

Максимов Николай Михайлович

**ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЕЛЫХ
ОСТАТОЧНЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ И ПРОДУКТОВ ИХ
ДЕСТРУКТИВНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ В ПРИСУТСТВИИ
Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРОВ**

1.4.12. – Нефтехимия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Работа выполнена на кафедре «Химическая технология переработки нефти и газа» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет».

Научный консультант: доктор технических наук, доцент

Тыщенко Владимир Александрович

Официальные оппоненты: **Ахметов Арслан Фаритович**

заслуженный деятель науки РФ,

доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Капустин Владимир Михайлович

доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»

Смоликов Михаил Дмитриевич

доктор химических наук, ФГБУН «ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал)

Ведущая организации: ООО «Объединенный центр исследований и разработок»(НК «Роснефть»)

Защита диссертации состоится 13 сентября 2022 г. в 14 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета 24.2.377.03 (Д 212.217.05) ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» по адресу: 443100, Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет».

Автореферат разослан «___» июня 2022 года.

Отзывы по данной работе в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, направлять по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, СамГТУ, ученому секретарю диссертационного совета. Тел./факс (846)-332-21-22, e-mail: orgchem@samgtu.ru.

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.2.377.03 (Д 212.217.05)

кандидат химических наук, доцент

Е.А. Ивлева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы и степень ее разработанности.

Последние два десятилетия в РФ ознаменованы последовательным и неуклонным ужесточением требований к качеству получаемых топлив, масел и углеродных материалов. Низкое качество данных нефтепродуктов во многом обусловлено наличием гетероатомных органических соединений в составе исходного сырья и может быть существенно улучшено в процессе гидроочистки.

Катализаторы процесса гидроочистки являются высокотехнологичным продуктом, предметом know-how, что на фоне вводимых санкций, делает критически важным для технологического суверенитета РФ в данной области разработку отечественных промышленных образцов.

Исследованию приемов увеличения активности катализаторов гидроочистки посвящено подавляющее количество работ, опубликованных за последние 10-20 лет. К настоящему времени в значительной степени изучены механизмы реакций гидрогенолиза сера-, азот-, кислородсодержащих и металлорганических соединений нефтяного сырья и продуктов деструктивной переработки, сформировано представление о структуре и функционировании отдельных сульфидных кластеров активной фазы катализаторов, отработаны приемы увеличения активности на стадии синтеза. Необходимо отметить, что исследования взаимного влияния сырья и катализатора, так же как и взаимного влияния компонентов сырья (особенно полученного в процессах деструктивной переработки) проводятся в существенно меньшей степени, что приводит к противоречивости результатов, получаемых в различных лабораториях, и, как следствие, их ограниченной теоретической значимости и практической применимости.

Следовательно, изучение совместных химических превращений компонентов тяжелых и остаточных нефтяных фракций и продуктов их деструктивной переработки на катализаторах процесса гидроочистки является актуальной задачей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках гранта № 14.Z50.31.0038.

Цель и задачи научного исследования.

Целью работы является исследование закономерностей совместных превращений тяжелых и остаточных нефтяных фракций и продуктов их деструктивной переработки в процессе гидроочистки на $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторах.

Задачи работы представлены ниже:

1. Исследовать особенности превращения модельных соединений серы, азота и полициклических ароматических углеводородов (**ПАУ**) в реакциях процесса гидроочистки в присутствии $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в зависимости от состава сырья, состава катализатора и условий проведения процесса.

2. Исследовать зависимость содержания серы, азота и **ПАУ** в продуктах гидроочистки тяжелых и остаточных нефтяных фракций и

продуктов их деструктивной переработки в процессе гидроочистки в присутствии $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов от состава сырья.

3. Исследовать влияние пористой структуры носителей и катализаторов на константу скорости реакции гидродесульфуризации (ГДС) и степень гидрирования (ГИДА) ПАУ при гидроочистке вакуумного газойля (ВГ) и его смесей с продуктами деструктивных процессов, выбрать пористую структуру носителя для синтеза катализатора гидроочистки.

4. Исследовать зависимости константы скорости реакции ГДС и степени ГИДА ПАУ при гидроочистке средних дистиллятов и ВГ от состава $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов.

5. Исследовать влияние модифицирования носителя $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов на константу скорости реакции ГДС и степень ГИДА ароматических углеводородов при гидроочистке средних дистиллятов и ВГ и его смесей с продуктами деструктивных процессов.

Научная новизна.

Проведены исследования реакции гидрогенолиза тиофена (Т), бензотиофена (БТ), дибензотиофена (ДБТ), хинолина (ХИН), ГИДА нафталина (НАФ), антрацена (АНТ) в присутствии сульфидных $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, где $\text{X} = \text{B}(\text{III}), \text{Si}(\text{IV}), \text{P}(\text{V}), \text{V}(\text{V}), \text{Zn}(\text{II}), \text{Ge}(\text{IV}), \text{Zr}(\text{IV}), \text{Sb}(\text{V})$. Установлена зависимость активности катализатора в перечисленных реакциях от типа и количества модификатора, порядка его введения. Для частиц рассмотренных систем показана зависимость морфологии и энергий связи в соединениях элементов активной фазы от соотношения компонентов и количества модификатора. Найдены корреляционные зависимости между константами скоростей реакций гидрогенолиза и гидрирования.

Для отдельных систем сульфидных $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов исследовано взаимное влияние компонентов модельных систем. Предложены объяснения наблюдаемым явлениям взаимного промотирования и ингибирования реакций гидрогенолиза и гидрирования.

Проведено исследование реакций гидрогенолиза серо- и азотсодержащих соединений и ГИДА ПАУ средних и тяжелых нефтяных дистиллятов в присутствии сульфидных $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в зависимости от соединений – предшественников активной фазы ($\text{X} = \text{B}, \text{Si}, \text{P}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Zn}, \text{Ge}, \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Ce}$), количества и типа модификатора. Для средних нефтяных дистиллятов показано, что существует тенденция снижения $\ln k_{\text{ГДС}}$ с ростом электроотрицательности гетероатома X (если X – металл). Глубины протекания перечисленных реакций определяются природой гетероатома, количеством и способом введения модификатора.

Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) проведено исследование морфологии активной фазы $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, где $\text{X} = \text{B}, \text{P}, \text{Zn}, \text{V}, \text{Sn}$. Проведен расчет геометрических параметров частиц активной фазы исследованных образцов. Показано, что средняя длина слоев сульфидной фазы и число слоев

в упаковке при прочих равных условиях определяются природой гетероатома и количеством вводимого модификатора.

Для $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов исследованы кинетические особенности протекания реакций гидрогенолиза серосодержащих и азотсодержащих соединений систем прямогонная дизельная фракция (**ПДФ**)-легкий газойль каталитического крекинга (**ЛГКК**), **ЛГКК**, **ВГ**-деасфальтизат (**ДА**)-тяжелый газойль коксования (**ТГК**).

Оценены значения технологических параметров для получения глубоко очищенного дизельного топлива (**ДТ**) путем гидроочистки смеси **ЛГКК** и **ПДФ** на $\text{Ni}_6\text{-Mo}_{12}/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co}_6\text{-Mo}_{12}/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторах.

Для систем на основе тяжелых и остаточных видов сырья найдены зависимости содержания серы, азота и **ПАУ** в продуктах гидроочистки смесей, содержащих дистилляты замедленного коксования от их количества. Показано, что оптимальное количество модификатора (оксида фосфора), добавляемого в носитель $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}_{12}/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, зависит от фракционного и химического состава смесей дистиллятов, подвергаемых гидроочистке. Впервые установлено, что в случае модифицирования носителя оксидом фосфора при 2 % масс. наблюдается максимум каталитической активности в **ГДС ВГ**. Впервые найдены зависимости степени **ГДС** и степени **ГИДА ПАУ** от содержания добавки модификатора (оксида фосфора), добавляемого в носитель катализаторов, при гидроочистке смесей тяжелых и средних дистиллятов.

Для катализаторов гидроочистки **ВГ** проведен выбор пористой структуры. Показано экстремальное изменение глубины протекания реакций **ГДС** и **ГИДА** ароматических углеводородов **ВГ** в зависимости от параметров пористой структуры катализаторов гидроочистки. Найдены характеристики пористой структуры катализатора, при использовании которого степень **ГДС** и **ГИДА ПАУ** при гидроочистке **ВГ** максимальна при минимальной степени закоксованности катализатора. Представлено объяснение наблюдаемым закономерностям.

Теоретическая и практическая значимость.

Получен массив данных о кинетических особенностях гидрогенолиза серо- и азотсодержащих соединений и **ГИДАПАУ** средних и тяжелых нефтяных дистиллятов, остаточного сырья и продуктов их деструктивной переработки на сульфидных катализаторах $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{X}=\text{V, Si, P, Ti, V, Zn, Ge, Zr, Sn, Sb, Ce}$). Полученные данные могут быть использованы при разработке катализаторов и технологий процессов глубокой гидроочистки нефтяных фракций. Разработаны составы и способы синтеза катализаторов глубокой гидроочистки **ПДФ** и **ВГ** в смеси с продуктами процесса замедленного коксования и каталитического крекинга. Выявленные закономерности изменения каталитических свойств от состава и текстурных характеристик носителя, состава и морфологии активной фазы могут быть использованы при дальнейшем совершенствовании приемов управления каталитическими свойствами катализаторов гидроочистки.

Личный вклад автора. Автором определена цель, сформулированы задачи, спланированы и поставлены эксперименты, выполнена обработка их результатов, предложены теоретические обоснования наблюдаемых явлений, формулировки основных положений и выводов, подготовлены материалы публикаций.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Закономерности превращения модельных соединений серы, азота и ПАУ в реакциях процесса гидроочистки в присутствии $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов.

2. Закономерности изменения содержания серы, азота и ПАУ в продуктах гидроочистки тяжелых и остаточных нефтяных фракций и продуктов их деструктивной переработки в процессе гидроочистки в присутствии $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов от состава сырья.

3. Закономерности влияния пористой структуры носителей и катализаторов на константу скорости реакции ГДС и степень ГИДА ПАУ при гидроочистке ВГ и его смесей с продуктами деструктивных процессов.

4. Закономерности изменения константы скорости реакции ГДС и степени ГИДА ПАУ при гидроочистке средних дистиллятов и ВГ от состава $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов.

5. Закономерности влияния модифицирования носителя $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов на константу скорости реакции ГДС и степень ГИДА ароматических углеводородов при гидроочистке средних дистиллятов и ВГ и его смесей с продуктами деструктивных процессов.

6. Закономерности изменения донорно-акцепторных свойств катализаторов гидроочистки в зависимости от состава носителя, активной фазы, сырья процесса, параметров процесса.

Методология и методы диссертационного исследования. При выполнении исследования использовались как общенаучные методы (поиск и анализ литературных данных о составе и свойствах сырья, катализаторов, моделях активной фазы, приемах управления каталитической активностью, метод сравнения и аналогий), так и специальные методы (синтеза и идентификации объектов, измерения физико-химических характеристик веществ и соединений, каталитические испытания, математическое моделирование и статистическая обработка результатов).

