Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Жиров Никита

АЛЮМООКСИДНЫЕ Co(Ni)-ПОЛИОКСОМОЛИБДАТНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ГИДРООЧИСТКИ ПРЯМОГОННОЙ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ

1.4.12. Нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
Канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Акимов А. С.

Томск – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ....4
Глава 1. Литературный обзор....9
1.1 Современное состояние гидроочистки прямогонных дизельных фракций.... 9
1.2 Современное состояние гидроочистки вторичных дизельных фракций.... 12
1.3 Прямогонная дизельная фракция.... 14
1.4 Дизельная фракция из продуктов вторичной переработки нефтяного сырья.... 27
1.5 Используемые в гидроочистке катализаторы.... 29
1.5.1 Требования к современным катализаторам гидроочистки.... 29
1.5.2 Составные компоненты современных катализаторов гидроочистки.... 33
1.5.3 Синтез активного компонента через молибденовую синь.... 40
Выводы по литературному обзору....43
Глава 2. Объекты и методы исследования....45
2.1 Исходные соединения.... 45
2.2 Приготовление носителя.... 45
2.3 Методика синтеза Mo-содержащего активного компонента.... 46
2.4 Синтез Co(Ni)-Mo-содержащих спиртовых пропиточных растворов.... 46
2.5 Синтез каталитических систем.... 46
2.6 Тестирование каталитических систем.... 48
2.7 Физико-химические методы исследования.... 50
2.7.1 Рентгенофазовый анализ.... 50
2.7.2 Сканирующая электронная микроскопия.... 50
2.7.3 Просвечивающая электронная микроскопия.... 51
2.7.4 Низкотемпературная адсорбция азота.... 51
2.7.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.... 51
2.7.6 Синхронный термический анализ.... 51
2.7.7 ИК-спектроскопия.... 52
2.7.8 Хроматомасс-спектрометрия.... 52

2.7.9 Рентгенофлуоресцентная спектроскопия 52

2.7.10 Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой 52

Глава 3. Влияние термообработки на особенности формирования, морфологию, текстурные и структурно-фазовые свойства Co(Ni)-Mo-содержащих систем 53

3.1 Характеристика молибденовой сини 54

3.2 Выбор температуры термообработки 57

3.3 Текстурные свойства и морфология синтезированных систем 70

3.4 Исследование электронного состояния активных компонентов методом РФЭС 76

Глава 4. Гидродесульфирующая активность Co(Ni)-Mo-содержащих каталитических систем 80

4.1 Характеристики сырья и модельных соединений 80

4.2 Исследование каталитической активности 84

Выводы 95

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 96

Список литературы 97

ПРИЛОЖЕНИЕ А 109

ВВЕДЕНИЕ

Ужесточение экологических требований к моторным топливам и устойчивая тенденция к утяжелению добываемого углеводородного сырья обусловливают ключевую роль каталитических процессов в современной нефтепереработке. Вместе с тем широкое внедрение каталитических способов облагораживания и переработки углеводородного сырья ограничивается возрастающими требованиями к аппаратурному оформлению процессов на нефтеперерабатывающих предприятиях. Решить эту проблему позволяет разработка новых высокоактивных каталитических систем, обеспечивающих получение продуктов требуемого качества в более мягких условиях. Такой подход позволяет не только увеличить глубину нефтепереработки, но и обеспечить глубокое удаление гетероатомных соединений без изменения технологической схемы и модернизации оборудования. Актуальность задачи возрастает в связи с тем, что для получения дизельного топлива всё шире используются более тяжелые компоненты с установок каталитического крекинга, гидрокрекинга, висбрекинга и замедленного коксования. С повышением температуры кипения в этих компонентах возрастает содержание трудноудаляемых серосодержащих соединений – бензо- и дибензотиофена, а также их алкилзамещенных гомологов. Актуальной задачей является создание отечественных каталитических систем, обладающих улучшенными эксплуатационными характеристиками: высокой активностью, селективностью по целевым реакциям и повышенной стабильностью. Решение этой задачи вносит вклад в обеспечение технологического суверенитета отечественной нефтеперерабатывающей отрасли. Совершенствование применяемых катализаторов гидроочистки и разработка новых систем – одно из наиболее перспективных направлений исследований, позволяющее обеспечить необходимое качество товарных нефтепродуктов без значительных затрат на реконструкцию и модернизацию существующих установок.

В настоящее время промышленное производство катализаторов гидроочистки основано преимущественно на использовании нанесенных Co(Ni)-Mo/Al_2O_3 систем, получаемых методом пропитки носителя растворами гептамолибдата аммония [1]–[4]. Несмотря на широкое распространение данной технологии, она характеризуется рядом недостатков, включая ограниченную устойчивость пропиточных растворов при хранении, образование нежелательных соединений активных компонентов с носителем и ограниченную растворимость гептамолибдата в воде.

Одним из перспективных направлений совершенствования катализаторов гидроочистки является применение полиоксометаллатных соединений (в частности, гетерополикислот и

гетерополисоединений) в качестве альтернативных прекурсоров молибдена. Благодаря высокой степени дисперсности, особенностям строения и возможности более однородного распределения активной фазы такие соединения способны обеспечивать повышение активности и селективности гидрообессеривающих катализаторов. Однако широкое применение классических гетерополисоединений ограничивается сложностью и длительностью их синтеза.

Схожими свойствами обладает другой класс полиоксометаллатных соединений – изополисоединения молибдена (молибденовые сини). В отличие от гетерополисоединений, молибденовые сини обладают рядом преимуществ: более выраженной монодисперсностью в растворах, особенностями пространственного строения кластеров и наличием смешанновалентных состояний молибдена (Mo(V) и Mo(VI)). Наибольший практический интерес представляет именно последнее свойство, поскольку наличие ионов молибдена в разных степенях окисления может благоприятно сказываться на стадии сульфидирования каталитических систем. Это может способствовать формированию более активной и стабильной сульфидной фазы (типа Co(Ni)-Mo-S) с повышенной концентрацией каталитически активных центров. Совокупность перечисленных факторов создает предпосылки для получения новых высокоэффективных каталитических систем гидроочистки на основе растворов молибденовой сини.

Цель работы

Разработка и исследование Co(Ni)-Mo/Al_2O_3 каталитических систем на основе полиоксомолибдатных соединений и оценка их эффективности в реакциях гидрообессеривания дизельных фракций.

Задачи

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1) синтезировать полиоксомолибдатный прекурсор и разработать метод получения пропиточных растворов на его основе;

2) получить серию Co(Ni)-Mo/Al_2O_3 каталитических систем с различным порядком введения активных компонентов;

3) исследовать влияние условий синтеза и термообработки на структуру, морфологию и фазовый состав каталитических систем;

4) оценить эффективность синтезированных систем в реакциях гидрообессеривания модельного и реального сырья.

Научная новизна

Впервые для синтеза нанесённых каталитических систем гидроочистки дизельной фракции в качестве источника структурообразующего металла (молибдена) были использованы растворы молибденовых синей. Установлены закономерности влияния порядка введения активных компонентов на различные физико-химические свойства полученных систем. Определены оптимальные условия синтеза активных каталитических систем: для исчерпывающего удаления нежелательных компонентов из состава каталитических систем необходима термообработка при температуре 400 °С. Показано, что порядок введения активных компонентов не влияет на конечный фазовый состав, при этом в случае одновременного введения Co и Mo наблюдается более выраженное снижение площади удельной поверхности в сравнении с последовательным введением (116 $м^2/г$ против 148 $м^2/г$), однако после термообработки при 400 °С этот показатель выравнивается и составляет 160 $м^2/г$. Показана принципиальная возможность использования полиоксометаллатных соединений в качестве источника молибдена при приготовлении пропиточных растворов и получения каталитических систем на их основе. Впервые синтезирована и испытана в гидродесульфировании модельного и реального сырья серия систем, полученных на основе спиртового раствора молибденовой сини в качестве источника структурообразующего металла. Наилучшего результата по удалению серы ($S_{ост}$ = 67 ppm) удалось достичь при использовании системы Co-Mo/Al_2O_3.

Практическая значимость работы

Предложен способ приготовления катализаторов для гидрогенизационных процессов, в частности процесса гидроочистки дизельных фракций. Полученные данные по синтезу кобальт- и/или никель- и полиоксометаллатсодержащих каталитических систем могут быть использованы при создании новых и совершенствовании уже имеющихся марок отечественных катализаторов облагораживания нефтяных дистиллятов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1) Использование молибденовой сини в качестве источника активного компонента для синтеза нанесенных Co(Ni)-Mo/Al_2O_3 каталитических систем для процессов гидрооблагораживания средних топливных дистиллятов.

2) Влияние порядка введения активных компонентов на физико-химические свойства каталитических систем.

Исследование каталитических свойств синтезированных систем в процессе гидрообессеривания.

Достоверность

Достоверность сформулированных в диссертации положений и выводов подтверждается

большим объемом непротиворечивых экспериментальных данных, полученных с использовани ем комплекса современных методов исследования (рентгенофлуоресцентный метод определения содержания серы, ИК-спектроскопия, хроматомасс-спектрометрия и др.) с применением поверенных средств измерений.

Апробация

Основные результаты и положения работы докладывались на научных форумах:

1) Проблемы геологии и освоения недр: XXVI Международный симпозиум имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвященный 90-летию со дня рождения Н.М. Рассказова, 120-летию со дня рождения Л.Л. Халфина, 50-летию научных молодежных конференций имени академика М.А. Усова. Томск, 2022 год.

2) Химия нефти и газа: XII Международная конференция. Томск, 2022 год.

3) Переработка углеводородного сырья: проблемы и инновации–2022. Международная научно–практическая конференция. Астрахань, 2022 год.

4) Химия и химическая технология в XXI веке: XXIII Международная научно–практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. Томск, 2022 год.

5) Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа: X Международная конференция. Томск, 2023 год.

6) ASAM-8: The 8th Asian Symposium on Advanced Materials. Новосибирск, 2023 год.

7) Перспективы развития фундаментальных наук: XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых. Томск, 2023 год.

8) Проблемы рационального природопользования и история геологического поиска в Западной Сибири: XII Всероссийская молодёжная конференция имени В.И. Шпильмана, посвященная 90-летию со дня рождения Алексея Эмильевича Конторовича, советского и российского геолога, академика РАН, лауреата Государственной премии Российской Федерации в области науки и техники. Ханты-Мансийск, 2024 год.

Публикации

1) Texture Properties, Phase Composition and Morphology of Supported Ni-Mo/γ-Al_2O_3 Systems / N. A. Zhirov, A. S. Akimov, Ya. E. Barbashin, A. S. Akimov // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2023. – V. 16. – No. 4. – P. 477–484.

2) Влияние температурной обработки на морфологию и свойства Ni-Mo каталитических систем для процессов облагораживания углеводородного сырья / Н. А. Жиров, А. Р. Махалкина, Е. А. Сударев, А. С. Акимов // Башкирский химический журнал. – 2023. – Т. 30. – № 1. – С. 72–77.

3) Zhirov, N. A. Synthesis and properties of systems based on Ni and isopolymolybdate–containing compounds and metastable aluminum oxides / N. A. Zhirov, A. S. Akimov, Ya. E. Barbashin // ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].. – 2023. – V. 66. – No. 11. – P. 85–91.

4) Термические свойства кобальт и молибденсодержащих цитратных систем / Н. А. Жиров, С. П. Журавков, А. С. Акимов, А. С. Акимов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2023. – Т. 31. – № 2. – С. 179–184.

5) The influence of temperature treatment on the structural–phase composition of supported Co-Mo/Al_2O_3 catalytic systems / N. A. Zhirov, A. S. Akimov, E. A. Sudarev, A. S. Akimov // ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].. – 2024. – V. 67. – No. 8. – P. 44–49.

Личный вклад

Автор принимал участие во всех этапах выполнения работы: провел анализ и систематизацию данных отечественной и зарубежной литературы, участвовал в постановке целей и задач исследования, планировании и выполнении экспериментальной части работы, в интерпретации и обработке полученных результатов. Представлял материалы исследования в форме устных докладов на конференциях различного уровня, а также участвовал в подготовке статей по теме исследования для публикации в научных журналах.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, включающего 134 наименования, и приложения. Работа изложена на 116 страницах, содержит 55 рисунков и 22 таблицы.

Автор выражает свою искреннюю благодарность и признательность Миллеру Андрею Александровичу, Просвирину Игорю Петровичу, Дитцу Александру Андреевичу, а также сотрудникам лабораторий ФХМИ, ЛУВМСН и ЛКПЛУ за помощь в получении и обработке материалов, использованных для написания диссертационной работы.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Современное состояние гидроочистки прямогонных дизельных фракций

Процесс гидроочистки на сегодняшний день является одним из самых крупнотоннажных гидрогенизационных процессов в отечественной и мировой нефтепереработке. На 2022 год мощность процесса каталитического крекинга – 700 млн тонн/год, процесса гидроочистки – 2000 млн тонн/год, процесса гидрокрекинга – 250 млн тонн/год. Объем потребления катализаторов в России – 60–70 тыс. тонн/год [1]. В денежном выражении это составляет около 70–90 млрд руб./год. При этом доля российских катализаторов (в стоимостном выражении) составляет около 55–60 %.

Доля российских катализаторов по отраслям:

1) нефтепереработка – 70–80 %;
2) нефтехимия – 30–40 %;
3) химическая промышленность – 20–30 %.

Отрасли – потребители катализаторов:

1) нефтепереработка – 45–50 %;
2) нефтехимия и химическая промышленность – 35–40 %;
3) автомобильные катализаторы – 10–15 %;
4) экология, энергетика и др. – до 5 %.

Столь широкое распространение процесса обусловлено жесткими экологическими требованиями, предъявляемыми к продуктам нефтепереработки. Другим немаловажным фактором является значительное снижение качества добываемой исходной нефти, и вовлечение в переработку тяжелых высоковязких нефтей с высоким содержанием гетероатомных соединений, а также нетрадиционных источников углеводородов – газовых гидратов и горючих сланцев [1], [2]. Это позволяет существенно расширить ресурсную базу и увеличить глубину переработки, что является стратегически важной задачей в современных реалиях. Использование блока установок гидроочистки на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) расширяет номенклатуру выпускаемой продукции, открывая возможность дальнейшей переработки углеводородного сырья в каталитических процессах с применением благородных металлов [3].

Технологические особенности процесса. Основным назначением процесса гидроочистки является удаление нежелательных компонентов – в первую очередь гетероатомных соединений и металлов, которые значительно усложняют дальнейшую

переработку нефтяного сырья. Технологическая схема гидроочистки в общем виде состоит из следующих этапов (рисунок 1.1):

1) смешение сырья с водородсодержащим газом и предварительный подогрев смеси в теплообменнике;

2) нагрев смеси в трубчатой печи;

3) гидроочистка в одно- или многосекционном реакторе – стальном цилиндрическом аппарате (поскольку процесс экзотермический, в различные зоны реактора вводят холодный водородсодержащий газ);

4) охлаждение полученного гидрогенизата;

5) отделение его от водородсодержащего, а затем от углеводородных газов в сепараторах высокого и низкого давления с последующей ректификацией на целевые продукты;

6) очистка газов от H_2S, NH_3 и водяных паров.

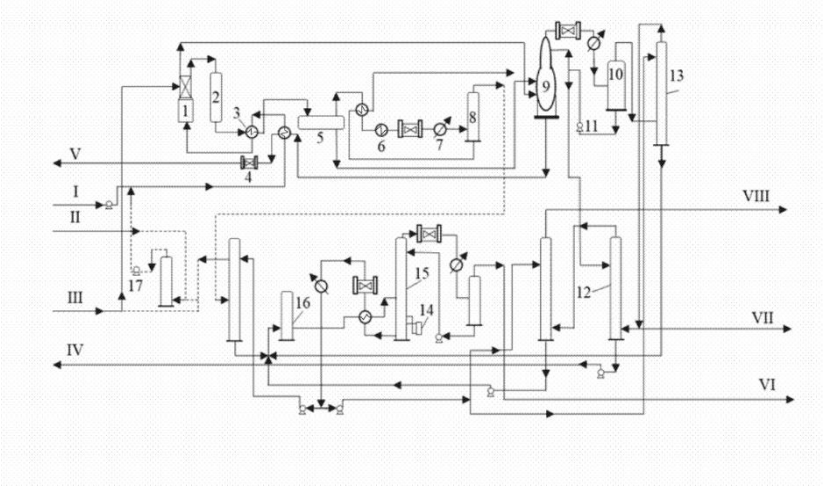
Типичные условия гидроочистки дизельных фракций:

1) температура сырья на входе в реактор – 320–360 °С;

2) давление на входе в реактор – 4,0–4,5 МПа;

3) кратность циркуляции водородсодержащего газа (ВСГ) – 200–300 $нм^3/м^3$;

4) объемная скорость подачи сырья – 2,0–4,0 $ч^{-1}$.



1 – трубчатая печь; 2 – реактор; 3 – теплообменники; 4 – воздушный холодильник; 5 – горячий сепаратор; 6 – теплообменник для получения пара; 7 – холодильники; 8 – холодный сепаратор; 9 – стабилизационная колонна; 10 – сепараторы; 11 – насосы; 12 – колонна для отдува сероводорода из бензина; 13 – абсорберы; 14 – термосифонный рибойлер; 15 – отгонная колонна; 16 – дегазатор; 17 – центробежный компрессор; I – сырье; II – водородсодержащий газ; III – углеводородный газ (или отдуваемый водородсодержащий газ); IV – бензин; V – очищенное дизельное топливо; VI – сероводород; VII – углеводородный газ с установки; VIII – углеводородный газ к печам

Рисунок 1.1 – Технологическая схема установки ЛЧ–24–2000

В отличие от других гидрогенизационных процессов процесс гидроочистки может проходить в сравнительно мягких условиях, однако ввиду многокомпонентности сырья в нем протекает совокупность параллельных и последовательных реакций.

Помимо гидрогенолиза гетероатомных соединений, в процессе гидроочистки протекают превращения углеводородов: гидрирование алкенов и частичное гидрирование аренов, а также в незначительной степени изомеризация алканов и цикланов. Реакции крекинга в данном процессе нежелательны, и их вклад стремятся свести к минимуму.

Реакция изомеризации парафиновых и нафтеновых углеводородов в зависимости от свойств катализатора наблюдается, в той или иной мере, вне зависимости от условий проведения обессеривания [3]–[5]. При этом низкотемпературные свойства получаемого топлива могут несколько улучшаться.

Присутствие в дизельных и бензиновых фракциях серо-, азот- и кислородсодержащих соединений нежелательно, поскольку ухудшает работу дизельных и бензиновых двигателей, вызывая образование нагара и так называемых лаковых пленок. Кроме того, при сгорании таких соединений образуются оксиды серы и азота, загрязняющие атмосферу. Гидроочистке подвергаются не только товарные целевые фракции, но и сырьевые компоненты для других установок, в которых недопустимо или нежелательно присутствие сернистых, азотсодержащих, кислородсодержащих соединений и тяжёлых металлов [6], [7]. В большинстве случаев это каталитические процессы, в которых вышеперечисленные вещества являются каталитическими ядами, что существенно ухудшает технико-экономические показатели этих процессов.

В зависимости от назначения процесса и состава сырья схемы установок гидроочистки могут несколько различаться. Так, для облагораживания бензинов, содержащих значительное количество непредельных углеводородов, применяют так называемую селективную гидроочистку, при которой в сравнительно мягких условиях (250–325 °С) гидрированию подвергаются главным образом диены. Для удаления из дистиллятов одновременно больших количеств сернистых, азотистых и непредельных соединений используют двухступенчатую гидроочистку: на первой ступени при 250–325 °С гидрируются наиболее реакционноспособные диены, на второй при 320–425 °С – остальные компоненты. Для переработки высокосернистых тяжелых нефтяных фракций применяют гидроочистку с предварительной подготовкой сырья в присутствии катализаторов.

Как видно из таблицы 1.1, с утяжелением перерабатываемого сырья возрастают температура и давление процесса, а объемная скорость подачи сырья (ОСПС) снижается [8].

Таблица 1.1 – Параметры гидроочистки различных видов нефтяного сырья [8]

Показатель	Бензин	Дизельное топливо	Вакуумный газойль	Нефтяные остатки
Температура, °С	300–400	340–400	380–410	380–410
Давление, МПа	1,5–2,0	2,5–4,0	4,0–5,0	7,0–15,0
ОСПС, $ч^{-1}$	5,0–10,0	3,5–5,5	1,0–2,0	0,5–1,0
Остаточное содержание серы, %	Не более 0,001	Не более 0,001	0,05–0,300	0,300–0,500
Циркуляция водородсодержащего газа, $м^3/м^3$	150	200	500	До 1000
Ресурс службы катализатора, тонн сырья/кг	100	150–200	50–80	–

В процессе эксплуатации активность используемого катализатора неизбежно снижается вследствие зауглероживания поверхности и блокирования активных центров. Для поддержания требуемой глубины гидроочистки температуру процесса постепенно повышают, в среднем на 1°С в месяц [9]. Однако повышение температуры также приводит к интенсификации процессов коксообразования, что в итоге приводит к дезактивации катализатора. Для сохранения приемлемого уровня содержания гетероатомных соединений можно также повышать давление водорода, однако его верхний предел ограничен возможностями технологического оборудования. Наиболее распространенные в России типы установок гидроочистки: Л–24–5, Л–24–6, Л–24–7, ЛЧ–24–2000 и ЛК–6У.

1.2 Современное состояние гидроочистки вторичных дизельных фракций

Гидроочистка вторичных дистиллятов возможна и в индивидуальном виде, однако более эффективна их переработка в смеси с прямогонной дизельной фракцией [8]–[12]. Подобный подход увеличивает глубину нефтепереработки и выход светлых нефтепродуктов. При этом достичь требуемых значений по содержанию серы и ароматических углеводородов в рамках гидрогенизационных процессов при тех же условиях, что и в случае прямогонных фракций, не удается. Существуют две стратегии решения этой проблемы: физико-химические и каталитические методы облагораживания вторичных дистиллятов.

Облагораживание с помощью физико-химических методов основано на различии свойств индивидуальных компонентов сырья. Ниже приведено несколько примеров таких методов.

Окислительное обессеривание. Этот способ основан на окислении серосодержащих компонентов до соответствующих сульфоксидов и сульфонов, извлекаемых затем методами адсорбции или экстракции. Окисление протекает в присутствии гетерогенных катализаторов, в роли которых чаще всего выступают нанесенные на Al_2O_3 соединения молибдена, вольфрама или ванадия. В качестве окислителей используются пероксид водорода, надуксусная и надмуравьиная кислоты или трет-бутилгидропероксид.

Селективная экстракция гетероорганических соединений. Метод основан на использовании специально подобранных растворителей для поглощения полярных молекул серо- и азотсодержащих органических соединений. В качестве экстрагентов используют ацетонитрил, N-метилпирролидон, диметилформамид, а также различные ионные жидкости.

Селективная адсорбция сероорганических соединений на сорбентах. В качестве сорбентов используют различные композиты, углеродные материалы, а также модифицированные цеолиты и другие пористые материалы [9]–[14].

Перечисленные методы показали высокую эффективность при обессеривании легких углеводородных фракций; некоторые из них реализованы в промышленности (ENI–UOP, SARS–HDS, S Zorb, IRVAD) для обессеривания бензина каталитического крекинга, керосина и малосернистых дизельных фракций с содержанием серы < 0,5 % мас. Однако при более высоких значениях содержания гетероатомных соединений (главным образом серо- и азотсодержащих) эффективность этих технологий значительно снижается, что обусловлено:

1) высокими энергозатратами вследствие многоступенчатости обработки для достижения достаточной степени извлечения нежелательных компонентов;

2) использованием дорогостоящих химических реагентов, а также высокими экономическими издержками и экологическими проблемами, связанные с их регенерацией или утилизацией.

По этим и другим причинам физико-химические методы облагораживания не являются универсальными и не получили массового распространения. Наиболее рациональным представляется каталитический способ, позволяющий использовать уже имеющееся оборудование.

Каталитические процессы гидродесульфирования, гидродеазотирования и гидродеароматизации в значительной мере лишены недостатков, присущих физико-химическим способам очистки, и позволяют достигать нужных параметров с более высоким (90–100 %) выходом целевых продуктов. К недостаткам этих процессов можно отнести сложность

одновременного протекания гидродеароматизации и глубокого гидрообессеривания нефтяных фракций, связанную с термодинамическими ограничениями реакций гидрирования ароматических углеводородов. Для решения этой проблемы были разработаны процессы, включающие в себя две стадии. На первой стадии протекает глубокое гидродесульфирование и гидродеазотирование на сульфидных Co-Mo/Ni-Mo катализаторах, а на второй – гидродеароматизация в присутствии катализаторов на основе никеля или благородных металлов. Например, технология SMDH, разработанная фирмой Shell, является одним из первых промышленно применяемых методов глубокой гидродеароматизации и позволяет проводить процесс при относительно низком парциальном давлении водорода и температуре. Известны также процессы Prime–D (Axens), UDHDS, Isotreating (Chevron) и др. Эти зарубежные технологии позволяют получать дизельное топливо с высокими потребительскими и эксплуатационными характеристиками.

В Российской Федерации ситуация сложнее. Для достижения современных экологических требований по содержанию серы и полиароматических углеводородов с использованием текущего парка оборудования необходимо существенно ужесточить параметры проведения процессов нефтепереработки.

Значительная часть оборудования российских НПЗ разработана в 1950–1970-х годах и является морально и физически устаревшей. Из существующих на сегодняшний день российских установок для получения моторных топлив с ультранизким содержанием серы в долгосрочной перспективе могут использоваться только установки Л–24–9 и ЛЧ–24–2000 (единичная мощность установки – 2000 тыс. т сырья/год, период сооружения – 1980–1995 гг.), что составляет около половины суммарной мощности гидроочистки. Для реконструкции этих установок по двухступенчатой схеме с рабочим давлением не ниже 6–8 МПа потребуется увеличение затрат на 60–80 % и удвоение капитальных вложений, что сопоставимо со строительством новых установок гидроочистки. Таким образом, использование более совершенных катализаторов позволит получить приемлемый по качеству нефтепродукт, при этом используя имеющийся парк оборудования, что представляется наиболее рациональной стратегией.

1.3 Прямогонная дизельная фракция

Первичным сырьём для производства дизельного топлива традиционно являются газовый конденсат и нефть. Прямогонные дизельные фракции получают ректификацией нефти или газоконденсата с выделением соответствующих фракций. Использование газового конденсата предпочтительнее с экономической точки зрения, поскольку в нем содержится больше светлых нефтепродуктов (до 95 % мас.), в то время как в нефтях в зависимости от

происхождения этот показатель может составлять 30–70 % мас. Однако ресурсы газового конденсата не позволяют полностью удовлетворить спрос на дизельное топливо, поэтому основным сырьем остается нефть. При этом наблюдаемая тенденция к утяжелению нефтяного сырья и, как следствие, увеличение содержания в нем гетероатомных и ароматических соединений, всё более усложняют его переработку. В зависимости от места добычи исходных углеводородов, свойства прямогонных дизельных фракций могут значительно различаться (таблица 1.2) [15].

Таблица 1.2 – Свойства прямогонных дизельных фракций нефтей различных месторождений

Месторождения	Пределы выкипания, °С	Температура помутнения, °С	Температура застывания, °С	Плотность, кг/м^3	Массовая доля общей серы, %	Цетановое число
Белозерское	150–350	–	–13	820	0,13	54
	180–350	–	–9	829	0,14	50
Верх–Тарское	130–330	–23	–28	795	0,1	46
Воробьевское	140–320	–	–27	824	0,03	55
	140–350	–	–23	825	0,05	55
	180–350	–	–17	836	0,07	54
Арубченское	117–341	–28	–36	789	0,04	54

Основную долю гетероатомных соединений составляют серосодержащие: меркаптаны, сульфиды и дисульфиды, тиофаны, тиофены, бензо- и дибензотиофены и их алкилзамещенные гомологи. Реакции каталитического гидрогенолиза сероорганических соединений, лежащие в основе процесса гидроочистки нефтепродуктов, подробно изучены [16]. Меркаптаны, сульфиды и дисульфиды легко подвергаются гидрогенолизу с образованием соответствующих углеводородов уже в сравнительно мягких условиях:

$$R - SH + H_2 \rightarrow H_2S + RH \quad (1)$$

$$R - S - R' + H_2 \rightarrow R - R'H + R - SH + H_2 \rightarrow H_2S + RH \quad (2)$$

$$R - S - S - R' + H_2 \rightarrow R - S + S - R' + 2H_2$$

$$\rightarrow RH + R'H + 2H_2S \quad (3)$$

Значительные трудности вызывает удаление серы из соединений, в которых атом серы входит в состав ароматического гетероцикла (рисунок 1.2).



Рисунок 1.2 – Серосодержащие гетероатомные соединения

В зависимости от строения сернистых соединений глубина их гидрогенолиза различна. Устойчивость сернистых соединений к гидрогенолизу возрастает в ряду: меркаптан – дисульфид – сульфид – тиофен. В пределах одной группы сернистых соединений скорость обессеривания уменьшается с увеличением молекулярной массы. Так, этилмеркаптан менее устойчив, чем децилмеркаптан. Прочность связи S–S в дисульфидах с алифатическими радикалами (от диэтилдисульфида до диоктадецилдисульфида) не зависит от длины алкильных цепей. Прочность связи S–S в дисульфидах с ароматическими радикалами меньше, чем с алифатическими [17]. Наиболее трудно подвергаются гидрогенолизу бензотиофен, дибензотиофен и его гомологи. Схема гидродесульфирования дибензотиофена представлена на рисунке 1.3.

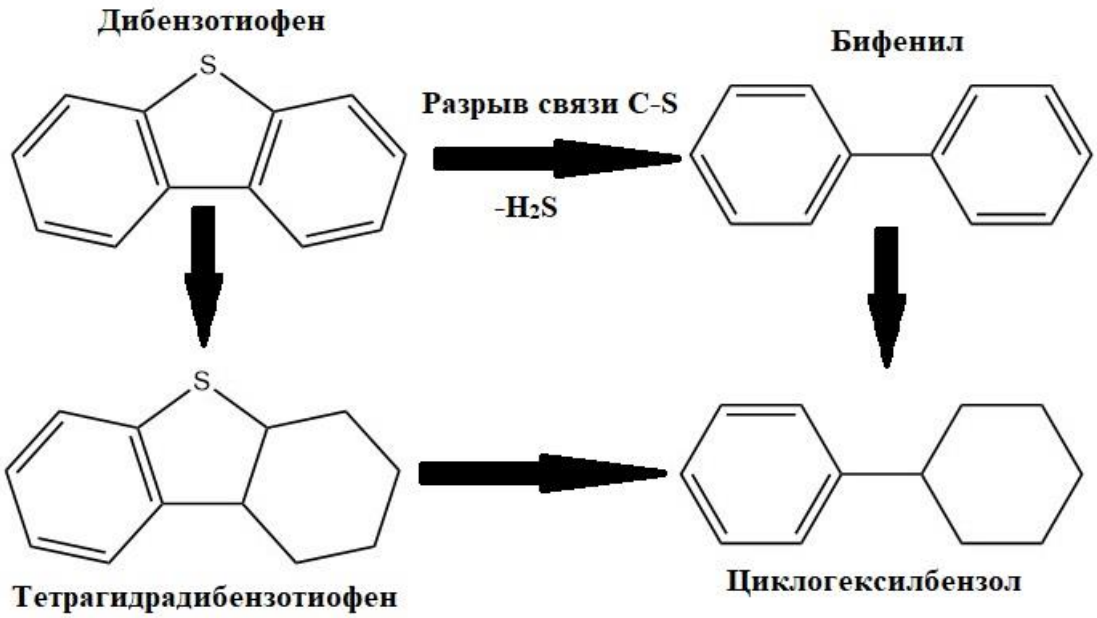
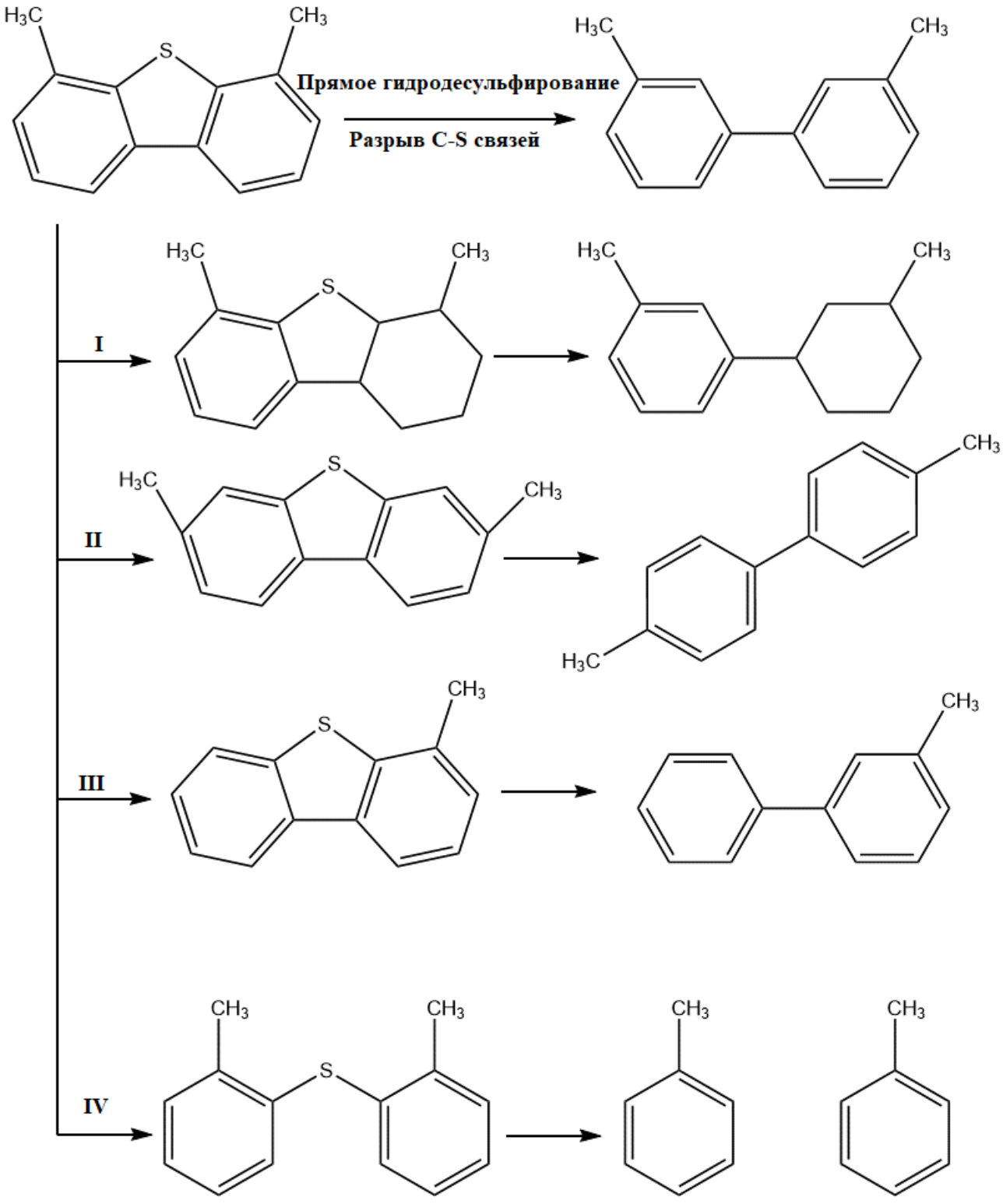


Рисунок 1.3 – Возможные маршруты гидродесульфирования дибензотиофена

Гидродесульфирование протекает по двум основным маршрутам: прямого обессеривания (DDS) и гидрирования (HYD). При прямом обессеривании происходит разрыв связи углерод–сера без предварительного гидрирования ароматических колец. В маршруте гидрирования удалению серы в виде сероводорода предшествует гидрирование одного из бензольных колец; для алкилзамещенных производных возможны также изомеризация и отщепление алкильных заместителей. Этот маршрут характерен для наиболее трудноудаляемых серосодержащих гетероатомных молекул – алкилзамещённых дибензотиофенов с заместителями в положениях 4 и 6, стерически экранирующими атом серы (рисунок 1.4).



I – гидрирование бензольного кольца, II – изомеризация алкильных заместителей, III – деалкилирование, IV – разрыв связи C–C тиофенового фрагмента

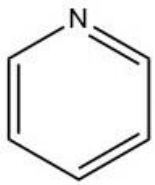
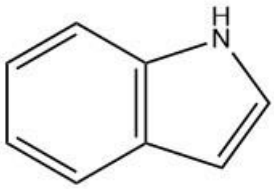
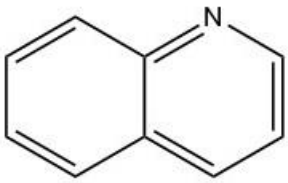
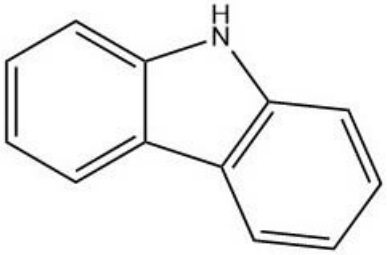
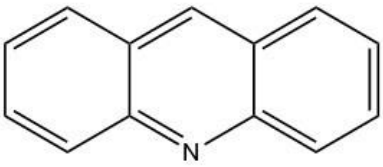
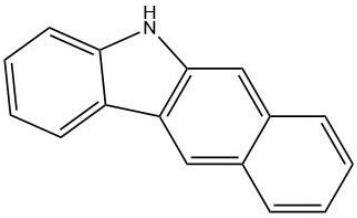
Рисунок 1.4 – Возможные пути обессеривания 4,6-диметилдибензотиофена

Сернистые соединения взаимодействуют также с металлическими и оксидными катализаторами, переводя их в сульфидную форму. В зависимости от состава катализатора это приводит либо к его активации, либо к отравлению (дезактивации).

Азотсодержащие соединения представлены преимущественно двумя классами – основными и нейтральными. Азотистые основания – это гетероциклические соединения, содержащие атом азота пиридинового типа в одном (иногда в двух) из колец; общее число колец – до трех. Чаще всего это гомологи пиридина, хинолина и акридина; их можно выделить из нефти обработкой разбавленной серной кислотой. Нейтральные компоненты, содержащие в качестве гетероатома азот, представлены индолом, карбазолом и их производными. Наиболее распространенные соединения азота в нефти и нефтепродуктах представлены в таблице 1.3.

Удаление азотистых соединений из бензиновых, керосиновых и дизельных фракций имеет важное значение для повышения качества этих фракций, поскольку при вовлечении в переработку тяжелых остатков их концентрация значительно возрастает. Известно, что органические азотсодержащие соединения, особенно основные, прочно адсорбируются на кислотных центрах катализаторов гидрокрекинга, что приводит к существенному снижению скорости реакций гидрокрекинга [17]–[19]. Кроме того, азотсодержащие соединения ингибируют реакции гидрообессеривания и реакции гидрирования ароматических соединений [18], [20], [21]. Было показано, что основные азотсодержащие компоненты значительно труднее подвергаются деазотированию, чем нейтральные [22].

Таблица 1.3 – Типичные азотсодержащие соединения тяжелых нефтяных фракций

Основные	Нейтральные
Пиридин 	Индол 
Хинолин 	Карбазол 
Акридин 	Бензокарбазол 

Наиболее трудноудаляемыми азотсодержащими соединениями согласно [18] являются 4,8,9,10-тетрагидроциклогепта[def]карбазол и его гомологи. Исследование модельных соединений показало, что гидродеазотирование различных циклических азотсодержащих соединений протекает по следующей схеме: сначала происходит гидрирование азотсодержащего кольца, затем разрыв C–N связи с образованием алифатического амина, который быстро превращается в аммиак и углеводород [23]–[25]. Маршруты гидродеазотирования представлены на рисунках 1.5 и 1.6.

