.5} -Mo ₇ /C _{3.8} /Al ₂ O ₃	11.6	13.1	8.6	4.5	0.52
$Ni_{3.5}$ - $Mo_7/C_{12.2}/Al_2O_3$	6.6	7.2	4.6	2.6	0.56
Ni ₂ -NiMo ₆ /Al ₂ O ₃	14.0	16.1	11.7	4.4	0.38
Ni ₂ -NiMo ₆ /C _{0.6} /Al ₂ O ₃	22.2	26.8	19.1	7.7	0.40
Ni ₂ -NiMo ₆ /C _{1.2} /Al ₂ O ₃	25.0	30.7	21.7	9.0	0.42
Ni ₂ -NiMo ₆ /C _{3.8} /Al ₂ O ₃	23.1	28.0	19.5	8.5	0.44
$Ni_2\text{-}NiMo_6/C_{12.2}/Al_2O_3$	13.1	15.0	10.2	4.8	0.47
Co ₃ -Co ₂ Mo ₁₀ /Al ₂ O ₃	19.9	23.7	19.1	4.6	0.24
$Co_3-Co_2Mo_{10}/C_{0.6}/Al_2O_3$	28.2	35.3	27.2	8.1	0.30
$Co_3-Co_2Mo_{10}/C_{1.2}/Al_2O_3$	30.0	38.0	28.8	9.2	0.32
$Co_3-Co_2Mo_{10}/C_{3.8}/Al_2O_3$	25.0	30.7	22.7	8.0	0.35
Co ₃ -Co ₂ Mo ₁₀ /C _{12.2} /Al ₂ O ₃	17.0	19.9	14.5	5.4	0.37

Таблица 4.4. Каталитические свойства Co(Ni)Mo/C_x/Al₂O₃ катализаторов в ГДС ДБТ

Конверсия ДБТ варьировалась от 6.6 до 30 %, и наименьшие значения соответствуют катализаторам, приготовленным из ПМА. Однако эти же катализаторы показали наивысшую селективность маршрута предварительного гидрирования ДБТ $S_{HYD/DDS}$, равную 0.40-0.56. Катализаторы $Co_2Mo_{10}/C_x/Al_2O_3$ обладали максимальной ГДС активностью при минимальной селективности $S_{HYD/DDS}$ 0.24-0.37. Зависимость активности от содержания углерода максимальна при 1.2 мас. % углерода. Дальнейшее повышение содержания углерода приводит к снижению активности для всех испытанных катализаторов. Проведение дополнительных экспериментов показало, что в пределах изученных конверсий ДБТ, селективность $S_{HYD/DDS}$ в большей степени зависела от состава катализатора, чем от глубины превращения ДБТ и повышалась параллельно с увеличением содержания углерода (табл. 4.4).

Активность синтезированных катализаторов в ГДС смесевых дизельных фракций (табл. 4.5) также в значительной степени зависела от содержания углерода и состава прекурсора (табл. 4.6).

Свойство	ПДФ с ЛГЗК (80/20 % об.)
Плотность при 15 ⁰ С (г/см ³)	0.85
Содержание серы (мас. %)	1.12
Содержание азота (ррт)	177
Содержание ароматических Ув (мас. %)	31.3
Моно-циклических (мас. %)	23.5
Би-циклических (мас. %)	6.5
Три-циклических (мас. %)	1.3
Цетановое число	44
Температура вспышки (°С)	62
Фракционный состав (°С)	
НК	172
10 об. %	208
50 об. %	269
90 об. %	339
95 об. %	356
КК	367

Таблица 4.5. Характеристики смесевого сырья ПДФ с ЛГЗК (80/20 % об.)

Таблица 4.6. Каталитические свойства Co(Ni)Mo/C_x/Al₂O₃ катализаторов в гидроочистке дизельных фракций

	Содержа	ание в гидј	рогенизате	е, % мас.		
Катализатор	серы	БАУ а	ТАУ ^b	ПАУ ^с	ГДС, %	ГИД, %
Ni _{3.5} -Mo ₇ /Al ₂ O ₃	0.1115	3.9	0.6	4.5	90.0	42.7
Ni _{3.5} -Mo ₇ /C _{0.6} /Al ₂ O ₃	0.0892	3.7	0.5	4.2	92.0	46.0
$Ni_{3.5}$ - $Mo_7/C_{1.2}/Al_2O_3$	0.0669	3.4	0.5	3.9	94.0	50.0
$Ni_{3.5}$ - $Mo_7/C_{2.3}/Al_2O_3$	0.0569	3.1	0.5	3.6	94.9	53.2
$Ni_{3.5}$ - $Mo_7/C_{3.8}/Al_2O_3$	0.0910	3.7	0.6	4.3	91.8	44.6
Ni _{3.5} -Mo ₇ /C _{7.0} /Al ₂ O ₃	0.1109	3.9	0.7	4.6	90.1	40.4
$Ni_{3.5}$ - $Mo_7/C_{12.2}/Al_2O_3$	0.1450	4.8	0.7	5.5	87.0	29.9
Ni ₂ -NiMo ₆ /Al ₂ O ₃	0.0781	2.8	0.5	3.3	93.0	57.2
Ni ₂ -NiMo ₆ /C _{0.6} /Al ₂ O ₃	0.0736	2.7	0.5	3.2	93.4	59.0
Ni ₂ -NiMo ₆ /C _{1.2} /Al ₂ O ₃	0.0494	2.6	0.5	3.1	95.6	59.8
Ni ₂ -NiMo ₆ /C _{2.3} /Al ₂ O ₃	0.0520	3.0	0.5	3.5	95.3	55.5
Ni ₂ -NiMo ₆ /C _{3.8} /Al ₂ O ₃	0.0812	3.5	0.5	4.0	92.7	48.9
Ni ₂ -NiMo ₆ /C _{7.0} /Al ₂ O ₃	0.0983	3.7	0.6	4.3	91.2	45.2
Ni_2 - $NiMo_6/C_{12.2}/Al_2O_3$	0.1378	3.8	0.6	4.4	87.6	43.2
Co_3 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	0.0474	2.6	0.5	3.1	95.7	59.8
$Co_3-Co_2Mo_{10}/C_{0.6}/Al_2O_3$	0.0290	2.3	0.4	2.7	97.4	64.9
$Co_3-Co_2Mo_{10}/C_{1.2}/Al_2O_3$	0.0272	2.3	0.4	2.7	97.6	65.7
$Co_3-Co_2Mo_{10}/C_{2.3}/Al_2O_3$	0.0413	2.5	0.4	2.9	96.3	63.3
$Co_3-Co_2Mo_{10}/C_{3.8}/Al_2O_3$	0.0477	2.9	0.5	3.4	95.7	56.6
$Co_3-Co_2Mo_{10}/C_{7.0}/Al_2O_3$	0.0667	3.0	0.5	3.5	94.0	55.3
$Co_3-Co_2Mo_{10}/C_{12.2}/Al_2O_3$	0.0994	3.1	0.6	3.7	91.1	52.1

^а Бициклические ароматические соединения ^b Трициклические ароматические соединения ^c Полициклические ароматические соединения

Как и в ГДС тиофена или ДБТ, активность катализаторов в гидроочистке дизельных фракций повышалась в ряду ПМА < NiMo₆ГПС < Co₂Mo₁₀ГПС. Катализаторы на основе носителя с содержанием углерода 1.2-2.3 мас. % были наиболее активны.

Для сравнения влияния природы носителя на каталитические свойства в работе был приготовлен катализатор на основе углеродного носителя – сибунита и $Co_2Mo_{10}\Gamma\Pi C$ с одинаковым содержанием Мо и Со. Его каталитические свойства сравнивали с катализаторами, нанесенными на Al_2O_3 и $C_{1.5}/Al_2O_3$ (**рис. 4.11**).



Рис. 4.11. ГДС (*a*) и ГИД (б) активности катализаторов на основе Co₃-Co₂Mo₁₀ГПС и различных носителей, измеренные в гидроочистке дизельной фракции

Активность катализатора, нанесенного на сибунит, намного ниже, чем образцов, нанесенных на Al₂O₃ и C_{1.5}/Al₂O₃. Таким образом, чистый углеродный носитель является неэффективным в процессе гидроочистки дизельных фракций. В сибуните это может быть связано с неэффективным распределением пор по размерам, т.е. низкой долей доступной внутренней рабочей поверхности.

4.1.4 Определение роли углеродного покрытия в Ni(Co)MoS/C_x/Al₂O₃

катализаторах

Для изучения влияния промежуточного углеродного покрытия были проведены кинетические исследования на этих катализаторах на примере структурно-нечувствительной реакции гидрирования бензола. Зависимость скорости ГИД бензола от температуры на Ni₂-NiMo₆(S)/C_x/Al₂O₃ катализаторах (в координатах С. Аррениуса) представлена на **рис. 4.12**.



Рис. 4.12. Аррениусовская зависимость констант скорости ГИД бензола (k, u^{-1}) на сульфидных Ni₂-NiMo₆(S)/C_x/Al₂O₃ катализаторах

Наблюдаемый перегиб на кривых **рис. 4.12** не может быть объяснен влиянием термодинамических ограничений, поскольку скорости реакций измеряли при низких конверсиях (6 – 18 %) и достигнутый состав продуктовой смеси далек от состава, отвечающего термодинамическому равновесию [20,51]. Перегиб не объясняется необратимой дезактивацией катализатора, т.к. в работе измерялась стационарная активность катализаторов как по ходу возрастания температуры реакции, так и ее понижения. Ранее было показано, например, в монографии Старцева [18], что в температурной зависимости скорости ГИД бензола на сульфидах Co(Ni)Mo(W), нанесенных на Al_2O_3 , кривая проходит через максимум, причем этот максимум не связан с переходом процесса в диффузионную область или его дезактивацией. Таким образом, не подтвердилась версия необратимой дезактивацией катализатора. Однако

ход кривых можно объяснить обратимой дезактивацией катализаторов, которая, лимитированием скоростей реакций возможно, связана С концентрацией адсорбированного водорода (реактанта, имеющего меньшую константу адсорбции). Кроме того, для нанесенных NiMo сульфидов было показано, например, в недавней работе [551], что лимитирующей стадией реакции гидрирования является именно концентрация адсорбированного водорода. А способность углеродных адсорбентов и нанесенных на С сульфидных катализаторов накапливать водород освещена в [552, с. 678,679]. Поэтому возможной ролью нанесенного углерода является именно способность накапливать водород. Результаты ТПВ углеродсодержащих носителей (рис. 4.3) говорят в пользу этого предположения. При высоком содержании углерода снижается удельная поверхность носителей, отсюда дисперсность активных компонентов и количество активных центров, что вытекает из снижения скорости гидрирования и обессеривания модельных компонентов – бензола и тиофена.

Другой важной функцией углеродного покрытия может быть изменение (табл. 4.3). морфологии частиц активной фазы Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (не представлены в настоящей работе) говорят о том, что углерод существенно не влияет на распределение атомов промотора между тремя Со-содержащими фазами (CoMoS, сульфид кобальта и оксид кобальта). Изменение плотности покрытия углеродом поверхности носителя может быть основной причиной, определяющей влияние углерода на морфологию частиц активной фазы. При содержании углерода менее 2.5 мас. % поверхность носителя относительно равномерно покрыта небольшими островками коксовых отложений, образованных по электрофильному механизму на Льюисовских кислотных центрах. Значительное снижение кислотности после зауглероживания поверхности носителя говорит о том, что коксовые отложения блокируют наиболее сильные кислотные центры (рис. 4.2 и табл. 4.1). Расчеты показывают, что образование монослойного углеродного покрытия может быть достигнуто при содержании углерода ~ 5 мас. %. В процессе пропитки носителя раствором предшественников, молекулы ГПА преимущественно адсорбируются на свободные от углеродных отложений участки поверхности носителя, т.к. они более электрофильны. Следовательно, углеродное

способствует локализации молекул покрытие оксидного прекурсора на незауглероженных участках, что позволяет в дальнейшем получить катализаторы с активной фазой, обладающей большим числом слоев MoS₂ в кристаллитах и меньшими линейными размерами (рис. 4.9). Для полного покрытия поверхности носителя слоем кокса необходимо содержание углерода более чем 5 мас %. В этом случае можно предположить, что фиксация молекул прекурсора и образование активной фазы может происходить и на поверхности коксовых отложений. Снижение удельной площади поверхности носителей И катализаторов С повышением содержания углерода приводит к образованию более крупных частиц активной фазы.

Частоту оборотов в ГДС ДБТ (*TOF*, c⁻¹) рассчитывали, используя уравнение:

$$TOF = \frac{F \cdot x}{n_{Mo} \cdot D \cdot 3600},\tag{4.1}$$

где F – расход ДБТ (моль·ч⁻¹); x – конверсия ДБТ (%); n_{Mo} – количество молибдена в катализаторе, моль; D – дисперсность MoS₂.

Сравнивая морфологию частиц активной фазы и каталитические свойства, мы обнаружили, что частота оборотов линейно возрастает с увеличением дисперсности частиц активной фазы (**рис. 4.13**).



Рис. 4.13. Зависимость частоты оборотов в ГДС ДБТ от дисперсности частиц

Каталитическая активность определяется свойствами углеродного покрытия и морфологией частиц активной фазы. На **рис. 4.14** показаны 3D зависимости значений TOF (**a**) и селективности в ГИД ДБТ ($S_{\Gamma ИД/ГДC}$) (**b**) от среднего числа слоев MoS₂ в кристаллите *N* и длины кристаллита *L* промотированного MoS₂.



Рис. 4.14. 3D зависимость частоты оборотов в ГДС ДБТ (а) и селективности $S_{HYD/DDS}$ (б) от средней длины \overline{L} и числа слоев MoS₂ в упаковке \overline{N} частиц активной фазы. Построена в программе «Statistica 6.1»путем аппроксимации бикубическим сплайном экспериментальных точек

Рост значений частоты оборотов в ГДС ДБТ происходит при увеличении значений \overline{N} и одновременном снижении \overline{L} для всех испытанных образцов. Кроме этого, при постоянном \overline{L} и повышении \overline{N} (и наоборот) также наблюдается возрастание активности. Образцы с максимальным \overline{N} и минимальным \overline{L} показали наивысшие значения частоты оборотов в ГДС ДБТ. Форма зависимостей на **рис. 4.14** обусловлена нелинейным изменением размера кристаллитов с увеличением содержания углерода (**рис. 4.9**). Первоначальный рост частоты оборотов реакции вызван двумя факторами: увеличением числа плит в кристаллите Co(Ni)MoS и повышением дисперсности активной фазы. Оба фактора наблюдались до достижения содержания углерода 2.3 мас.%. Однако при дальнейшем повышении углерода происходило снижение дисперсности активной фазы из-за увеличения числа слоев и их длины, значения же ТОF при этом уменьшались.

Зависимость селективности $S_{\Gamma U \not\square / \Gamma \not\square C}$ при одних и тех же параметрах была более сложной (**рис. 4.14 б**). Наивысшие значения ГИД селективности соответствовали максимальным и минимальным N и L.

Для упрощения сравнения 3D диаграмм, точки, соответствующие одному из возможных состояний активной фазы, обозначены цифрами по углам участков **рис. 4.14** (для (**a**) – это **1-4**, для (**б**) – это **1'-4'**). При высоких \overline{L} , значение частота оборотов достигает плато при $\overline{N} = 3.0$ (**рис. 4.13 a**, путь **1-2**). Значения $S_{\text{HYD/DDS}}$ также повышаются (рис. **рис. 4.14 б**, путь **1'-2'**). Уменьшению $S_{\text{HYD/DDS}}$ (путь **2'-3'**) соответствует увеличение значений ТОF и снижение \overline{L} при высоких \overline{N} (путь **2-3**). Увеличению селективности маршрута гидрирования ДБТ (путь **3'-4'**) соответствует снижение ТРF и \overline{N} при низких \overline{L} (пути **3-4**). Наконец, значения ТОF снижаются с увеличением \overline{L} при низких \overline{N} (пути **4-1**) и сопровождаются уменьшением ГИД селективности (путь **4'-1'**).

«Реберно-обручевая» модель [72] объясняет поведение катализаторов в области маршрутов **1'-4'** и **3'-4'**: снижение числа слоев MoS₂ в упаковке и длины кристаллитов, действительно согласно [72] должно приводить к возрастанию обручевых центров, ответственных за ГИД и увеличение *S*_{HYD/DS}. Однако

предсказать повышение величины *S*_{HYD/DS} на маршруте **1'-2'** «реберно-обручевая» модель не в состоянии.

Подобная взаимосвязь частоты оборотов и селективности ГИД/ГИД маршрутов ДБТ может быть объяснена с помощью динамической модели активных центров [553,554]. Согласно этой концепции, активные центры ГИД состоят из одиночного непромотированного кластера MoS_2 , расположенного на «обруче» кристаллита и согласно [62,554] имеют название «медленные» центры и обозначаются V_s (**рис. 4.15**).



[&]quot;Быстрый" центр - Тип I (ГДС)

Рис. 4.15. Схема промотированного кристаллита CoMoS. Синие атомы – Со, бирюзовые – Мо, желтые – S.

Непромотированные центры той же структуры, но расположенные на ребрах кристаллитов называются «пустые» центры (ПЦ) и их каталитические свойства сходны со свойствами «медленных» центров. «Быстрые» центры (V_r) отвечают за гидрогенолиз связи С-S и состоят из комбинации непромотированного и промотированного Со или Ni центров. Если подобные кластеры находятся на соседних слоях кристаллитов MoS₂, то их сочетание образует V_r второго типа согласно классификации Торѕое и соавт. [20]. А при расположении на одном и том же слое кристаллита MoS₂ они образуют менее активный V_r первого типа. В реакционных условиях V_r , V_s и ПЦ способны трансформироваться друг в друга путем обмена атомами серы и промотора. В ходе этого процесса происходит диссоциация молекулярного водорода с дальнейшим образованием гидрид иона.

Скорость данного процесса имеет важное значение и определяет каталитическую активность.

В состоянии активной фазы в точках **1-1**' кристаллиты обладают низким числом слоев MoS₂ в кристаллите (в основном монослойны) и длинным периметром (обручем). Согласно «реберно-обручевой» модели, эти системы должны быть менее активны в ГДС и более активны в ГИД. Однако, как видно из **рис. 4.14 б** эти системы обладали низкой ГИД селективностью.

Точки 2-2' соответствуют области применимости «реберно-обручевой» модели. Согласно рис. 4.14 для этой области, отвечающей составу катализатора, приготовленного обычным способом: пропитка носителя раствором ПМА и нитрата никеля с дальнейшей сушкой, прокаливанием и сульфидированием, характерна низкая ГДС активность и максимальная ГИД селективность. Высокая селективность $S_{\rm HYD/DS}$ подобных катализаторов может быть обусловлена размерами «обруча» и относительно низким отношением Ni/Mo на грани промотированного MoS₂ кристаллита, приводящим к повышенной доле Мо-центров гидрирования.

Переход из состояния 2-2' в 3-3' (рис. 4.14) вызван снижением линейных размеров *L* и снижением числа слоев *N*. Форма 3-3' соответствует «псевдонанопроволоке». Это состояние может быть обусловлено образованием дополнительного числа активных центров, расположенных на соседних слоях, ответственных за гидрогенолиз C-S связи. А сокращение размера *L* предсказуемо приводит к снижению ГИД активности.

Состояние активной фазы 4-4' на рис. 4.14 соответствует низко-слоистым (низкое \overline{N}) кристаллитам с малыми линейными размерами (небольшой \overline{L}). Общий периметр кристаллита (сумма периметров обручей) может быть достаточно большим, что может служить причиной образования большого числа ответственных за ГИД активность V_s центров на обручах кристаллитов. Это также может быть причиной высокой ГИД селективности из-за низкого числа V_r центров. Однако частота оборотов в ГДС в точках 4-4' ниже, чем в 2-2' и 3-3'. Как следует из [554] формы 1-1' и 4-4' соответствуют V_r + ПЦ < 1000 и V_s >60. В
работе [554] показано, что с помощью радиоизотопного исследования невозможно различить состояния **1-1**' и **4-4**', как и определить каталитические свойства каждой формы раздельно. Поэтому в [554] мы предположили, что эти формы обладают одинаковой ГДС активностью и ГИД селективностью.



Рис. 4.16. 3D зависимость ГДС тиофена и ГИД бутенов на непромотированных и промотированных Со и Ni катализаторов, нанесенных на Al_2O_3 и активированный уголь, от числа медленных центров of V_s и суммы быстрых и пустых центров (V_r + ES) [554]

Новые данные позволяют сделать вывод, что форма 4-4' намного активнее формы 1-1', особенно в ГИД превращениях. С увеличением линейных размеров *L* монослойных частиц ГИД и ГДС активности катализатора падают. Частицы 4-4' более координационно ненасыщенны и содержат больше телесных углов. Это может быть причиной того, почему сильное взаимодействие с носителем не способно значительно сократить их ГИД и ГДС активность. Большой линейный размер плит сокращает сумму телесных углов, и влияние носителя становится более значительным. В многослойных структурах влияние носителя незначительно. Поэтому с увеличением линейных размеров, число ГИД центров также увеличивается, а число центров ГДС и число оборотов реакции ГДС падает (**3-3**' переходит в **2-2**' на **рис. 4.14**). Таким образом, анализируя зависимости активности и селективности катализаторов в ГДС ДБТ от морфологии активной фазы было установлено четкое согласование с развиваемой концепцией.

Кроме того, рост селективности, по-видимому, связан не только с геометрическим фактором, но и со способностью нанесенного кокса накапливать водород, дефицит которого может определять каталитическую активность сульфидных катализаторов, особенно для реакций гидрирования в области высоких температур. Таким образом, углеродное промежуточное покрытие оказывает благоприятное влияние на селективность маршрута гидрирования серосодержащих соединений. Такие свойства будут полезны при гидроочистке трудноудаляемых алкилпроизводных ДБТ, для которых маршрут предварительного гидрирования бензольного кольца является предпочтительным.

4.2 Исследование роли углеродного покрытия в нанесенных NiWS/C_x/Al₂O₃ катализаторах

В связи с ухудшением качества сырья процессов гидроочистки интерес к разработке новых NiW катализаторов, обладающих высокой ГИД активностью, возрастает [1,2,554-556]. По сравнению с Co(Ni)Mo катализаторами, W-содержащие системы, нанесённые на оксид алюминия, сульфируются гораздо сложнее [556]. Низкую скорость сульфидирования связывают часто с относительно сильной связью W-O-Al между вольфрамовым предшественником и поверхностью носителя [557].

В предыдущем разделе было показано, что использование зауглероженного оксида алюминия позволяет улучшить каталитические свойства Co(Ni)Mo катализаторов. Целью настоящей работы стало исследование роли углеродного покрытия в нанесенных NiWS/C_x/Al₂O₃ катализаторах [558].

4.2.1 Состав и физико-химические свойства NiWS/C_x/Al₂O₃ катализаторов

Было приготовлено 5 катализаторов на основе $PW_{12}\Gamma\Pi K$, гидрокарбоната Ni и ЛK, с одинаковым содержанием W (15 мас. %) и Ni, отношением Ni/(Ni+W) равным 0.45, и отличающиеся содержанием углерода в C_x/Al_2O_3 носителе (**табл. 4.7**).

Катализатор ^а	Содерж катализато	ание в ре, мас. %	Текстурнь	оистики		
Катализатор ^а			Удельная	Удельная Объем Сре		
	W	Ni	поверхность,	пор,	радиус	
			M^2/Γ	$c M^3 / \Gamma$	пор, Å	
Ni-PW/Al ₂ O ₃	15.2	3.9	165	0.34	42/24	
Ni-PW/C _{0.3} /Al ₂ O ₃	15.0	3.8	160	0.32	42/24	
Ni-PW/C ₁ /Al ₂ O ₃	15.1	4.1	158	0.29	42/24	
Ni-PW/C ₂ /Al ₂ O ₃	15.1	3.9	157	0.30	42/24	
Ni-PW/C ₅ /Al ₂ O ₃	14.9	3.9	147	0.25	42/20	

Таблица 4.7. Состав и текстурные свойства NiWS/C_x/Al₂O₃ катализаторов

^а – в формуле катализатора индекс под углеродом показывает содержание углерода в C/Al₂O₃.

Удельная поверхность катализаторов снижалась с 165 до 147 м²/г при использовании зауглероженного носителя с 5 % мас. содержанием углерода. По сравнению с исходным носителем, в NiWS/C_x/Al₂O₃ катализаторах радиус пор был меньше на 6 Å и также появились новые мезопоры радиусом 20-24 Å (**рис. 4.17**), повидимому, принадлежащие коксовым отложениям, образованным из молекулы цитрат анионов.



Рис. 4.17. Изотермы адсорбция-десорбция N₂ при 77 К (а) и распределение пор по размерам (б) носителей (открытые маркеры) и катализаторов (закрашенные маркеры)

Для исследования типов и восстановительной способности металлов в нанесенных катализаторах полученные образцы изучали методом ТПВ. ТПВ кривые оксидных предшественников полезны для оценки степени их взаимодействия с носителем. Кривые ТПВ Ni-PW/C_x/Al₂O₃ оксидных катализаторов показаны на рис. 4.18. Все профили ТПВ содержат три пика поглощения водорода в температурных областях 300 - 500 °С (L область), 530 - 700 °С (М область) и широкий пик выше 800 °С (Н область). Точное установление природы сигналов ТΠВ NiW катализаторов всегда затруднительно [283,446,559-563], ввиду процессов восстановления нанесенных сложности частиц оксометаллатов вольфрама, которые протекают через различные промежуточные соединения в зависимости от используемого предшественника, условий восстановления, природы носителя и др.

257



Рис. 4.18. ТПВ кривые Ni-PW/C_x/Al₂O₃ оксидных катализаторов

Согласно [564], оксидные частицы W^{6+} сначала восстанавливаются до W^{5+} , а далее до W^{4+} . Известно [560], что частицы октаэдрически координированного вольфрама WO_x . восстанавливаются при 300 – 600 °C, в то время как тетраэдрические изолированные димерные WO_x частицы, которые сильно взаимодействуют с оксидом алюминия, труднее восстанавливаются, требуя 900 –

1000 °С [560,565,566]. Показано [567,568], что никель может образовывать три типа частиц на поверхности катализатора: 1) массивные оксиды NiO, которые восстанавливаются при ~ 400°C; 2) Ni²⁺ ост частицы, взаимодействующие с оксидом алюминия таким образом, что температура их восстановления составляет 450 -690 °С, и наконец 3) никелевый шпинели NiAl₂O₄, требующие более чем 700 °С для восстановления Ni. Исходя из этих классификаций, пик с максимум при 380°С (рис. 4.18) на всех ТПВ кривых, соответствует оксидным частицам никеля [446], образованным в результате разложения цитратного комплекса. Пик при ~ 600 °C может быть отнесен к восстановлению полимерных октаэдрических WO_x частиц и Ni частиц в октаэдрическом окружении (Ni²⁺_{oct}), которые участвуют в промотировании WS₂ частиц. Острый пик при 700 – 730 °C соответствует дальнейшему восстановлению W^{5+} до W^{4+} , в то время как широкий пик при высоких температурах (> 800 °C) может быть связан с восстановлением W^{4+} до W^{0} [446,567,568]. Для катализаторов на основе зауглероженных носителей, соответствующие пики при 712 и 901 °С сдвигаются в область низких температур (687 и 805 °С для Ni₆-PW₁₂/C₅/Al₂O₃ образца). Это свидетельствует в пользу более слабого взаимодействия оксидных предшественников С поверхностью зауглероженного оксида алюминия, чем чистого Al₂O₃. Близкие результаты были опубликован Li с соавт. [283] для прокаленных NiW/C/Al₂O₃ недавно катализаторов с 0.45 % мас. содержанием углерода, которые были приготовлены из нитрата никеля и метавольфрамата аммония.

ПЭМ снимки образцов Ni_6 -PW/C_x/Al₂O₃ катализаторов показаны на **рис. 4.19**, а распределение частиц по размерам и числу слоев WS_2 в упаковке, построенное после анализа более 500 частиц на поверхности каждого катализатора, представлено на **рис. 4.20**.

Увеличение содержания углерода в носителе приводит к возрастанию средней длины частиц с 4.4. до 5.6 нм. При этом среднее число слоев WS² в упаковке увеличивается с 1.7 до 2.3 (**табл. 4.8**). Основываясь на гексагональной модели Kasztelan [136] была рассчитана дисперсность *D* частиц NiWS фазы.

259



Рис. 4.19. ПЭМ-снимки образцов сульфидных катализаторов Ni-PWS/Al₂O₃ (**a**), Ni-PWS/C₂/Al₂O₃ (**b**) и Ni-PWS/C₅/Al₂O₃ (**c**).



Рис. 4.20. Распределение сульфидных частиц по размерам (а) и числу слоев WS₂ в упаковке (б)

Катализатор	Средняя длина частиц активной	Среднее число слоев WS ₂ в	D
	фазы \overline{L} , нм	упаковке <i>N</i>	
Ni-PWS/Al ₂ O ₃	4.4	1.7	0.27
Ni-PWS/C _{0.3} /Al ₂ O ₃	4.6	1.8	0.26
Ni-PWS/C ₁ /Al ₂ O ₃	5.0	1.8	0.24
Ni-PWS/C ₂ /Al ₂ O ₃	5.4	2.1	0.22
Ni-PWS/C ₅ /Al ₂ O ₃	6.2	2.5	0.20

Таблица 4.8. Состав и характеристики ¹ активной фазы Ni-PWS/C_x/Al₂O₃ катализаторов

Разложение РФЭС спектров Ni 2p и W 4f выполняли аналогично спектрам Co(Ni)Mo катализаторов (**рис. 3.8**). На **рис. 4.21** показаны примеры деконволюции РФЭ-спектров уровней, а сами спектры катализаторов представлены на **рис. 4.22**.



(а) зеленые: оксид Ni²⁺; голубой: NiS; красный: NiWS; (б) голубой: оксид W⁶⁺; зеленый: WS_xO_y; красный: WS₂; (в) черный сульфид, синий – оксисульфид.



Рис. 4.22. РФЭ-спектры сульфидных Ni-PWS/C_x/Al₂O₃ катализаторов. (A) Ni 2p уровень, (Б) W 4f уровень: (a) Ni-PWS/Al₂O₃, (b) Ni-PWS/C_{0.3}/Al₂O₃, (c) Ni-PWS/C₁/Al₂O₃, (d) Ni-PWS/C₂/Al₂O₃ и (e) Ni-PWS/C₅/Al₂O₃.

Спектральный регион Ni $2p_{3/2}$ (**рис. 4.21 a**) содержит три пика с их соответствующими сателлитами. Пик с E_{cB} = 853.5 эВ соответствует никелю в

частицах NiWS. Сигналы при 852.4 и 853.6 эВ принадлежат сульфиду никеля NiS и никелю в оксидном окружении (Ni²⁺), соответственно [173,569-572]. Спектры W 4 f (**рис. 4.21 б**) содержат три дублета: (1) W 4f_{7/2} и 4f_{5/2} дублет с E_{cB} равной 32.1 и 34.3 эВ, соответственно, принадлежащих сульфиду вольфрама (W⁴⁺), (2) дублет с E_{cB} равной 33.2 и 35.2 эВ, характерный для WS_xO_y частиц (W⁵⁺), и, наконец, (3) дублет с E_{cB} 35.7 и 37.9 эВ, характерный для частиц оксида вольфрама (W⁶⁺) [173,569-572]. Спектр S 2p (**рис. 4.21 в**) содержит две составляющие, принадлежащие сере в сульфидах S²⁻ (161.6 эВ) и оксисульфидах S²⁻ (163 эВ).

Состав и характеристики частиц на поверхности Ni-PWS/C_x/Al₂O₃ катализаторов представлены в **табл. 4.9**.

Таблица 4.9. Состав и характеристики частиц на поверхности Ni-PWS/C_x/Al₂O₃ катализаторов

	(_{Ni}) 1	(Ni) 2	$\left(\underline{s}\right)$	$C_{\rm NEWS}^{3}$	0	гноси	ительн	ю содер	рдержание, %	
Катализатор	$\left(\frac{1}{W}\right)_{slab}$	$\left(\frac{\mathrm{IN}}{\mathrm{W}}\right)_{\mathrm{edge}}^{2}$	(Ni+W)	Mac. %	Относительно содержание, %Ni частицW частицNiWS NiS NiNi28383453839364024618313840226382938412162929254520					
					NiWS	NiS	Ni ²⁺	WS_2	WS _x O _y	W^{6+}
Ni-PWS/Al ₂ O ₃	0.24	0.90	1.42	0.34	28	38	34	53	8	39
Ni-PWS/C _{0.3} /Al ₂ O ₃	0.28	1.03	1.55	0.48	36	40	24	61	8	31
Ni-PWS/C ₁ /Al ₂ O ₃	0.30	1.14	1.60	0.54	38	40	22	63	8	29
Ni-PWS/C ₂ /Al ₂ O ₃	0.29	1.20	1.61	0.55	38	41	21	62	9	29
Ni-PWS/C ₅ /Al ₂ O ₃	0.26	1.20	1.67	0.53	35	45	20	64	9	27

 $^{-1}$ – степень промотирования кристаллитов NiWS, рассчитанная из данных РФЭС;

² – степень промотирования ребер кристаллитов NiWS, рассчитанная из данных РФЭС и ПЭМ ВР;

 3 – содержание Ni в составе частиц активной фазы NiWS, определенное методом РФЭС.

С ростом содержания углерода на носителе возрастает средняя длина частиц активной фазы с 4.4 до 6.2 нм, а также среднее число слоев WS_2 в упаковке с 1.7 до 2.5. Одновременно увеличивается глубина сульфидирования Ni и W, содержание Ni в NiWS фазе с 0.34 до 0.55 мас. %, а также степень промотирования ребер кристаллитов NiWS с 0.92 до 1.36. Такие изменения морфологии и состава частиц активной фазы обусловлены присутствием углеродного покрытия, снижающего оксид-оксидное взаимодействие прекурсоров с поверхностью носителя. Как результат, глубина сульфидирования металлов возрастает. Проведенные эксперименты по ТПВ оксидных катализаторов согласуются с этим выводом.

263

4.2.2 Каталитические свойства NiWS/C_x/Al₂O₃ катализаторов

Каталитические свойства исследовали на проточной установке с микрореактором. В качестве сырья использовали смесь ДБТ (1500 ppm серы), нафталина (3 % мас.) и хинолина (500 ppm) в толуоле, внутренним стандартом являлся *н*-гексадекан (1 мас. %). Условия испытаний: температура 260 ⁰C, давление H₂ 3.0 МПа, ОСПС 40-80 ч⁻¹, H₂/сырье 500 нл/л.

Результаты определения каталитических свойств представлены в табл. 4.10.

смеси ДБТ, нафтал	смеси ДБТ, нафталин и хинолин									
Катализатор	Кон	нверсия	(%)	Ка с (× 10	онстан корост ⁴ моль	ты ги ч ⁻¹ г ⁻¹)	ТОГ значения (×10 ⁻⁴ с ⁻¹)			
Катализатор	ДБТ ГДС	ГИД нафта- лина	ГДА хино- лина	k _{HDS}	$k_{ m HYD}$	$k_{ m HDN}$	TOF _{ГДС}	TOF _{ГИД}	TOF _{ГДА}	
Ni-PWS/Al ₂ O ₃	21.5	8.5	8.9	8.3	9.7	2.3	35±1.6	44±1.9	10.6±0.6	
Ni-PWS/C _{0.3} /Al ₂ O ₃	28.0	10.0	10.0	11.3	11.5	2.6	33±1.3	38±1.5	8.6±0.3	
Ni-PWS/C ₁ /Al ₂ O ₃	33.0	11.7	11.7	13.7	13.6	3.1	34±1.5	39±1.5	8.9±0.4	
Ni-PWS/C ₂ /Al ₂ O ₃	32.0	11.0	10.8	13.2	12.7	2.9	33±1.3	36±1.4	8.1±0.4	
Ni-PWS/C ₅ /Al ₂ O ₃	24.4	10.2	10.0	9.6	11.8	2.6	26±1.1	35±1.3	7.7±0.3	

Таблица 4.10. Каталитические свойства приготовленных образцов в гидроочистке смеси ДБТ, нафталин и хинолин

^а конверсия хинолина и его азотсодержащих продуктов

Превращение всех субстратов в процессе испытаний колебалось от 8.5 до 33%. Конверсия реактантов в зависимости от типа реакции возрастает в порядке ГДА ≈ ГИД <ГДС (рис. 4.23), что совпадает с реакционной способностью выбранных соединений.



Рис. 4.23. Конверсия ДБТ, нафталина и хинолина на Ni-PWS/C_x/Al₂O₃ катализаторах

Каталитическая активность существенно зависит от содержания углерода в зауглероженном носителе. Катализатор, нанесенный на C_x/Al_2O_3 , где x = 1 мас. %, был самым активным во всех изученных реакциях (**рис. 4.23**). При более высоком содержании углерода активность катализаторов снижалась во всех трех реакциях. Эти результаты обусловлены, по-видимому, близкой природой активных центров реакций ГДС, ГИД и ГДА и одинаковым эффектом ингибирования хинолина и его производных. С другой стороны, синхронные изменения каталитических активностей свидетельствуют об общей причине преобразования свойств катализатора. Константы скорости в зависимости от типа реакции увеличилась в порядке ГДА << ГДС \approx ГИД, в то время как значения ТОF увеличился в порядке ГДА << ГДС \leq ГИД.

4.2.3 Определение роли углеродного покрытия в нанесенных NiWS/C_x/Al₂O₃ катализаторах

Для того, чтобы объяснить изменения в активности катализаторов в зависимости от характеристик частиц активной фазы NiWS, частоту оборота (TOF, с⁻¹) для ГДС ДБТ, ГИД нафталина и ГДА хинолина рассчитывали по формулам:

$$TOF_{\Gamma \square C} = \frac{F_{\square \Box T} \cdot x_{\square \Box T} \cdot Mr_{\text{Ni}}}{W \cdot C_{\text{NiWS}} \cdot 3600} , \ TOF_{\Gamma \square \square} = \frac{F_{\text{Ha} \oplus} \cdot x_{\text{Ha} \oplus} \cdot Mr_{\text{Ni}}}{W \cdot C_{\text{NiWS}} \cdot 3600} \ \text{if} \ TOF_{\Gamma \square A} = \frac{F_{X \square \square} \cdot x_{\text{N}} \cdot Mr_{\text{Ni}}}{W \cdot C_{\text{NiWS}} \cdot 3600}$$
(4.2)

где $F_{\text{ДБТ}}$, $F_{\text{Наф}}$ и $F_{\text{Хин}}$ – расход реактанта (моль ч⁻¹); $x_{\text{ДБТ}}$, $x_{\text{Наф}}$ и x_{N} – конверсия ДБТ, нафталина, хинолина и его азотсодержащих продуктов, соответственно; W – масса катализатора (г), C_{NiWS} – эффективное содержание Ni в NiWS фазе (мас. %) и Mr_{Ni} – молярная масса никеля (58.7 г/моль).

Это уравнение использовали в виду большого избытка Ni в катализаторах (почти все центры промотированы Ni (табл. 4.7) и гораздо меньшего TOF непромотированных W^{IV} центров по сравнению с промотированными NiW.

Трехмерная зависимость частоты оборотов в ГДС ДБТ, ГИД нафталина и ГДА хинолина от степени промотирования ребер кристаллитов (Ni/W)_{edge} и средней длины частиц активной фазы катализаторов Ni₆-PW₁₂S/C_x/Al₂O₃ показана на **рис. 4.24**. Частота оборотов для NiW центров растет с уменьшением значений (Ni/W)_{edge} и длины частиц активной фазы. Наибольшая частота оборотов в реакциях ГДС, ГИД и ГДА достигается



Рис. 4.24. 3D зависимость частоты оборотов в ГДС ДБТ, ГИД нафталина и ГДА хинолина от степени промотирования ребер кристаллитов (Ni/W)_{edge} и средней длины частиц активной фазы *L* катализаторов Ni-PWS/C_x/Al₂O₃

на катализаторе Ni-PW₁₂S/Al₂O₃, что обусловлено низкой длиной активной фазы, т.е. лучшей дисперсностью, и меньшим значением (Ni/W)_{edge}. Однако этот катализатор имеет самое низкое содержание активных центров (**табл. 4.7**) и, как результат, на нем не достигается высокая глубина превращений субстратов (**табл. 4.8**). Наибольшую конверсию ДБТ обеспечил Ni-PW₁₂S/C₁/Al₂O₃ катализатор, благодаря сбалансированности содержания активных центров и их частоты оборотов (**рис. 4.25**).



Рис. 4.25. 3D зависимость конверсии ДБТ от эффективного содержания Ni в NiWS фазе и частоты оборотов (TOF) $Ni-PW_{12}S/C_x/Al_2O_3$ катализаторов. Подписи у маркеров соответствуют содержанию углерода носителе В C_x/Al_2O_3 . Пунктирные линии показывают способы увеличения конверсии ДБТ

Дальнейшее совершенствование NiWS катализаторов возможно за счет увеличения дисперсности частиц NiWS и оптимизации степени промотирования.

Выводы из главы 4:

- 1. Синтезированы и охарактеризованы зауглероженные носители C_x/Al_2O_3 и Co(Ni)Mo(W)S катализаторы гидроочистки. Показано, что в зауглероженных носителях кокс равномерно покрывает поверхность Al₂O₃, формируясь на кислотных центрах и снижая, тем самым, их содержание. Графитизированная форма кокса в C_x/Al_2O_3 носителях меняется на аморфную после нанесения активных компонентов и сульфидирования катализаторов.
- Использование зауглероженных носителей C_x/Al₂O₃ для синтеза Co(Ni)Mo(W)S катализаторов приводит к увеличению активности в реакциях гидрирования и гидрогенолиза гетероатомных соединений, при этом роль углерода проявляется по-разному, в зависимости от состава катализаторов:
 - рост активности Co(Ni)MoS/C_x/Al₂O₃ катализаторов обусловлен увеличением дисперсности частиц активной фазы и числа слоев MoS₂ в упаковке;
 - в случае NiWS/C_x/Al₂O₃ катализаторов, увеличение активности происходит благодаря возрастанию глубины сульфидирования Ni и W, а также содержания Ni в составе кристаллитов NiWS.
- 3. В Со(Ni)MoS/C_x/Al₂O₃ катализаторах роль углеродного покрытия сводится к изменению морфологии частиц активной фазы. При низких концентрациях углерода (до 2.3 мас. %) происходит одновременное возрастание и дисперсности, и числа слоев Co(Ni)MoS в упаковке. Причина таких изменений заключается, по-видимому, в блокировании сильных поверхностных центров Al₂O₃ частицами кокса. Такой «изолирующий» эффект коксовых отложений по отношению к сульфидной фазе приводит к формированию Co(Ni)MoS частиц меньшей длины и с большим числом слоев MoS₂ в упаковке. С дальнейшим увеличением содержания углерода (более 2.3 мас. %), происходит полное покрытие поверхности Al₂O₃ и снижение удельной площади поверхности, что приводит к снижению дисперсности частиц активной фазы.
- 4. Данные ТПВ, результаты изменения селективности маршрута ГДС ДБТ *S*_{HYD/DS} в присутствии C/Al₂O₃ носителей, а также результаты по изучению кинетики

бензола, гидрирования указывают на вторую роль промежуточного покрытия, заключающуюся В способности углеродного накапливать (концентрировать) молекулярный водород, дефицит которого на поверхности катализатора может в определенных условиях лимитировать скорость гидрогенизационных реакций.

5. В NiWS/C_x/Al₂O₃ катализаторах роль углеродного покрытия заключается в уменьшении степени взаимодействия нанесенных предшественников с носителем, что проявляется в увеличении глубины сульфидирования обоих металлов Ni и W, а также содержания Ni в NiWS фазе. При этом снижается дисперсность частиц активной фазы и возрастает число слоев WS₂ в упаковке. Как результат, каталитическая активность в реакциях ГДС, ГИД и ГДА проходит через максимум (при 1 % мас. углерода) с возрастанием содержания углерода в зауглероженном носителе.

Глава 5. Катализаторы глубокой гидроочистки с повышенной гидрирующей активностью

Пятая совершенствованию катализаторов глубокой глава посвящена гидроочистки, обладающих повышенной гидрирующей активностью. В разд. 5.1 результаты исследования синергетического эффекта представлены двух промоторов в NiCoMoS катализаторах, полученных на основе Co₂Mo₁₀ГПА и цитрата никеля. В разд. 5.2 описываются результаты изучения эффекта спилловера водорода в катализаторах на основе Со₂Мо₁₀ГПА и сульфида кобальта. В разд. 5.3 представлены результаты исследования влияния состава и морфологии частиц активной фазы NiW/Al₂O₃ катализаторов, приготовленных на основе PW₁₂ГПА и цитрата никеля, на их каталитические свойства в гидрировании и гидрообессеривании. В разд. 5.4 приведены результаты проведения процесса гидроочистки дизельных фракций и вакуумного газойля на оптимизированных катализаторах, полученных с использованием ГПС И мезопористых Al_2O_3 .

5.1 Исследование синергетического эффекта двух промоторов в NiCoMoS катализаторах, полученных на основе Co₂Mo₁₀ГПА и цитрата никеля

Хорошо известно [2,20,507], что тип промотора оказывает существенное влияние на активность катализаторов на основе MoS_2 . Кроме того, одновременное использование обоих металлов (Со и Ni) для приготовления катализатора приводит к синергетическому улучшению активности NiCoMoS/Al₂O₃ катализаторов [573-576]. Так, Lee с соавт. [573] сообщали, что NiCoMo/ γ -Al₂O₃ катализаторы показали более высокую активность в гидроочистке атмосферного мазута, чем коммерческий катализатор CoMo/ γ -Al₂O₃. Ishida с соавт. [574] обнаружили, что триметаллический NiCoMo/Al₂O₃ катализатор показывает лучшую активность в ГДС ДБТ, чем любой NiMo или CoMo катализатора в присутствии H₂S или NH₃ благодаря двойному промотирующему эффекту

269

NiCoMo. Qian и др. [575] исследовали промотирующий эффект никеля на Со-Мо/Al₂O₃ катализатор в ГДС ДБТ с использованием метода меченых атомов радиоизотопа ³⁵S. Они пришли к выводу, что Ni-Co-Mo/Al₂O₃ катализатор с более низким молярным соотношении Ni/Mo (около 0.3) имеет большее количество мобильной серы и константу скорости гетерообмена ^[35]S H₂S, чем Co-Mo/Al₂O₃ катализатора, и в результате более высокую ГДС активность. Это указывает на то, что добавление Ni к катализатору Co-Mo/Al₂O₃, приводит к формированию более активных центров, хотя их количество ограничено. С другой стороны, промотирующий эффект никеля на Mo/Al₂O₃ практически исчезал с добавлением кобальта в Ni-Mo/Al₂O₃ катализаторы, предполагая, что кобальт затрудняет образование более активной фазы Ni-Mo-S или покрывает ее. Yin с соавт. [576] сообщили, что бипромотированный NiCoMoS катализатор показывает намного более высокую активность, чем NiMoS и CoMoS катализаторы в ГДС ДБТ. Массивный NiCoMoS катализатор был также эффективным в гидроочистке дизельных фракций с высоким содержанием серы и способен снизить ее содержание с 12180 до 7.5 ppm, что является очень эффективным по сравнению с образцом сравнения (NiMo/Al₂O₃), который обеспечивал снижение серы после процесса гидроочистки только до 135 ррт.

Несмотря на положительные эффекты двойного промотирования, недавно, Vrinat с соавторами [577] сообщили о более низкой каталитической активности CoNiMoS катализаторов, нанесенных на Al₂O₃ или TiO₂ по сравнению с CoMoS и NiMoS ГДС 4,6-ДМДБТ. Катализаторы готовили CVD методом В С использованием ацетилацетонатов Со (Ni). Исследования катализаторов показали, что Со реагирует быстрее с нанесенным MoS_2 , чем Ni на любом из используемых носителей. По мнению авторов, меньший синергетический эффект CoNiMoS катализаторов вызван плохой доступностью реагентов к некоторым из CoMoS или NiMoS центров, из-за наличия неактивных частиц второго промотора, блокирующих их. Таким образом, исследование двойного промотирования в тройных NiCoMo сульфидах является актуальной задачей для конструирования высокоэффективных катализаторов глубокой гидроочистки.

270

5.1.1 Состав и физико-химические свойства синтезированных CoMoS и NiCoMoS катализаторов

Целью работы было исследование синергетического эффекта двух промоторов в NiCoMoS катализаторах, полученных на основе Co₂Mo₁₀ГПА и цитрата никеля [578-580].

Катализаторы синтезировали методом пропитки по влагоемкости Al_2O_3 (TH-312) водными растворами активных компонентов. Методика проявления описана в *разд. 3.2.* Для синтеза Ni_x -Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ образцов использовали Co₂Mo₁₀ГПК и цитрат никеля. Расчетное содержание Мо в катализаторах составляло 10 % мас., а содержание Со и Ni варьировали. Все образцы были высушены при 60, 80, 110°С по 2 ч и сульфидированы жидкофазно.

Состав синтезированных катализаторов представлен в табл. 5.1.

		TUQUIAIUIA	(Содер	жани	ев	Τe	Текстурные характеристики $S_{\text{БЭТ}}^{-1}$, V_{p}^{-1} , $R_{3\varphi}^{-1}$,			
Varauuaanan	ATOMHOC 0	пошение	ката.	пизато	ope (M	(ac. %)	xapa	ктерис	тики		
Катализатор	Со	Ni	Mo	Co	Ni	Углеро	$S_{\rm F ext{ } 5 T}^{1}$,	$V_{\rm p}^{-1}$,	$R_{\Im \Phi}^{1}$,		
	Co+Ni+Mo	Co+Ni+Mo	MO	CU	111	да	M^2/Γ	см ³ /г	Å		
Mo/Al ₂ O ₃	-	-	10.2	-	-	-	134	0.31	56		
Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	0.17	-	10.1	1.3	-	-	115	0.25	56		
Co_1 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	0.25	-	9.9	2.0	-	0.6	105	0.21	56		
Co_3 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	0.35	-	10.0	3.3	-	1.5	90	0.18	56/38		
Co_6 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	0.45	-	10.0	5.0	-	2.6	75	0.14	56/38		
$Ni_1\text{-}Co_2Mo_{10}\!/Al_2O_3$	0.16	0.09	10.2	1.3	0.8	0.5	111	0.26	56		
Ni ₃ -Co ₂ Mo ₁₀ /Al ₂ O ₃	0.14	0.21	9.9	1.3	2.0	1.6	92	0.18	56/38		
Ni ₆ -Co ₂ Mo ₁₀ /Al ₂ O ₃	0.11	0.34	10.1	1.3	3.8	2.5	80	0.16	56/38		

Таблица 5.1. Состав катализаторов Co_x - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3 и Ni_x - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3 и их текстурные характеристики

 $^{1} - S_{\text{БЭТ}}$ – удельная площадь поверхности, рассчитанная по уравнению БЭТ; V_{p} – общий объем пор; $R_{3\phi}$ – средний радиус пор, найденный по десорбционной кривой с использованием модели ВЈН;

Синтезированные $Co(Ni)_x$ - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3 катализаторы отличались текстурными характеристиками. Увеличение содержания Co(Ni) способствовало снижению удельной площади поверхности, объема и размера радиуса. Распределение пор по радиусам и зависимость пористой структуры от Co(Ni)/Mo отношения представлены на **рис. 5.1**.



 $Co(Ni)_x$ -Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализаторов

С увеличением Co(Ni)/Mo соотношения при постоянном содержании Mo в катализаторах происходит изменение пористой структуры. Начиная с λ от 0.35 до 0.45, наблюдалось снижение содержания основных мезопор в катализаторах и увеличение количества мезопор меньшего радиуса (19 Å), принадлежащих коксовым отложениям. Содержание макропор в катализаторах является постоянным и не зависит от Co(Ni)/Mo отношения.

С целью исследования структуры нанесенных полиоксометаллатов были записаны КР-спектры катализаторов в оксидной форме (рис. 5.2).



Рис. 5.2. КР-спектры Co_x - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3 катализаторов, высушенных при 110 ^{0}C

Присутствие характеристичной линии на спектре в области 953 см⁻¹ для катализатора $Co_2Mo_{10}\Gamma\Pi K/Al_2O_3$ (λ = 0.17) указывает сохранение на полиоксометаллатов после стадии пропитки и высушивания. На КР-спектрах всех Со_х-Со₂Мо₁₀ГПК/Аl₂О₃ катализаторах была полоса поглощения при 945-951 см⁻¹, соответствующая колебаниям терминальных Мо=О связей в полимолибдатных частицах [177,517]. Предполагается, что такие частицы слабо взаимодействуют с носителем, что обеспечивает их высокую восстановительную способность и активность в ГДС реакциях [105,177,517,518]. Увеличение содержания кобальта в катализаторах приводит к сдвигу линии от 953 до 945 см⁻¹, что указывает на взаимодействие молибденовых частиц с цитратом кобальта. Увеличение содержания цитратного кобальта в составе пропиточного раствора не приводит

агломерации частиц на поверхности катализатора и образованию объемных оксидов (MoO₃, CoMoO₄ и другие).

Дифрактограммы полученных образцов катализаторов показаны на рис. 5.3.



Рис. 5.3. Дифрактограммы синтезированных катализаторов (a) Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ сульфидный; (b) Co₁-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ оксидный; (c) Co₁-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ сульфидный; (d) Co₃-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ сульфидный; (e) Co₆-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ оксидный; (f) Co₆-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ сульфидный.

На дифрактограммах оксидных и сульфидных $Co_x-Co_2Mo_{10}/Al_2O_3$ (**рис. 5.3**) и $Ni_x-Co_2Mo_{10}/Al_2O_3$ катализаторов с большим содержанием Co(Ni) не были найдены отдельные фазы различных возможных соединений (среди них сульфиды переходных металлов CoS, NiS, Co_9S_8 , CoMoO₄, шпинель Co(Ni)Al_2O₄ и др.). Реплики на дифрактограммах образцов относятся к низкотемпературной фазе носителя γ -Al₂O₃ (PDF-номер 48-367).

ПЭМ-снимки четырёх сульфидных Co(Ni)_x-Co₂Mo₁₀ГПК/Al₂O₃ катализаторов представлены на **рис. 5.4**.



Рис. 5.4. ПЭМ-снимки образцов сульфидированных катализаторов (**a**) Co₂Mo₁₀/Al₂O₃, (**b**) Co₃-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃, (**c**) Ni₃-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ and (**d**) Ni₆-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃.

Увеличение Co(Ni)/Mo приводило к одновременному росту и длины, и количества слоев MoS₂ в упаковке частиц (Ni)CoMoS фазы (**табл. 5.2**). Такие изменения морфологии частиц, вероятно, связаны с ослаблением их взаимодействия с носителем при увеличении степени промотирования.

Катацизатор	Средняя	Среднее число слоев	Дисперс-	Расп	пределе	ение ча	стиц г	ю длин	e (%)	Распре, слоег	целение ч в MoS ₂ в	настиц по упаковко	о числу е (%)
Karamsarop	(нм)	MoS ₂ в	ность D^{a}	< 2	2-4	4-6	6-8	8-10	> 10	1 2 3		3	>4
		упаковке N		HM	HM	HM	HM	HM	HM	-	_	U	
Mo/Al ₂ O ₃	4.1	1.4	0.29	7	34	46	9	3	1	71	25	3	2
Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	3.0	1.4	0.38	11	55	27	5	2	1	69	25	4	2
Co_1 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	3.3	1.5	0.35	16	57	21	4	2	0	61	31	7	0
Co_3 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	3.5	1.5	0.33	10	59	26	5	0	0	61	32	6	0
$Co_6\text{-}Co_2Mo_{10}/Al_2O_3$	4.1	1.6	0.29	6	43	37	10	3	1	56	34	8	2
Ni_1 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	3.2	1.6	0.36	18	58	20	3	1	0	55	35	7	2
$Ni_3\text{-}Co_2Mo_{10}/Al_2O_3$	3.3	1.7	0.35	20	53	22	4	1	0	55	31	10	4
$Ni_6\text{-}Co_2Mo_{10}/Al_2O_3$	3.6	2.0	0.32	10	58	25	5	1	0	37	41	15	7

Таблица 5.2. Морфологические характеристики частиц активной фазы Co(Ni)MoS, рассчитанные по данным ПЭМ ВР.

Таблица 5.3. Энергии связей (эВ), измеренные РФЭС для Со, Ni, Мо и S частиц на поверхности Co(Ni)_x-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализаторов.

Voronuoron		Ni 2p _{3/2}			Co 2p _{3/2}			Mo 3d _{5/2}		$S_{2n} S_{2}^{2-}$
Катализатор	NiMoS	NiS	Ni ²⁺	CoMoS	Co ₉ S ₈	Co ²⁺	MoS ₂	MoS _x O _y	Mo ⁶⁺	- 3 2p _{3/2} 3
Mo/Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	229.0	229.9	232.2	161.8
Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	-	-	-	778.6	778.1	781.4	228.9	229.9	232.1	161.6
Co_1 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	-	-	-	778.7	778.1	781.5	228.8	230.0	232.0	161.6
Co_3 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	-	-	-	778.5	778.0	781.5	228.9	229.9	232.0	161.6
Co_6 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	-	-	-	778.6	778.1	781.5	228.8	230.0	232.1	161.6
Ni_1 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3				778.6	778.1	781.5	228.8	230.0	232.2	161.7
Ni ₃ -Co ₂ Mo ₁₀ /Al ₂ O ₃	853.8	852.9	856.0	778.6	778.1	781.6	228.8	230.0	232.1	161.6
Ni_6 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	853.9	853.0	856.0	778.5	778.1	781.5	228.8	230.0	232.0	161.6

Катализаторы анализировали методом РФЭС. Энергии связей (эВ), измеренные РФЭС для Со, Ni, Mo и S частиц на поверхности Co(Ni)_x-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализаторов представлены в **табл. 5.3**. С увеличением Co(Ni)/Mo эффективное содержание Со в CoMoS фазе (**рис. 5.5**) на поверхности CoMo катализаторов проходило через максимум (при $\lambda = 0.35$), а количество Co²⁺ и Co₉S₈ увеличивалось, с большей скоростью последних. При этом в NiCoMo катализаторах содержание всех Ni частиц возрастало, а содержание NiS было больше, чем в NiWS при $\lambda = 0.45$ (**табл. 5.4, 5.5**).



Рис. 5.5. Зависимость эффективного содержания Со и Ni частиц от степени промотирования Co(Ni)/(Co+Ni+Mo) для $Co_x-Co_2Mo_{10}S/Al_2O_3$ (а) и Ni_x-Co₂Mo₁₀S/Al₂O₃ (б) катализаторов

Voronuporon	Соде	ржание Со (%)	Сод	ержание Со	(%)	Coa	держание Со (%)		
катализатор	CoMoS	Co ₉ S ₈	Co ²⁺	NiMoS	NiS	Ni ²⁺	MoS ₂	MoS _x O _y	Mo ⁶⁺	
Mo/Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	68	13	19	
Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	63	2	35	-	-	-	77	10	13	
$Co_1\text{-}Co_2Mo_{10}/Al_2O_3$	55	9	36	-	-	-	74	12	14	
$Co_3\text{-}Co_2Mo_{10}/Al_2O_3$	50	15	35	-	-	-	75	13	12	
$Co_6\text{-}Co_2Mo_{10}/Al_2O_3$	31	31	38	-	-	-	78	12	10	
$Ni_1\text{-}Co_2Mo_{10}/Al_2O_3$	62	3	35	47	28	25	76	12	12	
$Ni_3\text{-}Co_2Mo_{10}/Al_2O_3$	63	2	35	44	28	28	76	13	11	
$Ni_6\text{-}Co_2Mo_{10}/Al_2O_3$	62	2	36	25	40	35	80	12	8	

Таблица 5.4. Относительное содержание Ni, Co и Mo частиц на поверхности Co(Ni)_x-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализаторов

Таблица 5.5. Состав и характеристики активной фазы Co(Ni)_x-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализаторов.