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на конференции «Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых» (Санкт-Петербург, 2006), 60 Юбилейной Межвузовской научной студенческой конференции «Нефть и газ – 2006» (Москва, 2006), VII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2006), Всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения (Левинтерские чтения)» (Самара, 2006, 2009, 2012, 2016), XVII Менделеевской конференции молодых ученых (Самара, 2007), 5th (6th, 8th) International symposium of molecular aspects of catalysis by sulphides (Denmark, 2010, France, 2013, Normandy, 2019), XIII (XIV) Международной научно-технической конференции «Наукоемкие

химические технологии-2010 (2012, 2015)» (Иваново-Суздаль, 2010, Тула, 2012, Москва, 2015), «International symposium on «Feed and processes for the production of clean fuels 2011 (2017)» (Mexico, 2011, 2017), 1, 2, 3, 4-Симпозиумах «Роскатализ» (Москва, 2011, Самара, 2014, Н. Новгород, 2017, Казань, 2021), Международных конференциях «Нефтегазопереработка-2012 (2013, 2015, 2016)» (Уфа, 2012, 2013, 2015, 2016), 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII (Казань, 2015), IX научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы» (Москва, 2018), III Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Иваново, 2018), VII Международной научно-практической конференции «Инновационные наукоемкие технологии» (Тула, 2020), XXXIII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (Уфа, 2020), II Международной Российско-Азербайджанской научной конференции «Перспективы инновационного развития химической технологии и инженерии» (Уфа, 2021).

Публикации. По теме диссертации имеются 3 монографии, 33 статьи (по списку ВАК), 17 патентов, 20 тезисов докладов. Общий объем публикаций составляет 41,90 п.л., из них авторский объем публикаций составляет 12,27 а.п.л.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, выводов и списка литературы. Общее число страниц диссертации – 412. Работа содержит 654 ссылки, 100 таблиц и 103 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** показана роль гидроочистки нефтяных фракций и необходимость дальнейших исследований в области химии и катализаторов этого процесса на современном этапе развития отечественной нефтепереработки и нефтехимии.

В **первой главе** представлены литературные данные о химическом составе нефтей и нефтяных фракций, использующихся при получении гидроочищенного сырья процесса каталитического крекинга, для производства компонентов глубоочищенных ДТ. Представлены требования к качеству гидроочищенных нефтяных фракций и товарной продукции. Рассмотрены скорости и механизмы реакций гидрогенолиза серо-, азотсодержащих соединений, ГИДА ароматических углеводородов, превращений смол, асфальтенов, металлоорганических соединений нефтяных фракций на сульфидных $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторах. Проанализирована роль взаимного влияния данных классов соединений при глубоком протекании реакций на сульфидных катализаторах гидроочистки. Подробно рассмотрены структура и свойства активной фазы и активных центров катализаторов, соединения Mo и Co(Ni) - предшественники активной фазы, и способы ее формирования. Рассмотрены пути повышения каталитической активности катализаторов гидроочистки. Основное внимание уделено модифицирующим добавкам и гетерополисоединениям (ГПС)Mo,

как перспективным предшественникам высокоактивной фазы, приемам модифицирования носителей и активной фазы катализаторов. Рассмотрено современное состояние процесса гидроочистки и производств катализаторов гидроочистки в РФ. Литературный обзор заканчивается разделом «Заключение и постановка задач исследования».

Во **второй главе** приведены сведения об объектах (индивидуальных соединениях, модельном и реальном сырье, катализаторах) и методах исследования: рентгенофазовом анализе (**РФА**, ARLX'TRA), ИК-спектроскопии (**ИКС**, Avatar 360 FTIR, Spectrum100, PerkinElmer), элементном анализе (EDX800HS Shimadzu), дифференциально-термическом анализе (**ДТА**, Q-1500, Netzsch STA 449F3), адсорбционной порометрии (Quantochrome Autosorb – 1), спектроскопии диффузного отражения (EQUINOX 55/S Bruker), сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**, Jeol JSM-6360A), **ПЭМ ВР** (JEM-100CX, JEM-2010), газохроматографическом определении содержания коксовых отложений, **ТПД** аммиака, **ТПВ** водорода (TPDRO 1100), газожидкостной хроматографии («Кристалл-5000»), хромато-масс-спектрометрии («Finnigan Trace DSQ»), УФ- спектрофотометрии (UV-1700, Shimadzu), высокоэффективной жидкостной хроматографии (Prominence, Shimadzu).

В качестве исходных соединений использовали гетерополикислоты (**ГПК**)Mo 12 ряда: $H_{8-x}[X^{+x}(Mo_{12}O_{40})] \cdot nH_2O$, где X - В(III), Si(IV), P(V), Ti(IV), V(V), Zn(II), Ge(IV), Sn(IV), Zr(IV), Ce(IV), и их аммонийные соли; парамолибдат аммония (ПМА) $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (х.ч.), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (х.ч.), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (х.ч.), $CoCO_3$ (ч.д.а.), H_3BO_3 (х.ч.), H_2O_2 (х.ч.).

В качестве носителя катализаторов использовали (1) промышленный γ - Al_2O_3 ($S_{ВЕТ} = 278 \text{ м}^2/\text{г}$, $R_{эф.} = 62 \text{ \AA}$, $V_{пор} = 0,68 \text{ см}^3/\text{г}$), (2) образцы γ - Al_2O_3 , приготовленные из порошков $AlOОН$ Sasol TH-60, TH-80, TH-100, а также (3) из переосажденной гидроокиси $AlOОН$. Модифицирование носителей оксидом фосфора (содержание P_2O_5 до 5 % масс. в расчете на Al_2O_3) проводили путем пропитки по влагоемкости раствором ортофосфорной кислоты (х.ч.).

Катализаторы готовили (1) методом пропитки носителя совместным раствором предшественников активных компонентов по влагоемкости с последующей сушкой при температурах 60, 80, 110⁰С по 2 ч и (2) методом горячей пропитки гранул вакуумированного носителя. Катализаторы сульфидировали следующими способами: (1) с использованием дитретбутилполисульфида (**ДТБПС**) и смеси H_2S/H_2 , (2) смесью диметилдисульфида (**ДМДС**) и **ПДФ**, (3) с использованием **ДМДС** и смеси H_2S/H_2 , (4) смесью H_2S/H_2 . Конечная температура сульфидирования 400⁰С (для образцов в сериях, не содержащих W), 500⁰С (для всех остальных образцов) в случае газофазного сульфидирования.

Каталитические свойства катализаторов исследовали следующими методами:

(1) в реакции гидрогенолиза **T** на импульсной микрокаталитической установке. Активность катализаторов оценивали по удельной каталитической

активности (A), рассчитанной как отношение числа моль прореагировавшего T к суммарному количеству моль металлов:

$$A = \frac{\nu(C_4H_4S)_{\text{прореаг}}}{\nu(Mo) + \nu(Co(Ni))};$$

(2) в реакциях гидрогенолиза **ДБТ** и **ХИН**, **ГИДА** фенантерена (**ФЕН**) на микропроточной установке под давлением водорода. Скорость реакции **ГДСДБТ** оценивали по значениям константы скорости, которую рассчитывали в модели псевдопервого порядка по **ДБТ** по формуле:

$$k_{ГДС} = W \ln \frac{C_c}{C_n},$$

где W – объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}$, C_c – концентрация **ДБТ** в сырье, C_n – концентрация **ДБТ** в продуктах реакции, % масс. Скорость превращения **ХИН** и **ФЕН** оценивали по значениям конверсий;

(3.1) в процессе гидроочистки **ПДФ**. Активность катализаторов оценивали по константам скоростей реакций **ГДС** и **ГДА**, которые рассчитывали в моделях псевдо-1,5 и псевдопервого порядка соответственно по формулам:

$$k_{ГДС} = \frac{W}{n-1} (C_n^{1-n} - C_c^{1-n})$$

$$k_{ГДА} = W \ln \frac{C_c}{C_n},$$

где W – объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}$, C_c – содержание серы (азота) в сырье, C_n – содержание серы (азота) в продуктах реакции, % масс, n – порядок реакции по сырью.

(3.2) в процессе гидроочистки смесей **ПДФ** с продуктами коксования.

(3.3) в процессе гидроочистки смеси **ПДФ** и **ЛГКК** и чистого **ЛГКК**.

(4) в процессе гидроочистки **ДФ** и **ВГ** в смеси с продуктами коксования.

Активность катализаторов в реакции **ГИДА** оценивали по конверсии **ПАУ**.

Содержание азота в **ДФ**, смеси тяжелых нефтяных фракций и гидрогенизатах определено методом Кьельдаля. Определение группового состава серосодержащих соединений проводилось по методу Фарагера, Морреля и Монрое. Плотность и йодное число определены по ГОСТ 3900-85 и ГОСТ 2070-82, соответственно. Количество насыщенных углеводородов определяли методом сульфирования. Полноту сульфирования определяли по реакции Настюкова (формалитовая реакция). Определение цетановых чисел исходных фракций и их гидрогенизатов осуществляли согласно ГОСТ 3122-67. Коксуемость образцов сырья и гидрогенизатов определяли методом Рамсботтома (ГОСТ 32332-2013).

Третья глава состоит из девяти разделов. В *первом* разделе приведено обоснование выбора класса соединений-предшественников активной фазы катализаторов гидроочистки. Выбраны **ГПК** Mo 12 ряда. Синтезирован ряд **ГПС**, которые представляют собой аммонийные соли **ГПК** и **ГПК** Mo 12 ряда. Большинство синтезированных соединений имеет структуру Кеггина. Остальные соединения имеют отношения $X/Mo \approx 1/12$, относятся к классу **ГПС**, но структуры, отличной от структуры Кеггина, либо являются смесью

нескольких модификаций. Термическая стабильность соединений охарактеризована методом ДТА-ТГА. Эндотермические эффекты соответствуют последовательному отщеплению NH_3 , кристаллизационной, конституционной и кислотообразующей воды. Экзотермический эффект по данным ИКС соответствует разрушению структурной ячейки ГПС с образованием смешанных оксидов X и Mo. Согласно полученным данным, температура разложения структурной ячейки ГПС находится в интервале от 300 до 400°C.

Во *втором* разделе приведены данные о каталитическом поведении синтезированных катализаторов в реакции гидрогенолиза Т в условиях импульсной установки. Наиболее высокая удельная каталитическая активность (А) $\text{Co}_6\text{-Mo}_{12}(\text{ГПС})/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов наблюдалась при $\text{X}=\text{B}, \text{P}, \text{Ti}, \text{Ce}$; для $\text{Co}_6\text{-Mo}_{12}(\text{ГПК})/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов наиболее высокая ГДС активность наблюдалась при $\text{X}=\text{B}, \text{P}, \text{Si}$ и для $\text{Ni}_6\text{-Mo}_{12}(\text{ГПК})/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов - при $\text{X}=\text{Si}, \text{Zn}$ и Zr (рис. 1). Использование Co в качестве промотора в катализаторах на основе XMo_{12} приводит к большей конверсии Т в реакции ГДС, чем использование Ni. Это согласуется с опубликованными данными для сульфидных катализаторов, приготовленных с использованием ПМА.