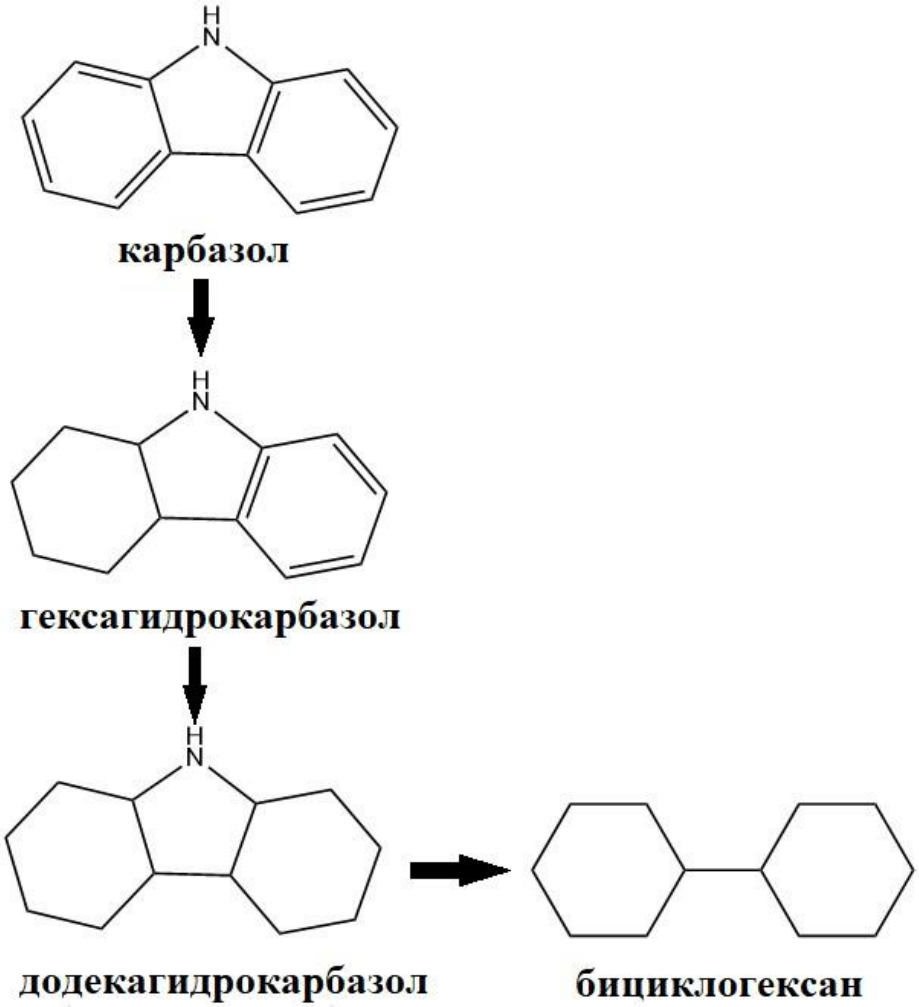


Рисунок 1.5 – Маршрут гидродеазотирования нейтральных азотсодержащих гетероатомных соединений на примере карбазола

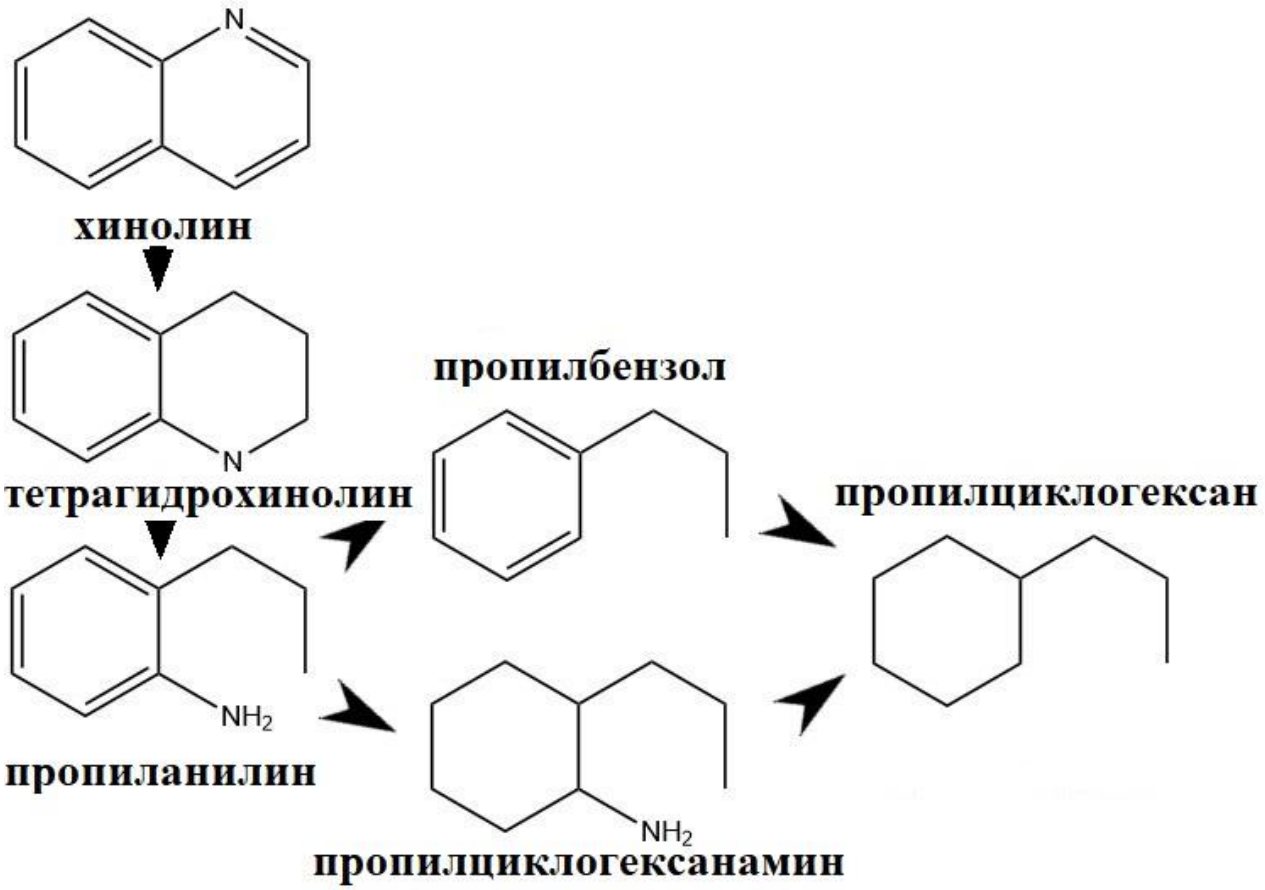
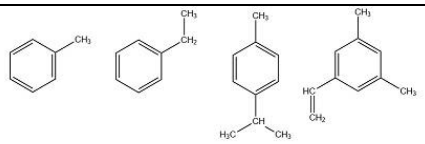
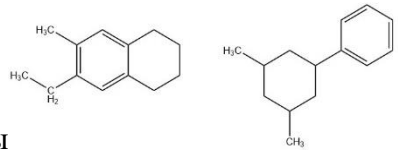
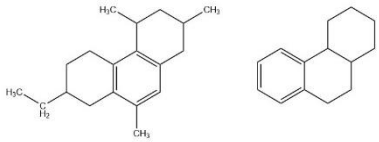
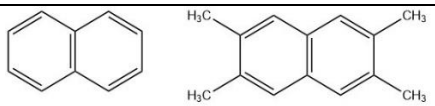
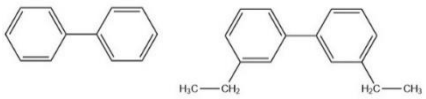
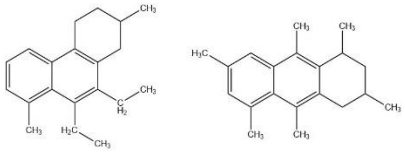
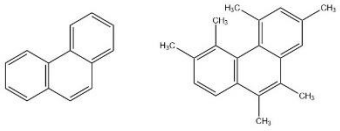
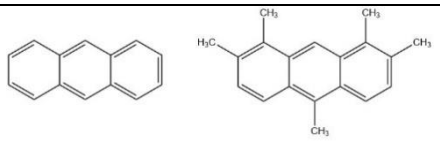


Рисунок 1.6 – Маршрут гидродеазотирования основных азотсодержащих гетероатомных соединений на примере хинолина

Азотсодержащие соединения являются также ядом для катализаторов на основе благородных металлов. Катализаторы риформинга сильно дезактивируются при работе на сырье с любым содержанием азотистых соединений как основного, так и неосновного характера. Наличие азотистых соединений в керосиновых и дизельных фракциях снижает их стабильность и приводит к образованию нерастворимых осадков при хранении.

Арены в нефтяном сырье и его фракциях представлены моно- и полициклическими ароматическими углеводородами с различным числом бензольных колец и алкильных заместителей; их содержание может составлять 10–35 % мас. В таблице 1.4 представлены некоторые примеры таких соединений. Основными реакциями, которым подвергаются ароматические компоненты, являются гидрирование и крекинг.

Таблица 1.4 – Ароматические компоненты нефти

Вид ароматических соединений	Примеры
Моноароматические	Алкилбензолы 
	Бензоциклопарафины 
	Бензобициклопарафины 
Биароматические	Алкилнафталины 
	Бифенил 
	Нафтациклопарафины 
Триароматические	Фенантрены 
	Антрацены 

Содержание различных ароматических соединений в нефтяных фракциях зависит от температуры их кипения (рисунки 1.7 и 1.8). В средних дистиллятах, служащих основой для получения дизельного топлива, содержится значительное количество моноароматических, а

также би- и трициклических ароматических углеводородов, тогда как остаточные фракции отличаются высоким содержанием смол и асфальтенов [26]. Моноароматические углеводороды представлены гомологами бензола с различной длиной алкильных заместителей, встречаются также нафтеноароматические структуры (инданы, тетралины и их гомологи). Полиароматические углеводороды представлены фенантреном, антраценом и их производными.

Моноароматические соединения обладают сравнительно низкой реакционной способностью в реакциях гидрирования ввиду высокой стабильности π-сопряженной системы бензольного кольца; алкильные заместители дополнительно снижают скорость их гидрирования.

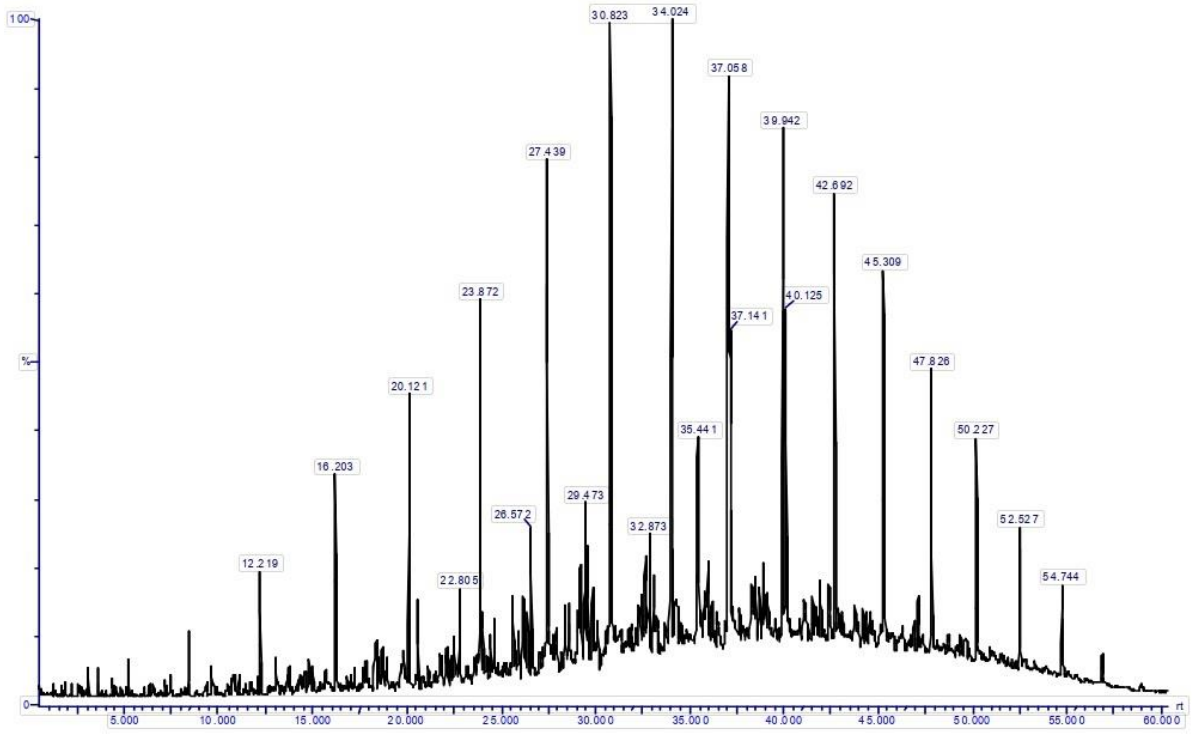


Рисунок 1.7 – Масс-хроматограмма по полному току летней дизельной фракции

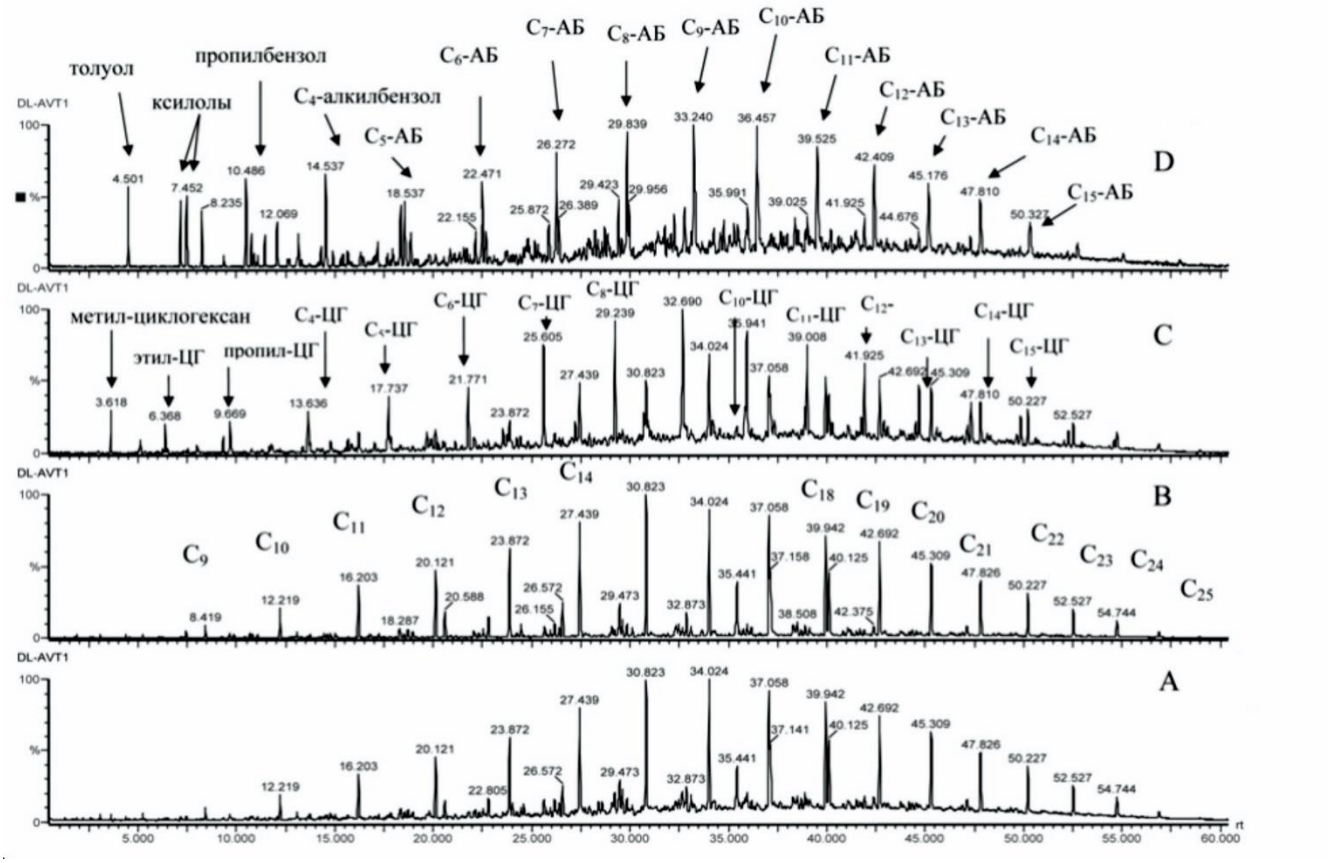


Рисунок 1.8 – Масс-фрагментохроматограммы летней дизельной фракции: A – по полному току, B – н-алканы, C – циклоалканы, D – бензол и алкилбензолы [27]

Благодаря хорошему разрешению пиков отдельных классов углеводородов по данным масс-спектрометрического анализа был рассчитан групповой состав летней дизельной фракции. Как видно из данных таблицы 1.5, основными компонентами являются алканы нормального и изо-строения.

Таблица 1.5 – Групповой состав летней дизельной фракции установки АВТ–1

Групповой компонент	Содержание, % мас.
н–Алканы	39,5
Изоалканы	20,3
Циклоалканы	16,7
Моноциклические ароматические соединения (алкилбензолы, инданы и тетралины)	9,5
Нафталин и его гомологи	6,8
Фенантрен и его гомологи	2,7
Сульфиды	1,2
Тиофены	1,1

Продолжение таблицы 1.5

Бензотиофены	1,3
Дибензотиофены	0,9

Распределение н-алканов описывается гауссовской кривой. Циклоалканы представлены преимущественно алкилциклогексанами; их содержание превышает 10 %. Присутствуют также моноциклические ароматические углеводороды различных типов, а также в заметных количествах нафталин, фенантрен и их производные. Для сравнения также приведены данные по составу зимней дизельной фракции (рисунок 1.9 и таблица 1.6).

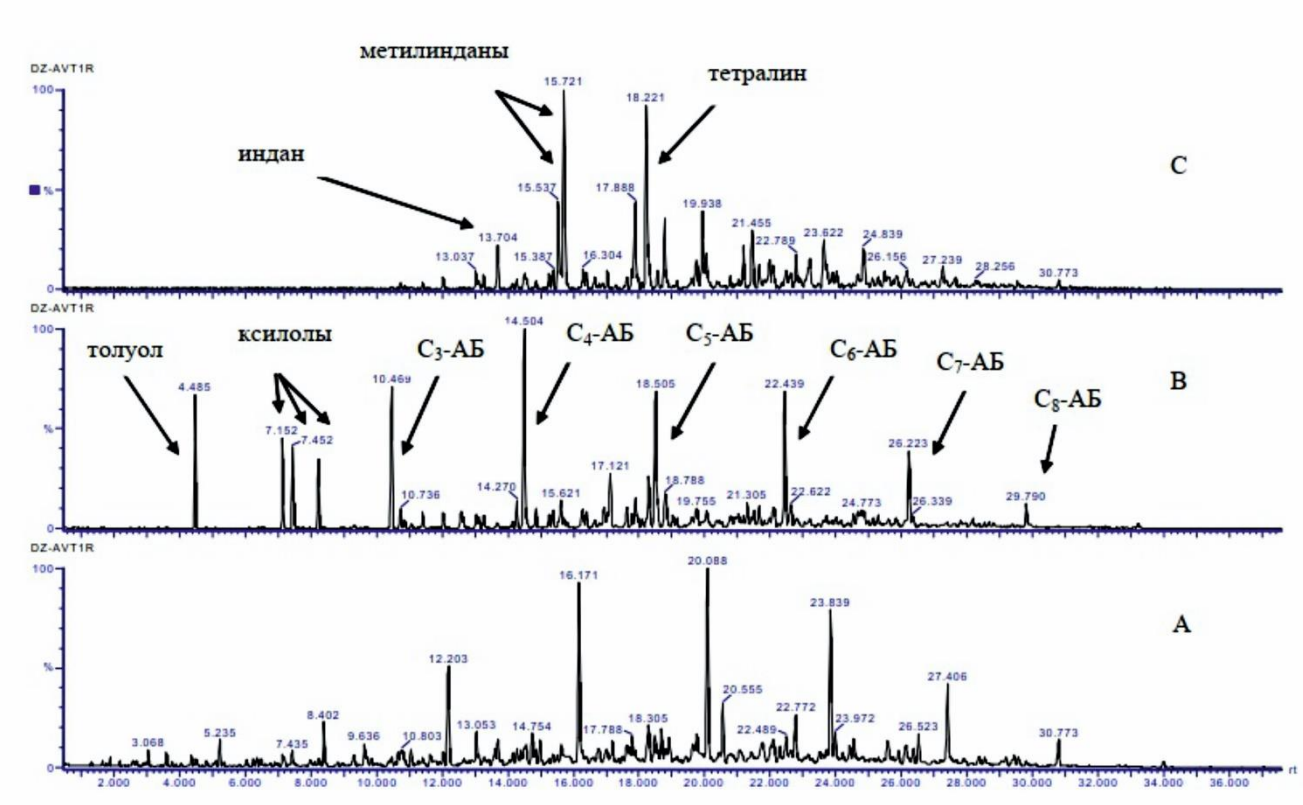


Рисунок 1.9 – Масс-фрагментохроматограммы зимней дизельной фракции: А – по полному ионному току, В – бензол и алкилбензолы, С – циклоалканы

Таблица 1.6 – Групповой состав зимней дизельной фракции установки АВТ–1

Групповой компонент	Содержание, % мас.
н-Алканы	38,8
Изоалканы	21,2
Циклоалканы	15,1
Моноциклические ароматические соединения (алкилбензолы, инданы и тетралины)	17,9

Продолжение таблицы 1.6

Нафталин и его гомологи	5,2
Сульфиды	1,0
Тиофены	0,7
Бензотиофены	0,1

Поскольку к зимнему дизельному топливу предъявляются более жесткие требования по низкотемпературным свойствам, оно имеет более легкий и узкий фракционный состав. Летнее дизельное топливо с температурой застывания минус 10 °С содержит алканы C_9–C_{26}, в зимнем же присутствуют алканы с длиной углеводородной цепи C_8–C_{16} и температура застывания этого образца составляет минус 35 °С. В летнем топливе максимум содержания алканов приходится на область C_{14}–C_{17}, а в зимнем – C_{11}–C_{13}. При этом общее содержание н-алканов и изоалканов в обоих образцах примерно одинаковое и составляет около 39 % и 20,5 % соответственно.

1.4 Дизельная фракция из продуктов вторичной переработки нефтяного сырья

Помимо прямогонной фракции, дизельные компоненты образуются также во вторичных процессах нефтепереработки, поскольку первичная перегонка не может в полной мере обеспечить потребность в светлых нефтепродуктах требуемого количества и качества. Поэтому для увеличения выхода и улучшения качества светлых нефтепродуктов применяют вторичные процессы. К таким процессам можно отнести термические, каталитические и термокаталитические. В настоящее время основными источниками вторичных среднедистиллятных фракций являются гидрокрекинг, каталитический крекинг, висбрекинг и коксование.

Одним из главных вторичных источников дизельной фракции является гидрокрекинг. Этот процесс во многом схож с гидроочисткой и позволяет перерабатывать остатки атмосферной и вакуумной перегонки (мазут и гудрон), газойли каталитического и термического крекинга и деасфальтизаты. Так, например, при гидрокрекинге смеси светлых фракций с установки каталитического крекинга и газойля коксования образуется до 17 % дизельной фракции.

В процессе висбрекинга также образуются компоненты, которые после гидроочистки могут использоваться для производства дизельного топлива. Висбрекинг представляет собой термический крекинг в мягких условиях и служит для разложения кубовых остатков вакуумной и атмосферной перегонки с целью снижения вязкости для получения из них товарного котельного топлива. Условия проведения процесса – давление 5 МПа и температура 430–490

°С. Широкое распространение процесс получил ввиду своей относительной дешевизны, с его помощью перерабатывается около 33 % нефтяных остатков [28], [29].

Коксование – разновидность глубокого термического крекинга углеводородного сырья без доступа воздуха [29]–[33]. Целевым продуктом процесса является нефтяной кокс (выход составляет 10–40 %, в зависимости от сырья и технологических параметров проведения процесса). Помимо кокса также образуются газ коксования (10–20 %) и дистилляты коксования (до 70 %). Основные получаемые продукты:

1) нефтяной кокс для металлургической промышленности, ядерной энергетики, авиационной и ракетной техники;

2) газ, схожий по химическому составу с газом висбрекинга;

3) бензин коксования (н.к.–200 °С) с повышенным содержанием ненасыщенных углеводородов и, как следствие, низкой стабильностью; используется как компонент автомобильного бензина после гидроочистки и каталитического риформинга;

4) легкий газойль коксования (200–355 °С), который применяется как компонент дизельного топлива после стадии гидроочистки;

5) тяжелый газойль коксования (>355 °С) служит в качестве компонента котельного топлива, а также является сырьём для получения сажи и высококачественного “игольчатого” кокса.

Каталитический крекинг – термокаталитическая переработка нефтяных фракций с целью получения высокооктанового компонента бензина, легкого газойля и непредельных углеводородов. Чаще всего в качестве исходного сырья используется вакуумный газойль, также могут использоваться более легкие фракции или сырье вторичного происхождения. Процесс проводят на цеолитсодержащих катализаторах при температуре 450–550 °С и давлении 0,1–0,3 МПа. Продуктами этого процесса являются:

1) жирные газы C_3–C_4 (с высоким содержанием пропилена и бутиленов);

2) бензин каталитического крекинга (БКК);

3) легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК);

4) тяжелый газойль каталитического крекинга (ТГКК).

Выход бензина и легкого газойля зависит от типа сырья (парафиновое, нафтеновое или ароматическое) и составляет 50–70 % и 5–25 % соответственно [33], [34]. Характеристики перечисленных среднедистиллятных компонентов вторичного происхождения представлены в таблице 1.7.

Таблица 1.7 – Характеристики средних дистиллятов первичного и вторичного происхождения

Характеристика	Прямогонная дизельная фракция	Легкий газойль каталитического крекинга	Легкий газойль коксования	Легкий газойль висбрекинга
Плотность, г/см^3	0,82–0,84	0,85–0,96	0,83–0,91	0,82–0,87
Сера, % мас.	0,3–1,5	0,2–2,5	0,2–2,0	0,5–0,8
Азот, ppm	300–600	300–1000	1000–4000	1000–2000
Цетановое число	50–52	20–35	30–40	30–40
Алканы + цикланы, % мас.	70–80	10–15	50–68	25–40
Олефины, % мас.	≤ 0,5	5,0–10,0	6,0–30,0	10,0–35,0
Ароматические углеводороды, % мас.	20,0–40,0	50,0–90,0	25,0–40,0	15,0–25,0

Как видно из данных таблицы 1.7, вторичные фракции отличаются повышенным содержанием гетероатомных соединений, непредельных и ароматических углеводородов, вследствие чего их использование в качестве компонентов товарного дизельного топлива без предварительной гидроочистки невозможно.

1.5 Используемые в гидроочистке катализаторы

1.5.1 Требования к современным катализаторам гидроочистки

Ужесточение требований к качеству продуктов гидроочистки повышает требования к промышленным катализаторам. Катализатор должен:

1) обладать высокой каталитической активностью в целевых реакциях (высокой гидродесульфирующей и гидродеазотирующей способностью, а также высокой гидрирующей способностью по отношению к ароматическим углеводородам);

2) быть термически устойчивым в условиях эксплуатации;

3) быть простым в приготовлении (доступность исходных реагентов, минимальное число стадий, мягкие условия синтеза, несложное оборудование);

4) быть стабильным (обеспечивать длительный межрегенерационный пробег, обладать устойчивостью к отравлению);

5) обладать необходимыми физико–механическими свойствами (механической прочностью, устойчивостью к перепадам давления).

Состав катализатора определяет селективность реакций, поэтому подбор катализатора позволяет управлять процессом гидроочистки в широком диапазоне условий. Промышленные образцы катализаторов, используемых в гидрогенизационных процессах, являются сложными композициями, в их состав входят, как правило, следующие компоненты:

1) металлы VIII группы (по короткой форме периодической системы): Ni, Co, Pt, Pd, иногда Fe;

2) оксиды металлов VIБ группы: Mo, W, иногда Cr;

3) термостойкие носители с развитой удельной поверхностью и высокой механической прочностью, инертные или обладающие кислотными свойствами.

Никель, кобальт, платина или палладий придают катализаторам гидрирующе-дегидрирующие свойства, однако неустойчивы к действию каталитических ядов и не могут быть использованы в отдельности в гидрогенизационных процессах. Молибден, вольфрам и их оксиды являются n-полупроводниками (как и никель, кобальт, платина и палладий). Их каталитическая активность по отношению к реакциям окисления-восстановления обуславливается наличием на их поверхности свободных электронов, способствующих адсорбции, хемосорбции, гомолитическому распаду органических молекул. Сульфиды же Mo и W являются p-полупроводниками (дырочными). Их дырочная проводимость обуславливает протекание гетеролитических (ионных) реакций, расщепление C–S, C–N и C–O связей в гетероорганических соединениях. Алюмокобальтмолибденовые (АКМ) катализаторы более пригодны для удаления «легкой» серы, Ni-Mo–катализаторы предпочтительны для удаления серы из пространственно затрудненных молекул. Поэтому целесообразно послойное размещение катализаторов: Co-Mo-катализатор – для удаления «легкой» серы, а Ni-Mo-катализатор – для удаления пространственно-затруднённых молекул. Сочетание Ni или Co с Mo или W придаёт их смесям и сплавам бифункциональные свойства – способность осуществлять одновременно гомолитические и гетеролитические реакции, а также повышает стойкость по отношению к отравляющему действию сернистых и азотистых соединений, содержащихся в нефтяном сырье. Катализаторы гидродеазотирования (ГДА) являются бифункциональными, гидрирование протекает на сульфидных Ni-Mo (Co-Mo) центрах, а гидрогенолиз связи C–N – с участием кислотных центров носителя [34]. К катализаторам предыдущего поколения, получившим наибольшее распространение в гидрогенизационных процессах, относят АКМ, алюмо-никель-молибденовые (АНМ) и смешанные алюмо-никель-кобальт-молибден-силикатные (АНМС). Катализаторы АКМ и АНМ гидроочистки содержат 2–4 % мас. Co или Ni и 9–15 % мас. MoO_3 на активном γ-оксиде алюминия. Например, катализаторы марки КГУ–941 и КГУ–950 применяются на установках гидроочистки для удаления серо-, азот- и кислородсодержащих соединений из бензиновых, дизельных и керосиновых фракций.

Катализаторы обеспечивают остаточное содержание серы при гидроочистке бензиновой и дизельной фракции менее 0,5 ppm и 0,05 % мас. соответственно (этот уровень удаления гетероатомных компонентов более не удовлетворяет современным требованиям для топлив Класса 5). Катализаторы изготавливаются в форме экструдатов в двух модификациях: алюмо-никель-молибденовой и алюмо-кобальт-молибденовой. Характеризуются высокой десульфирующей и деазотирующей активностью, высокой механической прочностью. Более подробные характеристики приведены в таблицах 1.8 и 1.9.

Таблица 1.8 – Характеристики промышленных катализаторов гидроочистки серий КГУ и РК

Катализатор	Массовые доли компонентов, %: MoO_3 NiO CoO	Насыпная плотность, г/см^3	Индекс прочности средний, кг/мм, не менее	Диаметр экструдатов, мм
КГУ–941 АНМ	14,0–16,0 2,9–3,5 –	0,7–0,9	1,7	2,0–3,0
КГУ–941 АКМ	14,0–16,0 – 2,6–3,2		1,7	2,0–3,0
КГУ–950 АНМ	9,0–11,0 2,9–3,5 –	0,75–0,95	1,9	2,0–2,5
КГУ–950 АКМ	9,0–11,0 – 2,6 –3,2		1,9	2,0–2,5
РК–222М	12,0–15,0 4,0–6, –	0,6–0,8	2,2	1,6–3,0
РК–231М(Co)	12,0–15,0 4,0–5,0 4,0–5,0			
РК–231М(Ni)	12,0–15,0 4,0–5,0 –			
РК–233(Co)	15,0–18,0 4,0–5,0 4,0–5,0	0,7–0,9	2,0	2,0–3,0
РК–233(Ni)	12,0–15,0 4,0–5,0 –			

Таблица 1.9 – Характеристики промышленных катализаторов гидроочистки

Показатель	АКМ	АНМ	АНМС	ГО–30–70	ГКД–202	ГК–35	ГО–117	RS–168i
Насыпная плотность, кг/м^3	680	680	680	750	650	800	830	750
Удельная поверхность, м^2/г	120	120	120	220	230	207	–	–
Содержание, % мас.:								
CoO, не менее	4,0	0	0	0	0,4	0	0	0
NiO, не менее	0	4,0	4,0	4,0–5,0	5,0	7,0–8,5	7,0	3,5
MoO_3, не менее	12,0	12,0	12,0	17–19	13,0	18–19	21,0	14,5
Fe_2O_3, не более	0,16	0,16	0,16	0,25	–	–	0,16	–
Na_2O, не более	0,08	0,08	0,08	0,1	0,4	0,4	0,08	–
Носитель	Al_2O_3	Al_2O_3	Алю–моси–ликат	Al_2O_3	Алюмо–силикат + цеолит	Цеолит	Al_2O_3	Алю–моси–ликат
Диаметр гранул, мм	4,0-5,0	4,0–5,0	4,0–6,0	4,0–5,0	1,5–2,2	3,5	4,0	3,0–5,0
Индекс прочности, кг/мм	1,1	1,1	1,2	1,2	2,2	1,8	1,8	1,9
Относительная активность по обессериванию, не менее, у.е.	95	95	95	–	92	85	–	–
Межрегенерационный период, мес.	11	11	11	11	22–24	11–20	11	22
Общий срок службы, мес.	36	36	36	48	48–60	48	48	36–48
Очищаемые фракции	Топливные			Бензи–новые	Дизельные		Вакуумный газойль	

Активность АКМ и АНМ катализаторов зависит от суммарного содержания в них гидрирующих компонентов. Катализатор АКМ высокоактивен в реакциях гидрогенолиза сернистых соединений и обладает достаточно высокой термостойкостью. Он достаточно активен в реакциях гидрирования непредельных углеводородов, азотистых и кислородсодержащих соединений сырья и применим для гидроочистки всех топливных фракций нефти. Катализатор АНМ, по сравнению с АКМ, более активен в реакциях гидрирования ароматических углеводородов и азотистых соединений и менее активен в реакциях насыщения непредельных соединений. Однако у него несколько ниже показатели по термостойкости и механической прочности. Катализатор АНМС имеет тот же состав гидрирующих компонентов, что и АНМ. Он изготавливается добавлением к носителю (γ-оксиду алюминия) 5–7 % мас. диоксида кремния. При этом увеличивается его механическая

прочность и термостойкость, незначительно улучшается гидрирующая активность [35]. Катализаторы ГО–70 (АКМ) и ГО–70Н (АНМ) предназначены для гидроочистки высокосернистых бензиновых, керосиновых и дизельных фракций. По эксплуатационным показателям ГО–70 превосходит применявшийся ранее АКМ. Механическая прочность ГО–70 составляет 2,0 кг/мм. Катализатор эффективен в широком диапазоне технологических параметров [36].

1.5.2 Составные компоненты современных катализаторов гидроочистки

В качестве носителя для катализаторов гидроочистки используются различные материалы, такие как оксиды алюминия, титана, магния, циркония или их смеси, цеолиты, алюмосиликаты, технический углерод и углеродные композиты [37]–[42]. Несмотря на то что катализаторы, нанесенные на TiO_2, SiO_2, MgO или ZrO_2, проявляют более высокую активность в процессе гидроочистки (в частности, в реакциях гидродесульфирования), в подавляющем большинстве случаев в роли носителя выступает именно γ-Al_2O_3. Такое широкое применение в лабораторной и промышленной практике обусловлено удачным сочетанием физико-химических свойств, таких как:

1) оптимальные текстурные характеристики (площадь удельной поверхности, средний диаметр пор, распределение пор по размеру), а также простота формовки с возможностью получения гранул заданного размера и формы;

2) сравнительно низкая активность в нежелательных процессах, протекающих параллельно целевым реакциям гидроочистки (в первую очередь в реакциях крекинга);

3) высокая термическая устойчивость в широком интервале температур;

4) коммерческая доступность.

Основные текстурные характеристики задаются непосредственно на стадии приготовления носителя. γ-Al_2O_3 получают преимущественно термической дегидратацией порошков бемита или псевдобемита AlOOH, реже – байерита. Поэтому большинство промышленных способов получения высокоактивного оксида алюминия сводится к получению соответствующих гидроксидов. Наиболее распространенным является метод получения Al_2O_3 путём осаждения гидроксида алюминия из растворов алюмината натрия (азотной или серной кислотой) или солей алюминия (щелочью) с последующим его термическим разложением. Условия проведения осаждения (pH, температура и время осаждения и последующего старения) влияют на конечные свойства гидроксида – его пористость, дисперсность, морфологию первичных частиц и вторичных агрегатов и т. д. Для получения носителя порошок гидроксида подвергают пептизации щелочью или кислотой для получения формовочной пасты. Количество пептизирующего агента подбирается в зависимости от предшественника носителя и может

составлять до 3 % мас. Затем пасту формуют, продавливая ее через фильеру экструдера. Полученные экструдаты сушат при температуре 100–120 °С, а затем прокаливают при температуре около 500 °С.

Прокаливание необходимо для дегидратации моногидроксида алюминия и его превращения в γ-Al_2O_3. Изменяя условия приготовления на любой из стадий, можно варьировать конечные свойства носителя, что обеспечивает технологическую гибкость и позволяет синтезировать носитель со строго заданными свойствами, однако при этом требуется тщательное соблюдение всех параметров проведения процесса приготовления. Различные промышленные способы получения оксида алюминия представлены на рисунке 1.10.

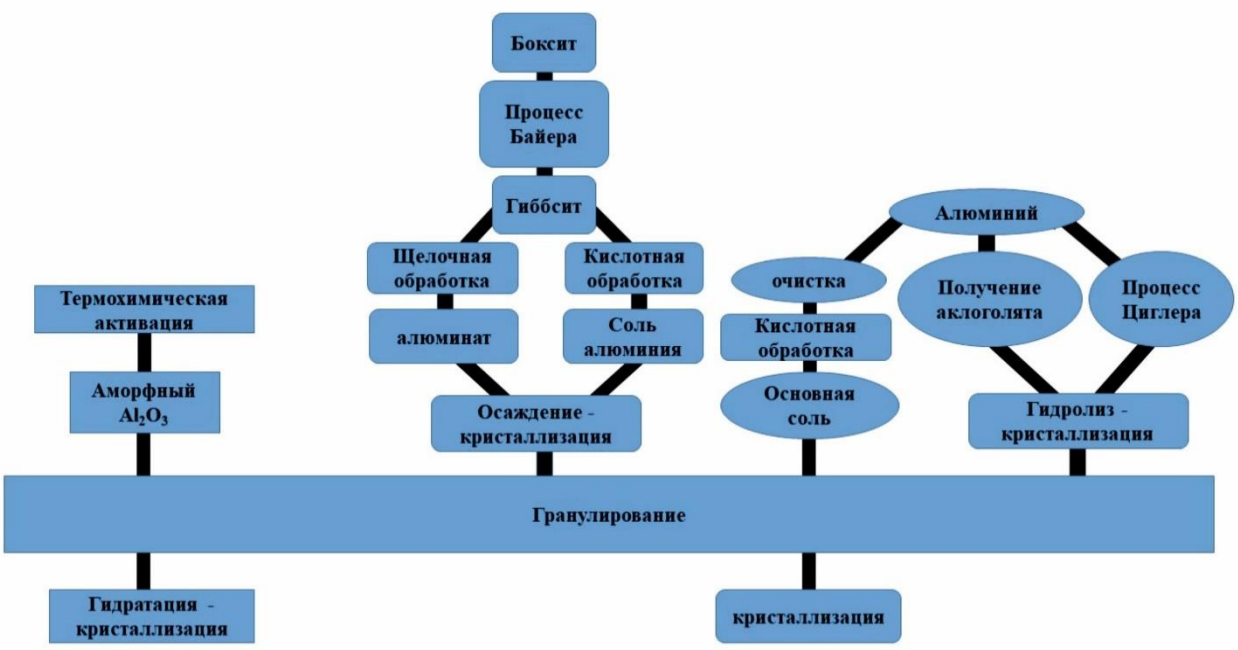


Рисунок 1.10 – Различные промышленные способы получения Al_2O_3

Наибольшую активность в процессах гидроочистки проявляют катализаторы на основе сульфидов молибдена или вольфрама, промотированные кобальтом (никелем) и нанесенные на γ-Al_2O_3 [43]. Несмотря на то, что такая композиция известна и широко применяется с середины XX века, дискуссия о строении активной фазы продолжается до сих пор. Общепринятой в настоящее время является модель фаз CoMoS и NiMoS. Согласно этой модели, активная фаза представляет собой наноразмерные кристаллиты MoS_2, собранные в слоистые пакеты, на ребрах которых через сульфидные мостики локализованы атомы промотора (Co или Ni). Существование фазы CoMoS было доказано методами сканирующей туннельной микроскопии и мёссбауэровской эмиссионной спектроскопии. Было также установлено, что повышение температуры сульфидирования приводит к образованию фазы CoMoS II типа,

отличающейся от фазы I типа более высокой каталитической активностью в реакциях гидрообессеривания. Объясняется это различным характером взаимодействия активной фазы с подложкой. В случае CoMoS фазы I это взаимодействие более существенно, что уменьшает ковалентность связи металл–сера, и приводит к снижению активности катализатора в целевых реакциях. Поэтому можно заключить, что для синтеза высокоактивного катализатора гидроочистки важную роль играет получение оксидного предшественника, склонного к образованию сульфидной фазы второго типа.