Катализатор	$\left(\frac{Co}{Mo}\right)_{slab}^{a}$	$\left(\frac{\text{Ni}}{\text{Mo}}\right)_{\text{slab}}$ a	$\left(\frac{Co}{Mo}\right)_{edge}^{b}$	$\left(\frac{\text{Ni}}{\text{Mo}}\right)_{\text{edge}}^{b}$	$\left(\frac{\text{Co+Ni}}{\text{Mo}}\right)_{\text{edge}}$	$\left(\frac{S}{C_{O+Ni+MO}}\right)$	Число Mo ^{IV} _{edge}	Содержание (м в CoMoS (ac. %) Co (Ni) (NiMoS) ^c
			C	and age	euge		$(10^{20} \text{ at } r^{-1})$	$C_{ m CoMoS}$	$C_{ m NiMoS}$
Mo/Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	1.71	1.26	-	-
Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	0.16	-	0.43	-	0.43	1.65	1.68	0.71	-
Co_1 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	0.24	-	0.68	-	0.68	1.72	1.48	1.07	-
Co_3 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	0.36	-	1.09	-	1.09	1.73	1.66	1.66	-
Co_6 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	0.33	-	1.16	-	1.16	1.76	1.35	1.54	-
Ni ₁ -Co ₂ Mo ₁₀ /Al ₂ O ₃	0.16	0.08	0.44	0.23	0.68	1.75	1.64	0.70	0.37
Ni ₃ -Co ₂ Mo ₁₀ /Al ₂ O ₃	0.15	0.20	0.44	0.57	1.01	1.76	1.66	0.72	0.92
Ni_6 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	0.15	0.21	0.45	0.64	1.09	1.75	1.66	0.70	0.99

^а Отношение Ni(Co)/Mo в частицах Ni(Co)MoS, рассчитанное из результатов РФЭС по уравнению (3.4).

^b Отношение Ni(Co)/Mo на ребрах частиц Ni(Co)MoS, рассчитанное из результатов ПЭМ и РФЭС по уравнению (3.15).

^с Эффективное содержание Ni (Co) в частицах Ni(Co)MoS фазы, рассчитанное из результатов РФЭС по уравнению (3.3).

Соотношение Co/Mo в плитах CoMoS варьировалось от 0.16 до 0.33, в то время как в образцах Ni-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ отношение Co/Mo было равным 0.16, что близко к молярному отношению металлов в Co₂Mo₁₀ГПА, а отношение Ni/Mo изменялось от 0.08 до 0.21. Увеличение содержания Ni (Co) в катализаторах привело к повышению степени промотирования частиц MoS₂, а также степени сульфидирования металлов (S/(Ni+Co+Mo)).

5.1.2 Каталитические свойства CoMoS и NiCoMoS катализаторов

Результаты определения каталитических свойства показаны в табл. 5.6.

Таблица 5.6. Каталитические свойства Co(Ni)_x-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализаторов в ГДС ДБТ

Катализатор	Конверсия	Конс ×10	танты скорос) ⁻⁴ (моль ч ⁻¹ г ⁻¹	ти ¹)	$S_{ m HYD}/_{ m DDS}$
	ДВТ (%) –	$k_{ m HDS}$	$k_{ m DDS}$	$k_{ m HYD}$	
Mo/Al ₂ O ₃	1.9	0.5	0.4	0.1	0.21
Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	14.2	3.8	3.5	0.3	0.09
Co_1 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	18.8	5.2	4.8	0.5	0.10
Co_3 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	26.4	7.7	6.9	0.8	0.12
Co_6 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	23.0	6.5	5.8	0.7	0.12
Ni_1 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	29.4	8.7	7.5	1.2	0.16
Ni ₃ -Co ₂ Mo ₁₀ /Al ₂ O ₃	38.8	12.3	10.5	1.8	0.17
Ni_6 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	36.6	11.4	9.8	1.7	0.17

Активность в ГДС ДБТ (**рис. 5.6**) с увеличением Co(Ni)/Mo проходит через максимум при $\lambda = 0.35$.



Рис. 5.6. Зависимость константы скорости ГДС ДБТ на Co_x-Co₂Mo₁₀S/Al₂O₃ и Ni_x-Co₂Mo₁₀S/Al₂O₃ катализаторах от степени промотирования

Активность триметаллических NiCoMo катализаторов была выше, чем CoMo аналогов, также как и селективность маршрута предварительного ГИД ДБТ. Кроме того, константы скорости ГДС ДБТ увеличивались с ростом содержания Со или Ni в частицах активной фазы CoMoS и NiCoMoS (**рис. 5.7**).



Рис. 5.7. Зависимость константы скорости ГДС ДБТ от эффективного содержания Со (Ni) в частицах (Ni)CoMoS фазы of Co_x-Co₂Mo₁₀S/Al₂O₃ и Ni_x-Co₂Mo₁₀S/Al₂O₃ катализаторов

При одинаковом содержании Со в частицах CoMoS фазы и Ni+Co в NiCoMoS частицах последние проявляют более высокую активность в ГДС ДБТ.

Для объяснения изменений активности промотированных катализаторов в зависимости от их состава и характеристик частиц активных фаз были рассчитаны величины частот оборотов, отнесенные ко всем реберным центрам кристаллитов Co(Ni)MoS – TOF_{edge}, используя следующее уравнение:

$$TOF_{edge} = \frac{F_{\mathcal{A}\mathsf{E}\mathsf{T}} \cdot x_{\mathcal{A}\mathsf{E}\mathsf{T}} \cdot Mr_{\mathsf{Mo}}}{W \cdot C_{\mathsf{MoS}} \cdot D \cdot 3600},$$
(5.1)

где ТОF_{edge} – частота оборотов (c⁻¹) всех реберных центров частиц Co(Ni)MoS; C_{MoS_2} –содержание Мо в частицах Co(Ni)MoS (% мас.); $F_{ДБТ}$ – мольный расход ДБТ (моль·ч⁻¹); $x_{ДБТ}$ – конверсия ДБТ, Mr_{Mo} –молярная масса Мо (95.9 г/моль). Также рассчитывали частоту оборотов, отнесенную к промотированным центрам Co(Ni)Mo – TOF_{Pr} (аналогично уравнению (2.14)).

Однако в би- и триметаллических катализаторах с неполной степенью промотирования частиц MoS₂, функционируют несколько типов активных центров (КНЦ центры Mo^{IV}_{edge} и промотированные CoMo и NiMo центры). Поэтому для CoMoS катализаторов справедливо следующее уравнение:

$$TOF_{edge} \times [Mo^{IV}_{edge}] = TOF_{Mo} \times [Mo] + TOF_{Co} \times [Co], \qquad 5.2$$

а для NiCoMoS:

$$TOF_{edge} \times [Mo^{IV}_{edge}] = TOF_{Mo} \times [Mo] + TOF_{Co} \times [Co] + TOF_{Ni} \times [Ni], \qquad (5.3)$$

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

Используя уравнения 5.1-5.3, были рассчитаны частоты оборотов в ГДС ДБТ о/Al₂O₃ и Co(Ni)_x-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализаторов **табл. 5.7**.

		$TOF_{edge} \times [M]$	$o^{IV}_{edge}] = TOF_{N}$	$M_{o} \times [Mo] + TC$	$TOF_{Co} \times [Co] +$					
Катализатор	$\mathrm{TOF}_{\mathrm{Pr}}^{a}$		$+ TOF_N$	ï×[Ni]						
		TOF _{edge} ^b	TOF _{Mo} ^c	TOF _{Co} ^d	TOF_{Ni}^{d}					
Mo/Al ₂ O ₃	-	0.63	0.63	-	-					
Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	8.2	3.5	0.63	7.3	-					
Co_1 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	7.2	5.1	0.63	6.9						
Co_3 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	6.5	7.1	-	6.4	-					
Co_6 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	6.1	7.1	-	6.1	-					
Ni_1 - Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	11.2	7.5	0.63	7.3	17.9					
Ni ₃ -Co ₂ Mo ₁₀ /Al ₂ O ₃	9.7	9.8	-	7.3	11.6					
Ni ₆ -Co ₂ Mo ₁₀ /Al ₂ O ₃	8.9	9.7	-	7.3	10.0					

Таблица 5.7. Значения частоты оборотов ($\times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$) активных центров Mo/Al₂O₃ и Co(Ni)_x-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализаторов в ГДС ДБТ

^а ТОF_{Pr} – это частота оборотов, нормализованная на содержание СоМо и NiMo центров, без учета Мо центров (2.14);

^b TOF_{edge} – это частота оборотов, нормализованная на содержание всех реберных центров (5.1);

^с ТОF_{мо} – это частота оборотов, нормализованная на содержание непромотированных Мо центров.

^d ТОF_{Co(Ni)} – это частота оборотов, нормализованная на содержание CoMo и NiMo центров.

Частота оборотов TOF_{edge} промотированного Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализатора в 5 раз больше, чем Mo/Al₂O₃ образца. Дополнительное введение промотора (Со или Ni) приводит к дальнейшему возрастанию TOF_{edge} до $7.1 \cdot 10^{-4}$ c⁻¹ для Co_x-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализаторов и до $9.8 \cdot 10^{-4}$ c⁻¹ для Ni_x-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ образцов. 3D зависимость частоты оборотов в ГДС ДБТ на Co_x-Co₂Mo₁₀S/Al₂O₃ и Ni_x-Co₂Mo₁₀S/Al₂O₃ катализаторах от степени промотирования ребер кристаллитов и средней длины частиц активной фазы показана на **рис. 5.8**.



Рис. 5.8. 3D зависимость частоты оборотов в ГДС ДБТ на Co_x-Co₂Mo₁₀S/Al₂O₃ и Ni_x-Co₂Mo₁₀S/Al₂O₃ катализаторах от степени промотирования ребер кристаллитов и средней длины частиц активной фазы

Триметаллические катализаторы NiCoMo более активны, чем CoMo аналоги, по-видимому, благодаря наличию CoMo и NiMo центров, доступных для реактантов. Снижение частоты оборотов промотированных центров (TOF_{Co}) или (TOF_{Ni}) с ростом содержания Co (Ni) в катализаторах обусловлено потерей смешанных центров, представляющих собой совокупность промотированных CoMo и Mo центров, имеющих согласно DFT расчетам Raybaud с соавт. [120] оптимальную энергию связи Mo-S, обеспечивающую максимальную активность.

5.2 Исследование эффекта спилловера водорода в катализаторах на основе Со₂Мо₁₀ГПА и сульфида кобальта

В главе 1 было показано, что транспорт активированного водорода к активным центрам катализаторов может являться стадией, лимитирующей основные реакции гидрогенизационных процессов. Однако исследования фаз (или центров) активации водорода крайне немногочисленны. Исследования же, направленные непосредственно на создание катализаторов или каталитических систем, в которых обеспечивается достаточная для протекания реакций активация водорода, в открытой литературе практически не описаны. Тем не менее, возможно, именно в решении проблемы активации водорода (фактически диссоциации молекулярного водорода и перевода его в активные OH- или SHгруппы), и доставки его к активным центрам катализаторов гидрогенизационных процессов, кроется один из резервов повышения эффективности катализаторов гидрогенизационных процессов.

Спилловером называют транспорт активных частиц, сорбированных или образованных на одной фазе, на другую фазу, которая в данных условиях не сорбирует или не образует эти частицы [581,582]. Если эти фазы находятся в непосредственном контакте, то спилловер считается первичным, если же они разделены дополнительным инертным носителем - вторичным. Подавляющая часть опубликованных к настоящему времени статей на эту тему посвящена Впервые эффект диффузии атомов спилловеру водорода. водорода ИЗ металлических частиц на носителе и далее был описан в 1969 году. М. Будар с сотр. назвал этот эффект как "спилловер" (с англ. spill over – перетекать), потому что атомы водорода перетекают из поверхности, богатой водородом, в участки с меньшей концентрацией водорода [583].

Многофазные катализаторы часто обладают повышенной активностью и селективностью. Это может объясняться тем, что одна из стадий сложного процесса протекает на одной фазе, другая - на другой, а между фазами осуществляется спилловер (иногда с участием третьей фазы) [584]. Подходящей

283

«фазой» для осуществления спилловера могут быть также органические отложения на поверхности металла, оксида или сульфида металла.

Значительное увеличение каталитической активности в ГДС тиофена было отмечено при смешении MoS_2 (или WS_2) с PtS/γ - Al_2O_3 , PdS/γ - Al_2O_3 или Rh_2S_3/γ - Al_2O_3 [582]. Предполагают, что благородные металлы активируют водород, который затем по механизму спилловера поступает на MoS_2 или WS_2 , где и участвует в гидрировании. Такое же действие оказывает добавление Ru к катализаторам Co- MoO_3/γ - Al_2O_3 [585] или MoO_3/γ - Al_2O_3 [586].

Инициаторами спилловера являются, как правило, катализаторы гидрирования: Pt, Pd, Ni, Rh и др. Присутствие даже очень малых количеств (порядка 10^{-4} %) металла (Ni, Pt, Pd, W) в SiO₂ может вызвать заметное поглощение H₂ (число атомов водорода в 1000 раз превышает число атомов металла). В смешанных Co-MoS и Ni-MoS катализаторах инициаторами спилловера водорода являются, по-видимому, сульфиды Co и Ni. Инициаторами спилловера могут служить также Rh₂S₃, PdS, PtS_x [587].

Инициаторы спилловера не обязательно должны быть связаны с акцепторами частиц; они могут быть и пространственно разделены после начальной активации (**рис. 5.9**).



Рис. 5.9. Схематическое представление роли спилловера водорода в реакциях гидродеазотирования

Обсуждается два механизма переноса частиц при спилловере: поверхностный и газофазный. Поверхностный перенос чаще всего осуществляется посредством ОН- групп. Посредниками для переноса атомов Н от

донора к акцептору могут служить транспортные мостики или фазы. Было найдено, что перенос водорода на катализаторе Pt/C ускоряется углеродными отложениями (коксом), которые образуются после проведения реакций. Углеродные отложения действуют как мостики между Pt и C. Их выжигание приводит к торможению спилловера. Водород, участвующий в спилловере, может также взаимодействовать с органическими отложениями и обеспечивать удаление кокса.

Явление синергизма, т.е. неаддитивного роста активности CoMo/ γ -Al₂O₃ впервые было объяснено Делмоном в рамках теории контактного синергизма [588,589]. Он предположил, что Co-Mo-S-катализатор является двухфазным. Согласно предложенной им модели, водород активируется на фазах Co₉S₈ или NiS, а гидрируемое серосодержащее соединение (например, тиофен) - на фазе MoS₂, и между этими фазами осуществляется спилловер водорода (**рис. 5.10**).



Рис. 5.10. Схематическое представление образования каталитического центра на грани кристаллита MoS₂ [590]

В более поздней модели предполагалось, что спилловер водорода происходит между фазами Co₉S₈ и «CoMoS». Название современного варианта модели – модель дистанционного контроля, (remove control model) [590-592].

В связи с необходимостью разработки катализаторов гидроочистки, обладающих высокой ГИД активностью, исследования спилловера в сульфидном катализе возобновились в последнее время [593-603].

5.2.1 Влияние модифицирования поверхности носителя катализаторов гидроочистки оксидами и сульфидами переходных металлов

Модифицирование носителя оксидами переходных металлов CoO_x, NiO_x, MnO_x, ZnO_x проводили методом пропитки по влагоемкости γ -Al₂O₃ растворами нитрата кобальта (II), х.ч., нитрата никеля (II), х.ч., хлорида марганца (II), ч.д.а., сульфата цинка (II), х.ч. Пропитанные образцы сушили при 60, 80, 110°C (по 2 ч) и прокаливали со скоростью нагрева 10°C /мин до 550°C с выдержкой в течение 2 ч в воздушной атмосфере.

Модифицирование носителя сульфидами переходных металлов CoS_y , NiS_y , MnS_y , ZnS_y осуществляли методом газофазного сульфидирования при 400°С (2 ч.) в среде H_2S/H_2 (15 об. % H_2S , расход 4 л/ч) образцов носителей, высушенных при 110°С после пропитки растворами модификаторов. Характеристики модифицированных носителей представлены в **табл. 5.8**.

Обозначение	Содержание модификатора, % мас.	$S_{ m E ext{b} ext{T}}^{1},$ ${ m m}^{2}/{ m r}$	$V_{\rm p}^{-1}, \ { m cm}^{3}/{ m \Gamma}$	$R_{ m o \phi}{}^1$, Å	Поглощение Н ₂ , мкмоль/г	Содержание L центров при 100 ⁰ С, ммоль/г
Al_2O_3	-	238	0.774	68.2	-	0.28
NiO _x /Al ₂ O ₃	2.3	221	0.731	68.0	-	0.29
CoO _x /Al ₂ O ₃	2.3	227	0.734	67.8	-	0.29
MnO _x /Al ₂ O ₃	2.2	224	0.716	68.2	-	0.31
ZnO _x /Al ₂ O ₃	2.6	220	0.727	68.1	-	0.30
NiS _y /Al ₂ O ₃	2.3	212	0.721	68.2	2447	0.46
CoS _y /Al ₂ O ₃	2.3	210	0.718	68.1	1981	0.48
MnS_y/Al_2O_3	2.2	214	0.706	68.1	385	0.51
ZnS_v/Al_2O_3	2.6	206	0.717	68.0	574	0.49

Таблица 5.8. Характеристики модифицированных носителей

 $^{-1} - S_{\text{БЭТ}}$ – удельная площадь поверхности, рассчитанная по уравнению БЭТ; V_{p} – общий объем пор; $R_{3\phi}$ – средний радиус пор, найденный по десорбционной кривой с использованием модели ВЈН;

Из приведенных в данных следует, что текстурные характеристики исходного и модифицированного носителей различаются между собой. Нанесение оксидов (сульфидов) переходных металлов на поверхность оксида алюминия приводит к незначительному снижению удельной площади поверхности и удельного объема пор. При этом средний радиус пор и распределение пор по радиусам не меняются. Природа металла-модификатора не оказывает влияния на характер текстурных изменений. Ha рис. 5.11 представлены графики распределения пор по радиусам для носителей, модифицированных сульфидами переходных металлов.



Рис. 5.11. Распределение пор по радиусам в исходном и модифицированных носителях *Состав носителей: Me*(*S*),/*Al*₂*O*₃, где *Me* – металл модификатор: Ni, Co, Mn, Zn

Носители обладают мономодальным распределением пор со средним значением радиуса 68 Å. В случае модифицирования оксидами были получены аналогичные зависимости.

Каталитические системы состава CoMoS/MeO(S)_x/Al₂O₃ были синтезированы на основе модифицированных носителей, с применением Co₂Mo₁₀ГПК. Образцы

катализаторов синтезировали методом пропитки оксида алюминия по влагоемкости водным раствором Co₂Mo₁₀ГПК. Пропитанные катализаторы сушили при 110°C (5 ч.). Состав катализаторов представлен в **табл. 5.9**.

Обозначение катализатора	Содержание, % мас.		Средняя	Среднее	
	Мо	Со	длина частиц активной фазы, нм	число слоев MoS ₂ в активном компоненте	Дисперсность активной фазы D
Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	10.0	1.2	3.8	1.7	20
$Co_2Mo_{10}/NiO_x/Al_2O_3$	10.1	1.2	3.3	1.7	27
$Co_2Mo_{10}/CoO_x/Al_2O_3$	9.9	3.3	3.2	1.6	30
$Co_2Mo_{10}\!/MnO_x\!/Al_2O_3$	9.9	1.2	3.7	1.9	19
$Co_2Mo_{10}\!/ZnO_x\!/Al_2O_3$	10.0	1.2	3.8	1.8	19
$Co_2Mo_{10}/NiS_y/Al_2O_3$	10.1	1.2	3.5	1.7	24
$Co_2Mo_{10}/CoS_y/Al_2O_3$	9.9	3.3	3.3	1.6	29
$Co_2Mo_{10}/MnS_y/Al_2O_3$	10.0	1.2	3.9	2.0	17
$Co_2Mo_{10}\!/ZnS_y\!/Al_2O_3$	10.1	1.2	3.3	1.7	27

Таблица 5.9. Состав CoMoS/MeO(S)_x/Al₂O₃ катализаторов и морфологические характеристики активной фазы

Пропитка модифицированных носителей раствором Co₂Mo₁₀ГПК приводит к незначительному снижению удельной площади поверхности и объема пор, при этом, характер распределения пор по радиусам сохраняется.

Нанесенные модификаторы находятся в ультрадисперсном состоянии, поскольку во всех кристаллографических отражениях практически отсутствовали реплики, характерные для массивных оксидов и сульфидов переходных металлов (**рис. 5.12**). Для носителей, модифицированных оксидами и сульфидами металлов, различия были незначительными.



Рис. 5.12. Дифрактограммы модифицированных носителей (*a*) - NiS_y/Al_2O_3 ; (*b*) - CoS_y/Al_2O_3 ; (*b*) - ZnS_y/Al_2O_3 ; (*c*) - MnS_y/Al_2O_3

Результаты ТПВ носителей, модифицированных сульфидами переходных металлов, представлены на **рис. 5.13** и в **табл. 5.8**.



Рис. 5.13. Термопрограммированное восстановление сульфидов переходных металлов, нанесенных на Al₂O₃
Природа металла-модификатора существенно влияет на характер спектров ТПВ. Температура восстановления нанесенных сульфидов увеличивается в ряду Ni, Co, Zn, Mn в пределах температурного интервала 350-700 °C. Из результатов ТПВ следует, что сульфиды Co и Ni способны к эффективному накоплению водорода.

Кислотные характеристики (количество и распределение по силе кислотных центров) модифицированных носителей представлены в табл. 5.8 и на рис. 5.14.



Рис. 5.14. Распределение «льюисовских» кислотных центров по их силе в модифицированных носителях MeS_x/Al₂O₃ *Ме – металл модификатор: Co, Ni, Mn, Zn*

Образование частиц MeS на поверхности оксида алюминия приводит к небольшому росту числа как относительно «слабых» (проявляются в низкотемпературной области – около 50°С), так и «сильных» кислотных центров, проявляющихся в области 200°С. Влияние модифицирования γ-Al₂O₃ оксидами переходных металлов на кислотные характеристики исследовали на примере кобальта. Внесение СоО приводит к росту количества «слабых» кислотных, при этом доля «сильных» кислотных центров практически не меняется. Анализируя

результаты определения кислотных характеристик модифицированных носителей, можно констатировать, что нанесение сульфидов переходных металлов на поверхность оксида алюминия, в отличие от оксидов, приводит к усилению кислотных свойств носителя, равномерно затрагивая весь диапазон имеющихся на поверхности кислотных центров. Это можно объяснить тем, что сульфиды переходных металлов могут проявлять свойства Льюисовских кислот [513].

Результаты испытания катализаторов в реакции ГДС ДБТ представлены в табл. 5.10.

Катализатор	Конверсия	Кон [м	S _{HYD/DS}		
	ДБІ, %	$k_{ m HDS}$	$k_{ m DS}$	$k_{ m HYD}$	1112/20
$Co_2Mo_{10}\!/Al_2O_3$	32.0	41.1	28.6	12.6	0.44
Co ₂ Mo ₁₀ /NiO _x /Al ₂ O ₃	35.0	46.0	33.1	12.9	0.39
$Co_2Mo_{10}/CoO_x/Al_2O_3$	36.0	47.6	34.7	12.9	0.37
$Co_2Mo_{10}MnO_x/Al_2O_3$	31.0	39.6	28.3	11.3	0.40
$Co_2Mo_{10}/ZnO_x/Al_2O_3$	33.4	43.4	31.6	11.7	0.37
$Co_2Mo_{10}/NiS_y/Al_2O_3$	36.2	47.9	34.7	13.2	0.38
$Co_2Mo_{10}/CoS_y/Al_2O_3$	37.0	49.3	36.8	12.5	0.34
$Co_2Mo_{10}/MnS_y/Al_2O_3$	32.0	41.1	30.9	10.2	0.33
$Co_2Mo_{10}/ZnS_y/Al_2O_3$	34.0	44.3	32.6	11.7	0.36

Таблица 5.10. Каталитические свойства CoMoS/MeO(S)_x/Al₂O₃ катализаторов

Модифицирование поверхности Al_2O_3 оксидами (сульфидами) переходных металлов оказывает влияние на каталитические свойства синтезированных СоМокатализаторов. Внесение соединений Со и Ni в носитель приводит к максимальному увеличению активности катализаторов. Использование Zn и Mn оказывает незначительное положительное воздействие на каталитические свойства синтезированных катализаторов.

Природа используемого сырья оказывает существенное влияние на строение и состав частиц активной фазы на поверхности катализаторов, а каталитические свойства в процессе гидроочистки реального сырья могут отличаться от результатов испытаний активности в реакции ГДС ДБТ. Состав серосодержащих

соединений в дизельных фракциях намного шире, включает в себя как легко гидрируемые сульфиды, дисульфиды и меркаптаны, так и наиболее трудноудаляемые экранированные производные ДБТ, поэтому было изучено каталитическое поведение синтезированных образцов катализаторов в процессе гидроочистки смеси ПДФ с ЛГК.

Схожее каталитическое поведение CoMoS/MeO_x/Al₂O₃ и CoMoS/MeS_y/Al₂O₃ серий катализаторов можно объяснить особенностями формирования фазы модификатора в процессе синтеза и активации катализаторов. При синтезе MeS_v/Al_2O_3 образцов носителей полное сульфидирование прекурсоров модификаторов требует значительных усилий и маловероятно, при этом часть внесенных металлов остается в оксидной форме. Катализаторы, полученные с использованием MeO_x/Al₂O₃ носителей, в результате сульфидирования и процесса «досульфидирования» во время испытаний приближаются по своему составу к CoMoS/MeS_v/Al₂O₃ каталитическим системам, т.е. модификатор переходит в сульфидное состояние. Подобное поведение переходных металлов при нанесении на алюмооксидную подложку с последующим прокаливанием и сульфидированием предшественников отмечено в [144]. Таким образом, отличие CoMoS/MeS_v/Al₂O₃ серии катализаторов от CoMoS/MeO_x/Al₂O₃ заключается в большем соотношении состава фаз модификаторов (MeS_v/MeO_x) на поверхности носителя.

Рост каталитической активности модифицировании при носителя катализаторов сульфидами (оксидами) переходных металлов может быть связан с изменением физико-химических свойств поверхности оксида алюминия (повышение кислотности, изменение распределения адсорбционных центров), морфологии активной фазы CoMoS/MeO_x(S_y)/Al₂O₃ катализаторов и возможным проявлением эффекта спилловера водорода, т.к. сульфиды переходных металлов способны активировать молекулярный водород [512,552]. Это также объясняет больший положительный эффект от модифицирования поверхности носителя катализаторов сульфидами, чем оксидами металлов-модификаторов.

Известно, что морфология активной фазы оказывает значительное влияние на каталитические свойства Co(Ni)Mo/Al₂O₃ катализаторов [135,144]. Для

синтезированных катализаторов отличия в морфологии частиц CoMoS фазы наиболее и наименее активных образцов незначительны (табл. 5.9). Учитывая также отсутствие очевидной зависимости каталитических свойств от кислотных характеристик модифицированных носителей, можно сделать вывод, что положительный эффект от присутствия оксидов (сульфидов) переходных металлов на поверхности носителя катализаторов связан с проявлением спилловера водорода. Это подтверждается хорошим согласованием результатов испытания активности CoMoS/MeS_v/Al₂O₃ систем с ТПВ данными (рис. 5.15).



Рис. 5.15. Зависимость каталитических свойств CoMoS/MeS_y/Al₂O₃ образцов катализаторов от способности сульфидов переходных металлов поглощать водород. где *Me* – металл модификатор: Co, Ni, Mn, Zn, а интенсивность накопления водорода образца MnS/Al₂O₃ принята за единицу.

Наблюдается линейная корреляция между константой скорости реакции ГДС ДБТ и способностью сульфидов переходных металлов накапливать молекулярный водород. Следовательно, можно предположить, что наличие на поверхности катализатора частиц Co₉S₈, выполняющих роль доноров активированного водорода, согласно теории дистанционного контроля, разработанной в [604], является дополнительным «инструментом» для увеличения каталитической активности катализаторов в гидрогенизационных процессах за счет эффекта спилловера водорода. Предполагаемый механизм «работы» активной фазы

катализаторов с повышенным эффектом спилловера водорода представлен на рис. 5.16.



Рис. 5.16. Предполагаемый механизм протекания эффекта спилловера водорода на поверхности СоМо-катализаторов в присутствии фаз CoMoS и Co₉S₈.

Молекулярный водород диссоциирует на частицах Co_9S_8 , затем активированный адсорбированный носителем водород, вследствие поверхностной диффузии через OH-группы оксида алюминия мигрирует к активным центрам CoMoS фазы, где участвует в реакциях ГДС серосодержащих соединений. Для исследования этого эффекта была проведена серия специально спланированных экспериментов с послойной загрузкой каталитических систем.

5.2.2 Исследование эффекта спилловера водорода в ГДС ДБТ

Монометаллические катализаторы Co/Al₂O₃ и Mo/Al₂O₃ готовили методом пропитки носителя (фракция 0.25 - 0.5 мм) по влагоемкости растворами нитрата кобальта (II), х.ч. и H₃PMo₁₂O₄₀, соответственно. Содержание металлов в катализаторах составляло 2.1 мас. % Со и 10.0 мас. % Мо.

эффекта Для исследования спилловера водорода была проведена дополнительная серия экспериментов по изучению реакции ГДС ДБТ на лабораторной проточной установке c микро-реактором. Изначально предполагали, что сульфид кобальта на алюмооксидном носителе, в отличие от сульфида молибдена, способен вести активацию молекулярного водорода [512]. Для обнаружения и количественной оценки эффекта спилловера в микро-реактор

загружали фракцию 0.25-0.50 мм катализатора в виде одного слоя или двухслойной системы из двух монометаллических катализаторов, разбавленных и разделенных слоем силикагеля (SiO₂) [512]. Силикагель с высокой удельной M^2/Γ) (300 И значительной концентрацией поверхностью поверхностных гидроксильных групп является удачным «проводником» активированного водорода, поэтому именно он был выбран в качестве разбавителя для катализаторов использовался для разделения монометаллических И слоев катализаторов.

Реакцию ГДС ДБТ проводили при постоянном давлении водорода 3.0 МПа, ОСПС 50 ч⁻¹, кратности циркуляции водород/сырье 120 нл/л и температурах 300-350°С. Эксперимент включал опыты по изучению индивидуальной активности приготовленных катализаторов, а также активности системы, состоящей из двух слоев катализаторов. При этом последовательность слоев в опытах варьировалась. Схема загрузки микро-реактора осуществлялась в соответствии с **рис. 5.17**.



Рис. 5.17. Схема различных вариантов загрузки катализаторов в вертикальный реактор *I*, *II* – *Простая загрузка; IV*, *III* – *Послойная загрузка*

Таким образом, была изучена активность следующих каталитических систем: I. Co/Al₂O₃, II. Mo/Al₂O₃, III. Co/Al₂O₃//SiO₂//Mo/Al₂O₃ (сверху по ходу движения газо-сырьевой смеси расположен Co/Al₂O₃ массой 0.2 г, разбавленный SiO₂ до 1.0 см³, далее слой SiO₂ высотой 5 мм, далее Mo/Al₂O₃ массой, разбавленный SiO₂ до 1.0 см³), IV. Mo/Al₂O₃//SiO₂//Co/Al₂O₃ (сверху по ходу движения газо-сырьевой смеси расположен Mo/Al₂O₃ массой 0.2 г, разбавленный SiO₂ до 1.0 см³, далее слой SiO₂ высотой 5 мм, далее Co/Al₂O₃ массой 0.2 г, разбавленный SiO₂ до 1.0 см³).

Эффект спилловера в реакции ГДС ДБТ оценивали по формуле:

$$SE = \frac{x_{Co/Al_2O_3//SiO_2//Mo/Al_2O_3}}{x_{Co/Al_2O_3} + x_{Mo/Al_2O_3}}$$
(5.4)

где $x_{Co/Al_2O_3//SiO_2//Mo/Al_2O_3}$, x_{Co/Al_2O_3} , x_{Mo/Al_2O_3} – конверсия ДБТ в присутствии каталитических систем при послойной и индивидуальной загрузке, соответственно, %.

Результаты исследования и количественной оценки эффекта спилловера водорода в реакции ГДС ДБТ представлены в **табл. 5.11**.

Таблица 5.11. Условия и результаты исследования эффекта спилловера водорода в реакции гидрогенолиза ДБТ в присутствии нанесенных сульфидов переходных металлов

Каталитическая система	T, ⁰ C	Конверсия, %	Селективность $S_{ m HYD/DS}$	Эффект спилловера (ES)
	300	2.6	0.113	
Co/Al_2O_3	325	4.8	0.180	-
	350	7.2	0.176	
	300	16.2	0.205	
Mo/Al ₂ O ₃	325	25.8	0.198	-
	350	38.8	0.165	
	300	26.0	0.230	1.38
Co/Al ₂ O ₃ //SiO ₂ //Mo/Al ₂ O ₃	325	35.0	0.220	1.14
	350	50.0	0.212	1.09
	300	18.4	0.198	
$10/A1_2O_3//51O_2//C0/A1_2O_3$	325	30.4	0.194	-

При послойной загрузке катализаторов эффект спилловера водорода проявляется, когда верхним слоем является донор активированного водорода – Co/Al₂O₃, а нижним – акцептор Mo/Al₂O₃. Загрузка микро-реактора с обратной последовательностью слоев дает результат, который соответствует аддитивной величине конверсии ДБТ на двух индивидуальных слоях Mo/Al₂O₃ и Co/Al₂O₃, т.е. синергетический эффект отсутствует.

Из табл. 5.11 видно, что рост активности каталитической системы, наблюдаемый за счет эффекта спилловера, снижается с увеличением температуры

процесса в исследованном диапазоне температур 300-350 ^оС. Это явление можно объяснить уменьшением константы адсорбции водорода с ростом температуры и, как результат, уменьшением поверхностной концентрации активированного водорода. Максимальный синергетический эффект проявляется при температуре опыта 300^оС и составляет 1.38.

Важной особенностью каталитической системы, обладающей повышенным эффектом спилловера водорода, является высокая селективность (табл. 5.11) маршрута реакции ГДС ДБТ, что хорошо согласуется с наличием высоко реакционноспособного активированного водорода. В процессе гидроочистки дизельных фракций катализаторы теряют свою активность. Это связано с закоксовыванием (отложением кокса) поверхности катализаторов и блокированием активных центров. Для компенсации потери ГДС активности в промышленности используют прием постепенного подъема температуры процесса, при этом ускоряются побочные реакции коксообразования и гидрокрекинга, что приводит к еще более интенсивной потери активности катализатора и снижению выхода целевого продукта. Полученные результаты оценки селективности маршрута протекании реакции ГДС ДБТ для системы, проявляющей эффект спилловера водорода, свидетельствуют о повышенной гидрирующей функции. Учитывая температурные особенности проявления эффекта спилловера водорода (максимален при низких температурах), можно выдвинуть предположение о его применении для улучшения активности И стабильности нанесенных СоМо-катализаторов Увеличение межрегенерационного пробега гидроочистки. длительности катализатора можно достигнуть за счет интенсификации гидрирования прекурсоров кокса и снижения начальной температуры процесса гидроочистки.

5.2.3 Изучение спилловера водорода в катализаторах Co₂Mo₁₀/CoS_x/Al₂O₃

Приготовление и исследование катализаторов

Были синтезированы Co₂Mo₁₀/Co_x/Al₂O₃ катализаторы с различным содержанием оксида кобальта в носителе (до 8.3 % мас. Co) и постоянным содержанием Мо (12.7 мас. %) и Co, внесенных из Co₂Mo₁₀ГПА. Состав и текстурные характеристики Co₂Mo₁₀/Co_x/Al₂O₃ катализаторы приведены в **табл. 5.12**.

Катализатор —	Со катали	держание в заторе (мас. %)	Текстурные характеристики				
	Мо	Со (в т.ч. Со носителя)	$S_{\rm FFT}^{1}$, m ² /r	V _p ⁻¹ , см ³ /г	$R_{ m s\phi}^{1},$ Å		
Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	12.7	1.6 (0.0)	140	0.28	31.6		
$Co_2Mo_{10}/Co_{2.1}/Al_2O_3$	12.7	3.7 (2.1)	136	0.27	31.5		
$Co_2Mo_{10}/Co_{4.1}/Al_2O_3$	12.7	5.7 (4.1)	134	0.26	31.6		
Co ₂ Mo ₁₀ /Co _{8.3} /Al ₂ O ₃	12.7	9.9 (8.3)	128	0.25	31.5		

Таблица 5.12. Состав и текстурные характеристики Co₂Mo₁₀/Co_x/Al₂O₃ катализаторы

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

Модифицирование носителей кобальтом не оказывает значительного влияния на текстурные характеристики катализаторов. Объем пор сохраняется постоянным для всех катализаторов, а величина удельной поверхности снижается на 4 – 12 м²/г с добавлением кобальта в носитель.

На дифрактограммах сульфидированных Co₂Mo₁₀/Co_x/Al₂O₃ катализаторов были только реплики низкотемпературной фазы γ-Al₂O₃ носителя. Отсутствие сигналов Мо и Со свидетельствует о том, что соединения Со и Мо на поверхности катализаторов находятся в ультрадисперсном состоянии, даже для образца Co₂Mo₁₀/Co_{8.3}/Al₂O₃ со значительным содержанием сульфида кобальта.

Химический состав частиц на поверхности сульфидных катализаторов оценивали методом РФЭС. На **рис. 5.18** показаны Мо 3d и Co 2p спектры Co₂Mo₁₀/Co_x/Al₂O₃ катализаторов.



Рис. 5.18. РФЭ-спектры сульфидированных Co₂Mo₁₀/Co_x/Al₂O₃ катализаторов. (A) Мо 3d уровень, (B) Co 2p уровень.

На Мо спектрах наблюдается Мо $3d_{5/2}$ пик при 228.8 эВ характерный для MoS_2 , в то время как Co $2p_{3/2}$ пик при 778.6 эВ в Co спектрах характерен для Co в сульфидном окружении. Пик при энергии связи (ЭС) равной 226.1 эВ соответствует сере (S 2s). В S 2p спектрах пик при энергии связи равной 161.6 ± 0.1 эВ характеризует сульфиды, содержащие серу S²⁻. Полученные значения энергии связей для основных частиц хорошо согласуются с литературными данными. Результаты анализа и разложения РФЭС спектров представлены в табл. 5.13.

Катализатор	$(\mathbf{C}_{\mathbf{a}}/\mathbf{M}_{\mathbf{a}})$	(Co/Mo) _{slab} ^b	(Co/Mo) _{edge}	$C_{ m CoMoS}{}^a$	$C_{ m CoMoS}^{/}{}^b$	Содер	Содержание Со (%)		Содержание Мо (%)		
	$(CO/MO)_{tot}$			(мас. %)	(мас. %)	CoMoS	Co_9S_8	Co ²⁺	MoS_2	MoS_xO_y	Mo ⁶⁺
Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	0.23	0.20	0.76	1.62	0.48	63	2	35	73	14	13
$Co_2Mo_{10}/Co_{2.1}/Al_2O_3$	0.63	0.20	0.73	1.49	0.59	23	48	29	73	16	11
$Co_2Mo_{10}/Co_{4.1}/Al_2O_3$	0.87	0.21	0.76	1.18	0.57	17	64	19	70	18	13
$Co_2Mo_{10}/Co_{8.3}/Al_2O_3$	1.14	0.18	0.67	1.02	0.51	12	70	18	76	13	11

Таблица 5.13. Характеристики Со и Мо частиц на поверхности катализаторов по данным РФЭС

^а содержание Со во всех частицах CoMoS фазы; ^b содержание Со в полислойных частицах CoMoS фазы.

Таблица 5.14. Морфологические	характеристики частиц С	CoMoS Co ₂ Mo ₁₀ /Co _{x.x} /Al ₂ O ₃ катализаторов

Каатализатор	\overline{L} (nm)	\overline{N}	D	Распределение по длине (%)				Распределение по количеству слоев MoS ₂ в упаковке (отн. %)			
				< 2 nm	24 nm	46 nm	> 6 nm	1	2	3	> 3
Co_2Mo_{10}/Al_2O_3	2.9	1.4	0.40	21	65	12	2	71	24	4	1
$Co_2Mo_{10}/Co_{2.1}/Al_2O_3$	2.7	1.5	0.41	25	64	10	1	60	33	6	1
$Co_2Mo_{10}/Co_{4.1}/Al_2O_3$	2.6	1.7	0.43	29	61	9	1	52	36	11	1
$Co_2Mo_{10}/Co_{8.3}/Al_2O_3$	2.7	1.7	0.41	25	64	10	1	50	34	14	2

Увеличение содержания Со в носителях влияло на относительное распределение частиц кобальта, при неизменном распределении фаз молибдена (относительное содержание фазы MoS₂ – 73 %). Для образца сравнения Со₂Мо₁₀/Al₂O₃ наблюдалось наибольшее относительное содержание частиц Со в CoMoS фазе (63 %) и в оксидном окружении (35 %), при практически полном отсутствии частиц сульфида кобальта (Со₉S₈). Модифицирование носителя кобальтом приводит к увеличению относительной концентрации фазы Co₉S₈ в катализаторах с 2 до 70%. Этот рост сопровождается снижением относительных концентраций CoMoS фазы и Со в оксидном окружении. Атомарное отношение Со/Мо в синтезированных катализаторах варьируется от 0.23 до 1.14, в то время как отношение Со/Мо в СоМоЅ фазе было постоянным для всех образцов (0.20 и 0.75 общее и на ребрах кристаллитов активной фазы, соответственно). Атомарное отношение Co/Al на поверхности катализаторов увеличивалось с 0.045 до 0.144 с добавлением кобальта, при этом объемное возрастало и с 0.018 до 0.119 (расчетная величина). Результаты РФЭС позволили определить эффективное содержание кобальта в частицах CoMoS фазы (C_{CoMoS}) и, отдельно, в мультислойных кристаллитах активной фазы с числом слоев больше 1 (*C*_{CoMoS}) (табл. 5.13). С добавлением кобальта в носитель его эффективное содержание в CoMoS фазе снижалось с 1.62 до 1.02 мас. %, а эффективное содержание в мультислойных кристаллитах активной фазы сохранялось на уровне 0.55 мас. %.

Характеристичные снимки ПЭМ ВР синтезированных катализаторов представлены на **рис. 5.19**. Средняя длина частиц активной фазы на поверхности катализаторов варьировалась в пределах 2.6 - 2.9 нм, а среднее значение числа слоев сульфида молибдена в кристаллитах MoS₂ изменялось в пределах 1.4 - 1.7 (**табл. 5.14**). Модифицирование носителя кобальтом приводило к увеличению доли мультислойных частиц активной фазы (до 50% Co₂Mo₁₀/Co_{8.3}/Al₂O₃ катализатора), при постоянном распределении по длине кристаллитов. Доля доступных атомов Мо (дисперсность) была одинакова для всех катализаторов и составляла 0.41. Средняя плотность заполнения поверхности катализаторов кристаллитами активной фазы составляла 44 - 51 кристаллит MoS₂ на 1000 нм².



(**c**) (**d**) Рис. 5.19. ПЭМ-снимки сульфидированных катализаторов: (a) Co₂Mo₁₀/Al₂O₃, (b) Co₂Mo₁₀/Co_{2.1}/Al₂O₃, (c) Co₂Mo₁₀/Co_{4.1}/Al₂O₃, (d) Co₂Mo₁₀/Co_{8.3}/Al₂O₃

Определение каталитических свойств

Результаты определения каталитических свойств Co₂Mo₁₀/Co_x/Al₂O₃ катализаторах представлены в **табл. 5.15-5.17**.

1 2	т	,	Конста	нты ск	орости		$TOF \times$	TOF ×		
Катализатор	$(^{\circ}C)$	<i>x</i> (%)	$\times 10^4$	(моль ч	$\mathbf{I}^{-1} \mathbf{\Gamma}^{-1}$)	Sel _{HYD/DS}	10^{4}	10^{4}	$SE^{TOF a}$	$SE^{\text{TOF }b}$
	(\mathbf{C})		$k_{\rm HDS}$	$k_{\rm DDS}$	$k_{\rm HYD}$		(c^{-1})	(c^{-1})		
$Co_2Mo_{10}\!/Al_2O_3$		21	3.8	3.6	0.2	0.048	3.5	11.7	-	-
$Co_2Mo_{10}/Co_{2.1}/Al_2O_3$	250	25	4.6	4.4	0.2	0.052	4.4	11.2	1.3	1.0
$Co_2Mo_{10}/Co_{4.1}/Al_2O_3$	230	34	6.7	6.3	0.4	0.065	7.6	15.9	2.2	1.4
$Co_2Mo_{10}/Co_{8.3}/Al_2O_3$		36	7.2	6.8	0.4	0.063	9.4	18.7	2.7	1.6
Co_2Mo_{10}/Al_2O_3		31	6.0	5.5	0.5	0.083	5.1	17.2	-	-
$Co_2 Mo_{10}\!/Co_{2.1}\!/Al_2O_3$	275	39	7.9	7.3	0.6	0.088	6.9	17.3	1.4	1.0
$Co_2 Mo_{10}\!/Co_{4.1}\!/Al_2O_3$	215	50	11.3	10.2	1.1	0.105	11.3	23.5	2.2	1.4
$Co_2Mo_{10}/Co_{8.3}/Al_2O_3$		49	10.9	9.8	1.1	0.110	12.7	25.4	2.5	1.5

Таблица 5.15. Каталитические свойства $Co_2Mo_{10}/Co_{x.x}/Al_2O_3$ катализаторов в ГДС ДБТ при условиях: T = 250, 275 °C, P = 3.0 МПа, ОСПС = 40 ч⁻¹, H₂/сырье = 600 нл/л

^{*а*} синергетическое увеличение ТОF, уравнение (5.5);

^b синергетическое увеличение ТОР.

Таблица 5.16. Каталитические свойства $Co_2Mo_{10}/Co_{x,x}/Al_2O_3$ катализаторов в ГДС 4,6-ДМДБТ при условиях: T = 275 °C, P = 3.0 МПа, ОСПС = 40 ч⁻¹, H₂/сырье = 600 нл/л

Катализатор	T	x (%)	Конст × 10 ²	анты ск ⁴ (моль ч	орости н ⁻¹ г ⁻¹)	Sel _{HYD/DS}	$TOF \times 10^4$	$\overline{TOF'} \times 10^4$	SE ^{TOF a}	$SE^{/TOF b}$
I	(°C)		$k_{\rm HDS}$	$k_{\rm DDS}$	$k_{\rm HYD}$		(c^{-1})	(c^{-1})		
Co_2Mo_{10}/Al_2O_3		5.0	0.17	0.026	0.14	5.5	0.13	0.45	-	-
$Co_2Mo_{10}/Co_{2.1}/Al_2O_3$	275	5.5	0.18	0.028	0.16	5.6	0.14	0.43	1.1	1.0
$Co_2Mo_{10}/Co_{4.1}/Al_2O_3$	213	10.0	0.34	0.045	0.30	6.7	0.45	0.94	3.4	2.1
$Co_2Mo_{10}/Co_{8.3}/Al_2O_3$		11.0	0.38	0.045	0.33	7.5	0.47	0.94	3.6	2.1

Таблица 5.17. Каталитические свойства $Co_2Mo_{10}/Co_{x.x}/Al_2O_3$ катализаторов в ГДА хинолина при условиях: T = 325 °C, P = 3.0 МПа, ОСПС = 40 ч⁻¹, H₂/сырье = 600 нл/л

1 5)	,) 2 1		
Катализатор	T (°C)	<i>x</i> (%)	$k_{ m HDN} imes 10^4$ (моль ч ⁻¹ г ⁻¹)	$\frac{TOF \times 10^4}{(c^{-1})}$	$\frac{TOF' \times 10^4}{(c^{-1})}$	SE ^{TOF}	SE ^{/TOF}
$Co_2Mo_{10}\!/Al_2O_3$		35	4.0	5.8	18.1	-	-
$Co_2Mo_{10}/Co_{2.1}/Al_2O_3$	225	40	4.7	7.1	17.9	1.2	1.0
$Co_2Mo_{10}/Co_{4.1}/Al_2O_3$	525	39	4.6	8.8	18.2	1.5	1.0
$Co_2Mo_{10}/Co_{8.3}/Al_2O_3$		42	5.1	10.9	21.8	1.9	1.2

С добавлением кобальта в носитель конверсия ДБТ увеличивалась с 21 до 36 % (при 250 °C) и с 31 до 49 % (при 275 °C), достигая максимума при концентрации Со выше 4.1 мас. % (табл. 5.17). Селективность маршрута гидрирования $Sel_{HYD/DS}$ изменялась в диапазоне 0.05-0.06 при 250°C и 0.08-0.11 при 275°C.

Модифицирование носителя катализаторов сульфидом кобальта оказало значительное влияние на частоту оборотов активных центров $Co_2Mo_{10}/Co_x/Al_2O_3$ катализаторов. В реакции ГДС ДБТ добавление кобальта привело к увеличению величины *TOF* с 3.5 до 9.4 × 10⁻⁴ с⁻¹ (при 250°С) и с 5.1 до 12.7 × 10⁻⁴ с⁻¹ при 275°С.

Значения констант скоростей реакции отличаются на один порядок от констант в реакции ГДС ДБТ (**табл. 5.16**). Модифицирование носителя кобальтом приводит к увеличению конверсии 4,6-ДМДБТ с 5 до 11% и селективности маршрута гидрирования с 5.5 до 7.5. Величина *TOF* для $Co_2Mo_{10}/Co_{8.3}/Al_2O_3$ катализатора составила 0.45×10^{-4} с⁻¹, в то время как измеренная частота оборотов образца сравнения была 0.13×10^{-4} с⁻¹.

В табл. 5.17 показаны результаты испытания катализаторов в реакции ГДА хинолина. Модифицирование носителя приводит к небольшому росту конверсии с 35 до 42 % и значительному увеличению величины *TOF* с 5.8 до 10.9×10^{-4} с⁻¹.

Обсуждение результатов

Снижение удельной поверхности катализаторов, полученных на модифицированных носителях, незначительно и может быть вызвано образованием отдельных частиц кобальта (Со₃О₄ и Со₉S₈) на поверхности. Для всех синтезированных образцов были определены атомарные отношения Co/Al на поверхности катализаторов и в объеме. Для образца сравнения Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ они равны 0.018 и 0.045, соответственно. С добавлением кобальта в носитель, атомарное отношение Co/Al в объеме катализаторов увеличивалось с 0.018 до 0.119, а поверхностное – с 0.045 до 0.144. Отношения Co/Al на поверхности больше соответствующих отношений в объеме для всех катализаторов, при этом, для образцов с небольшим количеством модификатора (до 2.1 мас. %) отношение Co/Al на поверхности почти в 3 раза больше объемного, а для Co₂Mo₁₀/Co_{8.3}/Al₂O₃ катализатора поверхностное и объемное отношение Co/Al почти равны (0.144 и 0.119, соответственно). Эти результаты можно рассматривать как подтверждение возможности частичной миграции кобальта в объем носителя при значительных

концентрациях модификатора. «Потерянный» кобальт, вероятнее всего, представлен шпинелью, с трудом сульфидируется и не принимает участия в катализе.

Анализ ПЭМ ВР снимков показал, что модифицирование носителя приводит к совсем незначительному увеличению среднего числа слоев MoS_2 в кристаллитах активной фазы (табл. 5.14). Эти изменения можно объяснить снижением силы взаимодействия между активной фазой и модифицированным носителем, и в данном случае, они не оказывают значительного влияния на каталитические свойства $Co_2Mo_{10}/Co_x/Al_2O_3$ катализаторов. Зафиксировать отдельную фазу сульфида кобальта Co_9S_8 не удалось даже на ПЭМ снимках $Co_2Mo_{10}/Co_{8.3}/Al_2O_3$ образца со значительным содержанием сульфида кобальта в носителе.

Постоянство состава активной фазы подтверждалось РФЭС (табл. 5.13). Атомные отношения кобальта к молибдену в частицах (Co/Mo)_{slab} и на ребра (Co/Mo)_{edge} кристаллитов CoMoS фазы были одинаковы для всех синтезированных катализаторов. Необходимо отметить, что значение величины (Co/Mo)_{slab} было равно 0.2, что соответствует атомному отношению Со/Мо в молекуле прекурсора Со₂Мо₁₀ГПК. При этом, общее отношение (Со/Мо)_{tot} в катализаторах увеличивалось с 0.23 до 1.14 при добавлении модификатора в носитель. Такие результаты исключают возможность миграции атомов Со из фазы Со $_9S_8$ на носителе в частицы СоМоS фазы в процессе активации катализаторов. Полученные результаты подтверждают, что состав и степень промотирования частиц активной CoMoS фазы были одинаковы для всех Это, приготовленных катализаторов. так же, подтверждалось одинаковым относительным распределением частиц молибдена на поверхности катализаторов (табл. 5.13). Изменение относительного распределения частиц кобальта на поверхности катализаторов можно объяснить образование большего количестваСо₉S₈ в случае использования модифицированных носителей. Это приводило к снижению относительной концентрации (при сохранении абсолютной) частиц Со в CoMoS фазе на поверхности Co₂Mo₁₀/Co_x/Al₂O₃ катализаторов.

Было показано, что морфология и состав частиц активной фазы сохраняется при добавлении Со в носитель. Средняя плотность заполнения поверхности катализаторов кристаллитами активной фазы (величина *m*) изменялась в интервале 44 – 51

кристаллит MoS_2 на 1000 нм². Это согласуется с одинаковой загрузкой Мо во всех катализаторах, близкой морфологией активной фазы (средние длина частиц и число слоев) и незначительным изменением удельной поверхности. Для объективной оценки влияния модифицирования носителя кобальтом на каталитический свойства катализаторов использовали величину частоты оборотов активных центров (*TOF*). Для количественной оценки синергетического эффекта спилловера использовали формулы:

$$SE^{\text{TOF}} = \frac{TOF_{\text{Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Co}_x/\text{Al}_2\text{O}_3}}{TOF_{\text{Co}_3\text{Mo}_{10}/\text{Al}_3\text{O}_3}}$$
(5.5)

где $TOF_{Co_2Mo_{10}/Co_X/Al_2O_3}$. $TOF_{Co_2Mo_{10}/Al_2O_3}$ - частоты оборотов в ГДС ДБТ или 4,6-ДМДБТ.

ТОF активных центров Co₂Mo₁₀/Co_x/Al₂O₃ катализаторов со значительным количеством модификатора была выше чем образца сравнения (Co₂Mo₁₀/Al₂O₃) и катализаторов, полученных на носителях с небольшим количеством Co. Ранее было показано (*paзd. 3.2*), что для описания каталитического поведения нанесенных CoMo-катализаторов в реакциях ГДС предпочтительнее использовать значения частот оборотов (*TOF*[']), отнесенных к активным центрам, расположенным на мультислойных кристаллитах активной фазы (формула 3.17). Так же было показано, что значение величины *TOF*['] линейно зависит от средней длины частиц активной фазы (*пунктирная линия* на **рис. 5.20** – *paзd. 3.2*).



Рис. 5.20. Зависимость частоты оборотов в ГДС ДБТ на Co₂Mo₁₀/Co_x/Al₂O₃ катализаторах от размера частиц CoMoS фазы. ◆ - настоящие результаты T=275 °C, ● - адаптировано из *разд. 3.2* (T=300 °C).

Результаты ГДС ДБТ в присутствии Co₂Mo₁₀/Co_x/Al₂O₃ катализаторов (серые *ромбы* на рис. 5.20) укладываются в интервал значений \overline{L} от 2.6 до 2.9 нм на графике и показывают, что образцы катализаторов с одинаковыми прекурсорами, загрузкой Мо, морфологией и составом активной фазы, отличающиеся только сульфида кобальта (Co_9S_8) содержанием на поверхности демонстрируют значительные отличия каталитических свойств в реакции ГДС ДБТ. Катализатор Co₂Mo₁₀/Co_{8.1}/Al₂O₃ со значительным содержанием Co₉S₈ проявляет такую же активность в ГДС ДБТ (рис. 5.20, точка «8.1%») при 275°С, какая была достигнута на катализаторе, синтезированном на не модифицированном носителе, при 300°С (рис. 5.20, пунктирная линия). Такой прирост каталитической активности соответствует численному значению эффекта спилловера, рассчитанному на основе частоты оборотов (SE^{/TOF}), равному 1.5. Такой результат можно рассматривать в качестве подтверждения эффекта спилловера водорода, благодаря способности сульфида кобальта накапливать и активировать молекулярный водород посредством гетеролитического разрыва [512,552]. Частицы сульфида кобальта, расположенные на поверхности катализаторов, способствуют эффекту спилловера и изменяют производительность активных центров на частицах СоМоЅ фазы в реакции ГДС ДБТ. Рис. 5.21 показывает возможную модель миграции диссоциированного водорода от частиц Co₉S₈ к активным центрам на кристаллитах СоМоЅ фазы.



Рис. 5.21. Предполагаемая модель ГДС ДБТ на поверхности Co₂Mo₁₀/Co_x/Al₂O₃ катализаторов с вовлечением спилловера водорода

Изменение селективности маршрута предварительного гидрирования (*Sel*_{HYD/DS}) реакции ГДС ДБТ, также говорит в пользу эффекта спилловера водорода. Значение величины *Sel*_{HYD/DS} выше для катализаторов, полученных на модифицированных Co_x/Al_2O_3 носителях. Ускорение реакции гидрирования (константы k_{HYD}) в присутствии $Co_2Mo_{10}/Co_x/Al_2O_3$ катализаторов может быть вызвано участием в реакции активированного водорода, получаемого на частицах Co_9S_8 .

Похожие зависимости наблюдались при изучении реакции ГДС 4,6-ДМДБТ (табл. 5.16). Добавление Со в носитель приводит к росту эффективности активных центров CoMoS фазы. Частота оборотов в реакции ГДС увеличивается более чем в 2 раза, 0.13×10^4 c⁻¹ у образца сравнения и 0.47×10^4 c⁻¹ у Co₂Mo₁₀/Co_{8.3}/Al₂O₃ катализатора. Катализатор со средним количеством модификатора в носителе (4 мас. %), так же демонстрирует значительные увеличение частоты оборотов и значение эффекта спилловера (*SE*^{/ TOF}) больше 2 (**рис. 5.22**).



Рис. 5.22. Зависимость частоты оборотов в ГДС ДБТ и 4,6-ДМДБТ (275 °C, 40 ч⁻¹) и ГДА хинолина (325 °C, 20 ч⁻¹) в присутствии $Co_2Mo_{10}/Co_x/Al_2O_3$ катализаторов от содержания Co_9S_8

Это происходит из-за увеличения ГИД активности, которая подтверждалась ростом селективности маршрута гидрирования с 5.5 до 7.5 с добавлением Со. Рассчитанные значения частоты оборотов и эффекта спилловера в реакции ГДС 4,6-ДМДБТ хорошо описывают наблюдаемые зависимости.