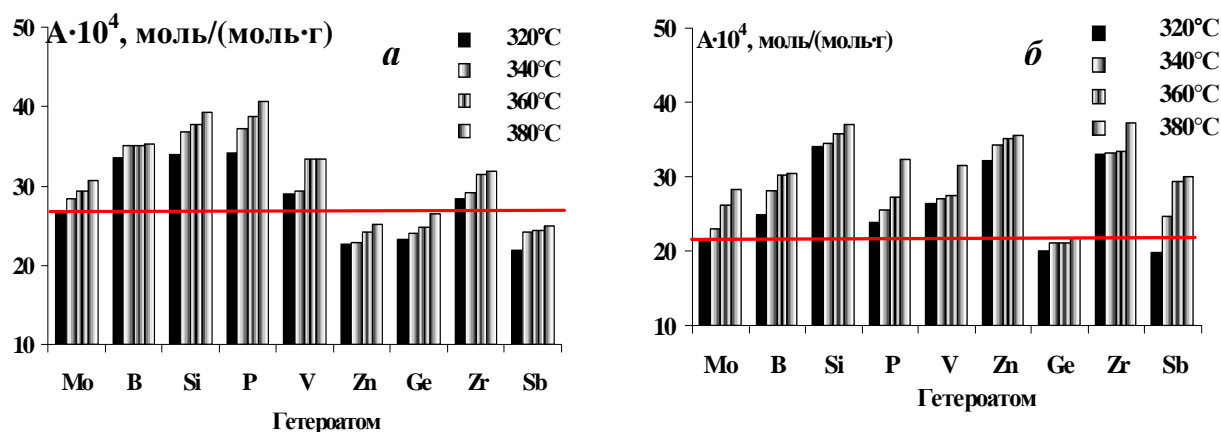


Рис. 1. Зависимость УКА (А) в реакции гидрогенолиза Т на $\text{Co}_6\text{-Mo}_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и $\text{Ni}_6\text{-Mo}_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б) катализаторах от температуры

Проведено исследование влияния соединения промотора (Co) и условий нанесения предшественников активной фазы из совместных растворов на активность в реакции ГДСТ. Был приготовлен ряд $\text{Co}_6\text{-Mo}_{12}/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов. Показано, что применение $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве предшественника Co дает менее активный катализатор, чем применение $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2, 1 и 2).

ГПК Mo 12 ряда в водном растворе проявляют свойства сильных кислот. Возможно растворение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в пропиточном растворе, что может приводить к разрушению структуры ГПК путем замещения гетероатома Хили Mo на Al. Для снижения взаимодействия сильнокислых компонентов пропиточных растворов с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ применяются кислоты-конкуренты. Введение в пропиточный раствор уксусной кислоты приводит к повышению гидрогенолиза Т на этих катализаторах (рис. 2, 3 и 4). Для нейтрализации –ОН групп $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ был обработан водным раствором CH_3COOH , с

последующей сушкой при 110°C. Обработанный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ был пропитан совместным водным раствором соединений Mo и Co. Как видно из полученных данных (рис. 2, 5 и 6), конверсия T в этом случае максимальна и практически одинакова как для $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, так и для $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В дальнейшем для синтеза использовался $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработанный раствором CH_3COOH , и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Результаты исследований реакций ДБТ, ДМДС, ХИН и ФЕН приведены в *третьем* разделе. Наиболее высокую активность в гидрогенолизе (ГДС) T проявили $\text{Co}_6\text{-Mo}_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ образцы с $\text{X} = \text{B}, \text{Si}$ и P (см. второй раздел). Однако $\text{H}_5[\text{Si}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ кислота уже при комнатной температуре недостаточно стабильна и может переходить в модификацию, практически нерастворимую в воде.

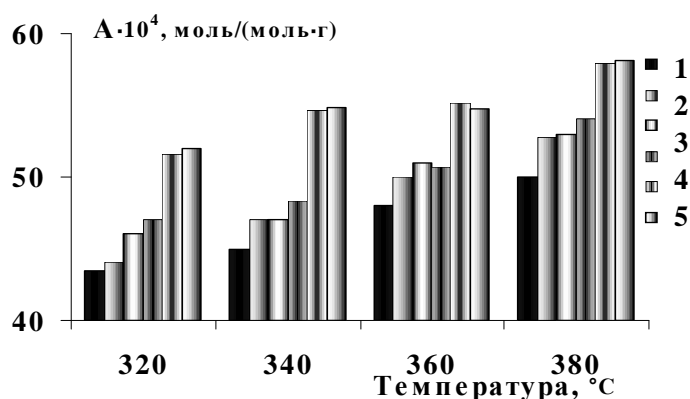


Рис.2. Удельная каталитическая активность образцов, приготовленных с использованием различных предшественников Co и способов синтеза.

1 - $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 2 - $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 3 - $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и CH_3COOH в пропиточном растворе; 4 - $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и CH_3COOH в пропиточном растворе; 5 и 6 - $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, соответственно, на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработанном CH_3COOH

Это затрудняет воспроизводимый синтез катализаторов с SiMo_{12} ГПК в качестве предшественника активной фазы, поэтому для последующих экспериментов были выбраны катализаторы $\text{Co}_6\text{-Mo}_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с $\text{X}=\text{B}$ и P . Рассчитаны кинетические параметры реакций индивидуальных соединений: ДБТ; ДБТ и ХИН в смеси; ХИН и ДМДС; ДБТ и ДМДС; ДБТ и ХИН в смеси с ФЕН. В качестве растворителя во всех случаях использовался изооктан (х.ч.). С целью идентификации продуктов реакции был проведен ГХ-МС анализ.

Продуктами реакции гидрогенолиза ДБТ были: бифенил, циклогексилбензол, бициклогексил, тетрагидро-ДБТ; ХИН – тетрагидро-ХИН; ФЕН – 9,10 – дигидрофенантрен. Реакция ГДСДБТ протекает по двум возможным направлениям: прямая ГДС и ГДС с промежуточной стадией ГИДА.

Константы скорости реакции ГДСДБТ для всех смесей представлены в табл. 1. Как видно из этих данных, в присутствии катализатора $\text{Co}_6\text{-Mo}_{12}/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдается более высокая скорость ГДСДБТ. Однако в присутствии $\text{Co}_6\text{-Mo}_{12}/\text{B}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора в гидрогенизатах больше содержание продуктов, полученных по маршруту гидрирования, либо с последующим гидрированием бифенила (табл. 2). Это может быть важным в случае гидрогенолиза сложных серосодержащих соединений (алкил-, диалкил-, полиалкил-ДБТ, нафт- и динафт-Т), т.е. соединений, входящих в состав «остаточной» серы.

Показано, что наличие **ХИН** в составе реакционной смеси приводит к сильному ингибированию реакции ГДС. Снижение скорости реакции было примерно одинаковым для двух катализаторов (**табл. 1**).

Влияние **ФЕН** на протекание реакции ГДС двояко: известно, что **ГИДАПАУ** является конкурирующей реакцией по отношению к маршруту гидрирования в реакции ГДС **ДБТ**, однако, как показали результаты опытов (**табл. 1**), в присутствии **ФЕН** скорость реакции ГДС **ДБТ** растет. Это объясняется более высокой реакционной способностью **ФЕН** по сравнению с **ХИН**, но может быть также интерпретировано с учетом того, что ароматические соединения, участвуя в стадии конкурентной адсорбции на поверхности активной фазы, снижают вероятность прочной адсорбции **ХИН** на центрах гидрирования и их блокирование.

Таблица 1
Константы скорости реакции гидрогенолиза

Смесь	Константа скорости реакции ГДС ДБТ ($k_{гдс}, ч^{-1}$)	
	Со-ВМo ₁₂	Со-РМo ₁₂
ДБТ	8.7	10.9
ДБТ+ДМДС	7.0	10.3
ДБТ+ХИН	3.0	3.6
ДБТ+ХИН+ФЕН	5.8	6.5

Степень конверсии **ХИН** оценивалась в двух экспериментах: в смеси **ХИН** и **ДМДС** и в смеси **ХИН** и **ДБТ**. В первом случае наличие **ДМДС** лишь создавало концентрацию H_2S , равную концентрации H_2S при гидрогенолизе **ДБТ**. H_2S необходим для поддержания состава сульфидной фазы в ходе реакции **ХИН** в отсутствие других соединений серы.

Таблица 2
Содержание продуктов реакции гидрогенолиза **ДБТ** по маршруту прямой ГДС

№	Система	$S_{бф} = C_{бф} / (C_{бф} + C_{бцг} + C_{цгб}) \cdot 100\%*$	
		Со-ВМo ₁₂	Со-РМo ₁₂
1	ДБТ	89,1	92,2
2	ДБТ+ДМДС	92,9	91,8
3	ДБТ+ХИН	92,4	93,1
4	ДБТ+ ХИН +ФЕН	100,0	100,0

*бф – бифенил, бцг – бициклогексил, цгб – циклогексилбензол

Наличие **ДБТ** в реакционной смеси приводит к снижению конверсии **ХИН**.

В *четвертом* разделе исследовано влияние модифицирования Со₆-Мо₁₂/P//γ-Al₂O₃ соединениями бора и фосфора. Зависимость конверсии серосодержащих соединений от содержания модификатора в катализаторе носит экстремальный характер (**рис. 3**). При введении в катализатор борофосфата степень конверсии серосодержащих соединений возрастала

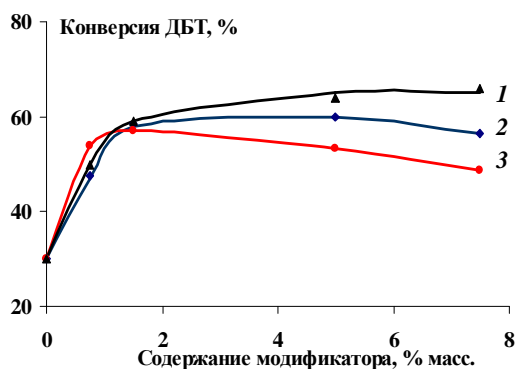


Рис. 3. Зависимость конверсии ДБТ от содержания P_2O_5 (1), борофосфата В-Р (2) и V_2O_3 (3)

В пятом разделе показано влияние мольного отношения $Mo:W$ в $Mo(W)_{12}/P//\gamma-Al_2O_3$ и $Ni_6-Mo(W)_{12}/P//\gamma-Al_2O_3$ катализаторах на их активность. Были синтезированы образцы с мольным соотношением $Mo:W$ 0:1, 1:2, 1:1, 2:1 и 1:0 (табл. 3, 4). Суммарное количество Mo и W во всех образцах постоянно ($v_{Mo}+v_W=const$), соотношение $v_{Ni}/(v_{Mo}+v_W) = 1/2$. Непромотированные катализаторы испытаны в реакции гидрогенолиза ДБТ. В продуктах реакции обнаружены бифенил и непревращенный ДБТ. Бифенил является продуктом прямой ГДС. Продукты реакции по маршруту с промежуточным гидрированием — 1,2,3,4-тетрагидро-ДБТ и бициклогексил — обнаружены в малых количествах ($S_{БЦГ}$ находилась на уровне 0,4-0,5 % масс.), поэтому активность оценивалась только в реакции прямой ГДС без учета маршрута реакции с промежуточным гидрированием.

Таблица 3

Характеристики MoW катализаторов

Образец*	Содержание, % масс		После сульфидирования		Параметры морфологии активной фазы		
	Mo	W	S, % масс.	S_T^*	L, нм	N	f
Mo_{12}	7,2	-	5,66	118	5,9	1,5	7,8
Mo_4W_8	4,9	5,0	5,90	118	4,0	2,0	4,7
Mo_6W_6	3,8	7,2	5,08	101	-	-	-
Mo_4W_8	2,5	9,3	4,77	97	3,8	1,7	4,5
W_{12}	-	13,5	4,24	90	3,7	2,0	4,4

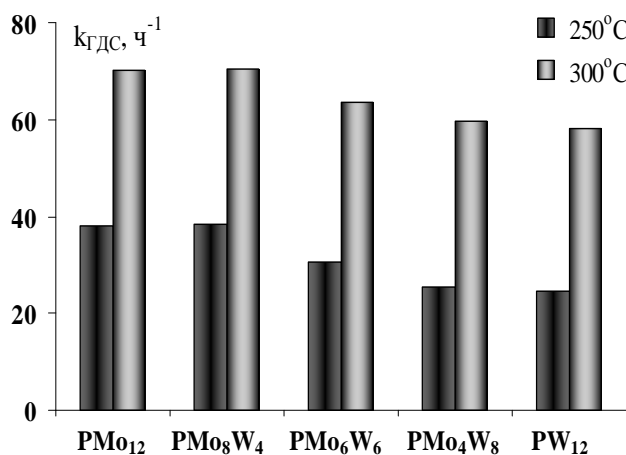
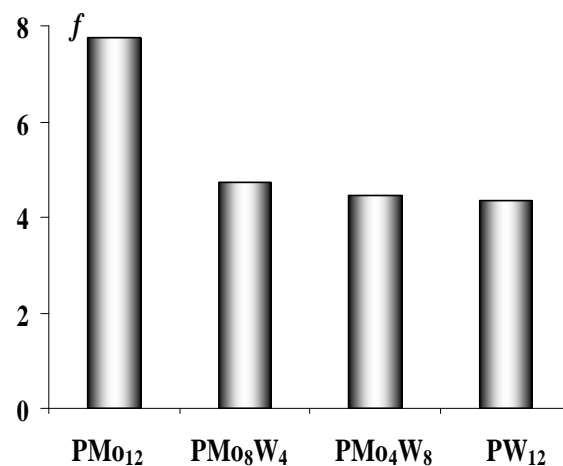
* S_T — степень сульфидирования, L — средняя длина слоя MoS_2 , N — среднее число слоев в упаковке $Mo(W)S$, f — отношение доли атомов $Mo(W)$ в реберных центрах к доле атомов $Mo(W)$ в угловых центрах.