В качестве предшественника активного компонента (Mo, W, Pt, Pd и т. д.) и промотора (Co, Ni и др.) могут выступать различные соединения. Однако чаще всего применяются органические и неорганические соли, которые при дальнейшем термическом воздействии разлагаются с образованием дисперсных оксидов, которые затем сульфидируют газообразным сероводородом или сероорганическими соединениями (диметилдисульфидом, сероуглеродом). Чаще всего для приготовления катализаторов используется метод пропитки носителя избытком раствора или по влагоемкости. Этот способ достаточно прост и позволяет получать системы с необходимым количеством активных компонентов, при этом изменяя порядок введения металлов и время пропитки можно регулировать некоторые свойства конечных систем. Однако на этом этапе встаёт вопрос о выборе источника активного металла, способного образовывать пропиточный раствор с достаточной его концентрацией, и, по возможности, обладающего агрегативной устойчивостью. Традиционно для внесения молибдена используется аммонийная соль молибденовой кислоты – гепта– или парамолибдат аммония $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}]\cdot 4H_2O$. Источниками промотирующих металлов чаще всего выступают растворы соответствующих солей. Применение ряда солей органических и неорганических кислот, содержащих Mo или W, ограничивается их низкой растворимостью в воде или этаноле – наиболее распространенных растворителях при приготовлении катализаторов методом пропитки. Низкой растворимостью обладают и соли кобальта и никеля ряда органических кислот. Например, растворимость в воде при температуре 18 °C оксалата никеля составляет всего 0,003 г/л, малеата – 0,6 г/л, цитрата – 9,4 г/л [44]. Примерно такие же показатели и у аналогичных солей кобальта. Несколько лучше обстоит ситуация с солями неорганических кислот, содержащих Co или Ni (таблица 1.10).

Таблица 1.10 – Растворимость в воде некоторых Co- и Ni-содержащих солей

Соединение	Растворимость, г/100 см^3
$NiCl_2$	40,30
$Ni(ClO_4)_2$	52,80
NiF_2	2,50
NiI_2	60,69
$Ni(NO_3)_2$	49,80
$NiSO_4$	28,80
$CoCl_2$	35,99
$Co(ClO_4)_2$	53,00
CoF_2	1,40
CoI_2	66,99
$Co(NO_2)_2$	0,49
$Co(NO_3)_2$	50,80
$CoSO_4$	27,70

Несмотря на хорошую растворимость в воде, из солей неорганических кислот на практике применяют в основном нитраты с различным содержанием кристаллизационной воды. Хлориды не используются по причине трудности удаления ионов хлора из конечной системы, сульфаты и сульфиты также не нашли широкого применения. Хотя использование нитратов является традиционным, из-за присутствия в них азота поиск альтернативных предшественников остается актуальной задачей.

В качестве предшественника промотирующего металла используют различные соли, способные в процессе термообработки разлагаться с образованием соответствующих оксидов металлов [43]. В исследовании [44] авторами проведено сравнение активности предшественников кобальта в составе CoMo-катализаторов и показано, что химический состав соли промотора влияет на активность готового катализатора. Катализаторы, полученные из нитрата кобальта, обладали наименьшей активностью, в то время как использование ацетилацетоната кобальта и нитрозилтрикарбонила кобальта позволило получить катализаторы с высоким уровнем активности в отношении реакций гидродесульфирования (ГДС) тиофена и 4,6-диметилдибензотиофена (4,6-ДМДБТ). Кроме того, авторами [45] исследованы Co(Ni)MoW/Al–HMS(Al–SBA–16) катализаторы в реакции гидрогенолиза дибензотиофена (ДБТ). По данным авторов, активность катализаторов существенно зависит от распределения

активного компонента. Авторы полагают, что образование на поверхности носителя нитрата алюминия за счет применения аммонийных солей предшественников приводит к форме распределения активных компонентов типа «луковица», что негативно влияет на каталитическую активность готовых образцов. Следовательно, применение азотсодержащих предшественников нежелательно. В таком случае наиболее предпочтительными в качестве предшественников промотора становятся органические соли металлов, не содержащие азота. Анализ представленных работ позволяет сделать вывод, что наиболее предпочтительными предшественниками катализаторов гидроочистки должны являться гетерополикислоты (ГПК) Mo и W 12 ряда, а с учетом результатов анализа литературы по модификаторам этими соединениями должны быть PMo12–ГПК и PW12–ГПК.

Гетерополисоединения – это комплексные неорганические соединения, образованные атомами Mo и/или W (лигандным окружением) и центральными атомами или гетероатомами (комплексообразователями) [46]. Общая формула гетерополианионов (ГПА) – $[X_nM_mO_y]^{x-}$, где M – Mo, W, V, реже Nb или смесь этих элементов в высших степенях окисления, X – гетероатом. Во внутренней сфере может находиться один или несколько атомов X. Атомы M должны иметь подходящее сочетание радиуса и заряда и быть способны образовывать dπ–pπ-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 практически все элементы Периодической системы. Проводились работы и по изучению аналогичных соединений вольфрама и других элементов. Известны гетерополисоединения (ГПС) смешанного состава, в которых в качестве лигандов представлены атомы двух, трех и более элементов. Сами гетерополисоединения часто рассматривают как продукт внедрения центрального иона в структурную полость изополисоединения. С этой точки зрения критерием возможности выступать в роли центрального иона ГПС служит его размер. Комплексообразующими являются положительные ионы с радиусом 0,15–1,02 Å [47]. Однако этот критерий не является достаточным (радиусы ионов Li^+ и Na^+ – 0,78 Å и 0,98 Å соответственно). Синтез ГПС чаще всего проводят в слабокислых водных растворах. Это обусловлено образование сравнимых по прочности связей Mo–O и X–O. Поэтому образующиеся связи не могут быть заметно более слабыми, чем связи H–OH в молекуле воды. Таким образом, при избытке молибдат–ионов и определенном значении pH среды, в роли координирующего катиона может выступать любой катион с радиусом 0,15–1,02 Å, способный образовывать гидроксокомплексы и труднорастворимые оксиды. Больше, чем природа X, на устойчивость ГПК влияет состав лигандной сферы: ГПК с W намного устойчивее, чем ГПК с Mo. Предполагается также [48]–[50], что роль гетероатома в ГПС менее важна, чем роль Mo, 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 Mo–O, способ компоновки октаэдров MoO_6. Активное применение ГПС в катализе началось в 1970–х годах, причем в литературе преобладают исследования физико-химических свойств ГПС 12–го ряда (структуры Кеггина) и их использование в кислотном и окислительном катализе. Применение этих соединений открывает значительное поле возможностей. Поскольку в состав молекулы ГПС могут быть одновременно включены атомы основных активных компонентов (Mo и/или W) в виде лигандов, промоторов (Co или Ni) в виде внешнесферных катионов или комплексообразователей, модификаторы (B, Si, P, V, Zn и другие) в виде лигандов, это позволяет провести пропитку носителя в одну стадию, при этом процесс синтеза катализаторов значительно ускоряется и упрощается. Упрощению синтеза также способствует и высокая растворимость изо- и гетерополисоединений. Множество работ посвящено исследованию кислотных свойств ГПС, систематизированных в обзорах и монографиях Кожевникова [51]–[53] и Матвеева [54]. Кислотность ГПК превышает кислотность эквимолярных растворов обычных сильных протонных кислот (HCl, HNO_3, $HClO_4$, H_2SO_4) [55]. Поскольку ГПК не обладают льюисовской кислотностью, их каталитическое действие может проявляться только за счет бренстедовской кислотности. Показано, что сила бренстедовских центров ГПК как в индивидуальном состоянии, так и после нанесения существенно выше таковой других кислотных катализаторов. Образование гетерополисоединений молибдена 12-го ряда возможно на гидротермальных стадиях синтеза катализаторов с различными добавками. Стабилизация молибдена в виде гетерополикомплекса в оксидной форме способствует образованию активного состояния молибдена в условиях гидродесульфирования. Катализаторы, в которых гетерополикомплекс образовался на стадии гидротермального синтеза, в сульфидной форме имеют больше апротонных кислотных центров, которые и проявляют активность в целевом процессе гидродесульфирования [56]–[59]. Вероятно, эти апротонные центры будут также обладать повышенной кислотностью, в сравнении с обычными катализаторами.

Для повышения активности катализаторов гидроочистки также используется значительное количество различных модификаторов, представленных в таблице 1.11.

Таблица 1.11 – Модификаторы катализаторов гидроочистки и оказываемый ими эффект

Модификатор	Эффект	Источник
Фосфор	Повышает активность гидродесульфирования и гидродеазотирования; высокая активность гидроочистки тяжелого сырья на начальных этапах	[48], [49]–[57]
Бор	Повышает гидродесульфирующую способность и гидрирующую активность	[21], [58], [59]
Оксид кремния SiO_2	Улучшение прочностных характеристик	[60]–[63]
Галлий	Повышает ГДС активность	[64]
Ванадий	Повышает ГДС активность	[25], [65]
Ниобий	Повышает ГДС активность при добавлении в количестве 5 % мас.	[66]
Титан	Повышает ГДС активность	[67]
Лантан	При добавлении 2–20 % мас. увеличивает гидрирующую способность, на ГДС влияет слабо	[68]
Цирконий	Повышает ГДС активность	[69]

Помимо индивидуальных компонентов, возможно использование комплекса различных добавок. Так, в [48] описаны системы с одновременным введением B, S, Sn, Mg, P, Ti, Zr, что также привело к повышению гидродесульфирующей активности. Некоторые добавки, такие как фосфор или титан способствуют образованию гетерополисоединений молибдена в процессе синтеза. Наиболее изученным элементом в качестве модификатора катализаторов гидроочистки является фосфор (до 10 % мас. P_2O_5). Причины повышения активности при его введении объясняются по-разному [51]–[70]. Согласно одному из объяснений, фосфор промотирует активность никельмолибденовых катализаторов, способствуя образованию сильных и средних кислотных центров, а также повышает дисперсность активной фазы [58]. Противоположные данные о влиянии фосфора приведены в [55]. Модификация фосфором вольфрамсодержащих систем приводит к повышению гидродесульфирующей активности и, незначительно, – гидродеазотирующей [48], [49]. Также модифицирование фосфором увеличивает степень

сульфидирования [54]. В работе [71] добавка фосфора промотировала гидродеазотирование хинолина и орто-пропиланилина, но оказывала отрицательное влияние при гидродеазотировании декагидрохинолина.

Часто в качестве модификатора упоминается и бор. Активность кобальтмолибденового катализатора в реакции гидродесульфирования тиофена повышается в 1,6 раза добавкой бора [72]. Объясняется это образованием более высокоактивной CoMoS фазы второго типа из-за уменьшения взаимодействия носитель–активная фаза. Причина такого ослабления не указывается. В работе [73], напротив, отмечено повышение кислотности, однако значимого влияния на активность в реакции гидрообессеривания не обнаружено.

1.5.3 Синтез активного компонента через молибденовую синь

Молибденовые сини многие годы привлекают внимание исследователей не только из-за своей интенсивной окраски (которая используется в аналитической химии для обнаружения молибдена) [73], [74], но и благодаря свойствам, позволяющих использовать данные соединения как электрохимические сенсоры, носители для адресной доставки лекарств [75], катализаторы и сорбенты [76], [77]. Несмотря на активное применение молибденовых синей, их структура и строение оставались долгое время неизвестными. Одной из первых формул, описывающих строение молибденовых синей, была формула, предложенная Берцелиусом – $Mo_5O_{14}*nH_2O$ [78]. Позднее использовалась более общая формула вида MoO_x, где $2,5 < x < 3,0$. Установление структуры молибденовых синей долгое время затрудняла сложность их выделения в кристаллическом виде вследствие высокой растворимости. Данная задача была успешно решена профессором А. Мюллером и его сотрудниками, которым удалось выделить большое количество различных соединений в монокристаллическом виде [79]–[82]. Все выделенные соединения содержали гигантские кольцеобразные анионы типа Mo_{154} и Mo_{176}, структура которых приведена на рисунке 1.11.

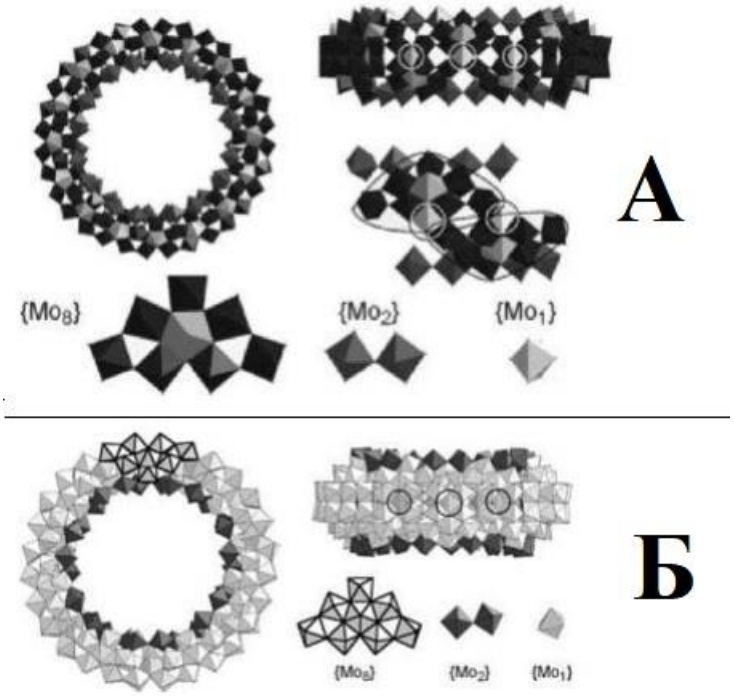


Рисунок 1.11 – Пространственное строение (пространственная структура, представленная через полиэдры) нанокластерного полиоксомолибдата Mo_{154} (А) и Mo_{176} (Б) [83]

Кольцеобразные (торообразные) кластеры построены из строительных блоков, в качестве которых выступают Mo_1, Mo_2 и Mo_8. Полиоксомолибдат Mo_{154} представляет собой тетрадекамер из этих строительных блоков $[\{Mo_2\}\{Mo_8\}\{Mo_1\}]_{14}$, а полиоксомолибдат Mo_{176} – гексадекамер $[\{Mo_2\}_{14}\{Mo_8\}_{14}\{Mo_1\}_{14}]_{14}$. Поскольку синтез кластеров полиоксомолибдатов фактически представляет собой процесс самоорганизации, значительное внимание исследователей было сосредоточено на направленном конструировании наноразмерных структур из различных начальных строительных блоков. Благодаря исследованиям, проводимым под руководством А. Мюллера, стало возможным получение целого ряда нанокластерных соединений молибдена различных форм и размеров [84]–[91].

Молибденовые сини могут быть получены электролизом, фотохимической реакцией или воздействием на соединения молибдена или вольфрама γ-излучением [92], [93]. Наибольшее распространение получили методы, основанные на химическом восстановлении Mo(VI). Образование синей наблюдается при восстановлении молибдатов или вольфраматов в кислой среде. В качестве восстановителей могут использоваться как органические (глюкоза, сахароза, гидрохинон, аскорбиновая кислота и др.), так и неорганические соединения (Al, SO_2, H_2S, Zn, $SnCl_2$, Cd, H_2, CO и др.) [94]. Так, в работе [95] синь получали двумя способами – восстановлением глюкозой и аскорбиновой кислотой порошка MoO_3, полученного осаждением из гептамолибдата аммония (ГМА) азотной кислотой при 80 ºС и добавлением в раствор ГМА необходимого количества восстановителя при перемешивании, а затем подкислением

полученного раствора до величины pH 1,0. Синтез молибденовых синей с использованием аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя проводится с применением только соляной кислоты. По данным авторов, синтезировать молибденовые сини в присутствии азотной кислоты не удалось, поскольку между азотной и аскорбиновой кислотами протекает окислительно-восстановительная реакция с выделением оксидов азота. Известен также ионообменный способ получения синей; процедура синтеза заключается в пропускании раствора ГМА через ионообменную колонку, в которую был помещен катионит КУ–2 в H^+ форме с последующим добавлением к полученному элюату восстановителя и кислоты. Основной проблемой при синтезе синей является подбор оптимального соотношения Мо/восстановитель, а также контроль оптимального уровня pH. К недостаткам метода восстановления молибдатов в кислой среде можно также отнести значительное содержание побочного электролита – хлорида аммония, что ограничивает применение получаемых дисперсий.

Гетерополикислоты и их соли достаточно давно используются в качестве гетерогенного катализатора многих процессов: окисления изобутилена и пропилена до метакриловой и акриловой кислот, полимеризации и эпоксидирования олефинов, а также в качестве источника структурообразующего металла при получении катализаторов гидроочистки. Также существуют работы [96], в которых показано, что гетерополикислоты являются эффективными катализаторами для поликонденсации бензиловых спиртов и алкилирования по Фриделю-Крафтсу. ГПК используют также в кислотно-катализируемых реакциях [97]. Катализаторы на основе гетерополикислот оказались эффективными в гидродесульфировании и гидрировании. Одними из первых можно назвать работы [97]–[100]. В них в качестве источника структурообразующего металла для получения катализатора гидроочистки выступала фосфорномолибденовая гетерополикислота. Менее исследованы ГПС структуры Андерсона. При этом данные по использованию в качестве компонента для получения катализаторов гидроочистки изополисоединений, к которым относится молибденовая синь, в научной литературе практически отсутствуют. Это представляется неочевидным, поскольку использование сини в качестве источника молибдена выглядит перспективным, поскольку это соединение обладает достоинствами ГПС. Одним из ключевых положительных факторов в пользу использования молибденовой сини в качестве источника структурообразующего металла является наличие соединений молибдена в степени окисления +5. Поскольку полноту последующего сульфидирования определяет исчерпывающий переход ионов $Mo\ 6^+ \rightarrow \rightarrow Mo\ 4^+$, можно ожидать, что присутствие ионов $Mo\ 5^+$ облегчит этот процесс. Структура сини, состоящей из оксидных нанокластеров, должна способствовать более высокой дисперсности

активного компонента по поверхности носителя, а высокая растворимость в различных средах позволяет вводить молибден в достаточно больших и точных концентрациях.

Выводы по литературному обзору

Процесс гидроочистки является одним из самых крупнотоннажных в нефтепереработке, поскольку позволяет довести до приемлемого уровня с точки зрения экологических и эксплуатационных норм практически любой вид углеводородного сырья. При этом наибольшую трудность вызывает переработка вторичных топливных дистиллятов, поскольку они характеризуются более высоким содержанием гетероатомных соединений, а также низким отношением Н/С.

Таким образом, разработка отечественных активных катализаторов гидроочистки средних топливных дистиллятов вторичного происхождения, позволяющих получать дизельное топливо, удовлетворяющее текущим эксплуатационным и экологическим требованиям, является актуальной задачей. Тенденция к утяжелению исходного нефтяного сырья и закономерное снижение качества нефтяных фракций, полученных из вторичных процессов переработки, приводит к тому, что наиболее рациональным способом решения проблемы получения высококачественных нефтепродуктов является наращивание мощностей установок по гидроочистке. Одним из способов добиться этого является модернизация используемых узлов и агрегатов на нефтеперерабатывающих предприятиях. Однако этот путь трудно реализуем как с финансовой, так и с технической точки зрения. Более реалистичным представляется совершенствование катализаторов, используемых в этих процессах. Это позволит увеличить глубину переработки нефтяного сырья, улучшить качество выпускаемых нефтепродуктов, снизить нагрузку на аппаратуру за счет «смягчения» условий проведения процессов. Даже минимальные улучшения свойств катализаторов или снижение эксплуатационных параметров, таких как начальная температура проведения процесса, давление ВСГ и др., приводят к повышению эффективности всего комплекса переработки. Для повышения эксплуатационных характеристик катализаторов можно либо улучшать носитель путем подбора компонентов с оптимальными значениями удельной поверхности, порового пространства, распределения пор по размеру, а также умеренной кислотностью, либо модифицировать активный компонент, добиваясь более равномерного его распределения по поверхности носителя, образования наиболее активной фазы, достижения оптимального соотношения активный металл/промотор и т. д. В настоящей работе основное внимание уделено выбору источника активного металла, выступающего также в качестве структурообразующего. Широко исследуемые гетерополисоединения молибдена и вольфрама уже доказали свою эффективность, выступая источниками активного металла или одним из

компонентов для получения пропиточных растворов. Однако использование полиоксометаллатных изополисоединений, таких как молибденовые сини, в качестве источника структурообразующего металла в литературе практически не освещено. При этом по совокупности своих физико-химических свойств, оксидный предшественник катализатора, полученный из молибденовой сини может обеспечивать высокую активность в реакциях гидродесульфирования и гидродеазотирования. Стоит отметить, что способ получения сини с привлечением метода механоактивации коммерческого порошка дисульфида молибдена является доступным. Он позволяет получать молибденсодержащий композит в одну стадию без использования дорогостоящего оборудования и реактивов. Это значительно упрощает и ускоряет синтез катализатора, что дает положительный экономический эффект и повышает конкурентоспособность по сравнению с зарубежными аналогами.

Глава 2. Объекты и методы исследования

2.1 Исходные соединения

В качестве носителя каталитических систем был выбран γ-Al_2O_3. Для его синтеза использовали коммерческий порошок псевдобемита AlOOH производства ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» (ИСХЗК), полученный методом распылительной сушки. Методика получения γ-Al_2O_3 описана в разделе 2.2. В качестве источника молибдена использовали молибденовую синь – смешанновалентное полиоксометаллатное соединение молибдена (Mo(V), Mo(VI)). Источниками промотирующих металлов – кобальта и никеля – служили их нитраты $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ марки ОЧ производства «Реахим».

Для получения хелатных комплексов использовался моногидрат лимонной кислоты. Из литературных данных известно [101]–[106], что добавление хелатирующего агента положительно сказывается на активности получаемых систем в реакциях гидрооблагораживания, поскольку способствует более равномерному распределению активных компонентов на носителе. Кроме того, повышенная вязкость пропиточного раствора, предположительно, способствует более равномерному заполнению пор, а размер образующихся хелатных комплексов препятствует их проникновению в микропоры, что также способствует равномерному распределению активных металлов в поровом пространстве.

Для растворения исходных реагентов и получения пропиточных растворов использовали этанол либо спиртовой раствор молибденовой сини (МС). Применение спирта либо спиртового раствора сини предпочтительно по нескольким причинам: более высокая летучесть этанола по сравнению с водой ускоряет сушку, а также, по-видимому, повышает дисперсность молибденовых частиц, позволяя получать наноагрегаты меньшего размера (в сравнении с водными растворами), что приводит к более равномерному распределению активного компонента.

Все реагенты являются коммерческими продуктами, производятся в промышленных масштабах в Российской Федерации, что обеспечивает технологическую независимость от зарубежных поставок.

2.2 Приготовление носителя

В качестве носителя для каталитических систем использовали оксид алюминия γ-модификации. Выбор был обусловлен совокупностью свойств этого материала, способствующих его широкому распространению не только в лабораторной, но и в промышленной практике – высокая площадь удельной поверхности (150–300 $м^2/г$), умеренные

кислотные свойства, мезопористость, а также отличные физико-механические характеристики и хорошая формуемость, позволяющая получать экструдаты необходимой формы и размера. Получали γ-Al_2O_3 путём термообработки порошка псевдобемита (AlOOH) производства ИСХЗК. Термообработку проводили при 550 °С в течение 4 ч в среде воздуха. Полноту превращения псевдобемита в оксид алюминия нужной модификации фиксировали методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Полученный носитель далее обозначен как АО–1.

Физико-химические свойства носителя приведены в главе 3.

2.3 Методика синтеза Mo-содержащего активного компонента

В качестве источника структурообразующего металла использовали спиртовой раствор молибденовой сини, получаемой по оригинальной методике – методом механохимической активации молибденита. Синь получали следующим образом: коммерческий порошок молибденита подвергали механохимической обработке на планетарной мельнице МП–3 при следующих условиях: время механоактивации – 8 ч, среда – инертная, ускорение мелющих тел – 50 м/$с^2$. Затем к обработанному композиту добавляли избыток восстановителя – этанола. Использование этанола приводит к образованию монодисперсных молибденовых наноагрегатов. В результате образуется спиртовой раствор полиоксометаллатного изополисоединения молибдена, называемого молибденовой синью. Полученная синь устойчива при хранении и имеет достаточно высокую концентрацию молибдена, что позволяет использовать её в качестве пропиточного раствора.

2.4 Синтез Co(Ni)-Mo-содержащих спиртовых пропиточных растворов

В зависимости от порядка введения, гексагидраты нитратов никеля и/или кобальта растворяли либо в этаноле, либо в этанольном растворе сини, в количестве, соответствующем 3 % мас. в пересчёте на металл. Это количество является оптимальным для получения соотношения молибден: промотор 1,0:2,5–1,0:3,0. Также в пропиточный раствор добавляли лимонную кислоту, выступающую в роли хелатирующего агента. В ряде работ [107]–[112] было показано положительное влияние этой добавки на гидродесульфирующую способность получаемых систем.

2.5 Синтез каталитических систем

Каталитические системы синтезировали при различном порядке введения активных компонентов. Промышленные катализаторы часто готовят методом последовательной пропитки, поскольку это способствует более равномерному распределению предшественника активного компонента по поверхности носителя, что позволяет впоследствии получить

смешанную оксидную, и далее сульфидную фазу, которая является более активной, нежели индивидуальные сульфиды. При последовательном введении синтез проводили следующим образом. К навеске носителя (γ-Al_2O_3) приливали спиртовой раствор, содержащий один из активных компонентов (Mo или Co/Ni), и проводили пропитку при перемешивании верхнеприводной мешалкой в течение 1 ч. Затем жидкую фазу отделяли, а твердый композит сушили (при 25 и 100 °C) или прокаливали в диапазоне температур 200–400 °C, после чего процедура полностью повторялась, но с введением другого активного металла (Co/Ni или Mo). При одновременном введении пропиточный раствор состоял из соответствующих солей и лимонной кислоты, растворенных непосредственно в сини. Расчетное содержание активных металлов во всех системах составляло: Co(Ni) – 3 % мас., Mo – 9 % мас. Количество фактически внесенных металлов дополнительно проверяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП): содержание Co(Ni) – 3±0,3 % мас., Mo – 9±0,1 % мас.

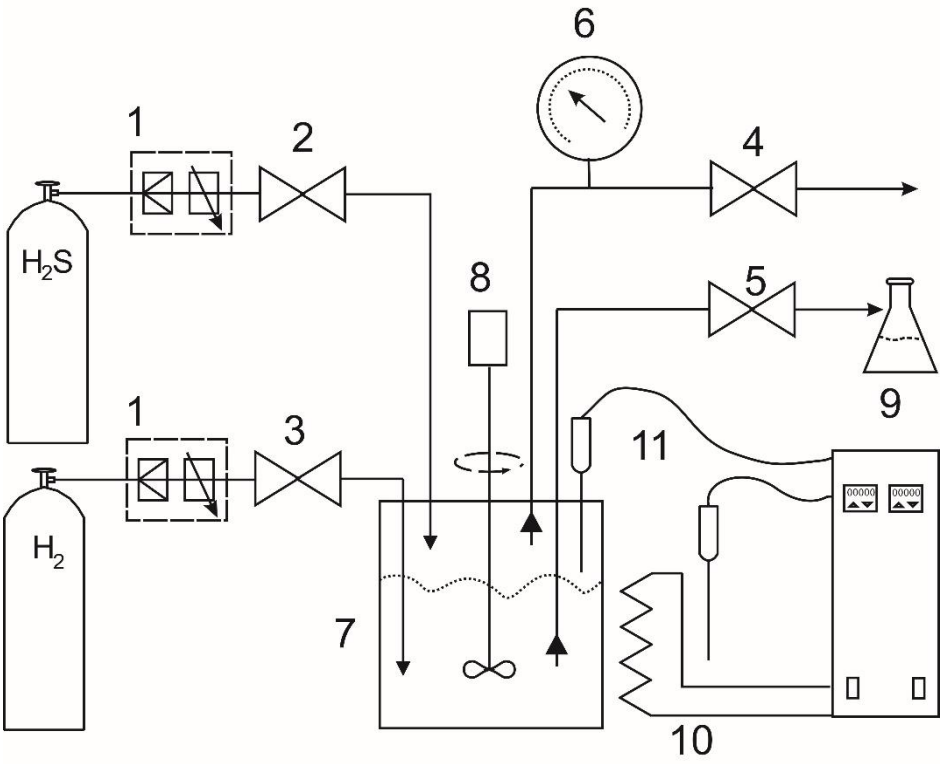
В таблице 2.1 представлена частичная матрица экспериментов, в которой приведены образцы, более подробно изученные в последующих главах; полная матрица приведена в Приложении А. Квадратными скобками [ ] обозначен порядок введения компонентов (Co, Ni – соответствующие нитраты, LK – лимонная кислота, MC – молибденовая синь), их отсутствие означает одновременное введение активных компонентов в состав системы. Через косую черту (/) приводится температура сушки или термообработки.

Таблица 2.1 – Частичная матрица экспериментов

Тип носителя	Температура, °C				
	25	100	200	300	400
Co+LK+MC–композит					
АО–1	Co+LK+MC /25	Co+LK+MC /100	Co+LK+MC /200	Co+LK+MC /300	Co+LK+MC /400
[Co+LK]+MC–композит					
АО–1	[Co+LK]+MC/25	[Co+LK]+MC /100	[Co+LK]+MC /200	[Co+LK]+MC /300	[Co+LK]+MC /400
MC+[Co+LK]–композит					
АО–1	MC+[Co+LK]/25	MC+[Co+LK] /100	MC+[Co+LK] /200	MC+[Co+LK] /300	MC+[Co+LK] /400
Ni+LK+MC–композит					
АО–1	Ni+LK+MC /25	Ni+LK+MC /100	Ni+LK+MC /200	Ni+LK+MC /300	Ni+LK+MC /400
[Ni+LK]+MC–композит					
АО–1	[Ni+LK]+MC /25	[Ni+LK]+MC /100	[Ni+LK]+MC /200	[Ni+LK]+MC /300	[Ni+LK]+MC /400
MC+[Ni+LK]–композит					
АО–1	MC+[Ni+LK] /25	MC+[Ni+LK] /100	MC+[Ni+LK] /200	MC+[Ni+LK] /300	MC+[Ni+LK] /400
Co+Ni+MC+LK-композит					
АО-1	Co+Ni+MC+LK /25	Co+Ni+MC+LK /100	Co+Ni+MC+LK /200	Co+Ni+MC +LK /300	Co+Ni+MC +LK /400

2.6 Тестирование каталитических систем

Исследование каталитических свойств синтезированных образцов в реакциях превращения дибензотиофена проводили в автоклаве периодического действия (Autoclave Engineers, тип Bolted Closure). Принципиальная блок-схема установки представлена на рисунке 2.1.



1 – редукторы высокого давления; 2 – запорный кран на сероводород; 3 – запорный кран на водород; 4 – кран для сброса давления; 5 – кран для отбора жидкой пробы; 6 – манометр; 7 – реактор; 8 – магнитная мешалка; 9 – блок управления температурой и скоростью перемешивания; 10 – съемный однозонный электрический нагреватель; 11 – термопары

Рисунок 2.1 – Принципиальная схема реактора высокого давления закрытого типа

Сырьем для тестирования выступала прямогонная дизельная фракция, характеристики которой приведены в таблице 2.2. Методика эксперимента заключалась в следующем: навеску катализатора помещали в реактор и выдерживали при температуре 340 °С в среде водорода (Р=3,5 МПа) в течение 2 часов. После выдерживания катализатора в восстановительной среде проводили процедуру его активирования. Для этого использовали стандартную лабораторную процедуру сульфидирования катализаторов гидроочистки газовой смесью 10 % об. H_2S в H_2 при 340 °С в течение 4 часов. Реактор охлаждали до комнатной температуры, давление сбрасывали до атмосферного и вводили модельные растворы или реальное сырье. Процесс гидрогенолиза дибензотиофена проводили при температуре 340 °С, давлении водорода 3,5 МПа, скорости перемешивания 600 об/мин. При испытаниях на реальном сырье условия были иными. Температурный интервал испытаний составлял от 340 °С до 360 °С, начальное давление H_2 – от 4 до 6 МПа. После завершения эксперимента реактор охлаждали и извлекали продукты реакции для дальнейшего исследования.

Таблица 2.2 – Основные характеристики прямогонной дизельной фракции

Показатели	Значение
Фракционный состав, % об. н.к. 5 10 20 30 40 50 60 70 80 90 95 к.к.	 104 180 209 247 270 288 304 319 335 352 370 382 408
Температура, °С: помутнения застывания	 – 9 – 20
Плотность при 20 °С, г/см^3	0,8492
Кинематическая вязкость, мм^2/с (сСт), при 20 °С 50 °С	 3,54 2,29
Показатель преломления, n_D^{20}	1,4598
Массовая доля ароматических углеводородов, %	24,9
Цетановый индекс	49
Содержание серы, % мас.	0,3

2.7 Физико-химические методы исследования

2.7.1 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ проводили с исполь-зованием порошкового дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия), оснащенного одно-мерным детектором Lynx-Eye и Kβ-фильтром с CuKα-излучением. Съемку осуществляли в интервале углов $10°<2\theta<86°$. Уточнение струк-турных параметров проводили по порошковым дифрактограммам методом Ритвельда с исполь-зованием программного обеспечения Topas 4.2.

2.7.2 Сканирующая электронная микроскопия

Морфологию образцов исследовали на микроскопе JCM–6000 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ.

2.7.3 Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) проводили на электронном микроскопе JEM–2010 (JEOL Ltd) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Пространственное разрешение прибора составляет 1,4 Å по решетке.

2.7.4 Низкотемпературная адсорбция азота

Удельную поверхность определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота на приборе «Sorbtometer M» фирмы КАТАКОН. Дополнительно на этом приборе определяли удельную поверхность и объём микропор сравнительным методом.

2.7.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Измерения проводили на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS с использованием излучения AlKα (hν = 1486,6 эВ). Шкала энергий связи ($E_{св}$) была предварительно откалибрована по положению пиков остовных уровней золота и меди $Au4f_{7/2}$ (84,0 эВ) и $Cu2p_{3/2}$ (932,67 эВ). Образцы наносили в виде порошка на двухсторонний проводящий медный скотч. Для калибровки использовалась линия C1s ($E_{св}$ = 284,8 эВ) от углерода, присутствующего на поверхности образцов.

Обзорные спектры и отдельные регионы записывались с энергией пропускания анализатора hν = 20 эВ. Определение относительного содержания элементов на поверхности образцов и соотношение их атомных концентраций осуществлялось по интегральным интенсивностям фотоэлектронных линий, скорректированных на соответствующие коэффициенты атомной чувствительности. Дополнительно было проведено измерение отдельных спектральных регионов элементов, представленных в образце, с целью определения их химического состояния.

2.7.6 Синхронный термический анализ

Комплексный термический анализ проводили с помощью синхронного термоанализатора STA 449C Jupiter (NETZSCH), сочетающего одновременное измерение изменений массы (термогравиметрия) и тепловых потоков (дифференциальная сканирующая калориметрия), совмещенного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 C Aëolos (NETZSCH) для анализа газов, выделяющихся при нагревании образца. Образец нагревали от 50 до 750 °C со скоростью 15 °C/мин в динамической атмосфере воздуха (скорость потока газа 30 $см^3$/мин).

2.7.7 ИК-спектроскопия

Инфракрасные спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 (США) в диапазоне частот 4000–400 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$. Образцы готовили по стандартной методике прессованием таблеток, состоящих из 3 мг исследуемого порошка и 300 мг порошка KBr.

2.7.8 Хроматомасс-спектрометрия

Для анализа продуктов процесса гидродесульфирования и гидродеазотирования был применен метод хроматомасс-спектрометрии (ХМС) с использованием хроматомасс-спектрометрической квадрупольной системы фирмы Thermo Scientific (США) по методу MIM (multiple ion monitoring) с кварцевой капиллярной колонкой фирмы Thermo Scientific (внутренний диаметр 0,25 мм, длина 30 м, неподвижная фаза TR–5MS толщиной 0,25 мкм). Газ-носитель – He, стандарт – аценафтен-d10, сканирование масс-хроматограмм проводилось по характеристичным ионам в следующих условиях: скорость нагрева 4 °С/мин от 80 °С до 300 °С, 30 мин при конечной температуре. Метод ионизации – электронный удар, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, диапазон регистрируемых масс 50–500 а.е.м., длительность развертки спектра – 1 с. Полученные данные обрабатывались с помощью программного обеспечения Xcalibur, для идентификации соединений по полным масс-спектрам использовалась библиотека NIST–0.8.

2.7.9 Рентгенофлуоресцентная спектроскопия

Определение содержания серы в гидрогенизатах проводили с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора серы в нефтях и нефтепродуктах «Спектроскан S» (ГОСТ Р 51947–2002). Диапазон измерений массовой доли серы – 0,001–5,000 % мас.

2.7.10 Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Анализ на содержание молибдена и кобальта (никеля) в каталитических системах был выполнен методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе iCap 6500 (Thermo Scientific, США).

Глава 3. Влияние термообработки на особенности формирования, морфологию, текстурные и структурно-фазовые свойства Co(Ni)-Mo-содержащих систем

В предыдущих главах были обоснованы выбор компонентов каталитических систем, методика их синтеза и комплекс физико-химических методов исследования. Следующим этапом работы является установление закономерностей формирования структуры Co(Ni)-Mo-содержащих каталитических систем при различных условиях термообработки, а также оценка влияния используемого молибденсодержащего прекурсора на свойства получаемых систем. Решение этих задач необходимо для определения оптимальных условий получения катализаторов, обеспечивающих высокую дисперсность активной фазы, благоприятные текстурные характеристики и оптимальную силу взаимодействия активных компонентов с носителем.

Как было показано в литературном обзоре, свойства нанесенных катализаторов во многом определяются природой исходных прекурсоров, способом их введения и последующей термической обработкой. Именно на этих стадиях формируются текстурные характеристики, фазовый состав, морфология поверхности и распределение активных компонентов, которые в дальнейшем оказывают непосредственное влияние на каталитическую активность систем.

В настоящей работе в качестве источника молибдена использована молибденовая синь – полиоксометаллатное соединение, применение которого при синтезе катализаторов гидроочистки ранее практически не рассматривалось. В связи с этим первоначально необходимо охарактеризовать физико-химические особенности данного прекурсора, определить его строение и свойства, а также оценить изменения, происходящие в процессе термообработки. Полученные результаты являются основой для последующего анализа закономерностей формирования Co(Ni)-Mo-содержащих каталитических систем и объяснения их каталитических свойств.

Подбор исходных компонентов для получения каталитических систем в значительной степени определяет их конечные характеристики, включая активность, селективность, механическую прочность и стабильность при эксплуатации. Для нанесенных катализаторов гидропроцессов важнейшими факторами являются свойства носителя и природа предшественников активных компонентов. Выбор носителя определяется его удельной поверхностью, кислотно-основными свойствами, характеристиками пористой структуры, а также механической прочностью и технологичностью. Не менее важным является выбор состава активной фазы, последовательности введения металлов и возможных модифицирующих добавок, поскольку именно эти параметры определяют особенности формирования активных центров и эксплуатационные характеристики готового катализатора.