Модифицирование носителя кобальтом оказывает положительный эффект на каталитическую активность Co₂Mo₁₀/Co_x/Al₂O₃ катализаторов в реакции ГДА хинолина. Конверсия хинолина увеличилась с 35 до 42%, в то время как частота оборотов почти удвоилась (**табл. 5.17**).

Наблюдаемые для Co₂Mo₁₀/Co_x/Al₂O₃ катализаторов величины *TOF* В реакциях ГДС и ГДА сравниваются с опубликованными ранее результатами в табл. **5.18**. Катализаторы, полученные с использованием носителей, модифицированных кобальтом, демонстрируют более высокую производительность CoMoS активных центров (величина TOF), чем промышленные катализаторы [525,605] и катализаторы нанесенные на оксид алюминия, активированные угли, SiO2 или другие мезопорситые силикаты [526,577,605-609]. Сравнение полученных результатов с данными разд. 3.2, показало, что модифицирование носителя сульфидом кобальта позволяет достигнуть при T = 275°C частоты оборотов активных центров CoMoS фазы в реакции ГДС ДБТ равной производительности активных центров образца сравнения при 300°С.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности активных центров, образующихся из Co₂Mo₁₀ГПК, совместно с частицами сульфида кобальта, распределенными по поверхности катализаторов. Таким образом, предагаемый подход модифицирования алюмооксидного носителя может быть использован для приготовления новых катализаторов гидроочистки с улучшенными каталитическими свойствами и стабильностью в реакциях коксообразования, а следовательно, большим межрегенерационным пробегом.

Катализатор	Реактант	Тип	Темпера-	Давление	Тип измеряемого активного центра	TOF	Ссылка
		реактора	тура (°C)	(МПа)	(метод измерения)	$(\times 10^{-4} \text{ c}^{-1})$	
$Co_2Mo_{10}/Co_{8.3}/Al_2O_3$	ДБТ	Трубчатый	275	3.0	CoMoS (РФЭС)	12.7	Настоящая
		Трубчатый	275	3.0	полислойный CoMoS (РФЭС, ПЭМ)	25.4	работа,
	4,6-ДМДБТ	Трубчатый	275	3.0	CoMoS (PDGC)	0.47	разд. 5.2
		Трубчатый	275	3.0	полислойный CoMoS (РФЭС, ПЭМ)	0.94	[603]
Ni ₁ -Co ₂ Mo ₁₀ /Al ₂ O ₃	ДБТ	Трубчатый	250	3.0	все реберные центры (ПЭМ)	8.2	Настоящая
					NiCoMoS (PΦЭC)	11.4	работа,
					CoMoS (ΡΦЭС, ΠЭΜ)	7.3	разд. 5.1
					ΝίΜοδ (ΡΦЭС, ΠЭΜ)	19.4	[580]
Co ₃ [EDTA]–	ДБТ	Трубчатый	300	3.0	CoMoS (РФЭС)	4.5	Настоящая
Co_2Mo_{10}/Al_2O_3					полислойный CoMoS (РФЭС, ПЭМ)	18.8	работа,
	4,6-ДМДБТ	Трубчатый	300	3.0	CoMoS (ΡΦЭС)	1.2	разд. 3.2
					полислойный CoMoS (РФЭС, ПЭМ)	4.9	[516]
Промышленный	ДБТ	Автоклав	320	3.0	все количество Мо	0.4	[525]
CoMoS/Al ₂ O ₃	4,6-ДМДБТ	Автоклав	320	3.0	все количество Мо	0.1	
Промышленный	ДБТ	Автоклав	300	2.0	все реберные центры (хемосорбция О2)	0.4	[605]
CoMoS/Al ₂ O ₃							
Промышленный		Автоклав	300	2.0	все реберные центры (хемосорбция О2)	0.9	
NiMoS/Al ₂ O ₃							
Ni ₂ P/USY		Автоклав	300	2.0	все реберные центры (хемосорбция СО)	15.2	
Ni ₂ P/SiO ₂		Автоклав	300	2.0	все реберные центры (хемосорбция СО)	23.7	

Таблица 5.18. Сравнение значений частот оборотов (×10⁻⁴ с⁻¹) Со(Ni)MoS и фосфорных катализаторов в ГДС ДБТ и 4,6-ДМДБТ

						Продолжен	ие табл. 5.18
CoMoS/Al ₂ O ₃	ДБТ	Автоклав	300	4.0	все реберные центры (хемосорбция NO)	10.8	[526]
	4,6-ДМДБТ	Автоклав	300	4.0	все реберные центры (хемосорбция NO)	1.4	
CoMoS/C	ДБТ	Автоклав	300	4.0	все реберные центры (хемосорбция NO)	10.6	
	4,6-ДМДБТ	Автоклав	300	4.0	все реберные центры (хемосорбция NO)	1.4	
CoP/SiO ₂	ДБТ	Трубчатый	370	3.1	все реберные центры (хемосорбция СО)	8.1	[606]
Ni ₂ P/SiO ₂		Трубчатый	370	3.1	все реберные центры (хемосорбция СО)	15.0	
NiMoS/Al ₂ O ₃	ДБТ	Автоклав	300	7.3	все реберные центры (ПЭМ)	1.9	[607]
NiMoS/Al ₂ O ₃		Автоклав	300	7.3	все реберные центры (хемосорбция NO)	5.8	
NiMoS/Al ₂ O ₃		Автоклав	300	7.3	полислойный реберный центр (ПЭМ)	4.4	
MoS_2/Al_2O_3		Автоклав	300	7.3	полислойный реберный центр (ПЭМ)	0.6	
NiMoS/SBA-15		Автоклав	300	7.3	все реберные центры (ПЭМ)	1.8	
NiMo/Zr(25)SBA		Автоклав	300	7.3	все реберные центры (ПЭМ)	2.0	
NiMoS/ZrO ₂		Автоклав	300	7.3	все реберные центры (ПЭМ)	2.4	
NiMoS/Al ₂ O ₃	ДБТ	Трубчатый	300	2.0	все реберные центры (ПЭМ)	0.2	[608]
CoMoS/Al ₂ O ₃	ДБТ	Трубчатый	290	4.0	все реберные центры (XAS)	32	[107]
CoMoS/SiO ₂		Трубчатый	290	4.0	все реберные центры (XAS)	28	
NiMoS/Al ₂ O ₃	4,6-ДМДБТ	Автоклав	340	5.0	NiMoS (РФЭС, ПЭМ)	6.1	[609]
NiMoS/SiO ₂		Автоклав	340	5.0	NiMoS ($P\Phi \exists C, \Pi \exists M$)	10.6	
MoS_2/Al_2O_3		Автоклав	340	5.0	реберные центры (ПЭМ)	0.6	
CoMoS/Al ₂ O ₃	4,6-ДМДБТ	Автоклав	340	5.0	CoMoS (ΡΦЭС, ΠЭΜ)	6.7	[577]
CoMoS/SiO ₂		Автоклав	340	5.0	CoMoS (ΡΦЭС, ΠЭΜ)	8.6	

Опубликованные ранее результаты исследования синергетического эффекта спилловера водорода на сульфидах переходных металлов сведены в табл. 5.19. В таких исследованиях обычно применяется послойная загрузка монометаллических предотвращения образования катализаторов, лля смешанных фаз И количественной оценки эффекта спилловера [512,593,594,596,597,599,610]. Для сравнения полученных В данной работе результатов возможности с литературными данными значения эффекта спилловера представленные в табл. 5.19 рассчитаны по формуле 3.4. Для всех представленных систем эффект спилловера снижался с увеличением температуры, что связано с физической природой явления адсорбции. Присутствие частиц сульфида кобальта на Со₂Мо₁₀/Со_{8.1}/Аl₂О₃ катализатора способствует поверхности значительному синергетическому эффекту увеличения каталитической активности, численно превосходящему опубликованные ранее величины SE в реакции ГДС [599] и наши предыдущие результаты [601], полученные при послойной загрузке монометаллических катализаторов. Сравнимые результаты опубликованы Navarro с соавт. [216] для Ni(Co)Mo/Al₂O₃ катализаторов с добавкой Ru (1 мас. %). В реакции ГДС 4,6-ДМДБТ более существенное влияние спилловера водорода на Co₂Mo₁₀/Co_x/Al₂O₃ катализаторе приводит к 2.2 кратному увеличению частоты оборотов. Важность наблюдаемого эффекта для реакций гидрогенолиза трудноудаляемых серосодержащих соединений уже отмечалась ранее [594]. Синергетический эффект зафиксированный в реакции ГДА хинолина согласуется с данными, опубликованными в [593,610].

Полученные результаты подчеркивают роль сульфида кобальта на поверхности СоМо катализаторов гидроочистки. Достаточное количество частиц Со₉S₈ на поверхности катализатора могут играть роль донора активированного водорода и оказывать положительный эффект на улучшение работы активных центров CoMoS фазы В реакциях гидрирования И гидрогенолиза гетероциклических соединений.

Состав к	аталитической сис	темы	Curren	Varabug provision	Т	Current a	Carrier
Донор (Д)	Акцептор (А)	Сепаратор	Сырье	условия процесса	(°C)	Синергизм	Ссылка
Co ₉ S ₈	CoMo/Al ₂ O ₃	_	ДБТ (1500 ppm S в	$P = 3 M\Pi a$,	250	1.72	
Со = 4.1 мас. %	Со = 1.6 мас. %		толуоле)	$OC\Pi C = 40 h^{-1},$	275	1.58	
	Мо = 12.7 мас. %		4,6-DMДБТ (300 ppm S в толуоле)	H ₂ /сырье = 600 нл/л Те же самые	275	2.20	Настоящая работа, разд. 5.2
			Хинолин (750 ppm N в толуоле)	$OC\Pi C = 20 \text{ y}^{-1}$	325	1.20	[003]
Co/Al ₂ O ₃	Mo/Al ₂ O ₃	SiO ₂	ДБТ (1500 ppm S в	Р = 3 МПа,	300	1.38	Настоящая
Со = 1.2 мас. %	Мо=10 мас. %		толуоле)	$OC\Pi C = 50 \text{ y}^{-1},$	325	1.14	работа,
				H_2 /сырье = 600 нл/л	350	1.09	разд. 5.2
							[601]
Co(Ni)/Al ₂ O ₃	Mo/Al ₂ O ₃	SiO ₂	ДБТ (2000 ррт ДБТ в	Р = 3 MПа,	325	1.26 (1.19)	
Co(Ni)=3.1 мас. %	Мо = 7.9 мас. %		декалине)	$OC\Pi C = 30 \text{ y}^{-1},$	350	1.08 (1.06)	[599]
				H ₂ /сырье = 120 нл/л	375	1.05 (1.03)	
Ru 1 мас. %	NiMo/Al ₂ O ₃	-	ДБТ (1 мас.% в	Р = 3 MПа,	280	1.5 (1.6)	
	$(CoMo/Al_2O_3)$		декалине)	$OC\Pi C = 35 \text{ y}^{-1},$			[216]
				H ₂ /сырье = 120 нл/л			
Co/Al ₂ O ₃	Mo/Al ₂ O ₃	SiO ₂	ПДФ ~0.02% S 4-МДБТ	$P_{H_2} = 3 M \Pi a$,	300	1.95	
Со = 5.2 мас. %	Мо=9.8 мас. %		и 4,6-ДМДБТ	ОСПС = 9 \mathbf{u}^{-1} , H ₂ /сырье = 400 нл/л		(2.29)	[594]

Таблица 5.19. Сравнение эффекта спилловера каталитических систем Донор (Д)//Сепаратор//Акцептор (А) в различных реакциях

Продолжение табл. 5.19

Ni/Al ₂ O ₃	Mo/Al ₂ O ₃	SiO ₂	Хинолин (1000 ppm N в	$P_{H_2} = 2 M \Pi a$,	280	1.32	
NiO=4 мас. %	$MoO_3 = 18.1$ mac. %		декалине)	$OC\Pi C = 3 h^{-1},$	300	1.28	[610]
				H ₂ /сырье = 600 нл/л	320	1.27	[010]
				- 1	340	1.06	
Ni/Al ₂ O ₃	Mo/Al ₂ O ₃	SiO ₂	Пиридин (1000 ppm N в	P = 3 МПа,	225	1.8	
NiO = 3.9 мас. %	$MoO_3 = 11.9 \text{ mac.}\%$		декалине)	$OC\Pi C = 30 h^{-1},$	250	1.5	
				H ₂ /сырье = 120 нл/л	275	1.3	[502]
			Смесь ПДФ		325	1.7	[393]
			и пиридина (2000 ppm N)		350	1.5	
					375	1.1	
Co/SiO ₂	Mo/SiO ₂	SiO ₂	ПДФ (470 ppm S)	P = 3 МПа,	325	1.70	
СоО = 2 мас. %	$MoO_3 = 8$ mac. %			$OC\Pi C = 9 h^{-1},$	350	1.50	[597]
				H_2 /сырье = 400 нл/л	375	1.40	
Co/Al ₂ O ₃	Mo/Al ₂ O ₃	Al_2O_3	ПДФ (5400 ppm S)	Р = 3 MПа,	325	1.26 (1.90)	
СоО = 3.9 мас. %	$MoO_3 = 11.9$ mac. %	(SiO_2)		$OC\Pi C = 9 h^{-1},$	350	1.16 (1.40)	[596]
				H_2 /сырье = 400 нл/л	375	1.08 (1.18)	
Co(Ni)/Al ₂ O ₃	Mo/Al ₂ O ₃	SiO ₂	ПДФ (2700 ppm S)	P = 3 МПа,	325	2.8 (2.8)	
Co(Ni)=5.2 мас. %	Мо=9.8 мас. %			$OC\Pi C = 9 h^{-1},$	350	2.2 (2.3)	[512]
				H_2 /сырье = 400 нл/л	375	1.6 (1.5)	

^{*а*} синергетический эффект, рассчитан согласно уравнению 5.4.

5.3 Изучение влияния состава и морфологии частиц активной фазы Ni-PW/Al₂O₃ катализаторов, приготовленных на основе PW₁₂ГПА и цитрата никеля, на их каталитические свойства в реакциях гидрирования и гидрообессеривания

5.3.1 Состав и физико-химические свойства NiW/Al₂O₃ катализаторов

Были синтезированы катализаторы общей формулы λ -Ni-ЛK-PW/Al₂O₃, с различным отношением λ =Ni/(Ni+W) и постоянным атомным отношением Ni/ЛK = 1.5 и содержанием W (24.6 мас. %). Для сравнения был приготовлен 0.11-NiPW/Al₂O₃ образец на основе никелевой соли ГПК Ni_{3/2}PW₁₂O₄₀ (0.11-NiPW/Al₂O₃), а также 0.33-NiW/Al₂O₃ катализатор на основе метавольфрамата аммония и нитрата никеля. Кроме того, непромотированный PW/Al₂O₃ катализатор был получен путем пропитки Al₂O₃ раствором PW₁₂ГПК. Состав и текстурные характеристики Co₂Mo₁₀/Co_x/Al₂O₃ катализаторы представлены в **табл. 5.20**.

Varanta	С катал	одержан изаторе	ие в (мас. %)	Ni	Текстурные характеристики			
катализатор –	W	Ni	Углерод	Ni+W	$S_{ m b ext{3}T}$ ¹ , m ² /r	V _p ¹ , см ³ /г	$R_{ m o \phi}{}^{1}, \ { m \AA}$	
PW/Al ₂ O ₃	24.2	-	-	0	142	0.25	42	
0.11-Ni-ЛК-PW/Al ₂ O ₃	25.0	1.0	0.6	0.11	142	0.23	42/19 ^c	
0.24-Ni-ЛК-PW/Al ₂ O ₃	24.4	2.5	1.3	0.24	140	0.23	42/19 ^c	
0.33-Ni-ЛК-PW/Al ₂ O ₃	24.6	3.9	2.1	0.33	137	0.22	42/19 ^c	
0.45-Ni-ЛК-PW/Al ₂ O ₃	24.5	6.3	3.3	0.45	135	0.21	42/19 ^c	
0.60-Ni-ЛК-PW/Al ₂ O ₃	24.2	11.8	5.9	0.60	112	0.20	42/19 ^c	
0.11-NiPW/Al ₂ O ₃	25.3	1.0	-	0.11	140	0.24	42	
0.33-NiW/Al ₂ O ₃	24.6	4.0	-	0.33	135	0.21	42	

Таблица 5.20. Состав и текстурные характеристики λ-Ni-ЛК-PW/Al₂O₃ катализаторов

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

Синтезированные катализаторы отличались текстурными характеристиками. Увеличение содержания Ni способствовало снижению удельной площади поверхности, объема и размера радиуса. Распределение пор по радиусам и зависимость пористой структуры от Co(Ni)/Mo отношения представлены на рис. 5.23.



Рис. 5.23. Распределение пор по размерам λ-Ni-ЛК-PW/Al₂O₃ катализаторов

С увеличением Ni/W в катализаторах при постоянном содержании W происходит изменение пористой структуры. Начиная с λ от 0.24 и выше, наблюдалось снижение содержания основных мезопор и увеличение количества мезопор меньшего радиуса (19 Å), принадлежащих коксовым отложениям. В катализаторах, синтезированных без ЛК, поры радиусом 19 Å отсутствовали.

Типичные ПЭМ-снимки образцов Ni-ЛК-PW/Al₂O₃ катализаторов показаны на **рис. 5.24**, а характеристики частиц активной фазы, полученные после статистической обработки > 500 частиц на 10-15 участков каждого катализатора, представлены в **табл. 5.21**.

Катализатор	Ni Ni+W	\overline{L} , HM	\overline{N}	D
PW/Al ₂ O ₃	0	5.3	1.8	0.23
0.11-Ni-ЛК-PW/Al ₂ O ₃	0.11	4.9	1.8	0.24
0.24-Ni-ЛК-PW/Al ₂ O ₃	0.24	5.2	1.8	0.23
0.33-Ni-ЛК-PW/Al ₂ O ₃	0.33	5.8	1.9	0.21
0.45-Ni-ЛК-PW/Al ₂ O ₃	0.45	6.6	2.1	0.18
0.60-Ni-ЛК-PW/Al ₂ O ₃	0.60	7.6	2.3	0.16
0.11-NiPW/Al ₂ O ₃	0.11	5.1	1.7	0.23
0.33-NiW/Al ₂ O ₃	0.33	7.5	1.8	0.16

Таблица 5.21. Характеристики частиц активной фазы Ni-ЛК-PW/Al₂O₃ катализаторов





Рис. 5.24. ПЭМ-снимки образцов катализаторов PW/Al₂O₃ (**a**), 0.33-Ni-ЛК-PW/Al₂O₃ (**b**), 0.6-Ni-ЛК-PW/Al₂O₃ (**c**)

Увеличение Ni/W приводило к одновременному росту и длины (от 4.9 до 7.6 нм), и количества слоев WS_2 в упаковке частиц NiWS фазы (от 1.8 до 2.3). Такие изменения морфологии частиц, вероятно, связаны с ослаблением их взаимодействия с носителем при увеличении степени промотирования. Близкие закономерности наблюдали в *разд. 5.1* для Co(Ni)Mo катализаторов.

Катализаторы анализировали методом РФЭС. РФЭ-спектры образцов катализаторов Ni-ЛК-PW/Al₂O₃ показаны на **рис. 5.25**, а состав и характеристики частиц активной фазы, найденные путем деконволюции РФЭС-спектров, сведены в **табл. 5.22**.



Рис. 5.25. РФЭ-спектры катализаторов λ -Ni-ЛК-PW/Al₂O₃. (а) Ni 2p спектры, (б) W 4f спектры.

				Число	Относительно содержание, %						
Катализатор/	<u>Ni</u>	$\left(\frac{\text{Ni}}{\text{W}}\right)$	<i>С</i> _{NiWS,} мас. %	W ^{IV} edge	Ni	Ni частиц			W частиц		
Al_2O_3	Ni+W	(w)edge		центров $(10^{20} \text{ at } \Gamma^{-1})$	NiWS	NiS	Ni ²⁺	WS ₂	WS _x O _y	W^{6+}	
PW	0	-	-	0.8	-	-	-	42	13	44	
0.11-Ni-ЛК-PW	0.11	0.37	0.4	1.0	64	24	12	54	6	40	
0.24-Ni-ЛК-PW	0.24	0.91	0.6	0.7	51	34	15	54	4	42	
0.33-Ni-ЛК-PW	0.33	1.28	1.2	1.0	50	32	18	64	5	31	
0.45-Ni-ЛК-PW	0.45	1.29	1.7	1.3	32	49	19	67	6	27	
0.60-Ni-ЛК-PW	0.60	1.26	1.6	1.3	29	53	18	72	4	24	
0.11-NiPW	0.11	0.32	0.3	1.0	52	35	13	53	6	41	
0.33-NiW	0.33	1.13	0.7	0.6	31	48	21	65	3	32	

Таблица 5.22. Состав и характеристики активной фазы Ni-ЛК-PW/Al₂O₃ катализаторов

При $\lambda = 0 - 0.33$ содержание Ni в NiWS фазе больше, чем NiS (табл. 5.22). Дальнейшее увеличение Ni приводит к обратным результатам, что обусловлено его сколонностью к образованию отдельного сульфида NiS. C увеличением λ в катализаторах содержание Ni в NiWS фазе проходит через максимум при $\lambda = 0.45$ (рис. 5.26). Степень сульфидирования W возрастает с увеличением Ni/W.



Рис. 5.26. Зависимость эффективного содержания Ni частиц от степени промотирования Ni/(Ni+W) катализаторов λ -Ni-CA-PW/Al₂O₃.

Использование ЛК в качестве хелатона приводит к увеличению содержания Ni в частицах NiWS фазы (табл. 5.22), что вызвано «задержкой» преждевременного сульфидирования промотора.

5.3.2 Каталитические свойства NiW/Al₂O₃ катализаторов

Каталитические свойства исследовали на проточной установке с микрореактором. В качестве сырья использовали смесь ДБТ (1500 ppm серы), нафталина (3 % мас.) и хинолина (500 ppm) в толуоле, внутренним стандартом являлся *н*-гексадекан (1 мас. %). Условия испытаний: температура 260 ⁰C, давление H₂ 3.0 МПа, ОСПС 40-80 ч⁻¹, H₂/сырье 500 нл/л.

Результаты определения каталитических свойств представлены в табл. 5.23.

					Кс	нстанти	Ы		
			Конверсия (скорости					
Катализатор	$\frac{Ni}{Ni+W}$				$(\times 10^{-4}$ моль ч ⁻¹ г ⁻¹)				
	1117 11	ГДС	ГИД	ГДА	1.	1	1-		
		ДБТ	нафталина хинолина		$\kappa_{\rm HDS}$	$\kappa_{\rm HYD}$	$\kappa_{\rm HDN}$		
PW/Al ₂ O ₃	0	5.2	3.8	1.8	1.8	4.2	0.5		
0.11-Ni-CA-PW/Al ₂ O ₃	0.11	18.5	5.1	5.0	7.0	5.7	1.3		
0.24-Ni-CA-PW/Al ₂ O ₃	0.24	29.8	7.9	5.5	12.1	9.0	1.4		
0.33-Ni-CA-PW/Al ₂ O ₃	0.33	40.0	10.1	6.0	17.5	11.6	1.5		
0.45-Ni-CA-PW/Al ₂ O ₃	0.45	38.1	12.2	5.0	16.5	14.2	1.3		
0.60-Ni-CA-PW/Al ₂ O ₃	0.60	35.0	10.3	4.4	14.8	11.9	1.1		
0.11-NiPW/Al ₂ O ₃	0.11	13.1	4.2	2.5	4.8	4.7	0.6		
0.33-NiW/Al ₂ O ₃	0.33	20.2	5.8	3.1	7.7	6.5	0.8		

Таблица 5.23. Каталитические свойства в гидроочистке ДБТ, нафталина и хинолина

Превращение всех субстратов в процессе испытаний было равным 5.2 – 40 %. Конверсия реактантов в зависимости от типа реакции возрастает в порядке ГДА ≈ ГИД < ГДС, что совпадает с реакционной способностью выбранных соединений. С возрастанием степени промотирования катализаторов конверсия всех реактантов проходила через максимум.

Константы скорости реакций ГДС, ГИД и ГДА максимальна при $\lambda = 0.33 - 0.45$ (**рис. 5.27 а**). Катализаторы, полученные с использованием ЛК, показывают более высокую активность, чем их аналоги с одинаковым содержанием металлов и Ni/W отношением (**рис. 5.27 б**).



Рис. 5.27. Зависимость константы скорости ГДС ДБТ, ГИД нафталина и ГДА хинолина на Ni-ЛК-PW/Al₂O₃ катализаторах от степени промотирования (а) и сравнение с катализаторами, полученными без ЛК: 0.11-NiPW/Al₂O₃ и 0.33-NiW/Al₂O₃ в ГДС ДБТ (б)

5.3.3 Взаимосвязь между составом и морфологией частиц NiWS фазы и каталитическими свойствами

Для объяснения изменений активности катализаторов в зависимости от их состава и характеристик частиц активных фаз были рассчитаны величины частот оборотов, отнесенные ко всем реберным центрам кристаллитов NiWS – TOF_{edge} , используя уравнение 5.1, также частоту оборотов непромотированных W (TOF_W) и промотированных NiW центров TOF_{Ni} (табл. 5.24).

Таблица 5.24. ТОГ (× 10^{-4} с⁻¹) NiW/Al₂O₃ катализаторов в гидроочистке ДБТ, нафталина и хинолина

Voronuporon	Ι	ГДС ДБ	Γ	ГИД	нафта.	пина	ГДА хинолина			
катализатор	TOF _{edge}	^a TOF _W ¹	$^{\circ} TOF_{Ni}^{c}$	TOF _{edge}	TOF _W	TOF _{Ni}	TOF _{edge}	TOF _W	TOF _{Ni}	
PW/Al ₂ O ₃	1.6	1.6	-	3.8	3.8	-	0.4	0.4	-	
0.11-Ni-ЛК-PW/Al ₂ O ₃	5.6	1.6	12.2	4.9	3.8	6.7	4.8	0.4	8.0	
0.24-Ni-ЛК-PW/Al ₂ O ₃	13.4	1.6	14.6	11.3	3.8	12.1	7.9	0.4	6.7	
0.33-Ni-ЛК-PW/Al ₂ O ₃	15.0	-	11.7	12.0	-	9.4	7.2	-	4.2	
0.45-Ni-ЛК-PW/Al ₂ O ₃	11.2	-	8.7	11.4	-	8.8	4.7	-	2.2	
0.60-Ni-ЛК-PW/Al ₂ O ₃	11.0	-	8.7	10.3	-	8.2	4.4	-	2.1	
0.11-NiPW/Al ₂ O ₃	4.0	1.6	11.4	4.1	3.8	4.8	2.5	0.4	2.0	
0.33-NiW/Al ₂ O ₃	12.3	-	10.9	11.2	-	10.0	6.0	-	3.7	

Из полученных данных, четко видно, что с ростом степени промотирования катализаторов Ni/(Ni+W) от 0 до 0.24-0.33, частота оборотов реберных центров частиц активной фазы TOF_{edge} возрастает во всех превращениях: ГДС – 1.6 до 15 с⁻¹, ГИД – с 3.8 до 12 с⁻¹, ГДА – с 0.4 до 7.9 с⁻¹. Дальнейший рост Ni/(Ni+W) приводит к снижению величин TOF_{edge}.

Частота оборотов W и NiW активных центров в ГДС ДБТ возрастала при снижении степени промотирования ребер кристаллитов (Ni/W)_{edge} и средней длины частиц активной фазы (**рис. 5.28**).



Рис. 5.38. 3D зависимость частоты оборотов (ТОF_{Ni} и ТОF_w) в ГДС ДБТ, ГИД нафталина и ГДА хинолина на катализаторах λ-Ni-ЛК-PW/Al₂O₃ с λ=Ni/(Ni+W) = 0 – 0.6 от средней длины частиц NiWS фазы и отношении (Ni/W)_{edge}.

Наибольшая частота оборотов в ГДС ДБТ и ГИД нафталина была у катализаторов, имеющих Ni/(Ni+W) = 0.24. Однако максимальные конверсии реактантов были на образцах, имеющих $\lambda = 0.33 - 0.45$. Такие результаты обусловлены лучшим балансом между концентрацией активных центров и их производительностями.

5.4 Испытания катализаторов в глубокой гидроочистке дизельных фракций и вакуумного газойля

Ниже представлены результаты проведения процесса гидроочистки дизельных фракций и вакуумного газойля на оптимизированных катализаторах, полученных с использованием ГПС и мезопористых Al_2O_3 .

Состав сырья, условия процесса гидроочистки дизельных фракций и результаты испытаний приведены в табл. 5.25.

Характеристика сырья Условия процесса Содержание S в Содержание t, ⁰C ОСПС, P. ВСГ/сырье, гидрогенизате, S. Состав сырья ПАУ, N. ч⁻¹ МΠа нл/л ppm мас. % мас. % ppm 2.0 340 4.0 500 12 ΠДΦ 1.04 6.3 130 340 1.7 4.0 500 6 2.0 $5\overline{00}$ ПДФ (80 %) 45 340 4.0 1.13 7.2 328 ЛГЗК (20%) 360 2.04.0 500 10 ПДФ (70%) 340 1.5 4.0 500 33 ЛГКК (15 %) 322 1.5 18 1.15 8.6 350 4.0 500 ЛГЗК (15%) 360 1.5 4.0 500 5 175 ПДФ (50%) 340 2.0 4.0 500 1.17 11.9 275 ЛГКК (50 %) 360 2.0 4.0 500 47

Таблица 5.25. Состав сырья, условия и результаты проведения процесса гидроочистки прямогонных и дизельных фракций на CoMoS/Al₂O₃ катализаторах

катализатора Для приготовления гидроочистки вакуумного газойля широкопористый носитель. Условия процесса и использовали результаты испытаний катализаторов в гидроочистке вакуумного газойля представлены в табл. 5.26.

газойля на NiMoS/Al₂O₃ и NiWS/Al₂O₃ катализаторах

Таблица 5.26. Условия и результаты проведения процесса гидроочистки вакуумного

~ •	УС	словия проце	есса гидро	очистки	Содержание в гидрогенизате			
Катализатор	t °C	$OC\Pi C u^{-1}$	р МПа	ВСГ/сырье,	серы,	азота,	ПАУ,	
	ι, υ	0CIIC, 4	1, IVIIIa	нл/л	ppm	ppm	% мас.	
NiMoS/Al ₂ O ₃	360	0.5	5.0	800	108	140	3.8	
	360	1.0	5.0	800	310	242	4.0	
	390	1.0	5.0	800	51	75	5.0	
	360	0.5	5.0	800	120	147	3.9	
NiWS/Al ₂ O ₃	360	1.0	5.0	800	342	264	4.2	
	390	1.0	5.0	800	60	82	5.2	

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

Выводы из главы 5:

- 1. Модифицирование поверхности Al₂O₃ оксидами (сульфидами) переходных (Mn, Co, Ni, Zn) металлов значительно влияет на активность $CoMo/MeO_x(S_y)/Al_2O_3$ катализаторов. Это связано co способностью применяемых сульфидов активировать водород И способствовать его центрам к активным катализатора. Установлена линейная спилловеру корреляция между активностью катализаторов восстановительной И способностью сульфидов переходных металлов. Формирование на поверхности носителя высокодисперсного источника активированного водорода (частиц Со₉S₈) приводит к увеличению ГДС и ГИД активности катализаторов.
- Эффект спилловера водорода был исследован в температурном интервале 300-350°С в ГДС ДБТ путем послойной загрузки каталитических систем. При 300°С глубина превращения субстратов возрастала в 1.4 раза.
- 3. Исследована роль сульфида кобальта на поверхности CoMoS/Al₂O₃ катализаторов, полученных на основе Co₂Mo₁₀ГПА и Co/Al₂O₃. Установлено, что частота оборотов CoMo центров возрастает в ~ 1.5. раз в ГДС ДБТ и ГДА хинолина, а также в 2.1 раза в ГДС 4,6-ДМДБТ благодаря наличию частиц Co₉S₈. С ростом температуры процесса эффект спилловера снижается.
- Эффект спилловера водорода способствует увеличению гидрирующей функции каталитической системы и может быть использован при разработке катализаторов гидроочистки нефтяных фракций с повышенной стабильностью.
- 5. Установлено, что триметаллические катализаторы NiCoMoS/Al₂O₃, приготовленные на основе Co₂Mo₁₀ГПА и цитрата никеля, более активны в ГДС ДБТ, чем CoMoS/Al₂O₃ образцы, благодаря наличию CoMo и NiMo центров, доступных для реактантов. Катализаторы демонстрируют высокую ГДС активность и селективность маршрута гидрирования ГДС ДБТ.
- 6. Исследовано влияние степени промотирования NiW/Al₂O₃ катализаторов, полученных на основе PW₁₂ГПК и цитрата никеля, на характеристики частиц активной фазы и каталитические свойства. Показано, что использование лимонной кислоты в качестве хелатона приводит к увеличению содержания Ni

в частицах NiWS фазы. Этм объяснеятся более высокая активность катализаторов по сравнению с образцами, полученными на основе традиционных предшественников.

7. Анализируя зависимости каталитической активности от морфологии частиц NiWS фазы и степени ее промотирования, было установлено, что частота оборотов активных центров в изученных реакциях ГДС, ГИД и ГДА возрастает при снижении степени промотирования ребер кристаллитов и средней длины частиц активной фазы. Дальнейшее совершенствование NiWS катализаторов возможно за счет увеличения дисперсности частиц NiWS и оптимизации степени промотирования.
Глава 6. К-(Co)PMoS/Al₂O₃ катализаторы с пониженной гидрирующей активностью для селективной гидроочистки бензина каталитического крекинга и получения спиртов из синтез-газа

Шестая глава посвящена исследованию механизма подавления гидрирующей активности наноразмерных сульфидов переходных металлов с целью создания катализаторов для селективной гидроочистки БКК, а также получения спиртов из синтез-газа. В разд. 6.1 представлен состав и физико-химические свойства би- и триметаллических сульфидных K_x-(Co)PMo/Al₂O₃ катализаторов, приготовленных на основе РМо₁₂ГПК, цитрата кобальта и калия. В разд. 6.2 представлены свойств результаты исследования каталитических катализаторов K-(Co)PMo/Al₂O₃ в гидроочистке смеси тиофена и *н*-гексена-1, а также в гидроочистке БКК. Обсуждаются причины изменения морфологии сульфидной активной фазы И каталитических свойств В разд. 6.3 обсуждаются исследования каталитических свойств K-(Co)PMo/Al₂O₃ катализаторов в получении спиртов из синтез-газа

6.1 Физико-химические свойства би- и триметаллических сульфидных К-(Со)РМо/Al₂O₃ катализаторов, приготовленных на основе РМо₁₂ГПК, цитрата кобальта и калия

Катализаторы синтезировали методом пропитки по влагоемкости γ -Al₂O₃ (Л-1) водными растворами активных компонентов: PMo₁₂ГПК, CoCO₃, КОН и ЛК. Было синтезировано две серии катализаторов с различным содержанием калия: непромотированная K_x-PMo/Al₂O₃ и промотированная кобальтом K_x-CoPMo/Al₂O₃, где *x* – содержание калия в катализаторе (*x* = 0, 5, 7.5, 10 и 15 % мас.) [611,612].

Содержание Мо в обеих сериях катализатора составляло 12 % мас., кобальта во второй серии – 3.7 % мас. (табл. 6.1).

	Содержание			Поглощенный	Текстурные			
Катацизатор	(mac. %)			NH_3	характеристики			
Катализатор	Co Mo K	К	(ммоль г ⁻¹)	$S_{\rm E ext{-}3T}^{1}$,	$V_{\rm p}^{-1}$,	$R_{3\phi}^{1}$,		
	0	1110	R		M^2/Γ	см ³ /г	Å	
Mo/Al ₂ O ₃	-	12.0	0	-	200	0.596	66.7	
K ₅ -Mo/Al ₂ O ₃	-	12.1	5.0	-	185	0.466	66.6	
K_{10} -Mo/Al ₂ O ₃	-	12.0	10.0	-	153	0.415	66.5	
K_{15} -Mo/Al ₂ O ₃	-	12.1	15.0	-	132	0.389	66.6	
CoMo/Al ₂ O ₃	3.7	12.1	0	379	191	0.425	66.6	
K ₅ -CoMo/Al ₂ O ₃	3.8	12.1	5.0	52	164	0.401	66.7	
K _{7.5} -CoMo/Al ₂ O ₃	3.7	12.0	7.5	18	140	0.374	66.4	
K_{10} -CoMo/Al ₂ O ₃	3.6	12.0	10.0	-	125	0.353	64.1	
K ₁₅ -CoMo/Al ₂ O ₃	3.7	12.1	15.0	8	94	0.318	63.8	

Таблица 6.1. Состав и свойства синтезированных K_x-(Co)Mo/Al₂O₃ катализаторов

¹ – *S*_{БЭТ} – удельная площадь поверхности, рассчитанная по уравнению БЭТ; *V*_p – общий объем пор; *R*_{эф} – средний радиус пор, найденный по десорбционной кривой с использованием модели ВЈН;

Элементный анализ катализаторов указывает на близкие содержания молибдена и кобальта в приготовленных образцах (12 и 3.7 % мас., соответственно). Мольное отношение К/Мо в катализаторах увеличивалось от 1 до 3 как для промотированной, так и для непромотированной серии. С ростом количества модификатора удельная площадь поверхности катализаторов снижалась, особенно для СоМо серии с 191 до 94 м²/г. Аналогичная зависимость наблюдалась для объема пор, который уменьшался с ростом содержания калия. Это связано не только с увеличением количества вносимого модификатора в катализаторах, но также со значительным содержанием лимонной кислоты, использованной для стабилизации пропиточного раствора активных компонентов.

Кривые десорбции NH₃ (**рис. 6.1**) и количество поглощенного NH₃ (**табл. 6.1**) указывает на то, что использование в качестве модификатора щелочного металла значительно снижает кислотность оксидных катализаторов. С увеличением содержания калия в синтезированных образцах количество поглощенного аммиака снижалось с 379 до 8 ммоль/г, что, в первую очередь, связано с нейтрализацией кислотных центров носителя.



Рис. 6.1. Профили ТПД аммиака K_x -(Co)Mo/Al₂O₃ катализаторов

С целью изучения возможных структурных изменений полиоксометаллатов на поверхности катализаторов под действием щелочного модификатора оксидные катализаторы были изучены методом КР-спектроскопии (**рис. 6.2**).



Рис. 6.2. КР-спектры K_x -(Co)Mo/Al₂O₃ катализаторов, где содержание калия x = 0, 5, 10 и 15 % мас.

Полосы поглощения в области 926-948 см⁻¹ характеризуют колебания терминальных групп Мо=О в частицах полиоксометаллатов [5176,613-615]. Форма спектра указывает на сохранение структуры частиц полиоксометаллатов на поверхности катализатора после сушки. Кроме того, полосы поглощения, характеризующие массивные молибдаты (940 и 818 см⁻¹ для K₂MoO₄ и 875 и 820 см⁻¹ для CoMoO₄), не наблюдались [5176,616].

Кривые ТПВ К_x-CoMo/Al₂O₃ катализаторов представлены на рис. 6.3.



Рис. 6.3. Профили ТПВ К_x-(Со)Мо/Al₂O₃ катализаторов

Адсорбционный пик при температурах 500-535°С соответствует восстановлению оксидов молибдена (Mo⁶⁺) до MoO₂ и Co₃O₄ до CoO [613,614,617]. Причем с увеличением содержания калия данный пик сдвигается в сторону больших температур. Аналогичные температурные сдвиги были показаны ранее [618,619]. Авторы обнаружили, что основной среднетемпературный пик сдвигается в сторону больших температур с 470 до 480 °C для Co-Mo/Al₂O₃ катализаторов и до 490 °C для Со- $(10K+Mo)/Al_2O_3$ и $(10K+Co)-Mo/Al_2O_3$ образцов, соответственно [619]. Повидимому, добавление калия приводит к стабилизации оксидов молибдена и кобальта, восстанавливаются больших температурах при добавлении которые при модификатора, нежели чем без него. Авторы связали наблюдаемый эффект со снижением взаимодействия молибдена с носителем [618]. Пик при температурах 780-870 °С относится к дальнейшему восстановлению молибдена Mo⁴⁺ до Mo⁰. Интересным является появление отрицательного пика на кривых поглощения водорода образцами с содержанием калия более 10 % мас. Для выяснения природы появления детектируемых отрицательных пиков K₁₅-CoMo/Al₂O₃ катализатор был нагрет в токе аргона. Отрицательные пики при 468 и 807 °С также были обнаружены. Кроме того, следует отметить, что площади пиков для K₁₅-CoMo/Al₂O₃ образца, аргона, больше аналогичных пиков для катализатора, нагретого в среде восстановленного в токе H₂/Ar. Полученные данные указывают на протекание некоего процесса разложения с выделением газа. Наиболее вероятной причиной появления указанных отрицательных пиков является протекание следующих реакций:

При низких температурах (350 – 550 °C):
$$C_x H_y O_z \rightarrow C + CO$$
 (газ) (6.1)
При высоких температурах (730 – 830 °C): $MoO_2 + C \rightarrow Mo + CO$ (газ) (6.2)

Как было указано ранее, ЛК использовалась в синтезе катализаторов для стабилизации пропиточного раствора. С ростом содержания калия в катализаторе увеличивалось количество вносимого стабилизатора и, как следствие, большее количество лимонной кислоты оставалось на поверхности носителя. При нагревании образца в токе аргона лимонная кислота разлагалась с выделением СО, который был определен детектором по теплопроводности в качестве отрицательного пика. Далее

при более высоких температурах образовавшийся кокс мог взаимодействовать с частицами оксида молибдена с выделением СО (отрицательный пик в токе аргона при высоких температурах). Следует также отметить, что смещение высокотемпературного пика с 872 до 778 °C на K_x -CoMo/Al₂O₃ катализаторах может быть связано с облегчением восстановления MoO₂ за счет протекающей реакции (6.2).

Типичные микрофотографии четырех сульфидированных Mo/Al_2O_3 , K_{15} - Mo/Al_2O_3 , $CoMo/Al_2O_3$ и K_{15} - $CoMo/Al_2O_3$ катализаторов представлены на **рис. 6.4**.



Рис. 6.4. ПЭМ-снимки сульфидированных катализаторов (**a**) Mo/Al₂O₃, (**b**) K_{15} -Mo/Al₂O₃, (**c**) CoMo/Al₂O₃ and (**d**) K_{15} -CoMo/Al₂O₃.

Черные нитевидные полосы соответствуют слоям кристаллитов MoS₂. Межплоскостное расстояние в частицах, представленных на снимках, составляет

около 0.65 нм, что характерно для базальной плоскости (0 0 2) кристаллического дисульфида молибдена MoS₂. Статистическим методом были рассчитаны средние размеры (Co)MoS₂ активной фазы (**табл. 6.2**).

Катализатор	Средняя длина <i>Ī</i> (нм)	Среднее число слоем \overline{N}	Дисперсность частиц MoS_2 D^a	$\left(f_{e}/f_{c} ight)_{Mo}^{b}$	$(f_e / f_c)_{CoMo}^c$
Mo/Al ₂ O ₃	3.4	1.6	0.34	3.8	-
K ₅ -Mo/Al ₂ O ₃	3.9	1.6	0.30	4.6	-
K_{10} -Mo/Al ₂ O ₃	5.0	2.1	0.24	6.3	-
K ₁₅ -Mo/Al ₂ O ₃	5.8	2.4	0.21	7.6	-
CoMo/Al ₂ O ₃	3.8	1.5	0.31	-	2.5
K ₅ -CoMo/Al ₂ O ₃	4.6	1.8	0.26	-	4.6
K _{7.5} -CoMo/Al ₂ O ₃	4.9	1.9	0.24	-	5.3
K ₁₀ -CoMo/Al ₂ O ₃	5.4	2.1	0.22	-	6.4
K ₁₅ -CoMo/Al ₂ O ₃	6.3	2.4	0.19	-	7.6

Таблица 6.2. Морфологические характеристики частиц CoMoS активной фазы, рассчитанные на основании результатов ПЭМВР для сульфидных K_x-(Co)Mo/Al₂O₃ катализаторов

^а Дисперсность частиц MoS₂, рассчитанная по результатам ПЭМВР.

^b Реберно-угловое отношение частиц MoS₂, рассчитанная по результатам ПЭМВР.

^с Реберно-угловое отношение частиц MoS₂, рассчитанная по результатам ПЭМВР и РФЭС.

Соотношение активных центров, расположенных на ребрах и углах, MoS_2 частиц (f_e/f_c)_{Mo} для непромотированных и промотированных катализаторов также представлены в **табл. 6.2**. Использование в синтезе калия значительно влияет на морфологию активной фазы. С увеличением содержания калия растет средняя длина частиц MoS_2 как для непромотированной (с 3.4 до 5.8 нм), так и для промотированной (с 3.8 до 6.3) серий. Аналогичная тенденция наблюдалась и для среднего числа плит в кристаллите активной фазы. Для катализаторов с большим количеством внесенного калия характерно большее число слоев в частицах MoS_2 . Для K_x -Mo/Al₂O₃ катализаторов наблюдалось увеличение среднего число слоев, которое находилось в диапазоне 1.6-2.4, для K_x -CoMo/Al₂O₃ образцов – в диапазоне 1.5-2.4. Образцы сравнения в Mo/Al₂O₃ и CoMo/Al₂O₃ сериях обладали наибольшей дисперсностью частиц активной фазы на уровне 0.34 и 0.31, соответственно. Методом РФЭС был определен детальный состав частиц на поверхности сульфидных образцов. На **рис. 6.5** представлены Мо 3d и Co 2p РФЭ-спектры сульфидных K_x-CoMo/Al₂O₃ катализаторов.



Рис. 6.5. РФЭ-спектры Mo 3d (а) и Co 2p (б) уровней K_x -(Co)Mo/Al₂O₃ катализаторов.

Спектр Мо содержит Мо $3d_{5/2}$ пик 229 эВ который характерен для MoS₂, в то время как для Со 2р спектра наблюдался Со $2p_{3/2}$ пик с энергией связи ~ 778.7 Эв, что соответствует кобальту в сульфидном окружении (CoMoS и Co₉S₈). Пики при энергии связи 161.7 и 163 эВ соответствуют атомам серы (S $2p_{3/2}$) в сульфидах (S²⁻) и оксисульфидах (S₂²⁻). Энергии связи основных компонентов представлены в **табл. 6.3** и хорошо согласуются с литературными данными [514,521-523].

Vоло пиротор	(Co $2p_{3/2}$			Mo $3d_{5/2}$	S 2	S 2p _{3/2}	
Karanisatop	CoMoS	Co_9S_8	Co ²⁺	MoS_2	MoS _x O _y	Mo^{6+}	S ²⁻	S_2^{2-}
Mo/Al ₂ O ₃	-	-	-	229.0	230.2	232.4	161.8	163.0
K ₅ -Mo/Al ₂ O ₃	-	-	-	228.9	230.1	232.4	161.7	162.9
K_{10} -Mo/Al ₂ O ₃	-	-	-	228.8	229.9	232.3	161.8	163.0
K_{15} -Mo/Al ₂ O ₃	-	-	-	228.8	230.0	232.3	161.7	162.9
CoMo/Al ₂ O ₃	779.0	778.4	781.7	229.0	230.2	232.3	161.7	162.9
K ₅ -CoMo/Al ₂ O ₃	779.1	778.5	781.8	229.1	230.3	232.5	161.7	162.9
K _{7.5} -CoMo/Al ₂ O ₃	779.0	778.4	781.7	229.1	230.3	232.5	161.7	163.0
K ₁₀ -CoMo/Al ₂ O ₃	778.9	778.3	781.6	229.1	230.2	232.4	161.8	163.0
K ₁₅ -CoMo/Al ₂ O ₃	778.9	778.3	781.6	229.1	230.2	232.4	161.7	163.0
Среднее	779.0	778.4	781.7	229.1	230.2	232.4	161.7	163.0
значение	±0.1	±0.1	±0.1	±0.1	±0.1	± 0.1	±0.1	± 0.1

Таблица 6.3. Энергии связи (эВ), рассчитанные методом РФЭС, для кобальтовых, молибденовых и сульфидных частиц на поверхности сульфидных K_x -(Co)Mo/Al₂O₃ катализаторов.

Разложение РФЭ-спектров позволило определить состав кобальтовых и молибденовых частиц на поверхности сульфидных K_x-CoMo/Al₂O₃ катализаторов (табл. 6.4). С увеличением содержания калия количество MoS_2 выросло с 70 до 86 отн. % для непромотированных K_x-Mo/Al₂O₃ катализаторов и с 70 до 82 отн. % для промотированных K_x-CoMo/Al₂O₃ образцов. Количество MoS_xO_y и молибдена в кислородном окружении (Мо⁶⁺) снизилось как для промотированной, так и для непромотированной серии с увеличением содержания модификатора. Аналогичные зависимости наблюдались для кобальтовых частиц. Количество частиц CoMoS активной фазы выросло с 40 до 53 отн. %, а частиц Co₉S₈ – с 19 до 32 отн. %. При этом содержание Со²⁺ снизилось при увеличении количества внесенного калия. Соотношение Co/Mo на ребрах кристаллитов CoMoS₂ увеличилось с 0.57 до 1.10 с ростом содержания калия до 15 % мас. Аналогично эффективное содержание Со в частицах CoMoS активной фазы выросло с 0.70 до 0.98. Таким образом, использование щелочного модификатора в синтезе катализаторов привело к увеличению степени сульфидирования металлов с селективным формированием частиц CoMoS активной фазы.

Varauuaaron	$(\mathbf{Co}/\mathbf{Mo})^{a}$	$(\mathbf{Co}/\mathbf{Mo})$ b	$(\mathbf{Co}/\mathbf{Mo})$	$C_{\rm CoMoS}^{\rm d}$	Со распро	еделение ((oth. %)	Мо расп	ределение (отн. %)
Катализатор	$(CO/1010)_{tot}$	(CO/WO) _{slab}	(CO/WIO) _{edge}	(wt. %)	CoMoS	Co_9S_8	Co ²⁺	MoS ₂	MoS _x O _y	Mo ⁶⁺
Mo/Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	70	10	20
K ₅ -Mo/Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	80	7	12
K_{10} -Mo/Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	82	8	10
K_{15} -Mo/Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	86	7	7
CoMo/Al ₂ O ₃	0.31	0.18	0.57	0.70	40	19	41	70	16	14
K ₅ -CoMo/Al ₂ O ₃	0.36	0.21	0.81	0.71	43	22	35	74	14	12
K _{7.5} -CoMo/Al ₂ O ₃	0.34	0.21	0.87	0.73	46	22	32	74	12	14
K ₁₀ -CoMo/Al ₂ O ₃	0.33	0.21	0.93	0.84	49	29	23	76	13	11
K ₁₅ -CoMo/Al ₂ O ₃	0.33	0.21	1.10	0.98	53	32	16	82	10	10

Таблица 6.4. Распределение кобальтовых и молибденовых частиц на поверхности сульфидных K_x-(Co)Mo/Al₂O₃ катализаторов.

^а Со/Мо общее атомное отношение, рассчитанное по данным РФЭС. ^b Со/Мо отношение в частицах CoMoS₂, рассчитанное по данным РФЭС.

^c Со/Мо отношение на ребрах частиц $CoMoS_2$, рассчитанное по данным РФЭС и ПЭМВР.

^d Эффективное содержание Со в частицах CoMoS фазы, рассчитанное по данным РФЭС.

6.2 Исследование каталитических свойств К-(Со)РМоS/Al₂O₃ катализаторов

6.2.1 Исследование каталитических свойств в гидроочистке модельного бензина каталитического крекинга

Данные по каталитической активности синтезированных K_x-(Co)Mo/Al₂O₃ катализаторов в процессе гидроочистки модельного сырья, состоящего из тиофена и *н*-гексена-1, представлены в **табл. 6.5**.

16	Конвер	осия (%)	Константа	скорости	Коэффициент
Катализатор	1		×10 ⁻ (MOJ	<u>ьчгг)</u>	селективности
	Тиофен	<i>н</i> -гексен-1	$k_{\Gamma Д \mathrm{C}}$	$k_{\Gamma И Д O}$	$S_{\Gamma { m JC}/\Gamma { m U}{ m JO}}$
Mo/Al ₂ O ₃	22.5	35.2	3.2	710	0.59
K ₅ -Mo/Al ₂ O ₃	12.0	16.7	1.6	298	0.70
K ₁₀ -Mo/Al ₂ O ₃	6.2	3.8	0.8	63	1.65
K ₁₅ -Mo/Al ₂ O ₃	2.9	0.9	0.4	15.5	3.11
CoMo/Al ₂ O ₃	41.6	32.8	7.56	724	1.35
K ₅ -CoMo/Al ₂ O ₃	25.0	15.1	3.93	239	1.76
K _{7.5} -CoMo/Al ₂ O ₃	16.3	7.9	2.03	124	2.15
K ₁₀ -CoMo/Al ₂ O ₃	11.8	4.2	1.89	49	2.94
K ₁₅ -CoMo/Al ₂ O ₃	4.9	1.2	0.75	20	4.02

Таблица 6.5. Каталитические свойства синтезированных K_x -(Co)Mo/Al₂O₃ катализаторов в гидроочистке смеси тиофена и *н*-гексена-1.

С увеличением содержания калия и конверсия тиофена, и конверсия *н*-гексена-1 снижались как для непромотированной, так и для промотированной серии. Для K_x-Mo/Al₂O₃ катализаторов с ростом содержания модификатора ГДС активность сократилась с 22.5 отн. % (константа скорости реакции на уровне 3.2×10^{-5} моль ч⁻¹ г⁻¹) до 2.9 отн. % (константа скорости реакции на уровне 0.4×10^{-5} моль ч⁻¹ г⁻¹), а ГИД активность снизилась с 35.2 отн. % (константа скорости реакции на уровне 710×10^{-5} моль ч⁻¹ г⁻¹) до 0.9 отн. % (константа скорости реакции на уровне 15.5×10^{-5} моль ч⁻¹ г⁻¹). Для промотированных K_x-CoMo/Al₂O₃ образцов основные зависимости «активность-содержание калия» имели аналогичный характер, что и для непромотированной серии, хотя уровень конверсии тиофена на CoMo катализаторах был выше, чем на Мо образцах, а уровень конверсии *н*-гексена-1 оказался сравним в двух сериях для катализаторов с одинаковым содержанием модификатора. Для К_x- СоМо/Al₂O₃ катализаторов с увеличением содержания калия ГДС активность снизилась с 41.6 отн % (константа скорости реакции на уровне 7.56×10^{-5} моль ч⁻¹ г⁻¹) до 11.8 отн. % (константа скорости реакции на уровне 1.89×10^{-5} моль ч⁻¹ г⁻¹), а ГИД активность сократилась с 32.8 отн. % (константа скорости реакции на уровне 724×10⁻ ⁵ моль ч⁻¹ г⁻¹) до 4.2 отн. % (константа скорости реакции на уровне 49×10⁻⁵ моль ч⁻¹ г⁻ ¹). Следует также отметить, что как для непромотированной, так и для промотированной ГИД более серии катализаторов реакции оказались чувствительными к добавкам щелочного модификатора, что заметно по форме кривых зависимости «константа скорости-содержание калия» (рис. 6.6).



Рис. 6.6. Влияние содержания калия на каталитические свойства (а) K_x-Mo/Al₂O₃ и (б) K_x-CoMo/Al₂O₃ образцов в гидроочистке смеси тиофена и *н*-гексена-1

Снижение активности в ГДС и ГИД реакциях для обеих серий катализаторов привели к изменению ГДС/ГИД селективности катализаторов. При увеличении количества вносимого калия при синтезе наблюдался рост коэффициента селективности катализатора.

6.2.2 Определение роли калия в би- и триметаллических сульфидных катализаторах K-(Co)PMoS/Al₂O₃

Ключевым вопросом в разработке катализаторов селективной гидроочистки является природа и расположение активных центров реакций ГДС и ГИД. принципиально теорий Существует несколько разных относительно происхождения активных центров. Часть ученых придерживаются мнения, что и реакции ГДС, и реакции ГИД протекают на одних и тех же активных центрах, при этом между ненасыщенными углеводородами и сернистыми соединениями наблюдается конкурентная сорбция [134,347,620,621]. В соответствии с наиболее распространенной теорией, реакции ГДС и ГИД протекают на разных активных центрах [41,622-624]. Более того, Hatanaka с соавт. [361] высказал предположение, что существует три типа активных центров в катализаторах гидроочистки: для реакций ГДС, для реакций ГИД *н*-олефинов и для реакций ГИД изо-олефинов.

Вопрос относительно расположения и природы активных центров также является нетривиальным и не решен до сих пор. Так, Delmon с соавт. [604] предполагают, что центры ГДС и ГИД близки по своей природе, однако отличаются координационной ненасыщенностью, которая представляет собой степень восстановленности центров и образования/отсутствия Н- и SH-групп. ГДС активные центры являются более координационно-ненасыщенными, чем центры ГИД. Противоположного мнения придерживаются Chianelli and Daage [72,101] (так называемая «реберно-обручевая» модель), которые полагают, что активные центры для реакций ГИД расположены на обручах кристаллитов MoS₂ и являются более координационно-ненасыщенными, в то время как центры ГДС располагаются как на обручах, так и на ребрах. Таким образом, варьируя геометрические характеристики (Co)MoS₂ кристаллитов, можно изменять

соотношение ГДС и ГИД активных центров и, как следствие, селективность катализаторов. В разд. 3.2 мы обнаружили взаимосвязи между активностью в реакциях ГДС и ГИД и ГДС/ГИД селективностью катализаторов, с одной стороны, и геометрическими характеристиками (средней длиной и отношением реберных активных центров к угловым в CoMoS кристаллитах) CoMo катализаторов. Мы наблюдали хорошую корреляцию ГДС/ГИД между селективностью и отношением количества атомов Со на ребрах к количеству атомов Со на углах, что хорошо характеризует влияние только морфологии активной фазы на селективность CoMo/Al₂O₃ катализаторов в гидроочистке смеси тиофена и н-гексена-1.

Использование калия для модифицирования CoMo/Al₂O₃ катализаторов привело к значительным изменениям морфологии активной фазы. Поэтому, если основной причиной изменения ГДС/ГИД селективности при варьировании содержания калия (**рис. 6.6**) является изменение морфологии K(Co)MoS₂ кристаллитов, то зависимость коэффициента селективности от соотношения активных центров на ребрах и углах частиц CoMoS активной фазы для модифицированных катализаторов будет аналогична такой же зависимости для немодифицированных образцов (**рис. 6.7**).



Рис. 6.7. Зависимость ГДС/ГИДО коэффициента селективности CoMo/Al₂O₃ (*paзd. 3.2*) и К_x-CoMo/Al₂O₃ катализаторов в гидроочистке смеси тиофена и *н*-гексена-1 от отношения CoMo реберных центров к угловым (*f_e/f_c*)_{CoMo}

Для обеих зависимостей наблюдается схожий тренд: с увеличением отношения количества атомов Со на ребрах к количеству атомов Со на углах кристаллитов растет коэффициент селективности. Однако, наклон двух прямых зависимостей различен: в случае КСоМо систем угол наклона больше, чем для СоМо образцов. Это является косвенным доказательством того, что увеличение селективности K_x -CoMo/Al₂O₃ катализаторов вызваны не только изменениями в морфологии активной фазы, но также, вероятно, модифицированием природы активных центров.