Полученные результаты представлены на рис. 4. Также проведено исследование $Mo(W)_{12}/P//\gamma-Al_2O_3$ и $Ni_6-Mo(W)_{12}/P//\gamma-Al_2O_3$ катализаторов методом ПЭМ ВР. На основании электронно-микроскопических изображений рассчитаны основные геометрические характеристики активной фазы (табл. 4).

Характеристики $\text{Ni}_6\text{-Mo(W)}_{12}/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов

Образец	Содержание, % масс			После сульфидирования Ст*	После гидроочистки ВГ		Морфология активной фазы (после сульфидирования)		
	NiO	MoO ₃	WO ₃		С, % масс.	Ст*	L, нм	N	f
$\text{Ni}_6\text{Mo}_{12}$	3,3	13,6	-	107,1	8,5	63,2	4,0	2,1	4,7
$\text{Ni}_6\text{Mo}_4\text{W}_8$	3,3	8,4	6,7	96,5	10,7	100,1	-	-	-
$\text{Ni}_6\text{Mo}_6\text{W}_6$	3,2	6,2	10,0	126,4	7,3	107,1	5,0	2,5	6,3
$\text{Ni}_6\text{Mo}_4\text{W}_8$	3,2	4,0	13,2	98,3	8,8	93,0	-	-	-
Ni_6W_{12}	3,3	-	19,2	79,0	10,4	107,0	3,9	1,6	4,5

Как следует из сопоставления данных **рис. 4** и **рис. 5**, наибольшему отношению реберных центров к угловым ($\text{Mo}/\text{W} = 1/0$) соответствует максимальное значение конверсии ДБТ, а наименьшему отношению – минимальное значение ГДС ДБТ. Для непротированных и протированных катализаторов была определена степень сульфидирования исходя из массовых содержаний металлов и серы в предположении, что $(\text{Mo}+\text{W})/\text{S} = 1:2$. Максимальное значение содержания серы после сульфидирования также соответствует максимуму ГДС ДБТ.

Рис. 4. $k_{\text{ГДС}}$ ДБТ на PMoW катализаторахРис. 5. Отношение краевых центров к угловым в PMoW катализаторах

В *шестом* разделе исследована роль носителя в гидрировании **ХИН** и акридина в условиях реакции. На **рис. 6** представлены зависимости конверсии **ХИН** и акридина в реакциях гидрирования на носителе и носителе, модифицированном оксидом фосфора.

Сравнение представленных диаграмм позволяет заключить, что наличие в системе ДБТ приводит к незначительному снижению конверсии **ХИН** на носителе по сравнению с ДМДС, что, по-видимому, обусловлено его более выраженной по сравнению с сероводородом конкуренцией с **ХИН** за льюисовские кислотные центры на поверхности носителя. Сравнение результатов гидрирования акридина на поверхности носителя с результатами

гидрирования **ХИН** подтверждает данную гипотезу. Акридин, являясь более конденсированным по сравнению с **ХИН**, более эффективно вытесняет **ДБТ** с центров гидрирования, что выражается в его большей конверсии по сравнению с конверсией **ХИН** в аналогичных условиях.

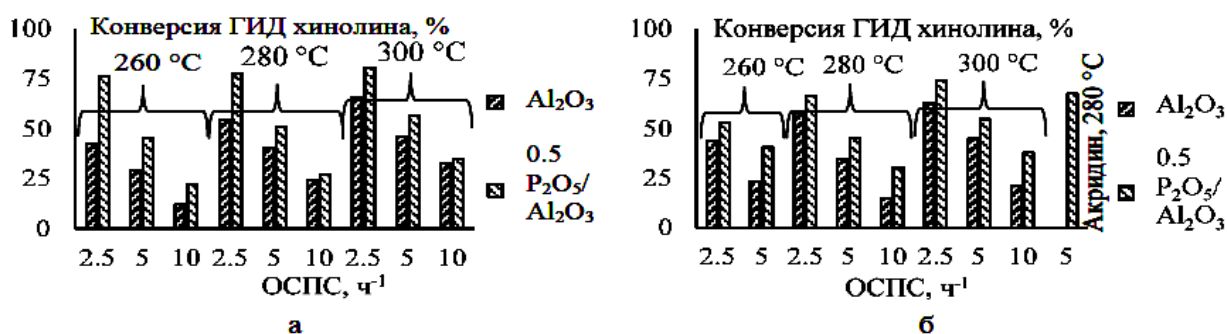


Рис. 6. Гидрирование **ХИН** на алюмооксидном носителе и носителе, модифицированном 0.5 % масс. P_2O_5 : а – модельная смесь «ДМДС+**ХИН**», б – модельная смесь «ДБТ+**ХИН**»

Для уточнения влияния природы носителя на результаты гидрирования **ХИН** в рассмотренных условиях, дополнительно были проведены эксперименты на пустом реакторе и реакторе, загруженном карбидом и оксидом кремния, непрокалённым оксидом алюминия, прокалённым оксидом алюминия (550°C , 2 часа) и сульфидированным оксидом алюминия (500°C , 2 часа). При $\text{ОСПС} = 2 \text{ ч}^{-1}$ и температуре 260°C конверсии **ХИН** в тетрагидро-**ХИН** составили: на пустом реакторе (0 %), реакторе, загруженном карбидом (5 %), оксидом кремния (7 %), непрокалённым оксидом алюминия (18 %), прокалённым оксидом алюминия (50 %) и сульфидированным оксидом алюминия (54 %).

Полученные результаты подтверждают необходимость для проявления высокой активности в реакции гидрирования **ХИН** наличия у носителя льюисовских кислотных центров, либо гидроксильных или сульфогидрильных групп, способных легко формировать льюисовские кислотные центры в результате термического воздействия.

Поскольку гидрирование **ХИН** приводит к наиболее прочно якорно адсорбируемому на координационно ненасыщенных центрах продукту – тетрагидро-**ХИН**, то отдельно в *седьмом* разделе на некоторых из синтезированных катализаторов изучено гидрирование **ХИН** (рис.7).

Исследование зависимости конверсии **ХИН** на $\text{Ni}_6\text{-Mo}_6\text{W}_6/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе от температуры показало, что гидрирование **ХИН** может начинаться при температуре $30\text{-}60^\circ\text{C}$, значительным уровень гидрирования становится уже при 100°C (порядка 30 %), а при температуре 180°C достигает максимума, после которого происходит некоторое снижение конверсии (рис. 7, а). Аналогичная, но более выраженная, закономерность конверсии **ХИН** от температуры наблюдалась для $\text{Ni}_6\text{-Mo}_4\text{W}_8/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора (рис. 7, в). Как следует из диаграмм, **ХИН** способен гидрироваться на выбранных каталитических системах, при температурах 140°C и выше наблюдалось его практически полное гидрирование, из чего можно заключить, что **ХИН** и его гомологи при практических условиях

гидроочистки находятся в гидрированной форме, что потенциально позволяет им выступать аккумуляторами и поставщиками водорода в реакционной системе.

Влияние увеличения ОСПС на глубину превращения **ХИН** представлено на **рис. 7, б**. Как следует из диаграммы, переход от ОСПС 2 ч⁻¹ к ОСПС 5 ч⁻¹, не сопровождался пропорциональным изменением глубины превращения, что свидетельствует о наличии диффузионных ограничений в случае ОСПС 2 ч⁻¹, дальнейшее увеличение ОСПС приводит к пропорциональному уменьшению конверсии **ХИН**.

Как следует из **рис.7, г**, при температуре 320 °С глубина гидрирования **ХИН** практически не зависела от концентрации серы в сырье в реакционной системе до уровня 2.0 % масс. Подавление реакции гидрирования **ХИН** может быть объяснено уменьшением концентрации анионных вакансий на сульфидной фазе, при этом промотирование реакции гидродеазотирования (ГДА) **ХИН** не наблюдалось. Это может объясняться более низкой, чем в большинстве существующих исследований, температурой, которая не позволила провести раскрытие гетероцикла и образование аминобензола, способного участвовать в замещении аминокруппы на SH-группу с последующим ее элиминированием.

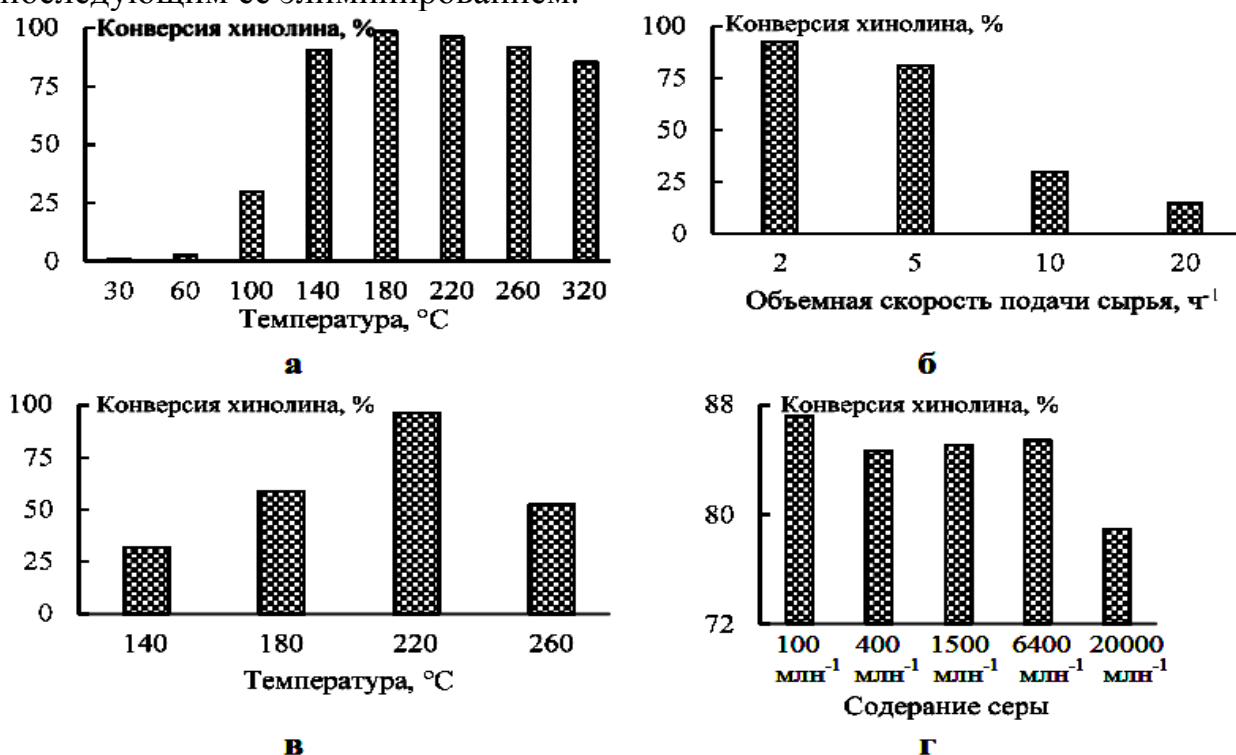


Рис. 7. Зависимость конверсии **ХИН** от: а – температуры ($\text{Ni}_6\text{-Mo}_6\text{W}_6/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $P = 1$ МПа, ОСПС = 10 ч⁻¹), б – объемной скорости подачи сырья ($\text{Ni}_6\text{-Mo}_6\text{W}_6/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $P = 1$ МПа, $t = 100$ °С), в – температуры ($\text{Ni}_6\text{-Mo}_4\text{W}_8/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $P = 1$ МПа, ОСПС = 10 ч⁻¹), г – содержания серы (из ДМДС) в модельной смеси ($\text{Ni}_6\text{-Mo}_6\text{W}_6/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $P = 1$ МПа, ОСПС = 10 ч⁻¹, $t = 320$ °С).