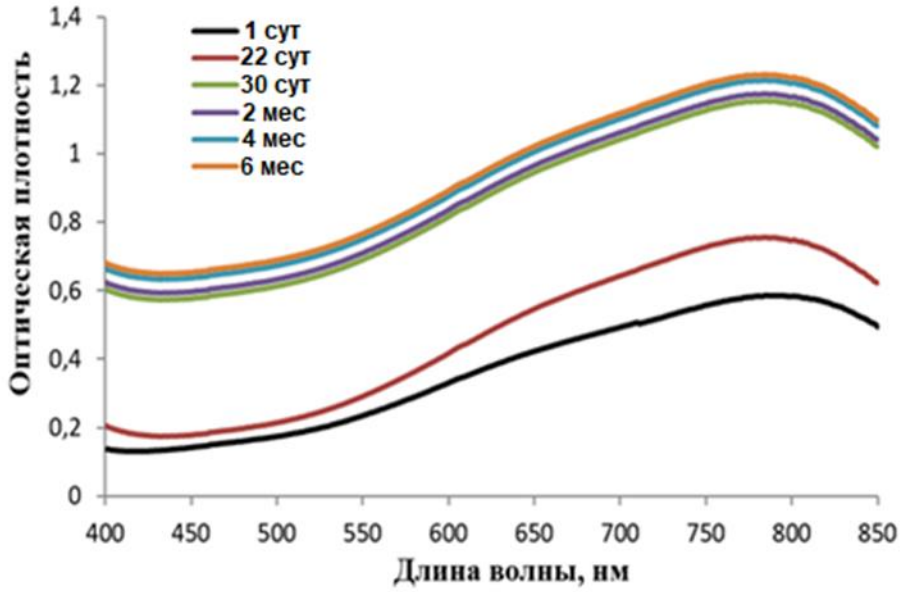
3.1 Характеристика молибденовой сини

Варьирование состава активной фазы (моно-, би- и триметаллические системы), а также применение модификаторов и добавок обусловливает широкое разнообразие существующих марок катализаторов. В катализаторах гидроочистки основным активным (структурообразующим) металлом является молибден, промотированный кобальтом, никелем или их сочетанием; в качестве модификаторов используют бор, фосфор, а также хелатирующие агенты. Традиционно в качестве источника молибдена при синтезе катализаторов как в промышленности, так и в лабораторной практике используется гептамолибдат аммония (ГМА), применение которого, однако, сопряжено с рядом недостатков. Во-первых, растворимость ГМА ограничена (особенно в неводных средах), а совместные растворы ГМА и солей промоторов без стабилизирующих добавок малоустойчивы, поэтому для получения пропиточных растворов с требуемой концентрацией молибдена приходится прибегать к нагреву, подкислению или введению комплексообразователей. Во-вторых, пропитка водными растворами может приводить к образованию продуктов взаимодействия молибдата с носителем, в частности молибдата алюминия $Al_2(MoO_4)_3$ [113], [114]. В работах [115]–[118] в качестве источника молибдена предложено использовать гетерополисоединения (ГПС). Такой подход имеет ряд преимуществ: благодаря наноразмерности анионов ГПС обеспечивается более высокая дисперсность активного компонента на носителе и, как следствие, повышенная активность катализаторов; кроме того, в состав ГПС могут входить атомы-модификаторы (например, фосфор), что упрощает приготовление пропиточных растворов. ГПС также обладают более высокой растворимостью в сравнении с ГМА. Основным недостатком ГПС является трудоемкость их синтеза: многостадийность и продолжительность процесса (около 20 сут) затрудняют получение прекурсора в больших количествах [118]. В настоящей работе предложен альтернативный подход – использование в качестве источника активного компонента раствора молибденовой сини (МС). Молибденовые сини относятся к классу полиоксометаллатов; это изополисоединения, в которых молибден находится в смешанновалентном состоянии (Mo(V) и Mo(VI)). Для получения МС использована оригинальная методика, основанная на механоактивации коммерческого порошка дисульфида молибдена в относительно мягких условиях. Процесс получения МС, помимо стадии механоактивации, включает стадию добавления к композиту восстановителя, в качестве которого использовался этанол, однако могут применяться и другие реагенты (например, водные растворы глюкозы или сахарозы). Получаемые растворы характеризуются достаточной концентрацией молибдена и высокой стабильностью при хранении, что делает их перспективным источником молибдена при приготовлении пропиточных растворов для

катализаторов. Можно ожидать, что присутствие Mo(V) облегчает сульфидирование – заключительную стадию получения активной формы катализатора. В составе МС молибден находится в виде нанокластеров, что должно способствовать его высокой дисперсности на носителе.

Механоактивация является относительно простым и производительным методом, не требующим применения агрессивных реагентов. При механоактивации происходит измельчение кристаллитов дисульфида молибдена и накопление дефектов кристаллической решетки на поверхности частиц, что повышает их реакционную способность; в результате при последующем контакте с кислородом воздуха поверхностный слой окисляется с образованием кислородсодержащих соединений молибдена. После механоактивации при добавлении восстановителя (в нашем случае – этанола) образуется спиртовой раствор молибденовой сини, в дальнейшем используемый для получения пропиточных растворов. Важно отметить, что синь образуется практически мгновенно, тогда как при других методиках получения молибденовых синей наблюдается индукционный период (от нескольких часов до нескольких суток [119]). Поскольку окислению подвергается только поверхностный слой частиц дисульфида, твердый механокомпозит после добавления восстановителя может быть повторно подвергнут этапу механоактивации, что позволяет практически исключить образование твердых отходов.

Таким образом, как источник молибдена МС обладает рядом преимуществ: наноразмерное (кластерное) состояние оксомолибдатных структур, смешанновалентное состояние молибдена и высокая устойчивость при хранении. Для подтверждения устойчивости растворов были зарегистрированы электронные спектры поглощения (УФ-вид.) свежеполученной сини, а также образцов с различным временем хранения (рисунок 3.1).



Рисуно

к 3.1 – Электронные спектры поглощения раствора молибденовой сини в зависимости от продолжительности хранения

Форма спектров и положение максимума поглощения (около 780 нм) в течение 6 мес хранения не изменяются, что свидетельствует об устойчивости кластерной структуры сини. Профиль спектра и измеренное значение pH (1,68) в сопоставлении с литературными данными позволяют предположить, что синь образована нанокластерами $\{Mo_{154}\}$. Строение кластера схематически показано на рисунке 3.2. Кластер $\{Mo_{154}\}$ построен из структурных блоков трех типов – $\{Mo_8\}$, $\{Mo_2\}$ и $\{Mo_1\}$ (по 14 блоков каждого типа), различающихся числом атомов молибдена и их кислородным окружением [83]. Можно предположить, что кольцеобразная форма кластера благоприятна для формирования активной фазы: его внутренняя полость может служить местом локализации цитратных комплексов промотора, что способствовало бы совместному сульфидированию молибдена и кобальта (никеля) с образованием фазы Co(Ni)MoS вместо значительно менее активных индивидуальных сульфидов.

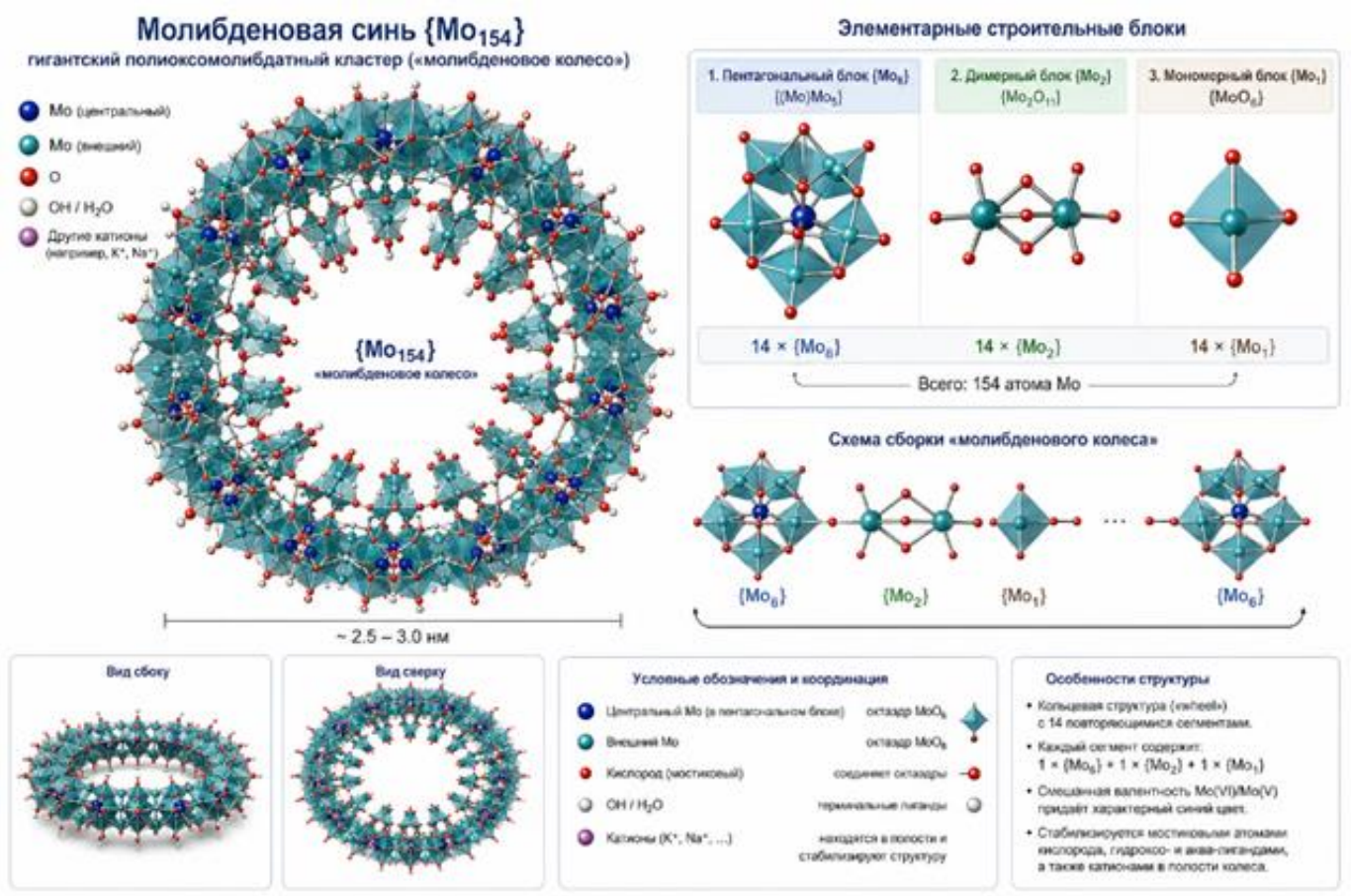


Рисунок 3.2 – Структура нанокластера {Mo_{154}}

3.2 Выбор температуры термообработки

Как указано в главе 2, в качестве носителя использовали γ-Al_2O_3 (АО–1), полученный прокаливанием промышленного порошка псевдобемита; его ИК-спектр представлен на рисунке 3.3.

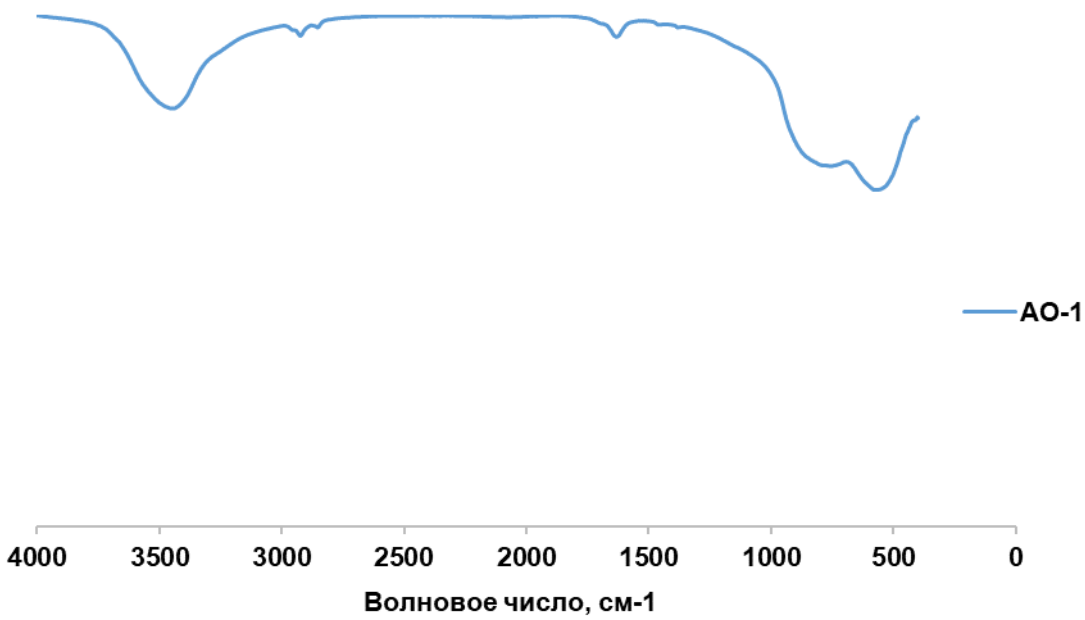


Рисунок 3.3 – ИК-спектр исходного носителя

Как видно из рисунка, полоса поглощения (п.п.) в области 780 $см^{-1}$ относится к колебаниям связей Al–O тетраэдрически координированного алюминия в γ-Al_2O_3, п.п. в области 580 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям Al–O в октаэдрах AlO_6, а широкая интенсивная полоса в области 3500 $см^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями O–H поверхностных гидроксильных групп и адсорбированной воды. Отнесение основных полос поглощения приведено в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах

Отнесение	Полоса поглощения, $см^{-1}$	Ссылки
ν(Al–O)	580	[100]
ν(N–O)	1383	[101]
ν(O-H)	3550	[102]

Поскольку источниками промоторов (Co, Ni) служили их нитраты, необходимо было убедиться в полном удалении азотсодержащих компонентов при термообработке. Присутствие нитрат-ионов надежно фиксируется методом ИК-спектроскопии по полосе $\nu_3(NO_3^-)$ при 1383 $см^{-1}$ (рисунок 3.4).

С повышением температуры термообработки интенсивность п.п. 1383 $см^{-1}$ снижается, и после прокаливания при 400 °C полоса не регистрируется, что свидетельствует о практически полном (в пределах чувствительности метода) разложении нитрата никеля. Полное удаление нитрат-ионов необходимо, поскольку их восстановительное разложение на стадии

сульфидирования [103] сопровождается выделением оксидов азота и аммиака, способных адсорбироваться на поверхности и снижать активность катализатора. Аналогичные закономерности наблюдаются и в Co-содержащих системах (рисунок 3.5). ИК-спектры систем с различным составом и порядком введения активных компонентов также представлены в Приложении А.

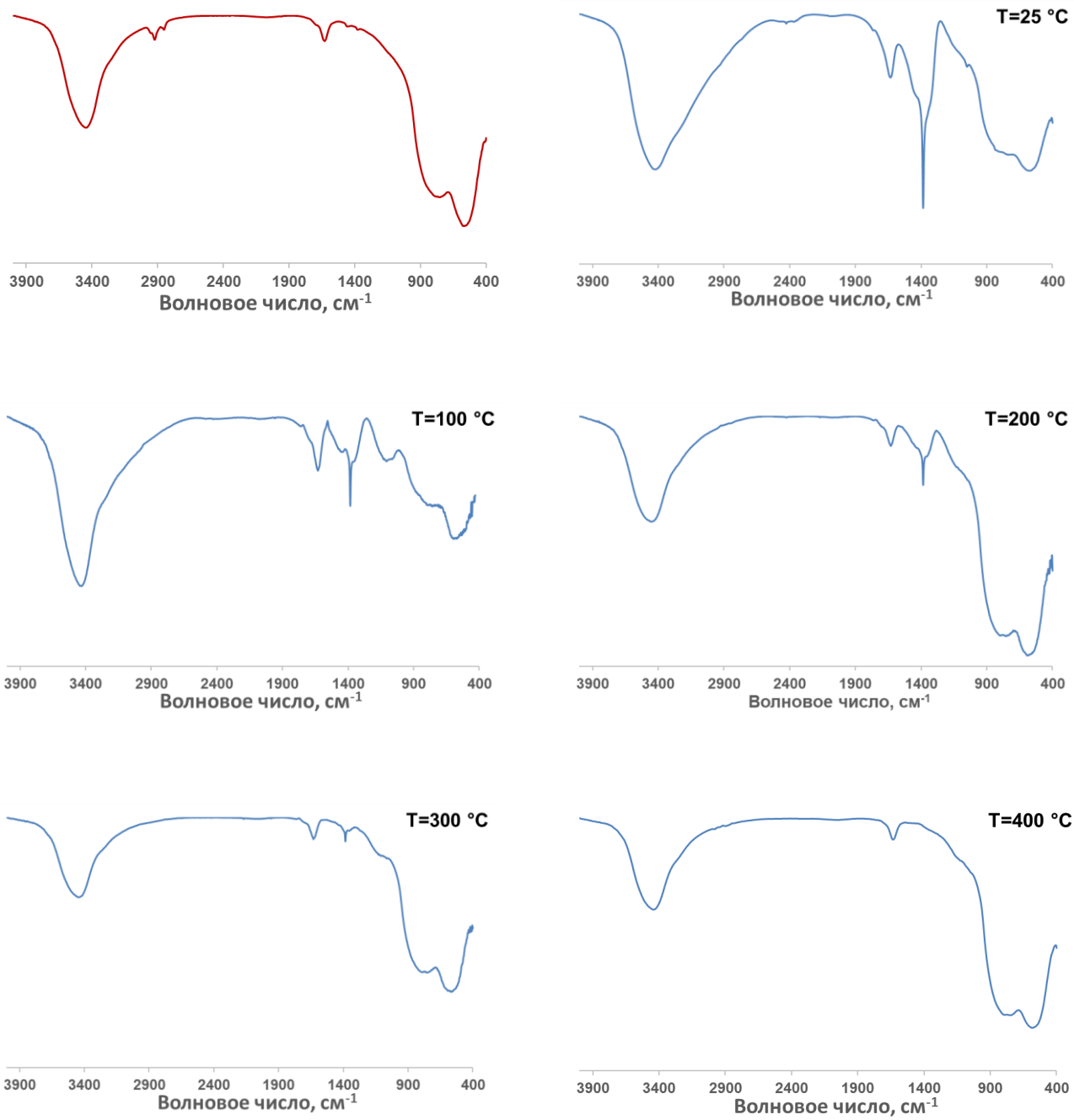


Рисунок 3.4 – ИК-спектры систем Ni+LK+MC, термообработанных при 25–400 °C (красным цветом показан спектр исходного носителя АО–1)

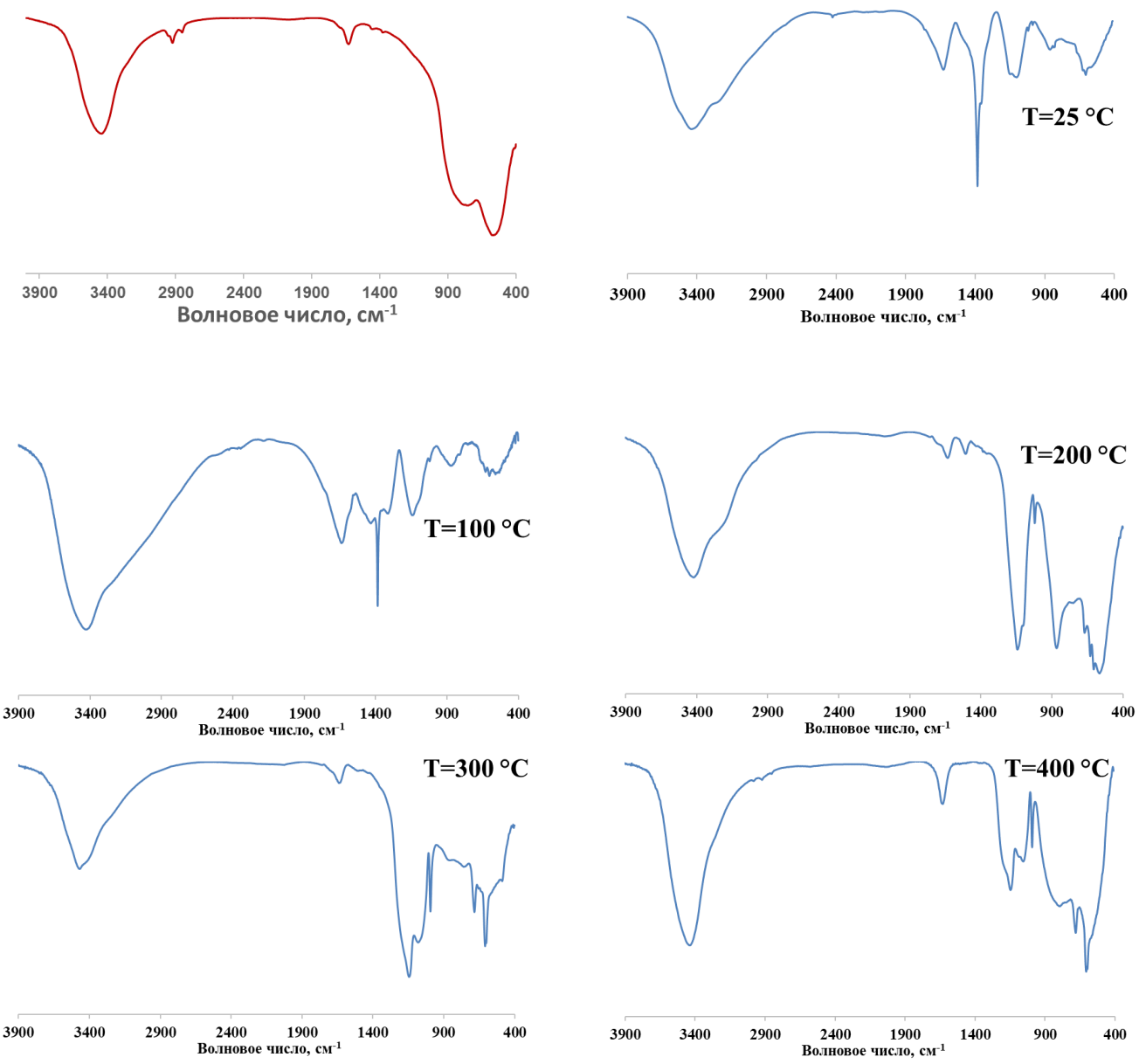


Рисунок 3.5 – ИК-спектры систем Co+LK+MC, термообработанных при 25–400 °C (красным цветом показан спектр исходного носителя АО–1)

Данные ИК-спектроскопии согласуются с результатами рентгенофазового анализа (см. ниже). Присутствуют п.п. связей Al–O и O–H поверхностных гидроксильных групп; общая для всех систем п.п. в области 3400 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям OH-группы адсорбированных молекул воды [120]. Ее появление обусловлено адсорбцией атмосферной влаги образцом и/или гигроскопичным KBr, использованным для приготовления таблеток. Полосы колебаний Mo=O и Mo–O–Mo нанесенных оксомолибдатных структур [121] ожидаются в области 1000–700 $см^{-1}$, однако из-за низкого содержания молибдена и перекрывания с

интенсивными полосами носителя они не могут быть надежно идентифицированы. Полосы поглощения в области 1000–1200 $см^{-1}$ относятся к колебаниям С–О карбоксилатов (цитратов) [122]–[125].

По результатам рентгенофазового анализа исходного носителя единственной идентифицированной фазой была фаза кубического γ-Al_2O_3 с характеристическими рефлексами при 2θ = 37,4°, 45,9° и 66,9° (рисунок 3.6).

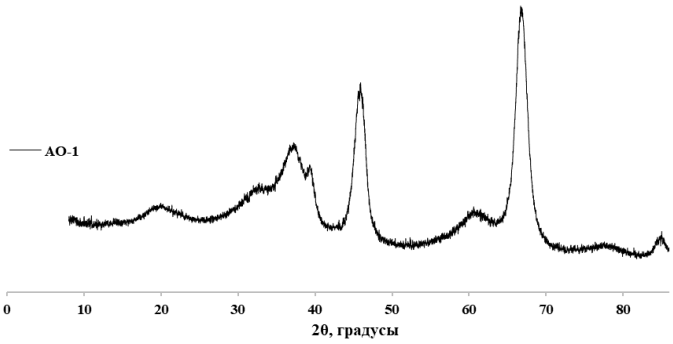


Рисунок 3.6 – Дифрактограмма исходного носителя

Ниже приведены дифрактограммы серии образцов с одновременным введением Co и Mo. При этом с повышением температуры термообработки наблюдаются уже отмеченные ранее закономерные изменения, связанные с разложением шестиводных нитратов – сначала удаление кристаллизационной воды, а затем разложение безводной соли с образованием оксида металла и выделением оксидов азота. В области 2θ = 20–40° могут располагаться рефлексы оксидов молибдена, однако из-за наложения рефлексов солей и носителя, а также высокой дисперсности и низкого по сравнению с носителем содержания молибденсодержащих компонентов идентифицировать эти фазы методом РФА не удалось.

Фазовый состав синтезированных систем в зависимости от температуры обработки представлен на рисунках 3.7 и 3.8. Фазовый состав исходной системы Co+MC/25 (рисунок 3.7) представлен фазой носителя (γ-Al_2O_3), а также гексагидратом нитрата кобальта ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) [126]. Природа неотмеченных рефлексов требует уточнения.

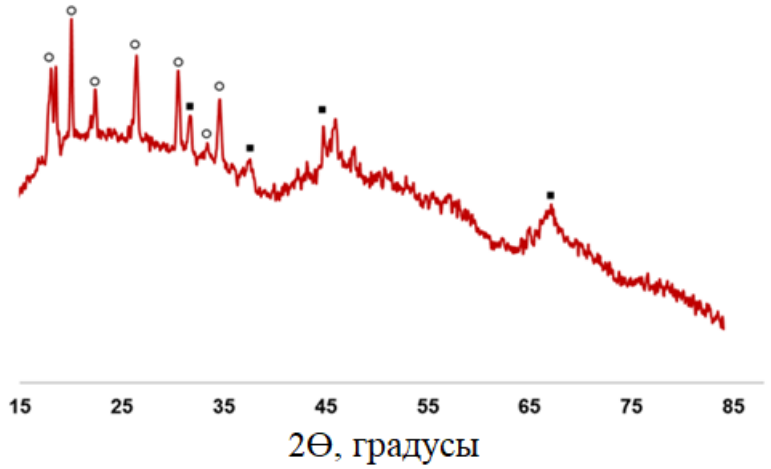


Рисунок 3.7 – Фазовый состав исходной системы Co+MC/25 (▪ PDF 29-0063 γ-Al_2O_3; ○ PDF 12–0572 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)

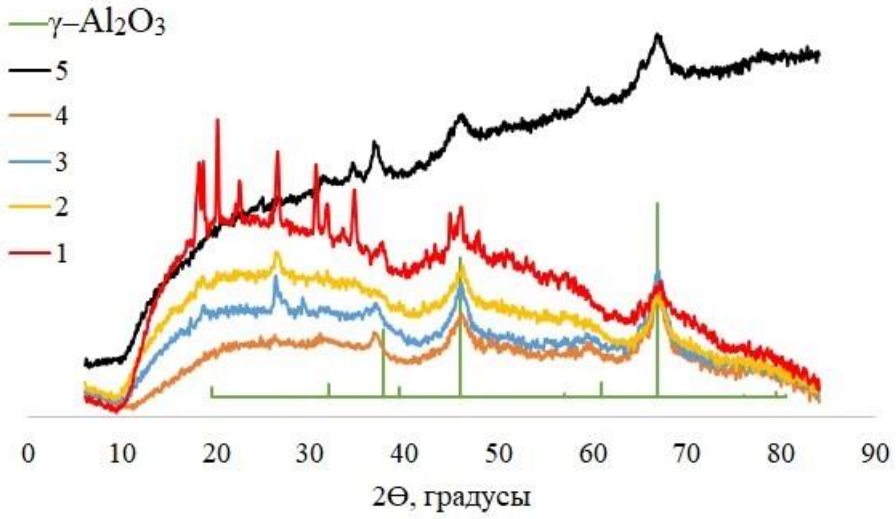


Рисунок 3.8 – Фазовый состав термообработанных систем (1–5 – образцы Co+MC/25, Co+MC/100, Co+MC/200, Co+MC/300, Co+MC/400 соответственно)

С повышением температуры прокаливания происходит постепенное удаление кристаллизационной воды и разложение нитрата кобальта до оксида [127]. Рефлексы нитрата полностью исчезают после обработки при 400 °C. Также с повышением температуры рефлексы примесных фаз становятся всё менее интенсивными.

Аналогичные исследования проведены для Ni-содержащих систем. Была идентифицирована фаза кубической модификации γ-Al_2O_3. Результаты рентгенофазового анализа представлены на рисунке 3.9.

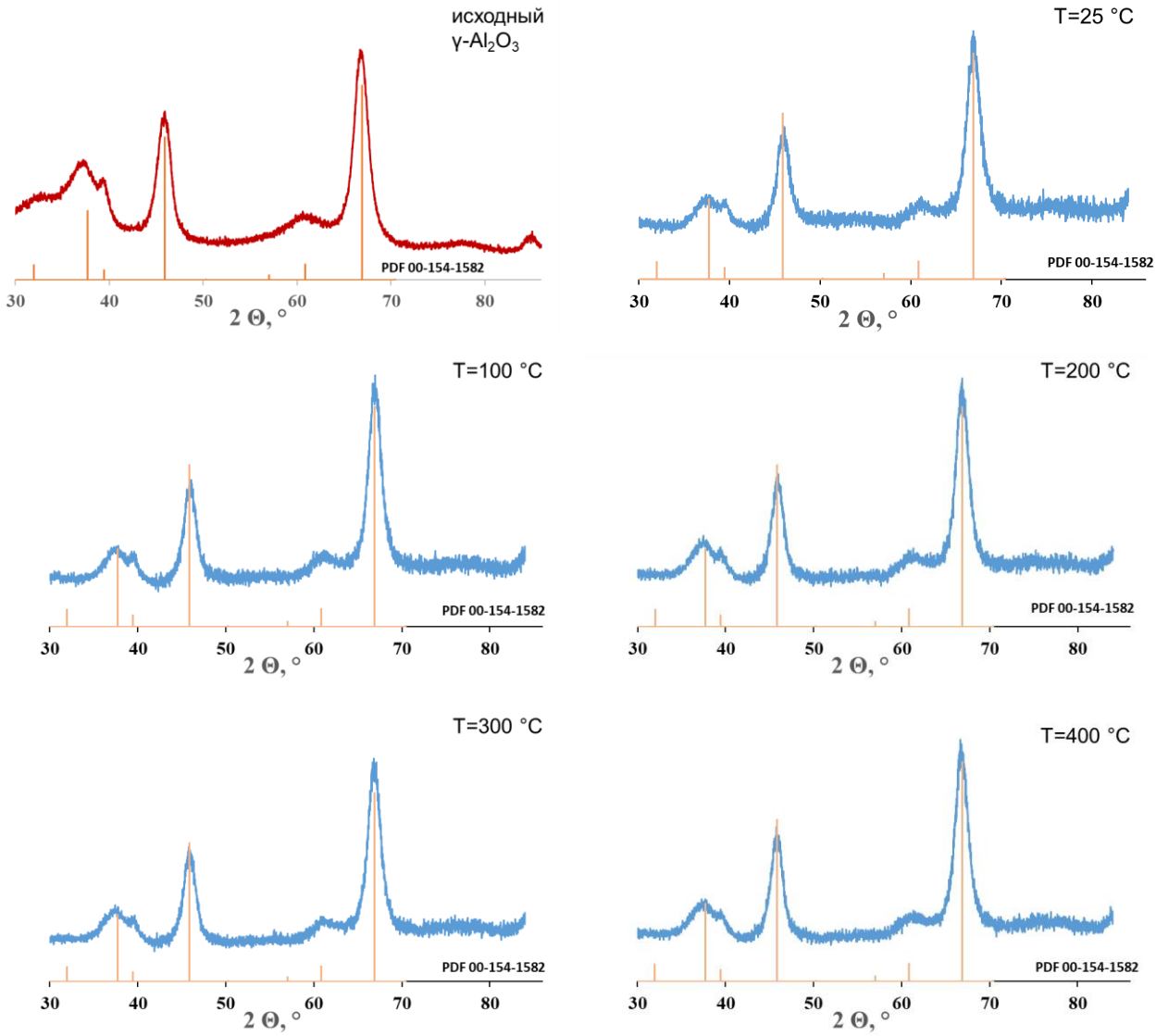


Рисунок 3.9 – Дифрактограммы образцов Ni+MC с различной температурой термообработки

Отсутствие рефлексов других фаз можно объяснить высокой дисперсностью и низким по сравнению с носителем содержанием нанесенных компонентов. Дифрактограммы систем с различным составом и порядком введения более подробно представлены в Приложении А.

Как видно из таблицы 3.2, параметр элементарной ячейки γ-Al_2O_3 при термообработке изменяется незначительно (7,897–7,916 Å), т. е. в исследованном интервале температур термообработка не оказывает заметного влияния на структуру носителя.

Таблица 3.2 – Параметры кристаллической структуры образцов Ni+MC

Температура термообработки, °C	Фазовый состав		Параметры элементарной ячейки, a=b=c, (Å)
	тип фазы	количество, % мас.	
25	γ-Al_2O_3 (кубическая)	100*	7,8972
100			7,9158
200			7,9093
300			7,9085
400			7,9065
Примечание* – данные по количеству фазы относится именно к кристаллическим фазам, общее содержание нанесенных металлов ≈ 12 % мас.			

После прокаливания при 400 °C единственной идентифицируемой фазой во всех образцах, независимо от порядка введения активных компонентов, является γ-Al_2O_3. Отсутствие рефлексов алюминатов кобальта (никеля) и молибдата алюминия позволяет предположить, что прочные соединения активных компонентов с носителем в заметном количестве не образуются; это является предпосылкой формирования более активной сульфидной фазы.

Для подтверждения данных ИК-спектроскопии выполнен синхронный термический анализ (СТА) с масс-спектрометрическим анализом выделяющихся газов, позволяющий оценить термическую устойчивость систем и проследить удаление продуктов разложения прекурсоров. На рисунке 3.10 приведены температурные зависимости ионных токов газообразных продуктов термического разложения образцов.

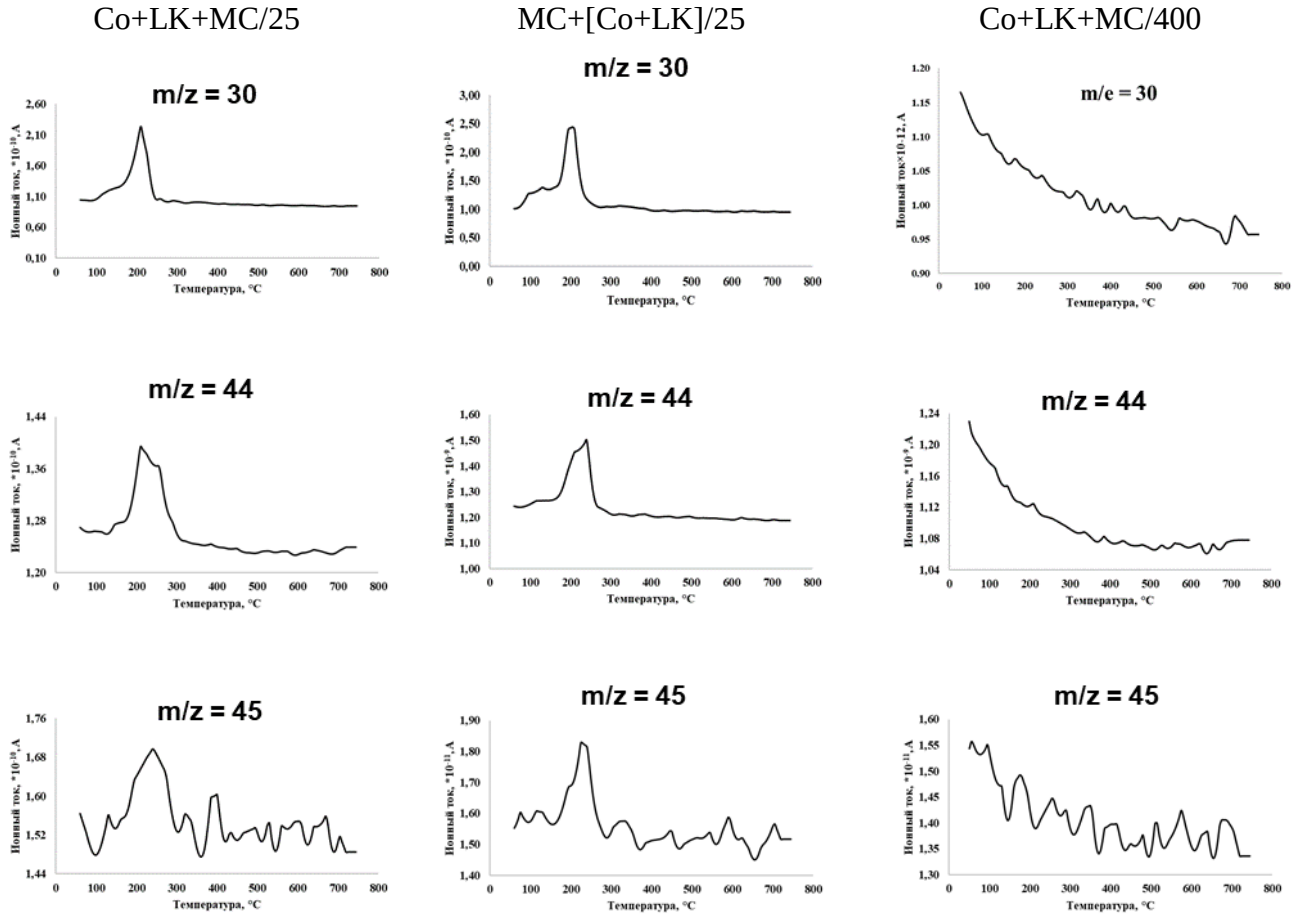


Рисунок 3.10 – Температурные зависимости ионных токов (m/z = 30, 44, 45) газообразных продуктов термического разложения каталитических систем

Как видно из рисунка 3.10, в области 195–250 °C выделяются оксиды азота (m/z = 30, NO^+) и CO_2 (m/z = 44).

Выделение оксидов азота связано с процессами разложения нитрата кобальта. Выделение CO_2 в области 175–270 °C свидетельствует о постепенном распаде цитратного комплекса. Профиль ионного тока m/z = 44 (CO_2^+) близок к симметричному с максимумом при 240 °C, что согласуется с данными термогравиметрии (ТГА), дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК): в этой области наблюдаются максимальная скорость потери массы и интенсивный экзотермический эффект.

Кривые ТГА/ДТГ образцов Co+LK+MC/25, Co+LK+MC/400 и MC+[Co+LK]/25 приведены на рисунках 3.11–3.13 соответственно.