Для объяснения наблюдаемых изменений ГДС и ГИД активности для K_{x} -Мо/Al₂O₃ непромотированных и K_{x} -CoMo/Al₂O₃ промотированных катализаторов в зависимости от состава и геометрических характеристик частиц активной фазы были рассчитаны величины частоты оборотов (TOF, c⁻¹), нормализованные на количество активных центров различных типов. На ребрах промотированной CoMoS фазы существуют два типа активных центров: координационноненасыщенные Мо центры и промотированные CoMo центры. Суммарная частота оборотов TOF_{edge}, нормализованная на общее число Мо центров (Mo^{IV}_{edge}) на ребрах (Co)MoS₂ кристаллитов для K_x -(Co)Mo/Al₂O₃ катализаторов, рассчитывалась в соответствии со следующей формулой [609]:

$$TOF_{edge} = \frac{F_{T} \cdot x_{T} \cdot Mr_{Mo}}{W \cdot C_{MoS_{\gamma}} \cdot D \cdot 3600} \quad \text{M} \quad TOF_{edge} = \frac{F_{H} \cdot x_{H} \cdot Mr_{Mo}}{W \cdot C_{MoS_{\gamma}} \cdot D \cdot 3600}, \tag{6.3}$$

где $F_{\rm T}$ и $F_{\rm H}$ - мольный расход реактантов (моль ч⁻¹); $x_{\rm T}$ и $x_{\rm H}$ – конверсии (%) тиофена и *н*-гексена-1, соответственно; W – масса катализатора (г); $C_{\rm MoS_2}$ - эффективное содержание Мо в MoS₂ или (Co)MoS₂ кристаллитах (мас. %), рассчитанное по результатам РФЭС; D – дисперсность MoS₂ или (Co)MoS₂ кристаллитов, рассчитанное на основании данных ПЭМВР, и $Mr_{\rm Mo}$ молярная масса молибдена (95.9 г/моль).

Модифицирование катализаторов калием привело к значительному снижению частоты оборотов и в реакции ГДС тиофена, и в реакции ГИД *н*-

гексена-1 (Таблица 6). Значения частоты оборотов в реакциях ГДС снизились с $0.41 \cdot 10^{-4}$ до $0.07 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ для непромотированных K_x-Mo/Al₂O₃ катализаторов и с $0.78 \cdot 10^{-4}$ до $0.32 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ для промотированных K_x-CoMo/Al₂O₃ образцов. Аналогично частота оборотов в реакциях ГИД сократилась с $83 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ для непромотированных K_x-Mo/Al₂O₃ катализаторов и с $80 \cdot 10^{-4}$ до $8.7 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ для промотированных K_x-CoMo/Al₂O₃ катализаторов и с $80 \cdot 10^{-4}$ до $8.7 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ для промотированных K_x-CoMo/Al₂O₃ образцов. Для того чтобы разделить значение суммарной частоты оборотов TOF_{edge} на составляющие части, которые вносят каждый из типов активных центров, был использован подход, предложенный Vrinat с соавт. [577,609]:

$$TOF_{edge} \times [Mo^{IV}_{edge}] = TOF_{Mo} \times [Mo] + TOF_{Co} \times [Co], \qquad (6.4)$$

где TOF_{edge} – суммарная частота оборотов (c⁻¹) Мо активных центров (Co)MoS₂ кристаллитов, рассчитанное в соответствии с (16); TOF_{Mo} – частота оборотов (c⁻¹) непромотированных Мо активных центров K_x-MoS₂/Al₂O₃ катализаторов (Tаблица 6)); TOF_{Co} – частота оборотов (c⁻¹) промотированных CoMoS центров; [Mo], [Co] и [Mo^{IV}_{edge}], количество непромотированных Мо, промотированных CoMoS и суммарное на ребрах активных центров (10²⁰ at g⁻¹), соответственно. Частота оборотов CoMoS активных центров может быть выражено в соответствии со следующим уравнением:

$$TOF_{Co} = (TOF_{edge} \times [Mo^{IV}_{edge}] - TOF_{Mo} \times [Mo])/[Co].$$
(6.5)

Рассчитанные величины частоты оборотов кобальтовых активных центров TOF_{Co} для K_x -Mo/Al₂O₃ и K_x -CoMo/Al₂O₃ катализаторов представлены в Таблице 6. Модифицирование щелочным металлом в большей степени оказывает влияние на частоту оборотов реакций ГИД по сравнению с ГДС. В реакции ГИД *н*-гексена-1 частота оборотов непромотированных центров TOF_{Mo} снизилась на 87%, а промотированных центров TOF_{Co} – на 97%. При этом, в ГДС тиофена частота оборотов непромотированных центров сократилась только на 64%, а промотированных центров – на 80%. Аналогично полученным ранее (*разд. 3.2*) зависимостям между частотой оборотов в реакциях ГИД и ГДС и средним линейным размером кристаллитов были построены зависимости для частоты оборотов для каждого из типов активных центров в обеих реакциях и средней длины частиц активной фазы (**рис. 6.8**).



Рис. 6.8. Зависимость частоты оборотов непромотированных Мо и промотированных СоМо активных центров K_x-(Co)Mo/Al₂O₃ катализаторов от средней длины частиц активной фазы.

С уменьшением дисперсности (ростом средней длины кристаллитов) частота оборотов непромотированных TOF_{Mo} и промотированных TOF_{Co} активных центров снижалась как для ГДС тиофена, так и для ГИД *н*-гексена-1. В *разд. 3.2* было показано, что для CoMo/Al₂O₃ катализаторов ГДС активность незначительно зависит от размеров частиц активной фазы. Наоборот, для модифицированных калием образцов наблюдалась явная зависимость активности от длины кристаллитов (**рис. 6.8**), что указывает на изменение калием природы активных центров реакций ГДС. Интересным наблюдением является тот факт, что как для

непромотированных K_x -Mo/Al₂O₃, так и для промотированных K_x -CoMo/Al₂O₃ катализаторов результаты модифицирования щелочным металлом MoS₂ активных центров практически одинаковые. Это свидетельствует о том, что механизм модифицирования непромотированных активных центров сохраняется даже при промотировании катализаторов кобальтом.

Для того, что убедиться, что введение калия в катализатор оказывает влияние не только на морфологию активной фазы, но также и на природу активных центров, 3D зависимости частоты оборотов в реакциях ГИД *н*-гексена-1 и ГДС тиофена на K_x -(Co)Mo/Al₂O₃ и CoMo/Al₂O₃ катализаторов от средней длины (Co)MoS₂ кристаллитов и отношения (Co/Mo)_{edge} представлены на **рис. 6.9**.



Рис. 6.9. 3D зависимость частоты оборотов TOF_{edge} в реакциях ГИД *н*-гексена-1 и ГДС тиофена на K_x-(Co)Mo/Al₂O₃ и CoMo/Al₂O₃ (*paзd. 3.2*) катализаторах от средней длины частиц (Co)MoS активной фазы и соотношения $\left(\frac{\text{Co}}{\text{Mo}}\right)_{edge}$.

В случае CoMo/Al₂O₃ катализаторов наибольшая частота оборотов как для реакций ГДС, так и для реакций ГИД была достигнута при большой средней длине частиц активной фазы и высокой степени промотирования ребер кристаллитов. В случае модифицированных K_x-(Co)Mo/Al₂O₃ катализаторов наибольшая частота оборотов в обеих реакциях наблюдалась при небольших размерах частиц активной фазы и низкой степени промотирования (Co/Mo)_{edge}. Полученные результаты могут быть объяснены только за счет изменения электронной структуры активных центров за счет щелочных свойств модификатора. Схематичное представление влияние калия на морфологию активной фазы катализаторов представлено на рис. 6.10.



Рис. 6.10. Схема взаимодействия калия и CoMoS активной фазы.

Использование калия в качестве модификатора не только оказывает влияние на кислотность носителя, но также изменяет морфологию активных частиц, «склеивая» вместе несколько небольших кристаллитов в один, кроме того, калий встраивается в структуру сульфидной частицы, изменяя природу активных центров и, возможно, способствует образованию нового типа активных "KCoMoS" центров. На немодифицированных частицах активной фазы протекают как реакции ГДС, так и реакции ГИД, на модифицированных калием частицах КСоMoS фазы протекают только реакции ГДС, в то время как реакции ГИД в значительной степени подавляются.

6.2.3 Кинетика процесса селективной гидроочистки бензина

каталитического крекинга

Для экспериментальных исследований были выбраны промотированные катализаторы K_x-(Co)Mo/Al₂O₃, так как коэффициенты селективности всех образцов данной серии выше, чем в случае непромотированных. Перед испытанием катализаторы сульфидировали жидкофазно.

В качестве сырья был использован БКК с установки 1А/1М ЗАО «РНПК» (табл. 6.6). В качестве образца сравнения испытывался промышленный катализатор гидроочистки бензинов НКЮ-100.

Наименование показателя	Значение
Плотность при 20 ^о С, кг/м ³	744
Содержание серы, ррт	49.4
Фактические смолы, мг/дм ³	4.1
Фракционный состав, ⁰ С:	
НК	40
10 %	54
50 %	98
90 %	180
КК	219
Групповой углеводородный состав, %	
н-парафины	4.6
и-парафины	37.0
ароматические углеводороды	29.0
нафтены	10.0
олефины	19.8
ОЧ (ИМ), п.	91

Таблица 6.6. Физико-химические характеристики БКК

БКК РНПК характеризовался невысоким содержанием серы (49.4 ppm) и большим количеством непредельных углеводородов (19.8 % мас.). Литературные данные указывают на то, что основная часть высокооктановых олефинов концентрируется в легких фракциях, а серосодержащих соединений – в тяжелых [331,339-344]. Для данного бензина наблюдалась та же тенденция (**рис. 6.11**), потому исходный БКК был фракционирован на легкую и тяжелую части.



Рис. 6.11. Распределение ОУВ и серы по узким фракциям БКК

Процессу гидроочистки подвергалась только тяжелая фракция. Оптимальные пределы выкипания тяжелой фракции (110⁰С-КК) были выбраны на основании полученных данных. Основные химические характеристики фракции представлены в **табл. 2.3**.

Гидроочистку фракции 110°С-КК проводили при следующих параметрах: температура 240 – 320°С, давление 1.5 МПа, ОСПС 3.0 – 10.0 ч⁻¹, водород/сырье 100 нл/л.

Зависимость ГИД и ГДС конверсий и коэффициента селективности от температуры ведения процесса представлены на **рис. 6.12**. С увеличением температуры процесса происходит закономерное увеличение и степени ГИД олефиновых углеводородов, и степени ГДС серосодержащих соединений для всех образцов катализаторов, однако в случае ГДС характер зависимостей «конверсия – температура» имеет схожий характер для всех модифицированных образцов.



Рис. 6.12. Зависимость степени ГДС, ГИД и коэффициента селективности от температуры процесса гидроочистки на K_x-Co-PMo/Al₂O₃ катализаторах (× − 0 % мас. калия, ▲ − 5 % мас. калия, ● − 7.5 % мас. калия, ♦ − 15 % мас. калия, - - НКЮ-100)

В то же время температура процесса по-разному оказывает влияние на увеличение ГИД олефинов: с ростом содержания модификатора в катализаторе температура ведения процесса оказывает меньший эффект на величину конверсии непредельных. В результате для всех образцов коэффициент селективности проходит через максимум при температуре 280°C, при чем с увеличением содержания калия в катализаторе уменьшение величины *S*_{ГДС/ГИДО} после точки максимум происходит в большей степени.

Промышленный катализатор НКЮ-100 проявил ГИД активность, сопоставимую с K₅-Co-PMo/Al₂O₃ образцом, а ГДС активность на уровне K_{7.5}-Co-PMo/Al₂O₃ катализатора. В результате коэффициент селективности НКЮ-100 соответствовал некодифицированному лабораторному образцу.

Зависимость конверсий сырья в ГДС, ГИД и коэффициента селективности от содержания калия в катализаторе представлено на рис. 6.13.



Рис. 6.13. Зависимость степени ГДС, ГИД и коэффициента селективности от содержания калия в катализаторах K_x-CoPMo/Al₂O₃ при разных температурах процесса гидроочистки (♦ – 240 °C, ▲ – 280 °C, ● – 320 °C). Коэффициент селективности рассчитан по формуле (6.7)

Как и в случае с модельными реакциями, активность в ГДС серосодержащих соединений и ГИД олефиновых углеводородов снижается с увеличением содержания калия в образцах. Однако в случае реакций ГДС значительное падение величины конверсии наблюдалось только для образца, содержащего 10 % мас. модификатора, для остальных катализаторов конверсии были сопоставимы. В то же время для процесса восстановления непредельных углеводородов падение активности наблюдалось при всех температурах при увеличении содержания калия в катализаторов. При этом коэффициент селективности катализаторов проходит через максимум при содержании модификатора 7.5 % мас.

Для промышленного, немодифицированного и K_{7.5}-CoPMo/Al₂O₃ катализаторов были экспериментально определены порядки реакций ГДС и ГИД. Испытания проводились при следующих параметрах: температура 280°С, давление 1.5 МПа, водород/сырье 100 нл/л и варьировании времени контакта сырья с катализатором. Исходные данные для расчета порядков реакций ГДС и ГИД по сере и ОУВ соответственно представлены в **табл. 6.7**.

	ОСПС	Содерж	A ICTUDIO		
Катализатор	u ⁻¹	гидроге	енизате	АКТИВНО	СТБ, 70
	Ч	ОУВ, % мас.	серы, ррт	ГИД	ГДС
НКЮ-100	3.00	6.83	2.9	49.42	96.8
	4.50	8.53	6.2	36.82	93.2
	6.00	9.52	10.3	29.46	88.8
	7.50	10.10	14.2	25.19	84.6
CoPMo/Al ₂ O ₃	3.00	5.49	1.1	59.30	98.8
	4.50	7.40	2.6	45.16	97.2
	6.00	8.63	4.8	36.05	94.8
	7.50	9.15	6.93	32.22	92.5
K _{7.5} -CoPMo/Al ₂ O ₃	3.00	11.20	3.3	17.05	96.4
	4.50	11.93	7.0	11.63	92.4
	6.00	12.30	11.2	8.91	87.8
	7.50	12.53	15.12	7.17	83.6

Таблица 6.7. Исходные данные для расчета порядков реакций ГДС и ГИД

ГИД олефинов описывались кинетическим уравнением при первом порядке по содержанию олефинов, а ГДС – 1.33 по содержанию серы (**рис. 6.14**).



Рис. 6.14. Зависимость концентрации олефинов (а) и серы (б) в БКК от времени контакта сырья с катализатором в процессе гидроочистки БКК (первый порядок для ГИД и 1.33 порядок для ГДС) ◆ - СоРМо/Al₂O₃, ■ - К₇5-СоРМо/Al₂O₃

Полученные значения порядков реакций совпадали с ранее описанными [625]. В связи с этим константу скорости реакций ГИД рассчитывали по уравнению первого порядка. Константа скорости ГДС рассчитывалась по следующему уравнению:

$$k_{\Gamma \Delta C} = \frac{C_s^{-0.33} - C_s^{0^{-0.33}}}{\tau \cdot 0.33},\tag{6.6}$$

где C_s и C_s^0 – концентрации серы в гидрогенизате и сырье, соответственно (ppm), τ – время контакта сырья с катализатором (ч).

Коэффициент селективности *S*_{ГДС/ГИДО} катализаторов в процессе гидроочистки реального сырья рассчитывали по следующему уравнению [625]:

$$S_{\Gamma Д C / \Gamma И Д O} = \frac{\frac{1}{\sqrt[3]{C_S}} - \frac{1}{\sqrt[3]{C_S}}}{\ln\left(\frac{C_O^0}{C_O}\right)},$$
 (6.7)

где C_s и C_s^0 – концентрации серы в гидрогенизате и сырье, соответственно (% мас.), C_o и C_o^0 – содержание ОУВ в гидрогенизате и сырье, соответственно (% мас.).

Исходные данные для расчета значений кажущихся энергий активации $E_a^{\#}$ и предэкспоненциальных множителей *А* представлены в **табл. 6.8**.

Voronuoron	T°C -	Содержание в п	гидрогенизате	Активно	ость, %
Катализатор	1, C	ОУВ, % мас.	серы, ррт	ГИД	ГДС
CoPMo/Al ₂ O ₃	240	11.47	30	15.1	67.7
	260	10.21	14	24.4	85.0
	280	9.15	7	32.2	92.5
	300	6.82	3	49.5	96.9
	320	5.06	1	62.5	98.5
K ₅ -CoPMo/Al ₂ O ₃	240	11.70	26	13.3	72.2
	260	11.28	15	16.4	83.6
	280	10.74	8	20.5	90.8
	300	9.87	6	26.9	93.9
	320	8.71	4	35.5	96.0
K _{7.5} -CoPMo/Al ₂ O ₃	240	12.83	30	5.0	67.0
	260	12.69	23	6.0	74.9
	280	12.53	15	7.2	83.6
	300	12.24	11	9.3	88.1
	320	11.96	8	11.4	91.3
K ₁₀ -CoPMo/Al ₂ O ₃	240	13.02	51	3.5	44.7
	260	12.93	43	4.2	52.8
	280	12.88	38	4.6	59.0
	300	12.77	34	5.4	63.5
	320	12.65	30	6.3	67.8

Таблица 6.8. Конверсия сернистых соединений и олефинов при различных температурах процесса

Линеаризация зависимостей констант скоростей ГДС и ГИД от температуры в координатах Аррениуса (**рис. 6.15**) позволила рассчитать значения кажущихся энергий активации $E_a^{\#}$ и предэкспоненциальных множителей *А* (**табл. 6.9**).



Рис. 6.15. Аррениусовская зависимость констант скоростей реакций ГДС ($k_{\Gamma ДС}$, % мас.^{-0.33}·ч⁻¹) и ГИД ($k_{\Gamma ИД}$, ч⁻¹) на K_x-CoPMo/Al₂O₃ катализаторах

(♦ – 0 % мас. калия, ● – 5 % мас. калия, ▲ – 7.5 % мас. калия, ■ – 15 % мас. калия)

~	< A	TC							
а́опина	69	Каж	VIIIMeeg	энергия	активании	ип	пелэкспон	еннияльный	і множитепь
аолица	U. /.	пал	ущисси	Jucpinn	активации	FI 11	редэкспон	Спциальный	

Катализатор	${E_{\mathrm{A}}}^{\#}$, кДж/моль		ln	4
	ГДС	ГИД	ГДС	ГИД
CoPMo/Al ₂ O ₃	60 ± 4	57 ± 3	14.9 ± 0.9	13.5 ± 0.9
K ₅ -CoPMo/Al ₂ O ₃	41 ± 2	35 ± 2	10.6 ± 0.7	8.3 ± 0.6
K _{7.5} -CoPMo/Al ₂ O ₃	34 ± 1	27 ± 2	8.6 ± 0.6	5.4 ± 0.5
K ₁₀ -CoPMo/Al ₂ O ₃	23 ± 1	18 ± 1	5.6 ± 0.4	3.0 ± 0.3

С увеличением содержания калия в катализаторах кажущиеся энергии активации и предэкспоненциальный множитель ГДС и ГИД снижаются, что свидетельствует в пользу изменения природы и концентрации обоих типов активных центров. Более существенно указанные величины снижаются в реакциях ГИД. Кроме того, для обеих реакций наблюдается кинетический «компенсационный эффект» (**рис. 6.16**).



Рис. 6.16. Компенсационная зависимость между предэкспоненциальными множителями *А* и кажущимися энергиями активаций реакций ГДС и ГИД БКК *E*_A[#]

В рамках исследуемых каталитических систем наличие «компенсационного эффекта» можно связать с энергетической неоднородностью каталитических центров. Модифицирование катализаторов калием приводит одновременно к увеличению силы активных центров ГДС и ГИД, поскольку кажущаяся энергия активации снижается для обеих реакций, что обусловлено сильными донорными свойствами щелочного металла. Кроме того, существенное снижение значения предэкспоненциального множителя свидетельствует в пользу уменьшения количества активных центров, что согласуется с данными по измерению дисперсности активной фазы.

Полученные результаты позволили выбрать наилучший по сочетанию активность/селективность катализатор – образец, модифицированный 7.5 % мас. калия, и далее подобрать оптимальный режим для получения бензиновой фракции, соответствующей современным экологическим требованиям – давление 1.5 МПа, температура 280 °C, кратность циркуляции водород/сырье 100 нл/л, ОСПС 7.5 ч⁻¹. В указанных условиях катализатор показывал стабильные свойства в течение 200 ч непрерывной работы.

На основании полученных данных была предложена блок-схема процесса селективной гидроочистки БКК (**рис. 6.17**).



Рис. 6.17. Блок-схема процесса селективной гидроочистки БКК

Исходное сырье фракционируется на легкую и тяжелую фракции в ректификационной колонне. При этом фракция HK-110°C из БКК ЗАО «РНПК» содержит 12 ppm серы и 22.6 % мас. ОУВ. Основные серосодержащие соединения в легкой фракции – меркаптаны, поэтому для их удаления будет целесообразно применить процесс Мерокс, который не окажет влияние на непредельные углеводороды во фракции, но улучшит ее эксплуатационные показатели. Фракция 110-КК°С, содержащая 92 ppm общей серы и 13.5 % мас. ОУВ, подвергается процессу селективной гидроочистки на $K_{7.5}$ -CoPMo/Al₂O₃ катализаторе при следующих параметрах: температура 280 °C, давление 1.5 МПа, ОСПС 7.5 ч⁻¹, кратность циркуляции 100 нл/л. В результате содержание серы в гидрогенизате снизилось до 14 ppm, а содержание олефинов сократилось на 0.6 % мас. (ГДС конверсия составила ~ 85%, ГИД конверсия составила ~ 4%). Далее гидрогенизат смешивается с легкой фракцией с получением БКК с содержанием общей серы на уровне 13 ppm и содержанием ОУВ на уровне 19.6 % мас.

Потеря октанового числа смесевого продукта по сравнению с исходным БКК составляет 0.2 пункта, что находится на уровне погрешности измерения, при этом по содержанию общей серы достигается уровень, позволяющий после компаундирования с другими бензиновыми фракциями получить бензин, удовлетворяющий требованиям Технического регламента по Классу 5.

6.3 Получение спиртов из синтез-газа на K-(Co)PMoS/Al₂O₃ катализаторах

Спирты находят применение во многих отраслях промышленности в качестве растворителей и реагентов. В нефтехимии спирты широко используются в качестве октаноповышающих добавок. В данной области наиболее востребованы высшие спирты [626-628]. Использование высших спиртов в качестве добавок к топливу более предпочтительно из-за их меньшей летучести и лучшей растворимости в углеводородах, чем метанола. В сравнении с метилтретбутиловым эфиром, высшие спирты показывают меньшие количества выделяемых при сгорании оксидов углерода и азота. Одним из источников для получения спиртов является синтез-газ, получаемый из природного сырья, содержащего серу, поэтому после получения он может содержать от нескольких единиц до десятков ррт сернистых примесей.

В качестве катализаторов синтеза спиртов в промышленности используют оксидные системы на основе ZnCu или ZnCr. Такие катализаторы проявляют высокие показатели конверсии и селективности, но быстро теряют активность в присутствии серы. Оксидные катализаторы дезактивируются очень малыми концентрациями сернистых соединений, 0,1 ppm H₂S в сырье достаточно для постепенного отравления CuZn-катализатора. Коммерческий CuZnO/Al₂O₃-катализатор полностью теряет активность, если общее количество пропущенного через него сероводорода достигает одной трети от количества металла в активной фазе катализатора [629]. Поэтому возникает необходимость установки дополнительных узлов сероочистки до концентрации серы в несколько единиц ppb, что приводит к технологическому усложнению и удорожанию всего процесса. Одним из возможных решений проблемы создания эффективных производств может стать разработка катализаторов на основе сульфидов переходных металлов.

Использование сульфидов переходных металлов может решить проблему отравления катализаторов серой. Сульфидным катализаторам необходимо присутствие 50-100 ppm H₂S в сырье для сохранения степени сульфидирования и активности [630,631]. Также сульфидные катализаторы более устойчивы к

воздействию СО₂ и закоксовыванию, чем другие катализаторы [631]. Известно, что на поверхности сульфида молибдена возможно образование углеводородов из синтезгаза, а её модифицирование щелочным металлом позволяет получать спирты. В ряде работ [632-635] рассматриваются предположительные механизмы превращения СО на MoS₂ и предлагаются схемы, в которых существенную роль играет калий. Согласно этим публикациям, калий входит в состав активных центров, и его ролью является понижение гидрирующей активности катализатора, активация молекулы СО и повышение дисперсности активной фазы. Ключевым этапом реакции синтеза спиртов является рост углеводородной цепи путем внедрения новой молекулы СО по связи углерод-металл в адсорбированном алкильном интермедиате, что приводит к образованию преимущественно линейных первичных спиртов. Однако достоверных сведений о механизмах влияния калия на каталитическую активность до сих пор не получено и вопрос о его локализации остаётся открытым. В [634-636] отмечено изменение распределения калия на поверхности катализатора в процессе взаимодействия с синтез-газом, а также диффузия атомов калия под поверхность MoS₂, что может быть объяснено интеркаляцией калия в структуру дисульфида молибдена. Образование интеркалятов щелочных металлов для кристаллитов сульфида молибдена известно и описано в [637-639].

Исследования [640,641] показали, что эффект промотирования кобальтом сульфида молибдена в реакциях синтеза спиртов и гидрообессеривания связан с образованием так называемой «CoMoS»-фазы, а не Co₉S₈. И в синтезе спиртов, и в ГДС наиболее эффективным является соотношение Mo:Co=1/2, что говорит о схожей роли промотора в обеих реакциях. В рамках существующих представлений о структуре и функционировании активных центров сульфидных катализаторов к настоящему времени остаются неизученными следующие вопросы. Не известно, какова точная структура активных центров, каков механизм промотирования процесса образования спиртов щелочным (K, Cs) и переходным металлами (Co, Ni, Fe), каково влияние природы и морфологии носителя на активность катализатора. Целью работы стало исследование каталитических свойств K_x-CoPMo/Al₂O₃

катализаторов в получении спиртов из синтез-газа, а также изучение роли калия и морфологии активной фазы в этом процессе [642,643].

С целью определения зависимости активности катализатора от концентрации калия были проведены испытания катализаторов с различным содержанием калия в диапазоне от 0 до 15 мас. %.

Каталитические свойства в реакции синтеза спиртов изучали¹⁰ в установке с проточным трубчатым реактором при следующих условиях: P = 5.1 МПа, T = 300-360 °C, объемная скорость – 760 л·ч⁻¹·г_{кат}⁻¹, m_{кат} = 3 г. Сырьём служил синтез-газ (CO:H₂:Ar =1.0:1.0:0.2 % об.) с добавкой аргона в качестве внутреннего стандарта.

Результаты испытаний K_x-CoPMo/Al₂O₃ катализаторов в синтезе спиртов представлены в табл. 6.10.

Таблица 6.10. Результаты испытаний K_x -CoPMo/Al₂O₃ катализаторов в синтезе спиртов (T= 360°C).

Οδηγοραι	Конверсия	Выход, 9	% от пропуш	c a	TOF _{edge} ⁶	
Образец	CO, %	CO_2	$\mathrm{YB}_{\mathrm{cymm}}$	Спиртысумм	JAlc/HB	(10^{-4} c^{-1})
CoPMo/Al ₂ O ₃	38.1	17.5	20.6	-	-	-
K ₅ -CoPMo/Al ₂ O ₃	26.8	13.7	12.3	0.8	0.1	2.3
K _{7.5} -CoPMo/Al ₂ O ₃	19.9	9.9	9.0	1.0	0.1	3.1
K ₁₀ -CoPMo/Al ₂ O ₃	21.8	10.0	5.1	6.7	0.9	19
K ₁₅ -CoPMo/Al ₂ O ₃	28.9	12.6	4.6	10.6	2.3	34
K ₁₀ -PMo/Al ₂ O ₃	21.5	10.7	8.3	2.5	0.3	6.6

а селективность получения спиртов, отношение выхода спиртов к выходу углеводородов;

^б частота оборотов реберных центров в синтезе спиртов, рассчитана по аналогично уравнению (6.4).

Частоту оборотов реберных центров в получении спиртов рассчитывали по формуле:

$$TOF_{edge} = \frac{F_{CO} \cdot y_{Alc} \cdot Mr_{Mo}}{W \cdot C_{MoS} \cdot D \cdot 3600}$$
(6.4)

где $F_{\rm CO}$ - мольный расход CO (моль ч⁻¹); $y_{\rm Alc}$ – выход спиртов, %; W – масса катализатора (г); $C_{\rm MoS_2}$ - эффективное содержание Mo в MoS₂ или (Co)MoS₂ кристаллитах (мас. %), рассчитанное по результатам РФЭС; D – дисперсность MoS₂ или (Co)MoS₂ кристаллитов, рассчитанное на основании данных ПЭМВР, и $Mr_{\rm Mo}$ молярная масса молибдена (95.9 г/моль).

¹⁰ Испытания проводились в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН. Автор благодарит за совместные исследования В.М. Когана и В.С. Дорохова.



При содержании калия < 5 мас. % выход спиртов был наименьший (рис. 6.18).

Рис. 6.18. Влияние содержания калия в K_x-CoPMo/Al₂O₃ катализаторах на выход и селективность продуктов реакции конверсии синтез-газа (T=340 °C).

Увеличение калия в катализаторе приводило к возрастанию выхода спиртов и подавлению реакций образования углеводородов. Селективность образования CO_2 сохраняется в диапазоне 40–50% и не зависит от концентрации калия. При этом изменяется состав углеводородов, в отсутствие калия образуются углеводороды C_1 - C_4 , тогда как при 15 мас. % калия единственным углеводородом является метан. Основную часть получаемых при конверсии синтез-газа жидких продуктов составляют спирты C_1 - C_4 (>85 мас. %), при этом этанол и пропанол преобладают над метанолом, а бутанол присутствует в форме первичных линейного и изомерного спиртов (**табл. 6.11**).

Таблица 6.11. Состав спиртовой фракции продуктов синтеза для испытанных катализаторов по данным хроматографии (масс. %).

Образец	MeOH	EtOH	PrOH-1	BuOH-2	BuOH-1	C2+OH/MeOH
K ₁₀ -CoPMo/Al ₂ O ₃	10.0	27.8	22.8	2.0	6.9	5.9
K ₁₅ -CoPMo/Al ₂ O ₃	11.0	35.1	26.5	11.2	7.0	7.3
K_{10} -PMo/Al ₂ O ₃	6.8	38.3	38.3	4.7	11.0	13.6

Зависимости частоты оборотов реберных центров в получении спиртов и селективности получения спиртов на K_x -CoPMo/Al₂O₃ катализаторах от длины частиц активной фазы показаны на **рис. 6.19**.



Рис. 6.19. Зависимость частоты оборотов реберных центров в получении спиртов и селективности получения спиртов на K_x-CoPMo/Al₂O₃ катализаторах от длины частиц активной фазы.

Для калийсодержащих катализаторов характерно линейное возрастание и частоты оборотов реберных центров в получении спиртов, и селективности выхода спиртов с увеличением длины частиц активной фазы.

Кроме того, увеличение сложности состава частиц активной фазы приводит также к возрастанию активности (рис. 6.20).



Рис. 6.20. 3D зависимость частоты реберных центров в получении спиртов на K_x-CoPMo/Al₂O₃ катализаторах от длины частиц активной фазы и числа слоев MoS₂ в упаковке.

В жидких продуктах преобладает этанол (табл. 6.11), при этом нарушается стандартную последовательность Андерсона-Шульца-Флори. Объяснить наблюдаемые закономерности для концентраций продуктов реакции можно с помощью концепции межслойной динамики (глава 8), в частности, положения о том, что в реакции участвуют активные центры, располагающиеся на двух соседних слоях дисульфида молибдена.

Итак, активный центр представляет собой объединение двух единичных кластеров дисульфида молибдена, один из которых промотирован Со, с атомом К, интеркалированным между слоями дисульфида молибдена (**рис. 6.21**). Структурные изменения кристаллита, наблюдаемые с помощью ПЭМ (**рис. 6.4**), можно объяснить внедрением калия между слоями MoS₂.



Рис. 6.21. Схематическое представление модифицированного К и промотированного Со кристаллита MoS₂. Со – красные шары, S – желтые, Мо – бирюзовые.

Фиксируемые значения концентрации продуктов реакции свидетельствуют о том, что образование спиртов происходит на рёбрах кристаллитов сульфида молибдена, где адсорбированный метильный фрагмент может не только десорбироваться с образованием метанола, но и быть вовлечен в реакцию роста цепи с другой адсорбированной частицей СО, расположенной на соседнем слое того же ребра (**рис. 6.22**).


Рис. 6.22. Схема миграции атомов Со на активные центры, расположенные на обруче и ребре кристаллита MoS₂ (а) (глава 8). Влияние расположения центра адсорбции углеводородного фрагмента на рост цепи при образовании спиртов (б).

Роль Со заключается в активации молекулы СО. Калий стабилизирует связь С-О и препятствует её разрыву, благодаря чему формируется гидроксогруппа спирта. Следовательно, вероятность роста углеродной цепи с участием метильного фрагмента на ребре выше, чем на обруче или однослойном кристаллите. Образование углеводородов на обручах кристаллитов дисульфида молибдена согласуется с положением рёберно-обручевой модели [72], согласно которой на обручах кристаллитов MoS_2 преимущественно протекают реакции гидрирования. Это положение объясняется в рамках нашей концепции межслойной динамики тем, что на обручах находится больше "медленных" активных центров (глава 8).

Выводы из главы 6:

- Добавление калия в CoMo/Al₂O₃ катализатор приводит к существенным изменениям состава и морфологии сульфидных частиц, а также их каталитических свойств:
 - возрастает степень сульфидирования Со и Мо, а также содержание CoMoS фазы, увеличивается средняя длина и число слоев MoS₂ в упаковке;
 - активность катализаторов и в ГИД гексена, и в ГДС тиофена снижается, при этом коэффициент селективности возрастает в силу бо́льшей чувствительностью центров ГИД по сравнению с центрами ГДС к частичному отравлению щелочным металлом;

- 5. Определены основные кинетические параметры реакций ГДС и ГИД процесса гидроочистки БКК. Установлено, что модифицирование катализатора калием приводит к уменьшению одновременно и кажущейся энергии активации, и предэкспоненциального множителя обеих реакций. При этом более существенно указанные величины снижаются в гидрировании олефинов.
- 6. На основании экспериментальных данных предложена блок-схема процесса селективной гидроочистки БКК, позволяющая получить компонент товарного бензина с сохранением октанового числа и содержанием серы 13 ррт. Принимая долю БКК в товарном бензине на уровне 20 35 %, при смешении полученной фракции с другими компонентами товарный бензин будет отвечать требованиям Технического регламента по Классу 5.
- 7. КСоМо/Al₂O₃ катализаторы пригодны для получения спиртов из синтез-газа. Их достоинством является сочетание устойчивости к отравлению серой и активность, сравнимая с оксидными системами. С увеличением содержания калия до 15 % мас. выход спиртов, получаемых из синтез-газа, возрастает на порядок, а и реакции образования углеводородов, наоборот, подавляются.
- 8. Предполагается, что интеркалирование калия в межслойное пространство дисульфида молибдена способствует формированию новых активных центров, ответственных за образование спиртов.

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

Седьмая глава посвящена исследованию совместной гидроочистки растительного и нефтяного сырья на Co(Ni)MoS катализаторах, нанесенных на зауглероженные носители [644-646]. В разд. 7.1 представлены результаты исследования синергетического эффекта В катализе реакции гидродеоксигенации (ГДО) гваякола биметаллическими сульфидами переходных металлов, полученными на основе ГПС структуры Андерсона. В разд. 7.2 обсуждается влияние кислородсодержащих соединений на глубину реакций гидрирования И селективность И гидрогенолиза $Co(Ni)Mo_6S/Al_2O_3$ гетероароматических соединений на катализаторах. Влияние природы носителя и степени его зауглероживания на активность и стабильность Co-PMo/Sup катализаторов в ГДО гваякола рассматривается в разд. 7.3. В разд. 7.4 обсуждаются результаты изучения процесса совместной гидроочистки прямогонной дизельной фракции и растительного масла в присутствии Co(Ni)-PMo/Sup катализаторов.

7.1 Исследование синергетического эффекта в катализе биметаллическими сульфидами переходных металлов, полученными на основе гетерополисоединений структуры Андерсона, реакции гидродеоксигенации гваякола

В качестве катализаторов использовали серию *X*Mo₆S/Al₂O₃ образов, состав которых показан в табл. 3.1.

Основными продуктами реакции ГДО гваякола являлись фенол и пирокатехин, образующиеся по маршрутам деметоксилирования и деметилирования гваякола (**рис. 2.5**); в небольших количествах (до 5 % мас. каждого) присутствовали *орто*-крезол, циклогексанол и метилпирокатехин, в следовых – *пара*-крезол. Выход целевых продуктов реакции (бензол,

364

циклогексен и циклогексан) составлял до 5 % мас. каждого. Схема основных маршрутов реакции ГДО гваякола (**рис. 2.5**) в целом соответствует установленным ранее при изучении реакций в присутствии сульфидных катализаторов [9,14,440,441],

Результаты каталитических испытаний представлены в табл. 7.1.

Обозначение	Конво 9	ерсия, %		Содержание продуктов реакций ГДО гваякола, мас. %						Конс скорост с	Константа скорости $\times 10^4$,			
катализатора	<i>x</i> _{Gua}	<i>x</i> _{HDO}	C_{Ben}	C _{Ch-an}	C _{Ch-en}	$C_{\text{Ch-anol}}$	C _{Ch} - anon	C_{Phe}	C _{Cre}	C _{Cat}	C _{MeCat}	$k_{ m Gua}$	$k_{ m HDO}$	S _{Phe/Cat} , %
CrMo ₆ S/Al ₂ O ₃	14.5	8	0.020	0.001	0.001	0.021	0.003	0.034	0.011	0.167	0.076	1.37	0.71	0.2
MnMo ₆ S/Al ₂ O ₃	12.0	6	0.020	0.001	0.001	0.020	0.000	0.021	0.003	0.127	0.026	1.08	0.49	0.3
FeMo ₆ S/Al ₂ O ₃	11.0	4	0.020	0.002	0.002	0.021	0.000	0.025	0.007	0.135	0.020	1.01	0.30	0.3
CoMo ₆ S/Al ₂ O ₃	23.5	9	0.043	0.001	0.006	0.007	0.003	0.065	0.019	0.128	0.049	2.30	0.76	0.6
NiMo ₆ S/Al ₂ O ₃	19.0	7	0.040	0.003	0.006	0.004	0.010	0.036	0.012	0.136	0.034	1.79	0.63	0.5
CuMo ₆ S/Al ₂ O ₃	11.0	4	0.042	0.006	0.001	0.005	0.003	0.051	0.018	0.171	0.072	1.02	0.29	0.4
ZnMo ₆ S/Al ₂ O ₃	11.0	4	0.040	0.002	0.002	0.006	0.002	0.038	0.010	0.196	0.023	1.00	0.32	0.4
GaMo ₆ S/Al ₂ O ₃	15.5	9	` 0.039	0.002	0.002	0.006	0.001	0.029	0.009	0.175	0.039	1.44	0.81	0.3

Таблица 7.1. Каталитические свойства *X*Mo₆S/Al₂O₃ катализаторов в ГДО гваякола

Условия испытания: температура 260°С; давление 3.0 МПа; ОСПС 80.0 ч⁻¹; соотношение H₂:сырье 500 нл/л.

Ben – бензол; Ch-an – циклогексан; Ch-en – циклогексен; Ch-anol – циклогексанол; Ch-anon – циклогексанон; Phe – фенол; Cre – *o*- и *n*-крезолы; Cat – пирокатехин; MeCat – метилпирокатехин и его производные.

В серии катализаторов XMo_6S/Al_2O_3 наименее активными оказались образцы с X = Cu, Zn и Fe: конверсия гваякола с их участием составила 11 %, степень удаления кислорода ~ 3.5 %; наиболее активными были образцы с X = Co и Ni: конверсия гваякола – 23 и 19 %, а степень удаления кислорода – 8.4 и 7.0 %, соответственно.

Зависимость активности XMo_6S/Al_2O_3 катализаторов от природы гетероатома показана на **рис. 7.1**.



Рис. 7.1. Константы скорости ГДО гваякола (k_{Gua}), ГДС тиофена (k_{Tioph}) и ГИД бензола (k_{Ben}) в присутствии XMo₆/Al₂O₃ катализаторов при 260 °C. Данные по ГДС тиофена и ГИД бензола адаптированы из разд. 3.1.

Схожие закономерности (**рис. 7.1**), полученные при изучении реакций ГИД и гидрогенолиза различных гетероатомных соединений на XMo_6S/Al_2O_3 катализаторах, указывают на близкую природу центров ГИД, ГДС и ГДО. Более медленная скорость реакции ГДО, в сравнении с ГДС (**рис. 7.1**), может лимитировать процесс совместной гидропереработки нефтяного и растительного сырья, а кислородсодержащие соединения способны ингибировать целевые превращения.

Таким образом, активные центры, на которых протекают реакции ГДО, имеют близкую природу с центрами ГИД и ГДС, расположенными на ребрах

кристаллитов смешанной активной XMoS фазы. Более медленная реакция ГДО (**рис. 7.1**) может лимитировать процесс совместной гидропереработки нефтяного и растительного сырья, а кислородсодержащие соединения ингибировать целевые превращения. Поэтому далее изучали влияние кислородсодержащих соединений на глубину и селективность реакций ГИД и гидрогенолиза гетероароматических соединений на самых активных XMo_6S/Al_2O_3 катализаторах с X = Ni и Co.

7.2 Влияние кислородсодержащих соединений на протекание реакций гидрирования и гидрогенолиза гетероароматических соединений на Co(Ni)Mo₆S/Al₂O₃ катализаторах

Было выполнено две серии экспериментов: в первой исследовали влияние гваякола и додекановой кислоты на ГДС ДБТ и ГИД нафталина. Эксперименты выполняли при постоянном содержании ДБТ (2 % мас.), нафталина (3 % мас.), ДМДС (1 % мас. серы) и варьировании содержания гваякола, додекановой кислоты или хинолина. Во второй серии изучали влияние кислородсодержащих соединений на совместную гидроочистку смеси, состоящей из ДБТ (2 % мас.), нафталина (3 % мас.), ДМДС (1 % мас. серы) и хинолина (200 ppm N), добавляя различное количество гваякола или додекановой кислоты.

7.2.1 Влияние кислород- и азотсодержащих соединений на глубину и селективность реакций гидрообессеривания дибензотиофена и гидрирования нафталина на Co(Ni)Mo₆S/Al₂O₃ катализаторах

Результаты изменения конверсии ДБТ и нафталина на Co(Ni)Mo₆S/Al₂O₃ катализаторах при добавлении в сырье ингибиторов различной концентрации, а также степень превращения самих ингибиторов в совместной гидроочистки представлены в **табл. 7.2**.

Таблица 7.2. Конверсии субстратов и ингибиторов при гидроочистке смеси «ДБТ+нафталин» с добавлением различных концентрациях ингибитора на Co(Ni)Mo₆S/Al₂O₃ катализаторах *Условия:* $T = 340^{\circ}C$, $P = 3.0 M\Pi a$, *ОСПС* 17 y^{-1} , $H_2/сырье 700 нл/л$

	Varmanna			Конверс	ия, %	
Ингибитор	концентрация ингибитора, мас. %	ДБТ	Нафталин	Гваякол (<i>x</i> _{HDO})	Додекановая кислота (Sel _{C11/C12})	Хинолин (<i>x</i> _{HDN})
		CoMo ₆ S	/Al ₂ O ₃ катали	ізатор	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
_	0	92	39	-	-	-
	1	85	30	99 (40)	-	-
Гваякол	3	70	22	99 (33)	-	-
	5	60	20	99 (29)	-	-
	0.6	66	25	-	99 (1.7)	-
Додекановая	1	62	24	-	99 (1.5)	-
кислота	3	40	20	-	99 (1.4)	-
	5	30	18	-	100 (1.4)	-
	0.18	74	26	-	-	73 (58)
Хинолин	0.46	48	10	-	-	66 (40)
	0.92	28	4	-	-	45 (18)
		NiMo ₆ S	/Al ₂ O ₃ катали	затор		
-	0	81	52	-	-	-
	1	57	35	95 (75)	-	-
Гваякол	3	35	25	97 (73)	-	-
	5	19	18	96 (60)	-	-
	0.6	72	46	-	99 (2.6)	-
Додекановая	1	69	43	-	99 (2.6)	-
кислота	3	63	36	-	99 (2.3)	-
	5	62	34	-	100 (2.0)	-
	0.18	64	24	-	-	83 (63)
Хинолин	0.46	51	15	-	-	76 (44)
	0.92	37	10	-	-	62 (29)

Добавление всех изученных ингибиторов в сырье приводило к снижению конверсии и ДБТ, и нафталина вследствие конкурентной адсорбции кислород- и азотсодержащих соединений и продуктов их гидрокаталитических превращений (H₂O, CO, NH₃ и т.д.). Отдельного внимания заслуживает превращения самих ингибиторов. Так, гваякол в выбранных условиях превращался практически на 100%, при этом степень удаления кислорода находилась на уровне 29-75 %. Додекановая кислота превращалась также нацело на обоих катализаторах с образованием линейных алканов (отношение продуктов C₁₁/C₁₂ = 2.5 для NiMo₆S/Al₂O₃ катализатора и 1.6 для CoMo₆S/Al₂O₃). Степень удаления азота при

добавлении хинолина была равной 18-60 %. Реакции ГДС ДБТ и ГИД нафталина наиболее устойчивы к присутствию додекановой кислоты на NiMo₆S/Al₂O₃ катализаторе (**табл. 7.2**) по сравнению с CoMo₆S/Al₂O₃. Напротив, CoMo₆S/Al₂O₃ обеспечивает более глубокое ГДС ДБТ и ГИД нафталина в присутствии гваякола.

Согласно [40] кинетика ГДС описывается уравнением Ленгмюра-Хиншельвуда с двумя разными типами активных центров для адсорбции ДБТ и H₂:

$$r_{\rm HDS} = k \frac{K_{\rm DBT} C_{\rm DBT}}{1 + K_{\rm DBT} C_{\rm DBT} + K_{\rm H_2S} C_{\rm H_2S}} \cdot \frac{K_{\rm H} C_{\rm H}}{1 + K_{\rm H} C_{\rm H}},$$
(7.1)

где k – константа скорости ГДС ДБТ; K_{DBT} , $K_{\text{H}_2\text{S}}$, K_{H} – константы адсорбции ДБТ, H₂S и H₂; C_{DBT} , $C_{\text{H}_3\text{S}}$, C_{H} – концентрации ДБТ, H₂S и H₂.

В условиях избытка H₂ $K_{\rm H}C_{\rm H} >> 1$ и уравнение (3.1) становится следующим:

$$r_{\rm HDS} = k \frac{K_{\rm DBT} C_{\rm DBT}}{1 + K_{\rm DBT} C_{\rm DBT} + K_{\rm H_2S} C_{\rm H_2S}}$$
(7.2)

Поскольку H₂S значительно сильнее адсорбируется, чем ДБТ, т.е. $1 + K_{H_2S}C_{H_2S}$ >> $K_{DBT}C_{DBT}$, то получаем:

$$r_{\rm HDS} = k \frac{K_{\rm DBT} C_{\rm DBT}}{1 + K_{\rm H_2S} C_{\rm H_2S}}$$
(7.3)

В условиях реакции $K_{H_2S}C_{H_2S}$ является постоянным, поэтому константа скорости ГДС ДБТ равна:

$$k_{\rm DBT} = k \frac{K_{\rm DBT}}{1 + K_{\rm H,S} C_{\rm H,S}}$$
(7.4)

и скорость реакции ГДС ДБТ подчиняется псевдо-первому порядку:

$$r_{\rm HDS} = k_{\rm DBT} \cdot C_{\rm DBT}, \qquad (7.5)$$

где k_{DBT} – кажущаяся константа скорости, с⁻¹; C_{DBT} – концентрация ДБТ.

В присутствии азот- и кислородсодержащего ингибитора скорость реакции ГДС ДБТ описывается с использованием уравнения Ленгмюра-Хиншельвуда [48,380,647]:

$$r_{\text{HDS}} = k_{\text{DBT}}^{\prime} \cdot C_{\text{DBT}} = \frac{k_{\text{DBT}} \cdot C_{\text{DBT}}}{1 + K_{\text{Inh}}^{\text{n}} \cdot C_{\text{Inh}}^{\text{n}}},$$
(7.6)

где K_{Inh} – кажущаяся константа адсорбции ингибитора, кПа⁻¹, C_{Inh} – начальная концентрация ингибитора, кПа, n – показатель степени. Тогда, используя уравнения (7.5) и (7.6), получим:

$$\frac{r_{\rm DBT}}{r_{\rm DBT}^{/}} = \frac{k_{\rm DBT}}{k_{\rm DBT}^{/}} = 1 + K_{\rm Inh}^{n} P_{\rm Inh}^{n}$$
(7.7)

 $K_{\rm Inh}$ и *n* находили методом наименьших квадратов с использованием экспериментальных и расчетных по уравнению (7.7) данных. При этом коэффициент корреляции $R^2 \ge 0.98$ (**рис. 7.2**).



Рис. 7.2. Коэффициент корреляции между экспериментальными и расчётными данными

Аналогичный подход использовали для реакций ГИД нафталина и ГДА хинолина.

Зависимость экспериментальных и расчетных значений степени ингибирования реакций ГДС ДБТ (k'_{DBT}/k_{DBT}) и ГИД нафталина (k'_{Napht}/k_{Napht}) на Co(Ni)Mo₆S/Al₂O₃ катализаторах представлены на **рис. 7.3**, а конверсии субстратов и ингибиторов при гидроочистке смеси «ДБТ+нафталин» с добавлением различных концентрациях ингибитора на CoMo₆S/Al₂O₃ катализаторе суммированы в **табл. 7.3**.



Рис. 7.3. Зависимость степени ингибирования ГДС ДБТ (**a**, **б**) и ГИД нафталина (**a**', **б**') от парциального давления ингибитора: гваякола (Gua), додекановой кислотой (DA) или хинолина (Qui). Маркеры – экспериментальные данные, линии – теоретические. (**a**, **a**') CoMo₆S/Al₂O₃ катализатор, (**б**, **б**') NiMo₆S/Al₂O₃ катализатор

	(CoMo ₆ S/Al ₂ O ₃	катализ	атор	ľ	NiMo ₆ S/Al ₂ O ₃ катализатор				
Ингибитор	ΓJ	ДС ДБТ	ГИД	нафталина	ГДС ДБТ		ГИД нафталина			
-	п	<i>К</i> _{Inh} , кПа ⁻¹	n	<i>K</i> _{Inh} , кПа ⁻¹	n	<i>K</i> _{Inh} , кПа ⁻¹	n	<i>K</i> _{Inh} , кПа ⁻¹		
Гваякол	0.86	0.06	0.73	0.05	0.34	0.07	0.86	0.11		
Додекановая кислота	0.76	0.64	0.33	0.20	0.37	0.03	0.62	0.04		
Хинолин	1.20	0.97	1.83	0.82	0.86	0.60	0.78	2.01		

Таблица 7.3. Значения кажущихся констант адсорбции и показателей степеней ингибиторов реакций ГДС ДБТ и ГИД нафталина

Наиболее сильным ингибитором реакций ГДС и ГИД является хинолин, поскольку значения его кажущихся констант адсорбции на обоих катализаторах выше, чем значения *K*_{Inh} кислородсодержащих соединений.

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

Установленные степени ингибирования ГДС ДБТ гваяколом и додекановой $CoMo_6S/Al_2O_3$ катализаторе кислотой на совпадают С результатами, опубликованными Brunet с сотр., полученными на промышленном CoMo/Al₂O₃ катализаторе [380]. Однако полученные нами данные указывают, что хинолин является более сильным ингибитором, чем карбоновые кислоты и при рассмотрении смесевого сырья, возможно, вторичные нефтяные фракции (газойли коксования), содержащие до 1500 ppm N и выше, будут более серьезным ингибитором, чем РМ. Кроме того, NiMo₆S/Al₂O₃ катализатор более устойчив к присутствию додекановой кислоты вследствие менее сильной кажущей константы адсорбции, чем на СоМо катализаторе. Полученные результаты согласуются с энергиями адсорбции CO на NiMoS и CoMoS фазах, рассчитанных методом DFT в [472].

7.2.2 Влияние кислородсодержащих соединений на глубину и селективность реакций гидрообессеривания дибензотиофена, гидрирования нафталина и гидродеазотирования хинолина на Co(Ni)Mo₆S/Al₂O₃ катализаторах

Результаты изменения конверсии ДБТ, нафталина и хинолина на Co(Ni)Mo₆S/Al₂O₃ катализаторах при добавлении в сырье кислороддодержащих ингибиторов различной концентрации, а также степень превращения самих ингибиторов в совместной ГО представлены в **табл. 7.4**.

Таблица 7.4. Конверсии субстратов и ингибиторов при гидроочистке смеси «ДБТ + нафталин + хинолин» с добавлением различных концентрациях кислородсодержащего ингибитора на Co(Ni)Mo₆S/Al₂O₃ катализаторах

	Varuante			Конверси	1я, %	
Ингибитор	концентрация ч ингибитора, мас. %	ДБТ	Нафталин	Конверсия, % Додекан кисло (хноо) катализатор Гваякол (хноо) Додекан кисло (Sel _{C11/}) катализатор 26 58 - - 20 54 99 (30) - - 15 52 99 (28) - - 14 50 98 (23) - - 15 51 - 100 (1 13 35 - 100 (1 11 32 - 100 (1 12 32 99 (59) - 10 25 98 (50) - 22 56 - 99 (1. 21 52 - 99 (1. 17 45 - 100 (1	Додекановая кислота (Sel _{C11/C12})	
		CoMo ₆ S	/Al ₂ O ₃ катализ	атор		
-	0	74	26	58	-	-
	1	63	20	54	99 (30)	-
Гваякол	3	54	15	52	99 (28)	-
	5	45	14	50	98 (23)	-
	0.6	40	15	51	-	100 (1.0)
Додекановая	1	35	14	46	-	100 (1.1)
кислота	3	27	13	35	-	100 (1.3)
	5	19	11	32	-	100 (1.5)
		NiMo ₆ S	$/Al_2O_3$ катализ	атор		
_	0	64	24	63	-	-
	1	48	18	44	99 (64)	-
Гваякол	3	40	12	32	99 (59)	-
	5	35	10	25	98 (50)	-
	0.6	58	22	56	-	99 (1.3)
Додекановая	1	57	21	52	-	99 (1.7)
кислота	3	54	17	45	-	100 (1.7)
	5	53	15	40	-	100 (1.8)

Условия: T = 340 ⁰C, P = 3.0 МПа, ОСПС 17 ч⁻¹, H_2 /сырье 700 нл/л

Как видно из табл. 7.4, с увеличением содержания кислородсодержащего ингибитора в сырье конверсия ДБТ и нафталина снижаются. Сравнение с данными табл. 7.2, позволяет заметить, что в случае сырья, содержащего 200 ppm хинолина, конверсии субстратов снижаются в большей степени, что, безусловно, связано с аддитивным ингибированием реакций азот- и кислородсодержащих соединениями. Константы адсорбции кислородсодержащих соединений, измеренные в двух сериях экспериментов, близки (табл. 7.3 и 7.5).

Таблица	7.5.	Значения	кажущихся	констант	адсорбции	И	показателей	степеней
ингибитор	ров р	еакций ГДС	ДБТ, ГИД н	афталина и	ГДА хинол	ина		

		СоМо	О ₃ катали		$NiMo_6S/Al_2O_3$ катализатор							
	ГЛС ЛБТ		ГИД		ΓJ	ĮA	ГЛС	ГЛС ЛЕТ		ГИД		ДA
Ингибитор	тдс	ды	нафт	алина	ХИНО	лина	тдс	ди	нафт	галина	ХИН	олина
	n	K _{Inh} , кПа ⁻¹	n	<i>К</i> _{Inh} , кПа ⁻¹	n	<i>К</i> _{Inh} , кПа ⁻¹	n	K _{Inh} , кПа⁻¹	п	K _{Inh} , кПа ⁻¹	n	K _{Inh} , кПа ⁻¹
Гваякол	0.89	0.05	0.82	0.05	0.65	0.01	0.54	0.06	0.97	0.07	0.83	0.11
Додекано- вая кислота	0.55	1.16	0.40	0.24	0.68	0.08	0.51	0.01	0.98	0.05	0.57	0.05

ГДА хинолина сильнее ингибируется гваяколом на NiMo₆S/Al₂O₃ катализаторе. Ингибирование додекановой кислотой ГДА хинолина приблизительно одинаково на обоих типах катализаторов.

- 7.3 Влияние природы носителя и степени его зауглероживания на активность и стабильность Со-РМо/*Sup* катализаторов в гидродеоксигенации
- 7.3.1 Изучение влияния кислотности катализаторов на их активность в ГДО гваякола

Физико-химические свойства носителей и катализаторов

В работе использовали 4 образца Al_2O_3 -содержащих носителей (Al_2O_3 , Al_2O_3 -ZSM-5, Al_2O_3 -BETA, C_6/Al_2O_3) и сибунит [644], отличающиеся составом и кислотностью (**табл. 7.6**).

	Co,	держание	Текстурные характеристики ¹				
Носитель	углерод, %	кислотные центры,	S _{БЭТ} ,	V _p ,	R _{эφ} ,		
	мас.	мкмоль NH ₃ /г	M^2/Γ	cm^3/Γ	Å		
Al_2O_3	-	200	208	0.62	48		
Al ₂ O ₃ -ZSM-5	-	233	240	0.67	48		
Al ₂ O ₃ -BETA	-	308	263	0.66	48		
C_6/Al_2O_3	5.6	142	184	0.49	48		
Сибунит	99.4	10	233	0.41	19		

Таблица 7.6. Состав и физико-химические характеристики синтезированных носителей

 $^{-1}$ – S_{БЭТ} – удельная поверхность, V_p – объем пор, R_{эф} – эффективный радиус пор.

Носители близки по величине удельной поверхности (184 – 263 м²/г) и среднего радиуса пор (48 Å), за исключением сибунита (19.1 Å), и отличались количеством (табл. 7.6) и силой кислотных центров (рис. 7.4).



Рис. 7.4. Кривые ТПД аммиака на образцах модифицированных носителей

Использование цеолитов, как и ожидалось, приводит к увеличению количества кислотных центров с 200 до 308 мкмоль NH_3/r , а также к появлению более сильных кислотных центров, т.к. максимумы на кривых ТПД NH_3 для образцов Al_2O_3 -BETA и Al_2O_3 -ZSM-5 смещены в область более высоких температур по сравнению с кривой исходного Al_2O_3 . С другой стороны, на сибуните кислотные центры практически отсутствуют.

Дифрактограммы полученных носителей приведены на рис. 7.5.



Рис. 7.5. Дифрактограммы синтезированных носителей

В образцах фиксируется низкотемпературная фаза γ -Al₂O₃ (PDF № 48-367), а также реплики при $2\theta = 23$ и 24[°] и малых углах рассеяния, характерные для кристаллитов используемых цеолитов.