В *восьмом* разделе проведено исследование активности катализаторов в реакциях модельных соединений **ДБТ** (1500 ppm S), **ХИН** (400 ppm N), **НАФ** (4 % масс.), **ДМДС** (1500 ppm S) и их взаимного влияния. Результаты испытаний смесей, содержащих **ДБТ**, представлены на **рис. 8**.

Как следует из диаграммы а на рис. 8 (ДБТ в толуоле), наиболее высокой активностью в реакциях ГДСДБТ обладали образцы $\text{Ni}_6\text{-Mo}_6\text{W}_6/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni}_6\text{-Mo}_{12}/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, для всего массива данных наблюдается увеличение скорости реакции ГДС при увеличении температуры.

При переходе к системе, состоящей из ХИН и ДБТ в растворителе, наблюдается изменение ряда активностей катализаторов, при этом наиболее активными становятся образцы $\text{Ni}_6\text{-Mo}_4\text{W}_8/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}_6\text{-Mo}_6\text{W}_6/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Следует отметить, что для всего ряда катализаторов произошло увеличение каталитической активности в реакции ГДС ДБТ при температуре 260 °С и некоторое снижение активности в реакции ГДС ДБТ при 280 °С. Рост активности наблюдается и на диаграмме системы, состоящей из НАФ и ДБТ в растворителе, при этом особенностью данной системы является отсутствие снижения активности катализаторов в реакции ГДСДБТ при температуре 280 °С.

Учитывая, что НАФ адсорбируется на координационно ненасыщенных центрах, менее прочно чем ДБТ, ХИН и тетрагидро-ХИН, можно предположить, что увеличение числа координационно насыщенных центров, происходящее при увеличении температуры процесса, как для носителя, так и для сульфидной фазы, не приводит к существенному росту концентрации адсорбированных форм НАФ, следовательно, при адсорбции НАФ ингибирование реакций ГИДА НАФ и ДБТ и гидрогенолиза ДБТ происходит в существенно меньшей степени, чем в случае адсорбции ХИН.

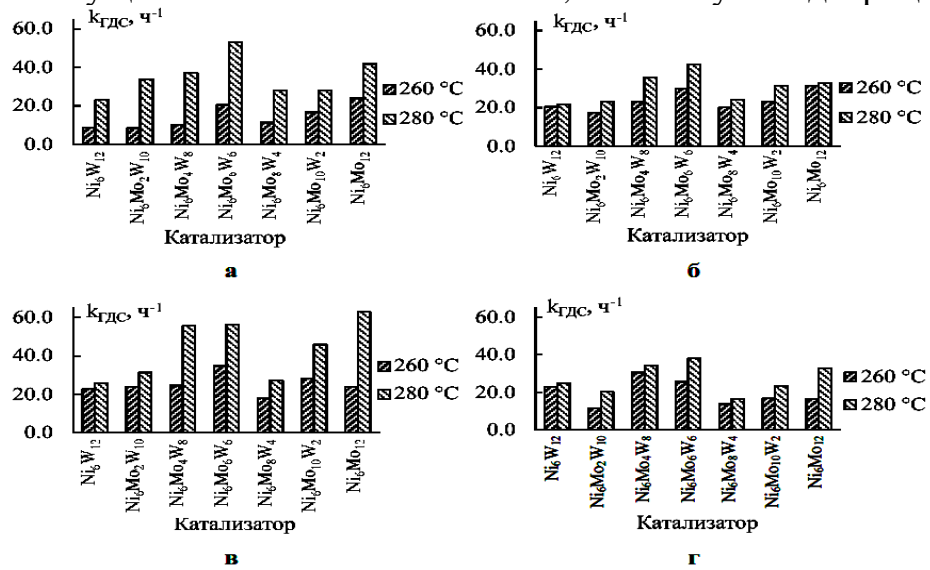


Рис. 8. Константы скорости реакций ГДС ДБТ в модельных системах: а - «ДБТ-толуол», б – «ДБТ-ХИН-толуол», в – «ДБТ-НАФ-толуол», г – «ДБТ-ХИН-НАФ-толуол». Температуры процесса 260 и 280 °С, ОСПС = 20 ч⁻¹, Р = 3.0 МПа

Гидрированные формы НАФ так же могут выступать в качестве доноров водорода, что может обуславливать увеличение констант скорости реакции ГДСДБТ при переходе от системы, содержащей ДБТ и толуол к системе, содержащей ДБТ, НАФ и толуол.

При переходе к системе, содержащей ДБТ, ХИН и НАФ произошло снижение активности катализаторов в реакции ГДСДБТ при высокой температуре относительно системы ДБТ-толуол, при обеих температурах относительно системы ДБТ-НАФ-толуол и практически не изменилось

относительно системы **ДБТ-ХИН**-толуол. Данное явление может быть объяснено только в рамках переноса водорода адсорбированными формами **ХИН**. Адсорбция **ХИН** на льюисовских кислотных центрах приводит к образованию тетрагидро-**ХИН** – наиболее прочно адсорбируемому на кислотных центрах среди реагентов соединению. Блокирование тетрагидро-**ХИН** льюисовских кислотных центров носителя приводит к тому, что **НАФ** не может гидрироваться на этих центрах. Как следствие, катализатор снижает активность в реакциях ГДС системы «**ДБТ-ХИН**-толуол». Различный отклик на изменение температуры может быть обусловлен изменением концентрации льюисовских кислотных центров на поверхности носителя и, как следствие, различным количеством прочно адсорбированного тетрагидро-**ХИН**.

Увеличение температуры в условиях гидроочистки приводит к десорбции сероводорода и увеличению числа льюисовских кислотных центров, которые способны прочно адсорбировать основные азотсодержащие соединения, что приводит к уменьшению кислотности носителя и, как следствие, снижению активности сульфидной фазы как в реакциях ГДС, так и ГИДА. Конверсия **ХИН** в результате гидрирования в различных системах практически не изменялась и лежала в пределах 96 ± 3 % **ХИН**.

Зависимости константы гидрирования **НАФ** от системы и катализатора представлены на **рис 9**. Характер изменения каталитической активности в системах «**ДМДС-НАФ**-толуол», как это видно из рисунка, совпадает с характером изменения активностей в ряду катализаторов в отношении реакции гидрогенолиза **ДБТ**. Ранее было показано, что существуют линейные корреляции для констант скорости реакций гидрогенолиза **ДБТ** и гидрирования **НАФ** на таких катализаторах, что свидетельствует о вовлечении в реакционный механизм одних и тех же центров, либо центров близкой природы сульфидной фазы. Аналогичные зависимости наблюдаются и для системы «**ДБТ-НАФ**-толуол». Для системы «**ДБТ-ХИН-НАФ**-толуол» следует отметить снижение констант скорости реакции гидрирования **НАФ** по сравнению с системой «**ДБТ-НАФ**-толуол».

Сравнение ГДС и ГИДА активностей катализаторов данных систем позволяет предположить, что в отсутствие **ХИН** **НАФ** гидрируется до тетралина и выступает в качестве носителя водорода, увеличение температуры в системе при этом сопровождается формированием новых центров гидрогенолиза и гидрирования, не изменяя соотношение центров ГИДА/ГДС, если полагать, что они различны. С целью прямого доказательства реализации реакции межмолекулярного переноса водорода и возможности использования для этих целей богатых водородом форм гетероциклических соединений проведен эксперимент в отсутствие водорода и в присутствии сульфидного катализатора гидроочистки и раствора **ДБТ** и тетрагидро-**ХИН** в толуоле.

В *девятом* разделе показано, что в результате реакции тетрагидро-**ХИН** с активной фазой катализаторов происходит его дегидрирование и перенос водорода к **ДБТ**, что приводит к образованию набора продуктов гидрирования и гидрогенолиза **ДБТ**. Данное наблюдение является прямым

доказательством возможности реакций ММПВ в случае использования в качестве донора водорода тетрагидро-ХИН.

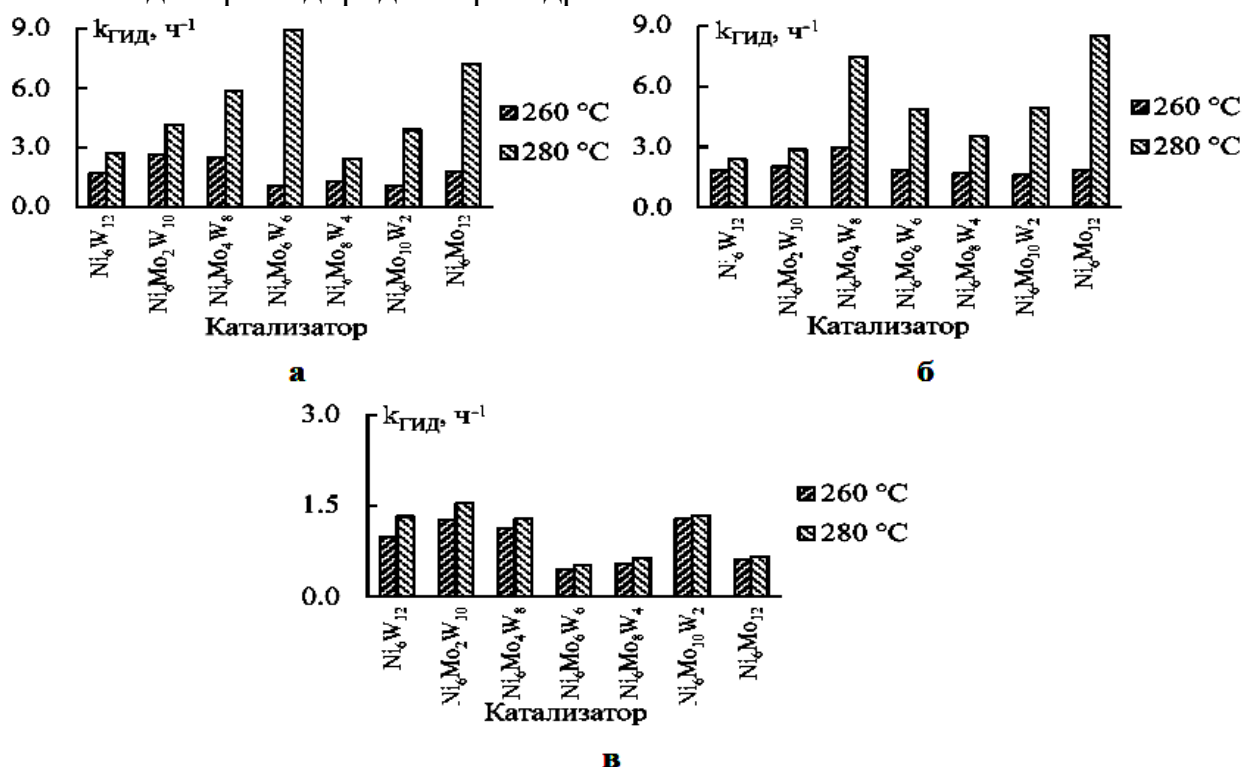


Рис. 9. Константы скорости реакций гидрирования НАФ в модельных системах: а - «ДМДС-НАФ-толуол», б – «ДБТ-НАФ-толуол», в – «ДБТ-ХИН-НАФ-толуол». Температуры процесса 260 и 280 °С, ОСПС = 20 ч⁻¹, Р = 3.0 МПа.