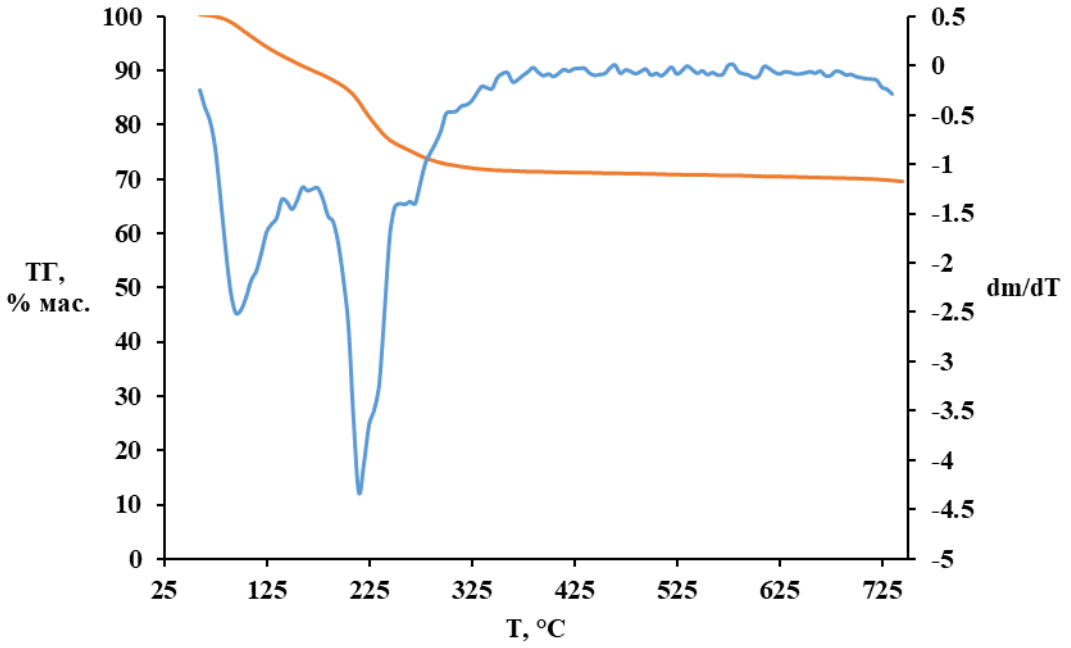


Рисунок 3.11 – Кривые ТГА/ДТГ Co+LK+MC/25

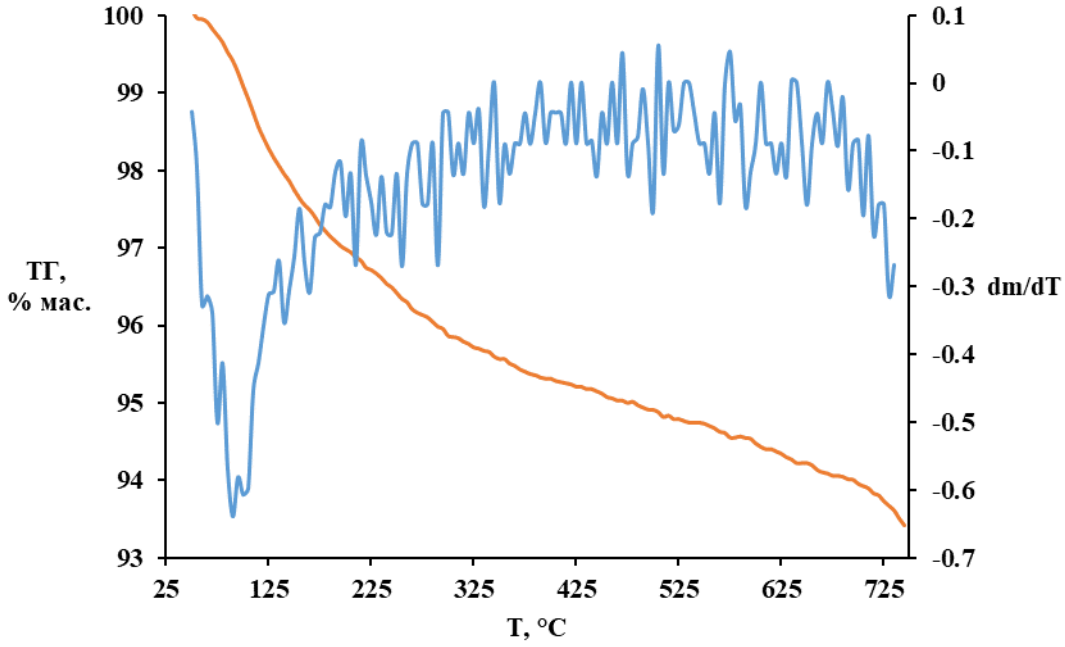


Рисунок 3.12 – Кривые ТГА/ДТГ Co+LK+MC/400

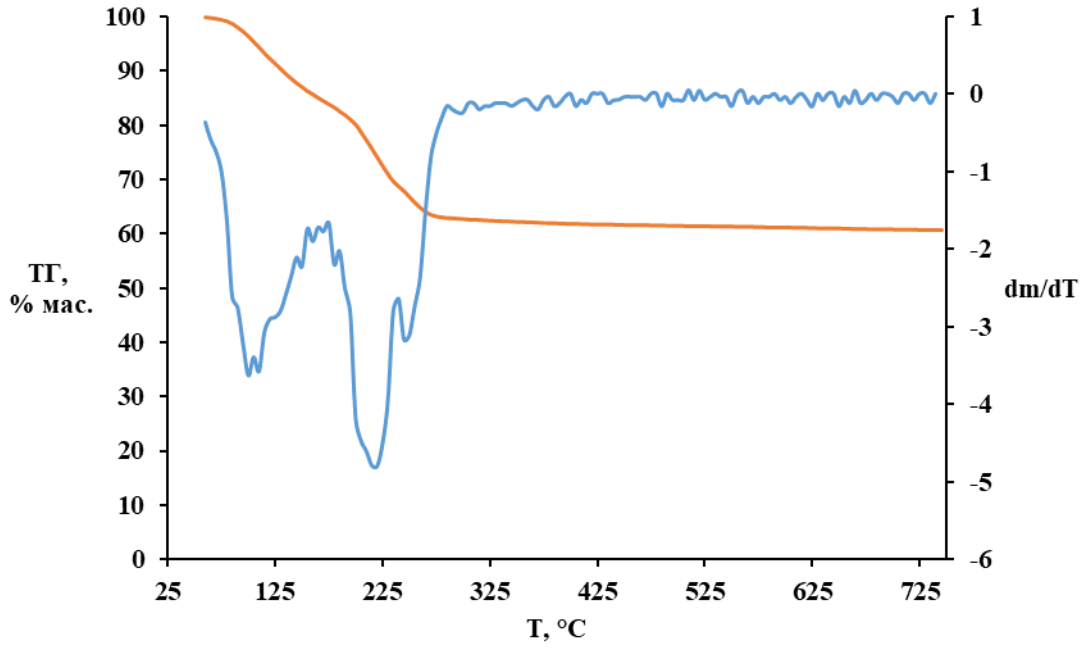


Рисунок 3.13 – Кривые ТГА/ДТГ MC+[Co+LK]/25

Общая потеря массы для образцов Co+LK+MC/25, MC+[Co+LK]/25, Co+LK+MC/400 составила 30,67 %, 39,04 % и 5,60 % соответственно. До 200 °C происходит преимущественно удаление адсорбированной воды: потеря массы в этой области составляет 19,73 % мас. для MC+[Co+LK]/25, 13,18 % мас. для Co+LK+MC/25 и 3,09 % мас. для Co+LK+MC/400.

Наибольший интерес представляет область 220–240 °C, в которой происходит разложение нитрата кобальта и цитратных комплексов металлов. Для образцов Co+LK+MC/25 и MC+[Co+LK]/25 максимальная скорость разложения наблюдается при 225 °C. В интервале 245–317 °C наблюдается небольшое плечо, сдвигающееся в область больших температур в зависимости от порядка введения компонентов. Это плечо может быть обусловлено удалением прочно связанной воды либо разложением цитратных комплексов различного состава и устойчивости; для однозначной интерпретации требуются дополнительные исследования.

Кривые ДТГ образцов (рисунок 3.14) Co+LK+MC/25 и MC+[Co+LK]/25 близки по форме и максимальной скорости потери массы; отличие состоит в более выраженном плече в области 250 °C у образца MC+[Co+LK]/25.

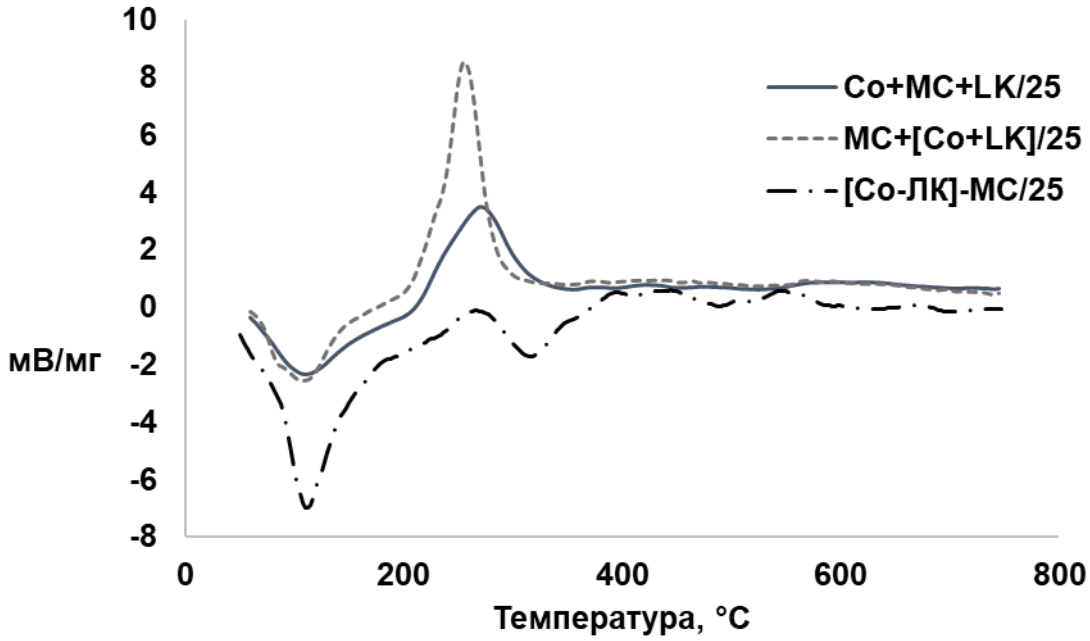


Рисунок 3.14 – Кривые ДТГ [Co+LK]+MC/25, MC+[Co+LK]/25 и Co+LK+MC/25 образцов

Для всех образцов при 100 °C наблюдаются эндотермические эффекты, связанные с потерей адсорбированной воды.

Для образца Co+LK+MC/25 в интервале 215–300 °C наблюдается выраженный экзотермический эффект с максимумами при 260 и 280 °C, соответствующий окислительному разложению цитратов и нитрата кобальта, что согласуется с данными ТГА/ДТГ.

В отличие от образцов Co+LK+MC/25 и MC+[Co+LK]/25, для Co+LK+MC/400 регистрируется эндотермический пик при 318 °C, сопровождающийся потерей массы; его можно предположительно отнести к удалению наиболее прочно связанной воды (дегидроксилированию поверхности). Основная потеря массы, связанная с разложением цитратного комплекса, у образца MC+[Co+LK]/25 происходит в более широком интервале температур, чем у Co+LK+MC/25.

Таким образом, данные термического анализа позволяют предположить, что порядок введения металлов влияет на состав и термическую устойчивость образующихся цитратных комплексов; основное разложение комплексов протекает при 215–240 °C и практически завершается к 300 °C.

Следует отметить, что состав выделяющихся газообразных продуктов не зависит от порядка введения компонентов: различия проявляются лишь в величине потери массы и температурных интервалах разложения. Следовательно, порядок введения активных

компонентов влияет главным образом на термическое поведение прекурсоров, но не на природу протекающих при прокаливании процессов.

3.3 Текстурные свойства и морфология синтезированных систем

Текстурные характеристики катализатора – удельная поверхность ($S_{уд}$), общий объем и средний диаметр пор – определяют распределение активных компонентов по поверхности носителя и доступность активных центров для молекул сырья. Если размер пор соизмерим с размером реагирующих молекул, возникают диффузионные ограничения, снижающие наблюдаемую активность. Кроме того, свойства носителя определяют физико-механические характеристики гранул катализатора, соответствие которых установленным требованиям необходимо для промышленного применения. Текстурные характеристики исходного носителя приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Текстурные характеристики исходного носителя

Образец	S_{BET}, ($м^2/г$)	$S_{мез}$, ($м^2/г$)	$S_{микро}$, ($м^2/г$)	$V_{общ}$, ($см^3/г$)	$V_{мез}$, ($см^3/г$)
АО–1	191,2	189,6	1,6	0,086	0,086

Текстурные характеристики нанесенных систем приведены в таблице 3.4. Для всех систем наблюдается снижение удельной поверхности по сравнению с носителем, что косвенно указывает на нанесение активных компонентов. Также можно отметить влияние термообработки и порядка введения активных компонентов. При увеличении температуры наблюдается закономерное повышение $S_{уд}$, связанное с разложением предшественников активных фаз. Также последовательное введение сначала Mo, затем промотора (образцы MC+[Co+LK]) приводит к увеличению $S_{уд}$. Одной из возможных причин может быть формирование на поверхности частиц носителя слоя активного компонента с собственной (вторичной) пористостью; такой слой может обладать пониженной механической прочностью, однако это предположение требует экспериментальной проверки. Следует подчеркнуть, что после прокаливания при 400 °C удельная поверхность образцов с одновременным и последовательным введением компонентов практически совпадает (159,7 и 160,8 м²/г). Для Ni-содержащих систем (таблица 3.5) наибольшая удельная поверхность также получена при последовательном введении сначала Mo, затем промотора (MC+[Ni+LK]/400 – 159,2 м²/г), наименьшая – при одновременном введении (Ni+LK+MC/400 – 136,0 м²/г).

Таблица 3.4 – Текстурные характеристики Co-Mo-содержащих систем

Образец	S_{BET}, ($м^2/г$)	$V_{общ}$, ($см^3/г$)
Co+LK+MC/25	116,3	0,052
MC+[Co+LK]/25	148,7	0,070
Co+LK+MC/400	159,7	0,074
Co+MC/400	124,7	0,059
MC+[Co+LK]/400	160,8	0,075

Таблица 3.5 – Текстурные характеристики Ni-Mo-содержащих систем

Образец	S_{BET}, ($м^2/г$)	$V_{общ}$, ($см^3/г$)
[Ni+LK]+MC/400	147,3	0,069
MC+[Ni+LK]/400	159,2	0,075
Ni+LK+MC/400	136,0	0,064
АО–1	191,2	0,086

Удельная поверхность Ni-содержащих систем, прокаленных при 400 °C, сопоставима с удельной поверхностью Co-содержащих аналогов или ниже ее (136,0–159,2 против 159,7–160,8 $м^2/г$).

Существенное значение имеет также форма частиц носителя, которая во многом определяется исходным материалом и в ряде случаев влияет на активность катализатора. На рисунке 3.15 представлена СЭМ-микрофотография порошка псевдобемита, использованного для получения носителя.

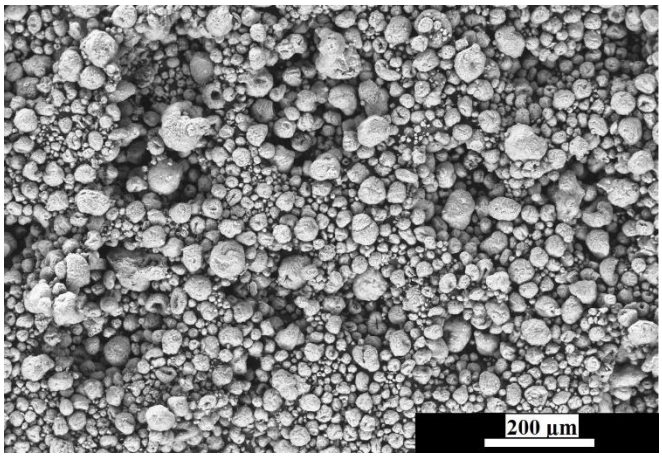
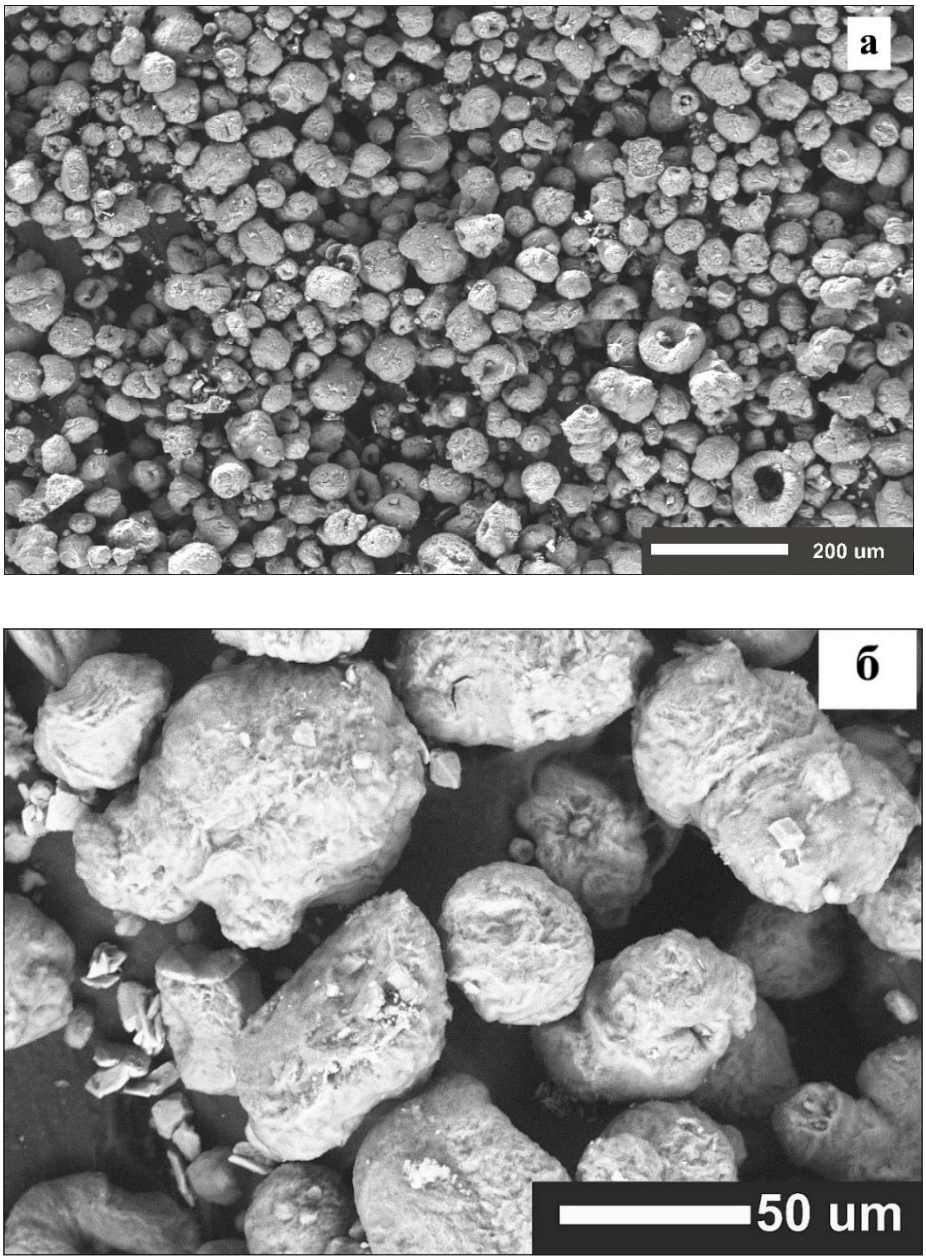


Рисунок 3.15 – СЭМ-микрофотография порошка псевдобемита (предшественника носителя)

Псевдобемит представлен частицами, близкими к сферическим, некоторые из которых содержат в центре полость различного диаметра.

Для изучения влияния нанесения активных компонентов на морфологию был выбран образец Co+LK+MC/400 (рисунок 3.16), прокаленный при 400 °C, как наиболее перспективный для практического применения.



а – обзорный снимок, б – детальный снимок

Рисунок 3.16 – Микрофотографии образца Co+LK+MC/400

Частицы каталитической системы имеют сфероидную форму, аналогичную форме частиц исходного псевдобемита; в значительно меньшем количестве присутствуют частицы в

форме колец и чаш. Следовательно, нанесение активных компонентов и термообработка существенно не изменяют морфологию частиц, которая наследуется от исходного псевдобемита. В Приложении А представлены микрофотографии системы Ni+LK+MC/400.

На основе анализа микрофотографий также была построена гистограмма распределения частиц по размеру и вычислен средний размер частицы $D_{ср}$ = 4,22 мкм (рисунок 3.17). Для подсчёта было обработано более 300 частиц. При испытаниях порошкообразных катализаторов в реакторах периодического действия рекомендуется размер частиц не более ~70 мкм, при котором влияние внутренней диффузии пренебрежимо мало [110]; исследуемые системы удовлетворяют этому условию.



Рисунок 3.17 – Распределение частиц образца Co+LK+MC/400 по размерам (по данным СЭМ)

Более 70 % частиц имеют размер 0–5 мкм; доля частиц размером более 20 мкм составляет около 11 % от их общего числа. Анализ распределения частиц по размерам проводили для предварительной оценки пригодности носителя: при размере частиц более 70 мкм наблюдаемая активность может занижаться из-за внутридиффузионных ограничений.

Более детальное изучение морфологии синтезированных систем проводили методом просвечивающей электронной микроскопии. Результаты исследования системы Ni+LK+MC/400 представлены на рисунке 3.18.

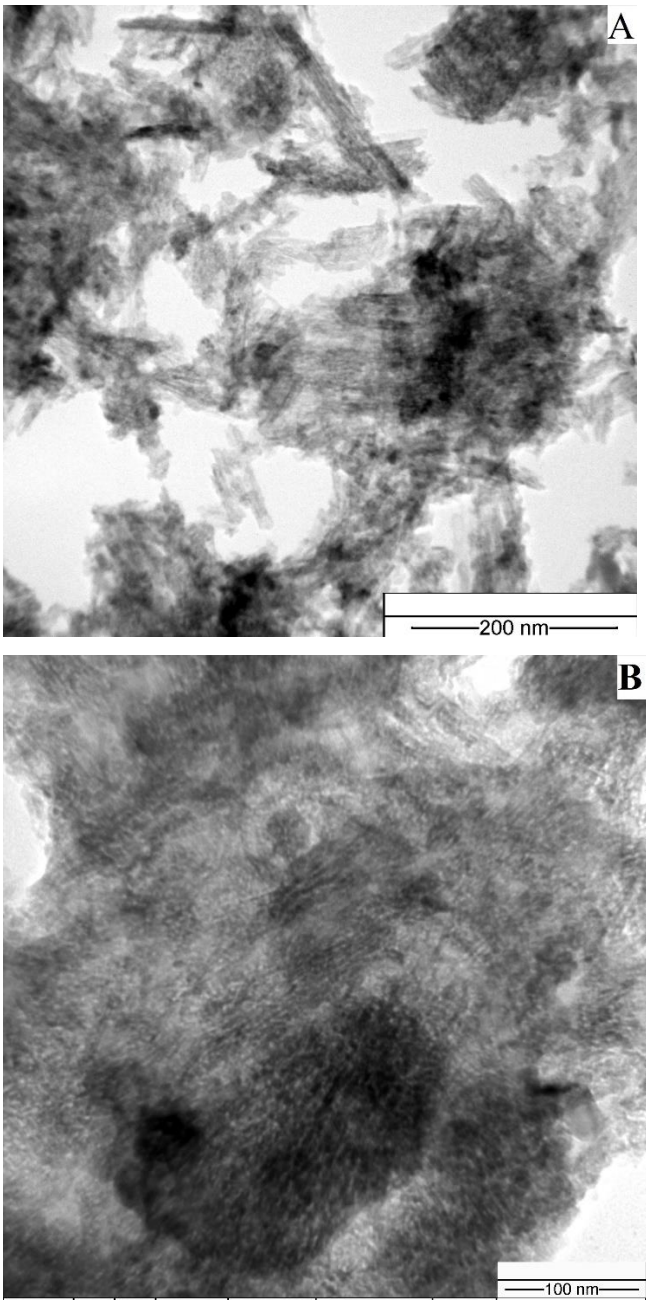


Рисунок 3.18 – Микрофотографии ПЭМ оксидного образца Ni+LK+MC/400

Носитель в составе образца представлен агрегатами пластинчатых и игольчатых наночастиц, типичных для γ-Al_2O_3, полученного из псевдобемита. На отдельных участках наблюдаются слоистые структуры, которые предположительно можно отнести к нанесенному активному компоненту [128], [129].

Также были изучены сульфидированные системы Co+LK+MC/400 и Co+Ni+LK+MC/400, поскольку морфология сульфидных частиц также оказывает влияние на активность систем и может быть использована для объяснения закономерностей, связанных с целевым процессом гидродесульфирования.

На рисунке 3.19 представлены микроснимки сульфидированных систем, на которых видны характерные слоистые частицы MoS_2-подобной фазы, что подтверждает успешное сульфидирование активного компонента.

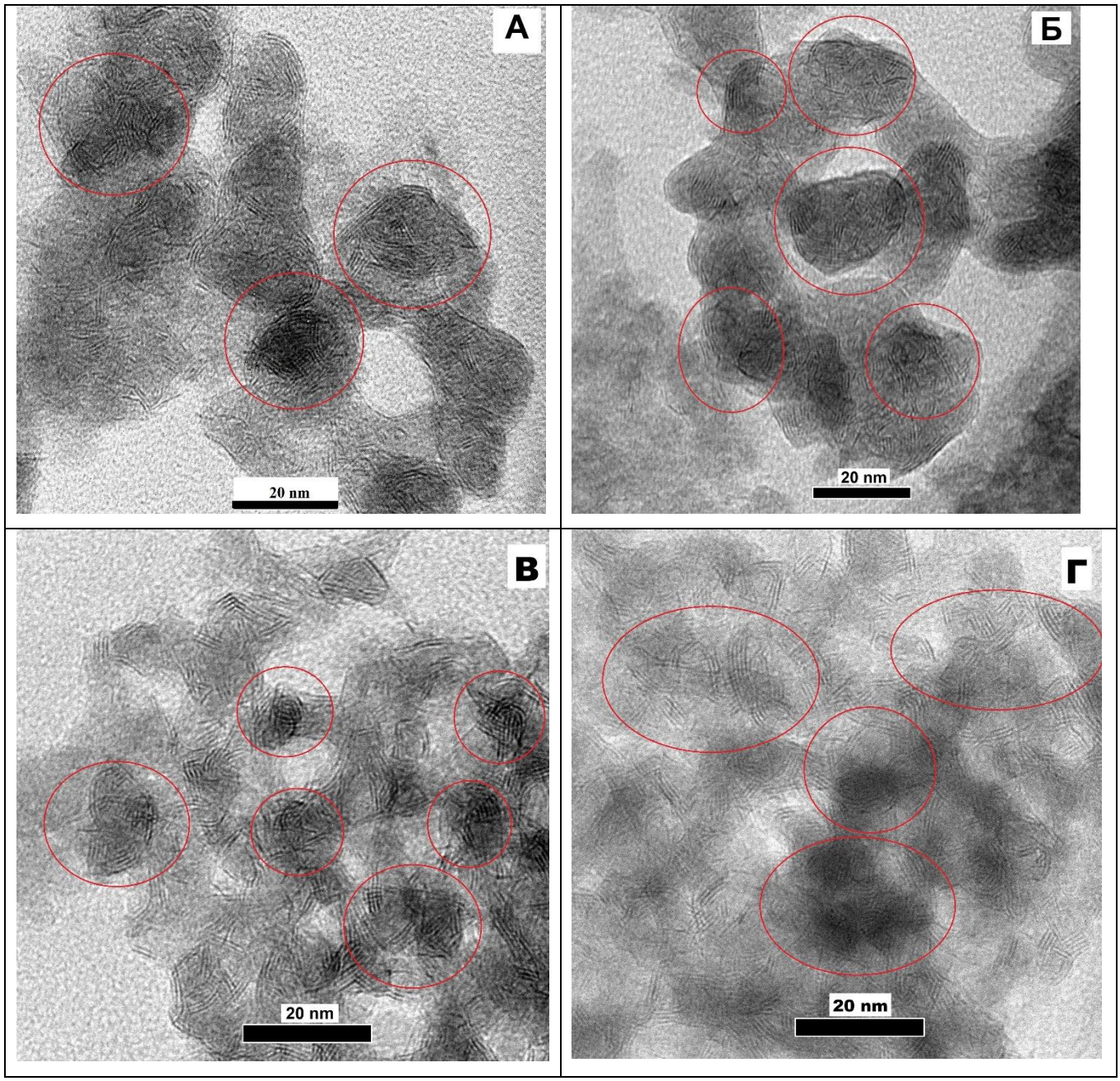


Рисунок 3.19 – Микрофотографии ПЭМ сульфидированных систем: а, б – Co+LK+MC/400; в, г – Co+Ni+LK+MC/400. Красным выделены типичные скопления частиц MoS_2-подобной фазы

По результатам статистической обработки микрофотографий (число измеренных частиц не менее 300) рассчитана средняя длина частиц активной фазы (таблица 3.6). Для сравнения были приведены литературные данные лабораторных образцов, полученных на основе традиционного источника молибдена – гептамолибдата аммония, а также ГПК и ГПС.

Таблица 3.6 – Сравнение морфологии активной фазы синтезированных систем с литературными данными

Система (состав)	$L_{ср}$, нм	$N_{ср}$	Ссылка
Co+LK+MC/400	2,9	–	*
Co+Ni+LK+MC/400	4,0	–	*
Co–PMo/Al_2O_3	4,3	1,6	[116]
Co–PMo/MCM-41– Al_2O_3	3,9	2,1	
ГМА+$Ni(OH)_2$+LK	3,3–3,5	1,6–2,0	[117]
ГМА+$Co(OH)_2$+LK	2,3–3	1,7–2,3	[118]
PMo–12 ГПК+KOH+$CoCO_3$+LK	5,7	2,8	[119]
PMo–12 ГПК+LK+ДЭГ+$Ni(OH)CO_3$	3,5–5,4	2,0–3,5	[120]
NiMo–ГПК/ Al_2O_3	3,4	1,6	[121]
$H_4SiMo_{12}O_{40}$/SBA–15	4,1	2,7	[122]

Примечания
1 *– определены в рамках данной работы.
2 $L_{ср}$ – средняя длина активной фазы, $N_{ср}$ – среднее число слоев в кристаллите.

Как видно из таблицы 3.6, средняя длина частиц активной фазы в системах на основе МС находится в диапазоне значений, характерных для катализаторов из традиционных прекурсоров, и зависит от природы промотора: для системы, промотированной кобальтом (2,9 нм), она сопоставима с катализаторами на основе ГМА, а для системы, промотированной Co и Ni (4,0 нм), – с катализаторами на основе гетерополисоединений.

3.4 Исследование электронного состояния активных компонентов методом РФЭС

Электронное состояние активных компонентов на поверхности каталитических систем исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Ниже представлены результаты для монометаллического оксидного образца МС/25 и сульфидированной системы Co+LK+MC/400.

Регистрировали спектры следующих областей: Al2p, S2p, S2s + Mo3d, Mo3p + N1s, Co2p, C1s и O1s.

В спектре области S2s + Mo3d образца МС/25 (носитель, пропитанный раствором молибденовой сини) наблюдается широкий пик с энергией связи 232,6 эВ, характерной для линии S2s сульфатной серы. Присутствие сульфатной серы подтверждается положением линии S2p (169,1 эВ, рисунок 3.21); ее источником, по-видимому, являются продукты окисления MoS_2

на стадии получения сини. Однако близкие значения энергии связи (232,6–232,8 эВ) характерны и для линии $Mo3d_{5/2}$ молибдена Mo^{6+}. Следовательно, наблюдаемый пик представляет собой суперпозицию линий S2s и Mo3d. Отсутствие пиков и плеч в области 229–230 эВ указывает на отсутствие на поверхности образца Mo^{4+} (MoS_2). Поскольку из-за перекрывания линий серы и молибдена определение поверхностной концентрации молибдена по этому спектру затруднено, дополнительно была зарегистрирована менее интенсивная линия Mo3p (рисунок 3.20). При анализе данной линии видно, что для пика $Mo3p_{3/2}$ наблюдается плечо со стороны больших значений энергии связи. Для пика $Mo3p_{1/2}$ такого плеча не наблюдается; следовательно, плечо не связано с иным состоянием молибдена.

Для оценки степени сульфидирования были зарегистрированы спектры Mo3d и Co2p сульфидированного образца Co+LK+MC/400 (рисунки 3.22, 3.23).

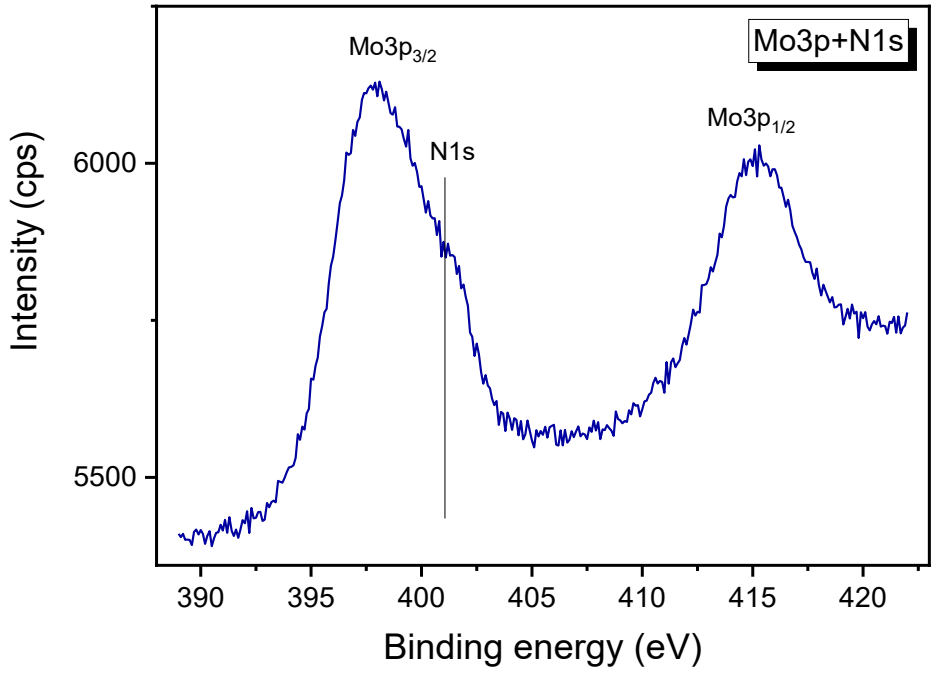


Рисунок 3.20 – РФЭ-спектры региона Mo3p+N1s MC/25

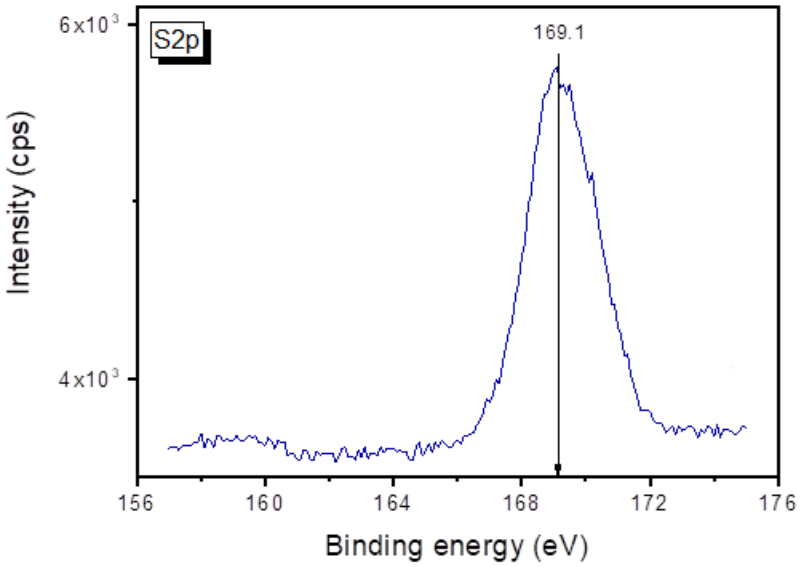


Рисунок 3.21 – РФЭ-спектры региона S2p образца MC/25

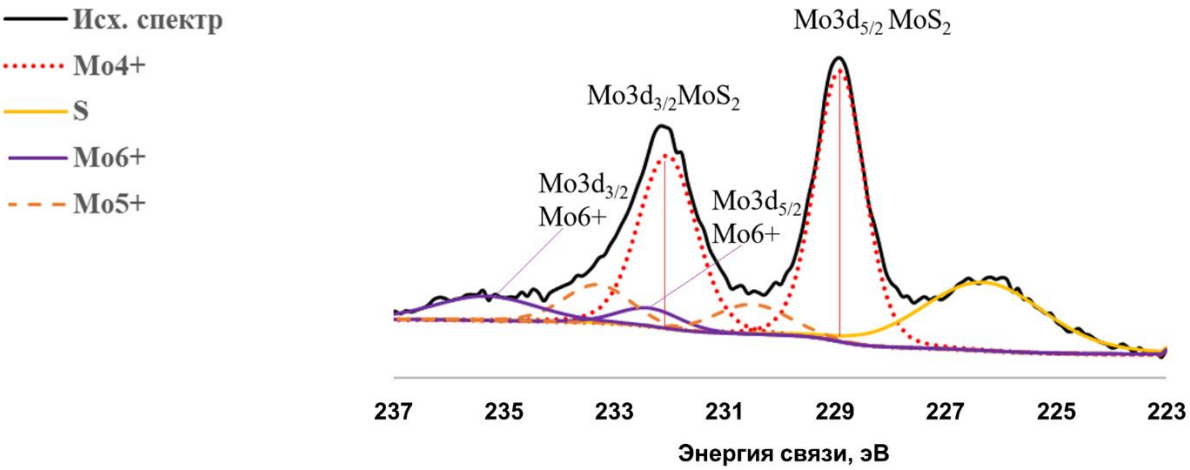


Рисунок 3.22 – Разложение РФЭ-спектра Mo3d для сульфидированного катализатора Co+LK+MC/400

Разложение спектра позволяет оценить относительное содержание молибдена в различных степенях окисления. Как видно из рисунка 3.22, в сульфидированном образце Co+LK+MC/400 преобладает Mo^{4+} (73,6 % отн.), что соответствует молибдену в составе MoS_2. Доля Mo^{5+} (оксисульфидные частицы MoOxSy) составляет 15,0 % отн., Mo^{6+} (оксидные формы) – 11,4 % отн. Можно предположить, что достигнутой степени сульфидирования молибдена способствует присутствие в прекурсоре молибдена в степени окисления ниже +6. Аналогично по спектру Co2p оценено распределение кобальта по состояниям (рисунок 3.23).

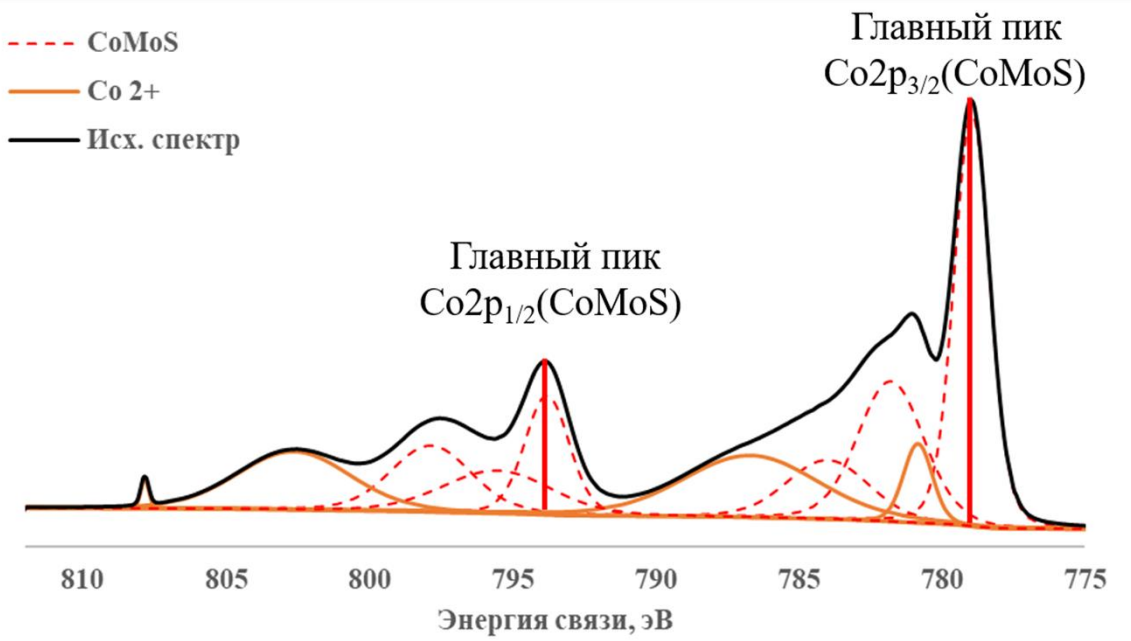


Рисунок 3.23 – Разложение РФЭ-спектра Co2p для сульфидированного катализатора Co+LK+MC/400

Из результатов разложения спектра следует, что 71,8 % отн. кобальта входит в состав фазы CoMoS, а 28,2 % отн. находится в состоянии Co^{2+} (несульфидированные оксидные формы), что свидетельствует о высокой степени промотирования.