Катализаторы готовили путем пропитки по влагоемкости раствором РМо₁₂ГПК и цитрата кобальта. Полученные Со-РМо/*Sup* катализаторы содержали ~ 12.6 % мас. Мо и 4 мас. % Со и не отличались текстурными свойствами, за исключением образца на основе сибунита, имеющего меньший радиус пор. РФА катализаторов показал отсутствие сигналов, относящихся к объемным сульфидам переходных металлов, что объясняется ультрадисперсным состоянием активного компонента.

Каталитические свойства катализаторов в ГДО гваякола

Каталитические испытания проводили при $T = 260 \ {}^{0}\text{C}$; P = 3.0 МПа; H₂/сырье 500 нл/л; ОСПС 80 ч⁻¹. Изменение конверсии гваякола и кислородсодержащих соединений во время испытания катализаторов показаны на **рис. 7.6**.



Рис. 7.6. Изменение конверсии гваякола и кислородсодержащих соединений во время испытания катализаторов

Стационарные значения конверсий, констант ГДО гваякола и кислородсодержащих соединений, а также степени дезактивации катализаторов представлены в **табл. 7.7**.

Катализатор	Конвер	осия, %	Конс скор × 10	танта ости ⁴ , с ⁻¹	Сте дезакти	Степень дезактивации, %		
	<i>x</i> _{Gua}	$x_{\rm HDO}$	k_{Gua}	$k_{ m HDO}$	Dd_{Gua}	$Dd_{\rm HDO}$		
Co-PMo/Al ₂ O ₃	32	13	3.3	1.2	46	69		
Co-PMo/Al ₂ O ₃ -ZSM-5	21	5.2	2.1	0.5	65	90		
Co-PMo/Al ₂ O ₃ -BETA	18	3.4	1.7	0.3	75	94		
Co-PMo/C ₆ /Al ₂ O ₃	39	15	4.3	1.4	31	4		
Со-РМо/Сибунит	36	16	3.9	1.6	6	3		

Таблица 7.7. Каталитические свойства синтезированных катализаторов в ГДО гваякола

Следует отметить, что скорость удаления кислорода ниже скорости ГДО гваякола (табл. 7.7). Однако константы скорости этих процессов, полученные на катализаторах, различающихся составом активной фазы и природой носителя, хорошо коррелируют ($R^2 = 0.9$) друг с другом (**рис. 7.7**).



Рис. 7.7. Зависимость константы скорости ГДО гваякола от константы скорости деоксигенации кислородсодержащих соединений

Угол наклона прямой зависимости между ними показывает, что скорость реакций удаления кислорода может протекать в два и более раз медленнее, чем скорость ГДО исходного субстрата. Увеличение содержания промотора и мольного соотношения Со:Мо в катализаторах, нанесенных на одинаковый

носитель (Al₂O₃), с 0.18 (катализатор CoMo₆S/Al₂O₃) до 0.5 (катализатор Co-PMo/Al₂O₃) приводит к возрастанию каталитической активности в обоих типах превращений (**табл. 7.7**): константы скорости ГДО гваякола и удаления кислорода возрастают в 1.5 раза. Такой эффект обусловлен образованием большого числа активных центров «CoMo» на ребрах наноразмерных кристаллитов активной фазы «CoMoS». Однако увеличение мольного соотношения Co:Mo не всегда приводит к возрастанию активности катализаторов в ГДО, что видно из (**рис. 7.7**): природа носителя может также существенно влиять на каталитические свойства (Co-PMo/Al₂O₃-ZSM-5 и Co-PMo/Al₂O₃-BETA).

Использование цеолитов в качестве «усилителей» кислотной функции катализаторов приводит к отрицательным результатам (**табл. 7.7**): скорости реакций падают до уровня катализаторов с мольным соотношением промотор/Мо равным 0.20 (**рис. 7.8**).



Рис. 7.8. Зависимость константы скорости ГДО от кислотности носителей катализаторов Co-PMoS/*Sup*, Δ - CoMo₆S/Al₂O₃

И наоборот, катализаторы, нанесенные на более инертные подложки (сибунит, зауглероженные носители), показывают лучшие каталитические свойства. Установлена линейная антибатная корреляция между активностью катализаторов в ГДО и кислотностью используемых носителей (**рис. 7.9**).

Пониженная стационарная активность цеолитсодержащих катализаторов обусловлена высокой степенью их дезактивации (**рис. 7.8**). В связи с тем, что цеолитсодержащие катализаторы отличаются большим количеством кислотных центров (**табл. 7.6**), а также содержат более сильные кислотные центры (**рис. 7.4**), они

379



Рис. 7.9. Зависимость степени
 дезактивации катализаторов после 15 ч
 работы от кислотности носителей

быстро теряют свою активность из-за протекания побочных реакций коксообразования на кислотных центрах. Самая высокая степень дезактивации в ГДО гваякола (65 и 75 %) и в деоксигенации кислородсодержащих соединений (90 и 94 %) наблюдалась у цеолитсодержащих катализаторов (**рис. 7.9**).

Ранее отмечалось [441,478], что для приготовления катализатора ГДО кислородсодержащего углеводородного сырья более пригодны инертные носители, например, угли. Однако угли имеют ряд недостатков, ограничивающих их применение в промышленности: низкая насыпная плотность, большая доля микропор, снижающих степень использования внутренней поверхности катализатора в силу диффузионных затруднений, невозможность регенерации и др. Хотя сибунит является «улучшенным» углеродным композитом, его применение в качестве носителя катализатора совместной гидроочистки растительного И нефтяного сырья представляется также сомнительным из-за небольшого размера мезопор (табл. 7.6). Мы видим решение проблемы в использовании зауглероженного оксида алюминия, сочетающего достоинства обоих типов носителей – высокую насыпную плотность, необходимые для преодоления внутренней диффузии размеры пор, и инертность поверхности, снижающая скорость реакций коксообразования и тем самым повышающая каталитическую стабильность. Так, катализатор на основе C₆/Al₂O₃ был наиболее активным среди синтезированных образцов (табл. 7.7), отличался умеренной степенью дезактивации в ГДО гваякола и высокой стабильностью в реакциях удаления кислорода.

380

7.3.2 Влияние природы оксидных носителей и эффекта зауглероживания на состав и морфологию CoMoS активной фазы и каталитические свойства в ГДО гваякола

Было взято 4 образца носителей (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ и ZrO₂) и все они были зауглерожены до содержания углерода ~ 2 и 6 % мас. (табл. 7.8).

	Соде	ржание	Текстур	ные характ	еристики		
Носитель	углерод, % мас.	кислотные центры, мкмоль NH ₃ /г	$S_{\text{БЭТ}},\ M^2/\Gamma$	V _р , см ³ /г	R _{эф} , Å	$T_{\max}^{I,0}C$	
Al ₂ O ₃	-	200	208	0.62	48	-	
C_2/Al_2O_3	2.0	179	187	0.55	48	452	
C_6/Al_2O_3	5.6	142	184	0.49	47	470	
SiO ₂	-	53	360	0.99	45	-	
C_2/SiO_2	2.3	33	359	0.97	42	471	
C ₆ /SiO ₂	6.2	23	355	0.96	40	511	
TiO ₂	-	285	131	0.41	30/54 ²	-	
C ₂ /TiO ₂	2.0	274	122	0.38	$28/53^{2}$	392	
C ₆ /TiO ₂	5.7	259	105	0.32	$24/53^{2}$	396	
ZrO ₂	-	340	113	0.34	39	-	
C_2/ZrO_2	1.9	267	96	0.33	40	304	
C ₆ /ZrO ₂	5.8	245	96	0.32	40	359	

Таблица 7.8. Состав и физико-химические характеристики полученных носителей

¹ – температура максимума экзо-эффекта горения кокса по данным ДТА-ТГА;

² – бипористая структура.

Видны общие закономерности при зауглероживании оксидных носителей: снижается до 20 % удельная поверхность, объем и размер пор. Также уменьшается концентрация кислотных центров с увеличением глубины зауглероживания, что свидетельствует о том, что кокс формируется на кислотных центрах носителей и блокирует их.

Температура максимума экзо-эффектов горения кокса зауглероженных носителей по данным ДТА-ТГА составляет 300 - 510 ⁰C (табл. 7.8), зависит от природы носителя и увеличивается с ростом содержания кокса (рис. 7.10-7.13).



Рис. 4.10. ДТА синтезированных C_x/Al_2O_3 носителей



Рис. 7.11. ДТА синтезированных C_x/SiO₂ носителей



Рис. 7.12. ДТА синтезированных C_x/TiO₂ носителей



Рис. 7.13. ДТА синтезированных C_x/TiO₂ носителей

Фазовый состав не меняется при зауглероживании носителей: оксид алюминия – γ -Al₂O₃, SiO₂ – аморфная фаза, TiO₂ – анатаз, ZrO₂ –моноклинная (преимущественно) и тетрагональная фазы. Более того, нанесенный кокс находится в «графитизированном» состоянии, т.к. на КР-спектре были обнаружены полосы поглощения при 1352 и 1596 см⁻¹, характерные для поликристаллического графита [648,649].



Рис. 7.14. КР-спектры зауглероженных носителей

На основе полученных носителей были приготовлены Co-PMo/*Sup* катализаторы с одинаковым содержанием металлов ~ 12.6 % мас. Мо и 4 % мас. Со (**табл. 7.9**).

				Гео	метричес	кие				
HOCUTOU Sun	Текстурн	ые характ	еристики	характер	эистики а	ктивной				C
поситель зир					фазы		Mo/ \exists ¹	(Co/Mo) _{tot} ¹	(Co/Mo) _{edge}	$C_{\rm CoMoS}$
катализатора	S _{бЭТ} , м ² /г	V _р , см ³ /г	R _{эφ} , Å	\overline{L} , HM	\overline{N}	D	_			70 Mac.
Al ₂ O ₃	175	0.25	46/19	2.6	1.4	0.43	0.17	0.40	0.51	1.38
C_2/Al_2O_3	170	0.23	46/19	2.4	1.5	0.46	0.16	0.47	0.61	1.90
C_6/Al_2O_3	166	0.20	46/19	2.9	1.6	0.39	0.24	0.48	0.63	2.17
SiO ₂	262	0.48	40	3.0	1.7	0.38	0.08	0.33	0.61	0.71
C_2/SiO_2	237	0.45	40	4.1	1.8	0.29	0.08	0.34	0.83	0.82
C ₆ /SiO ₂	238	0.38	40/19	4.3	1.8	0.27	0.07	0.44	1.22	0.99
TiO ₂	84	0.21	19	4.1	1.6	0.29	0.65	0.43	1.08	3.82
C_2/TiO_2	86	0.19	19	4.2	1.7	0.28	0.63	0.45	1.19	3.70
C ₆ /TiO ₂	102	0.15	19	4.4	1.8	0.27	0.60	0.37	0.96	2.66
ZrO ₂	64	0.14	19	3.3	1.7	0.35	1.12	0.53	1.04	4.75
C_2/ZrO_2	68	0.13	19	3.4	1.9	0.34	0.77	0.52	1.05	4.17
C_6/ZrO_2	88	0.14	19	3.8	2.1	0.30	0.36	0.38	0.99	1.89

Таблица 7.9. Состав и физико-химические характеристики синтезированных Со-РМо/*Sup* катализаторов в активированном (сульфидном) состоянии

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

Приготовленные Co-PMo/*Sup* катализаторы отличаются текстурными свойствами, а также содержанием и характеристиками активной фазы. Удельная поверхность и объем пор катализаторов в зависимости от природы носителей снижается в ряду: SiO₂ > Al₂O₃ > TiO₂ \approx ZrO₂ – что, безусловно, обусловлено свойствами самих подложек (табл. 7.8). Распределение пор по размерам существенно изменяется после нанесения активной фазы (рис. 7.15).



катализаторов

В процессе сульфидирования катализаторов происходит образование кокса из молекул ЛК и сырья. Как результат, появляются мезопоры радиусом 19 Å. Co-PMo/C_x/Al₂O₃ катализаторы имеют бипористую структуру со средними радиусами 19 и 46 Å. Для катализаторов на основе C_x/SiO₂ вторичные коксовые мезопоры появляются только на образце с высоким содержанием углерода на носителе, имеющем наименьшую удельную поверхность. Наконец, все катализаторы на основе TiO₂ и ZrO₂ (в т.ч. зауглероженных) имеют поры радиусом 19 Å, что свидетельствует о высокой глубине их зауглероживания, по-видимому, вследствие низкой удельной поверхности подложек и высокой концентрации металлов. Тем не менее, объем пор Co-PMo/C_x/TiO₂ катализаторов был близок к нанесенным C_x/Al₂O₃ образцам.

Черные нитевидные полосы на снимках ПЭМ (**рис. 7.16**) соответствуют слоям кристаллитов MoS₂. Межплоскостное расстояние в них составляет около 0.65 нм, что характерно для базальной плоскости (002)

385

кристаллического дисульфида молибдена MoS₂. Распределение сульфидных частиц по их размерам представлено на **рис. 7.17-7.20**.



Рис. 7.16. ПЭМ-снимки образцов Co-PMo/*Sup* катализаторов *Sup*: Al₂O₃ (**a**), SiO₂ (**б**), TiO₂ (**b**), ZrO₂ (**г**).



Рис. 7.17. Распределение сульфидных частиц по размерам (а) и числу слоев MoS₂ в упаковке (б) в Co-PMo/C_x/Al₂O₃ катализаторах



Рис. 7.18. Распределение сульфидных частиц по размерам (а) и числу слоев MoS₂ в упаковке (б) в Co-PMo/C_x/SiO₂ катализаторах



Рис. 7.19. Распределение сульфидных частиц по размерам (а) и числу слоев MoS₂ в упаковке (б) в Co-PMo/C_x/TiO₂ катализаторах



Рис. 7.20. Распределение сульфидных частиц по размерам (а) и числу слоев MoS₂ в упаковке (б) в Co-PMo/C_x/ZrO₂ катализаторах

Средняя длина частиц CoMoS активной фазы \overline{L} варьировалась в катализаторах от 2.4 до 4.4 нм, среднее число слоев в кристаллите (Co)MoS₂

№ находилось в пределах 1.4 – 2.1. Средняя длина активной фазы в зависимости от природы носителей снижается в ряду:

$$TiO_2 > SiO_2 \approx ZrO_2 > Al_2O_3$$
,

а среднее число слоев MoS_2 в упаковке:

$$ZrO_2 > TiO_2 \approx SiO_2 > Al_2O_3.$$

Такие изменения связаны с различиями в степени взаимодействия активной фазы с химически разными носителями, а также значением их удельной поверхности. С возрастанием содержания углерода на носителях линейный размер и число слоев MoS_2 в упаковке возрастают во всех образцах, по-видимому, вследствие снижения силы взаимодействия частиц с более инертной зауглероженной поверхностью. Кроме того, заметно отличается дисперсность Мо на поверхности катализаторов, содержание промотора в активной фазе CoMoS и степень промотирования ребер кристаллитов.

Дисперсность Мо на поверхности (Мо/Э) увеличивается при нанесении на зауглероженные C_x/Al_2O_3 носители, по-видимому, из-за снижения удельной поверхности. Мо/Si величина нанесенных на C_x/SiO_2 катализаторов постоянна, вследствие высокой удельной поверхности подложек и полученных катализаторов. Напротив, для C_x/TiO_2 и C_x/ZrO_2 катализаторов с увеличением содержания кокса в носителе доля Мо, также как и Co, S и P, на поверхности TiO₂ или ZrO₂ снижаются.

Поскольку глубина анализа РФЭС составляет до 3 нм, то можно сделать вывод, что на поверхности TiO_2 (ZrO₂) образуется достаточно высокое (несколько нм) коксовое покрытие (по сути, вторичный носитель), в котором находится активная фаза (**рис. 7.21**).



Рис. 7.21. Схематичное представление строения Co-PMo/C_x/Sup катализаторов

Наши теоретические расчеты подтверждают, что для мономолекулярного заполнения поверхности площадью 100 м²/г графитом необходимо 2.2 % мас. углерода. Во всех синтезированных катализаторах, даже не зауглероженных коксом, содержание углерода составляло 2 % мас. и выше. Кроме того, можно отметить еще две закономерности: для Al_2O_3 и SiO_2 – возрастание (Co/Mo)_{tot}, (Co/Mo)_{edge} и C_{CoMoS} с увеличением содержания углерода, и, напротив, снижение указанных величин для TiO_2 и ZrO_2 . Поверхностная концентрация Со в активной фазе CoMoS антибатно коррелирует с удельной поверхностью всех катализаторов.

Каталитические испытания проводили при T = 260-340 ^oC (шаг 20 ^oC); давлении 3.0 МПа; H₂/сырье 500 нл/л; ОСПС 80 ч⁻¹. Перед испытанием самих катализаторов, были изучены превращения гваякола в выбранных условиях на инертном разбавителе SiC и оксидных подложках (**табл. 7.10**).

Носители		260 °C		340 ^o C			
Поситель	$x_{ m GUA}$	$x_{\rm HDO}$	Sel _{Phe/Cat}	$x_{\rm GUA}$	$x_{\rm HDO}$	Sel _{Phe/Cat}	
_1	0	0	-	0	0	-	
Al_2O_3	7.3	0	0.1	25	0	0.7	
SiO_2	5.6	0	2.8	34	8.3	0.8	
TiO_2	1.7	0.5	3.5	16	0	1.2	
ZrO_2	0	0	6.7	13	6.9	1.9	

Таблица 7.10. Конверсия гваякола и кислородсодержащих соединений (%) на оксидных носителях

¹ – карбид кремния

Карбид кремния был полностью инертен, и мы не наблюдали термических превращений гваякола в выбранных условиях. Носители катализаторов проявляли каталитические свойства особенно при 340 ⁰C, что связано с кислотно-основными свойствами подложек и наличием функциональных ОН-групп (SiO₂).

Результаты испытаний катализаторов представлены в табл. 7.11.

Носител Сир			Конверси	ия (%) и с	електив	ность при те	мпературе	;		Сте	спень	$E_{2}^{\# 2}$
катализатора	260 °C				300 °C 260 °C после УД ¹			е УД ¹	дезакти	вации, %	⊿ _А , кЛж/моль	
	X _{GUA}	$x_{\rm HDO}$	Sel _{Phe/Cat}	X _{GUA}	$x_{\rm HDO}$	Sel _{Phe/Cat}	X _{GUA}	$x_{\rm HDO}$	Sel _{Phe/Cat}	Dd_{Gua}	$Dd_{\rm HDO}$	
Al ₂ O ₃	32	13	8	86	52	35	17	4.0	3.6	46	69	71
C_2/Al_2O_3	60	22	12	92	60	38	40	18	6.9	33	19	63
C_6/Al_2O_3	39	15	10	92	61	56	27	14	3.8	31	4	67
SiO ₂	36	19	1.2	91	53	20	10	2.3	0.8	72	88	64
C_2/SiO_2	33	16	3.2	86	39	17	12	7.4	0.7	64	53	57
C ₆ / SiO ₂	38	18	3.2	79	41	25	13	9.9	1.0	67	45	54
TiO ₂	29	13	1.6	73	30	9	15	3.2	3.2	50	75	69
C ₂ /TiO ₂	34	15	4	75	33	21	14	11	4.2	60	28	66
C ₆ /TiO ₂	25	12	5	51	25	12	14	12	5.7	46	4	53
ZrO ₂	36	17	8	75	49	14	23	5.0	1.0	37	71	61
C_2/ZrO_2	32	14	8	65	40	13	23	7.1	1.3	30	49	65
C ₆ /ZrO ₂	30	12	10	59	35	24	22	11	3.4	26	10	63

Таблица 7.11. Конверсия гваякола и кислородсодержащих соединений на Co-PMo/*Sup* катализаторах при 260 и 340 ⁰C, степень их дезактивации и кажущиеся энергии активации

 $^{-1}$ – ускоренная дезактивация в ГДО гваякола (6 % мас.) при 340 0 С в течение 20 ч и возврат на температуру 260 0 С;

² – кажущаяся энергия активации ГДО кислородсодержащих соединений, определена при измерении констант скорости при 260, 280, 300, 320 и 340⁰C.

Стационарная конверсия гваякола после 10 ч испытаний при 260 ⁰С равна 25 – 60 %, а степень удаления кислорода – 12 – 22 %. Максимальную активность имели катализаторы на основе Al₂O₃ и SiO₂, менее активны образцы, нанесенные на ZrO₂ и TiO₂. Катализаторы на основе зауглероженных носителей по сравнению с исходными подложками показывают более высокую активность в случае C_x/Al_2O_3 и C_x/TiO_2 и меньшую активность – C_x/SiO_2 и C_x/ZrO_2 . С увеличением степени зауглероживания носителей $S_{Phe/Cat}$ возрастает. С ростом температуры процесса увеличивается глубина всех превращений, при этом порядок активности катализаторов сохраняется, в несколько раз возрастают значения $S_{Phe/Cat}$ из-за увеличения конверсии гваякола и кислородсодержащих соединений, также увеличивается суммарный выход углеводородов (**рис. 7.22**).

Выход углеводородов (%)



Рис. 7.22. Зависимость суммарного выхода углеводородов (бензола, циклогексена и циклогексана) от конверсии гваякола при 260 – 340 ⁰C

В табл. 7.12 представлены также значения кажущихся энергий активации ГДО кислородсодержащих соединений, вычисленные при измерении констант скорости при 260 – 340 °C с последующей линеаризацией в координатах Аррениуса (рис. 7.23).



Рис. 7.23. Зависимость константы скорости удаления кислорода в ГДО гваякола от температуры в координатах Аррениуса

Значения $E_A^{\#}$ равны 50 — 70 кДж/моль, что соответствует величинам, приведенным в литературе для реакций ГДО [650].

Кроме того, проводили ускоренную дезактивацию катализаторов и оценивали стабильность работы по методике, описанной в экспериментальной части. После ускоренной дезактивации при 340 ⁰C в ГДО 6 % мас. гваякола все зауглероженные катализаторы обеспечивают более высокую активность. Более того, степень дезактивации всех катализаторов, нанесенных на зауглероженные носители, значительно меньше, чем у аналогов на основе оксидных носителей.

Установленные закономерности гидрокаталитических превращений связаны со свойствами синтезированных катализаторов (**рис. 7.24, 7.25**).



Рис. 7.24. Зависимость константы скорости удаления кислорода при 300 ⁰С в ГДО гваякола от длины частиц активной фазы



Рис. 7.25. Зависимость константы скорости удаления кислорода при 300 ⁰С в ГДО гваякола от содержания Со в СоМоЅ фазе

Константа скорости удаления кислорода увеличивается с уменьшением средней длины активной фазы и одновременно возрастает с увеличением содержания Со в частицах CoMoS. Частоту оборотов в ГДО (*TOF*_{HDO}, c⁻¹) рассчитывали, используя уравнение:

$$TOF_{\rm HDO} = \frac{F_{\rm Gua} \cdot x_{\rm HDO} \cdot Mr_{\rm Co}}{m \cdot C_{\rm CoMoS} \cdot 3600},$$
(7.8)

где F_{Gua} – расход гваякола (моль ч⁻¹); x_{HDO} – конверсия кислородсодержащих соединений (%); Mr_{Co} – молярная масса Со, 58.9 г/моль; m – масса катализатора (г); C_{CoMoS} содержание кобальта в составе частиц СоМоЅ фазы (мас. %).

3D зависимость частоты оборотов реакции удаления кислорода от степени промотирования ребер кристаллитов (Co/Mo)_{edge} и средней длины активной фазы катализаторов Co-PMo/*Sup* показана на **рис. 7.26**.



Рис. 7.26. 3D зависимость частоты оборотов реакции удаления кислорода в ГДО гваякола от степени промотирования ребер кристаллитов (Co/Mo)_{edge} и средней длины активной фазы катализаторов Co-PMo/Sup. Названия маркеров соответствуют носителю Sup.

Частота оборотов для СоМо центров растет с уменьшением значений (Co/Mo)_{edge} и длины активной фазы. Наибольшую частоту оборотов реакции ГДО имеют активные центры катализатора Co-PMo/SiO₂. В зависимости от природы

носителя частота оборотов для CoMo центров снижается в ряду: SiO₂ > Al₂O₃ > ZrO₂ \approx TiO₂.

Для синтезированных катализаторов зависимость степени дезактивации в ГДО от кислотности носителей была антибатной (**рис. 7.27**).



Рис. 7.27. Зависимость степень дезактивации Со-РМо/*Sup* катализаторов от кислотности носителей *Sup*

Однако наблюдаемые линейные корреляции не носят «универсальный» характер, а наблюдаются в ряду однотипных носителей. Наглядно видно, что катализаторы на основе SiO₂, практически не имеющие кислотных центров (53 мкмоль NH₃/г), имеют степень дезактивации, равную катализаторам, полученным на основе остальных изученных в работе носителей (Al₂O₃, TiO₂ и ZrO₂), обладающих кислотностью. Таким образом, дезактивация сульфидных нанесенных катализаторов в ГДО гваякола не может быть однозначно объясняться кислотностью подложек. По-видимому, такие различия связаны с кислотными свойствами активных центров наноразмерных частиц сульфидной активной фазы, на которых, как известно [440,478,650], также образуется кокс.

7.3.3 Гидродеоксигенация олеиновой кислоты на катализаторах Co-PMo/C_x/Al₂O₃

В качестве модельного соединения растительного масла использовали олеиновую кислоту [651-653]. Исследование реакции ГДО олеиновой кислоты выполняли на проточной установке с микрореактором (**рис. 2.4**). Смесь олеиновой кислоты (5 мас. %), ДМДС (1 % мас. серы), *н*-гексадекана (1 мас. %, внутренний стандарт) в толуоле использовали как модельное сырье. Условия испытаний: температура 260 – 340 °C, давление водорода 3.0 МПа, ОСПС = 12-80 ч⁻¹, H₂/сырье = 500 нл/л.

Степень удаления кислорода *x*_{HDO} оценивали как долю кислорода (мол. %), удаленного из исходного количества олеиновой кислоты на пути всей его цепочки превращений (**рис. 7.28**):

$$x_{\rm HDO} = \frac{\sum C_{\rm H}}{C_{\rm OA}} \times 100\%, \qquad (7.9)$$

где *C*_н – концентрация (мол. %) продуктов, не содержащих кислород (гептадекан, гептадецены, октадекан и октадецены); *C*_{оА} - исходная концентрация (мол. %) олеиновой кислоты в сырье.



Рис. 7.28. Основные маршруты реакции ГДО олеиновой кислоты.

Селективность *S*_{C18/C17} рассчитывали как отношение продуктов, полученных по маршруту гидрирования (HDO), к концентрации продуктов, образованных путем декарбоксилирования (DEC), по следующей формуле:

$$S_{C_{18}/C_{17}} = \frac{\sum C_{18}}{\sum C_{17}},$$
(7.10)

где $\sum C_{18}$ - суммарное содержание C_{18} углеводородов (мол. %), образованных по маршруту HDO; $\sum C_{17}$ - суммарное содержание C_{17} углеводородов (мол. %), образованных по маршруту DEC.

Степень дезактивации катализаторов в ГДО олеиновой кислоте определялась в соответствии с методикой, описанной для ГДС гваякола в *разд. 2.3.3.2*, путем пошагового поднятия температуры до 340 ° С и повторного измерения активности после 100 ч работы катализатора при изначальных условиях. Степень дезактивации катализаторов в ГДО олеиновой кислоте были рассчитаны с помощью уравнений, аналогичных (2.9).

Результаты испытаний в ГДО олеиновой кислоты представлены в табл. 7.12.

							-		
Катализатор	Конверсия (%)		Константы			Селекти-	Степень		
			скорости $\times 10^4 (s^{-1})$		$\frac{TOF_{\rm HDO}}{\times 10^3 (\rm c^{-1})}$	вность	<i>Е</i> _А ^{# а} (кДж∙моль ⁻¹)	дезактивац ии (%)	
Co-PMo/Al ₂ O ₃	41	33	10.1	7.8	7.2	1.4	65	31	29
Co-PMo/C ₂ /Al ₂ O ₃	57	53	16.2	14.6	8.4	1.2	66	10	12
Co-PMo/C ₆ /Al ₂ O ₃	43	41	10.8	10.1	5.7	0.8	64	2	1

Таблица 7.12. Каталитические свойства Co-PMo/C_x/Al₂O₃ катализаторов в ГДО олеиновой кислоты (T=260 °C, P = 3.0 MPa, LHVS = 80 ч⁻¹, H₂/сырье = 500 нл/л).

^b Кажущаяся энергия активации ГДО, найденная в результате измерения ГДО при 260, 280, 300, 320 и 340 ⁰C.

Степень превращения олеиновой кислоты варьировалась от 41 до 57 %, а степень ГДО была равна 33-53%. Константы скорости ГДО олеиновой кислоты были в 3-7 раз выше, чем в ГДО гваякола, что соотносится с реакционной способностью выбранных кислородсодержащих соединений [654].
Аналогично ГДО гваякола максимальная конверсия олеиновой кислоты и степень ГДО были достигнуты на CoMoS/C₂/Al₂O₃ катализаторе. Селективность маршрута HDO превращения олеиновой кислоты (**рис. 7.28**) уменьшалась при использовании катализаторов на основе зауглероженного носителя.

Изменение конверсии олеиновой кислоты на CoMo/C_x/Al₂O₃ катализаторах в процессе испытаний показаны на **рис. 7.29**.



Рис. 7.29. Конверсия олеиновой кислоты на Co-PMo/C_x/Al₂O₃ катализаторах в процессе испытаний при следующих условиях P = 3 MPa, OCПC= 80 h⁻¹, H₂/сырье = 500 нл/л. Пунктирная линия соответствует температуре процесса.

С увеличением температуры до 340 °C конверсия олеиновой кислоты достигала 100% на всех катализаторах. Значения кажущейся энергии активации ГДО олеиновой кислоты были равны 64 - 66 кДж·моль⁻¹. С увеличением температуры, значения селективности $S_{C_{18}/C_{17}}$ проходят через максимум при 280 °C для всех катализаторов (**рис. 7.30**).



Рис. 7.30. Влияние температуры на селективность *S*_{С18}/С17</sub> в ГДО олеиновой кислоты. Пустые маркеры соответствуют значениям, установленным после дезактивации катализаторов

После дезактивации при высокой температуре и повторном измерении свойств катализатора при 260 °C было установлено, что селективность в отношении образования C_{18} углеводорода снизилась для всех образцов. Катализатор Co-PMo/Al₂O₃ показывал максимальное снижение $S_{C_{18}/C_{17}}$ по сравнению с образами, нанесенными на зауглероженный оксид алюминия. Степень дезактивации в конверсии олеиновой кислоты и ГДО уменьшилась с 31 до 2 % и от 29 до 1 %, соответственно, с увеличением содержания углерода в C_x/Al_2O_3 носителях до 5.6 мас. % углерода (табл. 7.12).

Сравнивая морфологию и характеристики частиц активной фазы катализаторов с каталитическими свойствами в ГДО олеиновой кислоты, было найдено, что константа скорости ГДО зависит от средней длины и содержания кобальта в CoMoS фазе (**рис. 7.31**).



Рис. 7.31. Зависимость константы скорости ГДО олеиновой кислоты k_{HDO} от содержания Со в CoMoS фазе C_{CoMoS} (•) и средней длины частиц l (•) катализаторов Co-PMo/C_x/Al₂O₃. Черная кривая соответствует наблюдаемой зависимости k_{HDO} от C_{CoMoS} и l; пунктирные прямые соответствуют возможным линейным зависимостям k_{HDO} от C_{CoMoS} или от l.

Экстремальный характер наблюдаемых зависимостей вызван одновременным изменением обеих характеристик катализатора: размер частиц активных фазой и содержание СоМо центров. Предлагаемые теоретические линейные зависимости констант скорости ГДО от средней длины частиц CoMoS фазы или их содержания также показаны на **рис. 7.31**. Активность катализатора в реакции ГДО возрастает с уменьшением размера частиц CoMoS фазы и с ростом содержания СоМо центров. Таким образом, катализатор Co-PMo/C₂/Al₂O₃ имеет максимальную активность в ГДО олеиновой кислоты, благодаря оптимальному балансу между содержанием кобальта в частицах СоМоS фазы и их средней длины.

7.4 Изучение процесса совместной гидроочистки прямогонной дизельной фракции и растительного масла в присутствии Co(Ni)-PMo/*Sup* катализаторов

Для экспериментов были выбраны Co-PMo/Al₂O₃, Ni-PMo/Al₂O₃ и Ni-PMo/C₂/Al₂O₃ катализаторы. Условия процесса: T = 340 ⁰C, P = 4.0 МПа, ОСПС = 1.0-4.0 ч⁻¹, H₂/сырье 500 нл/л. Содержание РМ варьировали от 0 до 15 % мас. (с шагом 5 % мас.).

Несмотря на то, что подсолнечное масло является пищевым PM, его выбор в данной работе обусловлен бо́льшим содержанием ненасыщенных триглицеридов (прежде всего производных линолевой кислоты (табл. 7.13)), чем в PM непищевого происхождения (морских микроводорослях, талловом масле, топленом жире и проч.) [655,656].

Tuominiu 7.10. This within teckie ebonetbu nodeosine moto muchu							
Показатель		Метод испытания	Значение				
Цетановое число, п.		ГОСТ Р 52709-2007	37				
Плотность при 20 0 C, кг/м ³		ГОСТ 3900-85	0.925				
Йодное число, г I ₂ /100 г		ГОСТ 2070-82	130				
Жирнокислотный состав. % мас.							
Пальмитиновая	C16:0	Хромато-масс-	6.2				
Пальмитолеиновая	C16:1	спектрометрия	0.1				
Стеариновая	C18:0	метиловых эфиров	4.1				
Олеиновая	C18:1	жирных кислот, GCMS-	26.3				
Линолевая	C18:2	QP2010 Ultra, колонка	61.8				
Арахиновая	C20:0	Restek Rtx-5ms (30 м ×	0.3				
Гондоиновая	C20:1	0.32 мм × 0.25 мкм), газ	0.2				
Бегеновая	C22:0	носитель – гелий	1.0				

Таблица 7.13. Физико-химические свойства подсолнечного масла

Бо́льшее содержание ненасыщенных жиров (или триглицеридов) в подсолнечном масле, а, следовательно, и в смесевом сырье, сильнее затрудняет процесс их совместной гидропереработки и получение ультрачистого гидрогенизата, с одной стороны, а с другой, позволяет надежнее оценивать работу катализаторов.

Выход гидрогенизата, полученного при совместной гидроочистке, а также исследованные его характеристики суммированы в табл. 7.14.

Катализатор		Выход - гидрогенизата, - %	Характеристика гидрогенизата							
	Содержание РМ в сырье, % мас.				+					
			S,	N,	БАУ ¹ ,	ТАУ ⁷ ,	$\Pi A \mathbf{Y}^{I},$	ЦЧ, п.	$^{l_{3act}}$	
		70	ppm	ppm	% мас.	% мас.	% мас.	- ЦЧ, п. 50.0 - 55.0 49.5 - 55.0 50.0 - 55.5	C	
Co-PMo/Al ₂ O ₃	0	98.5	40	10	1.0	0.3	1.3	50.0	-6.0	
	5	98.0	77	12	1.0	0.3	1.3	-	-	
	10	97.5	124	20	1.1	0.3	1.4	-	-	
	15	96.8	170	27	1.2	0.3	1.5	55.0	-0.5	
	0	98.7	52	5	1.2	0.4	1.5	49.5	-5.5	
$N_{\rm c}$ DM _o /A1 O	5	98.2	55	10	1.1	0.3	1.4	-	-	
NI-PMO/Al ₂ O ₃	10	97.4	62	15	1.1	0.3	1.4	-	-	
	15	96.7	70	17	1.1	0.2	1.3	55.0	-0.5	
Ni-PMo/C ₂ /Al ₂ O ₃	0	98.6	39	3	1.1	0.2	1.3	50.0	-6.0	
	5	98.2	46	7	1.1	0.2	1.3	-	-	
	10	97.7	46	10	1.1	0.2	1.3	-	-	
	15	96.7	50	13	1.1	0.2	1.3	55.5	-1.0	

Таблица 7.14. Выход и характеристики гидрогенизата, полученного при совместной гидроочистке ПДФ и РМ

¹ – БАУ, ТАУ и ПАУ – би-, три- и полициклические ароматические углеводороды; ² – цетановое число;

³ – температура застывания.

В условиях совместной гидроочистки выход гидрогенизата снижается до 96.7 % вследствие протекания реакций ГДО триглицеридов с образованием пропана, СО, СО₂, H₂O и метана (из обратной реакции паровой конверсии СО (так называемых реакций метанирования)) [377-379,382,468].

Превращения триглицеридов контролировали методом ИК-спектроскопии (**рис. 7.32**).





Полосы поглощения в области 1350 и 1750 см⁻¹ на ИК-спектре смесевого сырья соответствуют С–О–С и С=О валентным колебаниям триглицеридов, соответственно. Исчезновение этих полос поглощения во всех гидрогенизатах свидетельствовало о полной конверсии триглицеридов в выбранных условиях. Кроме того, на ИК-спектрах и сырья, и гидрогенизатов присутствовали интенсивные полосы поглощения при 2800-3000 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям С-Н и при 1400-1600 см⁻¹, которые относятся с деформационным колебаниям связей –СН₂ и –СН₃.

С увеличением содержания РМ в сырье остаточное содержание серы в гидрогенизате, полученном на Co-PMo/Al₂O₃ катализаторе, возрастает в несколько раз (**рис. 7.33**).



Рис. 7.33. Зависимость остаточного содержания серы в гидрогенизате, полученном в процессе совместной гидроочистки ПДФ и РМ, от содержания РМ в сырье $T = 340^{\ 0}$ С, $P = 4.0 \ M\Pi a$, $OC\Pi C = 2.0 \ u^{-1}$, $K_u = 500 \ h\pi/\pi$

На Ni-PMo/*Sup* образцах содержание серы в гидрогенизате практически не меняется при добавлении PM. Такие эффекты обусловлены различными величинами констант адсорбции кислородсодержащих ингибиторов (*paзd. 7.2*), а также образующегося CO.

Ni-PMo/C_{2.0}/Al₂O₃ катализатор более эффективен в процессе совместной гидроочистки ПДФ и PM. Содержание азота снижается симбатно изменению концентрации серы, а содержание ароматических углеводородов не изменяется при вовлечении PM в гидроочистку. При гидроочистке сырья с содержанием PM 15 % мас. ЦЧ гидрогенизата увеличивается на 5 п., что связано с превращением триглицеридов в линейные *н*-алканы, при этом закономерно повышается температура застывания на ~ 5 0 С (табл. 7.14).

Зависимости содержания серы в гидрогенизате от времени контакта сырья с катализатором показаны на рис. 7.34.



Рис. 7.34. Зависимость содержания серы в гидрогенизате от времени контакта сырья с катализатором (1/ОСПС) на Co-PMo/Al₂O₃ (а) и Ni-PMo/Al₂O₃ (б). Маркеры – экспериментальные данные, линии – теоретические.

Были определены кинетические параметры реакций ГДС в гидроочистке ПДФ и смеси ПДФ (85%) +РМ (15%). Порядок процесса ГДС по общему содержанию серы находили эмпирически, проверяя адекватность описания экспериментальных концентраций общей серы в гидрогенизате с помощью кинетического уравнения с переменным порядком по этому реагенту. Далее для зависимости коэффициента вариации (отношение среднего отклонения к среднему значению константы скорости) от порядка реакции находилась точка минимума, которая соответствовала порядку реакции, наиболее близко описывающему полученные зависимости содержания серы в гидрогенизате от времени контакта сырья с катализатором.

На Co-PMo/Al₂O₃ катализаторе в гидроочистке ПДФ порядок реакции ГДС по общей сере n = 1.3, а в гидроочистке смесевого сырья – 1.5 (**рис. 7.35**).



Рис. 7.35. Зависимость концентрации серы в гидрогенизате от времени контакта сырья с катализатором в процессе гидроочистки ПДФ и смеси ПДФ(85%)-РМ(15%) на Co-PMo/Al₂O₃

На Ni-PMo/Al₂O₃ катализаторе n = 1.4 в гидроочистке и ПДФ, и смесевого сырья.

Константу скорости ГДС рассчитывали по уравнению:

$$k_{\Gamma \Delta C} = \frac{C_s^{1-n} - C_s^{0^{1-n}}}{\tau \cdot (1-n)},$$
(7.11)

где *C*_s и *C*_s⁰ – концентрации серы в гидрогенизате и сырье, соответственно, ppm, *т* – время контакта сырья с катализатором, равно 1/ОСПС, ч.

Линеаризация зависимостей констант скоростей ГДС от температуры в координатах Аррениуса (**рис. 7.36**) позволила рассчитать значения кажущихся энергий активации $E_A^{\#}$ реакций ГДС в процессе гидроочистки ПДФ и смесевого с РМ сырья.



Рис. 7.36. Аррениусовская зависимость констант скоростей ГДС на Co(Ni)-PMo/Sup катализаторах в гидроочистке ПДФ (закрашенные маркеры) и смеси ПДФ(85%)+PM(15%) (пустые маркеры)

 $E_{\rm A}^{\#}$ равна 110 – 150 кДж/моль (**табл. 7.15**), что соответствует значениям, приведенным в литературе [2] для процессов гидроочистки нефтяных фракций.

Катализатор	Сырье	п	$E_{\mathrm{A}}^{\ \#}$, кДж/моль	ΔT^{I} , ${}^{0}C$
C_{0} DM ₀ /A1 O	ПДФ	1.3	109 ± 5	-
$CO-PIMO/AI_2O_3$	ПДФ(85%)+РМ(15%)	1.5	130 ± 4	+19
Ni-PMo/Al ₂ O ₃	ПДФ	1.4	133 ± 4	-
	ПДФ(85%)+РМ(15%)	1.4	125 ± 4	+3
Ni-PMo/C ₂ /Al ₂ O ₃	ПДФ	1.4	132 ± 5	-
	ПДФ(85%)+РМ(15%)	1.4	131 ± 4	-

Таблица 7.15. Значения порядка реакции ГДС по сере (*n*), кажущейся энергии активации и прироста температуры в процессе гидроочистки ПДФ и смеси ПДФ и РМ

¹ – необходимый прирост температуры для получения гидрогенизата с содержанием серы 50 ppm

На основании кинетических данных был рассчитан необходимый прирост температуры (ΔT) проведения процесса гидроочистки смесевого сырья по

сравнению с ПДФ для получения гидрогенизата с содержанием серы 50 ppm при прочих равных условиях (табл. 7.15). При использовании Co-PMo/Al₂O₃ катализатора и получении гидрогенизата с содержанием серы не более 50 ppm вовлечение PM необходимо компенсировать повышением температуры процесса на 19 ± 2 ⁰C. Применение Ni-PMo/*Sup* катализаторов позволяет намного энергоэффективнее (без изменения температуры (табл. 7.15)) проводить процесс совместной гидроочистки ПДФ и PM.

Стабильность катализаторов оценивали в жестких условиях по ускоренной степени дезактивации: для этого поднимали температуру процесса до 380 °С (режим УД) при ГО смесевого сырья (табл. 7.16).

	Условия процесса ГО					Содержание в		C	Степень	
Катализатор						гидрогенизате		дезак	дезактивации, %	
	Режим	Τ,	ОСПС,	P,	К,		S,	ПАУ,	Dda	Dd
		°C	ч ⁻¹	МПа	нл/л		ppm	% мас.	$Du_{\rm S}$	$Du_{\Pi AY}$
Co-PMo/Al ₂ O ₃	И1	340	2.0	4.0	500		170	1.5		
	УД	380	2.0	1.0	150		957	5.6	318	60
	И2	340	2.0	4.0	500		710	2.4		
Ni-PMo/Al ₂ O ₃	И1	340	2.0	4.0	500		70	1.3		
	УД	380	2.0	1.0	150		300	4.2	263	43
	И2	340	2.0	4.0	500		254	1.9		
Ni-PMo/C ₂ /Al ₂ O ₃	И1	340	2.0	4.0	500		50	1.3		
	УД	380	2.0	1.0	150		231	3.9	184	18
	И2	340	2.0	4.0	500		142	1.6		

Таблица 7.16. Условия и результаты определения ускоренной дезактивации катализаторов

Процесс проводили в течение 50 ч. Далее следовал режим И2, аналогичный первоначальному И1.

Поведение катализаторов существенно отличается (рис. 7.37).



Рис. 7.37. Остаточное содержание серы в гидрогенизатах, полученных в процессе гидроочистки ПДФ и смесевого сырья ПДФ с РМ (15 % мас.) на Co-PMo/Al₂O₃ и Ni-PMo/Al₂O₃ катализаторах

В условиях повышенной температуры 380 °С и пониженного парциального давления водорода (давление водорода 1.0 МПа, соотношение H_2 /сырье 150 нл/л) содержание серы и ПАУ в гидрогенизатах, полученных на Co-PMo/Al₂O₃ катализаторе, возрастает до 957 ррт и 5.6 % мас., соответственно. На Ni-PMo/Al₂O₃ катализаторе, содержание серы и ПАУ в гидрогенизатах возрастает до 300 ррт и 4.2 % мас., соответственно. Степень дезактивации в ГДС и ГИД ПАУ Co-PMo/Al₂O₃ катализатора выше, чем Ni-PMo/Al₂O₃. Кроме того, оба типа катализаторов в большей степени теряют ГДС активность, чем ГИД способность. Содержание кокса в отработанных катализаторах также свидетельствует в пользу того, что Ni-PMo/Al₂O₃ катализатор более стабилен.

Степень дезактивации катализаторов в гидроочистке ПДФ и РМ значительно выше, чем значения, установленные при изучении стабильности в гидроочистке ПДФ и газойлей вторичных процессов, равные 15-30 % (*paзd. 3.3.3*). Со-PMo/Al₂O₃ катализатор более существенно подвергается дезактивации, чем Ni-PMo/*Sup* образцы. Ni-PMo/C₂/Al₂O₃ катализатор на основе зауглероженного Al₂O₃ проявляет наибольшую стабильность среди изученных систем. Выводы из главы 7:

- Схожие зависимости активности XMo₆S/Al₂O₃ катализаторов в ГДО гваякола, ГДС тиофена и ГИД бензола от типа металла X указывают на близкую природу активных центров в изученных превращениях.
- 2. Изучено влияние хинолина, додекановой кислоты и гваякола на глубину и селективность превращений ДБТ и нафталина в процессе совместной гидроочистки на Co(Ni)Mo₆S/Al₂O₃ катализаторах. Наиболее сильным ингибитором реакций ГДС и ГИД является хинолин на обоих катализаторах. Кажущаяся константа адсорбции додекановой кислоты выше, чем у гваякола на CoMo₆S/Al₂O₃, и, наоборот, ниже на NiMo₆S/Al₂O₃ катализаторе. Совместную ГО фенолпроизводных соединений бионефти и нефтяных фракций целесообразно проводить на CoMo катализаторах, а триглицеридов на NiMo.
- 3. Пониженная стационарная активность цеолитсодержащих катализаторов обусловлена высокой степенью их дезактивации. Для ГДО растительного сырья предпочтительны катализаторы, нанесенные на более инертные подложки. Использование зауглероженного Al₂O₃ позволяет преодолеть недостатки углеродных подложек и сохранить достоинства Al₂O₃.
- 4. Активность катализатора в ГДО гваякола и олеиновой кислоты возрастает с уменьшением размера частиц CoMoS фазы и с ростом содержания CoMo центров.
- 5. Частота оборотов в ГДО гваякола на СоМо центрах растет с уменьшением средней длины активной фазы и степени промотирования ребер кристаллитов. В зависимости от природы носителя частота оборотов для СоМо центров Со₆- PMo₁₂S/Sup катализаторов снижается в ряду: SiO₂ > Al₂O₃ > ZrO₂ ≈ TiO₂. Дальнейшее совершенствование катализаторов ГДО может развиваться путем снижения длины активной фазы, увеличивая содержание активных центров и оптимизируя степень декорирования промотором кристаллитов MoS₂.
- 6. В гидроочистке смесевого сырья ПДФ с РМ (15 % мас.) на Co(Ni)-PMo/Sup катализаторах в условиях, близких к промышленным, конверсия

триглицеридов составляет 100 %. При этом получается ультрачистый гидрогенизат с выходом 96.7 %, имеющий большее ЦЧ (на 5 п.) и температуру застывания (на + 5 0 C) по сравнению с гидрогенизатом из ПДФ.

- 7. При использовании Co-PMo/Al₂O₃ катализатора в совместной гидроочистке вовлечение PM необходимо компенсировать повышением температуры процесса на 19 ⁰C. Ni-PMo/Sup катализаторы позволяют более энергоэффективно (без изменения температуры) проводить тот же самый процесс.
- 8. Катализаторы в большей степени подвержены дезактивации сырьем, содержащим РМ, чем газойлями вторичных процессов переработки нефти. При этом Co-PMo/Al₂O₃ катализатор более существенно подвергается дезактивации, чем Ni-PMo/Sup. Катализатор на основе зауглероженного оксида алюминия Ni-PMo/C₂/Al₂O₃ проявляет наибольшую стабильность среди изученных систем.

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

Восьмая глава посвящена развитию концепции межслойной динамики и созданию «динамической» модели активных центров сульфидов переходных металлов и состоит из двух разделов. В *разд. 8.1* представлены литературные данные и собственные экспериментальные результаты, лежащие в основе «динамической» модели. Принципы молекулярного дизайна катализаторов гидроочистки различной функциональной направленности сформулированы в *разд. 8.2*.

8.1 Экспериментальные результаты, лежащие в основе «динамической» модели

Современные теоретические представления катализе сульфидами 0 переходных металлов базируются на трех основных моделях: модели Co(Ni)MoS фазы, электронной модели промотирования и «рёберно-обручевой» модели. Эти модели часто используются для объяснения многих эмпирических корреляций между каталитическими свойствами и составом и/или строением активного компонента. Существенным ограничением их использования для создания новых катализаторов является то, что они позволяют рассмотреть только частные влияния природы промотора и морфологии непромотированной вопросы активной фазы на каталитические свойства. Именно поэтому мы предложили и развиваем новую «динамическую» модель функционирования активных центров катализатора, основываясь как на экспериментальных данных, так И на фундаментальных концепциях катализа сульфидами [657-659].

Радиоизотопные исследования динамики активных центров катализаторов на основе сульфидов переходных металлов

Применение изотопов ³⁵S и ³H для изучения механизма ГДС тиофена позволило установить Когану с соавт. [93,660-663], что в процессе ГДС происходит вытеснение части серы катализатора («подвижная» сера) серой, тиофена. Был предложен «вытеснительный» механизм поступающей из превращения тиофена на поверхности сульфидного катализатора [94,664,665], согласно которому при адсорбции тиофена (или иного сероорганического соединения) на анионную вакансию приводит к переходу катализатора в метастабильное состояние из-за нарушения отношения числа поверхностных SHанионных вакансий. Гидрогенолиз С-S связи и образование групп и углеводородного фрагмента сероорганического соединения происходит С участием обратимо И диссоциативно адсорбированного водорода И сопровождается образованием новой SH-группы, что приводит к изменению соотношения между числом анионных вакансий и SH-групп, т.е. катализатор переходит в т.н. «метастабильное» состояние. Удаление SH-группы происходит при её взаимодействии с H₂ и последующим образованием H₂S и катализатор выходит из метастабильного состояния. Значительный кинетический изотопный эффект (КИЭФ H/T = 60), наблюдаемый при проведении реакции ГДС тиофена в атмосфере водорода, меченного тритием, свидетельствует о том, что разрыв Н-Н связи в молекуле H₂ является наиболее медленной стадией и лимитирует реакцию в целом. Был предложен механизм взаимодействия SH-группы катализатора с H₂ газовой фазы [95]. Согласно предложенному механизму (схема 1), молекулярный водород координируется одним атомом на SH-группе катализатора.



Схема 1. Механизм взаимодействия поверхностной SH-группы катализатора с водородом газовой фазы [95].

В результате в колебательном спектре переходного комплекса появляется деформационная составляющая, которая и является причиной большого КИЭФ [666].

Был разработан метод оценки количества и подвижности сульфидной серы, участвующей в образовании H₂S при гидрогенолизе тиофена, а также количества и реакционной способности активных центров, участвующих в реакциях [94,667]. Было показано, что «подвижная» сера непромотированного MoS_2 катализатора однородна по реакционной способности, как и связанные с ней активные центры. Промотированный Со или Ni катализатор содержит два типа «подвижной» серы, различающиеся реакционной способностью, и, соответственно, два типа активных центров – «быстрые» и «медленные». Доля сульфидной серы в активной поверхности непромотированных MoS_2/Al_2O_3 катализаторов составляет примерно 50 %, а промотированных катализаторов – примерно 75 % [94,667]. Однако строение этих центров оставалось невыясненным.

Недавно с использованием метода DFT была изучена реакция молекулы водорода с SH-группой на ребре дисульфида молибдена [668]. В расчетах использовалась ленточная модель. Был рассчитан энергетический профиль реакции молекулярного водорода и SH-группы на 50% сульфидированном Моребре с образованием мостикового гидрида и молекулы сероводорода (схема 2а).

Энергия активации процесса 1.35 эВ, эндотермический эффект составляет 0.96 эВ. В этом процессе образование S-H связи происходит одновременно с разрывом H-H связи. Высокая энергия активации свидетельствует о том, что эта стадия является ключевой для процесса ГДС на Мо-ребре. Полученные данные уточняют ранее предложенный механизм образования координационноненасыщенных центров [94] и подтверждают ранее предложенную схему 1 [95].

Кроме того, было рассчитаны энергетические параметры S-ребра кристаллита MoS₂ в условиях реакции и было показано, что оно может адсорбировать сероводород газовой фазы с образованием дополнительной SH-группы. Также был изучен энергетический профиль реакции молекулы водорода и SH-группы на 62.5% сульфидированном S-ребре (схема 2б).



Схема 2а. Энергетический профиль реакции Surf-SH + H_2 = Surf-H + H_2S



Схема 26. Энергетический профиль реакции Surf-SH+H₂=Surf-H+H₂S на S-ребре

Установлено, что энергия активации процесса 1.20 эВ, эндотермический эффект составляет 1.13 эВ. Процесс проходит через стадию диссоциативной адсорбции водорода на атоме металла с энергией активации 0.78 эВ. Этот результат говорит о том, что ключевым этапом в реакции гидрообессеривания на S-ребре является перенос водорода с атома металла на атом серы. Результаты расчетов показывают, что в одном слое кристаллита возможно существование ребер с различной степенью сульфидирования (62.5% для S-ребра и 37.5% для Мо-ребра).

Изучены пути миграции гидридного водорода на 50%-сульфидированном Sребре (барьер 1.22 эВ) и гидросульфидного на 50%-сульфидированном Мо-ребре (барьер 1.29 эВ). Полученные высокие значения энергии активации свидетельствует о незначительной роли миграции водорода вдоль ребра в каталитической активности дисульфида молибдена.

Миграция атомов промотора в процессе гидроочистки

Миграция В атомов промотора процессе гидроочистки различного была обнаружена в [17,80,122,123,317,531,669] с углеводородного сырья помощью исследования свежих и отработанных катализаторов методами РФЭС и EXAFS и рассматривается в настоящее время как один из возможных механизмов дезактивации сульфидных катализаторов. В процессе работы катализаторов часть атомов промотора удаляется из активной фазы Co(Ni)MoS, образуя малоактивный сульфид никеля или кобальта. Тип промотора существенно влияет на механизм дезактивации катализаторов и скорость миграции промотора: никель более склонен к агломерации в отдельный сульфид, чем кобальт [122,123]. При изучении каталитических И физико-химических свойств сульфидных катализаторов, нанесенных на зауглероженный оксид алюминия с различным содержанием углерода, мы также обнаружили, что в условиях реакции активная фаза может терять часть атомов никель [529] (разд. 4.1).

Изучая методами РФЭС и ПЭМВР генезис CoMoS фазы, полученной на основе гетерополисоединений и цитрата кобальта [531] (*разд. 3.3*), мы также обнаружили, что в процессе дезактивации катализаторов атомы кобальта перемещаются из активной CoMoS-фазы в частицы Co_9S_8 . Процесс такой миграции существенно зависит от метода сульфидирования: в случае катализатора, сульфидированного жидкофазно с использованием растворенного в сырье диметилдисульфида, удаление атомов промотора происходит медленнее, чем для того же образца, сульфидированного газофазным способом смесью H_2S/H_2 .

8.2 Основные теоретические положения концепции «межслойной» динамики

Идеальная структура кластера MoS_2 состоит из слоёв сульфида молибдена гексагональной или (реже) треугольной формы, с ребрами, ограниченными терминальной серой (S-ребро, 100 % сульфидированное) и терминальным Мо (Мо-ребро, 100 % восстановленное). В основе «динамической» модели лежит положение о том, что в пакете MoS_2 соседние слои расположены таким образом, что S-ребро находится рядом с Mo-ребром. В условиях реакции степень сульфидирования рёбер бывает различна. Для MoS_2 катализатора наиболее стабильными являются Mo- и S-ребра со степенью сульфидирования 50% [83,88,326]. Следовательно, возможен переход серы с S-ребра на Mo-ребро. В промотированном катализаторе атомы промотора расположены на рёбрах слоев.

Аналогично активации молекулярного водорода на активной фазе MoS_2 (схема 1), мы предложили механизм для промотированного CoMoS катализатора (схема 3), согласно которому молекулярный водород также подвергается гетеролитической активации. После взаимодействия молекулярного водорода с мостиковой серой промотированного кобальтом Мо-ребра катализатора происходит гетеролитическая диссоциация H_2 с образованием SH группы и гидридного водорода, связанного с Co (схема 3, стадии а – с).



Схема 3. Механизм взаимодействия H₂ с мостиковой серой промотированного кобальтом Мо-ребра и последующие превращения Мо-ребра: гетеролитическая диссоциация H₂ на Мо-ребре между атомами Со и S (a - c), перенос электронной плотности от Со к Мо (d) и образование H₂S на Мо-ребре (e - f) и его последующая миграция на соседнее S-ребро (g) [657].

предполагает, что гидридный водород инициирует передачу Модель электронной плотности от Со к Мо (схема 3, d). Одновременно с этим гидридный водород становится положительно заряженным и удаляется от атома Со к SHгруппе с образованием H₂S (схема 2, e-f). Ослабленная связь Mo-S, облегчает процесс образования молекулы сероводорода и её десорбции (схема 3, g). Так как соседнее S-ребро частично восстановлено, то оно захватывает образованный H₂S. Процесс адсорбции H_2S требует активации на вакансии не И идет самопроизвольно [88].

Промежуточная структура, образованная на Мо-ребре, содержит слабо связанные атомы Со. В этом состоянии атомы Со отталкиваются от одноимённо заряженных атомов молибдена Мо-ребра и способны притягиваться к атомам серы соседнего S-ребра. Как результат, атомы Со мигрируют от Мо-ребра к полностью сульфидированному S-ребру. После удаления водорода с S-ребра (возможно в газовую фазу, носитель или соседние ребра) и перестройки Мо-ребра S-ребро, промотированное атомами Со, взаимодействует с водородом из газовой фазы [657]. На этом этапе Мо-ребро частично восстановлено (степень

сульфидирования около 50 %), B время как S-ребро полностью то сульфидировано. Взаимодействие H₂ с S-ребром происходит аналогично взаимодействию H₂ с Мо-ребром (схема 3): через гетеролитическую диссоциацию молекул Н₂ на атомах серы S-ребра и образование гидридного водорода на Со атомах. После электронного переноса гидридный водород изменяет свой электрический заряд и взаимодействует с SH-группой с образованием H₂S на Sребре. Далее H₂S мигрирует снова к Мо-ребру. Подобно механизму удаления атомов Со из Мо-ребра атомы Со S-ребра оказываются под действием притяжения атомов серы Мо-ребра и одновременно отталкиваются от атомов Мо S-ребра. Это приводит к миграции атомов Со к сульфидированному Мо-ребру. После удаления водорода из Мо-ребра система двух ребер соседних плит промотированного MoS_2 приходит первоначальное сульфидированное В состояние Мо- и S-ребер.