Глава четвертая состоит из трех разделов. В *первом* разделе рассмотрено влияние соотношения Мо/W на морфологию и каталитическую активность. Для анализа влияния мольного отношения Мо/W были приготовлены носители с содержанием P₂O₅ 0,5 и 2,0 % масс., с использованием этих носителей были приготовлены серии катализаторов Ni₆-Mo_nW_{12-n}/P//γ-Al₂O₃ различным соотношением Мо/W (образец без W, Мо : W = 2 : 1, Мо : W = 1 : 1, Мо : W = 1 : 2 и образец без Мо) (табл. 5, 6). Для синтезированных образцов исследована морфология сульфидной фазы методом ПЭМ ВР (табл. 5,6) и содержание групп на поверхности методом РФЭС (табл. 7, 8). Каталитическая активность определена в реакциях гидрогенолиза ДБТ (0.3 мас. % ДБТ в толуоле (МС-1)), ХИН и ГИДА НАФ (0.3 мас. % ДБТ + 1.5 мас. % НАФ + 0.5 мас. % ХИН (МС-2)). Полученные результаты представлены на рис. 10.

Таблица 5

Морфологические характеристики активной фазы катализаторов Ni₆-Mo_nW_{12-n}/X//γ-Al₂O₃ (содержание P₂O₅ в носителе 0,5 % масс.)

Мольное соотношение Мо:W	Средняя длина плит, нм	Среднее число упаковок	f _с	f _с	f _с /f _с
без W	3,9	2,6	24,5	5,2	4,7
2:1	4,2	2,2	23,6	4,8	5,0
1:1	4,0	2,0	24,1	5,0	4,8
1:2	3,9	2,2	24,8	5,5	4,5
без Мо	4,5	2,2	22,4	4,1	5,5

*f_с – доля атомов Мо в реберных центрах; **f_с – доля атомов Мо в угловых центрах; ***f_с/f_с – соотношение между реберными и угловыми центрами

Таблица 6

Морфологические характеристики активной фазы $Ni_6-Mo_nW_{12-n}/X/\gamma-Al_2O_3$ катализаторов и их каталитическая активность (содержание P_2O_5 в носителе 2,0 % масс.)

Мольное соотношение Mo:W	Средняя длина плит, нм	Среднее число упаковок	f_e	f_c	f_e/f_c
Mo	2,9	1,9	29,3	9,5	3,1
2:1	3,9	2,1	24,8	5,4	4,6
1:1	3,1	2,2	28,4	8,5	3,3
1:2	4,0	2,5	24,4	5,2	4,7
W	4,9	2,4	20,9	3,4	6,2

Таблица 7

Содержание различных групп Ni, Mo и W на поверхности сульфидированных катализаторов $Ni_6-Mo_nW_{12-n}/X/\gamma-Al_2O_3$ (содержание P_2O_5 в носителе 0,5 % масс.)

Мольное соотношение Mo:W	Содержание, % отн.								
	Ni			Mo			W		
	Ni-Mo-W-S	Ni-S	Ni-O	Mo-S	Mo-S-O	Mo-O	W-S	W-S-O	W-O
Mo	15	35	50	68	17	15	-	-	-
2:1	30	56	14	63	22	15	25	0	75
1:1	50	44	6	67	20	13	33	3	64
1:2	22	61	17	50	29	21	21	4	75
W	24	53	23	-	-	-	27	3	70

Прочерки означают отсутствие соответствующих групп.

Таблица 8

Содержание различных Ni, Mo и W групп на поверхности сульфидированных $Ni_6-Mo_nW_{12-n}/X/\gamma-Al_2O_3$ катализаторов (содержание P_2O_5 в носителе 2,0 % масс.)

Мольное соотношение Mo:W	Содержание, % отн.								
	Ni			Mo			W		
	Ni-Mo-W-S	Ni-S	Ni-O	Mo-S	Mo-S-O	Mo-O	W-S	W-S-O	W-O
Mo	45	44	11	67	17	16	-	-	-
2:1	34	55	11	60	21	19	25	1	76
1:1	35	52	13	68	16	16	29	4	67
1:2	18	54	28	75	3	22	17	2	81
W	24	62	14	-	-	-	31	4	65

Максимальные значения констант скорости гидрогенолиза ДБТ и ГИДА НАФ найдены для образца с соотношением $Mo : W = 1 : 1$, в котором концентрация групп Ni-Mo-W-S, Mo-S и W-S максимальна. По дисперсности и морфологии активной фазы все образцы близки между собой и их активность от этих характеристик существенно не зависит. Сравнение полученных результатов с литературными данными показало, что на активность катализаторов оказывает значительное воздействие не только мольное отношение $Mo : W$, но и концентрация модификатора. Повышение содержания модификатора до 0,5 мас. % значительно увеличивало температурный отклик образца с мольным соотношением $Mo:W = 1 : 1$ в реакции ГДС ДБТ, но намного меньше влияло на скорость гидрогенолиза ДБТ при использовании катализаторов с мольными соотношениями $Mo : W = 2 : 1$ и $1 : 2$.

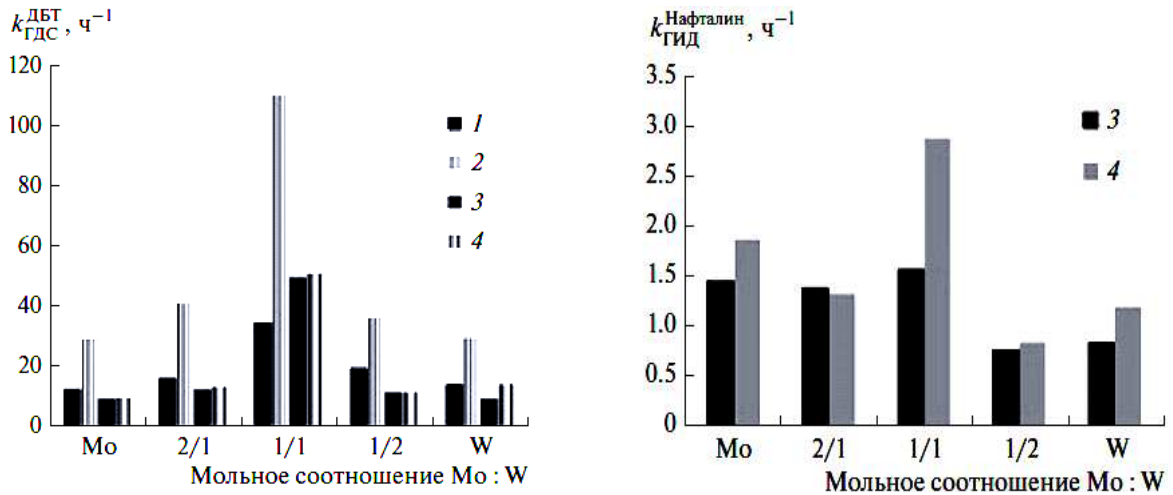


Рис. 10. Зависимость констант скорости ГДС ДБТ и ГИД НАФ от соотношения $\text{Mo} : \text{W}$ в катализаторах $\text{Ni}_6\text{-Mo}_n\text{W}_{12-n}/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: 1 – 275°C, МС-1; 2 – 300°C, МС-1; 3 – 275°C, МС-2; 4 – 300°C, МС-2.

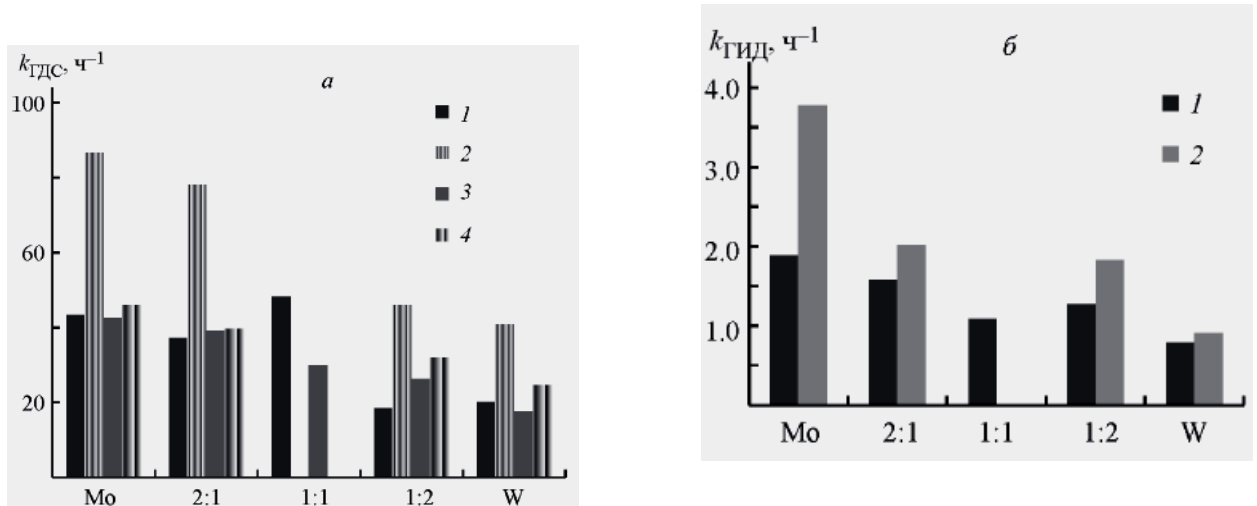


Рис. 11. Зависимость между $k_{\text{ГДС}}^{\text{НАФ}}$ (а), $k_{\text{ГИД}}^{\text{ДБТ}}$ (б) и соотношением Mo/W для $\text{Ni}_6\text{-Mo}_n\text{W}_{12-n}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов.

а) 1 — 275°C, МС-1; 2 — 300°C, МС-1; 3 — 275°C, МС-2;
4 — 300°C, МС-2; б) 1 — 275°C, МС-2; 2 — 300°C, МС-2.

Наиболее высокую активность в реакциях ГИДА и ГДС в серии, приготовленной на носителе, содержащем 2 % масс. оксида фосфора, проявил образец на основе Mo . Таким образом, наибольшая концентрация NiMoWS групп соответствует образцу на основе Mo , что, по-видимому, объясняет его более высокую активность в отличие от остальных образцов. При этом ряд активности остальных образцов на основе представленных данных объяснить не может. Как следует из данных ПЭМ ВР, образец на основе Mo обладает наибольшей концентрацией угловых центров, на которых, наиболее легко реализуются реакции ГИДА и дегидрирования за счет нахождения там активированных форм водорода, что обуславливает возможность влияния этих типов центров как на гидрирующую, так и на ГДС активность. Для оценки возможности существования подобных зависимостей использовался принцип линейности свободных энергий: построена корреляция между константами ГДС и ГИДА (рис. 12). Как следует из рис. 12, в случае высоких температур можно говорить о наличии

корреляции, а в случае более низких температур — о наличии тренда с высоким уровнем коррелированности параметров. Представленные зависимости указывают на то, что реакции гидрирования–дегидрирования и реакции ГДС могут протекать на одних и тех же центрах или центрах близкой природы.