Заключение по главе 3

Установлено, что для полного удаления нитрат-ионов и разложения цитратных комплексов необходима термообработка при 400 °C – максимальной температуре исследованного интервала 25–400 °C. По данным РФА, фазовый состав всех систем после прокаливания представлен γ-Al_2O_3; рефлексы алюминатов кобальта (никеля) и молибдата алюминия не обнаружены, что позволяет предположить отсутствие образования прочных соединений активных компонентов с носителем в заметных количествах. Порядок введения активных компонентов влияет на термическое поведение прекурсоров и на удельную поверхность непрокаленных образцов, однако после прокаливания при 400 °C удельная поверхность Co-содержащих систем выравнивается (≈160 м²/г). Морфология частиц при нанесении и термообработке существенно не изменяется и наследуется от исходного псевдобемита. По данным ПЭМ и РФЭС, после сульфидирования системы Co+LK+MC/400 формируется MoS_2-подобная фаза со средней длиной частиц 2,9 нм; доля Mo^{4+} составляет 73,6 % отн., доля кобальта в составе фазы CoMoS – 71,8 % отн. С учетом полученных данных в качестве базовых условий синтеза выбраны одновременное введение активных компонентов (как технологически более простое, одностадийное) и прокаливание при 400 °C.

Глава 4. Гидродесульфирующая активность Co(Ni)-Mo-содержащих каталитических систем

4.1 Характеристики сырья и модельных соединений

Сырьём для каталитических испытаний выступали прямогонная дизельная фракция (ПДФ) и модельные смеси различного состава.

Реакционная способность отдельных групп серосодержащих соединений, присутствующих в нефтяном углеводородном сырье, уменьшается в ряду: меркаптаны > дисульфиды > сульфиды ≈ тиофаны > тиофены > бензотиофены > дибензотиофены. На рисунке 4.1 показана взаимосвязь между строением серосодержащих соединений и их реакционной способностью в процессе гидроочистки.

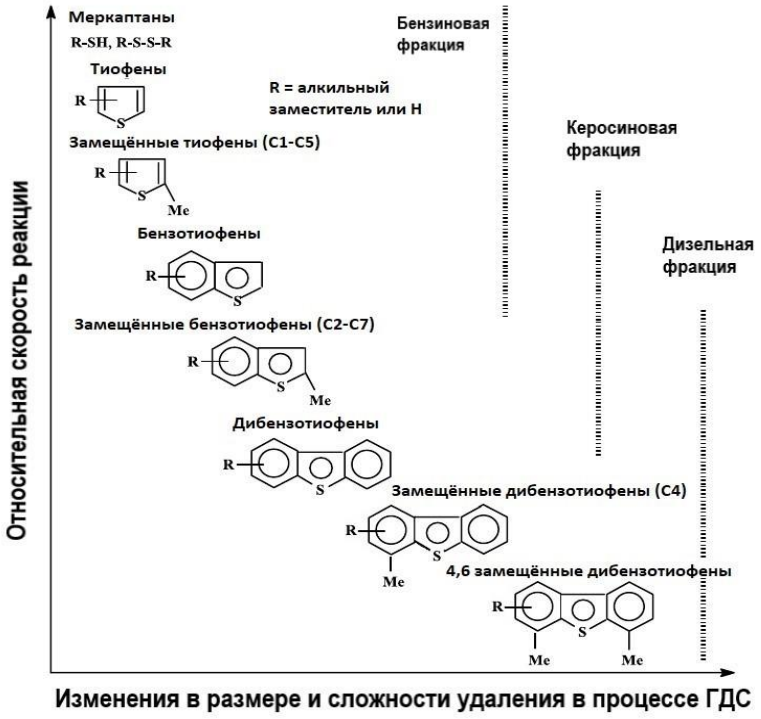
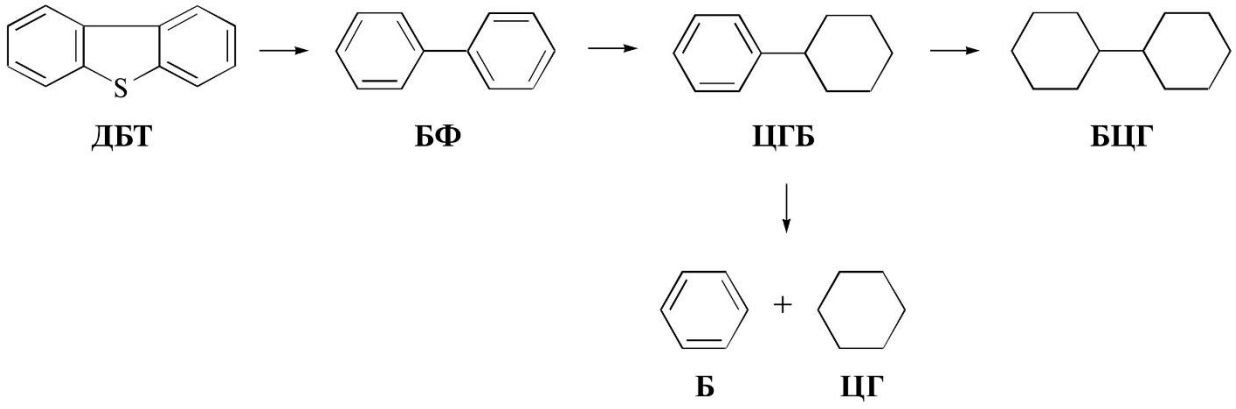


Рисунок 4.1 – Реакционная способность различных сероорганических соединений в ГДС в зависимости от размера молекулы и от позиций алкильных заместителей

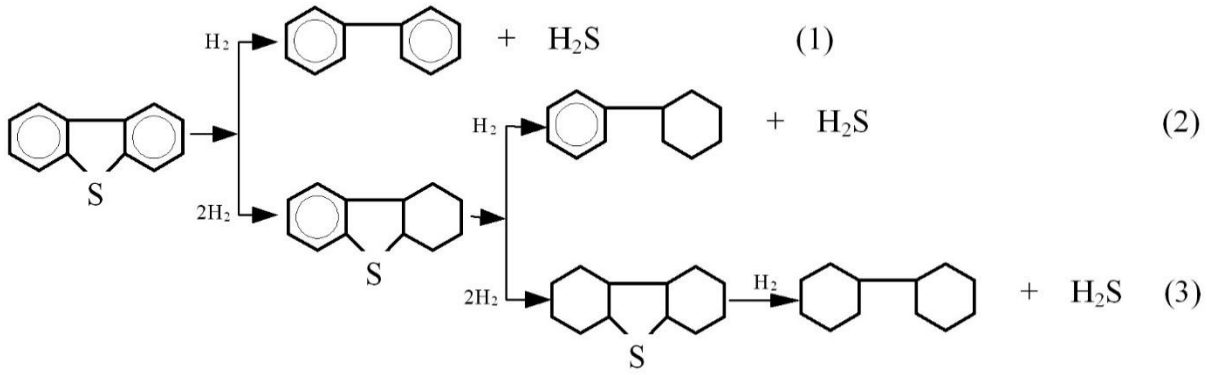
Среди реакций, протекающих при гидродесульфировании, наиболее медленно протекает превращение дибензотиофена и особенно его алкилпроизводных с заместителями в положениях 4 и 6. Поэтому ДБТ наиболее часто используют в качестве модельного серосодержащего соединения при испытании катализаторов гидроочистки.

Несмотря на то, что реакция ГДС дибензотиофена хорошо изучена, в литературе [129], [130] встречаются некоторые различия (а порой и противоречия) в следующих моментах: в

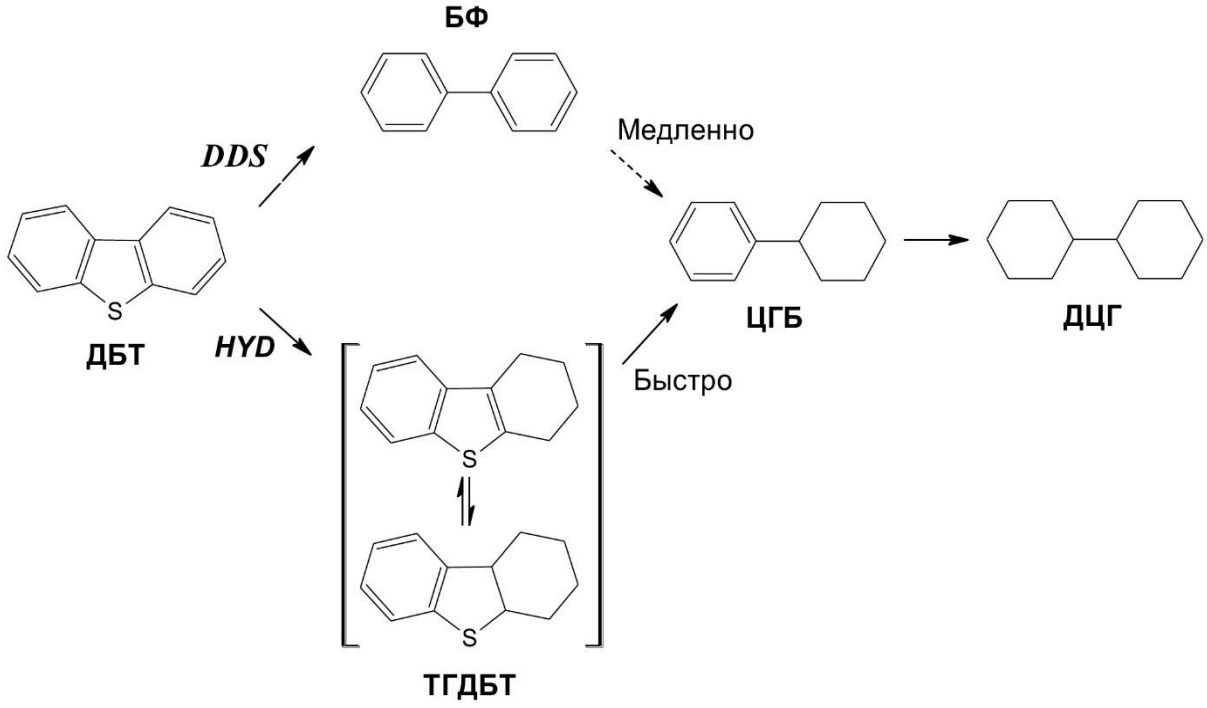
перечне получаемых продуктов; в скорости протекания отдельных стадий; в маршруте протекания отдельных стадий (рисунок 4.2).



а)



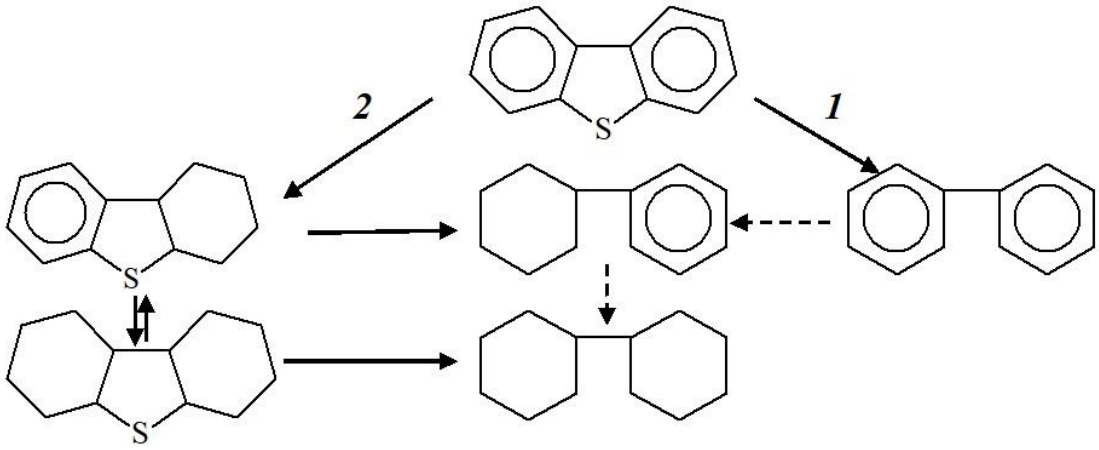
б)



в)

Рисунок 4.2 – Различные схемы ГДС дибензотиофена (а-в)

В рамках данной работы для иллюстрации превращения ДБТ была использована схема, приведенная на рисунке 4.3. Согласно схеме, удаление серы из молекулы ДБТ может протекать по двум маршрутам: через прямой разрыв связи C–S без предварительного гидрирования ароматических колец – маршрут прямого обессеривания (DDS, direct desulfurization; конечным продуктом является бифенил (БФ)); через предварительное гидрирование одного (с образованием промежуточного соединения тетрагидродибензотиофена (ТГДБТ)) или двух (с образованием промежуточного соединения октагидродибензотиофена (ОГДБТ)) ароматических колец с последующим разрывом связи C–S – маршрут гидрирования (HYD, hydrogenation; основным продуктом в исследованных условиях является циклогексилбензол (ЦГБ)). Гидрирование бифенила в циклогексилбензол и циклогексилбензола в бициклогексил в исследованных условиях, по-видимому, протекает в незначительной степени вследствие невысокого давления водорода и низкого соотношения водород/сырье.



1 – маршрут прямого обессеривания (DDS); 2 – маршрут предварительного гидрирования (HYD)

Рисунок 4.3 – Маршруты реакций ГДС дибензотиофена

Углеводородный состав прямогонной дизельной фракции исследовали методом хроматомасс-спектрометрии. Хроматограмма по полному ионному току представлена на рисунке 4.4.

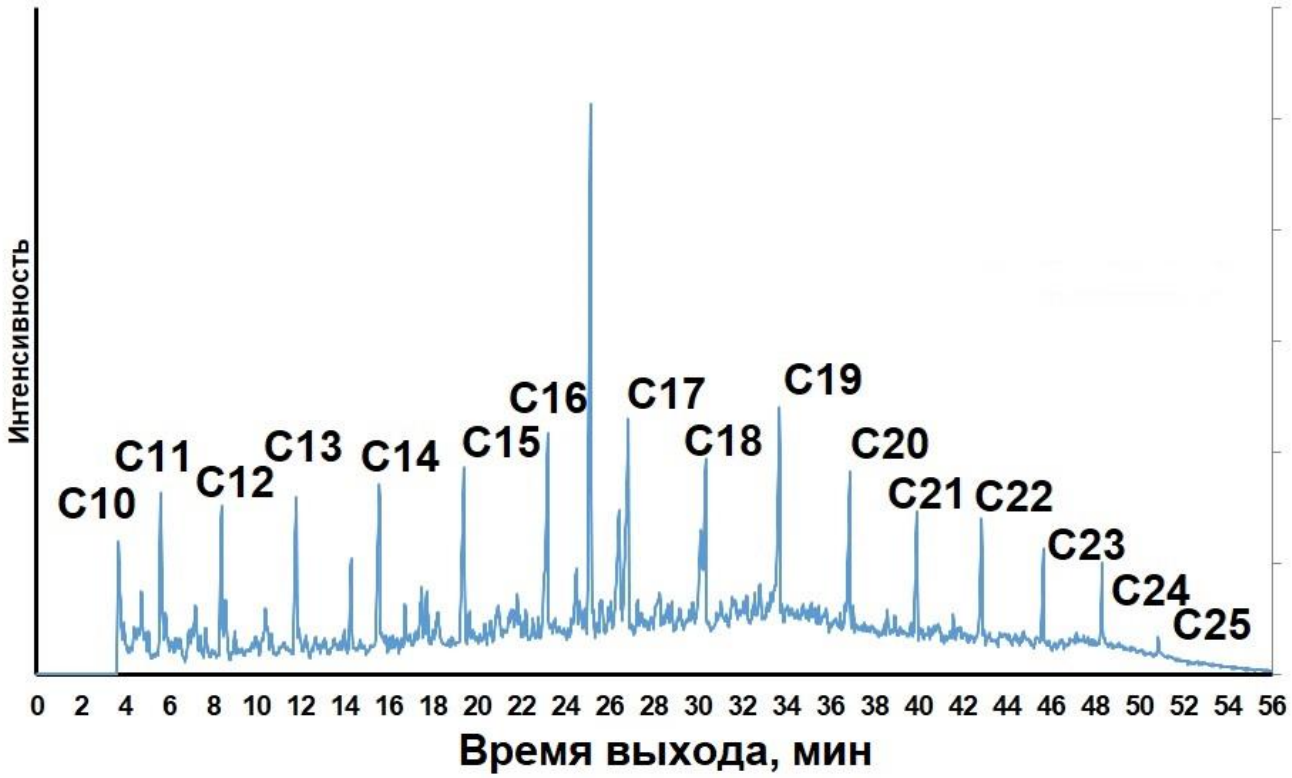


Рисунок 4.4 – Масс-хроматограмма образца прямогонной дизельной фракции по полному ионному току

Для группового анализа были построены масс-хроматограммы по характеристическим ионам (m/z): 57 – для алканов, 82 – для циклоалканов, 91+92 – для моноароматических и алкилмоноароматических углеводородов (УВ), 128+142+156 – для биароматических УВ, 178+192+206+220 – для триароматических УВ, 147+162+176 – для алкилбензотиофенов, 184+198+212+226+240 – для дибензотиофена и его алкилпроизводных (Приложение А). В качестве внутреннего стандарта использовали аценафтен-d_{10} (М = 164,27 г/моль, время удерживания 25,09 мин).

Основными компонентами исследуемой дизельной фракции являются алканы нормального и изостроения. Они представлены гомологическим рядом от C_{10} до C_{25}. Идентифицированы алкилциклогексаны, преимущественно с разветвленными заместителями. Присутствуют монозамещенные алкилбензолы (начиная с пропилбензола), биароматические (нафталин и алкилнафталины), а также триароматические углеводороды (фенантрен, метил- и диметилфенантрены). Сернистые соединения представлены алкилбензотиофенами и алкилдибензотиофенами (метил-, диметил- и в меньшей степени триметилдибензотиофенами).

Основой модельных смесей служил раствор дибензотиофена в декане с содержанием серы 500 ppm (таблица 4.1). Известно, что азотсодержащие соединения ингибируют гидродесульфирование. Наиболее сильно этот эффект выражен для основных азотистых

соединений, однако, по ряду литературных данных, ингибирующее действие нейтральных азотистых соединений (карбазолов) сопоставимо или даже сильнее. Поэтому в качестве модельного азотсодержащего соединения был выбран карбазол. Массовая доля полициклических ароматических углеводородов является нормируемым показателем качества дизельного топлива (ГОСТ 32511–2013), поэтому одна из модельных смесей содержала фенантрен в качестве модельного полициклического ароматического углеводорода (ПАУ).

Таблица 4.1 – Состав модельных смесей

Состав	Содержание добавочных компонентов
Декан + дибензотиофен (ДБТ)	500 ppm в пересчёте на S
Декан + дибензотиофен (ДБТ) + карбазол (КР) + фенантрен (ФН)	1000 ppm в пересчете на S 50 ppm в пересчёте на N 1000 ppm ФН

Значение 500 ppm выбрано, поскольку оно является типичным для прямогонных дизельных фракций, а 1000 ppm – для удобства расчётов и идентификации.

4.2 Исследование каталитической активности

Исследование каталитической активности полученных систем проводили в реакции гидродесульфирования дибензотиофена. Перед испытаниями все каталитические системы подвергали газофазному сульфидированию для перехода из малоактивной оксидной формы в активную сульфидную.

Для исключения влияния массопереноса предварительно был проведен тест Мадона – Бударта, показавший, что в исследуемых условиях реакция ГДС протекает в кинетической области.

Испытания синтезированных систем начали с реакции гидродесульфирования модельного раствора дибензотиофена в декане (концентрация в пересчёте на серу составляла 500 ppm). Результаты этого эксперимента представлены на рисунке 4.5. Была проведена оценка каталитической активности трех каталитических систем (Ni+LK+MC/400, Co+LK+MC/400 и Co+Ni+LK+MC/400; далее – $NiMo/Al_2O_3$, $CoMo/Al_2O_3$ и $CoNiMo/Al_2O_3$ соответственно), а также носителя Al_2O_3 (контрольный опыт). Основным критерием эффективности служило остаточное содержание серы (выраженное в ppm). Как и ожидалось, носитель не проявляет активности в ГДС, о чем свидетельствует практически не изменившийся уровень серы (498 ppm). Наименьшую активность среди протестированных систем проявила $NiMo/Al_2O_3$, конечное содержание серы составило 88 ppm. Система $CoMo/Al_2O_3$ показала среднюю активность, при ее использовании содержание серы снизилось до 51 ppm. Наивысшую активность проявила $CoNiMo/Al_2O_3$, остаточное содержание серы в гидрогенизате составило 19 ppm.



Рисунок 4.5 – Результаты тестирования полученных систем в ГДС дибензотиофена

По активности в ГДС дибензотиофена исследованные системы располагаются в ряд:

$$CoNiMo/Al_2O_3 > CoMo/Al_2O_3 > NiMo/Al_2O_3$$

Более низкая активность $NiMo/Al_2O_3$ по сравнению с $CoMo/Al_2O_3$, вероятно, связана с условиями тестирования и прежде всего с давлением водорода в реакционной смеси (3,5 МПа). Согласно литературным данным, Ni-промотированные катализаторы проявляют высокую активность при давлении водорода 4,5 МПа и более. Кроме того, для их эффективной работы необходимо высокое отношение водород/сырье (не менее 400 $нм^3/м^3$), что практически недостижимо в реакторе периодического действия. Напротив, Co-промотированные катализаторы более эффективны при невысоком давлении водорода, когда преобладает маршрут прямого обессеривания. Более высокая активность $CoNiMo/Al_2O_3$ по сравнению с системами $NiMo/Al_2O_3$ и $CoMo/Al_2O_3$ может быть связана с синергическим эффектом совместного присутствия двух промоторов.

Распределение продуктов превращения ДБТ приведено на рисунке 4.6.

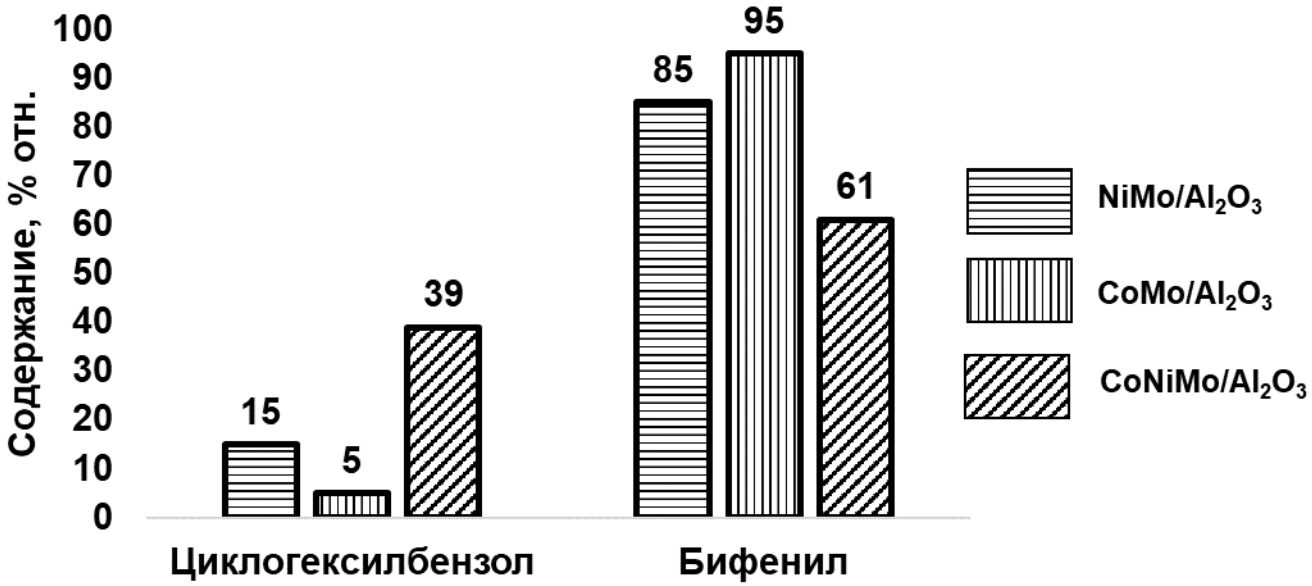


Рисунок 4.6 – Состав продуктов гидродесульфирования дибензотиофена

Основными продуктами реакции в присутствии всех систем являются бифенил (БФ), образующийся по DDS-маршруту, и циклогексилбензол (ЦГБ), образующийся по HYD-маршруту. В присутствии $NiMo/Al_2O_3$ доля бифенила составляет 85 %, тогда как содержание циклогексилбензола составляет 15 %. Преобладание БФ свидетельствует о том, что основным является DDS-маршрут. При использовании $CoMo/Al_2O_3$ содержание БФ достигает 95 %, а ЦГБ – лишь 5 %. Таким образом, данная система демонстрирует наиболее выраженную селективность к DDS-маршруту среди исследованных систем. Наиболее существенное изменение состава продуктов наблюдается в присутствии $CoNiMo/Al_2O_3$: доля БФ составляет 61 %, а ЦГБ – 39 %. Рост доли продукта гидрирования свидетельствует об увеличении вклада HYD-маршрута.

Для сопоставления данных каталитической активности и маршрутов протекания ГДС дибензотиофена был рассчитан коэффициент селективности маршрута реакции ($Sel_{HYD/DDS}$). Коэффициент селективности рассчитывали по уравнению (4) [130] как отношение концентрации продукта HYD-маршрута (ЦГБ) к концентрации продукта DDS-маршрута (БФ):

$$Sel_{HYD/DDS} = \frac{C_{ЦГБ}}{C_{БФ}} \quad \textbf{(4)}$$

Сопоставление активности с распределением продуктов (таблица 4.2) показывает, что наиболее активная система характеризуется наибольшим вкладом HYD-маршрута. Системы $NiMo/Al_2O_3$ и $CoMo/Al_2O_3$, для которых преобладает DDS-маршрут (Sel HYD/DDS = 0,18 и 0,05 соответственно), характеризуются более высоким содержанием остаточной серы, что указывает

на относительно низкую глубину ГДС. При этом однозначной корреляции нет: $CoMo/Al_2O_3$ при минимальном вкладе HYD-маршрута активнее, чем $NiMo/Al_2O_3$. $CoNiMo/Al_2O_3$, напротив, обеспечивает максимальное снижение содержания серы при существенном участии HYD-маршрута ($Sel_{HYD/DDS}$ = 0,64). Можно предположить, что повышенная гидрирующая способность системы $CoNiMo/Al_2O_3$ облегчает разрыв связи C–S через HYD-маршрут и тем самым обеспечивает более глубокое удаление серы.

Таблица 4.2 – Сводные данные по результатам тестирования в ГДС ДБТ

Каталитическая система	Остаточная сера, ppm	$Sel_{HYD/DDS}$
$NiMo/Al_2O_3$	88	0,18
$CoMo/Al_2O_3$	51	0,05
$CoNiMo/Al_2O_3$	19	0,64

Полученные данные позволяют рассматривать систему $CoNiMo/Al_2O_3$ как перспективную для гидроочистки фракций, содержащих, помимо ДБТ, его алкилзамещенные производные, в частности 4,6-диметилдибензотиофен (4,6-ДМДБТ). Вследствие стерического экранирования атома серы метильными группами 4,6-ДМДБТ превращается преимущественно по HYD-маршруту, поэтому для его удаления необходима высокая гидрирующая активность катализатора.

Далее было исследовано влияние азотсодержащих и полиароматических соединений на целевую реакцию гидродесульфирования. Содержание карбазола составляло 50 ppm в пересчете на азот, фенантрена – 1000 ppm (таблица 4.1). Известно [131], что азотсодержащие соединения ингибируют ГДС, причем ингибирующее действие оказывают как исходные соединения, так и продукты их гидрирования. Причиной ингибирования является конкурентная адсорбция азотистых соединений на активных центрах; кинетические параметры превращения модельных соединений приведены на рисунке 4.7.

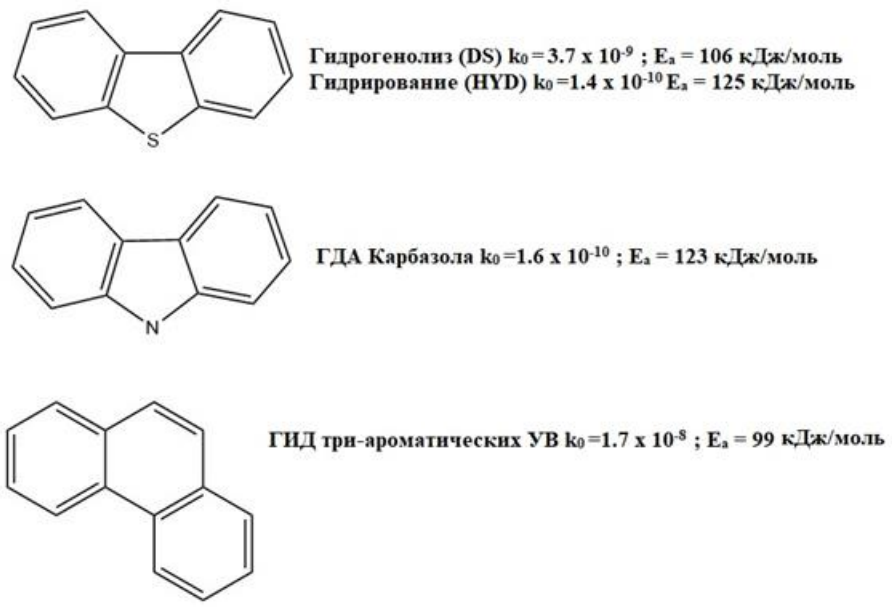


Рисунок 4.7 – Значения предэкспоненциального множителя и энергии активации гетероатомных соединений

В этом эксперименте испытывали системы Ni+LK+MC/400 и Co+LK+MC/400. Как видно из рисунка 4.8, оба образца проявляют активность в ГДС; более высокая активность системы Ni+LK+MC/400 в этой серии опытов может быть объяснена ее более высокой гидрирующей способностью [132]–[134]. Следует учитывать, что ДБТ относится к наиболее трудноудаляемым сернистым соединениям, уступая в этом лишь алкилзамещенным дибензотиофенам. Добавка карбазола ожидаемо снижает глубину ГДС (остаточное содержание серы возрастает до 570–605 ppm), что обусловлено конкурентной адсорбцией карбазола и продуктов его превращения на активных центрах катализатора. Поскольку азотсодержащие соединения адсорбируются прочнее серосодержащих, в первую очередь подавляется HYD-маршрут ГДС дибензотиофена, протекающий через плоскую π-адсорбцию молекулы. Ингибирующему эффекту способствуют и мягкие условия испытаний (невысокое парциальное давление водорода и низкое отношение водород/сырье).

Добавление фенантрена к раствору ДБТ в декане незначительно повышает глубину ГДС (остаточное содержание серы 179–231 ppm против 190–240 ppm), а его введение в смесь ДБТ–КР практически полностью устраняет ингибирующее действие карбазола (187–240 ppm). Механизм этого эффекта требует дальнейшего изучения. Можно предположить, что фенантрен конкурирует с карбазолом за центры адсорбции, а продукты его частичного гидрирования (ди- и тетрагидрофенантрены) могут выступать донорами водорода. Следует также учитывать, что

константа скорости гидрирования фенантрена в исследуемых условиях существенно выше константы скорости ГДА карбазола (рисунок 4.7).

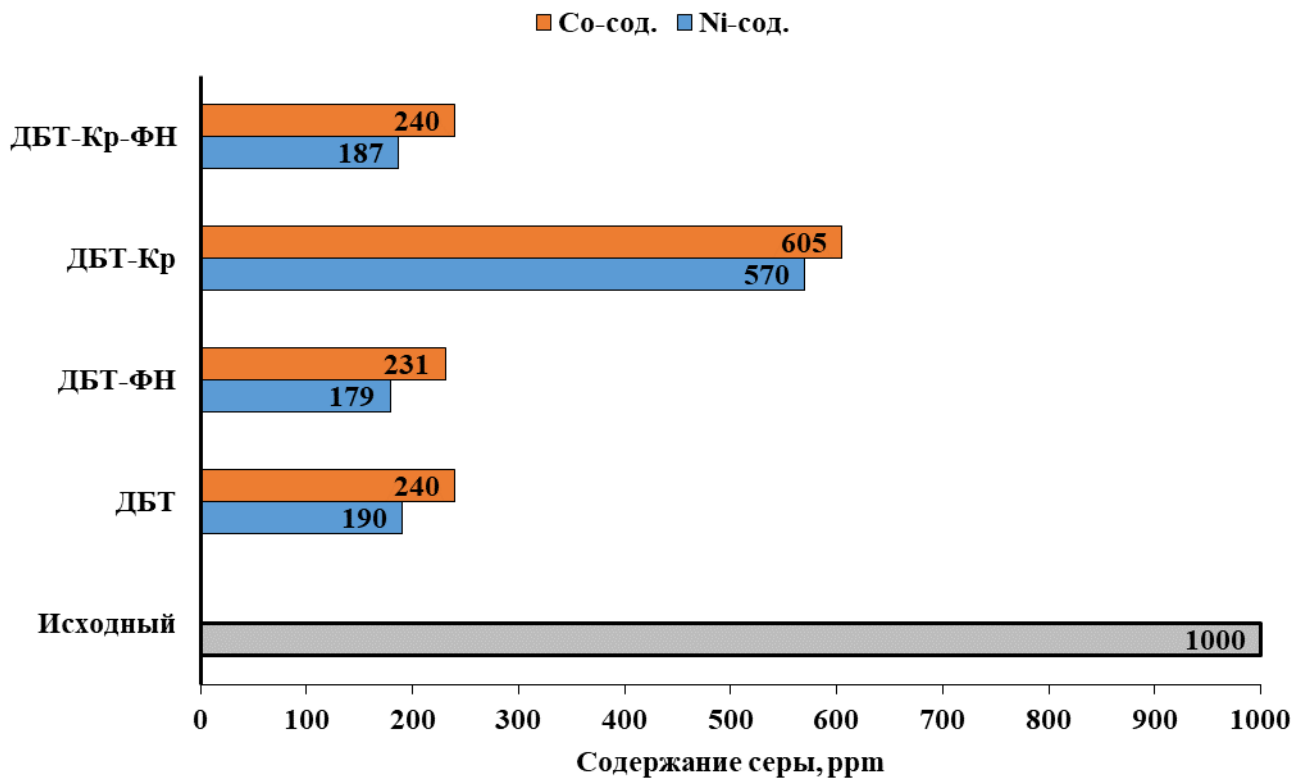


Рисунок 4.8 – Влияние карбазола и фенантрена на гидродесульфирующую активность систем Co+LK+MC/400 и Ni+LK+MC/400

Также были проведены испытания на реальном сырье – прямогонной дизельной фракции (рисунок 4.9).

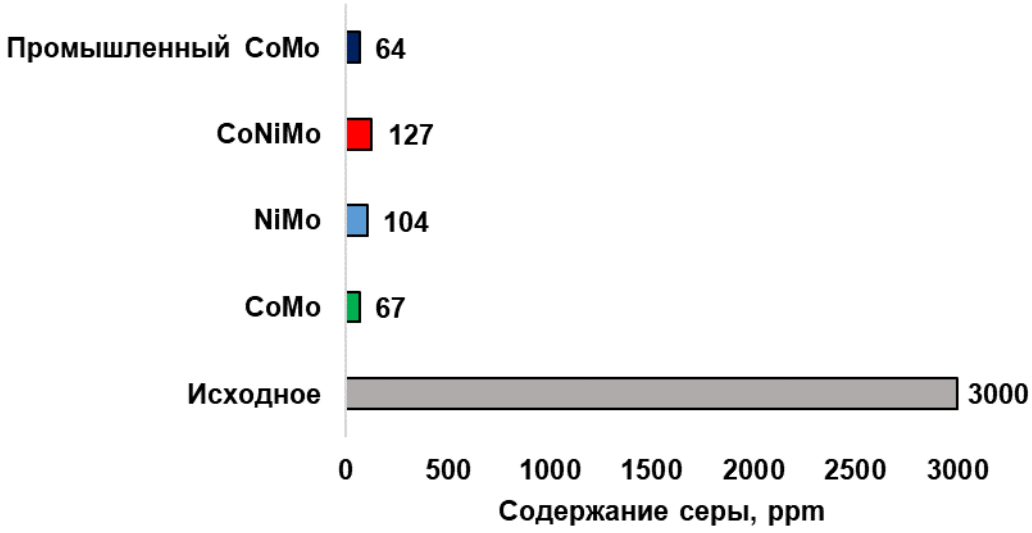


Рисунок 4.9 – Остаточное содержание серы по результатам гидродесульфирования прямогонной дизельной фракции

Как видно из рисунка 4.9, все синтезированные системы активны в ГДС прямогонной дизельной фракции: остаточное содержание серы снижается с 3000 до 67–127 ppm. Наименьшую активность на реальном сырье, в отличие от испытаний на модельной смеси, проявила система Co+Ni+LK+MC/400. Возможными причинами могут быть сильное ингибирование HYD-центров азотистыми соединениями реального сырья и иной состав сернистых соединений.

Система $NiMo/Al_2O_3$ несколько уступает по активности системе $CoMo/Al_2O_3$ (104 и 67 ppm соответственно). Для сравнения в аналогичных условиях сульфидирования и испытаний был исследован промышленный CoMo-катализатор гидроочистки. Промышленный катализатор обладает схожим химическим составом, суммарной концентрацией активных металлов (около 12 % мас.) и идентичным носителем (γ-Al_2O_3), поэтому сравнение можно считать корректным. Согласно паспортным данным, в промышленных условиях этот катализатор обеспечивает остаточное содержание серы менее 10 ppm. В условиях проведенных испытаний активность системы $CoMo/Al_2O_3$ (67 ppm) оказалась сопоставимой с активностью промышленного катализатора (64 ppm). Методом хроматомасс-спектрометрии был исследован состав гидрогенизата, полученного на системе Co+LK+MC/400.

Профиль хроматограммы по полному ионному току после гидроочистки практически не изменяется (рисунок 4.10), что свидетельствует об отсутствии заметного протекания побочных реакций крекинга.