При адсорбции тиофена на вакансии, находящейся на промотированном Моребре, электронная плотность серы тиофена компенсирует заряд на Мо и взаимное отталкивание Со и Мо исчезает и Со не переходит на соседний слой. Связь Со-Н ослабляется и водород, находящийся на Со, присоединяется к SHгруппе, локализованной на S-ребре соседнего слоя кристаллита CoMoS, с образованием H₂S, который десорбируется в газовую фазу, формируя новую вакансию на непромотированном S-ребре.

Этот механизм согласуется с данными радиоизотопных исследований [93-95,660-665], из которых также следует, что «быстрые» центры – это центры, промотированные кобальтом. Согласно «динамической» модели в атмосфере водорода «быстрые» и «медленные» центры постоянно превращаются друг в друга (процесс осцилляции) и частота таких превращений определяет число вакансий, готовых адсорбировать тиофен или другую сероорганическую молекулу. Поэтому «быстрый» центр, ответственный за обессеривание, включает два единичных кластера, расположенных на соседних слоях кристаллитов (**рис. 4.15**), а «медленный» центр и «пустой» центр (ПЦ), ответственные за гидрирование, являются единичными Мо кластерами. Согласно выдвинутой

концепции «быстрые» центры располагаются на двух терминальных позициях ребер промотированных кобальтом или никелем кристаллитов MoS₂: либо на двух соседних слоях, образуя активный центр II-типа, либо на одном слое, образуя центр I-типа.

Медленные центры, представляющие собой непромотированные единичные кластеры сульфида молибдена, располагаются на «обручах» - верхних кромках кристаллитов MoS_2 . Данная модель предполагает возможность взаимного превращения «быстрых» центров в «медленные» или в «пустые» и, наоборот, путем перехода промотора от одного единичного кластера к другому. Частота таких переходов определяет скорость образования вакансий, а значит, и каталитическую активность промотированных катализаторов. В случае непромотированного катализатора MoS_2 превращения (ГДС и ГИД) происходят на «медленных центрах». Каждый такой центр расположен на одном ребре (слое), что не предполагает взаимодействия между слоями.

Динамическая модель позволяет объяснить влияние морфологии активной фазы на селективность ГИД/ГДС – увеличение высоты (числа слоев) кристаллита MoS₂ способствует увеличению ГДС активности, а увеличение ширины кристаллита, а значит, и периметра, т.е. «обруча» – увеличению ГИД активности, так и постулируемое «рёберно-обручевой» моделью расположение центров гидрирования (на обручах) и обессеривания (на рёбрах) [72,79,121]. Кроме того, она соответствует представлениям о высокой эффективности «смешанных активных центрах», развиваемых Raybaud с соавт. [115], и позволяет объяснить взаимосвязи «активность-свойство» для исследованных гидрокаталитических превращений.

8.3 Принципы молекулярного дизайна сульфидных катализаторов различной функциональной направленности

Наблюдаемые в работе зависимости частоты оборотов активных центров от длины наночастиц активной фазы CoMoS (*paзd. 3.2, 4.1, 7.3*), NiCoMoS (*paзd. 5.1*), NiWS (*paзd. 4.2* и 5.3) и KCoMoS (*paзd. 6.2*) и степени промотирования кристаллитов MoS_2 или WS_2 соответствуют динамической модели и позволяют выработать критерии, которым должны отвечать катализаторы гидроочистки различной функциональной направленности (**табл. 8.1**).

Таблица 8.1. Принципы создания Co(Ni)Mo(W)S фазы катализаторов с заданным свойствами

Процесс	Состав	Морфологи	ия частиц	Степень	Содержание	Активация и	Ссылки
	активной	Среднее	Средняя	промотиро	активных	спилловер	
	фазы	число	длина	вания	центров	водорода	
		слоев	частиц,	кристалли	Co(Ni)Mo(W),		
		$Mo(W)S_2 B$	HM	tob MoS_2	% мас.		
		упаковке		или WS_2			
Глубокая	CoMoS	≥ 1	2 - 4	0.1-0.6	> 0.6	Необходимы	[516,528,
гидроочистка	NiMoS						534,553[
бензинов							
Глубокая	CoMoS,	≥1.6	2 - 3	0.1 – 0.3	> 1.2	Необходимы	[507,516,
гидроочистка	NiMoS,						529-531,
нефтяных	NiCoMoS,						533,534,
фракций и	NiWS,						558,580,
остатков	NiMoWS						601-603]
Совместная	NiMoS,	≥1.6	2 - 3	0.1 – 0.3	> 1.2	Необходимы	[644-646]
гидропереработка	n NiWS,						
нефтяного и	NiMoWS						
растительного							
сырья							
Селективная	KCoMoS	≥ 1	\geq 5	0.9 – 1.0	0.6-0.9	Должны	[516,612,
гидроочистка						отсутствовать	659]
БКК							
Получение	KCoMoS	≥ 2	≥ 6	0.9 – 1.0	0.6-0.9	Должны	[642,643,
спиртов из						отсутствовать	659]
синтез-газа							

Выводы из главы 8:

На основе развитой концепции межслойной динамики активных центров предложены обоснования ключевых положений трёх базовых моделей, лежащих в основе современных представлений о механизме катализа сульфидами переходных металлов (Мо, Со), и даны граничные условия работы этих моделей.

Основные положения концепции межслойной динамики включают следующие положения:

- Механизм катализа сульфидами переходных металлов включает стадии обмена атомами серы, промотора (Co,Ni), водорода и вакансий между слоями кристаллита MoS₂. Скорость (частота) таких перемещений характеризует активность катализатора. «Динамическая» модель объясняет изменение состава Co(Ni)-Mo-S фазы в условиях реакции подвижностью атомов серы и промотора, перемещающихся между слоями сульфида молибдена.
- Перенос электрона от атома промотора на молибден, последующее ослабление связи Mo-S и образование вакансии инициируются гетеролитической диссоциацией молекулярного водорода с образованием H⁺ и H⁻ и адсорбцией гидридного водорода на атоме промотора.
- Вероятность промотирования активных центров, расположенных на рёбрах MoS₂ в два раза выше, чем центров, расположенных на обручах. Поэтому на рёбрах преимущественно происходят реакции обессеривания, а на обручах – реакции гидрирования.
- Центры обессеривания представляют собой совокупность двух единичных кластеров сульфида молибдена, один из которых промотирован Ni или Co. Центры гидрирования представляют собой единичные кластеры непромотированного сульфида молибдена.

Предложенная модель позволяет выработать критерии оценки эффективности работы катализаторов гидроочистки.

Разработаны принципы создания эффективных сульфидных катализаторов для различных гидрокаталитических превращений.

выводы

- Установлены принципы молекулярного дизайна катализаторов гидроочистки на основе использования гетерополисоединений, хелатонов и зауглероженных носителей.
- 2. Показано, что каталитические свойства XMo_6S/Al_2O_3 Ni- XMo_6S/Al_2O_3 катализаторов существенно зависят от природы гетероатома X в ГПС типа Андерсона, который в соответствии с «электронной» теорией промотирования изменяет электронную плотность на атоме Мо в смешанной XMoS активной фазе. Наибольшей активностью в реакциях ГДС, ГИД и ГДО обладают катализаторы с X = Co и Ni. CoMo₆S/Al₂O₃ катализатор показал наибольший коэффициент селективности в гидроочистке смеси тиофена и гексена-1.
- 3. Обнаружено, что совместное использование Co₂Mo₁₀ГПА и хелатных комплексов для синтеза катализаторов гидроочистки обеспечивает более селективное образование CoMoS фазы, при этом природа хелатона оказывает существенное влияние на морфологию, состав частиц CoMoS фазы и каталитические свойства:
 - активность Co₃[*Chel*]-Co₂Mo₁₀/Al₂O₃ катализаторов в гидроочистке тиофена и *н*-гексена-1 выше, чем у образца, не содержащего хелатона; катализатор с ЛК показывал самую высокую ГДС и ГИД активности, а также коэффициент селективности S_{HDS/HYDO};
 - активные центры ГДС и ГИД «легких» молекул (тиофен, *н*-гексан-1) расположены на всех частицах CoMoS фазы; напротив, для «тяжелых» молекул, таких как ДБТ и 4,6-ДМДБТ, проявляющих стерические эффекты, установлена структурная чувствительность: константы скорости ГДС ДБТ и 4,6-ДМДБТ лучше коррелируют с эффективным содержанием Со в полислойных частицах C[']_{CoMoS}.
 - подробный анализ морфологии катализатора относительно второго структурного фактора (C'_{сомоб}) показывает, что только катализаторы , содержащие ЛК и ВК , имеют бо́льшую долю промотора в полислойных

частицах CoMoS фазы, что и объясняет их высокую активность в ГДС ДБТ, 4,6-ДМДБТ и гидроочистке дизельных фракций.

- коэффициента селективности S_{HDS/HYDO} линейно зависит от средней длины частиц CoMoS фазы и числа CoMo центров, расположенных на ребрах; показано, что при прочих равных условиях катализатор, обладающий высоким значением длины и максимальной степенью промотирования кристаллитов MoS₂, будет обладать наибольшим коэффициентом селективности в гидроочистке БКК.
- 4. Установлены закономерности формирования CoMoS фазы в процессах газо- и жидкофазного сульфидирования.
 - при газофазном сульфидировании сначала происходит формирование нанокластеров MoS₂ с недостатком атомов промотора из структуры Co₂Mo₁₀ГПА, а затем закрепление атомов Co на ребрах, образованных при разрушении цитратного комплекса;
 - в случае жидкофазного сульфидирования оба металла сульфидируются одновременно с образованием CoMoS фазы II типа на низкотемпературной стадии (230 °C); далее на высокотемпературной стадии (340 °C) происходит увеличение линейных размеров частиц.
 - катализатор, сульфидированный газофазным способом, содержит бо́льшее количеством СоМо центров и обладает более высокой активностью в гидроочистке дизельных фракций, но меньшей стабильностью, по сравнению с жидкофазно сульфидированным аналогом; меньшая стабильность обусловлена бо́льшей потерей Со в неактивные частицы, а также образованием бо́льшего количества кокса в связ и с его более высокой начальной активностью.
- Использование зауглероженных носителей C_x/Al₂O₃ для синтеза Co(Ni)Mo(W)S катализаторов приводит к увеличению активности в реакциях гидрирования и гидрогенолиза гетероатомных соединений.

- рост активности Co(Ni)MoS/C_x/Al₂O₃ катализаторов обусловлен увеличением дисперсности частиц активной фазы и числа слоев MoS₂ в упаковке;
- в случае NiWS/C_x/Al₂O₃ катализаторов, увеличение активности происходит благодаря возрастанию глубины сульфидирования Ni и W, а также содержания Ni в составе кристаллитов NiWS.
- Установлено, что триметаллические катализаторы NiCoMoS/Al₂O₃ более активны в ГДС ДБТ, чем CoMoS/Al₂O₃ образцы, благодаря наличию CoMo и NiMo центров, доступных для реактантов.
- 7. Частота оборотов активных центров в изученных реакциях ГДС, ГИД, ГДА и ГДО на Co(Ni)Mo(W)S/Al₂O₃ катализаторах возрастает при снижении степени промотирования ребер кристаллитов и средней длины частиц активной фазы.
- 8. Исследована роль сульфида кобальта на поверхности CoMoS/Al₂O₃ катализаторов. Частота оборотов CoMo центров возрастает в ~ 1.5. в ГДС ДБТ и ГДА хинолина, а также в 2.1 раза в ГДС 4,6-ДМДБТ благодаря наличию источника активированного водорода частиц Co₉S₈. С ростом температуры процесса эффект спилловера снижается.
- Добавление калия в CoMo/Al₂O₃ катализатор приводит к существенным изменениям состава и морфологии сульфидных частиц, а также их каталитических свойств:
 - возрастает степень сульфидирования Со и Мо, а также содержание CoMoS фазы, увеличивается средняя длина и число слоев MoS₂ в упаковке;
 - активность катализаторов и в ГИД гексена, и в ГДС тиофена снижается, при этом коэффициент селективности возрастает в силу бо́льшей чувствительностью центров ГИД по сравнению с центрами ГДС к частичному отравлению щелочным металлом;
 - выход спиртов, получаемых из синтез-газа, возрастает на порядок, а реакции образования углеводородов, наоборот, подавляются.
- 10.В зависимости от природы носителя частота оборотов СоМо центров в ГДО гваякола снижается в ряду: SiO₂ > Al₂O₃ > ZrO₂ ≈ TiO₂. Для ГДО растительного

сырья предпочтительны катализаторы, нанесенные на более инертные подложки. Использование зауглероженного Al_2O_3 позволяет преодолеть недостатки углеродных носителей и сохранить достоинства Al_2O_3 . Катализатор Ni-PMo/C₂/Al₂O₃ позволяет энергоэффективно проводить процесс совместной гидроочистки ПДФ и PM, а также проявляет наибольшую стабильность среди изученных систем.

- 11.Предложена «динамическая модель» работы активных центров сульфидов переходных металлов, а также разработаны принципы создания Co(Ni)Mo(W)S фазы катализаторов гидроочистки с заданным свойствами.
- 12. Разработаны составы и способы новых катализаторов для процессов:
 - глубокой гидроочистки прямогонных и вторичных дизельных фракций с целью получения ультрачистых дизельных топлив;
 - глубокой гидроочистки тяжелого вакуумного газойля;
 - селективной гидроочистки бензинов БКК с сохранением октанового числа;
 - совместной гидроочистки растительного масла и дизельных фракций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Toulhoat, H.; Raybaud, P. "Catalysis by transition metal sulfides: from molecular theory to industrial application". // *IFP Energies nouvelles*; **2013**; 832.
- 2 Stanislaus, A.; Marafi, A.; Rana, M.S. "Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production". // *Catal. Today*; **2010**;*153*; 1; 1-68.
- 3 Parlevliet, F.; Eijsbouts, S. "Research on sulfidic catalysts: Match between academia and industry". // *Catal. Today*; **2008**; *130*; 254-264.
- 4 Дуплякин, В.К.; "Современные проблемы российской нефтепереработки и отдельные задачи ее развития". // Рос. хим. ж.; **2008**; *51*; 11-22.
- 5 Pawelec, B.; Navarro, R.M.; Campos-Martin, J. M.; Fierro, J.L.G. "Towards near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review". // *Catal. Sci. Technol.*; **2011**; *1*; 23-42.
- 6 Huber, G.; Iborra, S.; Corma, A. "Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering". // A. Chem. Rev.; **2006**; 106; 4044-4098.
- 7 Lappas, A.A.; Bezergianni, S.; Vasalos, I.A. "Production of biofuels via co-processing in conventional refining processes". // Catal. Today.; 2009; 145; 55-62.
- 8 Demirbas, A. "Competitive liquid biofuels from biomass". // *Appl. Energy.*; **2011**; 88; 17-28.
- 9 Bui, V.N.; Toussaint, G.; Laurenti, D.; Mirodatos, C.; Geantet, C. "Co-processing of pyrolisis bio oils and gas oil for new generation of bio-fuels: Hydrodeoxygenation of guaïacol and SRGO mixed feed". // Catal. Today.; 2009; 143; 172-178.
- Fogassy, G.; Thegarid, N.; Toussaint, G.; van Veen, A.; Schuurman, Y.; Mirodatos, C.
 "Biomass derived feedstock co-processing with vacuum gas oil for second-generation fuel production in FCC units". // Appl. Catal. B.; 2010; 96; 476-485.
- 11 Choudhary, T.V.; Phillips, C.B. "Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation". // *Appl. Catal. A.*; **2011**; *397*; 1-12.
- 12 Mata, T.M.; Martins, A.A; Caetano, N.S. "Microalgae for biodiesel production and other applications: A review". // Renewable and Sustainable Energy Reviews; 2010; 14; 217-232.
- 13 Zhang, S.P.; Yan, Y.J.; Li, T.C.; Ren, Z.W. "Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass". // *Bioresour. Technol.*; **2005**; *96*; 545-550.
- 14 Furimsky, E. "Catalytic hydrodeoxygenation". // Appl. Catal. A.; 2000; 199; 147-190.
- 15 Van Looij, F.; Van der Laan, P.; Stork, V.H.J.; DiCamillo, D.J.; Swain, J. "Key parameters in deep hydrodesulfurization of diesel fuel". // Appl. Catal. A; 1998; 170; 1-12.
- 16 Topsøe, H. "The role of Co–Mo–S type structures in hydrotreating catalysts". // Appl. Catal. A.; **2007**; *322*; 3-8.
- 17 Okamoto, Y. "Novel molecular approaches to the structure activity relationships and unique characterizations of CoMo sulfide hydrodesulfurization catalysts for the

production of ultraclean fuels". // Bull. Chem. Soc. Jpn.; 2014; 87; 20-58.

- 18 Старцев, А.Н. "Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства". //Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео»; 2008; 206.
- 19 Leliveld, R.G.; Eijsbouts, S.E. "How a 70-year-old catalytic refinery process is still ever dependent on innovation". // *Catal. Today*; **2008**; *130*; 183-189.
- 20 Topsøe, H.; Clausen, B.S.; Massoth, F.E. "Hydrotreating catalysis. Science and technology". // Catalysis Science and Technology; **1996**; *11*; 310.
- 21 Постановление Правительства Российской Федерации от 27 февраля 2008 г., № 118, г. Москва. Технический регламент "О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту". // Российская газета; 2008; 47; 24.
- 22 Song, Ch. "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel". // *Catal. Today*; **2003**; *86*; 211-263.
- 23 Babich, I.V.; Moulijn, J.A. "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review". // *Fuel*; **2003**; *82*; 607-631.
- 24 Климов, О.В.; Пашигрева, А.В.; Бухтиярова, Г.А.; Кашкин, В.Н.; Носков, А.С.; Полункин, Я.М. "Используемые на российских нефтеперерабатывающих заводах современные катализаторы глубокой гидроочистки для получения малосернистого дизельного топлива по стандартам Евро-3 и Евро-4". // Катализ в промышленности; 2008; Спецвыпуск; 6-13.
- 25 Нефедов, Б.К. "Технологии и катализаторы глубокой гидроочистки моторных топлив для обеспечения требований нового стандарта Евро-4". // *Катализ в промышленности*; **2003**; *2*; 20-21.
- 26 [Электронный ресурс]. Итоги пятой международной конференции «Дизель 2015». Режим доступа: http://ati.su/Media/PrintArticle.aspx?ID=4373
- 27 [Электронный ресурс]. Данные Росстата. Режим доступа: http://www.gks.ru/
- 28 Ирисова, К.Н.; Талисман, Е.Л.; Смирнов, В.К. "Проблемы производства малосернистых дизельных топлив". // *XTTM*; **2003**; *1-2*; 21-24.
- 29 Moustafa, N.E.; Andersson, J.T. "Analysis of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in Egyptian petroleum condensate and volatile oils by gas chromatography with atomic emission detection". // *Fuel Processing Technology*; **2011**; *92*; 547-555.
- 30 Lee I.C.; Ubanyionwu, H.C. "Determination of sulfur contaminants in military jet fuels". // *Fuel*; **2008**; 87; 312-318.
- 31 Nylen, U.; Delgado, J. F.; Jaras, S.; Boutonnet, M. "Characterization of alkylated aromatic sulphur compounds in light cycle oil from hydrotreated vacuum gas oil using GC-SCD". // *Fuel Processing Technology*; **2004**; 86; 223-234.

- 32 Schade, T.; Andersson, J.T.; "Speciation of Alkylated Dibenzothiophenes in a Deeply Desulfurized Diesel Fuel". // *Energy & Fuels*; **2006**; *20*; 1614-1620.
- 33 Shin, S.; Yang, H.; Sakanishi, K.; Mochida, I.; Grudoski, D. A.; Shinn, J. H. "Inhibition and deactivation in staged hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization of medium cycle oil over NiMoS/Al₂O₃ catalyst". // Appl. Catal.A; 2001; 205; 101-108.
- 34 Choi, K.H.; Kunisada, N.; Korai, Y.; Mochida, I.; Nakano, K. "Facile ultra-deep desulfurization of gas oil through two-stage or -layer catalyst bed". // Catal. Today; 2003; 86; 277-286.
- 35 Kabe, T.; Ishihara, A.; Tajima, H. "Hydrodesulfurization of sulfur-containing polyaromatic compounds in light oil". // *Ind. Eng. Chem. Res.*; **1992**; *31*; 1577-1580.
- 36 Смирнов, В.К.; Ирисова, К.Н.; Талисман, Е.Л. "Влияние состава сырья на глубину гидрооблагораживания среднедистиллятных фракций". // *Нефтепереработка и нефтехимия*; **2005**; *12*; 10-15.
- 37 Олтырев, А.Г.; Самсонов, В.В.; Власов, В.Г.; Попова, О.А. "Расширение ресурсов сырья для производства ДТ на установках ГО за счет утяжеления прямогонных дизельных фракций". // Нефтепереработка и нефтехимия; 2003; 5; 13-17.
- 38 Podratz, D.J.; Kleemeir, K.; Turner, W.J. "Mixed-distillate hydrotreating reduces costs". // Oil & Gas Journal; **1999**; 97; 41-43.
- 39 Чернышева, Е.А.; Усова, Т.В.; Измашкина, А.И. "Вторичные бензины как компоненты сырья гидроочистки". // Химия и технология топлив и масел; 2005; 2; 44-46.
- 40 Whitehurst, D.D.; Isoda, T.; Mochida, I. "Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds". // Adv. *Catal.*; **1998**; *42*; 345-471.
- 41 Van Parijs, I.A.; Froment, G.F.; "Kinetics of the hydrodesulfurization on a cobaltmolybdenum/γ-alumina catalyst. 2. Kinetics of the hydrogenolysis of benzothiophene". // Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev.; 1986; 25; 437-443.
- 42 Broderick, D. H.; Schuit, G.C.A.; Gates, B.C. "The sulfided cobalt-molybdenum/γalumina catalyst: Evidence of structural changes during hydrodesulfurization of dibenzothiophene". // J. Catal.; **1978**; *54*; 94-97.
- 43 Michaud, P. J.; Lemberton, L.; Pérot, G. "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene: Effect of an acid component on the activity of a sulfided NiMo on alumina catalyst". // *Appl. Catal. A: General.*; **1998**; *169*; 343-353.
- 44 Gates, B.C.; Topsøe, H.; "Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene". // *Polyhedron*; **1997**; *16*; 3213-3217.
- 45 Egorova, M.; Prins, R.; "Competitive hydrodesulfurization of 4,6-

dimethyldibenzothiophene, hydrodenitrogenation of 2-methylpyridine, and hydrogenation of naphthalene over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃". // *J. Catal.*; **2004**; 224; 278-287.

- 46 Egorova, M.; Prins, R.; "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/γ-Al₂O₃, CoMo/γ-Al₂O₃ and Mo/γ-Al₂O₃ catalysts". // J. Catal.; 2004; 225; 417-427.
- 47 Kwart, H.; Schuit, G.C.A.; Gates, B.C. "Hydrodesulfurization of thiophenic compounds: the reaction mechanism". // J. Catal.; **1980**; *61*; 128-134.
- Koltai, T.; Macauda, M.; Guevara, A.; Schulz, E.; Lemaire, M.; Bacaud, R.; Vrinat, M. "Comparative inhibiting effect of polycondensed aromatics and nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of alkyldibenzothiophenes". // Applied Catalysis A: General.; 2002; 231; 253-261.
- 49 Quartararo, J.; Mignard, S.; Kasztelan, S. "Trends for mono-aromatic compounds hydrogenation over sulfided Ni, Mo and NiMo hydrotreating catalysts". // *Catalysis Letters*; **1999**; *61*; 167–172.
- 50 Stanislaus, A.; Cooper, B.H. "Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review". // *Catal. Rev.-Sci. Eng.*; **1994**; *36*; 75-123.
- 51 Stull, D.R.; Westrum, E.F.; Sinke, G.C. "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds". // John Wiley & Sons; **1969**; 565.
- 52 Song, C.; Ma, X. "New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization". //Applied Catalysis B: Environmental; 2003; 41; 207-238.
- Egorova, M.; Prins, R. "Promotion effect of 2-methylpiperidine on the direct desulfurization of dibenzothiophene over NiMo/γ-Al₂O₃". // Catal. Lett.; 2004; 92; 87-91.
- 54 Beltramone, A.R.; Crossley, S.; Resasco, D.E.; Alvarez, W. E.; Choudhary, T.V. "Inhibition of the hydrogenation and hydrodesulfurization reactions by nitrogen compounds over NiMo/Al₂O₃". // *Catal. Lett.;* **2008**; *123*; 181-185.
- 55 Shih, S.S.; Mizrahi, S.; Green, L.A.; Sarli, M.S. "Deep desulfurization of distillates". // *Ind. Eng. chem. Res.*; **1992**; *31*; 1232-1239.
- 56 Oyama, T.S. "Novel catalysts for advanced hydroprocessing: transition metal phosphides". // J. Catal. A.; 2003; 216; 343-352.
- 57 Lio, K.; Ng, F.T.T. "Effect of the nitrogen heterocyclic compounds on hydrodesulfurization using in situ hydrogen and a dispersed Mo catalyst". // *Catal. Today*; **2010**; *149*; 28-34.
- 58 Chun X., Yong-ming C., Yun-qi, L., Chen-guang, L. "Mutual influences of hydrodesulfurization of dibenzothiophene and hydrodenitrogenation of indole over NiMoS/y-Al₂O₃ catalyst". // *J. Fuel Chem Technol*; **2008**; 36; 684-690.
- 59 Ho, T.C.; Qiao, L. "Competitive adsorption of nitrogen species in HDS: Kinetic

characterization of hydrogenation and hydrogenolysis sites". // J. Catal.; 2010; 269; 291-301.

- 60 Knudsen, K.G.; Cooper, B.H.; Topsøe, H. "Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel". // *Appl. Catal. A.*; **1999**; *189*; 205-215.
- 61 Laredo, G.C.; Leyva, S.; Alvarez, R.; Mares, M.T.; Castillo, J.; Cano, J.L. "Nitrogen compounds characterization in atmospheric gas oil and light cycle oil from a blend of Mexican crudes". // *Fuel*; **2002**; *81*; 1341-1350.
- 62 Kogan, V.M.; Gaziev, R.G.; Lee, S.W.; Rozhdestvenskaya, N.N. "Radioisotopic study of (Co)Mo/Al₂O₃ sulfide catalysts for HDS: Part III. Poisoning by N-containing compounds". // *Appl. Catal. A.*; **2003**; *251*; 187-198.
- 63 Temel, B.; Tuxen, A.K.; Kibsgaard, J.; Topsøe, N.Y.; Hinnemann, B.; Knudsen, K.G.; Topsøe, H.; Lauritsen, J.V.; Besenbacher, F. "Atomic-scale insight into the origin of pyridine inhibition of MoS₂-based hydrotreating catalysts". // J. Catal.; 2010; 271; 280-289.
- 64 Rabarihoela-Rakotovao, V.; Brunet, S.; Berhault, G.; Perot, G.; Diehl, F. "Effect of acridine and of octahydroacridine on the HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene catalyzed by sulfided NiMoP/Al₂O₃". // *Appl. Catal. A.*; **2004**; 267; 17-25.
- 65 Rana, M.S.; Navarro, R.; Leglise, J. "Competitive effects of nitrogen and sulfur content on activity of hydrotreating CoMo/Al₂O₃ catalysts: a batch reactor study". // *Catal. Today*; **2004**; *98*; 67-74.
- Logadottir, A.; Moses, P.G.; Hinnemann, P.; Topsøe, N.Y.; Knudsen, K.G.; Topsøe, H.; Nørskov, J.K. "A density functional study of inhibition of the HDS hydrogenation pathway by pyridine, benzene, and H₂S on MoS₂-based catalysts". // *Catal. Today*; 2006; *111*; 44.
- 67 Schulz, H.; Bohringer, W.; Waller, P.; Ousmanov, F. "Gas oil deep hydrodesulfurization: refractory compounds and retarded kinetics" // *Catal. Today*; **1999**; *49*; 87-97.
- 68 Egorova, M.; Prins, R. "Mutual influence of the HDS of dibenzothiophene and HDN of 2-methylpyridine". // J. Catal.; 2004; 221; 11-19.
- 69 Laredo, G.C.; Montesinos, A.; De los Reyes, J.A. "Inhibition effects observed between dibenzothiophene and carbazole during the hydrotreating process". // *Appl. Catal. A.*; **2004**; *265*; 171-183.
- 70 Broderick, D.H.; Gates, B.C., "Hydrogenolysis and hydrogenation of dibenzothiophene catalyzed by sulfided Co–Mo/Al₂O₃: the reaction kinetics". // *AIChE J.*; 1981; 27; 663-673.
- 71 Song, T.; Zhang, Z.; Chen, J.; Ring, Z.; Yang, H.; Zheng, Y. "Effect of aromatics on deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo/Al₂O₃ catalyst". // Energy Fuels; 2006; 20; 2344-2349.
- 72 Daage, M.; Chianelli, R. R. "Structure-function relations in molybdenum sulfide

catalysts - the rim-edge model". // J. Catal.; 1994; 149; 414-427.

- Liu, Z.; Zheng, Y.; Wang, W.; Zhang, Q.; Jia, L. "Simulation of hydrotreating of light cycle oil with a system dynamics model". // Appl. Catal. A: General; 2008; 339; 209-220.
- 74 Topsøe, H.; Clausen, B.S., "Importance of Co-Mo-S type structures in hydrodesulfurization". // Catal. Rev.-Sci. Eng.; **1984**; 26; 395-420.
- 75 Topsøe, H.; Candia, R.; Topsøe, N.-Y.; Clausen, B. S. "On the state of Co-Mo-S model". // *Bull. Soc. Chim. Belg.*; **1984**; *93*; 783-805.
- Clausen, B.S.; Lengeler, B.; Topsøe H. "X-ray absorption spectroscopy studies of calcined Mo-Al₂O₃ and Co-Mo-Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts". // *Polyhedron*; 1986; *5*; 199-202.
- Kibsgaard, J.; Lauritsen, J.V.; Lægsgaard, E.; Clausen, B.S.; Topsøe, H.; Besenbacher, F. "Cluster-support interactions and morphology of MoS₂ nanoclusters in a graphite-supported hydrotreating model catalyst". // J. Am. Chem. Soc.; 2006; 128; 13950-13958.
- 78 Yoosuk, B.; Kim, J.H.; Song, Ch.; Ngamcharussrivichai, Ch.; Prasassarakich, P. "Highly active MoS₂, CoMoS₂ and NiMoS₂ unsupported catalysts prepared by hydrothermal synthesis for hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene". // *Catalysis Today*; **2008**; *130*; 14-23.
- 79 Harris, S.; Chianelli, R.R. "Catalysis by transition-metal sulfides a theoretical and experimental study of the relation between the synergic systems and the binary transition metal sulfides". // J. Catal.; **1986**; 98; 17-31.
- 80 Eijsbouts, S.; Van Den Oetelaar, L.C.A.; Van Puijenbroek, R.R. "MoS₂ morphology and promoter segregation in commercial Type 2 Ni-Mo/Al₂O₃ and Co-Mo/Al₂O₃ hydroprocessing catalysts". // *Journal of Catalysis*; **2005**; *229*; 352-364.
- 81 Lauritsen, J.V.; Helveg, S.; Lægsgaard, E.; Stensgaard, I.; Clausen, B. S.; Topsøe, H.; Besenbacher, F. "Atomic-scale structure of Co-Mo-S nanoclusters in hydrotreating catalysts". // J. Catal.; 2001; 197; 1-5.
- 82 Besenbacher, F.; Brorson, M.; Clausen, B.S.; Helveg, S.; Hinnemann, B.; Kibsgaard, J.; Lauritsen, J.V.; Moses, P.G.; Nørskov, J.K.; Topsøe, H. "Recent STM, DFT and HAADF-STEM studies of sulfide-based hydrotreating catalysts: Insight into mechanistic, structural and particle size effects". // Catal. Today; 2008; 130; 86-96.
- 83 Sun, M.; Adjaye, J.; Nelson, A. E. "Theoretical investigations of the structures and properties of molybdenum-based sulfide catalysts". // Appl. Catal. A; 2004; 263; 131-255.
- 84 Dumeignil, F.; Paul, J.-F.; Qian, E. W.; Ishihara, A.; Payen, E.; Kabe, T. "Elucidation by computer simulations of the CUS regeneration mechanism during HDS over MoS₂ in combination with ³⁵S experiments". // *Res. Chem. Intermed.*; **2003**; *29*; 589-607.
- 85 Eijsbouts, S.; Heinerman, J.J.L.; Elzerman, H. J. W. "MoS₂ structures in high-activity

hydrotreating catalysts. 1. Semiquantitative method for evaluation of transmission electron microscopy results - correlations between hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation activities and MoS_2 dispersion". // Appl. Catal. A; **1993**; 105; 53-68.

- 86 Eijsbouts, S.; Heinerman, J.J.L.; Elzerman, H. J. W. "MoS₂ structures in high-activity hydrotreating catalysts. 2. Evolution of the active phase during the catalyst life cycle deactivation model". // *Appl. Catal. A*; **1993**; *105*; 69-82.
- 87 Cristol, S.; Paul, J.-F.; Payen, E.; Bougeard, D.; Clémendot, S.; Hutschka, F. "Theoretical study of the MoS₂ (100) surface: a chemical potential analysis of sulfur and hydrogen coverage. 2. Effect of the total pressure on surface stability". // J. Phys. Chem. B; **2002**; 106; 5659-5667.
- 88 Paul, J.-F.; Payen, E. "Vacancy formation on MoS₂ hydrodesulfurization catalyst: DFT study of the mechanism". // J. Phys. Chem. B; **2003**; 107; 4057-4064.
- 89 Raybaud, P.; Hafner; J., Kresse, G.; Kasztelan, S.; Toulhoat, H. "Ab-initio study of the H₂-H₂S/MoS₂ gas-solid interface: The nature of the catalytically active sites". // J. *Catal.*; 2000;189; 129-146.
- 90 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**; *190*; 128-143.
- 91 Cristol, S.; Paul, J.F.; Payen, E.; Bougeard, D.; Hafner, J.; Hutschka, F. "Theoretical study of benzothiophene hydrodesulfurization on MoS₂". // Stud. Surf. Sci. Catal.; 1999; 127; 327-334.
- 92 Travert, A.; Nakamura, H.; van Santen, R.A.; Cristol, S.; Payen, J.F.E. "Hydrogen activation on Mo-based sulfide catalysts, a periodic DFT study". // J. Am. Chem. Soc.; 2002; 124; 7084-7095.
- 93 Исагулянц, Г.В.; Грейш, А.А., Коган, В.М.; Вьюнова, Г.М.; Антошин, Г.В. "Исследование механизма гидрогенолиза тиофена на алюмокобальтмолибденовом катализаторе и дисульфиде молибдена с применением³⁵S". // Кинетика и катализ; **1987**; 28; 632-637.
- Kogan, V.M.; Rozhdestvenskaya, N.N.; Korshevets, I.K. "Radioisotopic study of CoMo/Al₂O₃ sulfide catalysts for HDS. Part I. Active site monitoring". // Appl. Catal. A; 2002; 234; 207-219.
- 95 Kogan, V.M.; Isaguliants, G.V. "The HDS mechanism: Which "auxiliary" process takes place sulfur isotopic exchange or replacement and why is it important to know it?". // *Catal. Today*; **2008**; *130*; 243-248.
- 96 Koide, R.; Hensen, E.J.M.; Paul, J.F.; Cristol, S.; Payen, E.; Nakamura, H.; van Santen, R.A. "A DFT study on benzene adsorption over a corner site of tungsten sulfides". // Abstracts of 4th MACS; 2007; 35.
- 97 Koide, R.; Hensen, E.J.M.; Paul, J.F.; Cristol, S.; Payen, E.; Nakamura, H.; van
Santen, R. A. "A DFT study on benzene adsorption over a corner site of tungsten sulfides". // *Catal. Today*; **2008**; *130*; 178-182.

- 98 Lauritsen, J.V.; Nyberg, M.; Vang, R.T.; Bollinger, M.V.; Clausen, B.S.; Topsøe, H.; Jacobsen, K.W.; Lægsgaard, E.; Nørskov, J.K.; Besenbacher, F. "Chemistry of onedimensional metallic edge states in MoS₂ nanoclusters". // Nanotechnology; 2003; 14; 385-389.
- 99 Lauritsen, J.V.; Bollinger, M.V.; Lægsgaard, E.; Jacobsen, K.W.; Nørskov, J.K.; Clausen, B.S.; Topsøe, H.; Besenbacher, F. "Atomic-scale insight into structure and morphology changes of MoS₂ nanoclusters in hydrotreating catalysts". // J. Catal.; 2004; 221; 510-522.
- 100 Moses, P.G.; Hinnemann, B.; Topsøe, H.; Nørskov, J.K. "The hydrogenation and direct desulfurization reaction pathway in thiophene hydrodesulfurization over MoS₂ catalysts at realistic conditions: A density functional study". // J. Catal.; 2007; 248; 188-203.
- 101 Chianelli, R.R.; Daage, M.; Ledoux, M.J. "Fundamental studies of transition metal sulfide catalytic materials". // Adv. Catal.; **1994**; 40; 177-232.
- 102 Van Veen, J.A.R.; Hendriks, P.A.J.M.; Romers, E.J.G.M.; Andrea, R.R. "Chemistry of phosphomolybdate adsorption on alumina surfaces. 1. The molybdate/alumina system". // J. Phys. Chem.; 1990; 94; 5275-5282.
- 103 Coulier, L.; Beer, V.H.J.; Veen, J.A.R.; Niemantsverdriet, J.W. "Correlation between Hydrodesulfurization activity and order of Ni and Mo sulfidation in planar silicasupported NiMo catalysts: The influence of chelating agents". // J. Catal.; 2001; 197; 26-33.
- 104 Kim, D.S.; Wachs, I.E.; Segawa, K. "Molecular structures and reactivity of supported molybdenum oxide catalysts". // J. Catal.; **1994**; 149; 268-277.
- 105 Vuurman, M.A.; Wachs, I.E. "In situ Raman spectroscopy of alumina-supported metal oxide catalysts". // J. Phys. Chem.; **1992**; *96*; 5008-5016.
- Adachi, M.; Contescu, C.; Schwarz, J.A. "Catalyst preparation variables that affect the creation of active sites for HDS on Co/Mo/Al₂O₃ catalytic materials". // *J. Catal.*; 1996; *162*; 66-75.
- 107 Berhault, G.; de la Rosa, M.P.; Mehta, A.; Vacaman, M.J.; Chianelli, R.R. "The single layered morphology of supported MoS₂-based catalysts - the role of the cobalt promoter and its effects in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene". // Appl. Catal. A: Gen.; 2008; 345; 80-88.
- 108 Yi, Y.; Jin, X.; Wang, L.; Zhang, Q.; Xiong, G.; Liang, C. "Preparation of unsupported Ni–Mo–S catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene by thermal decomposition of tetramethylammonium thiomolybdates". // Catal. Today; 2011; 175; 460-466.
- 109 Tuxen, A.K.; Füchtbauer, H.G.; Temel, B.; Hinnemann, B.; Topsøe, H.; Knudsen,

K.G.; Besenbacher, F.; Lauritsen, J.V. "Atomic-scale insight into adsorption of sterically hindered dibenzothiophenes on MoS₂ and Co–Mo–S hydrotreating catalysts". // J. Catalysis; **2012**; 295; 146-154.

- 110 Byskov, L.S.; Nørskov, J.K.; Clausen, B.S.; Topsøe, H. "Edge termination of MoS₂ and CoMoS catalyst particles". // *Catal. Lett.*; **2000**; *64*; 95-99.
- Chianelli, R.R. "Periodic trends transition metal sulfide catalysis: intuition and theory".
 // Oil & Gas Science and Technology; Rev. IFP; 2006; 61; 503-513.
- 112 Breysse, M.; Berhault, G.; Kasztelan, S.; Lacroix, M.; Maugé, F.; Perot, G. "New aspects of catalytic functions on sulfide catalysts". // *Catal. Today*; **2001**; *66*; 15-22.
- 113 Thomazeau, C.; Geantet, C.; Lacroix, M.; Danot, M.; Harle, 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; 2007; 322; 92-97.
- 114 Toulhoat, H.; Raybaud, P.; Kasztelan, S.; Kresse, G.; Hafner, J. "Transition metals to sulfur binding energies relationship to catalytic activities in HDS: back to Sabatier with first principle calculations". // Catal. Today; **1999**; *50*; 629-636.
- 115 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**; *130*; 160-169.
- 116 Travert, A.; Dujardin, C.; Mauge, F.; Veilly, E.; Cristol, S.; Paul, J.F.; Payen, E. "CO adsorption on CoMo and NiMo sulfide catalysts: a combined IR and DFT study". // J. Phys. Chem. B; 2006; 110; 1261-1270.
- 117 Paul, J.F.; Cristol, S.; Payen, E. "Computational studies of (mixed) sulfide hydrotreating catalysts". // *Catal. Today*; **2008**; *130*; 139-148.
- 118 Vogelaar, B.M.; Kagami, N.; van der Zijden, T.F.; van Langeveld, A.D.; Eijsbouts, S.; Moulijn J.A. "Relation between sulfur coordination of active sites and HDS activity for Mo and NiMo catalysts". // J. Molecular Catal. A: Chemical; 2009; 309; 79-88.
- (a) Okamoto, Y.; Hioka, K.; Arakawa, K.; Fujikawa, T.; Ebihara, T.; Kubota, T. "Effect of sulfidation atmosphere on the hydrodesulfurization activity of SiO₂-supported Co–Mo sulfide catalysts: Local structure and intrinsic activity of the active sites". // *J. Catal.*; 2009; 268; 49-59.
 (b) Okamoto Y., Kato A., Rinaldi N., Fujikawa T., Koshika H., Hiromitsu I., Kubota

T. "Effect of sulfidation temperature on the intrinsic activity of Co–MoS₂ and Co–WS₂ hydrodesulfurization catalysts". // *J. Catal.*; **2009**; *265*; 216-228.

- 120 Marchand, K.; Legens, C.; Guillaume, D.; Raybaud, P. "A rational comparison of the optimal promoter edge decoration of HDT NiMoS vs CoMoS catalysts". // Oil & Gas Science and Technology; 2009; 64; 719-730.
- 121 Marc, C.; Grange, P.; Bernard, D. "Effect of the H₂S and H₂ partial pressures on the hydrodenitrogenation (HDN) of aniline and indole over a NiMoP-γ-Al₂O₃ catalyst". // *Bull. Soc. Chim. Belg.*; **1995**; *104*; 173-187.

- Guichard, B.; Roy-Auberger, M.; Devers, E.; Pichon, C.; Legens, C.; Lecour, P. "Influence of the promoter's nature (nickel or cobalt) on the active phases 'Ni(Co)MoS' modifications during deactivation in HDS of diesel fuel". // Catal. Today; 2010; 149; 2-10.
- 123 Guichard, B.; Roy-Auberger, M.; Devers, E.; Pichon, C.; Legens C. "Characterization of aged hydrotreating catalysts. Part II: The evolution of the mixed phase. Effects of deactivation, activation and/or regeneration". // Applied Catalysis A: General; 2009; 367; 9-22.
- 124 Dugulan, A.I.; Crajé, M.W.J.; Kearley, G.J. "High-pressure in situ Mössbauer emission spectroscopy study of the sulfidation of calcined Co–Mo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts". // J. Catal.; **2004**; 222; 281-284.
- 125 Kubota, T.; Okamoto, Y. "Thermal Stability of the Co–Mo–S Structure As Studied by a CVD Technique Using Co(CO)₃NO". // *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 3537-3543.
- Kubota, T.; Okamoto, Y. "Thermal stability of Al₂O₃-supported Co–Mo–S active sites: real thermal stability separated from sintering of MoS₂ particles". // *Chem. Lett.*; 2005; *34*; 1358-1358.
- 127 Ramirez, J.; Castillo, P.; Cedeno, L.; Cuevas, R.; Castillo, M.; Palacios, J.M.; Lopez-Agudo, A. "Effect of boron addition on the activity and selectivity of hydrotreating CoMo/Al₂O₃ catalysts". // Appl. Catal. A: Gen.; 1995; 132; 317-334.
- 128 Ramirez, J., Cedeno, L., Busca, G., "The role of titania support in Mo-based hydrodesulfurization catalysts". // J. Catal.; **1999**; 184; 59-67.
- 129 Коган, В.М. "Радиоизотопное исследование динамики активных центров катализаторов на основе сульфидов переходных металлов в процессе гидрообессеривания сероорганических соединений нефти". // Диссертация; Москва, **2005**; 394.
- 130 Qian, E.W.; Hachiya, Y.; Hirabayashi, K.; Ishihara, A.; Kabe, T.; Hayasaka, K.; Hatanaka, S.; Okazaki, H. "Elucidation of sulfur behavior in ultra deep hydrodesulfurization using ³⁵S radioisotope tracer methods. Part I. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene with lower concentration over a sulfided Ni-Co-Mo/Al₂O₃ catalyst". // Appl. Catal. A; 2003; 244; 283-290.
- 131 Kasztelan, S.; Guillaume, D. "Inhibiting effect of hydrogen sulfide on toluene hydrogenation over a molybdenum disulfide/alumina catalyst". // Ind. Eng. Chem. Res.; **1994**; *33*; 203-210.
- 132 Olguin, E.; Vrinat, M. "Kinetics of dibenzothiophene hydrodesulfurization over MoS₂ supported catalysts: modelization of the H₂S partial pressure effect". // Appl. Catal.: Gen.; **1998**; 170; 195-206.
- Bataille, F.; Lemberton, J.L.; Michaud, P.; Pérot, G.; Vrinat, M.; Lemaire, M.; Schulz, E.; Breysse, M.; Kasztelan, S. "Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity, and reaction mechanism". // J. Catal.; 2000; 191; 409-422.

- 134 Vrinat, M.; Bacaud, R.; Laurenti, D.; Cattenot, M.; Escalona, N.; Gamez, S. "New trends in the concept of catalytic sites over sulfide catalysts". // *Catal. Today*; **2005**; *107–108*; 570-577.
- Hensen, E. J. M.; Kooyman, P. J.; van der Meer, Y.; van der Kraan, A. M.; de Beer, V. H. J.; van Veen, J.A.R.; van Santen, R.A. "The relation between morphology and hydrotreating activity for supported MoS₂ particles". // J. Catal.; 2001; 199; 224-235.
- 136 Kasztelan, S.; Toulhoat, H.; Grimblot, J.; Bonnelle, J.P. "A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts". // *Appl. Catal.*; **1984**; *13*; 127-159.
- 137 Chianelli, R. R.; Berhault, G.; Torres, B. "Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application". // *Catal. Today*; **2009**; *147*; 275-286.
- 138 Vrinat, M.; Breysse, M.; Geantet, C.; Ramirez, J.; Massoth, F. "Effect of MoS₂ morphology on the HDS activity of hydrotreating catalysts". // Catal. Lett.; 1994; 26; 25-35.
- 139 Iwata, Y.; Araki, Y.; Honna, K.; Miki, Y.; Sato, K.; Shimada, H. "Hydrogenation active sites of unsupported molybdenum sulfide catalysts for hydroprocessing heavy oils". // Catal. Today; 2001; 65; 335-341.
- 140 Sakashita, Y.; Araki, Y.; Shimada, H. "Effects of surface orientation of alumina supports on the catalytic functionality of molybdenum sulfide catalysts". // Appl. Catal. A: General; 2001; 215; 101-110.
- 141 Araki, Y., Honna, K., Shimada, H. "Formation and catalytic properties of edgebonded molybdenum sulfide catalysts on TiO₂". // *J. Catal.*; **2002**; 207; 361-370.
- 142 Ancheyta, J.; Marroquín, G.; Angeles, M.J.; Macías, M.J.; Pitault, I.; Forissier, M.; Morales, R.D. "Some experimental observations of mass transfer limitations in a trickle-bed hydrotreating pilot reactor". // Energy Fuels; 2002; 16; 1059-1069.
- 143 Shimada, H. "Morphology and orientation of MoS₂ clusters on Al₂O₃ and TiO₂ supports and their effect on catalytic performance". // *Catal. Today*; **2003**; 86; 17-29.
- 144 Ferdous, D.; Dalai, A.K.; Adjaye, J.; Kotlyar, L. "Surface morphology of NiMo/Al₂O₃ catalysts incorporated with boron and phosphorus: Experimental and simulation". // *Appl. Catal. A: Gen.*; 2005; 294; 80-91.
- 145 Li, M.; Li, H.; Jiang, F.; Chu, Y.; Nie, H. "The relation between morphology of (Co)MoS₂ phases and selective hydrodesulfurization for CoMo catalysts". // Catal. Today; 2010; 149; 35-39.
- 146 Cattaneo, R.; Rota, F.; Prins, R. "An EXAFS study of the different influence of chelating ligands on the HDN and HDS of γ -Al₂O₃-supported NiMo catalysts". // *J. Catal.*; **2001**; *199*; 318-327.
- 147 Sun, M.; Nicosia, D.; Prins, R. "The effect of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis". // Catal. Today; 2003; 86; 173-189.
- 148 Vissenberg, M.J.; Joosten, L.J.M.; Heffels, M.M.E.H.; van Welsenes, A.J.; de Beer, V.H.J.; van Santen, R.A.; van Veen, J.A.R. "Tungstate versus Molybdate Adsorption

on Oxidic Surfaces: A Chemical Approach". // J. Phys. Chem. B; 2000; 104; 8456-8461.

- 149 Carriera, X.; Lambert, J.F.; Kuba, S.; Knozinger, H.; Che, M. "Influence of ageing on MoO₃ formation in the preparation of alumina-supported Mo catalysts". // J. Mol. Struct.; 2003; 656; 231-238.
- 150 Breysse, M.; Geantet, C.; Afanasiev, P.; Blanchard, J.; Vrinat, M. "Recent studies on the preparation, activation and design of active phases and supports of hydrotreating catalysts". // *Catalysis Today*; **2008**; *130*; 3-13.
- 151 Spojakina, A.A.; Gigov, B.; Shopov, D.M. "Synthesis and Properties of Hydrodesulfurization Catalysts. IV. Thiophene Hydrodesulfurization on Molybdenum Catalysts Containing Heteropolycompounds". // React. Kinet. Catal. Lett; 1982; 19; 11-14.
- 152 Goncharova, O.I.; Davydov, A.A.; Yurieva, T.M.; Shokireva, T.Kh. "On the Possibility of Formation of Ti-Mo Heteropolyacids on Ti-Mo catalysts". // *React. Kinet. Catal. Lett.*; **1982**; 20; 119-122.
- 153 Spojakina, A.A.; Kostova, N.G.; Yuchnovski, I.N.; Shopov, D.M.; Yurieva, T.M.; Shokhireva, T.Kh. "Synthesis of Molybdenum/Silica and Cobalt-Molybdenum/Silica Catalysts and their Catalytic Activity in the Hydrodesulphurization of Thiophene". // Appl. Catal.; 1988; 39; 333-342.
- Kishan, G.; Coulier, L.; Veen, J.A.R.; Niemantsverdriet, J.W. "Promoting Synergy in CoW Sulfide Hydrotreating Catalysts by Chelating Agents". // J. Catal.; 2001; 200; 194-196.
- 155 Kishan, G.; Coulier, L.; Veen, J.A.R.; Niemantsverdriet, J.W. "Sulfidation and Thiophene Hydrodesulfurization Activity of Nickel Tungsten Sulfide Model Catalysts, Prepared without and with Chelating Agents". // J. Catal.; 2000; 196; 180-189.
- 156 van Veen, J.A.R.; Gerkema, E.; Van der Kraan, A.M.; Knoester, A. "A real support effect on the activity of fully sulphided CoMoS for the hydrodesulphurization of thiophene". // J. Chem. Soc. Chem. Commun.; 1987; 22; 1684-1686.
- Al-Dalama K.; Aravind, B.; Stanislaus, A. "Influence of complexing agents on the adsorption of molybdate and nickel ions on alumina". // Appl. Catal.; A; 2005; 296; 49-53.
- 158 Okamoto, Y.; Ishihara, Sh.; Kawano, M.; Satoh, M.; Kubota, T. "Preparation of Co-Mo/Al₂O₃ model sulfide catalysts for hydrodesulfurization and their application to the studyof the effects of catalyst preparation". // J. Catal.; 2003; 217; 12-22.
- 159 Mazoyer, P.; Geantet, C.; Diehl, F.; Loridant, S.; Lacroix, M. "Role of chelating agent on the oxidic state of hydrotreating catalysts". // *Catal. Today*; **2008**; *130*; 75-79.
- 160 Rana, M.S.; Ramírez, J.; Gutiérrez-Alejandre, A.; Ancheyta, J.; Cedeño, L.; Maity, S.K. "Support effects in CoMo hydrodesulfurization catalysts prepared with EDTA as

a chelating agent". // J. Catal.; 2007; 246; 100-108.

- 161 Lelias, M.A.; van Gestel, J.; Mauge, F.; van Veen, J.A.R. "Effect of NTA addition on the formation, structure and activity of the active phase of cobalt–molybdenum sulfide hydrotreating catalysts". // *Catal. Today*; **2008**; *130*; 109-116.
- 162 Medici, L.; Prins. R. "The influence of chelating ligands on the sulfidation of Ni and Mo in NiMO/SiO₂ hydrotreating catalysts". // *J. Catal.*; **1996**; *163*; 38.
- 163 Cattaneo, R.; Shido, T.; Prins, R. "The relationship between the structure of NiMo/SiO₂ catalyst precursors prepared in the presence of chelating ligands and the hydrodesulfurization activity of the final sulfided catalysts". // J. Catal.; 1999; 185; 199-212.
- 164 Cattaneo, R.; Weber, T.; Shido, T.; Prins, R. "A Quick EXAFS study of the sulfidation of NiMo/SiO₂ hydrotreating catalysts prepared with chelating ligands". // J. Catal.; 2000; 191; 225-236.
- 165 Lelias, M.; Kooyman, P.; Mariey, L.; Oliviero, L.; Travert, A.; van Gestel, J.; van Veen, J.; Mauge, F. "Effect of NTA addition on the structure and activity of the active phase of cobalt-molybdenum sulfide hydrotreating catalysts". // J. Catal.; 2009; 267; 14-23.
- 166 Hensen, E.; de Beer, V.; van Veen, J.; van Santen. R. "A refinement on the notion of type I and II (Co)MoS phases hydrotreating catalysts". // *Catal. Lett.*; **2002**; 84; 59-67.
- 167 de Jong, A.M.; de Beer, V.H.J; van Veen, J.A.R.; Niemantsverdriet, J.W. "Surface science models of CoMoS hydrodesulfurisation catalysts". // Hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions; 1997; 273-280.
- 168 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; 100; 17722-17724.
- 169 Lelias, M.; Guludec, E.; Mariey, L.; van Gestel, J.; Travert, A.; Oliviero, L.; Mauge, F. "Effect of EDTA addition on the structure and activity of the active phase of cobaltmolybdenum sulfide catalysts". // Catal. Today; 2010; 150; 179.
- 170 Sundaramurthy, V.; Dalai, A.; Adjaye, J. "Effect of EDTA on hydrotreating activity of CoMo/Al₂O₃ catalyst". // Catal. Lett.; 2005; 102; 299-306.
- 171 Castillo-Villalón, P.; Ramirez, J.; Castañeda, R. "Relationship between the hydrodesulfurization of thiophene, dibenzothiophene, and 4,6-dimethyl dibenzothiophene and the local structure of Co in Co–Mo–S sites: Infrared study of adsorbed CO". // *Journal of Catalysis*; **2012**; 294; 54-62.
- Badoga, S.; Mouli, K.C.; Soni, K.K.; Dalai, A.K.; Adjaye, J. "Beneficial influence of EDTA on the structure and catalytic properties of sulfided NiMo/SBA-15 catalysts for hydrotreating of light gas oil". // Applied Catalysis B: Environmental; 2012; 125; 67-84.

- 173 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; 106; 5897-5906.
- Escobar, J.; Barrera, M.C.; Toledo, J.A.; Corter s-Jarcome, M.A.; Angeles-Charvez, C.; Nurnez, S.; Santes, V.; Gormez, E.; Dıraz, L.; Romero, E.; Pacheco, J.G. "Effect of ethyleneglycol addition on the properties of P-doped NiMo/Al2O3 HDS catalysts: Part I. Materials preparation and characterization". // Applied Catalysis B: Environmental; 2009; 88; 564-575.
- a) Costa, V.; Marchand, K.; Digne, M.; Geantet, C. "New insights into the role of glycol-based additives in the improvement of hydrotreatment catalyst performances". // *Catalysis Today*; 2008; *130*, 69-74
 b) Nguyen, T.S.; Loridant, S.; Chantal, L.; Cholley, T.; Geantet, C. "Effect of glycol

on the formation of active species and sulfidation mechanism of CoMoP/Al2O3 hydrotreating catalysts". // Applied Catalysis B: Environmental; **2011**; *107*; 59-67.

- Iwamoto, R.; Kagami, N.; Iino, A. "Effect of polyethylene glycol addition on hydrodesulfurization activity over CoO-MoO₃/Al₂O₃ catalyst". // J. Jap. Petr. Ins.; 2005; 4; 237.
- Iwamoto, R.; Kagami, N.; Sakoda, Y.; Iino, A. "Effect of polyethylene glycol addition on NiO-MoO₃/Al₂O₃ and NiO-MoO₃-P₂O₅/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalyst". // *J. Jap. Petr. Ins.*; 2005; *6*; 351.
- 178 Yoshimura, Y.; Matsubayashi, N.; Sato, T.; Shimada, H.; Nishijima, A. "Molybdate catalysts prepared by a novel impregnation method. Effect of citric acid as a ligand on the catalytic activities". // *Appl. Catal. A: General*; **1991**; *79*; 145-159.
- 179 Rinaldi, N.; Usman, Al-Dalama, K.; Kubota, T.; Okamoto. Y. "Preparation of Co-Mo/B₂O₃/Al₂O₃ catalysts for HDS: Effect of citric acid addition". // App. Catal. A: General; 2009; 360; 130.
- 180 Kubota, T.; Rinaldi, N.; Okumura, K.; Honma, T.; Hirayama, S.; Okamoto, Y. "In situ XAFS study of the sulfidation of Co-Mo/B₂O₃/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts prepared by using citric acid as a chelating agent". // Appl. Catal. A: General; 2010; 373; 214-221.
- 181 Fujikawa, T.; Kimura, H.; Kiriyama, K.; Hagiwara, K. "Development of ultra-deep HDS catalyst for production of clean diesel fuels". // Catal. Today; 2006; 111; 188-193.
- 182 Fujikawa, T.; Kato, M.; Kimura, H.; Kiriyama, K.; Hashimoto, M.; Nakajima, N. "Development of highly active Co-Mo catalysts with phosphorus and citric acid for ultra-deep desulfurixation of diesel fractions. (Part 1) Preparation and performance of catalysts". // J. Jap. Petr. Ins.; 2005; 2; 106.
- 183 Bergwerff, J.A.; Jansen, M.; Leliveld, B.R.G.; Visser, T.; de Jong, K.P.; Weckhuysen,

B.M. "Influence of the preparation method on the hydrotreating activity of MoS_2/Al_2O_3 extrudates: A Raman microspectroscopy study on the genesis of the active phase". // *J. Catal.*; **2006**; *243*; 292-302.