В серии $Ni_6-Mo_nW_{12-n}/X/\gamma-Al_2O_3$ катализаторов максимальную активность проявил образец на основе Mo. Для него наблюдался локальный максимум концентрации угловых центров при монотонном увеличении в серии от W к Mo. Принципиальных различий образцов методом РФЭС выявлено не было, при этом максимальная концентрация Ni в составе Ni–S фазы наблюдалась для образца на основе W и минимальная - для образца на основе Mo. Для исследованной серии катализаторов определена возможность протекания реакций ГИДА и ГДС на каталитически активных центрах одной, либо близкой природы. Данное заключение имеет важное

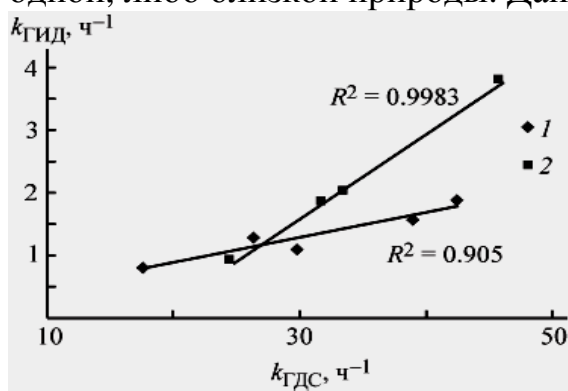


Рис. 12. Зависимость между $k_{Гид}$ **НАФ** и $k_{ГДС}$ **ДБТ** для $Ni_6-Mo_nW_{12-n}/X/\gamma-Al_2O_3$ катализаторов при 275 (1), 300°C (2)

практическое значение: для переработки тяжелых видов нефтяного сырья необходимо создание катализаторов с высокой гидрирующей активностью. Это обуславливается не только необходимостью защиты от образования кокса, наличием стерических затруднений при десульфуризации гетероатомных соединений серы, имеющих экранированные гетероатомы, но и непосредственным участием центров гидрирования в реакциях ГДС.

В разделе *втором* рассмотрено влияние количества модификатора на каталитическую активность образцов в реакциях гидрогенолиза и гидрирования. Для анализа влияния мольного отношения Mo/W был приготовлен носитель с содержанием P_2O_5 0,0–5,0 % масс., с использованием этого носителя была приготовлена серия катализаторов $Ni_6-Mo_nW_{12-n}/P/\gamma-Al_2O_3$ с мольным соотношением Mo/W = 1/1 и 1/2 (табл. 9, 11). Для синтезированных образцов исследована морфология сульфидной фазы методом ПЭМ ВР (табл. 9, 11) и содержание групп на поверхности методом РФЭС (табл. 10, 12). Каталитическая активность определена в реакциях гидрогенолиза ДБТ и ХИН и ГИДА НАФ (0.3 мас. % ДБТ + 1.5 мас. % НАФ + 0.5 мас. % ХИН). Полученные результаты представлены на рис. 13 и рис. 14.

Образец, содержащий 5,0 % масс. P_2O_5 характеризуется наименьшей дисперсностью NiMoWS, равной 0.25. Образцы с содержанием оксида фосфора в носителе 1,0 и 2,0 % масс. P_2O_5 характеризуется наибольшей дисперсностью (0.36–0,37).

Увеличение содержания оксида фосфора в носителе незначительно влияет на изменение соотношения частиц Ni (Ni^{2+} , NiS, NiMoWS), за исключением снижения доли частиц NiWS до 23 % и, соответственно,

возрастания доли частиц NiS до 63 % для образца с содержанием P₂O₅ в носителе 5,0 % масс.

Таблица 9

Морфологические характеристики активной фазы Ni₆-Mo_nW_{12-n}/X//γ-Al₂O₃ катализаторов (Mo:W = 1:1)

Содержание P ₂ O ₅ в носителе, % масс.	Средняя длина плит, нм	Среднее число упаковок	f _e	f _c	f _e /f _c	Дисперсность
0,0	3,8	2,0	25,2	5,7	4,4	0,31
0,5	4,0	2,0	24,1	5,0	4,8	0,29
1,0	3,2	2,1	27,8	7,8	3,5	0,36
2,0	3,1	2,2	28,4	8,5	3,3	0,37
5,0	4,8	2,3	21,5	3,6	5,9	0,25

Таблица 10

Доли различных Ni, Mo и W групп на поверхности сульфидированных Ni₆-Mo_nW_{12-n}/X//γ-Al₂O₃ катализаторов (Mo:W = 1:1)

Содержание P ₂ O ₅ в носителе, % масс.	Содержание, % отн.								
	Ni			Mo			W		
	Ni-Mo-W-S	Ni-S	Ni-O	Mo-S	Mo-S-O	Mo-O	W-S	W-S-O	W-O
0,0	31	52	17	66	17	17	15	3	79
0,5	33	56	11	54	30	16	23	3	71
1,0	31	58	11	62	22	16	24	5	68
2,0	35	52	13	68	16	16	29	5	63
5,0	23	63	14	68	16	16	35	5	57

Соотношения частиц Mo (Mo⁶⁺, MoS_xO_y, MoS₂) значительно отклоняются для образцов с 0,5 и 1,0 % масс. P₂O₅ – наблюдается снижение доли частиц Mo⁶⁺ при возрастании доли частиц MoS_xO_y, а для частиц W наблюдается линейное увеличение доли WS₂ (с 15,3 до 35,0 %) с увеличением содержания оксида фосфора при соответствующем снижении доли частиц W⁶⁺ (с 78,8 до 57,1 %).

Изменение каталитической активности образцов в реакции гидрогенолиза ДБТ и ГИДА НАФ носит экстремальный характер с максимумом для 0,5–1,0 % содержания P₂O₅ (рис. 13, 14). Для реакций гидрогенолиза ДБТ (МС-1) при температуре 275 °С значения констант скоростей находятся в пределах 29,4–54,4 ч⁻¹ для различных катализаторов, 300 °С – 67,6–110,0 ч⁻¹.

Для реакции гидрогенолиза ДБТ в присутствии ХИН и НАФ (МС-2) при температуре 275 °С для различных образцов к_{ГДС} в пределах 29,9–49,8 ч⁻¹, 300 °С – 24,9–51,1 ч⁻¹. Для ГИДА НАФ к_{Гид} изменяется от 1,09 до 2,20 при температуре 275 °С и от 2,20 до 3,21 при температуре 300 °С. Образец с содержанием P₂O₅ в носителе 0,5 % масс. характеризуется наименьшим содержанием частиц MoS₂ среди других образцов серии; Ni/(Mo+W) отношение на ребрах частиц активной фазы NiMoWS (1,08) значительно отличается от остальных образцов (0,75–0,82); каталитическая активность в случае использования модельных смесей значительно возрастает, а реального сырья – не изменяется или снижается.

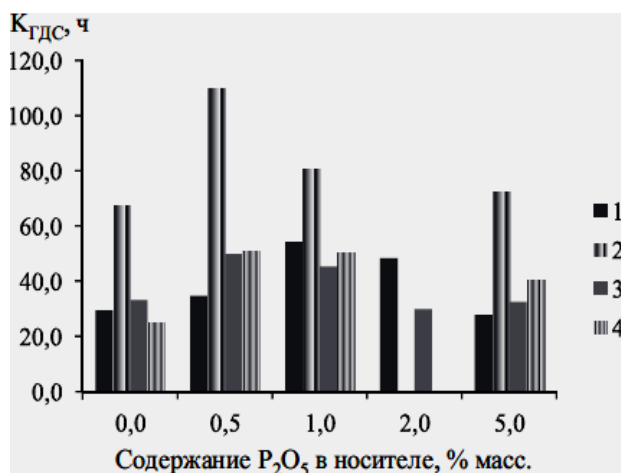


Рис. 13. Зависимость между $k_{гдс}$ и содержанием P_2O_5 в носителе для $Ni_6-Mo_nW_{12-n}/X//\gamma-Al_2O_3$ катализаторов: 1 – 275 °С, МС-1; 2 – 300 °С, МС-1; 3 – 275 °С, МС-2; 4 – 300 °С, МС-2

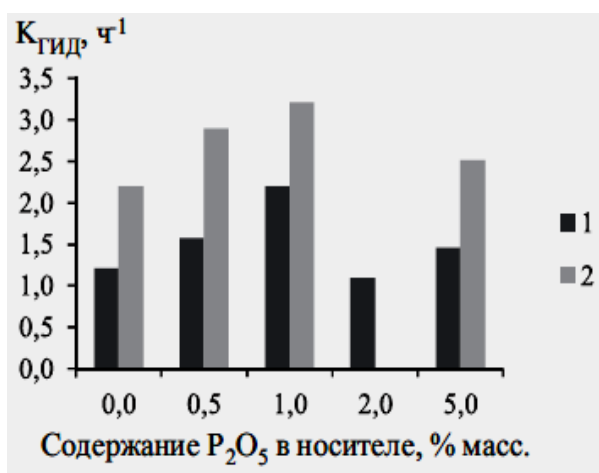


Рис. 14. Зависимость между $k_{гид}$ и содержанием P_2O_5 в носителе для $Ni_6-Mo_nW_{12-n}/X//\gamma-Al_2O_3$ катализаторов: 1 – 275 °С, МС-2; 2 – 300 °С, МС-2;

Присутствие **НАФ** и **ХИН** практически не подавляет **ГДС ДБТ** при температуре 275 °С, при этом конверсии **ДБТ** в случае использования смеси **ДБТ**, **НАФ** и **ХИН** при температурах 275 °С и 300 °С близки между собой. Таким образом, установлена зависимость между концентрациями $NiMoWS$ частиц и каталитической активностью в серии образцов катализаторов с различным содержанием оксида фосфора в носителе. Показано, что для частиц W наблюдается линейное увеличение доли частиц WS_2 (с 15,3 до 35,0 %). Изменение каталитической активности образцов в реакции гидрогенолиза **ДБТ** и **ГИДА НАФ** носит экстремальный характер с максимумом для 0,5–1,0 % содержания P_2O_5 .

Таблица 11

Морфологические характеристики активной фазы $Ni_6-Mo_nW_{12-n}/X//\gamma-Al_2O_3$ катализаторов ($Mo:W = 1:2$)

Содержание P_2O_5 в носителе, % масс.	Средняя длина плит, нм	Среднее число упаковок	f_e	f_c	f_e/f_c
0,0	3,9	1,9	24,5	5,3	4,4
0,5	3,9	2,2	24,9	5,5	4,8
1,0	3,9	1,9	24,7	5,4	3,5
2,0	4,0	2,5	24,4	5,2	3,3
5,0	4,3	2,6	23,0	4,4	5,9

Длина плит $NiMoWS$ активной фазы изменяется от 3.9 до 4.3 нм, среднее число слоев в ассоциатах $NiMoWS$ возрастает с 1.9 до 2.6 при увеличении содержания P_2O_5 до 5.0 мас. % (табл. 11). Доли атомов $Mo(W)$ в реберных и угловых центрах для различных образцов близки между собой, за исключением доли атомов $Mo(W)$ в угловых центрах образца с содержанием оксида фосфора в носителе 5.0 мас. %. Относительные концентрации групп Ni , Mo и W , рассчитанные на основе деконволюции РФЭ-спектров сульфидных $Ni_6-Mo_nW_{12-n}/P//\gamma-Al_2O_3$ -катализаторов представлены в табл. 12.