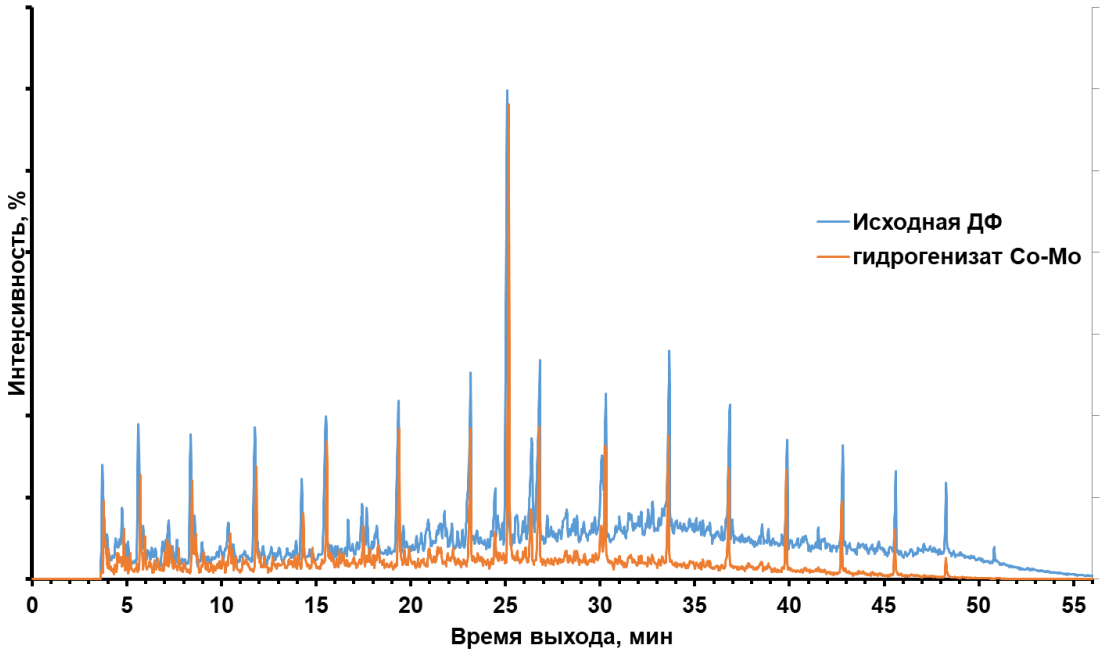
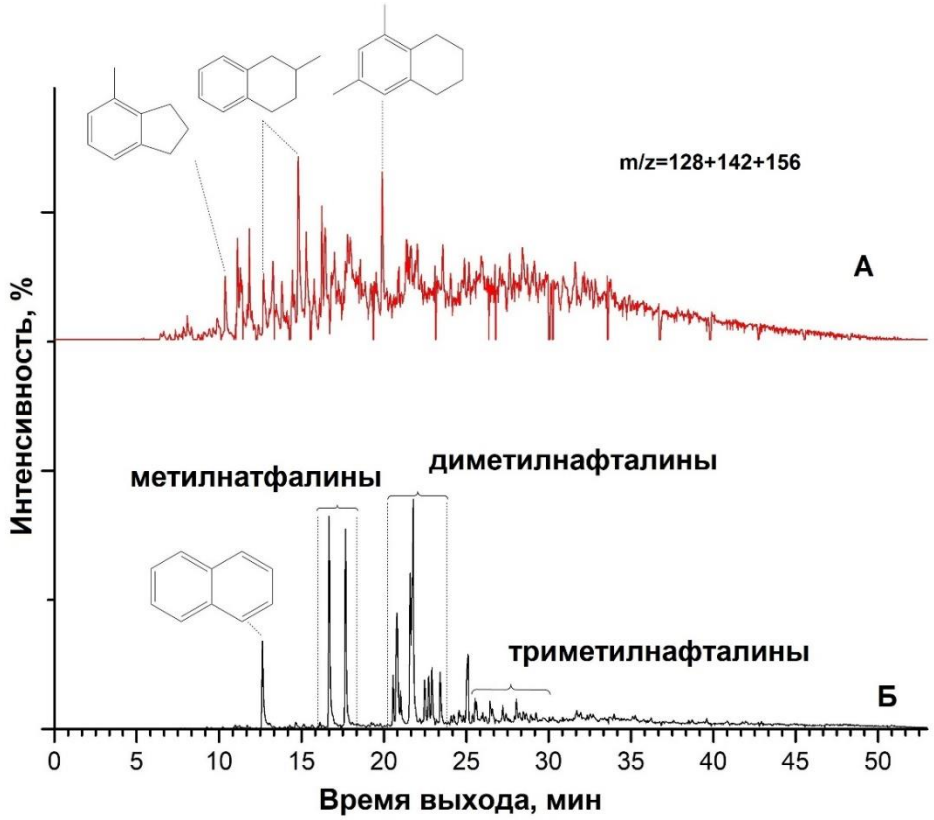


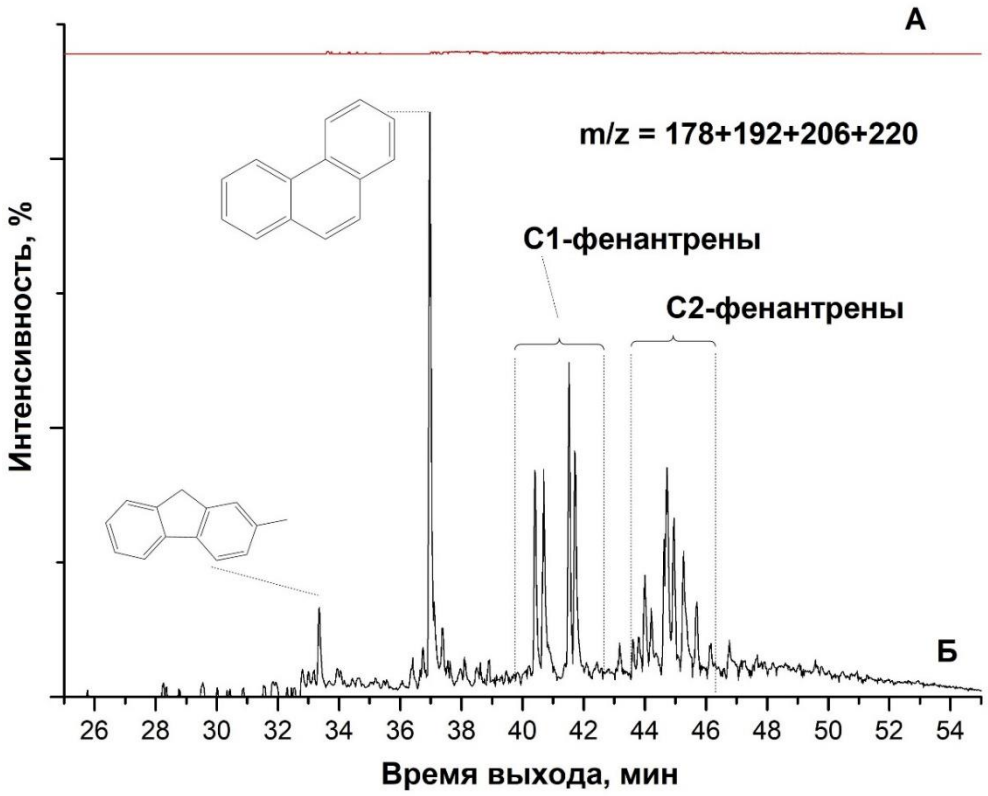
Рисунок 4.10 – Масс-хроматограммы (по полному току) исходной дизельной фракции и гидрогенизата, полученного на системе Co+LK+MC/400

Ароматические углеводороды подверглись частичному гидрированию. Так, на масс-хроматограмме гидрогенизата (рисунок 4.11) появляется ряд сигналов, относящихся к алкил-тетрагидронафталинам, образованным из алкилнафталинов за счёт гидрирования одного из бензольных колец. Триароматические углеводороды также подверглись гидрированию, что подтверждается практически полным отсутствием пиков на масс-хроматограмме гидрогенизата по ионам с m/z = 178+192+206+220 (рисунок 4.12), однако надежно идентифицировать продукты их гидрирования не удалось. Дибензотиофен и его метил- и диметилпроизводные в гидрогенизате не обнаруживаются (рисунок 4.13), т. е. их содержание ниже предела обнаружения метода. Остаточное содержание серы в гидрогенизате, по-видимому, обусловлено нафтобензотиофенами, однако обнаружить их при такой невысокой концентрации не удалось. Пики, отмеченные звездочкой (*), не относятся к сернистым соединениям; их масс-спектры приведены на рисунке 4.13. Эти пики, по-видимому, относятся к углеводородам, не содержащим серы; для их надежной идентификации требуется дополнительный анализ.



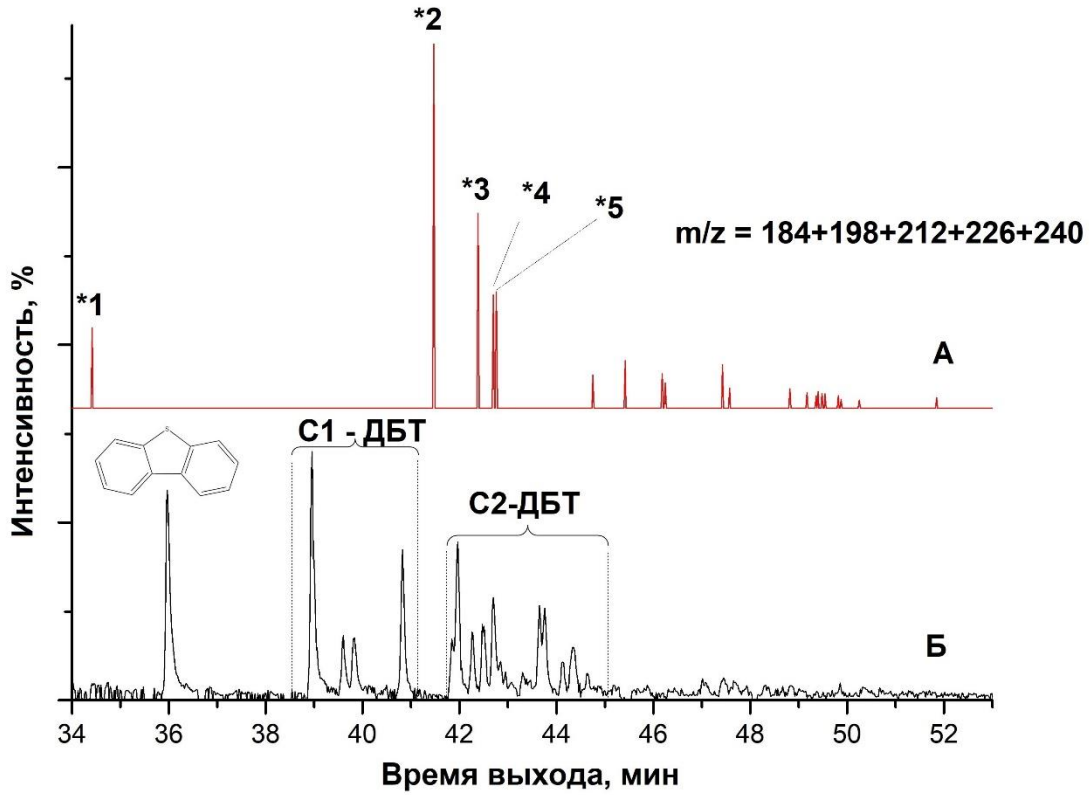
А – гидрогенизат, Б – исходная дизельная фракция

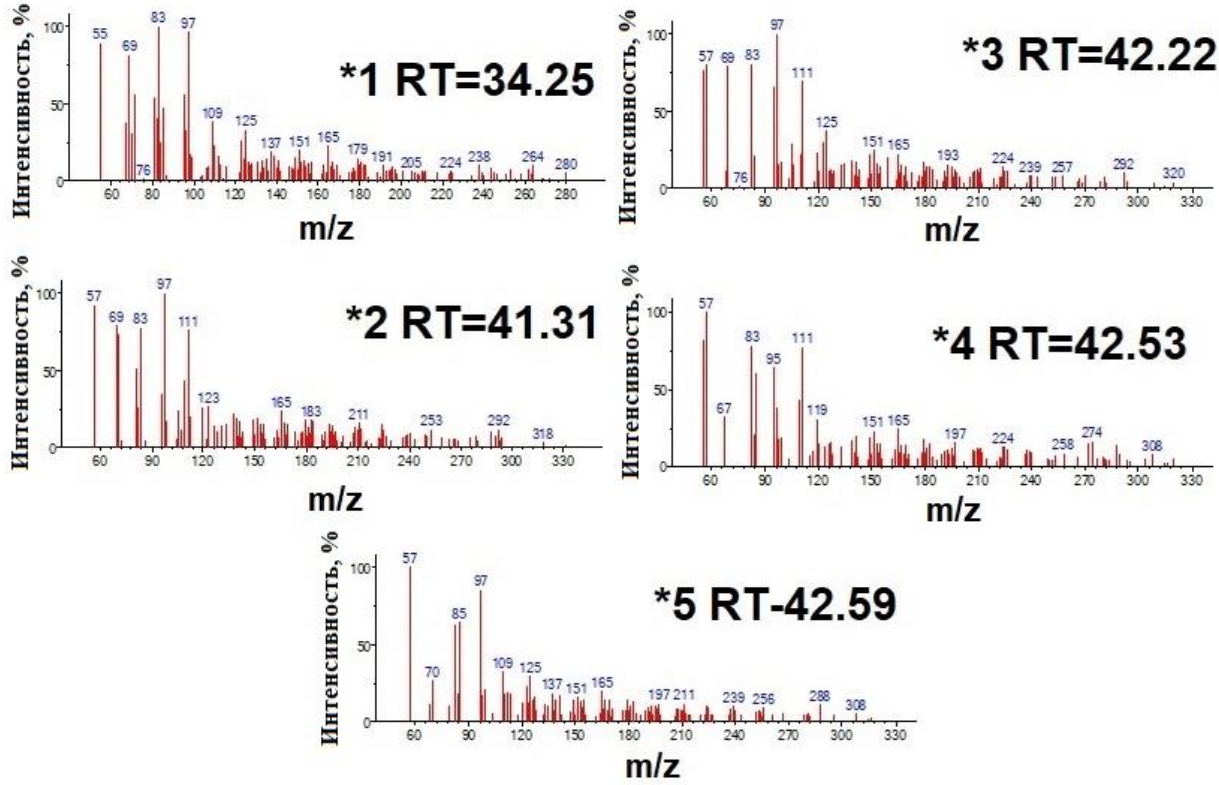
Рисунок 4.11 – Масс-хроматограммы по ионам с m/z = 128+142+156



А – гидрогенизат, Б – исходная дизельная фракция

Рисунок 4.12 – Масс-хроматограммы по ионам с m/z = 178+192+206+220





А – гидрогенизат, Б – исходная дизельная фракция

Рисунок 4.13 – Масс-хроматограммы по ионам с m/z = 184+198+212+226+240 и масс-спектры (в соответствующих временах выхода)

Заключение по главе 4

Синтезированные системы на основе молибденовой сини активны в гидродесульфировании как модельных смесей, так и прямогонной дизельной фракции. При гидроочистке прямогонной дизельной фракции наилучший результат показала система Co+LK+MC/400 (снижение содержания серы с 3000 до 67 ppm), сопоставимый в идентичных условиях с промышленным CoMo-катализатором (64 ppm). Добавка карбазола (50 ppm N) к модельной смеси приводит к значительному ингибированию ГДС дибензотиофена, что обусловлено конкурентной адсорбцией азотистых соединений на активных центрах; введение фенантрена в смесь ДБТ–карбазол практически устраняет этот эффект.

Показано, что при превращении дибензотиофена на всех системах преобладает маршрут прямого обессеривания; вклад HYD-маршрута возрастает в ряду $CoMo/Al_2O_3$ < $NiMo/Al_2O_3$ < $CoNiMo/Al_2O_3$ (Sel HYD/DDS = 0,05; 0,18 и 0,64 соответственно). На модельной смеси система $CoNiMo/Al_2O_3$ проявила наибольшую активность, что может указывать на синергический эффект двух промоторов; однако на реальном сырье это преимущество не подтвердилось, что требует дальнейшего изучения условий формирования активной фазы в триметаллической системе.

Выводы

1) Разработан новый подход к синтезу каталитических систем для гидроочистки дизельных фракций, основанный на использовании спиртовых растворов молибденовой сини в качестве источника молибдена.

2) Предложена и апробирована методика синтеза полиоксомолибдат-содержащего активного компонента и пропиточного раствора на его основе. Показано, что механоактивацией молибденита с последующей обработкой органическим восстановителем (этанолом) можно получать устойчивые в течение длительного времени (не менее 6 месяцев) спиртовые растворы полиоксомолибдатных соединений.

3) Изучено влияние условий термообработки на морфологию, текстурные и структурно-фазовые свойства полученных систем. Выявлены оптимальные условия для получения каталитических систем: температура термообработки – 400 °С, порядок введения – одновременное введение структурообразующего металла и промоторов. По данным РФА не выявлено образования соединений активных компонентов с носителем (алюминатов кобальта и никеля, молибдата алюминия), снижающих активность в целевых реакциях. Морфология частиц систем наследуется от исходного псевдобемита и при нанесении активных компонентов и термообработке существенно не изменяется.

4) Показано, что все синтезированные системы проявляют каталитическую активность в реакции гидродесульфирования. Наилучших результатов, сопоставимых с промышленным образцом, удалось добиться при использовании каталитической системы $CoMo/Al_2O_3$ (степень удаления серы – 95,7 %, 96,5 %, 97,8 % и 97,9 % для CoNiMo, NiMo, CoMo и промышленного CoMo, соответственно).

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

4,6-ДМДБТ	–	4,6-диметилдибензотиофен
АКМ	–	алюмо-кобальт-молибденовый
АНМ	–	алюмо-никель-молибденовый
АНМС	–	алюмо-никель-молибден-силикатный
БКК	–	бензин каталитического крекинга
БФ	–	бифенил
ВСГ	–	водородсодержащий газ
ГДА	–	гидродеазотирование
ГДС	–	гидродесульфирование
ГМА	–	гептамолибдат аммония
ГПА	–	гетерополианионы
ГПК	–	гетерополикислоты
ГПС	–	гетерополисоединения
ДБТ	–	дибензотиофен
ДСК	–	дифференциальная сканирующая калориметрия
ДТГ	–	дифференциальная термогравиметрия
К.к.	–	конец кипения
КР	–	карбазол
ЛГКК	–	легкий газойль каталитического крекинга
МС	–	молибденовая синь
Н.к.	–	начало кипения
НПЗ	–	нефтеперерабатывающий завод
ОГДБТ	–	октагидродибензотиофен
ОСПС	–	объемная скорость подачи сырья
П.п.	–	полоса поглощения
ПАУ	–	полиароматические углеводороды
ПДФ	–	прямогонная дизельная фракция
РФЭС	–	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СТА	–	синхронный термический анализ
ТГА	–	термогравиметрия
ТГДБТ	–	тетрагидродибензотиофен
ТГКК	–	тяжелый газойль каталитического крекинга

Список литературы

1 Носков, А. С. Разработка промышленных катализаторов для нефте(газо)химии: история, настоящее, будущее / А. С. Носков. //Совместное заседание Ученого совета Института катализа СО РАН и Президиума Сибирского отделения РАН. г. Новосибирск, 2023.

2 Heravi, M. Heteropolyacids as Highly Efficient and Green Catalysts Applied in Organic Transformations / M. Heravi, F. Bamoharram // Advances in Green and Sustainable Chemistry. – 2022. – P. 61–140.

3 Патент 2842972 C1 Российская Федерация, МПК B01J 21/04, B01J 37/04, B01J 37/02. Катализатор гидроочистки и способ его получения : № 2025101234 : заявл. 23.01.2025 : опубл. 04.07.2025 / Е. Г. Петрова, И. А. Архипова, С. В. Заглядова, В. В. Фадеев ; заявитель Публичное акционерное общество «Нефтяная компания «Роснефть».

4 Прогнозирование содержания сернистых соединений и общей серы в продуктах каталитического крекинга при переработке гидроочищенного и негидроочищенного нефтяного сырья / Г. Ю. Назарова, Е. Н. Ивашкина, А. А. Орешина, В. В. Мальцев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 3. – С. 204–215.

5 A Model of Catalytic Cracking: Catalyst Deactivation Induced by Feedstock and Process Variables / G. Y. Nazarova, E. N. Ivashkina, E. D. Ivanchina, M. Y. Mezhova // Catalysts. – 2022. – V. 12. – No. 1. – P. 98.

6 Рахматов, С. Ш. Гидроочистка / С. Ш. Рахматов // Modern Technologies in the Global Scientific Space. – 2022. – С. 205–208.

7 Горбач, Л. А. Состояние и тенденции развития нефтеперерабатывающей промышленности России / Л. А. Горбач // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 19. – С. 312–315.

8 Разработка математической модели процесса гидроочистки вакуумного газойля с учетом кинетических закономерностей реакций десульфирования и деазотирования / Н. И. Кривцова, Н. Н. Герасимова, К. Н. Туралин [и др.] // Теоретические основы химической технологии. - 2024. - Т. 58. - №3. - С. 316-328.

9 Уваркина, Д. Д. Регенерация и реактивация катализаторов гидроочистки / Д. Д. Уваркина // Нефтехимия. – 2024. – Т. 64. – № 1. – С. 19–41.

10 Catalyst deactivation during hydroprocessing of Maya heavy crude oil. (II) Effect of temperature during time–on–stream / J. Ancheyta, G. Betancourt, G. Centeno, G. Marroquín // Energy & Fuels. – 2003. – V. 17. – No. 2. – P. 462–467.

11 Ancheyta, J. Asphaltenes: Chemical Transformation during Hydroprocessing of Heavy Oils / J. Ancheyta, F. Trejo, M. S. Rana. – Boca Raton : CRC Press, 2009. – 424 p.

12 Климов, О. В. Защита катализаторов гидроочистки нефтяных фракций от механических примесей: экспериментальные исследования и расчет / О. В. Климов, С. И. Решетников, А. С. Носков // Катализ в промышленности. – 2023. – Т. 23. – № 6. – С. 70–79.

13 Galarraga, C. E. Kinetic models for upgrading athabasca bitumen using unsupported NiWMo catalysts at low severity conditions / C. E. Galarraga, C. Scott, H. Loria, P. Pereira-Almao // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2012. – V. 51. – No. 1. – P. 140–146.

14 Зегер, К. Е. Получение дизельного топлива с улучшенными экологическими характеристиками / К. Е. Зегер, В. Р. Котлер // Химия и технология топлив и масел. – 1996. – № 6. – С. 13–14.

15 Механохимическая активация как эффективный способ получения каталитических материалов / О. Н. Бакланова, О. А. Княжева, А. В. Василевич [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2022. – Т. 30. – № 1. – С. 17–28.

16 Химия нефти и газа : учебное пособие для вузов / под ред. В. А. Проскурякова, А. Е. Драбкина. – Ленинград : Химия, Ленинградское отделение, 1981. – 359 с.

17 Капустин, В. М. Химия и технология переработки нефти / В. М. Капустин, М. Г. Рудин. – Москва : Химия, 2013. – 496 с.

18 Ткачев, С. М. Технология переработки нефти и газа. Процессы глубокой переработки нефти и нефтяных фракций : учебно-методический комплекс для студентов. В 2 частях. Часть 1 / С. М. Ткачев. – Новополоцк : ПГУ, 2006. – 128 с.

19 Influence of Ni/Mo Ratio on Structure Formation of Ni–Mo Complex Compounds in $NiMo/Al_2O_3$ Catalysts for Selective Diene Hydrogenation / A. A. Salomatina, K. A. Nadeina, O. V. Klimov [et al.] // Energy & Fuels. – 2022. – V. 36. – No. 24. – P. 15088–15099.

20 Castañeda, L. C. Combined process schemes for upgrading of heavy petroleum / L. C. Castañeda, J. A. D. Muñoz, J. Ancheyta // Fuel. – 2012. – V. 100. – P. 110–127.

21 Механохимический синтез высокодисперсных карбидсодержащих катализаторов для гидроконверсии тяжелых нефтяных остатков / А. В. Василевич, О. Н. Бакланова, Д. В. Голинский [и др.] // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2018. – Т. 11. – № 4. – С. 564–574.

22 Каткевич, М. Д. Синтез и коллоидно-химические свойства молибденовых синей, полученных восстановлением глюкозой / М. Д. Каткевич, Н. И. Махова, Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – № 2 (118).

23 Effect of nitrogen compounds on the hydrocracking of heavy distillates / L. N. Osipov, A. V. Agafonov, V. A. Khavkin, S. P. Rogov // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 1965. – V. 8. – P. 1–4.

24 Kazakova, M. A. Sorbitol Derived Carbon Coated Alumina Composite as a Promising Support for CoMoS Hydrotreating Catalyst / M. A. Kazakova, M. V. Parfenov, G. V. Golubtsov // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2024. – V. 63. – No. 15. – P. 6577–6590.

25 Hydrothermal hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization over nickel-based catalysts in sub/supercritical water / J. Zhang, H. Li, H. Chen [et al.] // Fuel Processing Technology. – 2025. – V. 278. – P. 108332.

26 Kinetics of simultaneous hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation reactions using CoMoP/Al_2O_3 and NiMoP/Al_2O_3 / G. de S. Guedes Junior, I. G. Nascimento, M. Ahmad [et al.] // Chemical Engineering Science. – 2023. – V. 275. – P. 118725.

27 High–throughput experimentation based kinetic modeling of selective hydrodesulfurization of gasoline model molecules catalyzed by CoMoS/Al_2O_3 / E. Galand, F. Caron, E. Girard [et al.] // Catalysis Science & Technology. – 2023. – V. 13. – No. 6. – P. 1777–1787.

28 Charge effects on quinoline hydrodenitrogenation catalyzed by Ni–Mo–S active sites–A theoretical study by DFT calculation / S.-J. Ding, S.-Z. Peng, Z.-J. Yan [et al.] // Petroleum Science. – 2022. – V. 19. – No. 1. – P. 339–344.

29 Approaches to Description of the Composition and Properties of Vacuum Gas Oil for Constructing Mathematical Models of Deep Oil-Refining Processes / E. N. Ivashkina, G. Yu. Nazarova, A. Yu. Dement'ev [et al.] // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2024. – V. 58. – No. 5. – P. 1532–1544.

30 Cochetto, J. F. Thermodynamic equilibria of selected heterocyclic nitrogen compounds with their hydrogenated derivatives / J. F. Cochetto // Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development. – 1976. – V. 15. – P. 272–277.

31 Topsøe, H. Hydrotreating Catalysts: Science and Technology / H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massoth ; eds.: J. R. Anderson, M. Boudart. – Berlin : Springer, 1996. – 310 p.

32 Дзисько, В. А. Основы методов приготовления катализаторов / В. А. Дзисько. – Новосибирск : Наука, Сибирское отделение, 1983. – 264 с.

33 Intrinsic potential of alumina–supported CoMo catalysts in HDS: comparison between γC, γT, and δ-alumina / D. Laurenti, B. Phung-Ngoc, Ch. Roukoss [et al.] // Journal of Catalysis. – 2013. – V. 297. – P. 165–175.

34 Reactive adsorption desulfurization of model FCC gasoline on Ni-based adsorbents: Effect of active phase dispersion on activity and HDS/HYD selectivity / A. Botin, R. Bushevskii, A. Mozhaev [et al.] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2023. – V. 337. – P. 122946.

35 Bifunctional NiMo/HY–γ–Al_2O_3catalysts for an effective production of ultra-low sulfur diesel / C. Rasrendra, E. Maulidanti, S. Darlismawantyani [et al.] // Case Studies in Chemical and Environmental Engineering. – 2023. – V. 8. – P. 100427.

36 Ultradeep hydrodesulfurization of diesel: mechanisms, catalyst design strategies, and challenges / X. Weng, L. Cao, G. Zhang [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2020. – V. 59. – No. 49. – P. 21261–21274.

37 New insight into the support effect on HDS catalysts: evidence for the role of Mo-support interaction on the MoS_2 slab morphology / E. Garcia, J. Chen, E. Oliviero [et al.] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2020. – V. 260. – P. 1–13.

38 Efficient hydrodesulfurization catalysts based on Keggin polyoxometalates / J. North, O. Poole, A. Alotaibi [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2015. – V. 508. – P. 16–24.

39 Tanimu, A. Advanced hydrodesulfurization catalysts: A review of design and synthesis / A. Tanimu, K. Alhooshani // Energy and Fuels. – 2019. – V. 33. – No. 5. – P. 3781–3817.

40 Hydrocracking of Tetrahydronaphthalene for Preparation of Benzene and Alkylbenzene Catalyzed by Mo/Beta Sulfide Catalyst / F. J. Wang, H. Ge, M. Y. Guo [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2024. – V. 63. – No. 50. – P. 21708–21718.

41 Berhault, G. Metal sulfides: novel synthesis methods and recent developments / G. Berhault // New materials for catalytic applications. – Amsterdam : Elsevier, 2016. – P. 313–360.

42 CoMo/Al_2O_3 hydrotreating catalysts prepared from single Co_2Mo_{10}–heteropolyacid at extremely high metal loading / M. Nikulshina, A. Kokliukhin, A. Mozhaev, P. Nikulshin // Catalysis Communications. – 2019. – V. 127. – P. 51–57.

43 In situ Mössbauer emission spectroscopy studies of unsupported and supported sulfided Co-Mo hydrodesulfurization catalysts: Evidence for and nature of a Co-Mo-S phase / H. Topsøe, B. S. Clausen, R. Candia [et al.] // Journal of Catalysis. – 1981. – V. 68. – No. 2. – P. 433–452.

44 Справочник по растворимости. Т. 1. Бинарные системы. Кн. 1 / сост.: В. Б. Коган, В. М. Фридман, В. В. Кафаров ; отв. ред. В. В. Кафаров. – Москва ; Ленинград : Изд-во Акад. наук СССР, 1961. – 960 с.

45 New Mo–V based oxidic precursor for the hydrotreatment of residues / D. Soogund, P. Lecour, A. Daudin [et al.] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2010. – V. 98. – No. 1–2. – P. 39–48.

46 Betancourt, P. VNiMo sulfide supported on Al_2O_3: preparation, characterization and LCO hydrotreating / P. Betancourt, P. Marrero, S. Pinto-Castilla // Fuel Processing Technology. – 2013. – V. 114. – P. 21–25.

47 Synergy of acidity and morphology of micro-/mesoporous materials in the solid- acid alkylation of toluene with 1-decene / A. Sadovnikov, O. Arapova, V. Russo [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2022. – V. 61. – No. 5. – P. 1994–2009.

48 The role of zeolite catalysis in modern petroleum refining: contribution from domestic technologies / E. Naranov, K. Dement'ev, I. Gerzeliev [et al.] // Petroleum Chemistry. – 2019. – V. 59. – No. 3. – P. 247–261.

49 Mo-V-Phosphoric heteropoly acids and their salts: aqueous solution preparation – challenges and perspectives / V. Odyakov, E. Zhizhina, Y. Rodikova, L. Gogin // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2015. – V. 2015. – No. 22. – P. 3618–3631.

50 Синтез модифицированного катализатора для процесса жидкофазного алкилирования бензола этиленом / Д. Шавалеев, М. Павлов, Р. Басимова [и др.] // Нефтехимия. – 2020. – Т. 60. – № 5. – С. 686–692.

51 Гидроочистка среднедистиллятной фракции на сульфидных катализаторах, содержащих кристаллические пористые алюмосиликаты / Е. Наранов, О. Голубев, А. Гусева [и др.] // Нефтехимия. – 2020. – Т. 60. – № 6. – С. 773–777.

52 Enhanced HDS and HYD activity of sulfide Co–PMo catalyst supported on alumina and structured mesoporous silica composite / A. Glotov, A. Vutolkina, N. Vinogradov [et al.] // Catalysis Today. – 2021. – V. 377. – P. 82–91.

53 Templated self-assembly of ordered mesoporous silica on clay nanotubes / A. Glotov, N. Leshakov, A. Stavitskaya [et al.] // Chemistry Communications. – 2019. – V. 55. – No. 38. – P. 5507–5510.

54 Architectural design of core-shell nanotube systems based on aluminosilicate clay / A. Stavitskaya, M. Rubtsova, A. Glotov [et al.] // Nanoscale Advances. – 2022. – V. 4. – No. 13. – P. 2823–2835.

55 Core-shell catalysts with CoMoS phase embedded in clay nanotubes for dibenzothiophene hydrodesulfurization / Al. Pimerzin, A. Vutolkina, N. Vinogradov [et al.] // Catalysis Today. – 2022. – V. 397. – P. 121–128.

56 Ванадийсодержащие гетерополикислоты структуры Кеггина как прекурсоры сульфидных катализаторов. Закономерности превращения дибензотиофена и нафталина на непромотированных Mo-V-катализаторах / В. Тимошкина, С. Юдинцев, Е. Френкель, Ал. Пимерзин // Нефтехимия. – 2022. – Т. 62. – № 5. – С. 691–700.

57 Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark [et al.] // Pure and Applied Chemistry. – 2015. – V. 87. – No. 9–10. – P. 1051–1069.

58 Activity enhancement of ceria-supported Co-Mo bimetallic catalysts by tuning reducibility and metal enrichment / B. Fang, Z. Qi, F. Liu [et al.] // Journal of Catalysis. – 2022. – V. 406. – P. 231–240.

59 Study of the decomposition pathway of 12-molybdophosphoric acid in aqueous solutions by micro Raman spectroscopy / D. Bajuk–Bogdanović, S. Uskoković–Marković, R. Hercigonja [et al.] // Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2016. – V. 153. – P. 152–159.

60 Temperature–programmed reduction study of sulfide $CoMo/Al_2O_3$ hydrodesulfurization catalysts / B. Scheffer, N. J. J. Dekker, P. J. Mangnus, J. A. Moulijn // Journal of Catalysis. – 1990. – V. 121. – No. 1. – P. 31–46.

61 Comparison of the intraparticle diffusion of DBT and 4,6-DMDBT in HDS over different mesostructured silica-based catalysts / B. Wang, Z. Chen, T. Jiang [et al.] // Fuel. – 2022. – V. 324. – P. 32–48.

62 Никитина, Е. А. Гетерополисоединения / Е. А. Никитина. – Москва : Госхимиздат, 1962. – 420 с.

63 Devanneaux, J. Hydrogenolysis and hydrogenation of thiophenic compounds on a cobalt–molybdenum/alumina catalyst / J. Devanneaux, J. Maurin // Journal of Catalysis. – 1981. – V. 69. – No. 1. – P. 202–205.

64 Saleh, T. A. Global trends in technologies and nanomaterials for removal of sulfur organic compounds: Clean energy and green environment / T. A. Saleh // Journal of Molecular Liquids. – 2022. – V. 359. – P. 119340.

65 Влияние модифицирования носителя диоксидом титана на свойства Mo-содержащих катализаторов гидроочистки / Х. А. К. Аль-Джашами, П. А. Никисультьев, А. В. Можаев [и др.]. // Катализ в промышленности. – 2022. – Т. 22. – № 4. – С. 52–61.

66 Catalytic hydroprocessing of oil residues for marine fuel production / E. Parkhomchuk, K. Fedotov, A. Lysikov [et al.] // Fuel. – 2023. – V. 341. – P. 127714.

67 Processing of heavy residual feedstock on Mo/Al_2O_3-catalytic systems obtained using polyoxomolybdate compounds / A. S. Akimov, N. N. Sviridenko, M. A. Morozov [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – V. 597. – No. 1. – P. 012015.

68 Liu, J. Influence of Ni on the active phase and hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization activities of MoS_2 catalysts / J. Liu, W.-y. Li, J. Feng, X. Gao // Journal of Fuel Chemistry and Technology. – 2021. – V. 49. – No. 10. – P. 1513–1521.

69 Mechanistic studies and kinetics of the desulfurization of 2-phenylcyclohexanethiol over sulfided Mo, Ni–Mo, and Co–Mo on γ-Al_2O_3 / X. Li, X. R. Zhou, L. Wang [et al.] // Journal of Catalysis. — 2021. — Vol. 403. — P. 43–55.

70 Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over bulk CoP and Co_2P catalysts with stoichiometric P/Co ratios / H. Zhou, X. Li, R. Prins [et al.] // Journal of Catalysis. – 2021. – V. 394. – P. 167–180.

71 Characterization and HDS activity of Mo and NiMo sulfided catalyst prepared by thioglycolic acid assisted hydrothermal deposition method / L. Kaluža, R. Palcheva, K. Jirátová [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V. 903. – P. 163925.

72 Rodikova, Y. Industrially Promising Catalytic Processes Involving Molybdovanadophosphoric Heteropoly Acid Solutions / Y. Rodikova, E. Zhizhina // Kinetics and Catalysis. – 2024. – V. 65. – No. 5. – P. 605–622.

73 Gooneh-Farahani, S. A review of advanced methods for ultra-deep desulfurization under mild conditions and the absence of hydrogen / S. Gooneh-Farahani, M. Anbia // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2023. – V. 11. – No. 1. – P. 108997.

74 Promotion of boron phosphate on the NiMoAl catalyst for hydroprocessing FCC slurry oil / C. Liu, C. Tu, Q. Chen [et al.] // Carbon Resources Conversion. – 2022. – V. 5. – No. 3. – P. 240–247.

75 Neodymium-modified molybdenum blue nanoclusters alleviate intervertebral disc degeneration by reshaping the osteoimmune microenvironment / Y. Wang, X. Zhang, L. Liu [et al.] // Advanced Functional Materials. — 2025. — Vol. 35, iss. 18. — Art. 2415174.

76 Ландау, М. В. Катализаторы на основе молибдена и вольфрама для процессов гидропереработки нефтяного сырья : тематический обзор / М. В. Ландау, Б. К. Нефедов, Л. Н. Алексеенко. – Москва : ЦНИИТЭнефтехим, 1985. – 81 с.

77 Effects of surfactants on the sulfurization and hydrogenation activities of Anderson-type Co–Mo heteropolyacid catalysts / Q. Li, J. X. Jiang, Z. T. Xiao [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2024. – V. 688. – P. 119999.

78 Modifying the active phase structure of Ni_2P/Al_2O_3 by Ga introduction for improved hydrodesulfurization of diesel / S. H. Zhou, Z. J. Wu, J. X. Liu [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2024. – V. 479. – P. 147776.

79 Берг, Г. А. Каталитическое гидрооблагораживание нефтяных остатков / Г. А. Берг, С. Г. Хабибуллин. – Ленинград : Химия, Ленинградское отделение, 1986. – 192 с.

80 The role of Nb_2O_5 in controlling metal–acid sites of CoMoS/γ-Al_2O_3 catalyst for the enhanced hydrodeoxygenation of guaiacol into hydrocarbons / L. Xu, W. H. Wang, B. Liu [et al.] // Journal of Catalysis. – 2022. – V. 453. – P. 19–28.

80 Hybrid alumina–1D titania nanotube materials as supports for NiMo catalysts with improved activity in hydrodesulfurization / L. J. Rodríguez Castillo, J. I. Bello Barrera, J. C. Morales-Ortuño [et al.] // Chemical Physics Letters. – 2023. – V. 813. – P. 140300.

81 Synthesis and characterization of lanthanum-modified pseudoboehmite – The precursor of alumina supports and catalysts / V. Danilevich, K. Nadeina, E. Gerasimov [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2022. – V. 335. – P. 111800.

82 Mo promoted Ni–ZrO_2 co-precipitated catalysts for green diesel production / N. Nikolopoulos, E. Kordouli, L. Sygellou [et al.] // Chemical Engineering Science. – 2023. – V. 270. – P. 118540.

83 Hydrotreating catalyst composition and processes therefor and therewith : Pat. 6090274 US : MPC7 C10G45/12 / Wu Anhsiang, Drake Charles A. ; assignee: Phillips Petroleum Co. – No. 09/221814 ; filed 29.12.1998 ; publ. 18.07.2000.

84 Process for producing hydrodesulfurization catalysts and hydrodesulfurizing gas oil therewith : Pat. 6063265 US : MPC7 C10G45/04 / Osamu C., Kazushi U., Mitsugu Y. [et al.] ; assignees: Cosmo Oil Co., Ltd., Petroleum Energy Center. – No. 08/851927 ; filed 06.05.1997 ; publ. 16.05.2000.

85 12-Molybdophosphoric acid as starting material for Ni–Mo/Al_2O_3 hydrodesulfurization catalysts / Y. Okamoto, T. Gomi, Y. Mori [et al.] // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1983. – V. 22. – No. 3–4. – P. 417–420.

86 Effects of HY addition on NiMoS active phase of NiMo(NH_3) impregnated NiMo/Al_2O_3–HY and its role in 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization / Y. Z. Dong, X. H. Yu, Z. H. Wang [et al.] // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2023. – V. 117. – P. 172–187.

87 Atomic decoration of MoS_2 using Fe, Co or Ni for highly efficient and selective hydrodesulfurization / N. Pu, A. P. Hu, Q. H. Yang [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2024. – V. 499. – P. 156100.

88 Jian, M. Mechanism of the Hydrodenitrogenation of Quinoline over NiMo(P)/Al_2O_3 Catalysts / M. Jian, R. Prins // Journal of Catalysis. – 1998. – V. 179. – No. 1. – P. 18–27.

89 Ferromagnetic MoS_2 nanosheets exfoliated by oxidation intercalation and organic carbon source reduction / F. Yang, F. Yin, Z. Y. Chen [et al.] // Materials Letters. – 2024. – V. 355. – P. 135514.

90 Sardivand-Chegini, I. Keggin-type polyoxometalates/Amberlite nanocomposites as efficient catalysts for the aqueous oxidation of sulfides: Crucial roles of mono–iron and mono–manganese substituents / I. Sardivand-Chegini, S. Zakavi, M. A. Rezvani // Inorganic Chemistry Communications. – 2024. – V. 169. – P. 4923–4928.

91 Investigation of spillover effect in hydrotreating catalysts based on Co_2Mo_{10}-heteropolyanion and cobalt sulphide species / Al. Pimerzin, P. Nikulshin, A. Mozhaev [et al.] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2015. – V. 168–169. – P. 113076.

92 Харламова, Д. Повторное диспергирование частиц молибденовых синей, полученных с использованием аскорбиновой кислоты / Д. Харламова, М. Мячина, Н. Гаврилова // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – №. 7. – С. 80–82.

93 CoMoS HDS catalysts supported on hierarchical halloysite and MCM–41 core-shell composite: Structural features and catalytic behavior study / N. Vinogradov, Al. Pimerzin, A. Vutolkina, A. Glotov // Materials Today Chemistry. – 2024. – V. 36. – P. 101941.

94 Sustainable Al_2O_3 nanoparticles in catalytic pyrolysis: Unlocking high-yield bio-oil from Melia azedarach fruit biomass with comprehensive physicochemical analysis / S. Ameen, Z. Hussain, M. I. Din [et al.] // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2024. – V. 181. – P. 106635.