- 184 Ramírez, J.; Gutiérrez-Alejandre, A.; Sánchez-Minero, F.; Macías-Alcántara, V.; Castillo-Villalón, P.; Oliviero, L.; Maugé, F. "HDS of 4,6-DMDBT over NiMoP/(x)Ti-SBA-15 catalysts prepared with H₃PMo₁₂O₄₀". // Energy Fuels; 2012; 26, 773-782.
- 185 Klimov, O.V.; Pashigreva, A.V.; Fedotov, M.A.; Kochubey, D.I.; Chesalov, Y.A.; Bukhtiyarova, G.A.; Noskov, A.S. "Co–Mo catalysts for ultra-deep HDS of diesel fuels prepared via synthesis of bimetallic surface compounds Journal of Molecular". // Molecular Catalysis A: Chemical; 2010; 322; 80-89.
- 186 Klimov, O.V.; Pashigreva, A.V.; Bukhtiyarova, G.A.; Budukva, S.V.; Fedotov, M.A. Kochubey, D.I. Chesalov, Y.A. Zaikovskii, V.I. Noskov, A.S. "Bimetallic Co–Mo complexes: A starting material for high active hydrodesulfurization catalysts". // *Catalysis Today*; 2010; 150; 196-206.
- 187 Pashigreva, A.V.; Bukhtiyarova, G.A.; Klimov, O.V.; Chesalov, Yu.A.; Litvak, G.S.; Noskov, A.S. "Activity and sulfidation behavior of the CoMo/Al2O3 hydrotreating catalyst: The effect of drying conditions". // Catalysis Today; 2010; 149; 19-27.
- 188 Pashigreva, A.V.; Klimov, O.V.; Bukhtiyarova, G.A.; Kochubey, D.I.; Prosvirin, I.P.; Chesalov, Y.A.; Zaikovskii, V.I.; Noskov, A.S. "The superior activity of the CoMo hydrotreating catalysts, prepared using citric acid: what's the reason?". // Catalysis Today; 2010; 150; 164-170.
- 189 Leonova, K.A.; Klimov, O.V.; Kochubey, D.I.; Chesalov, Yu.A.; Gerasimov, E.Yu.; Prosvirin, I.P.; Noskov, A.S. "Optimal pretreatment conditions for Co-Mo hydrotreatment catalysts prepared using ethylenediamine as a chelating agent" // *Catalysis Today*; 2014; 220-222; 327-336.
- 190 Leonova, K.A.; Klimov, O.V.; Gerasimov, E.Y.; Dik, P.P.; Pereyma, V.Y.; Budukva, S.V.; Noskov, A.S. Textural characteristics of sulphided hydrotreatment catalysts prepared using Co-Mo complex compounds // Adsorption; 2013; 19; 723-731.
- 191 Valencia, D.; Klimova, T. "Citric acid loading for MoS2-based catalysts supported on SBA-15. New catalytic materials with high hydrogenolysis ability in hydrodesulfurization". // Applied Catalysis B: Environmental; **2013**; *129*; 137-145.
- 192 Calderón-Magdaleno, M.Á.; Mendoza-Nieto, J.A.; Klimova, T.E. "Effect of the amount of citric acid used in the preparation of NiMo/SBA-15 catalysts on their performance in HDS ofdibenzothiophene-type compounds". // *Catalysis Today*; **2014**; 220-222, 78-88.
- 193 Shimizu, T.; Hiroshima, K.; Mochizuki, T.; Honma; Yamada. M. "Highly active hydrotreatment catalysts prepared with chelating agents". // Catal. Today; 1998; 45; 271-276.

- 194 Ohta, Y.; Shimizu, T.; Honma, T.; Yamada, M. "Effect of chelating agents on HDS and aromatic hydrogenation over CoMo-and NiW/Al₂O₃". // Stud. Surf. Sci. Catal.; 1999; 127; 161-168.
- 195 Yoshimura, Y.; Sato, T.; Shimada, H.; Matsubayashi, N.; Imamura, M.; Nishijima, A.; Higo, M.; Yoshitomi, S. "Preparation of nickel-tungstate catalysts by a novel impregnation method". // Catal. Today; 1996; 29; 221-228.
- Escobar, J.; Barrera, M.C.; de los Reyes, J.A.; Toledoa, J.A.; Santes, V.; Colin, J.A.
 "Effect of chelating ligands on Ni–Mo impregnation over wide-pore ZrO₂–TiO₂". // J. *Mol. Catal.*; 2008; 287; 33-40.
- 197 Yin, H. L.; Zhou, T.N.; Liu, Y.Q.; Chai, Y.M.; Liu, C.G. "Study on the structure of active phase in NiMoP impregnation solution using Laser Raman spectroscopy II. Effect of organic additives". // J. Fuel Chem. Technol.; 2011; 2; 109-114.
- 198 Томина, Н.Н.; Пимерзин, А.А.; Логинова, А.Н.; Шарихина, М.А.; Жилкина, E.O.; Еремина, Ю.В. "Каталитическое гидрооблагораживание нефтяных фракций на модифицированных алюмоникельмолибденовых катализаторах". // *Нефтехимия*; 2004; 4; 274-277.
- 199 Томина, Н.Н.; Пимерзин, А.А.; Моисеев, И.К. "Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций". // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева); 2008; 4; 41-52.
- 200 Hubaut, R. "Vanadium-based sulfides as hydrotreating catalysts". // Appl. Catal. A: Gen.; 2007; 322; 121-128.
- 201 Ho, T.C. "Hydroprocessing catalysis on metal sulfides prepared from molecular complexes". // *Catal. Today*; 2008; *130*; 206-220.
- Ho, T.C. "Deep HDS of diesel fuel: chemistry and catalysis". // Catal. Today; 2004; 98; 3-18.
- C.F.; 203 Linares, Fernandez, M. "Study of Individual Reactions of the Dibenzothiophene Hydrodesulphurization of 2and Hydrogenation of Methylnaphthalene on ZnNiMo/y-Alumina". // Catal. Lett.; 2008; 126; 341-345.
- 204 Kraleva, E.; Spojakina, A.; Jiratova, K.; Petrov, L. "Support effect on the properties of iron–molybdenum hydrodesulfurization catalysts". // *Catal. Lett.*; **2006**; *112*; 203-212.
- 205 Kraleva, E.; Spojakina, A.; Jiratova, K.; Petrov, L. "Support effect on the formation of catalytic site precursors in the thiophene hydrodesulfurization". // Catal. Lett.; 2006; 110; 203-209.
- 206 Spojakina, A.; Kraleva, E.; Jiratova, K.; Petrov, L. "TiO₂-supported iron–molybdenum hydrodesulfurization catalysts". // *Appl. Catal. A*; **2005**; 288; 10-17.
- Betancourt, P.; Marrero, S.; Pinto-Castilla, S. "V\Ni\Mo sulfide supported on Al₂O₃: Preparation, characterization and LCO hydrotreating". // *Fuel Processing Technology*; 2013; *114*; 21-25.
- 208 Soogund, D.; Lecour, P.; Daudin, A.; Guichard, B.; Legens, C.; Lamonier, C.; Payen

E. "New Mo–V based oxidic precursor for the hydrotreatment of residues". // Applied Catalysis B: Environmental; 2010; 98; 39-48.

- 209 Vit, Z. "Iridium sulfide and Ir promoted Mo based catalysts". // Appl. Catal. A; 2007; 322; 142-151.
- Giraldo, S.A.; Pinzon, M.H.; Centeno, A. "Behavior of catalysts with rhodium in simultaneous hydrodesulfurization and hydrogenation reactions". // Catal. Today; 2008; 239; 133-135.
- 211 Cabello, C.I.; Munoz, M.; Botto, I.L.; Payen, E. "The role of Rh on a substituted Al Anderson heteropolymolybdate: Thermal and hydrotreating catalytic behavior". // *Thermochimica Acta*; **2006**; *447*; 22-29.
- 212 Vít, Z.; Gulkova, D.; Kaluža, L.; Zdražil, M. "Synergetic effects of Pt and Ru added to Mo/Al₂O₃ sulfide catalyst in simultaneous hydrodesulfurization of thiophene and hydrogenation of cyclohexene". // J. Catal.; 2005; 232; 447-455.
- 213 Baldovino-Medrano, V.G.; Giraldo, S.A.; Centeno, A. "The functionalities of Pt–Mo catalysts in hydrotreatment reactions". // *Fuel*; **2010**; *89*; 1012-1018.
- 214 Klimova, T.; Vara, P.M.; Lee, I.P. "Development of new NiMo/g-alumina catalysts doped with noble metals for deep HDS". // *Catalysis Today*; **2010**; *150*; 171-178.
- 215 Pawelec, B.; Navarro, R.M.; Campos-Martin, J.M.; López Agudo, A.; Vasudevan, P.T.; Fierro J.L.G. "Silica–alumina-supported transition metal sulphide catalysts for deep hydrodesulphurization". // Catalysis Today; 2003; 86; 73-85.
- 216 Navarro, R.M.; Castano, P.; Alvarez-Galvarn, M.C.; Pawelec, B.; "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and a SRGO on sulfide Ni(Co)Mo/Al2O3 catalysts. Effect of Ru and Pd promotion". // *Catalysis Today*; **2009**; *143*; 108-114.
- Kwak, C.; Lee, J.J.; Bae, J.S.; Choi, K.; Moon, S.H.; "Hydrodesulfurization of DBT, 4-MDBT, and 4,6-DMDBT on fluorinated CoMoS/Al₂O₃ catalysts". // Appl. Catal. A; 2000; 200; 233-242.
- 218 Kwak, C.; Kim, M.Y.; Choi, K.; Moon, S.H. "Effect of phosphorus addition on the behavior of CoMoS/Al₂O₃ catalyst in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene". // Appl. Catal. A; **1999**; 185; 19-27.
- 219 Spojakina, A.; Damyanova, S.; Shopov, D.; Shokireva, T.Kh.; Yurieva, T.M.
 "Thiophene Hydrodesulfurization on P-Mo, Si-Mo and Ti-Mo Catalysts". // *React. Kinet. Catal. Lett.*; 1985; 27; 333-336.
- 220 Спожакина, А.; Иратова, К.; Костова, Н.; Коцианова, Я.; Стаменова, М. "Вольфрам-алюмооксидные катализаторы: влияние катиона при H₃PW₁₂O₄₀ на свойства поверхности и активность в гидрообессеривании". // Кинетика и катализ; **2003**; *6*; 886-892.
- 221 Палчева, Р.; Спожакина, А.; Тюлиев, Г.; Иратова, К.; Петров, Л. "Влияние добавок никеля на состояние компонентов в нанесенных на оксид алюминия гетерополивольфраматах и на их гидрообессеривающую активность". //

Кинетика и катализ; 2007; 48; 905-911.

- 222 Shafi, R.; Siddiqui, M.R.H.; Graham, J.; Hutchings, E.G.; Derouane; Kozhevnikov, I.V. "Heteropoly acid precursor to a catalyst for dibenzothiophene hydrodesulfurization". // *Appl. Catal. A*; **2000**; *204*; 251-256.
- 223 Pawelec, B.; Mariscal, R.; Fierro, J.L.G.; Greenwood, A.; Vasudevan, P.T. "Carbonsupported tungsten and nickel catalysts for hydrodesulfurization and hydrogenation reactions". // *Applied Catalysis A: General*; **2001**; *206*; 295-307.
- 224 Okamoto, Y.; Gomi, T.; Mori, Y.; Inamaka, T.; Teranishi, S. "12-Molybdophosphoric acid as starting material for Ni-Mo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts". // *React. Kinet. Catal. Lett.*; **1983**; *3-4*; 417-420.
- 225 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*; **2007**; *322*; 33-45.
- 226 Томина, Н.Н. "Гидроблагораживание масляных фракций на модифицированных алюмоникельмолибденовых катализаторах". // Диссертация, Уфа; **1990**.
- Spojakina, A.A.; Kostova, N.G.; Sowb, B.; Stamenova, M.W.; Jiratova, K.
 "Thiophene conversion and ethanol oxidation on SiO₂-supported 12-PMoV-mixed heteropoly compounds". // *Catal. Today*; 2001; 65; 315-321.
- 228 Spojakina, A.A.; Kraleva, E.U.; Jiratova, K. "FePMo₁₂O₄₀ heteropolycompound in preparation of hydrodesulfurization catalysts". // Bulg. Chem. Commun.; 2002; 3-4; 495-504.
- 229 Saih, Y.; Nagata, M.; Funamoto, T.; Masuyama, Y.; Segawa, K. "Ultra deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene derivatives over NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts". // Appl. Catal. A; 2005; 295; 11-22.
- 230 Saih, Y.; Segawa, K. "Tailoring of alumina surfaces as supports for NiMo sulfide catalysts in the ultra deep hydrodesulfurization of gas oil: case study of TiO₂-coated alumina prepared by chemical vapor deposition technique". // Catal. Today; 2003; 86; 61-72.
- 231 Saih, Y.; Segawa, K. "Ultradeep hydrodesulfurization of dibenzothiophene (DBT) derivatives over Mo-sulfide catalysts supported on TiO₂-coated alumina composite Catalysis". *// Surveys from Asia*; **2003**; 7; 4.
- 232 Rayo, P.; Ancheyta, J.; Ramirez, J. "Hydrotreating of diluted Maya crude with NiMo/Al₂O₃-TiO₂ catalysts: effect of diluent composition". // Catal. Today; 2004; 98; 171-179.
- Ramirez, J.; Macias, G.; Cedeno, L.; Gutierrez-Alejandre, A.; Cuevas, R.; Castillo, P.
 "The role of titania in supported Mo, CoMo, NiMo, and NiW hydrodesulfurization catalysts: analysis of past and new evidences". // Catal. Today; 2004; 98; 19-30.
- 234 Altamirano, E.; de los Reyes, J.A.; Murrieta, F.; Vrinat, M. "Hydrodesulfurization of

dibenzothiophene and 4,6-dimethyl-dibenzothiophene: Gallium effect over NiMo/Al₂O₃ sulfided catalysts". // J. Catal.; **2005**; 235; 403-412.

- 235 Altamirano, E.; de los Reyes, J.A.; Murrieta, F.; Vrinat, M. "Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Co(Ni)MoS₂ catalysts supported on alumina: Effect of gallium as an additive". // Catal. Today; 2008; 292; 133-135.
- 236 Huang, W.; Duan, A.; Zhao, Z.; Wan, G.; Jiang, G.; Dou, T.; Chung, K.H.; Liu, J. "Timodified alumina supports prepared by sol–gel method, used for deep HDS catalysts". // Catal. Today; 2008; 131; 314-321.
- 237 Ivarez, R.A.; Toffolo, A.; Perez, V.; Carlos F. "Linares Synthesis and Characterization of CoMo/Zn–Al Mixed Oxide Catalysts for Hydrodesulphuration of Thiophene". // *Catal. Lett.*; **2010**; *137*; 150-155.
- 238 Chen, T.; Wang, C.; Wang, I.; Tsai, T. "Promoter effect of vanadia on Co/Mo/Al2O3 catalyst for deep hydrodesulfurization via the hydrogenation reaction pathway". // *Journal of Catalysis*; **2010**; 272; 28-36.
- 239 Usman, U.; Takaki, M.; Kubota, T.; Okamoto, Y. "Effect of boron addition on a MoO₃/Al₂O₃ catalyst Physicochemical characterization". // Appl. Catal. A; 2005; 286; 148-154.
- 240 Usman, U.; Kubota, T.; Araki, Y.; Ishida, K.; Okamoto, Y. "The effect of boron addition on the hydrodesulfurization activity of MoS₂/Al₂O₃ and Co–MoS₂/Al₂O₃ catalysts". // *J. Catal.*; **2004**; 227; 523-529.
- 241 Usman, T.; Kubota, I.; Hiromitsu, Y.; Okamoto, Y. "Effect of boron addition on the surface structure of Co-Mo/Al₂O₃ catalysts". // *J. Catal.*; **2007**; *247*; 78-85.
- Dumeignil, F.; Sato, K.; Imamura, M.; Matsubayashi, N.; Payen, E.; Shimada, H.
 "Characterization and hydrodesulfurization activity of CoMo catalysts supported on boron-doped sol–gel alumina". // Appl. Catal. A; 2006; 315; 18-28.
- 243 Giraldo, S.A.; Centeno, A. "Isomerization and cracking under HDS conditions using γ-alumina modified with boron as catalysts support". // Catal. Today; 2008; 255; 133-135.
- 244 Flego, C.; Arrigoni, V.; Ferrari, M.; Riva, R.; Zanibelli, L. "Mixed oxides as a support for new CoMo catalysts". // *Catalysis Today*; **2001**; 65; 265-270.
- 245 Maity, S.K.; Flores, G.A.; Ancheyta, J.; Rana, M.S. "Effect of preparation methods and content of phosphorus on hydrotreating activity". // *Catal. Today*; **2008**; *130*; 374-381.
- 246 Maity, S.K.; Lemus, M.; Ancheyta J. "Effect of Preparation Methods and Content of Boron on Hydrotreating Catalytic Activity". // *Energy Fuels*; **2011**; *25*; 3100-3107.
- 247 Ding, L.; Zhang, Z.; Zheng, Y.; Ring, Z.; Chen, J. "Effect of fluorine and boron modification on the HDS, HDN and HDA activity of hydrotreating catalysts". // Appl. Catal. A; 2006; 301; 241-250.
- 248 Kim, H.; Lee, J.J.; Moon, S.H. "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene

compounds using fluorinated NiMo/Al₂O₃ catalysts". // Appl. Catal. B; **2003**; 44; 287-299.

- 249 Chen, Y.; Tsai, M. "Hydrotreating of residue oil over aluminum borate-supported CoMo and NiMo catalysts". // *Catalysis Today*; **1999**; *50*; 57-61.
- 250 Yao, S.; Zheng, Y.; Ding, L.; Ng H. S. "Yang Co-promotion of fluorine and boron on NiMo/Al2O3 for hydrotreating light cycle oil". // Catal. Sci. Technol.; 2012; 2, 1925-1932.
- 251 Nava, R.; Infantes-Molina, A.; Castaco, P.; Guil-Lypez, R.; Pawelec B. "Inhibition of CoMo/HMS catalyst deactivation in the HDS of 4,6-DMDBT by support modification with phosphate". // *Fuel*; **2011**; *90*; 2726-2737.
- 252 Mey, D.; Brunet, S.; Canaff, C.; Mauge, 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**; 227; 436-447.
- 253 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**; *125*; 220-228.
- 254 Mizutani, H.; Godo, H.; Ohsaki, T.; Kato, Y.; Fujikawa, T.; Saih, Y.; Funamoto, T.; Segawa, K. "Inhibition effect of nitrogen compounds on CoMoP/Al₂O₃ catalysts with alkali or zeolite added in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6dimethyldibenzothiophene". // Appl. Catal. A; 2005; 295; 193-200.
- 255 Li, X.; Wang, A.; Zhang, S.; Chen, Y.; Hu, Y. "Effect of surface Na+ or K+ ion exchange on hydrodesulfurization performance of MCM-41-supported Ni–W catalysts". // Appl. Catal. A; 2007; 316; 134-141.
- 256 Guevara-Lara, A.; Cruz-Perez, A.E.; Contreras-Valdez, Z.; Mogica-Betancourt, J.; Alvarez-Hernandez, A.; Vrinat M. "Effect of Ni promoter in the oxide precursors of MoS2/MgO–Al2O3 catalysts tested in dibenzothiophene hydrodesulphurization". // *Catalysis Today*; 2010; 149; 288-294.
- 257 van der Meer, Y.; Hensen, E.J.M.; van Veen, J.A.R.; van der Kraan, A.M. "Characterization and thiophene hydrodesulfurization activity of amorphous-silica– alumina-supported NiW catalysts". // J. Catal.; 2004; 228; 433-446.
- 258 Kunisada, N.; Choi, K.-H.; Korai, Y.; Mochida, I.; Nakano, K. "Contrast activities of four alumina and alumina–silica-supported nickel–molybdenum sulfide catalysts for deep desulfurization of gas oils". // Appl. Catal A; 2005; 279; 235-239.
- 259 Kunisada, N.; Choi, K.-H.; Korai, Y.; Mochida, I.; Nakano, K. "Optimization of silica content in alumina–silica support for NiMo sulfide to achieve deep desulfurization of gas oil". // Appl. Catal. A; 2004; 273; 287-294.
- 260 Leyva, C.; Rana, M.S.; Ancheyta, J. "Surface characterization of Al2O3–SiO2 supported NiMo catalysts: An effect of support composition". // Catal. Today; 2008; 130; 345-353.

- 261 Li, G.; Li, W.; Zhang, M.; Tao, K. "Morphology and hydrodesulfurization activity of CoMo sulfide supported on amorphous ZrO₂ nanoparticles combined with Al₂O₃". // *Appl. Catal. A*; **2004**; *273*; 233-238.
- 262 Hicks, R.W.; Castagnola, N.B.; Zhang. Z.; Pinnavaia T.J.; Marshall C.L. "Lathlike mesostructured-alumina as a hydrodesulfurization catalyst support". // Appl. Catal. A.; 2003; 254; 311-317.
- 263 Kaluza, L.; Zdrazil, M.; Zilkova, N. Cejka, J. "High activity of highly loaded MoS2 hydrodesulfurization catalysts supported on organized mesoporous alumina". // Catal. Commun.; 2002; 3; 151-157.
- 264 Bejenaru, N.; Lancelot, C.; Blanchard, P.; Lamonier, C.; Rouleau, L.; Payen, E.; Dumeignil, F.; Royer, S. "Synthesis, Characterization, and Catalytic Performances of Novel CoMo Hydrodesulfurization Catalysts Supported on Mesoporous Aluminas". // *Chem. Mater.*; 2009; 21; 522-533.
- 265 Liu, X.-M.; Xue, H.-X.; Li, X.; Yan Z.-F. "Synthesis and hydrodesulfurization performance of hierarchical mesopores alumina". // Catalysis Today; 2010; 158; 446-451.
- 266 Zhou, Z.; Chen, S.-Li; Hua, D.; Chen, A.-C.; Wang, Z.-G.; Zhang, J.-H.; Gao, J. "Structure and activity of NiMo/alumina hydrodesulfurization model catalyst with ordered opal-like pores". // Catalysis Communications; 2012; 19; 5-9.
- 267 Rashidi, F.; Sasaki, T.; Rashidi, A.M.; Kharat, A.N.; Jozani, K.J. "Ultradeep hydrodesulfurization of diesel fuels using highly efficient nanoalumina-supported catalysts: Impact of support, phosphorus, and/or boron on the structure and catalytic activity". // Journal of Catalysis; 2013; 299; 321-335.
- 268 Díaz de León, J.N.; Petranovskii, V., de los Reyes, J.A.; Nunez G., Zepeda, T.A.; Fuentes S.; García-Fierro J.L. "One dimensional (1D) -alumina nanorod linked networks: Synthesis, characterization and application". // Applied Catalysis A: General; 2014; 472; 1-10.
- 269 Herrera, J.M.; Reyes, J.; Roquero, P.; Klimova, T. "New hydrotreating NiMo catalysts supported on MCM-41 modified with phosphorus". // Microporous Mesoporous Mater.; 2005; 83; 283-291.
- 270 Rodriguez-Castellon, E.; Jimenez-Lopez, A.; Eliche-Quesada, D. "Nickel and cobalt promoted tungsten and molybdenum sulfide mesoporous catalysts for hydrodesulfurization". // *Fuel*; **2008**; 87; 1195-1206.
- Klimova, T.; Reyes, J.; Gutierrez, O.; Lizama, L. "Novel bifunctional NiMo/Al-SBA-15 catalysts for deep hydrodesulfurization: Effect of support Si/Al ratio". // Appl. Catal. A; 2008; 335; 159-171.
- Zeng, S.; Blanchard, J.; Breysse, M.; Shi, Y.; Su, X.; Nie, H.; Li, D. "Mesoporous materials from zeolite seeds as supports for nickel-tungsten sulfide active phases Part
 Catalytic properties for deep hydrodesulfurization reactions". // Appl. Catal. A;

2006; 298; 88-93.

- 273 Nava, R.; Ortega, R.A.; Alonso, G.; Ornelas, C.; Pawelec, B.; Fierro, J.L.G. "CoMo/Ti-SBA-15 catalysts for dibenzothiophene desulfurization". // Catal. Today; 2007; 127; 70-84.
- 274 Garg, S.; Soni, K.; Kumaran, G.M.; Kumar, M.; Gupta, J.K.; Sharma, L.D.; Dhar, G.M. "Effect of Zr-SBA-15 support on catalytic functionalities of Mo, CoMo, NiMo hydrotreating catalysts". // Catal. Today; 2008; 130; 302-308.
- 275 Zepeda, T.A.; Pawelec, B.; Fierro, J.L.G.; Olivas, A.; Fuentes, S.; Halachev, T. "Effect of Al and Ti content in HMS material on the catalytic activity of NiMo and CoMo hydrotreating catalysts in the HDS of DBT". // *Microporous Mesoporous Mater.*; 2008; 111; 157-170.
- 276 Kostova, N.G.; Spojakina, A.A.; Jiratova, K.; Solcova, O.; Dimitrov, L.D.; Petrov, L.A. "Hexagonal mesoporous silicas with and without Zr as supports for HDS catalysts". // Catal. Today; 2001; 65; 217-223.
- 277 Vissers, J.P.R.; Lensing, T.J.; de Beer, V.H.J.; Prins, R. "Carbon black composites as carrier materials foe sulfide catalysts". // *Appl. Catal.*;**1987**; *30*; 21-31.
- 278 Vissers, J.P.R.; Mercx, F.P.M.; Bouwens, S.M.A.; de Beer, V.H.J.; Prins, R. "Carboncovered alumina as a support for sulfide catalysts". // J. Catal.; **1988**; 114; 291-302.
- 279 Glasson, C.; Geantet, C.; Lacroix, M.; Labruyere, F.; Dufresne, P. "Beneficial Effect of Carbon on Hydrotreating Catalysts". // J. Catal.; 2002; 212; 76-85.
- 280 Lopez-Salinas, E.; Espinosa, J.G.; Hernandez-Cortez, J.G.; Sanchez-Valente, J.; Nagira, J. "Long-term evaluation of NiMo/alumina–carbon black composite catalysts in hydroconversion of Mexican 538 C+ vacuum residue". // Catal. Today; 2005; 109; 69-75.
- Gheek, P.; Suppan, S.; Trawczynski, J.; Hynaux, A.; Sayag, C.; Djega-Mariadssou, G.
 "Carbon black composites-supports of HDS catalysts". // *Catal. Today*; 2007; 119; 19-22.
- 282 Liu, F.; Xu, S.; Chi, Y.; Xue, D. "A novel alumina-activated carbon composite supported NiMo catalyst for hydrodesulfurization of dibenzothiophene". // Catal. Commun; 2011; 12; 521-524.
- Li, H.; Li, M.; Chu, Y.; Liu, F.; Nie H. "Essential role of citric acid in preparation of efficient NiW/Al2O3 HDS catalysts Applied". // Catalysis A: General; 2011; 403; 75-82.
- 284 Ancheyta, J.; Rana, M.S.; Furimsky, E. "Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: Tutorial". // Catal. Today; 2005; 109; 3-15.
- 285 Rana, M.S.; Ancheyta, J.; Rayo, P.; Maity, S.K. "Effect of alumina preparation on hydrodemetallization and hydrodesulfurization of Maya crude". // Catal. Today; 2004; 98; 151-160.
- 286 Sharanda, L.F.; Plyuto, Y.V.; Babich, I.V.; Babich, Y.A.; Moulijn, J.A. "Preparation

of carbon-coated alumina by pyrolysis of adsorbed acetylacetone". // Mendeleev Commun.; **1999**; *9*; 95-97.

- He, S.; Sun, C.; Du, H.; Dai, X.; Wang, B. "Effect of carbon addition on the Pt-Sn/-Al2O3 catalyst for long chain paraffin dehydrogenation to olefin". // *Chem. Eng. J.*; 2008; 141; 284-289.
- 288 Высоцкий, А.В. "Гидрообессеривание и гидродеазотирование на цеолитных катализаторах". // Изд-во Иркутского университета; **1991**; 125.
- 289 Eswaramoorthi, I.; Sundaramurthy, V.; Das, N.; Dalai, A.K.; Adjaye, J. "Application of multi-walled carbon nanotubes as efficient support to NiMo hydrotreating catalyst". // Appl. Catal. A; 2008; 339; 187-195.
- 290 Berhault, G.; Mehta, A.; Pavel, A.C.; Yang, J.; Rendon, L.; Yacaman, M. J.; Araiza, L.C.; Moller, A.D.; Chianelli, R.R. "The Role of Structural Carbon in Transition Metal Sulfides Hydrotreating Catalysts". // J. Catal.; 2001; 198; 9-19.
- 291 Chianelli, R.R.; Siadati, M.H.; Perez De la Rosa, M.; Berhault, G.; Wilcoxon, J.P.; Bearden R.; Abrams, Jr.B.L. "Catalytic Properties of Single Layers of Transition Metal Sulfide Catalytic Materials". // Catal. Rev.; 2006; 48; 1-41.
- 292 Kelty, S.P.; Berhault, G.; Chianelli, R.R. "The role of carbon in catalytically stabilized transition metal sulfides". // *Appl. Catal. A*; **2007**; *322*; 9-15.
- 293 Спицын, В.И.; Мартыненко, Л.И. "Неорганическая химия". // М.: МГУ; **1994**; 2; 624.
- 294 Поп, М.С. "Гетерополи- и изополиоксометаллаты". // Новосибирск: Наука; **1990**; 345.
- 295 Кожевников, И.В.; Матвеев, К.И. "Гетерополикислоты в катализе". // Успехи химии; **1982**; *11*; 1875-1896.
- 296 Кожевников, И.В. "Катализ гетерополисоединениями". // М.: Знание; 1985; 210.
- 297 Кожевников, И.В. "Катализ кислотами и основаниями". // Новосибирск: Новосибирский государственный университет; **1991**; 250.
- 298 Максимов, Г.М. "Достижения в области синтеза полиоксометаллатов и изучения гетерополикислот". // *Успехи химии*; **1995**; *64*; 480-497.
- 299 Никитина, Е.А. "Гетерополисоединения". // М.: Госхимиздат; 1962; 350.
- 300 Казанский, Л.П.; Голубев, А.М. "Химия соединений Мо и W". // Новосибирск: Наука; **1979**; 70.
- 301 Гончарова, О.И.; Давыдов, А.А.; Юрьева, Т.М. "ИК-спектроскопическое проявление полимолибденовых соединений на поверхности молибденалюминиевых катализаторов". // Кинетика и катализ; 1984; 25; 152-158.
- 302 Давыдов А.А.; Гончарова, О.И. "Применение ИК-спектроскопии для исследования катализаторов на основе гетерополимолибденовых соединений, нанесенных на оксиды". // *Успехи химии*; **1993**; *62*; 118-134.

- 303 Griboval, A.; Blanchard, P.; Payen, E.; Fournier M.; Dubois J.L. "Alumina supported HDS catalysts prepared by impregnation with new heteropolycompounds. Comparison with catalysts prepared by conventional Co-Mo-P coimpregnation". // *Catal. Today*; **1998**; *45*; 277-283.
- 304 Griboval, A.; Blanchard, P.; Gengembre, L.; Payen, E.; Fournier, M.; Dubois J.L.; Bernard, J.R. "Hydrotreatment Catalysis Prepared with Heteropolycompound: Characterization of the Oxidic Precursors". // J. Catal.; 1999; 188; 102-110.
- 305 Palcheva, R.; Spojakina, A.; Petrov, L. "Nickel Effect on Components State and HDS Activity in Alumina Supported Heteropolytungstates". // Abstracts of VII Conference Mechanisms of catalytic reactions, St. Petersburg; 2006; 2; 118-119.
- 306 Lizama, L.; Klimova, T. "Highly active deep HDS catalysts prepared using Mo and W heteropolyacids supported on SBA-15". // *Appl. Catal. B*; **2008**; *82*; 139-150.
- 307 Cabello, C.I.; Munoz, M.; Payen E.; Thomas, H.J. "Influence of Cobalt Content on the Hydrotreatment Catalytic Activity of CoMo₆/γ-Al₂O₃ Heteropolyoxomolybdate-Based Catalyst". // Catal. Lett.; 2004; 92; 69-73.
- 308 Cabello, C.I.; Cabrerizo, F.M.; Alvarez, A.; Thomas, H.J. "Decamolydbodicobaltate (III) heteropolyanion: structural, spectroscopical, thermal and hydrotreating catalytic properties". // J. Mol. Catal. A; 2002; 186; 89-100.
- 309 Botto, I.L.; Cabello, C.I.; Thomas, H.J. " (NH₄)₆[TeMo₆O₂₄]·7H₂O Anderson phase as precursor of the TeMo₅O₁₆ catalytic phase: thermal and spectroscopic studies". // *Mater. Chem. Phys.*; **1997**; 47; 37-45.
- Cabello, C.I.; Botto, I.L.; Thomas, J.H. "Anderson type heteropolyoxomolybdates in catalysis:: 1. (NH₄)₃[CoMo₆O₂₄H₆]7H₂O/γ-Al₂O₃ as alternative of Co-Mo/γ-Al₂O₃ hydrotreating catalysts". // Appl. Catal. A; 2000; 197; 79-86.
- 311 Pettiti, I.; Botto, I.L.; Cabello, C.I.; Colonna, S.; Faticanti, M.; Minelli, G.; Porta, P.; Thomas, H.J. "Anderson-type heteropolyoxomolybdates in catalysis 2. EXAFS study on Al₂O₃-supported Mo, Co and Ni sulfided phases as HDS catalysts". // Appl. Catal. A; 2001; 220; 113-121.
- 312 Mazurelle, J.; Lamonier, C.; Lancelot, C; Payen, E.; Pichon, C.; Guillaume, D. "Use of the cobalt salt of the HPA [Co₂Mo₁₀O₃₈H₄]⁶⁻ for the preparation of CoMo HDS catalysts supported on Al₂O₃, TiO₂ and ZrO₂". // *Conference book 4th International Symposium on the Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides, Doorn, the Netherlands*; **2007**; 17.
- 313 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**; 130; 41-49.
- 314 Lamonier, C.; Martin, C.; Mazurelle, J.; Harlé, V.; Guillaume, D.; Payen, E. "Molybdocobaltate cobalt salts: New starting materials for hydrotreating catalysts". //

Appl. Catal. B; 2007; 70; 548-556.

- 315 Maitra, A.M.; Cant, N.W.; Trimm, D.L. "Novel Hydrotreating Catalysts Prepared from Heteropolyanion Complexes Impregnated on Alumina". // *Appl. Catal.;* **1989**; *48*; 187-197.
- 316 Escalona, E.E.; Pereira-Almao, P.R.; Castillo, J.; Hung, J.; Bolıvar, C.; Scotta, C.E. "Nanometric bimetallic sulfides prepared via thermal decomposition of Ni and Fe heteropolymolybdate emulsions". // Catal. Lett.; 2006; 112; 227-230.
- 317 Eijsbouts, S. "On the flexibility of the active phase in hydrotreating catalysts". // *Appl. Catal. A*; **1997**; *158*; 53-92.
- 318 Topsøe, H.; Hinnemann, B.; Nørskov, J.K.; Lauritsen, J.V.; Besenbacher, F.; Hansen, P.L.; Hytoft, G.; Egeberg, R.G.; Knudsen, K.G. "The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts". // *Catal. Today*; 2005; 107-108; 12-22.
- Frizi, N.; Blanchard, P.; Payen, E.; Baranek, P.; Rebeilleau, M.; Dupuy, C.; Dath, J. P.
 "Genesis of new HDS catalysts through a careful control of the sulfidation of both Co and Mo atoms: Study of their activation under gas phase". // Catal. Today.; 2008; 130; 272-282.
- Frizi, N.; Blanchard, P.; Payen, E.; Baranek, P.; Lancelot, C.; Rebeilleau, M.; Dupuy, C.; Dath, J. P. "Genesis of new gas oil HDS catalysts: Study of their liquid phase sulfidation". // Catal. Today.; 2008; 130; 32-40
- 321 Нефедов, Б.К.; Радченко, Е.Д.; Алиев, Р.Р. "Катализаторы процессов глубокой переработки нефти". // М.: Химия; **1992**; 264.
- 322 de Boer, M.; van Dillen, A.J.; Koningsberger, D.C.; Geus. J.W. "The structure of highly dispersed SiO₂-supported molybdenum oxide catalysts during sulfidation". // J. Phys. Chem.; 1994; 98; 7862-7870.
- 323 Leliveld, R.G.; van Dillen, A.J.; Geus, J.W.; Koningsberger, D.C. "The sulfidation of γ-Alumina and Titania Supported (Cobalt)Molybdenum oxide catalysts monitored by EXAFS". // J. Catal.; 1997; 171; 115-129.
- Echard, M.; Leglise, J. "Sulphidation of an oxidic CoMo/Al₂O₃ catalyst under practical conditions: different kinds of sulphur species". // *Catal. Lett.*; 2001; 72; 83-89.
- 325 Texier, S.; Berhault, G.; Pérot, G.; Diehl, F. "Activation of alumina-supported hydrotreating catalysts by organosulfides or H₂S: Effect of the H₂S partial pressure used during the activation process". // Appl. Catal. A; **2005**; 293; 105-119.
- 326 Schweiger, H.; Raybaud, P.; Toulhoat, H. "Promoter Sensitive Shapes of Co(Ni)MoS Nanocatalysts in Sulfo-Reductive Conditions". // J. Catal.; **2002**; 212; 33-38.
- 327 González-Cortés, S. L.; Xiao, T.C.; Costa, P.M.F.J; Fontal, B.; Green, M.L.H "Ureaorganic matrix method: an alternative approach to prepare CoMoS₂/γ-Al₂O₃ HDS catalyst". // Appl. Catal. A; 2004; 270; 209-222.

- 328 Кондрашев, Д.О.; Ахметов, А.Ф. "Совместное применение технологии межступенчатой ректификации риформата и процесса РЕГИЗ для получения компонента бензинов с улучшенными экологическими свойствами". // Нефтегазовое дело; 2006; 2; 1-9.
- 329 Brunet, S.; Mey, D.; Perot, G.; Bouchy, C.; Diehl, F. "On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review". // *Appl. Catal. A*; **2005**; *278*; 143-172.
- 330 Yin C.; Liu, C. "Hydrodesulfurization of cracked naphtha over zeolite-supported Ni-Mo-S catalysts". // *Appl. Catal. A*; **2004**; *273*; 177-184.
- 331 Stratiev, D.; Tzingov, T.; Argirov, G.; Shishkova, I. "Study examines production of near-zero sulfur FCC gasoline". // *Oil and Gas J.*; **2008**; *106*; 54-61.
- 332 Ito, E.; van Veen, J.A.R. "On novel processes for removing sulphur from refinery streams". // *Catal. Today*; **2006**; *116*; 446-460.
- 333 Ma, X.; Sun, L.; Song, C. "A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications". *// Catal. Today*; **2002**; 77; 107-116.
- 334 Yin, C.; Zhu, G.; Xia, D. "Determination of organic sulfur compounds in naphtha. Part I. Identification and quantitative analysis of sulfides in FCC and RFCC naphtas". // *Am. Chem. Soc. Prepr. Div. Pet. Chem.*; 2002; 47; 391-395.
- 335 Yin, C.; Zhu, G.; Xia, D. "Determination of organic sulfur compounds in naphtha. Part I. Identification and quantitative analysis of sulfides in FCC and RFCC naphtas. Part II. Identification and quantitative analysis of thiophenes in FCC and RFCC naphthas". // Am. Chem. Soc. Prepr. Div. Pet. Chem.; 2002; 47; 398-401.
- 336 Хаджиев, С.Н. "Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах". // М.: *Химия*; 1982; 280.
- 337 Hatanaka, S.; Yamada, M.; Sadakane, O. "Hydrodesulfurization of catalytic cracked gasoline. 1. Inhibiting effect of olefins on HDS of alkyl(benzo)thiophenes contained in catalytic cracked gasoline". // Ind. Eng. Chem. Res.; 1997; 36; 1519-1523.
- 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; 37; 1748-1754.
- 339 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; 4; 9-12.
- Viswanadham, N.; Negi, B.S.; Garg, M.O.; Sundaram, M.; Sairam, B.; Agarwal, A. K. "Reformulation of FCC gasoline". // *Fuel*; 2007; 86; 1290-1297.
- 341 Князьков, А.Л.; Овчинников, Т.Ф.; Есипко, Е.А. "Снижение содержания серы в бензиновых фракциях каталитического крекинга". // *XTTM*; **2001**; *2*; 19-20.

- 342 Смирнов, В.К.; Ирисова, К.Н.; Талисман, Е.Л. "Селективная очистка бензина каталитического крекинга". // Нефтепереработка и нефтехимия; **2009**; *3*; 5-10.
- 343 Ёлшин, А.И.; Томин, В.П.; Микишев, В.А.; Сидоров, И.Е.; Сливкин, Л.Г.; Гришанов, Г.П.; Крячек, С.Л.; Грибок, А.С.; Казачков, А.И.; Кабышев, В.А. "Улучшение экологических характеристик бензина каталитического крекинга". // Нефтепереработка и нефтехимия; 2005; 6; 22-25.
- 344 Kirsch, F.W.; Heinemann, H.; Stevenson, D.H. "Selective hydrodesulfurization of cracked gasolines". // *Industrial and engineering chemistry*; **1957**; *49*; 646-649.
- 345 Vrinat, M.L. "The kinetics of the hydrodesulfurization process a review". // Appl. *Cat.*; **1983**; *6*; 137-158.
- 346 Badawi, M.; Vivier, L.; Duprez, D. "Kinetic study of olefin hydrogenation on hydrotreating catalysts". // J. of Molec. Catal. A; **2010**; 320; 34-39.
- 347 Dos Santos, N.; Dulot, H.; Marchal, N.; Vrinat, M. "New insight on competitive reactions during deep HDS of FCC gasoline". // *Appl. Cat. A*; **2009**; *352*; 114-123.
- 348 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*; **2002**; *226*; 115-127.
- 349 Muralidhar G.; Massoth, F.E.; Shabtai, J. "Catalytic functionalities of supported sulfides: I. Effect of support and additives on the CoMo catalyst". // J. Catal.; **1984**; 85; 44-52.
- 350 Daudin, A.; Brunet, S.; Perot, G.; Raybaud, P.; Bouchy, C. "Transformation of a model FCC gasoline olefin over transition monometallic sulfide catalysts". // J. Catal.; 2007; 248; 111-119.
- 351 Daudin, A.; Lamic, A.F.; Perot, G.; Brunet, S.; Raybaud, P.; Bouchy, C. "Microkinetic interpretation of HDS/HYDO selectivity of the transformation of a model FCC gasoline over transition metal sulfides". // *Catal. Today;* **2008**; *130*; 221-230.
- 352 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.; 2008; 260; 276-287.
- 353 Hillerova, E.; Vir, Z.; Zdrazil, M.; "Magnesia supported Ni-Mo sulfide hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation catalysts prepared by non-aqueous impregnation". // Appl. Catal.; **1994**; *118*; 111.
- 354 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; 193; 123-131.
- 355 Mey, D.; Brunet, S.; Perot, G.; Diehl, F. "Catalytic deep HDS of model FCC feed over a CoMo/Al2O3 catalyst modified by potassium". // Fuel Chemistry Division Preprints; 2003; 48; 44-45.
- 356 Fan, Y.; Shi, G.; Liu, H.; Bao, X. "Morphology tuning of supported MoS2 slabs for

selective enhancement of fluid catalytic cracking gasoline hydrodesulfurization catalysts". // Appl. Catal. B; 2009; 91; 73-82.

- 357 Hatanaka, S.; Sadakane, O.; Hikita, S.; Miyama, T. "Process for desulfurizing catalytically cracked gasoline". // US Patent 5853570.
- 358 Hatanaka, S.; Miyama, T.; Seki, H.; Hikita, S. "Process for desulfurizing a catalytically cracked gasoline". // *EP Patent* 0736589 A1.
- 359 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". // *Chin. J. Catal.*; **2011**; *32*; 240-249.
- 360 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; 2004; 267; 203-216.
- 361 Hatanaka, S.; Yamada, M.; Sadakane, O. "Hydrodesulfurization of Catalytic Cracked Gasoline.2. The Difference between HDS Active Sites and Olefin Hydrogenation Active Sites". // Ind. Eng. Chem. Res.; **1997**; *36*; 5110-5117.
- 362 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/Al₂O₃ catalysts". // *Appl. Catal. A*; **2010**; *390*; 59-70.
- 363 Ahmad, A.L.; Mat Yasin, N.H.; Derek, C.J.C.; Lim, J.K. "Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review". // Renewable and Sustainable Energy Reviews; 2011; 15; 548-593.
- 364 Viguié1, J.-C.; Ullrich, N.; Porot, P.; Bournay, L.; Hecquet, J.M.; Rousseau, T. // Oil & Gas Science and Technology Rev. IFP Energies nouvelles; 2013; 68; 935-946.
- 365 Perego, C.; Bosetti, A. "Biomass to fuels: The role of zeolite and mesoporous materials". // *Microporous and Mesoporous Materials*; **2011**; *144*; 28-39.
- 366 Мамедова, Т.А.; Андрющенко, Н.К.; Аскерова, Э.Н.; Велиев, Х.Р.; Аббасов, В.М.; Рустамов, М.И. "Получение дизельных топлив нового поколения гидроочисткой смеси нефтяного и растительного сырья". // XTTM; 2010; 3; 8-11.
- 367 *European Biodiesel Board* [Электронный ресурс]. Statistics. URL: http://www.ebb-eu.org/stats.php
- 368 Беренблюм, А.С.; Подоплелова, Т.А.; Шамсиев, Р.С.; Кацман, Е.А.; Данюшевский, В.Я.; Флид, В.Р. "Каталитическая химия получения углеводородных топлив из растительных масел и жиров". // Катализ в промышленности; 2012; 6; 3-9.
- 369 Alternative Fuels Data Center [Электронный ресурс]. Properties of Fuel. Режим доступа:
 http://www.file.com/cfile/cf

http://www.afdc.energy.gov/afdc/pdfs/fueltable.pdf

- 370 Holgren, J.; Glosling, C.; Marinangell, G.; Marker, T.; Faraci, G.; Perego, C. "Новые разработки в области возобновляемых топлив". // *Neftegaz. Tekhnol*; **2008**; *1*; 78.
- 371 Helwani, Z.; Othman, M.R.; Aziz, N.; Fernando, W.J.N.; Kim, J. "Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review". // Fuel Processing Technology; 2009; 90; 1502-1514.
- 372 Gevert, B.S.; Otterstedt, J.-E. "Upgrading of Directly Liquefied Biomass to Transportation Fuels: Catalytic Cracking". // *Biomass*; **1987**; *14*; 173-183.
- 373 Samolada, M.C.; Baldauf, W.; Vasalos, I.A. "Production of a bio-gasoline by upgrading biomass flash pyrolysis liquids via hydrogen processing and catalytic cracking". // Fuel; **1998**; 77; 1667–1675.
- 374 Domine, M.E.; van Veen, A.C.; Schuurman, Y.; Mirodatos, C. "Coprocessing of Oxygenated Biomass Compounds and Hydrocarbons for the Production of Sustainable Fuel" // ChemSusChem; 2008; 1; 179–181.
- Graca, I.; Lopes, J.M.; Ribeiro, M.F.; Ribeiro, F.R.; Cerqueira, H.S.; de Almeida, M.B.B. "Catalytic cracking in the presence of guaiacol". // Applied Catalysis B: Environmental; 2011; 101; 613–621.
- 376 Al-Sabawi, M.; Chen J.; Ng S. "Fluid Catalytic Cracking of Biomass-Derived Oils and Their Blends with Petroleum Feedstocks: A Review". // Energy Fuels; 2012; 26; 5355–5372.
- 377 Kubicka, D.; Horacek, J. "Deactivation of HDS catalysts in deoxygenation of vegetable oils". // *Appl. Catal. A*; **2011**; *394*; 9-17.
- 378 Pinheiro, A.; Hudebine, D.; Dupassieux, N.; Geantet, C. "Membrane fractionation of biomass fast pyrolysis oil and impact of its presence on a petroleum gas oil Hydrotreatment". // Energy&Fuels; 2009; 23; 1007-1014.
- 379 Kubicka, D.; Kaluza, L. "Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts". // *Appl. Catal. A*; **2010**; *372*; 199-208.
- 380 Philippe, M.; Richard, F.; Hudebine, D.; Brunet, S. "Inhibiting effect of oxygenated model compounds on the HDS of dibenzothiophenes over CoMoP/Al₂O₃ catalyst". // *Appl. Catal. A*; **2010**; *383*; 14-23.
- 381 Badawi, M.; Paul, J-F.; Cristol, S.; Payen, E. "Guaiacol derivatives and inhibiting species adsorption over MoS₂ and CoMoS catalysts under HDO conditions: A DFT study". // Catal. Commun.; 2011; 12; 901-905.
- 382 Egeberg, R.; Michaelsen, N.; Skyum, L.; Zeuthen, P. "Hydrotreating in the production of green diesel". // *Petroleum Technology Quarterly*; **2010**; *Q2*; 101-113.
- Deliy, I.V.; Vlasova, E.N.; Nuzhdin, A.L.; Gerasimov, E.Yu.; Bukhtiyarova, G.A.
 "Hydrodeoxygenation of methyl palmitate over sulfided Mo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ catalysts". // *RSC Adv.*; 2014; 4; 2242-2250.
- 384 Волков, В.В.; Фадеев, А.Г.; Хотимский, В.С. "Экологически чистое топливо из биомассы". // Рос. хим. ж.; 2003; 6; 71-82.

- 385 Shell international BV. Shell energy scenarios to 2050. // Signal & Signposts; 2008; 78.
- 386 Третьяков, В.Ф.; Лермонтов, А.С.; Макарфи, Ю.И.; Якимова, М.С.; Французова, Н.А.; Коваль, Л.М.; Ерофеев, В.И. "Синтез моторных топлив из биоэтанола". // *XTTM*; 2008; 6; 30-34.
- 387 Данилов, А.М.; Каминский, Э.Ф.; Хавкин, В.А. "Альтернативные топлива: достоинства и недостатки. Проблемы применения". // *Рос. хим. ж.*; **2003**; *6*; 4-11.
- 388 Demirbas, A. "Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review". // Applied Energy; 2009; 86; 108-117.
- 389 Demirbas, M. Fatih. "Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review". // Applied Energy; 2009; 86; 151-161.
- 390 Макейрас, Р.; Ривьеро, Д.Д.; Канцела, М.А.; Урреджола, С.; Санчез, А. "Разработка и моделирование процесса производства биодизеля из подсолнечного масла". // XTTM; 2010; 3; 12-15.
- 391 Munson, J.V.; Hertz, P.B.; Dalai, A.K.; Reaney; M.J. "Lubricity survey of low-level biodiesel fuel additives using the 'Munson ROCLE' bench test, proceedings of SAE Fall Lube & Fuels. Conference SAETechn". // Pap. Ser.; 1999; 1-10.
- 392 Darnoko, D.; Cheryan, M. "Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor".
 // J. Am. Oil. Chem Soc.; 2000; 77; 1263-1267.
- 393 Kusdiana, D.; Saka, S. "Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol «Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol". // Fuel; 2001; 80; 693-698.
- 394 Fan, X.; Wang, X.; Chen, F. "Ultrasonically Assisted Production of Biodiesel from Crude Cottonseed Oil". // Green Energy; 2010; 7; 117-127.
- 395 Ксиаоху, Ф.; Бартон, Р.; Аустик; Г. "Получение биодизеля из рыбьего жира". // *XTTM*; **2010**; *5*; 3-7.
- 396 Pfromm, P.H.; Amanor–Boadu, V.; Nelson, R. "Sustainability of algae derived biodiesel: A mass balance approach". // *Bioresource Technology*; 2011; 102; 1185-1193.
- 397 Demirbas, A. "Biofuels securing the planet's future energy needs". // Energy Conversion and Management; 2009; 50; 2239-2249.
- 398 Demirbas, A. "Use of algae as biofuels sources". // Energy Conversion and Management; 2010; 51; 2738-2749.
- 399 Naik, S.N.; Goud, V.V.; Rout, P.K.; Dalai, A.K. "Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review". // Dalai Renewable and Sustainable Energy Reviews; 2010; 14; 578-597.
- 400 Keskin, A.; Yaşar, A.; Gürü, M.; Altıparmak, D. "Usage of methyl ester of tall oil fatty acids and resinic acids as alternative diesel fuel". // Energy Conversion and Management; **2010**; *51*; 2863-2868.

- 401 Demirbas, A.; Demirbas, M.F. "Importance of algae oil as a source of biodiesel ". // *Energy Conversion and Management*; **2011**; *52*; 163-170.
- 402 Miaoa, X.; Wu, Q.; Yang, C. "Fast pyrolysis of microalgae to produce. Renewable fuels". // J. Anal. Appl. Pyrolysis; **2004**; 71; 855-863.
- 403 "Energy demand is expected to double by 2030. New sources for the fuel production are critical" [Электронный ресурс]. Сайт компании UOP. Режим доступа: http://www.uop.com/processing-solutions/biofuels/green-diesel.
- 404 Mittelmayr, A.; Reichhold, A. "Co-processing vegetable oils in an FCCU" // *Biofuels technology*. **2009**; *2*; 5.
- 405 [Электронный ресурс]. Petrobras website. Режим доступа: http://www2.petrobras.com.br/tecnologia/ing/hbio.asp
- 406 [Электронный ресурс]. ConocoPhillips website. Режим доступа: http://www.conocophillips.com/Tech/emerging/Tyson/index.htm
- 407 [Электронный ресурс]. Neste oil website. Режим доступа: http://www.nesteoil.com/default.asp?path=1,41,539,7516,7537
- 408 [Электронный ресурс]. CANMET Energy Technology Centre website. Режим доступа: <u>http://www.nrcan.gc.ca/es/etb/cetc</u>
- 409 Kalnes, T.; Marker, T.; Shonnard, D. "Green diesel: a second generation biofuel". // *Int. J. Chem. Reactor Eng.*; **2007**; *5*; A48.
- 410 Krár, M., Thernesz, A., Tóth, Cs., Kasza, T., Hancsók, J. "Investigation of catalytic conversion of vegetable oil/gas oil mixtures", in Silica and Silicates in Modern Catalysis, I. Halász, Ed., Transworld Research Network, Kerala, India, 435-455.
- 411 Tóth, Cs., Baladincz, P., Hancsók, J. "Production of biocomponent containing gas oil with the coprocessing of vegetable oil–gas oil mixture". // Topics in Catalysis; 2011; 54; 1084–1093.
- 412 Sebos, I.; Matsoukas, A.; Apostolopoulos, V.; Papayannakos, N. "Catalytic hydroprocessing of cottonseed oil in petroleum diesel mixtures for production of renewable diesel". // Fuel; 2009; 88; 145-149.
- 413 Šimáčeka, P.; Kubička, D.; Šebora, G.; Pospíšila, M. "Fuel properties of hydroprocessed rapeseed oil". // *Fuel*; **2010**; *89*; 611-615.
- 414 Šimáčeka, P.; Kubička, D. "Hydrocracking of petroleum vacuum distillate containing rapeseed oil: Evaluation of diesel fuel". // *Fuel*; **2010**; *89*; 1508-1513.
- 415 Donnis, B.; Gottschalck, R.; Blom, E.P.; Knudsen, K.G. "Hydroprocessing of Bio-Oils and Oxygenates to Hydrocarbons. Understanding the Reaction Routes". // Topics in Catalysis; 2009; 52; 229-240.
- 416 Templis, C.; Vonortas, A.; Sebos, I.; Papayannakos, N. "Vegetable oil effect on gasoil HDS in their catalytic co–hydroprocessing". // Applied Catalysis B: Environmental; 2011; 104; 324-329.
- 417 Nasikin, M.; Susanto, B.H.; Hirsaman, A.; Wijanarko, A. "Biogasoline from Palm Oil

by Simultaneous Cracking and Hydrogenation Reaction over NiMo/zeolite Catalyst". // World Appl. Sci. J.; 2009; 5; 74-79.

- 418 Tóth, C.; Baladincz, P.; Kovács, S.; Hancsók, J. "Producing Clean Diesel Fuel by Cohydrogenation of Vegetable Oil with Gas Oil". // *Clean technol. Environ.*; **2011**; *13*; 581-585.
- 419 Bezergianni, S.; Kalogianni, A.; Vasalos, I.A. "Hydrocracking of vacuum gas oilvegetable oil mixtures for biofuels production". // *Bioresource Technology*; 2009; 100; 3036-3042.
- 420 Huber, G.W.; O'Connor, P.; Corma, A. "Processing biomass in conventional oil refineries: production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vaccum oil mixtures". // *Applied Catalysis A: General*; **2007**; *329*; 120-129.
- 421 Sankaranarayanan, T.M.; Banu, M.; Pandurangan, A.; Sivasanker, S. "Hydroprocessing of Sunflower Oil–Gas oil Blends Over Sulfided Ni–Mo–Al–Zeolite Beta Composites". // *Bioresource Technology*; 2011; 102; 10717-10723.
- 422 Tiwari, R.; Rana, B.S.; Kumar, R.; Verma, D.; Kumar, R.; Joshi, R.K.; Garg, M.O.; Sinha, A.K. "Hydrotreating and Hydrocracking Catalysts for Processing of Waste Soya–Oil and Refinery–Oil Mixtures". // *Catal. commun.*; **2011**; *12*; 559-562.
- 423 Madsen, A.T.; Ahmed, E.H.; Christensen, C.H.; Fehrmann, R.; Riisager, A. "Hydrodeoxygenation of waste fat for diesel production: Study on model feed with Pt/alumina catalyst". // *Fuel*; **2011**; *11*; 3433-3438.
- 424 Bezergianni, S.; Dimitriadis, A.; Kalogianni, A.; Pilavachi, P.A. "Hydrotreating of Waste Cooking Oil for Biodiesel Production. Part I: Effect of Temperature on Product Yields and Heteroatom Removal". // *Bioresource Technology*; **2010**; *101*; 6651-6656.
- 425 Elliott, D.C. "Historical Developments in Hydroprocessing Bio–oils". // Energy & Fuels; 2007; 21; 1792-1815.
- Bunch, A.Y.; Wang, X.; Ozkan, U.S. "Adsorption characteristics of reduced Mo and Ni – Mo catalysts in the hydrodeoxygenation of benzofuran". // Applied Catalysis A: General; 2008; 346; 96-103.
- Wang, W.; Yang, Y.; Luo, H.; Hu, T.; Liu, W. "Amorphous Co–Mo–B catalyst with high activity for the hydrodeoxygenation of bio–oil". // *Catalysis Communications*; 2011; *12*; 436-440.
- 428 Senol, O.I.; Ryymin, E.M.; Viljava, T.R.; Krause, A.O.I. "Effect of hydrogen sulphide on the hydrodeoxygenation of aromatic and aliphatic oxygenates on sulphided catalysts". // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*; **2007**; 277; 107-112.
- 429 Senol, O.I.; Viljava, T.-R.; Krause, A.O.I. "Effect of sulphiding agents on the hydrodeoxygenation of aliphatic esters on sulphided catalysts". // *Applied Catalysis A: General*; **2007**; *326*; 236-244.
- 430 Senol, O.I.; Viljava, T.-R.; Krause, A.O.I. "Hydrodeoxygenation of aliphatic esters on sulphided NiMo/γ–Al₂O₃ and CoMo/γ–Al₂O₃ catalyst: The effect of water". //

Catalysis Today; 2005; 106; 186-189.