95 Exceptional mechanical properties and wear behavior of Al_2O_3 nanoparticle reinforced Ni–W–P coatings / H. Kousar, M. A. Umer, K. Shehzad [et al.] // Tribology International. – 2024. – V. 194. – P. 109533.

96 From Conventional to Sustainable Catalytic Approaches for the Heterocyclic Synthesis / C. Rizzo, A. Pace, I. Pibiri [et al.] // ChemSusChem. – 2024. – V. 17. – No. 4. – P. 1604.

97 Structural, thermal and optical properties of nickel nanomaterial synthesized by the open-air heat treatment method / M. Fares, M. Messaoudi, K. Negara, M. Y. Debili // Journal of Crystal Growth. – 2023. – V. 623. – P. 127406.

98 Catalytic performance of CoMoW Sulfide catalysts supported on hierarchically structured porous silicas for HDS reactions / M. A. López-Mendoza, R. Nava, B. Millán-Malo [et al.] // Chemical Engineering Journal Advances. – 2023. – V. 14. – P. 100454.

99 A review on synthesis and modification of cobalt-molybdenum based sulfides as hydrogen and oxygen evolution catalysts for water electrolysis / J. Zhang, C. L. Hu, P. Deng, Y. H. Yin // Chemistry of Inorganic Materials. – 2024. – V. 3. – P. 100043.

100 The influence of B and P in the impregnating solution on the properties of $NiMo/Al_2O_3$ catalysts for VGO hydrotreating / K. Nadeina, M. Kazakov, I. Danilova [et al.] // Catalysis Today. – 2019. – V. 329. – P. 124–134.

101 Beal, R. W. Vibrational Behavior of the $-NO_2$ Group in Energetic Compounds / R. W. Beal, T. B. Brill // Applied Spectroscopy. – 2005. – V. 59. – N. 10. – P. 1194–1202.

102 Беккер, Ю. Спектроскопия / Ю. Беккер. – Москва : Техносфера, 2009. – 527 с.

103 Защита катализаторов гидроочистки нефтяных фракций от механических примесей: экспериментальные исследования и расчет / И. А. Мик, О. П. Кленов, М. О. Казаков [и др.] // Катализ в промышленности. – 2023. – Т. 23, № 6. – С. 70–79.

104 Romanova, I. Preparation of Cu, Ni and Co oxides by a citric acid-aided route: Effect of metal ions on thermal decomposition and morphology / I. Romanova, S. Kirillov // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2018. – V. 132. – No. 1. – P. 503–512.

105 Combined HR TEM and STEM-EDX evaluation – The key to better understanding of the Co–Mo sulfide active phase in real–life Co–Mo–P/Al_2O_3 catalysts / S. Eijsbouts, L. C. A. van den Oetelaar, M. Rayner [et al.] // Journal of Catalysis. – 2021. – V. 403. – P. 56–73.

106 He, S. S. Tetradecylamine-induced assembly of Mo and Al precursors to prepare efficient NiMoS/Al_2O_3 catalysts for ultradeep hydrodesulfurization / S. S. He, T. T. Huang, Y. Fan // Applied Catalysis B: Environmental. – 2022. – V. 317. – P. 121801.

107 Effectiveness of Mo, NiMo, and CoMo catalysts for co-hydroprocessing furfural–acetone aldol condensation adducts with atmospheric gas oil to produce biofuels / H. De Paz Carmona, Ja. Kocík, J. M. Hidalgo Herrador, A. Vráblík // Fuel. – 2024. – V. 355. – P. 129489.

108 Influence of the alumina crystal phase on the performance of CoMo/Al_2O_3 catalysts for the selective hydrodesulfurization of fluid catalytic cracking naphtha / J. Cao, J. Xia, Y. Zhang [et al.] // Fuel. – 2021. – V. 289. – P. 119843.

109 Выбор оптимальных условий гидроочистки пиролизного дистиллята и изучение воздействия катализатора / А. Хурмаматов, К. Ахмедова, Г. Сидиков, У. Рахмонов // Наука и инновационное развитие. – 2025. – Т. 8. – № 4. – С. 8–18.

110 Characterization of basic nitrogen compounds isolated with $FeCl_3$ in vacuum gas oil and its hydrotreated product / T. Lai, Y. Mao, W. Wang [et al.] // Fuel. – 2019. – V. 262. – P. 116523.

111 V-Containing Heteropoly Acids with Keggin Structure as Precursors of Sulfide Catalysts: Regularities of the Convertion of Dibenzothiophene and Naphthalene on Nonpromoted Mo–V Catalysts / V. Timoshkina, S. V. Yudintsev, E. D. Frenkel, A. A. Pimerzin // Petroleum Chemistry. – 2022. – V. 62. – No. 7. – P. 779–787.

112 Исследование структуры и термостойкости нонамолибдоникелата (IV) аммония на поверхности оксида алюминия для получения катализаторов гидроочистки средних дистиллятов / Р. С. Нагиев, А. Д. Бадикова, И. М. Борисов [и др.] // Башкирский химический журнал. – 2024. – Т. 31. – № 1. – С. 50–56.

113 Солманов, П. Разработка катализаторов гидроочистки, устойчивых к дезактивации / П. Солманов, Н. Максимов, И. Докучаев, В. Тыщенко // Научный журнал Российского газового общества. – 2024. – № 2 (44). – С. 88–96.

114 Архипова, И. Исследование активности триметаллических катализаторов в процессе гидроочистки смесевой дизельной фракции / И. Архипова, Е. Петрова, В. Фадеев // Химия и технология топлив и масел. – 2024. – № 3 (643). – С. 23–29.

115 Ионообменный синтез молибденовых синей с использованием глюкозы в качестве восстановителя / С. Доброва, О. Жилина, М. Мячина [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36. – № 13 (262). – С. 75–77.

116 $CoMo/Al_2O_3$ hydrotreating catalysts prepared from single Co_2Mo_{10}-heteropolyacid at extremely high metal loading / M. Nikulshina, A. Kokliukhin, A. Mozhaev, P. Nikulshin // Catalysis Communications. – 2019. – V. 127. – P. 51–57.

117 Кинетика каталитического гидродесульфидирования дибензотиофена / И. Борисов, Р. Нагиев, А. Бадикова [и др.] // Российский химический журнал. – 2024. – Т. 68. – № 3. – С. 54–61.

118 Экологически безопасный способ синтеза никелевых катализаторов гидрогенизации / А. Латыпова, Д. Филиппов, О. Лефедова [и др.] // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2019. – Т. 62. – № 9. – С. 46–52.

119 Ishutenko, D. The effect of carrier in KCoMoS-supported catalysts for hydro-upgrading of model FCC gasoline / D. Ishutenko, Yu. Anashkin, P. Nikulshin // Applied Catalysis B: Environmental. – 2019. – V. 259. – P. 118041.

120 Study of hydrotreating performance of trimetallic $NiMoW/Al_2O_3$ catalysts prepared from mixed MoW Keggin heteropolyanions with various Mo/W ratios / M. Nikulshina, A. Mozhaev, C. Lancelot [et al.] // Journal of Catalysis. – 2021. – V. 403. – P. 141–159.

121 Catalysts Based on High-Vanadium Solutions of Molybdovanadophosphoric Heteropolyacids: Achievements, Challenges, and Prospects / E. Zhizhina, L. Gogin, Y. Rodikova, V. Bukhtiyarov // Kinetics and Catalysis. – 2021. – V. 62. – No. 2. – P. 197–232.

122 Activity of $Mo(W)_2S$/SBA–15 Catalysts Synthesized from SiMoW Heteropoly Acids in 4,6-Dimethyldibenzothiophene Hydrodesulfurization / A. Kokliukhin, M. Nikulshina, A. Sheldaisov-Meshcheriakov [et al.] // Petroleum Chemistry. – 2019. – V. 59. – No. 12. – P. 1293–1299.

123 Organic Additives for Hydrotreating Catalysts: A Review of Main Families and Action Mechanisms / L. Oliviero, F. Maugé, P. Afanasiev [et al.] // Catalysis Today. – 2021. – V. 377. – P. 3–16.

124 Effects of Saccharose Passivation on Oxidation Resistance and Hydrodesulfurization Activity of Sulfurized $NiMo/Al_2O_3$ Catalyst / B. Zhao, M. Wen, Y. Li [et al.] // Langmuir. – 2026. – V. 42. – No. 6. – P. 5179–5192.

125 Modulating Crystallization of MoS_2 Nanostructures by Dimethyl Sulfoxide for Enhanced Hydrodesulfurization / T. Zhang, Z. Bai, L. Wang [et al.] // ACS Applied Nano Materials. – 2023. – V. 6. – No. 23. – P. 21752–21762.

126 Chen, J. Few-Layered Defect-Rich MoS_2 Nanosheets with Ni Doping as Catalysts for Efficient Hydrodesulfurization Reaction / J. Chen, S. Wu, X. Zhang, Y. Liu // ACS Applied Nano Materials. – 2023. – V. 6. – No. 20. – P. 18812–18822.

127 Surfactant–Confined Synthesis of CoMoS Catalysts Using Polyoxometalate Precursors for Superior Fuel Hydrodesulfurization / T. Huang, Q. Peng, H. Gai, Y. Fan // Energy & Fuels. – 2021. – V. 35. – No. 3. – P. 2402–2415.

128 Hydrocarboxylation of Olefins Catalyzed by Polyoxometalate-Anchored Palladium Single-Atom Catalysts / Y. Ma, Y. Jiang, X. Wei [et al.] // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2022. – V. 10. – No. 47. – P. 15389–15401.

129 Aldehyde-Assisted Aerobic–Oxidative Desulfurization of HDS Diesel Fuels by a Highly Effective Heterogeneous V–Substituted Keggin-Type Semiorganic Catalyst: Modeling of Experimental Design and Mechanistic and Kinetic Insights / A. Maalaoui, H. Guedidi, M. Rzaigui, S. Akriche // Energy & Fuels. – 2024. – V. 38. – No. 2. – P. 1319–1329.

130 Rezvani, M. A. Synthesis and Characterization of New Substituted Sandwich-Type Polyoxometalate-Based Inorganic-Organic Hybrid Nanocomposites for Catalytic Oxidative Desulfurization of Real Gasoline / M. A. Rezvani, N. Jafari // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2021. – V. 60. – No. 20. – P. 7599–7610.

131 Improving Both the Activity and Selectivity of CoMo/δ-Al_2O_3 by Phosphorous Modification for the Hydrodesulfurization of Fluid Catalytic Cracking Naphtha / C. Zhang, Y. Zhang, H. Zheng [et al.] // Energy & Fuels. – 2022. – V. 36. – No. 7. – P. 3825–3834.

132 Ahmadian, M. Oxidative Desulfurization of Liquid Fuels Using Polyoxometalate-Based Catalysts: A Review / M. Ahmadian, M. Anbia // Energy & Fuels. – 2021. – V. 35. – No. 13. – P. 10347–10373.

133 Genesis of Active Phase and Support Effect in Ultradispersed Mo Sulfide Catalysts / D. Ryaboshapka, T. Len, P. Bargiela [et al.] // ACS Catalysis. – 2023. – V. 13. – No. 15. – P. 10511–10526.

134 High-Performance Ni–Al Catalysts for Hydrogenation of C_5/C_9 Petroleum Resins: Effects of Catalyst Composition on Dispersibility, Stability, and Reaction Kinetics / F. Lin, G. Cui, T. Ge [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2026. – V. 65. – No. 4. – P. 2085–2107.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А. 1 – Полная матрица синтезированных каталитических систем

Тип носителя	Температура, °С				
	25	100	200	300	400
Co+LK+MC–композит					
АО–1	Co+LK+MC /25	Co+LK+MC /100	Co+LK+MC /200	Co+LK+MC /300	Co+LK+MC /400
Co+MC–композит					
АО–1	Co+MC /25	Co+MC /100	Co+MC /200	Co+MC /300	Co+MC /400
MC+LK–композит					
АО–1	MC+LK /25	MC+LK /100	MC+LK /200	MC+LK /300	MC+LK /400
[Co+LK]+MC–композит					
АО–1	[Co+LK]+MC /25	[Co+LK]+MC /100	[Co+LK]+MC/ 200	[Co+LK]+MC /300	[Co+LK]+MC /400
MC+[Co+LK]+композит					
АО–1	MC+[Co+LK] /25	MC+[Co+LK] /100	MC+[Co+LK]/ 200	MC+[Co+LK] /300	MC+[Co+LK] /400
Ni–композит					
АО–1	Ni/25	Ni/100	Ni/200	Ni/300	Ni/400
Ni+MC–композит					
АО–1	Ni+MC /25	Ni+MC /100	Ni+MC /200	Ni+MC/300	Ni+MC /400
Ni+LK–композит					
АО–1	Ni+LK /25	Ni+LK /100	Ni+LK /200	Ni+LK /300	Ni+LK /400
LK–композит					
АО–1	LK/25	LK/100	LK/200	LK/300	LK/400
Ni+LK+MC–композит					
АО–1	Ni+LK+MC /25	Ni+LK+MC /100	Ni+LK+MC /200	Ni+LK+MC /300	Ni+LK+MC /400
[Ni+LK]+MC–композит					
АО–1	[Ni+LK]+MC /25	[Ni+LK]+MC /100	[Ni+LK]+MC /200	[Ni+LK]+MC /300	[Ni+LK]+MC /400
MC+[Ni+LK]–композит					
АО–1	MC+[Ni+LK] /25	MC+[Ni+LK] /100	MC+[Ni+LK]/ 200	MC+[Ni+LK] /300	MC+[Ni+LK] /400

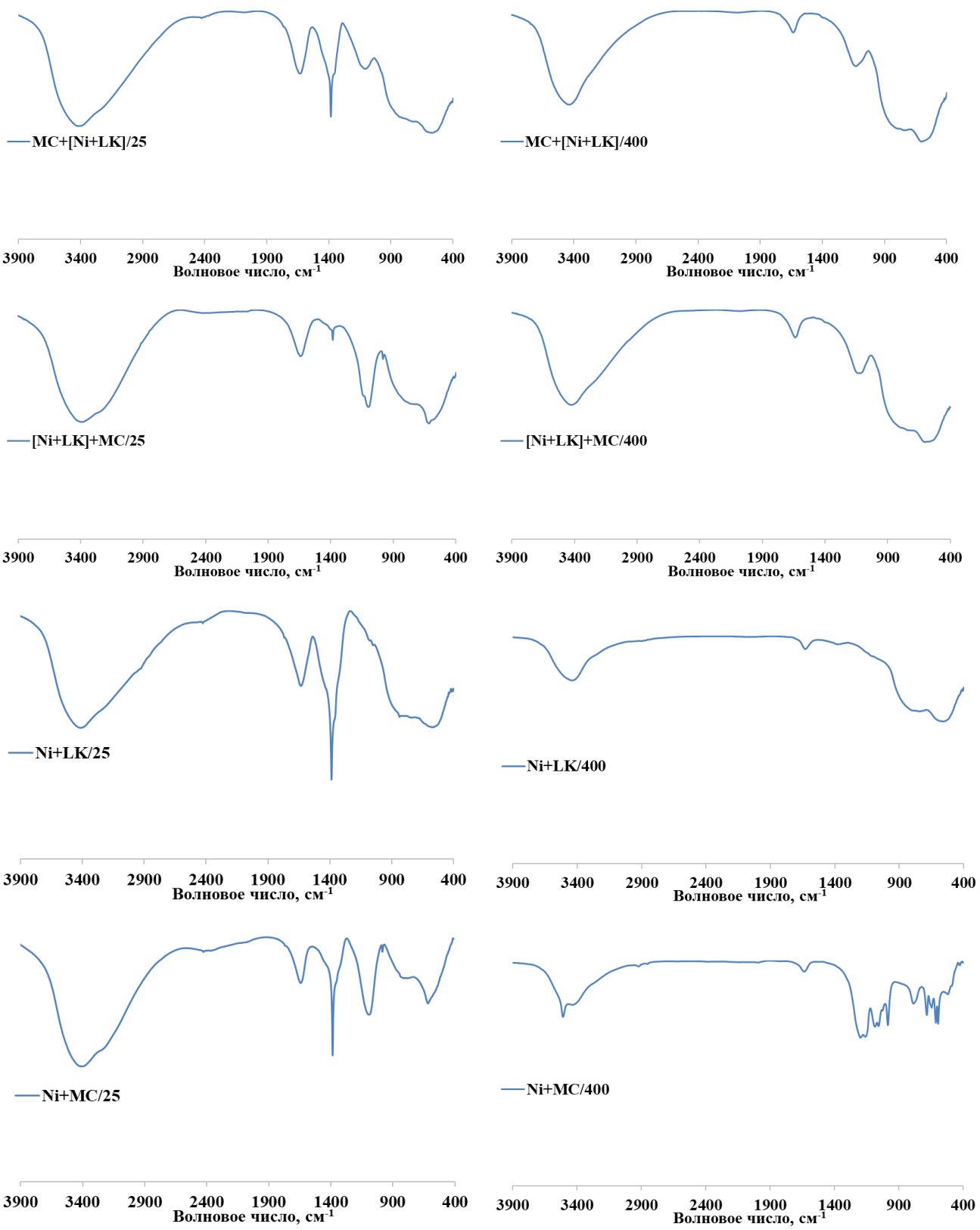


Рисунок А. 1 – ИК-спектры Ni-содержащих каталитических систем

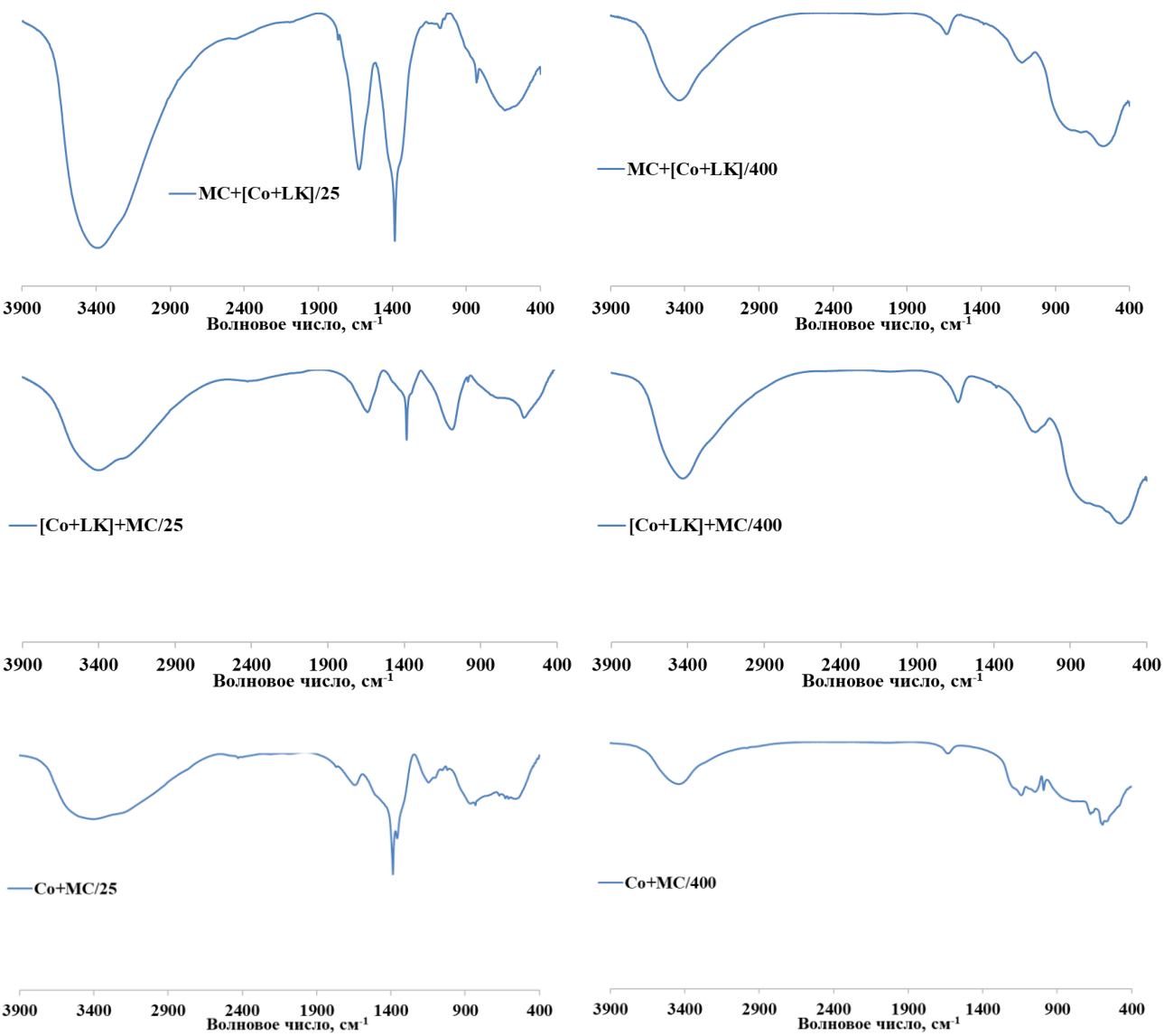


Рисунок А. 2 – ИК-спектры Co-содержащих каталитических систем

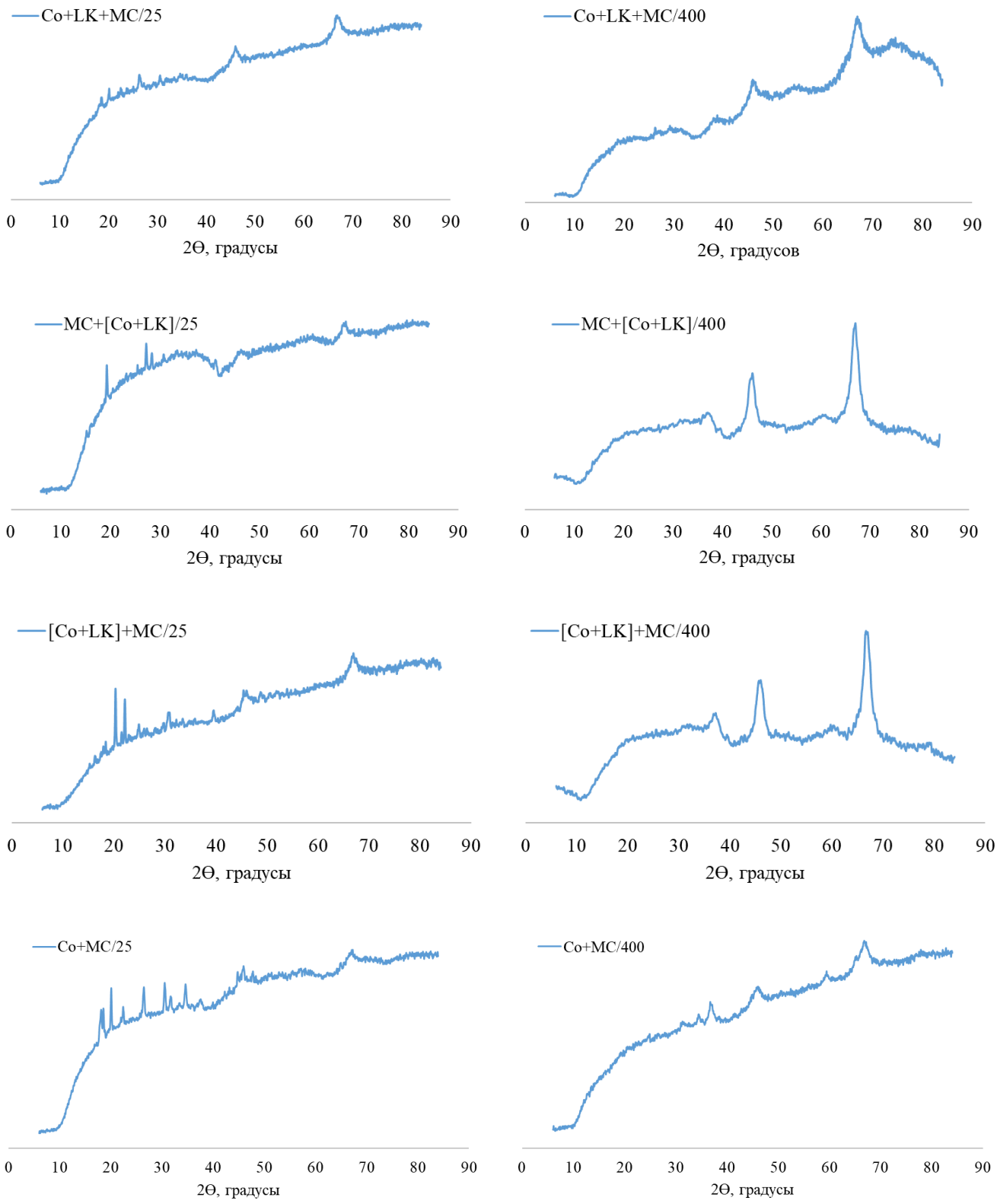


Рисунок А. 3 – Дифрактограммы Co-содержащих каталитических систем

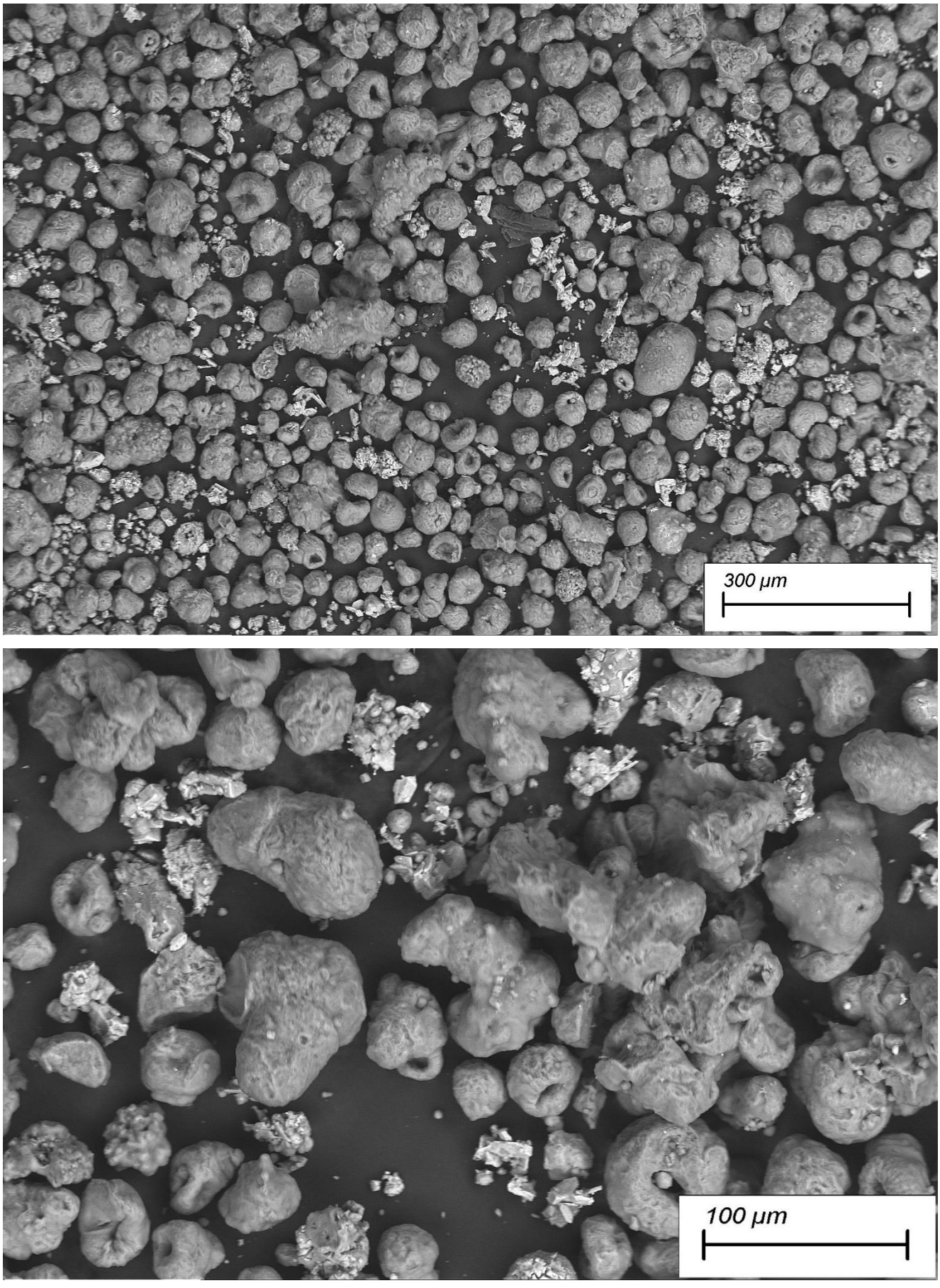


Рисунок А. 4 – Микрофотографии образца Ni+LK+MC/400

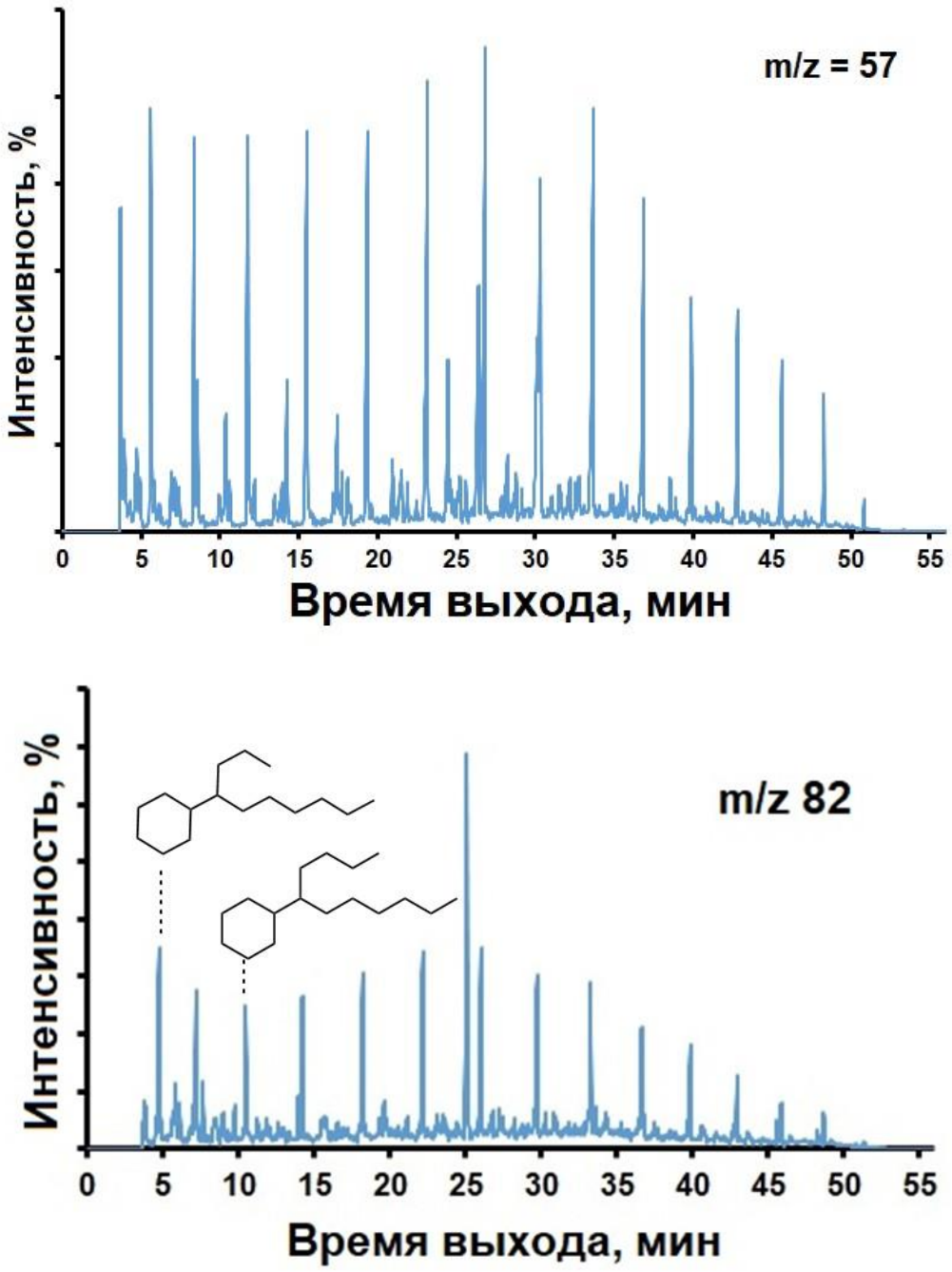


Рисунок А. 5 – Масс-хроматограммы исходной дизельной фракции по ионам с m/z = 57 (алканы) и m/z = 82 (циклоалканы)

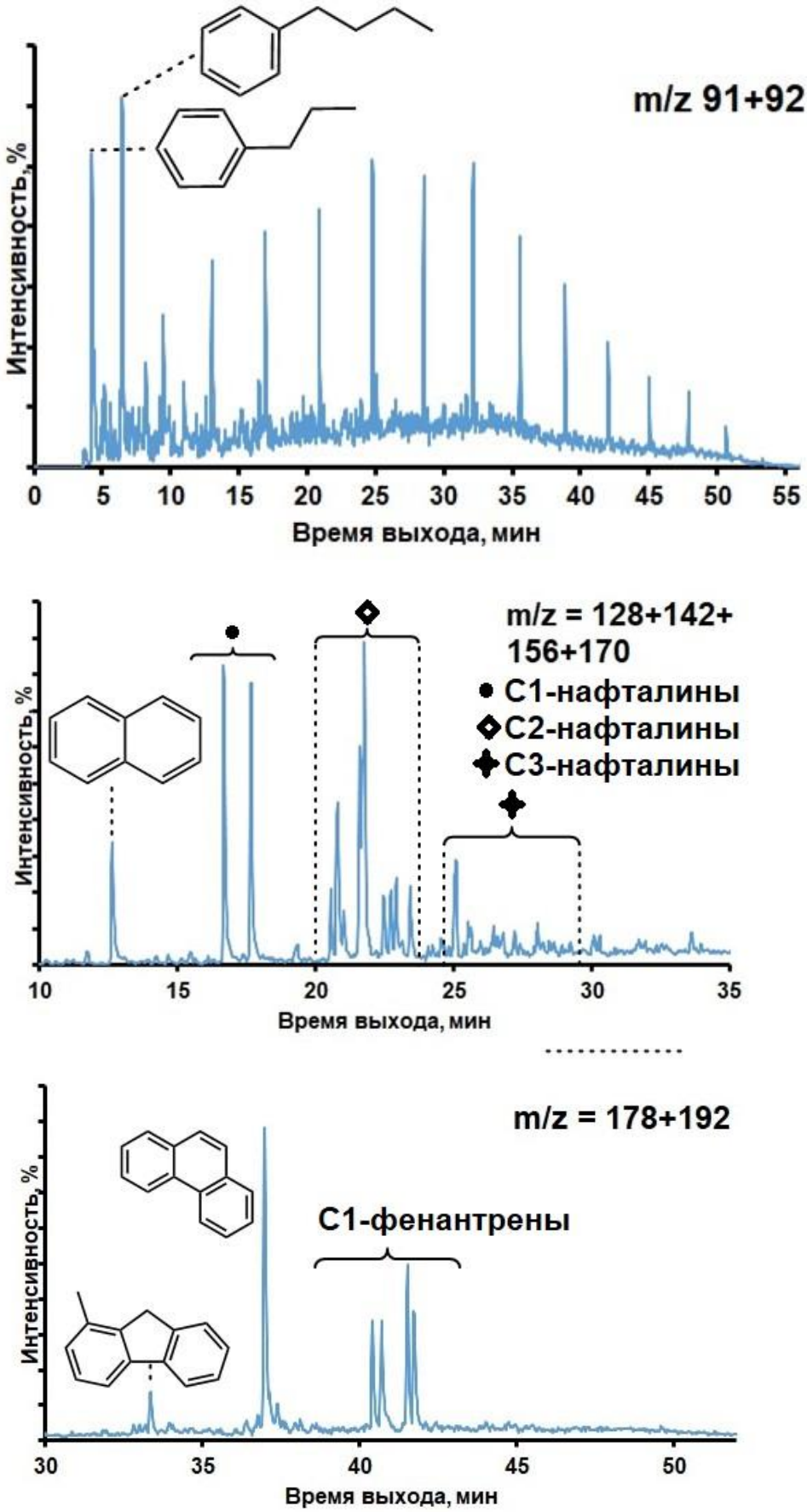


Рисунок А. 6 – Масс-хроматограммы исходной дизельной фракции по ионам с m/z = 91+92 (арены), m/z = 128+142+156+170 (нафталины) и m/z = 178+192 (фенантрены)

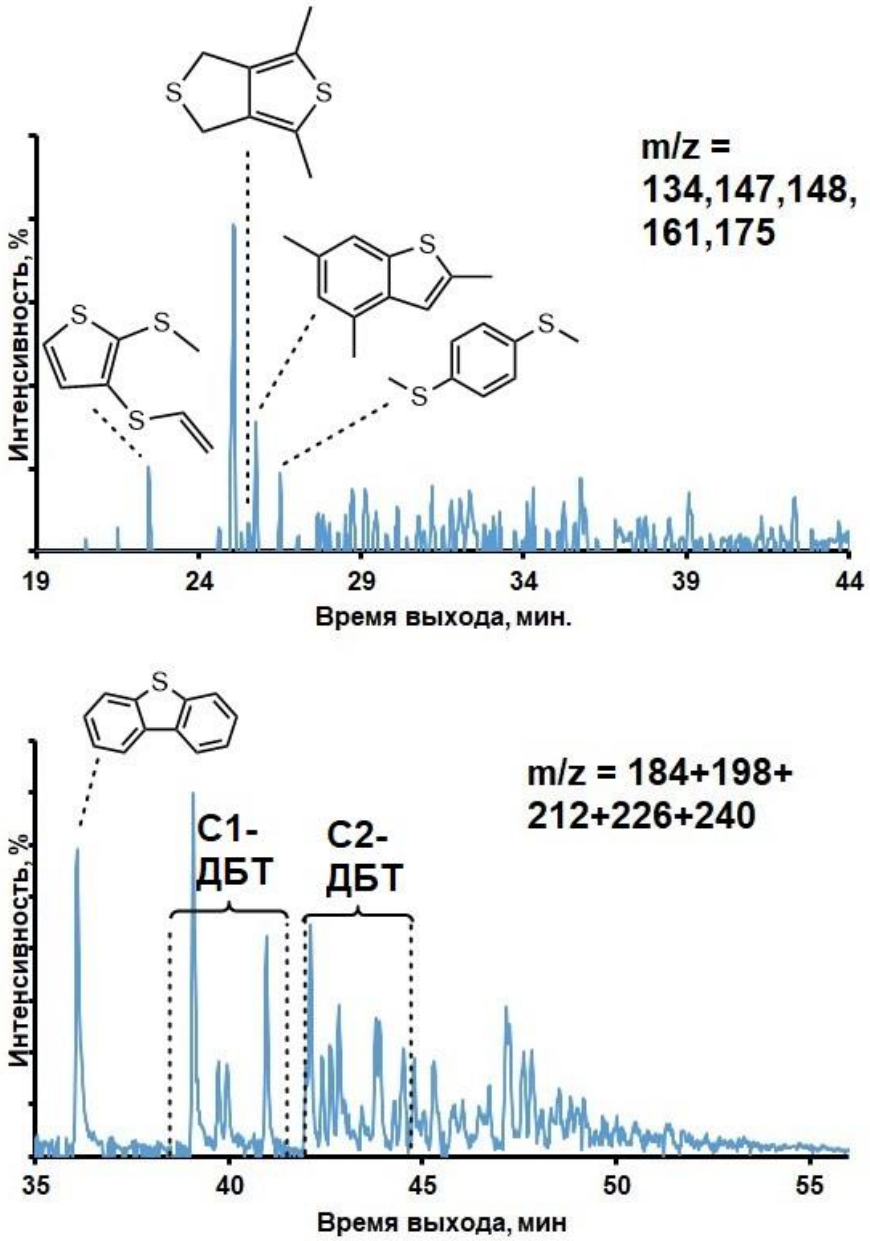


Рисунок А. 7 – Масс-хроматограммы исходной дизельной фракции по ионам с m/z = 134+147+148+161+175 (бензотиофены), m/z = 184+198+212+226+240 (дибензотиофены)