- 431 Senol, O.I.; Viljava, T.-R.; Krause, A.O.I. "Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/γ–Al₂O₃ and CoMo/γ–Al₂O₃ catalysts". // *Catalysis Today*; 2005; *100*; 331-335.
- 432 Ryymin, E.M.; Honkela, M.L.; Viljava, T.-R.; Krause, A.O.I. "Insight to sulfur species in the hydrodeoxygenation of aliphatic esters over sulfided NiMo/γ–Al₂O₃ catalyst". // *Applied Catalysis A: General*; **2009**; *358*; 42-48.
- 433 Ryymin, E.M.; Honkela, M.L.; Viljava, T.-R.; Krause, A.O.I. "Competitive reactions and mechanisms in the simultaneous HDO of phenol and methyl heptanoate over sulphided NiMo/Al₂O₃". // *Applied Catalysis A: General*; **2010**; *389*; 114-121.
- 434 Kubička, D.; Horáček, J. "Deactivation of HDS catalysts in deoxygenation of vegetable oils". // Applied Catalysis A: General; 2011; 394; 9-17.
- 435 Srifa, A.; Faungnawakij, K.; Itthibenchapong, V.; Viriya-empikul, N.; Charinpanitkul, T.; Assabumrungrat S. "Production of bio-hydrogenated diesel by catalytic hydrotreating of palm oil over NiMoS₂/γ-Al₂O₃ catalyst". // Bioresource Technology; 2014; *158*; 81–90.
- Gandarias, I.; Barrio, V.L.; Requies, J.; Arias, P.L.; Cambra, J.F.; Guemez, M.B.
 "From biomass to fuels: Hydrotreating of oxygenated compounds". // International Journal of Hydrogen Energy; 2008; 33; 3485-3488.
- 437 Romero, Y.; Richard, F.; Brunet, S. "Hydrodeoxygenation of 2–ethylphenol as a model compound of bio–crude over sulfided Mo–based catalysts: Promoting effect and reaction mechanism". // *Applied Catalysis B: Environmental*; **2010**; *98*; 213-223.
- 438 Romero, Y.; Richard, F.; Reneme, Y.; Brunet, S. "Hydrodeoxygenation of benzofuran and its oxygenated derivatives (2,3–dihydrobenzofuran and 2–ethylphenol) over NiMoP/Al₂O₃ catalyst". // *Applied Catalysis A: General*; **2009**; *353*; 46-53.
- 439 Yang, Y.; Gilbert, A.; Xu, C. "Hydrodeoxygenation of bio–crude in supercritical hexane with sulfided CoMo and CoMoP catalysts supported on MgO: A model compound study using phenol". // *Applied Catalysis A: General*; **2009**; *360*; 242-249.
- 440 Bui, V.N.; Laurenti, D.; Afanasiev, P.; Geantet, C. "Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity". // Applied Catalysis B: Environmental; **2011**; *101*; 239-245.
- 441 Bui, V.N.; Laurenti, D.; Delichere, P.; Geantet, C. "Hydrodeoxygenation of guaiacol Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity". // *Applied Catalysis B: Environmental*; **2011**; *101*; 246-255.
- 442 Yunquan, Y.; Hean, L.; Gangsheng, T.; Smith, K.J.; Thian, T.C. "Hydrodeoxygenation of Phenolic Model Compounds over MoS₂, Catalysts with Different Structures". // Chinese Journal of Chemical Engineering; **2008**; *16*; 733-739.
- 443 Toba, M.; Abe, Y.; Kuramochi, H.; Osako, M.; Mochizuki, T.; Yoshimura, Y. "Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts". // *Catalysis*

Today; **2011**; *164*; 533-537.

- 444 Platanitis, P.; Panagiotou1, G.D.; Bourikas, K.; Kodulis, C.; Lycourghiotis, A. "Hydrodeoxygenation of Phenol Over Hydrotreatment Catalysts in their Reduced and Sulfided States". // *The Open Catalysis Journal*; **2014**; 7; 18-25.
- 445 Popov, A.; Kondratieva, E.; Gilson, J.-P.; Mariey, L.; Travert, A.; Maugé, F. "IR study of the interaction of phenol with oxides and sulfided CoMo catalysts for bio–fuel hydrodeoxygenation". // *Catal. Today*; **2011**; *172*; 132-135.
- 446 Echeandia, S.; Arias, P.L.; Barrio, V.L.; Pawelec, B.; Fierro, J.L.G. "Synergy effect in the HDO of phenol over Ni–W catalysts supported on active carbon: Effect of tungsten precursors". // *Applied Catalysis B: Environmental*; **2010**; *101*; 1-12.
- 447 Wang, L.; Shena, B.; Fang, F.; Wang, F.; Tian, R.; Zhang, Z.; Cuia, L. "Synergy effect in the HDO of phenol over Ni–W catalysts supported on active carbon: Effect of tungsten precursors". // *Applied Catalysis B: Environmental*; **2010**; *101*; 1-12.
- 448 Boda, L.; Onyestyak, G.; Soft, H.; Lonyi, F.; Valyon, J.; Thernesz, A. "Catalytic hydroconversion of tricaplin and caprylic acid as model reaction for biofuel production from triglycerides". // *Applied Catalysis A: General*; **2010**; *374*; 158-169.
- 449 Yakovlev, V.A.; Khromova, S.A.; Sherstyuk, O.V.; Dundich, V.O.; Ermakov, D.Yu.; Novopashina, V.M.; Lebedev, M.Yu.; Bulavchenko, O.; Parmon, V.N. "Development of new catalytic systems for upgraded bio–fuels production from bio–crude–oil and biodiesel". // Catalysis Today; 2009; 144; 362-366.
- 450 Kubickova, I.; Snare, M.; Eranen, K.; Maki–Arvela, P.; Murzin, D.Yu. "Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils". // *Catalysis Today*; **2005**; *106*; 197-200.
- Wang, Y.; Fang, Y.; He, T.; Hu, H.; Wu, J. "Hydrodeoxygenation of dibenzofuran over noble metal supported on mesoporous zeolite". // *Catalysis Communications*; 2011; *12*; 1201-1205.
- 452 Gutierrez, A.; Kaila, R.K.; Honkela, M.L.; Slioor, R.; Krause, A.O.I. "Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts". // *Catalysis Today*; **2009**; *147*; 239-246.
- 453 Khromova, S.A.; Smirnov, A.A.; Bulavchenko, O.A.; Saraev, A.; Kaichev, V.V.; Reshetnikov, S.I.; Yakovlev, V.A. "Anisole hydrodeoxygenation over Ni–Cu bimetallic catalysts: The effect of Ni/Cu ratio on selectivity". // Applied Catalysis A: General; 2014; 470; 261-270.
- 454 Yang, R.; Wu, J.; Li, X.; Zhang, X.; Zhang, Z.; Guo, J. "Hydrotreating of crude 2– ethylhexanol over Ni/Al₂O₃ catalysts: Influence of the Ni oxide dispersion on the active sites". // *Applied Catalysis A: General*; **2010**; *383*; 112-118.
- 455 Ruiz, P.E.; Leiva, K.; Garcia, R.; Reyes, P.; Fierro, J.L.G.; Escalona, N. "Relevance of sulfiding pretreatment on the performance of Re/ZrO₂ and Re/ZrO₂–sulfated catalysts for the hydrodeoxygenation of guaiacol". // *Applied Catalysis A: General*; **2010**; *384*;

78-83.

- 456 Sepúlveda, C.; Leiva, K.; García, R.; Radovic, L.R.; Ghampson, I.T.; DeSisto, W.J.; García Fierro, J.L.; Escalona, N. "Hydrodeoxygenation of 2–methoxyphenolover Mo₂N catalysts supported on activated carbons". // Catal. Today; 2011; 172; 232-239.
- 457 Zhao, H.Y.; Li, D.; Bui, P.; Oyama, S.T. "Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for transition metal phosphide hydroprocessing catalysts". // *Applied Catalysis A: General*; **2011**; *391*; 305-310.
- 458 Ramanathan, S.; Oyama, S.T. "New Catalysts for Hydroprocessing: Transition Metal Carbides and Nitrides". // J. Phys. Chem; **1995**; 99; 16365-16372.
- 459 Maggi, R.; Delmon, B. "Characterization of bio–oils produced by pyrolysis, Adv. In Thermoch". // *Biomass Conversion*; **1992**; 2; 1086.
- Zhu, X.; Lobban, L.L.; Mallinson, R.G.; Resasco, D.E. "Bifunctional transalkylation and hydrodeoxygenation of anisole over a Pt/HBeta catalyst". // J.Catal.; 2001; 281; 21-29.
- 461 Massoth, F.E.; Politzer, P.; Concha, M.C.; Murray, J.S.; Jakowski, J.; Simons, J. "Catalytic hydrodeoxygenation of methyl–substituted phenols: Correlations of kinetic parameters with molecular properties". // J. Phys. Chem. B; **2006**; *110*; 14283-14291.
- 462 Yoosuk, B.; Tumnantong, D.; Prasassarakich, P. "Amorphous unsupported Ni–Mo sulfide prepared by one step hydrothermal method for phenol hydrodeoxygenation". // *Fuel*; **2012**; *91*; 246-252.
- 463 Hong, D.Y.; Miller, S.J.; Agrawal, P.K.; Jones, C.W. "Hydrodeoxygenation and coupling of aqueous phenolics over bifunctional zeolite–supported metal catalysts". // *Chem. Commun.*; 2010; 46; 1038-1040.
- 464 Zhao, C.; He, J.; Lemonidou, A.A.; Li, X.; Lercher, J.A. "Aqueous–phase hydrodeoxygenation of bio–derived phenols to cycloalkanes". // J. Catal.; 2011; 280; 8-16.
- 465 Li, K.; Wang, R.; Chen, J. "Hydrodeoxygenation of Anisole over Silica–Supported Ni₂P, MoP, and NiMoP Catalysts". *// Energy Fuels;* **2011**; *25*; 854-863.
- 466 Runnebaum, R.C.; Nimmanwudipong, T.; Block, D.E.; Gates, B.C. "Catalytic Conversion of Anisole: Evidence of Oxygen Removal in Reactions with Hydrogen". // *Catal. Lett.;* **2011**; *141*; 817-820.
- 467 Gonzalez–Borja, M.A.; Resasco, D.E. "Anisole and Guaiacol Hydrodeoxygenation over Monolithic Pt–Sn Catalysts". // *Energy Fuels;* **2011**; *25*; 4155-4162.
- 468 Brillouet, S.; Baltag, E.; Brunet, S.; Richard, F. "Deoxygenation of decanoic acid and its main intermediates over unpromoted and promoted sulfided catalysts". // Applied Catalysis B: Environmental; **2014**; *148-149*; 201-211.
- 469 Weber, R.S.; Olarte, M.V.; Wang, H. "Modeling the kinetics of deactivation of catalysts during the upgrading of bio-oil". // *Energy and Fuels;* **2015**; *29*; 273-277.
- 470 Veryasov G.; Grilc, M.; Likozar, B.; Jesih A. "Hydrodeoxygenation of liquefied

biomass on urchin-like MoS₂" // Catalysis Communications; **2014**; 46; 183–186.

- 471 Grilc, M.; Likozar, B.; Levec, J. "Hydrotreatment of solvolytically liquefied lignocellulosic biomass over NiMo/Al₂O₃ catalyst: Reaction mechanism, hydrodeoxygenation kinetics and mass transfer model based on FTIR" // *Biomass and bioenergy*; **2014**; *63*; 300-312.
- 472 Grilc, M.; Likozar, B.; Levec, J. "Hydrodeoxygenation and hydrocracking of solvolysed lignocellulosic biomass by oxide, reduced and sulphide form of NiMo, Ni, Mo and Pd catalysts". // Applied Catalysis B: Environmental; 2014; 150–151; 275–287.
- 473 Furimsky, E.; Massoth, F.E. "Deactivation of hydroprocessing catalysts". // Catal. *Today*; 1999; 52; 381-495.
- 474 Holmgren, J.; Marinageli, R.; Nair, P.; Elliott, D.C.; Bain, R. "Consider Upgrading Pyrolysis Oils into Renewable Fuels". // *Hydrocarbon Process*; **2008**; 87; 95-103.
- 475 Mortensen, P.M.; Grunwaldt, J.D.; Jensen, P.A.; Knudsen, K.G.; Jensen, A.D. "A review of catalytic upgrading of bio–oil to engine fuels". // Appl. Catal. A; 2011; 407; 1-19.
- 476 Popov, A.; Kondratieva, E.; Mariey, L.; Goupil, J.M.; Fallah, J.E.; Gilson, J.P.; Travert, A.; Maug'e, F. "Bio–oil hydrodeoxygenation: Adsorption of phenolic compounds on sulfided (Co)Mo catalysts". // J. Catal.; 2013; 297; 176-186.
- 477 Bykova, M.V.; Ermakov, D.Y.; Kaichev, V.V.; Bulavchenko, O.A.; Saraev, A.A.; Lebedev, M.Y.; Yakovlev, V.A. "Ni–based sol–gel catalysts as promising systems for crude bio–oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study". // Appl. Catal. B; 2012; 113-114; 296-307.
- 478 Centeno, A.; Laurent, E.; Delmon, B. "Influence of the Support of CoMo Sulfide Catalysts and of the Addition of Potassium and Platinum on the Catalytic Performances for the Hydrodeoxygenation of Carbonyl, Carboxyl, and Guaiacol– Type Molecules". // J. Catal.; **1995**; 154; 288-298.
- 479 Shin, E.J.; Keane, M.A. "Gas–phase hydrogenation/hydrogenolysis of phenol over supported nickel catalysts". // *Ind. Eng. Chem. Res.*; **2000**; *39*; .883-892.
- 480 Sepúlveda, C.; Escalona, N.; García, R.; Laurenti, D.; Vrinat, M. "Hydrodeoxygenation and hydrodesulfurization co-processing over ReS₂ supported catalysts". // Catal. Today; 2012; 195; 101-105.
- 481 Loricera, C.V.; Pawelec, B.; Infantes–Molina, A.; Alvarez–Galvan, M.C.; Huirache– Acuna, R.; Nava, R.; Fierro, J.L.G. "Hydrogenolysis of anisole over mesoporous sulfided CoMoW/SBA–15(16) catalysts". // *Catal. Today*; **2011**; *172*; 103-110.
- 482 Никульшин, П.А. "Роль гетерополисоединений, комплексообразователей и промежуточного углеродного покрытия в повышении активности сульфидных катализаторов гидроочистки". // Дисс. канд. хим. наук. ИОХ РАН. Москва; 2009; 165.

- 483 Степин, Б.Д.; Горштейн, И.Г.; Блюм, Г.Э.; Курдюмов, Г.М.; Оглоблина, И.П.
 "Методы получения особо чистых неорганических веществ". // Л.: Химия; 1969; 480.
- 484 Под ред. Брауэра, Г. "Руководство по неорганическому синтезу". // М.: Мир; 1986; 6.
- 485 Лебедева, Л.И. "Гетерополисоединения молибдена с цинком и кадмием". // Вестник Ленинградского университета; **1966**; *10*; 144-148.
- 486 Иванов-Эмин, Б.И.; Филатенко, Л.А. // Корд. Химия; **1977**; *3*; 1290-1293.
- 487 Иванов-Эмин, Б.И.; Рабовик, Я.И. // Ж. неорган. Химии; **1958**; *3*; 2429-2432.
- 488 Малабенский, С.В.; Цыганок, Л.П. "Исследование комплексообразования в системе индий молибдат-ион". // Ж. неорган. Химии; **1982**; 27; 2261-2263.
- 489 Тумурова, Л.В.; Митыпова, Л.В.; Мохосоев, М.В. "О взаимодействии между индием (III) и молибденом (VI) в водных растворах". // Корд. Химия; **1979**; *5*; 824-827.
- 490 Цыганок, Л.П.; Мальцева, Г.В.; Малабенский, С.В. "Исследование гетерополикомплексов индия". // Тез. докл. IV Всесоюзного совещания «Химия и технология молибдена и вольфрама»; **1980**; 92.
- 491 Ключников, Н.Г. "Руководство по неорганическому синтезу". // М.: Химия; **1965**; *390*.
- 492 Madon, R.; Boudart, M. "Experimental criterion for the absence of artifacts in the measurement of rates of heterogeneous catalytic reactions". // Ind Eng Chem Fundam; 1982; 21; 438-447.
- 493 Olcese, R.N.; Bettahar, M.; Petitjean, D.; Malaman, B.; Giovanella, F.; Dufour, A. "Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO₂ catalyst". // Applied Catalysis B: Environmental: B; **2012**; 115-116; 63-73.
- 494 Ferrari, M.; Delmon, B.; Grange, P. "Influence of the active phase loading in carbon supported molybdenum-cobalt catalysts for hydrodeoxygenation reactions". // *Microporous and Mesoporous Materials*; 2002; 56; 279-290.
- 495 ГОСТ 8226-82; "Топливо для двигателей. Исследовательский метод определения октанового числа".
- 496 ГОСТ 3900-85; "Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности".
- 497 ГОСТ 2177-99; "Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава".
- 498 Еремина, Ю.В. "Изучение особенностей реакций гидродесульфирования и гидрирования компонентов дизельных фракций на молибденсодержащих катализаторах". // Дисс. канд. хим. наук, Самара, СамГТУ; 2006; 136.
- 499 Сирюк, А.Г.; Зимина, К.И. "Количественное определение некоторых ароматических углеводородов по ультрафиолетовым спектрам поглощения". // *XTTM*; 1963; 2; 52-56.
- 500 ГОСТ 20287-91; "Нефтепродукты. Методы определения температуры текучести

и застывания".

- 501 ГОСТ 6356-75; "Нефтепродукты. Методы определения температуры вспышки в закрытом тигле".
- 502 ГОСТ 33-2000; "Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости".
- 503 Никульшин, П.А.; Еремина, Ю.В.; Томина, Н.Н.; Пимерзин, А.А. "Влияние природы предшественников алюмоникельмолибденовых катализаторов на их активность в гидродесульфировании". // *Нефтехимия*; **2006**; *46*; 371-376.
- 504 Никульшин, П.А.; Томина, Н.Н.; Пимерзин, А.А. "Активность катализаторов гидродесульфирования на основе гетерополисоединений молибдена 6 ряда в реакции гидрогенолиза тиофена". // Известия вузов. Серия химия и хим. технология; 2007; 50; 54-57.
- 505 Томина, Н.Н.; Никульшин, П.А.; Пимерзин, А.А. "Влияние гетерополисоединений Кеггина и Андерсона как предшественников оксидных фаз катализаторов гидроочистки на их активность". // *Нефтехимия*; **2008**; *48*; 92-99.
- 506 Томина, Н.Н.; Никульшин, П.А.; Цветков, В.С.; Пимерзин, А.А. " $XMo_6(S)/\gamma$ -Al₂O₃ и Ni- $XMo_6(S)/\gamma$ -Al₂O₃ катализаторы (X = Al, Ga, In, Fe, Co, Ni) и их активность в гидрировании и гидрообессеривании". // *Кинетика и катализ*; 2009; 50; 233-241.
- 507 Nikulshin, P.A.; Tomina, N.N.; Pimerzin, A.A.; Stakheev, A.Yu.; Mashkovsky, I.S.; Kogan, V.M. "Effect of the second metal of Anderson type heteropolycompounds on hydrogenation and hydrodesulphurization properties of XMo₆(S)/Al₂O₃ and Ni₃-XMo₆(S)/Al₂O₃ catalysts". // Applied Catalysis A: General; 2011; 393; 146-152.
- 508 Никульшин, П.А.; Можаев, А.В.; Ишутенко, Д.И.; Минаев, П.П.; Ляшенко, А.И.; Пимерзин, А.А. "Влияние состава и морфологии наноразмерных сульфидов переходных металлов, приготовленных с использованием гетерополисоединений со структурой Андерсона $[X(OH)_6Mo_6O_{18}]^{n-}$ (X = Co, Ni, Mn, Zn) и $[Co_2Mo_{10}O_{38}H_4]^{6-}$, на их каталитические свойства". // Кинетика и катализ; **2012**; *53*; 660-672.
- 509 Orita, H.; Uchida, K.; Itoh, N. "A volcano-type relationship between the adsorption energy of thiophene on promoted MoS₂ cluster-model catalysts and the experimental HDS activity: ab initio density functional study". // Appl. Catal. A; **2003**; 258; 115-120.
- 510 Thiollier, A.; Afanasiev, P.; Delichere P.; Vrinat, M. "Preparation and Catalytic of Chromium-Containing Mixed Sulfides". // J. Catal.; 2001; 197; 58-67.
- 511 Afanasiev, P.; Bezverkhyy, I. "Ternary transition sulfides in hydrotreating catalysts". // *Appl. Catal. A*; **2007**; *322*; 129-141.
- 512 Villarroel, M.; Baeza, P.; Escalona, N.; Ojeda, J.; Delmon, B.; Gil-Llambias, F.J.

"MD//Mo and MD//W [MD = Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn] promotion via spillover hydrogen in hydrodesulfurization". // *Appl. Catal. A*; **2008**; *345*; 152-157.

- 513 Gandubert, A.D.; Legens, C.; Guillaume, D.; Rebours, S.; Payen, E. "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.-Rev. IFP; 2007; 62; 79-90.
- 514 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**; *130*; 149-159.
- 515 Можаев, А.В. "Катализаторы глубокой гидроочистки на основе Co₂Mo₁₀гетерополисоединений и органических комплексонатов Co (Ni)". // Дисс. канд. хим. наук. ИОХ РАН. Москва; **2012**; 173.
- 516 Nikulshin, P.A.; Ishutenko, D.I.; Mozhaev, A.A.; Maslakov, K.I.; Pimerzin, A.A. "Effects of composition and morphology of active phase of CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared with the use of Co₂Mo₁₀-heteropolyacid and chelating agents on their catalytic properties in HDS and HYD reactions". // *Journal of Catalysis*; **2014**; *312*; 152-169.
- 517 Mestl, G.; Srinivasan, TKK. "Raman spectroscopy of monolayer-type catalysts: supported molybdenum oxides". // *Catal Rev Sci Eng*; **1998**; *40*; 451-570.
- 518 Armaroli, T.; Minoux, D.; Gautier, S.; Euzen, P. A DRIFTS Study of Mo/Alumina Interaction: From Mo/Boehmite Solution to Mo/γAl2O3 Support // Appl. Catal. A. 2003; 251; 2; 241-253.
- 519 Martin, C.; Lamonier, C.; Fournier, M.; Mentré, O.; Harlé, V.; Guillaume, D.; Payen, E. "Preparation and characterization of 6-molybdocobaltate and 6-molybdoaluminate cobalt salts. Evidence of a new heteropolymolybdate structure". // *Inorg. Chem*; 2004; *43*; 4636-4644.
- Bergwerff, J.A.; Visser, T.; Weckhuysen, B.M. "On the interaction between Co- and Mo-complexes in impregnation solutions used for the preparation of Al₂O₃-supported HDS catalysts: A combined Raman UV-vis-NIR spectroscopy study". // Catal. Today; 2008; 130; 117-125.
- 521 Dupin, J.C.; Gonbeau, D.; Martin-Litas, I.; Vinatier, Ph.; Levasseur, A. "Amorphous oxysulfide thin films MO_yS _z (M= W, Mo, Ti) XPS characterization: structural and electronic peculiarities". // *Appl. Surf. Sci.*; **2001**; *173*; 140-150.
- 522 Alstrup, I.; Chorkendorff, I.; Candia, R.; Clausen, B.S.; Topsøe, H. "A combined X-Ray photoelectron and Mössbauer emission spectroscopy study of the state of cobalt in sulfided, supported, and unsupported CoMo catalysts". // J. Catal; 1982; 77; 397-409.
- 523 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**; 100; 17722-17724.

- 524 Oyama, S.T.; Gott, T.; Zhao, H.; Lee, Y.-K. "Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review". // *Catalysis Today*; **2009**; *143*; 94-107.
- 525 Kouzu, M.; Uchida, K.; Kuriki, Y.; Ikazaki, F. "Micro-crystalline molybdenum sulfide prepared by mechanical milling as an unsupported model catalyst for the hydrodesulfurization of diesel fuel ". // *Applied Catalysis A: General*; **2004**; 276; 241-249.
- 526 Lee, J.J.; Han, S.; Kim, H.; Koh, J.H.; Hyeon, T.; Moon, S.H. "Performance of CoMoS catalysts supported on nanoporous carbon in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene". // Catalysis Today; 2003; 86; 141-149.
- 527 Laurenti, D.; Phung-Ngoc, B.; Roukoss, C.; Devers, E.; Marchand, K.; Massin, L.; Lemaitre, L.; Legens, C.; Quoineaud, A.-A.; Vrinat, M. "Intrinsic potential of alumina-supported CoMo catalysts in HDS: Comparison between γc, γT, and δalumina". // Journal of Catalysis; 2013; 297; 165-175.
- 528 Пимерзин, А.А.; Томина, Н.Н.; Никульшин, П.А.; Максимов, Н.М.; Можаев, А.В.; Вишневская, Е.Е. "Новые сульфидные катализаторы на основе ГПК Мо и W 12 ряда для гидроочистки нефтяных фракций". // Катализ в промышленности; 2014; 5; 51-57.
- 529 Nikulshin, P.A.; Mozhaev, A.V.; Pimerzin, Al.A.; Konovalov, V.V.; Pimerzin, A.A. "CoMo/Al₂O₃ Catalysts Prepared on the Basis of Co₂Mo₁₀-Heteropolyacid and Cobalt Citrate: Effect of Co/Mo Ratio". // *Fuel*; **2012**; *100*; 24-33.
- 530 Никульшин, П.А.; Можаев, А.В.; Пимерзин, Ал.А.; Пимерзин, А.А. "Катализаторы гидроочистки для получения дизельных топлив с ультранизким содержанием серы: состав, строение и способы синтеза". // Нефтегазовое дело; 2012; 10; 140-147.
- 531 Nikulshin, P.A.; Mozhaev, A.V.; Maslakov, K.I.; Pimerzin, A.A.; Kogan, V.M.
 "Genesis of HDT catalysts prepared with the use of Co₂Mo₁₀HPA and cobalt citrate: Study of their gas and liquid phase sulfidation". // Applied Catalysis B: Environmental.; 2014; 158-159; 161-174.
- 532 Tuxen, A.; Gøbel, H.; Hinnemann, B.; Li, Z.; Knudsen, K.G.; Topsøe, H.; Lauritsen, J.V.; Besenbacher, F. "An atomic-scale investigation of carbon in MoS₂ hydrotreating catalysts sulfide by organosulfur compounds". // J. Catal.; 2011; 281; 345-351.
- 533 Nikulshin, P.A.; Tomina, N.N.; Pimerzin, A.A.; Kucherov, A.V.; Kogan, V.M. "Investigation into the effect of the intermediate carbon carrier on the catalytic activity of the HDS catalysts prepared using heteropolycompounds". // Catalysis Today; 2010; 149; 82-90.
- 534 Nikulshin, P.A.; Salnikov, V.A.; Mozhaev, A.A.; Minaev, P.P.; Kogan, V.M.;

Pimerzin, A.A. "Relationship between active phase morphology and catalytic properties of the carbon-alumina-supported Co(Ni)Mo catalysts in HDS and HYD reactions". // *Journal of Catalysis*; **2014**; *309*; 386-396.

- 535 Furimsky, E., "Carbons and carbon supported catalysts in hydroprocessing". // *Cambridge, Royal Society of Chemistry*; **2009**; 150.
- 536 Rodríguez-Reinoso, F. "The role of carbon materials in heterogeneous catalysis". // *Carbon*; **1998**; *36*; 159-175.
- 537 Radovic, L.R. "Physicochemical properties of carbon materials: a brief overview, in: carbon materials for catalysis". // John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA; 2008; 1-44.
- 538 Ramirez, J.; Fuentes, S.; Diaz, G.; Vrinat, M.; Breysse, M.; Lacroix, M., "Hydrodesulphurization activity and characterization of sulphided molybdenum and cobalt-molybdenum catalysts comparison of alumina-, silica-alumina- and titaniasupported catalysts". // Appl. Catal.; **1989**; 52; 211-223.
- 539 Kouzu, M.; Kuriki, Y.; Hamdy, F.; Sakanishi, K.; Sugimoto, Y.; Saito, I. "Catalytic potential of carbon-supported NiMo-sulfide for ultra-deep hydrodesulfurization of diesel fuel". // *Appl. Catal. A*; **2004**; 265; 61-67.
- 540 Farag, H.; Mochida, I.; Sakanishi, K. "Fundamental comparison studies on hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over CoMo-based carbon and alumina catalysts". // *Appl. Catal. A*; **2000**; *194*; 147-157.
- 541 Severino, F.; Laine, J.; Lopez-Agudo, A. "Compensation effect and dual promotion effect in activated carbon-supported conimo hydrodesulfurization catalysts". // J. *Catal.*; **2000**; *189*; 244-246.
- 542 Prabhu, N.; Dalai, A.K.; Adjaye, J. "Hydrodesulphurization and hydrodenitrogenation of light gas oil using NiMo catalyst supported on functionalized mesoporous carbon".
 // Appl. Catal. A; 2011; 401; 1-11.
- 543 Kim, C.H.; Lee, D.-K.; Pinnavaia, T.J. "Graphitic mesostructured carbon prepared from aromatic precursors". // *Langmuir*; **2004**; *20*; 5157-5159.
- 544 Kruk, M.; Jaroniec, M.; Ryoo, R.; Joo, S.H. "Characterization of ordered mesoporous carbons synthesized using MCM-48 silicas as templates". // J. Phys. Chem. B; 2000; 104; 7960-7968.
- 545 Pour, A.N.; Rashidi, A.M.; Jozani, K.J.; Mohajeri, A.; Khorami, P. "Support effects on the chemical property and catalytic activity of Co-Mo HDS catalyst in sulfur recovery". // J. Nat. Gas Chem.; **2010**; *19*; 91-95.
- 546 Sigurdson, S.; Sundaramurthy, V.; Dalai, A.K.; Adjaye, J. "Effect of anodic alumina pore diameter variation on template-initiated synthesis of carbon nanotube catalyst supports". // J. Mol. Catal. A; **2009**; *306*; 23-32.
- 547 Aridi, T.N.; Al-Daous, M.A. "HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene over MoS2 catalysts supported on macroporous carbon coated with aluminosilicate

nanoparticles". // Appl. Catal. A; 2009; 359; 180-187.

- 548 Leon, L.Y.C.A.; Scaroni, A.W.; Radovic, L.R.J. "Physicochemical characterization of carbon-coated alumina". // *Colloid Interface Sci.*; **1992**; *148*;1-13;.
- 549 Maity, S.K.; Ancheyta, J. "Carbon modified Y zeolite used as support material for hydroprocessing catalysts". // *Catal. Today*; **2010**; *150*; 231-236.
- 550 Лихолобов, В.А. "Каталитический синтез углеродных материалов и их применение в катализе". // Соросовский образовательный журнал; **1997**; *5*; 35-42.
- Somero, C.M.C.; Thybaut, J.W.; Marin, G.B., "Naphthalene hydrogenation over a NiMo/γ-Al₂O₃ catalyst: Experimental study and kinetic modeling". // *Catal. Today*; 2008; *130*; 231-242.
- 552 Breysse, M.; Furimsky, E.; Kasztelan, S.; Lacroix, M.; Pero, G. "Hydrogen activation by transition metal sulfides". // *Catal. Rev.*; **2002**; *44*; 651-735.
- 553 Kogan, V.M.; Nikulshin, P.A. "On the dynamic model of promoted molybdenum sulfide catalysts". // *Catal. Today.*; **2010**; *149*; 224-231.
- 554 Ali, S.A.; Siddiqi, M.A.B., "Dearomatization, cetane improvement and deep desulfurization of diesel feedstock in a single-stage reactor". // React. Kinet. Catal. *Lett.*; **1997**; *61*; 363-368.
- 555 Robinson, W.R.A.M.; van Veen, J.A.R.; de Beer, V.H.J.; Santen, R.A. "Development of deep hydrodesulfurization catalysts: II. NiW, Pt and Pd catalysts tested with (substituted) dibenzothiophene". // *Fuel Proc. Technol.*; **1999**; *61*; 103-116.
- 556 Hensen, E.J.M.; van der Meer, Y.; van Veen, J.A.R.; Niemantsverdriet, J.W., "Insight into the formation of the active phases in supported NiW hydrotreating catalysts". // *Appl. Catal. A*; **2007**; *322*; 16-32.
- 557 Scheffer, B.; Mangnus, P.J.; Moulijn, J.A. "A temperature-programmed sulfiding study of NiO/Al₂O₃ catalysts". // *J. Catal.*; **1990**; *121*; 18-30.
- 558 Nikulshin, P.A.; Minaev, P.P.; Mozhaev, A.V.; Maslakov, K.I.; Kulikova, M.S.; Pimerzin, A.A. "Investigation of co-effect of 12-tungstophosphoric heteropolyacid, nickel citrate and carbon-coated alumina in preparation of NiW catalysts for HDS, HYD and HDN reactions". // Applied Catalysis B: Environmental.; 2015; 176; 374-384.
- 559 Palcheva, R. ;Spojakina., A.; Tyuliev, G.; Jiratova K.; Petrov, L., "The effect of nickel on the component state and HDS activity of alumina-supported heteropolytungstates". // Kinet.Catal.; 2007; 48; 847-852.
- 560 Benitez, V.M.; Figoli, N.S. "About the importance of surface W species in WO_x/Al₂O₃ during n-butene skeletal isomerization". // Catal. Commun.; 2002; 3; 487-492.
- 561 Lizama, L.Y.; Klimova, T.E. "SBA-15 modified with Al, Ti, or Zr as supports for highly active NiW catalysts for HDS". // J. Mater. Sci.; 2009; 44; 6617-6628.

- 562 Tao, X.; Zhou, Y.; Wei, Q.; Yu, G.; Cui, Q.; Liu, J.; Liu, T. "Effect of morphology properties of NiW catalysts on hydrodesulfurization for individual sulfur compounds in fluid catalytic cracking diesel". // *Fuel Processing Technology*; **2014**; *118*; 200-207.
- 563 Duan, A.; Gao, Z.; Huo, Q.; Wang, C.; Zhang, D.; Jin, M.; Jiang, G.; Zhao, Z.; Pan, H.; Chung, K. "Preparation and Evaluation of the Composite Containing USL Zeolite-Supported NiW Catalysts for Hydrotreating of FCC Diesel". // Energy Fuels; 2010; 24; 796-803.
- 564 Vermaire, D.C.; van Berge, P.C. "The preparation of WO₃/TiO₂ and WO₃/Al₂O₃ and characterization by temperature-programmed reduction". // *J. Catal.*; **1989**; *116*; 309-317.
- 565 Logie, V.; Maire, G.; Michel, D.; Vignes, J.L. " Skeletal Isomerization of Hexenes on Tungsten Oxide Supported on Porous α-Alumina". // *J. Catal.*; **1999**; *188*; 90-101.
- 566 Yang, X.L.; Dai, W.L.; Gao, R.; Fan, K. "Characterization and catalytic behavior of highly active tungsten-doped SBA-15 catalyst in the synthesis of glutaraldehyde using an anhydrous approach". // *J. Catal.*; **2007**; *249*; 278-288.
- 567 Diaz de Leon, J.N.; Picquart, M.; Massin, L.; Vrinat, M.; de los Reyes, J.A.; " Hydrodesulfurization of sulfur refractory compounds: Effect of gallium as an additive in NiWS/γ-Al₂O₃ catalysts". // *J. Mol. Catal. A: Chem.*; **2012**; *363*; 311-321.
- 568 Zhu, X.; Huo, P.; Zhang, Y.; Cheng, D.; Liu, C. "Structure and reactivity of plasma treated Ni/Al₂O₃ catalyst for CO₂ reforming of methane". // *Appl. Catal. B: Environ.*; 2008; *81*; 132-140.
- 569 Mogica-Betancourt, J.C.; Lopez-Benitez, A.; Montiel-Lopez, 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.; **2014**; *313*; 9-23.
- 570 Tayeb, K.B.; 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.Cat. B; 2012; 126; 55-63.
- 571 Tayeb, K.B.; 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; 2010; 150; 207-212.
- 572 Zuo, D.; Vrinat, M.; Nie, H.; Mauge, 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**; *93*; 751-760.
- 573 Lee, D.K.; Lee, I.C.; Woo, S.I. "Effects of transition metal addition to CoMo/ γ-Al₂O₃ catalyst on the hydrotreating reactions of atmospheric residual oil". // Appl. Catal. A.; 1994; 109; 195-210.
- 574 Nakamura, H.; Amemiya, M.; Ishida, K. "Inhibition effect of hydrogen sulfide and ammonia on NiMo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃, NiCoMo/Al₂O₃ catalysts in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene". // Journal of the Japan Petroleum Institute.; 2005; 48; 281-289.
- 575 Qian, W.; Hachiya, Y.; Wang, D.; Hirabayashi, K.; Ishihara, A.; Kabe, T.; Okazaki, H.; Adachi, M. "Elucidation of promotion effect of nickel on Mo/Al₂O₃ and Co-Mo/Al₂O₃ catalysts in hydrodesulfurization using a 35S radioisotope tracer method". // *Appl. Catal. A.*; 2002; 227; 19-28.
- 576 Yin, C.; Liu, H.; Li, X.; Wang, Y.; Liu. B.; Zhao, L.; Liu, C. "Novel binary promoter NiCoMo layered molybdate catalyst: synthesis, characterization and hydrodesulfurization property". // *Catal. Lett.* **2014**; *144*; 285-292.
- 577 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.*; **2014**; 487; 210-218.
- 578 Можаев, А.В.; Никульшин, П.А.; Пимерзин, Ал.А.; Коновалов, В.В.; Пимерзин, А.А. "Активность Co(Ni)MoS/Al₂O₃ катализаторов, полученных на основе Co(Ni) солей H₆[Co₂Mo₁₀O₃₈H₄], в гидрогенолизе тиофена и гидроочистке дизельной фракции". // Нефтехимия; 2012; 52; 45-54.
- 579 Nikulshin, P.A.; Mozhaev, A.V.; Pimerzin, Al.A.; Konovalov, V.V.; Pimerzin, A.A. CoMo/Al₂O₃ "Catalysts prepared on the basis of Co₂Mo₁₀-heteropolyacid and cobalt citrate: effect of Co/Mo ratio". // *Fuel*; **2012**; *100*; 24-33.
- 580 Mozhaev, A.V.; Nikulshin, P.A.; Pimerzin, Al.A.; Maslakov, K.I.; Pimerzin, A.A. "Investigation of co-promotion effect in NiCoMoS/Al₂O₃ catalysts based on Co₂Mo₁₀heteropolyacid and nickel citrate". // *Catal. Today.*; **2015**.
- 581 Розанов, В.В.; Крылов, О.В. "Спилловер водорода в гетерогенном катализе". // Успехи химии; 1997; 2; 117-130.
- 582 Prins, R. "Hydrogen Spillover. Facts and Fiction". // Chem. Rev.; 2012; 112; 2714–2738.
- 583 Boudart, M.; Vannice, M.A.; Benson, J.E.Z. // Phys. Chem. Neue Folge; 1969; 64; 171.
- 584 Крылов, О.В. // Вестник АН СССР; **1983**; 1; 26.
- 585 Li, X.S.; Hou, Z.S; Xin, Q. "In New Aspects of Spillover Effects in Catalysis". // *Elsevier, Amsterdam.*; **1993**; 353.
- 586 Isihara, A. "In New Aspects of Spillover Effects in Catalysis". // Elsevier, Amsterdam.;
 1993; 357.
- 587 Delmon, B. "In New Aspects of Spillover Effects in Catalysis". // Elsevier, Amsterdam; 1993; 1.
- 588 Delmon, B. // React. Rinet. Catal. Lett., **1980**; *13*; 203.
- 589 Delmon, B. // React. Rinet. Catal. Lett., **1983**; 22; 1.

- 590 Delmon, B. "Are solid catalysts successfully emulating enzymes?". // Chinese J. of catal.; 2010; 31; 859-871.
- 591 Li, Y.-W.; Pang, Xian-Yong, Delmon, B. "Role of hydrogen in HDS/HYD catalysis over MoS₂: An ab initio investigation". // *Journal of Mol. Catal. A.*; **2001**; *169*; 259-268.
- 592 Delmon, B. "New technical challenges and recent advances in hydrotreatment catalysis a critical updating review". // *Catal. Lett.*; **1993**; 22; 1-32.
- 593 Valdevenito, F.; García, R.; Escalona, N.; Gil-Llambias, F.J.; Rasmussen, S.B.; López-Agudo, A., "Ni//Mo synergism via hydrogen spillover, in pyridine hydrodenitrogenation". // *Catal. Commun.* **2010**; *11*; 1154-1156.
- 594 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; 2011; 399; 63-68.
- 595 Villarroel, M., Méndez, A., Águila, G., Escalona, N., Baeza, P., Gil-Llambías, F., "Synergism in alumina-supported noble metals and molybdenum stacked-bed catalysts via spillover hydrogen in gas–oil hydrodesulphurization". // Catal. Today; 2010; 156; 65-68.
- 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 MoS₂ in HDS". //Appl. Catal. A; 2004; 274; 303-309.
- 597 Ojeda, J., Escalona, N., Baeza, P., Escudey, M., Gil-Llambas, F.J., "Synergy between Mo/SiO₂ and Co/SiO₂ beds in HDS: a remote control effect?". // Chem. Commun.; 2003; 1608-1609.
- Baeza, P.; Villarroel, M.; Ávila, P.; López Agudo, A.; Delmon, B.; Gil-Llambías, F.J.
 "Spillover hydrogen mobility during Co–Mo catalyzed HDS in industrial-like conditions". // Appl. Catal. A; 2006; 304; 109-115.
- 599 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 CoSx/γ-Al₂O₃, NiSx/γ-Al₂O₃ and MoS₂/γ-Al₂O₃ catalysts". // *Catal. Commun.*; 2006; 7; 1053-1056.
- Villarroel, M.; Baeza, P.; Gracia, F.; Escalona, N.; Avila, P.; Gil-Llambías, F.J.;
 "Phosphorus effect on Co//Mo and Ni//Mo synergism in hydrodesulphurization catalysts". // Appl. Catal. A; 2009; 364; 75-79.
- 601 Пимерзин, Ал.А.; Никульшин, П.А.; Можаев, А.В.; Пимерзин, А.А. "Влияние модифицирования поверхности носителя катализаторов гидроочистки оксидами (сульфидами) переходных металлов на их каталитические свойства". // Нефтехимия; 2013; 53; 280-289.
- 602 Варакин, А.Н.; Никульшин, П.А.; Пимерзин, Ал.А.; Сальников, В.А.; Пимерзин,

А.А. "Исследование эффекта спилловера водорода в присутствии CoS_x/Al₂O₃ и массивного MoS₂ в реакциях гидрообессеривания, гидродеазотирования и гидродеоксигенации". // Прикладная химия; **2013**; 86; 771-779.

- 603 Pimerzin, Al.A.; Nikulshin, P.A.; Mozhaev, A.V.; Pimerzin, A.A.; Lyashenko, A.I.
 "Investigation of spillover effect in hydrotreating catalysts based on Co₂Mo₁₀heteropolyanion and cobalt sulphide species". // Applied Catalysis B: Environmental.;
 2015; 168; 396-407.
- 604 Li, Y.W.; Delmon, B. "Modelling of hydrotreating catalysis based on the remote control: HYD and HDS". // J. Mol. Catal. A.; **1997**; *127*;163-190.
- 605 Kim J.H.; Ma X.; Song, C.; Lee, Y.-K.; Oyama, S.T. "Kinetics of Two Pathways for 4,6-Dimethyldibenzothiophene Hydrodesulfurization over NiMo, CoMo Sulfide, and Nickel Phosphide Catalysts". // Energy & Fuels; 2005; 19; 353-364
- 606 Wang, X.; Clark, P., Oyama, S.T. "Synthesis, Characterization, and Hydrotreating Activity of Several Iron Group Transition Metal Phosphides". // J. Catal.; 2002; 208; 321-331
- 607 Gutiérrez, O.Y.; Klimova, T. "Effect of the support on the high activity of the (Ni)Mo/ZrO₂–SBA-15 catalyst in the simultaneous hydrodesulfurization of DBT and 4,6-DMDBT". // *J. Catal.*; **2011**; *281*; 50-62.
- Lai, W.; Song, W.; Pang, L.; Wu, Z.; Zheng, N.; Li, J.; Zheng, J.; Yi, X.; Fang, W.
 "The effect of starch addition on combustion synthesis of NiMo–Al₂O₃ catalysts for hydrodesulfurization". // J. Catal.; 2013; 303; 80-91.
- 609 Ninh, T.K.T.; Massin, L.; Laurenti, D.; Vrinat, M. "A new approach in the evaluation of the support effect for NiMo hydrodesulfurization catalysts". // Applied Catalysis A: General; 2011; 407; 29-39
- 610 Liu, L.; Liu, B.; Chai, Y.; Liu, Y.; Liu, C. "Synergetic effect between sulfurized Mo/γ-Al₂O₃ and Ni/γ-Al₂O₃ catalysts in hydrodenitrogenation of quinoline". // J. Nat. Gas Chem.; 2011; 20; 214-217.
- 611 Ишутенко, Д.И.; Коновалов, В.В.; Пимерзин, А.А. "Селективная гидроочистка бензина каталитического крекинга на K-CoMoS/Al₂O₃ катализаторе". // *Кинетика и катализ*; **2015**.
- 612 Ishutenko, D.I.; Nikulshin, P.A.; Pimerzin, A.A. "Relation between composition and morphology of K(Co)MoS active phase species and their performances in hydrotreating of model FCC gasoline". // *Catalysis Today*; **2015**.
- 613 Palcheva, R.; Spojakina, A.; Jiratova, K.; Kaluza, L. "Effect of Co on HDS Activity of Alumina-supported Heteropolymolybdate". // *Catal Lett.*; **2010**; *137*; 216-223.
- 614 Gonzalez-Cortes, S.L.; Xiao, T.-C.; Lin, T.-W.; Malcolm, L.H. "Influence of double promotion on HDS catalysts prepared by urea-matrix combustion synthesis". // *Appl. Catal. A*; **2006**; *302*; 264-273.
- 615 Wachs, I.E. "Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports:

Supported metal oxide catalysts". // Catal. Today; 1996; 27; 437-455.

- 616 Bergwerff, J.A.; Visser, T.; Leliveld, B.R.G.; Rossenaar, B.D.; de Jong, K.P.; Weckhuysen, B.M. "Envisaging the Physicochemical Processes during the Preparation of Supported Catalysts: Raman Microscopy on the Impregnation of Mo onto Al₂O₃ Extrudates". // J. Am. Chem. Soc.; 2004; 126; 14548-14556.
- 617 Solis, D.; Agudo, A.L.; Ramirez, J.; Klimova, T. "Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes on bifunctional NiMo catalysts supported on zeolite–alumina composites". // *Catal. Today*; **2006**; *116*; 469-477.
- 618 Xie, X.; Yin, H.; Dou, B.; Huo, J. "Characterization of a potassium-promoted cobaltmolybdenum/alumina water-gas shift catalyst". // Appl. Catal.; 1991; 77; 187-198.
- 619 Antoniak, K.; Kowalik, P.; Próchniak, W.; Konkol, M.; Wach, A.; Kustrowski, P.; Ryczkowski, J. "Effect of flash calcined alumina support and potassium doping on the activity of Co-Mo catalysts in sour gas shift process". // Appl. Catal. A; 2012; 423-424; 114-120.
- 620 Lipsch, J.M.J.G.; Schuit, G.C.A. "The CoO MoO₃ Al₂O₃ catalyst: III. Catalytic properties". // J. Catal.; **1969**; *15*; 179-189.
- 621 Okamoto, Y.; Tomioka, H.; Imanaka, T.; Teranishi, S. "Surface structure and catalytic activity of sulfided MoO₃Al₂O₃ catalysts: Hydrodesulfurization and hydrogenation activities". // *J. Catal.*; **1980**; *66*; 93-100.
- 622 Desikan, P.; Amberg, C.H. "Catalytic hydrodesulphurization of thiophene: V. The hydrothiophenes. Selective poisoning and acidity of the catalyst surface". // J. Chem.; 1964; 42; 843-850.
- 623 Lee, H.C.; Butt, J.B. "Kinetics of the desulfurization of thiophene: Reactions of thiophene and butene". // J. Catal.; **1977**; 49; 320-331.
- 624 Satterfield, C.N.; Roberts, G.W. "Kinetics of thiophene hydrogenolysis on a cobalt molybdate catalyst". // *AIChE J.*; **1968**; *14*; 159-164.
- 625 Pine, L.A.; Winter. W.E. // Exxon Research & Engineering Co; US Patent; № 4149965.
- 626 Макаров, В.В.; Петрыкин, А.А. и др. "Спирты как добавки к бензинам". // *Автомобильная промышленность*; **2005**; *8*; 24-26.
- 627 Карпов, С.А.; Кунашев, Л.Х.; Царев, А.В.; Капустин, В.М. "Применение алифатических спиртов в качестве экологически чистых добавок в автомобильные бензины". // *Нефтегазовое дело*; **2006**; *2*; 1-11.
- 628 Surisetty, V.R.; Dalai, A.K.; Kozinski, J. "Alcohols as alternative fuels: An overview". // Applied Catalysis A: General; 2011; 404; 1-11.
- 629 Koizumi, N.; Murai, K.; Ozaki, T.; Yamada, M. "Development of sulfur tolerant catalysts for the synthesis of high quality transportation fuels". // Catalysis Today; 2004; 89; 465-478.
- 630 Christensen, J.M.; Mortensen, P.M.; Trane, R.; Jensen, P.A.; Jensen, A.D. "Effects of

H₂S and process conditions in the synthesis of mixed alcohols from syngas over alkali promoted cobalt-molybdenum sulfide". // *Applied Catalysis A: General*; **2009**; *366*; 29-43.

- 631 Feng, M. "Review of Molybdenum Catalysts for Direct Synthesis of Mixed Alcohols from Synthesis Gas". // *Recent Patents on Catalysis*; **2012**; *1*; 13-26.
- 632 Santisteban J.G. et al. // *Proc. 9th ICC. Calgary: Chemical Institute of Canada*; **1988**; 2; 561.
- 633 Fang, K.; Li, D.; Lin, M.; Xiang, M.; Wei, W.; Sun, Y. "A short review of heterogeneous catalytic process for mixed alcohols synthesis via syngas". // Catalysis Today; 2009; 147; 133-138.
- 634 Lee, J.S.; Kim, S.; Lee, K.H.; Nam, I.-S.; Chung, J.S.; Kim, Y.G.; Woo, H.C. "Role of alkali promoters in K/MoS₂ catalysts for CO-H₂ reactions". // Applied Catalysis A: *General*; **1994**; *110*; 11-25.
- 635 Woo, H.C.; Nam, I.S.; Lee, J.S.; Chung, J.S.; Kim, Y.G. "Structure and Distribution of Alkali Promoter in K/MoS₂ Catalysts and Their Effects on Alcohol Synthesis from Syngas". // Journal of Catalysis; 1993; 142; 672-690.
- 636 Xiao, H.; Li, D.; Li, W.; Sun, Y. // Fuel Processing Technology; 2010; 91; 383.
- 637 Benavente, E.; Santa Ana, M.A.; Mendizábal, F.; González, G. "Intercalation chemistry of molybdenum disulfide". // *Coordination Chemistry Reviews*; 2002; 224; 87-109.
- 638 Tsai, H.L.; Heising, J.; Schindler, J.L.; Kannewurf, C.R.; Kanatzidis, M.G. "Exfoliated–restacked phase of WS₂". // *Chemistry of Materials*; **1997**; *9*; 879-882.
- 639 Wypych, F.; Weber, Th.; Prins, R. "Scanning Tunneling Microscopic Investigation of 1T-MoS₂". // *Chemistry of Materials*; **1998**; *10*; 723-727.
- 640 Li, Zh.; Fu, Y.; Bao, J.; Jiang, M.; Hu, T.; Liu, T.; Xie, Y. "Effect of cobalt promoter on Co–Mo–K/C catalysts used for mixed alcohol synthesis". // *Applied Catalysis A: General*; **2001**; *220*; 21-30.
- 641 Iranmahboob, J.; Hill, D.; Toghiani, H. "K₂CO₃/Co-MoS₂/clay catalyst for synthesis of alcohol: influence of potassium and cobalt". // *Applied Catalysis A: General*; **2002**; *231*; 99-108.
- 642 Дорохов, В.С.; Ишутенко, Д.И.; Никульшин, П.А.; Коцарева, К.В.; Трусова, Е.А.; Бондаренко, Т.Н.; Елисеев, О.Л.; Лапидус, А.Л.; Рождественская, Н.Н.; Коган, В.М. "Изучение превращения синтез-газа в спирты на нанесенных СоМо-сульфидных катализаторах, промотированных калием". // Кинетика и катализ; 2013; 54; 253-262.
- 643 Дорохов, В.С.; Ишутенко, Д.И.; Никульшин, П.А.; Елисеев, О.Л.; Коган, В.М.; Лапидус, А.Л. "Механизм превращения синтез-газа в спирты на сульфидах переходных металлов". // Доклады РАН; **2013**; 451; 191-195.
- 644 Никульшин, П.А.; Сальников, В.А.; Жилкина, Е.О.; Пимерзин, А.А. "Влияние

состава и кислотности сульфидных катализаторов на их активность и дезактивацию в гидродеоксигенации гваякола". // *Катализ в промышленности*; **2014**; *4*; 63-73.

- 645 Nikulshin, P.A.; Salnikov, V.A.; Varakin, A.N.; Pimerzin, A.A. "The use of CoMoS catalysts supported on carbon-coated alumina for hydrodeoxygenation of guaiacol and oleic acid". // *Catalysis Today*; **2015**.
- 646 Никульшин, П.А.; Сальников, В.А.; Пимерзин, Ал.А.; Еремина, Ю.В.; Коклюхин, А.С.; Цветков, В.С.; Пимерзин, А.А. "Особенности совместной гидроочистки прямогонной дизельной фракции и растительного масла на Co(Ni)₆-PMo₁₂S/Al₂O₃ катализаторах". // *Нефтехимия*; **2015**.
- 647 Laredo, G.C.S.; Antonio, J.; Cano, J.L.; Castillo, J.J. "Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene". // *Appl. Catal. A*; **2001**; 207; 103-112.
- 648 Ferrari, A.C.; Robertson, J. "Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond". // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*; **2004**; *362*, 2477-2512.
- 649 Chu, P.K.; Li, L. "Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films". //Materials Chemistry and Physics; **2006**; *96*; 253-277.
- 650 Saidi, M.; Samimi, F.; Karimipourfard, D.; Nimmanwudipong, T.; Gates, B.C.; Rahimpour, M.R. "Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic Hydrodeoxygenation". // Energy Environ. Sci.; **2014**; 7; 103-129.
- Snare, M.; Kubickova, I.; Maki-Arvela, P.; Chichova, D.; Eranen, K.; Murzin, D.Yu.
 "Catalytic deoxygenation of unsaturated renewable feedstocks for production of diesel fuel hydrocarbons". // *Fuel*; 2008; 87; 933-945.
- 652 Kandel, K.; Anderegg, J.W.; Nelson, N.C.; Chaudhary, U.; Slowing, I.I. "Supported iron nanoparticles for the hydrodeoxygenation of microalgal oil to green diesel". // *Journal of Catalysis*; **2014**; *314*; 142-148.
- 653 Yang, Y.; Wang, Q.; Zhang, X.; Wang, L.; Li, G. "Hydrotreating of C₁₈ fatty acids to hydrocarbons on sulphided NiW/SiO₂-Al₂O₃". // Fuel Processing Technology; **2013**; *116*; 165-174
- 654 Philippe, M.; Richard, F.; Hudebine, D.; Brunet, S. "Transformation of dibenzothiophenes model molecules over CoMoP/Al₂O₃ catalyst in the presence of oxygenated compounds". // Appl. Catal. B; 2013; 132-133; 493-498.
- 655 Pratoomyot, J.; Srivilas, P.; Noiraksar, T. // *Songklanakarin J. Sci. Technol*; **2005**; 27; 1179-1187.
- 656 Nascimento, A.A.; Marques, S.S.I.; Cabanclas, I.T.D.C.; Pereira, S.A.; Druzian, J.I.; Souza, C.O.; Vich, D.V.; Carvalho, G.C.; Nascimento, M.A. // *Bioenergy Res*; 2013; 6; 1.
- 657 Kogan, V.M.; Nikulshin, P.A.; "On the Dynamic Model of Promoted Molybdenum

Sulfide Catalysts". // Catalysis Today; 2010; 149; 224-231.

- 658 Kogan, V.M.; Nikulshin, P.A.; Rozhdestvenskaya, N.N.; "Evolution and Interlayer Dynamics of the Active Sites of the Promoted TMS Catalysts under HDS Conditions". // *Fuel*; **2012**; *100*; 2-16.
- 659 Коган, В.М.; Никульшин, П.А.; Дорохов, В.С.; Пермяков, Е.А.; Можаев, А.В.; Ишутенко, Д.И.; Елисеев, О.Л.; Рождественская, Н.Н.; Лапидус, А.Л. "Современные представления о катализе сульфидами переходных металлов реакций гидроочистки и синтеза спиртов из синтез-газа". // Известия РАН. Сер. Химическая; 2014; 2; 332-345.
- 660 Исагулянц, Г.В.; Грейш, А.А.; Коган, В.М.; Вьюнова, Г.М.; Антошин, Г.В. // *Кинетика и катализ*; **1987**; *28*; 550-556.
- 661 Исагулянц, Г.В.; Грейш, А.А.; Коган, В.М. // Кинетика и катализ; **1987**; 28; 638-642.
- 662 Исагулянц, Г.В.; Грейш, А.А.; Коган, В.М.; Вьюнова, Г.М. // Кинетика и катализ; **1989**; *30*; 930.
- 663 Kogan, V.M.; Greish, A.A.; Isagulyants, G.V. // Catal. Lett.; 1990; 6; 157-162.
- V.M. Kogan, in Transition Metal Sulfides. Chemistry and Catalysis, Eds. T. Weber,
 R. Prins, R.A. van Santen., NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, v. 60, 1998, 235.
- 665 Kogan, V.M. "Radioisotopic study of CoMo/Al₂O₃ sulfide catalysts for HDS: Part II. Temperature effects". // *Appl. Catal. A: Gen.*; **2002**; *237*; 161-169.
- 666 Меландер, Л.; Сондерс, У. "Скорости реакций изотопных молекул". // Мир, Москва; **1983**; 344.
- 667 Kogan, V.M.; Parfenova, N.M.; Gaziev, R.G.; Rozhdestvenskaya, N.N.; Korshevets, I.K. // *Kinet. Catal.*; **2003**; *44*; 583-599.
- 668 Permyakov, E.A.; Dorokhov, V.S.; Kogan, V.M. // Proc. VIth Int. Symp. on Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides (Satilleu, France, May 12 – 16, 2013), Satilleu, France; **2013**; 116.
- 669 Guichard, B.; Roy-Auberger, M.; Devers, E.; Legens, C.; Raybaud, P. "Aging of Co(Ni)MoP/Al₂O₃ catalysts in working state". // Catal. Today; 2008; 130; 97-108.