Соотношения групп Mo ($Mo-S$, $Mo-O$) значительно отклоняются для образца с 0.5 мас. % P_2O_5 – наблюдается снижение доли групп $Mo-S$ до 50 мас.

%, а для образца с 2.0 мас. % наблюдается повышение доли групп Mo-S до 75 мас. %.

Таблица 12

Содержание различных Ni-, Mo- и W- групп на поверхности сульфидных Ni₆-Mo_nW_{12-n}/X//γ-Al₂O₃ катализаторов (Mo:W = 1:2)

Содержание P ₂ O ₅ в носителе, % масс.	Содержание, % отн.								
	Ni			Mo			W		
	Ni-Mo-W-S	Ni-S	Ni-O	Mo-S	Mo-S-O	Mo-O	W-S	W-S-O	W-O
0,0	36	46	18	57	26	17	23	3	74
0,5	22	61	17	50	29	21	21	4	75
1,0	27	51	22	55	28	17	24	4	72
2,0	18	54	28	75	3	22	17	2	81
5,0	18	58	24	59	19	22	26	3	71

Изменение констант скорости ГДС для модифицированных образцов носит экстремальный характер. Минимум активности проявляет образец с содержанием оксида фосфора 0.5 мас. %. Аналогичный характер зависимости наблюдается и для константы ГИДА. При этом образец с содержанием P₂O₅ 2.0 мас. % имеет локальный минимум относительно образцов, содержащих 1,0 и 5,0 мас. % P₂O₅ как в случае активности в реакции ГДС, так и в случае активности в реакции ГИД. На рис. 15 представлена зависимость константы ГИДА от константы ГДС.

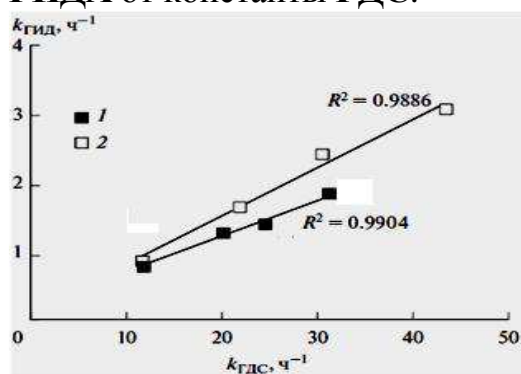


Рис. 15. Зависимость между $k_{\text{ГИД}}$ НАФ и $k_{\text{ГДС}}$ ДБТ для Ni₆-Mo_nW_{12-n}/P//γ-Al₂O₃ катализаторов: 1–275°С; 2–300°С

Для представленных точек построены линии тренда, удовлетворительно описывающиеся линейной функцией с доверительными коэффициентами $R^2 = 0,9904$ и $R^2 = 0,9886$. Полученные зависимости свидетельствуют о том, что реакция ГДС и реакция ГИД с высокой степенью вероятности протекают на одних и тех же каталитически активных центрах. Анализ данных, полученных методом РФЭС, позволяет заключить, что образец с содержанием P₂O₅ 2.0 мас. % имеет существенно большую концентрацию Ni, Mo и W в составе группы Ni-Mo-W-S.

Этот факт может свидетельствовать как об оптимальном соотношении предшественников активной фазы, так и об их восстанавливаемости при заданном соотношении в выбранных условиях сульфидирования.

Обобщенные результаты исследований каталитической активности в реакциях гидрогенолиза ДБТ и ГИДА НАФ представлены на рис.16. Анализ полученных зависимостей показывает, что образцы с соотношением Mo: W = 1:1 с содержанием P₂O₅ 0,5 и 1,0 мас.% обладают наивысшей каталитической активностью. Образцы с мольным соотношением Mo:W = 1:1 и 1:2 и с содержанием оксида фосфора 1,0 и 5,0 мас.% соответственно были наиболее активны в реакции ГИДА НАФ. Следует отметить, что каталитическая активность образцов изменяются немонокотонно, в зависимости от количества введенного модификатора и зависит от отношения Mo/W, которое

характеризует зависимость активности катализатора от состава как сложную функцию.

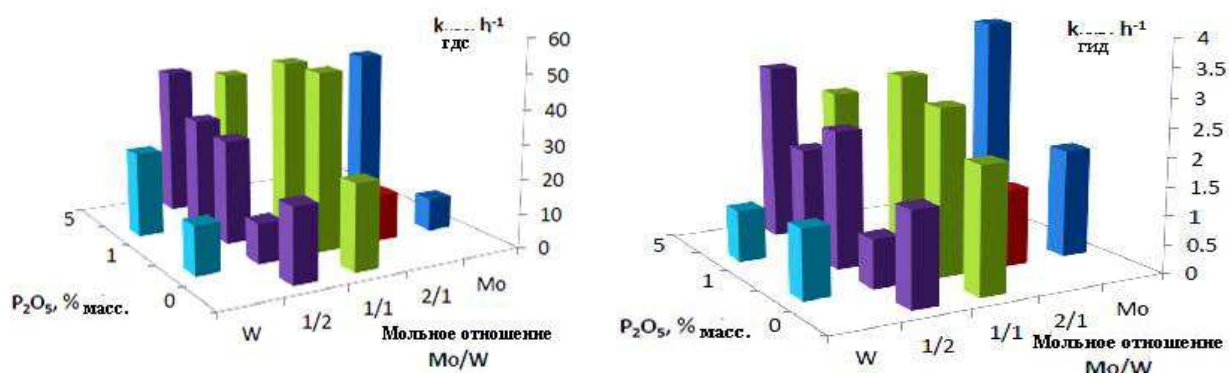


Рис. 16. Зависимость $k_{\text{гдс}}$ реакции гидрогенолиза ДБТ и $k_{\text{гид}}$ реакции ГИДА НАФ на $\text{Ni}_6\text{-Mo}_n\text{W}_{12-n}/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторах от соотношения Mo/W и содержания P_2O_5 в носителе (300°C , МС – 2)

Явление повышения каталитической активности в системах с фиксированным соотношением Mo:W невозможно объяснить с помощью метода РФЭС только на основе измерения концентрации разных групп для образцов с разным содержанием оксида фосфора в носителе. Для этих целей анализировали данные о положении максимумов энергий соответствующих групп на графиках деконволюции для серии катализаторов смольным соотношением Mo:W = 1:2. Систематический сдвиг максимума энергий был обнаружен для группы $\text{S}^{(2-)}$. Величина сдвига рассчитывалась по формуле: $\Delta\text{ES}^{(2-)} = E_{\text{bm}} - E_{\text{b0}}$, где E_{bm} - максимум энергии связи на кривой деконволюции образца катализатора, содержащего оксид фосфор, а E_{b0} - максимум энергии связи на кривой деконволюции групп катализатора без оксида фосфора. Был построен (рис. 17) график зависимости величины сдвига $[\Delta\text{ES}^{(2-)}]$ от содержания оксида фосфора для анализа его зависимости от количества введенного модификатора. Сравнение формы кривой сдвига максимума энергий с аппроксимирующей кривой каталитической активности в реакции ГДС образцов ДБТ (рис. 18) приводят к выводу, что существует зависимость каталитической активности от донорно-акцепторного состояния активной фазы и концентрации оксида фосфора на поверхности носителя. Модифицирование носителя оксидом фосфора, как более электроотрицательным элементом, чем Mo, W и Ni, приводит к сдвигу электронной плотности атомов молибдена и серы активной фазы к более электроотрицательным атомам фосфора, что в конечном итоге приводит к образованию более электронодефицитной активной фазы.

При этом следует отметить минимум активности в области низких концентраций оксида фосфора (около 0,5%). Это явление может быть связано с проводимостью поверхностного слоя, которая в начальный момент модифицирования падает, так как небольшие количества H_3PO_4 связывает наиболее лабильные группы OH (SH), что вызывает уменьшение количества единиц проводимости в начале кривой модифицирования. В этом случае последующее увеличение количества единиц проводимости происходит за счет гидроксильных групп самой H_3PO_4 . Таким образом, каталитическая активность

исследуемой системы зависит от электрондефицитности S^{2-} групп, что определяет их лабильность и способность легко образовывать SH-группы с умеренной кислотностью по краям сульфидных плит. Более легкое образование SH-групп и возрастание их лабильности с увеличением электронной дефицитности активной фазы также согласуются с ранее полученными данными.

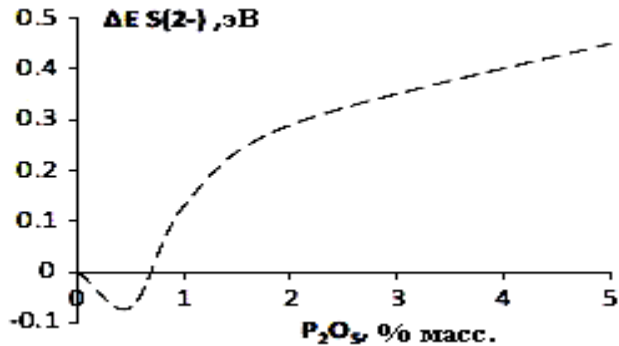


Рис. 17. Зависимость величины сдвига максимума энергии группы $S^{(2-)}$ $Ni_6-Mo_nW_{12-n}/P//\gamma-Al_2O_3$ катализаторов от содержания P_2O_5 в носителе ($Mo/W = 1:2$)

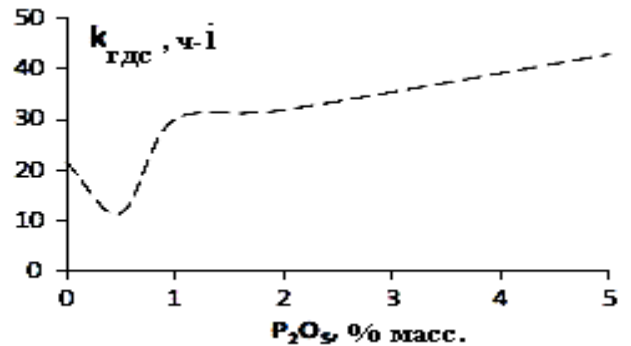


Рис. 18. Зависимость $k_{гдс}$ реакции гидронолиза ДБТ на $Ni_6-Mo_nW_{12-n}/P//\gamma-Al_2O_3$ катализаторах от содержания P_2O_5 в носителе ($Mo/W = 1:2, 300^\circ C, MC - 2$)

В *третьем* разделе рассмотрено влияние способа введения модификатора. Состав и способ синтеза $Ni_6-Mo_nW_{12-n}/P//\gamma-Al_2O_3$ катализаторов, модифицированных Zn, представлен в табл.13, результаты исследования каталитической активности представлены на рис. 19.

Все катализаторы содержали приблизительно одинаковые количества MoO_3 - 13,3-14,0 % масс., NiO - 5,0-5,9 % масс., WO_3 - 6,0 % масс. Катализаторы различались количеством вводимой добавки Zn и способом ее введения. В качестве образца сравнения синтезирован $Ni_6-Mo_nW_{12-n}/P//\gamma-Al_2O_3$ катализатор, не имеющий в своем составе Zn (обр. №1). Катализаторы подвергались термической обработке и сульфидированию. На проточной установке с реактором объемом 4 см³ определялась конверсия ДБТ в присутствии синтезированных катализаторов (рис. 19). Из данных рис. 19 видно, что зависимость конверсии ДБТ от содержания модификатора в катализаторе носит экстремальный характер при всех способах введения Zn. Модифицирование Al_2O_3 добавкой ZnO в количестве 0,5 мас. % (образец № 2) увеличивает конверсию ДБТ с 38,1 до 53,3%. Образец № 3 (1,0 мас. % ZnO) также показывает более высокую активность, чем образец сравнения (конверсия ДБТ = 51%). Дальнейшее же увеличение содержания ZnO от 1,0 до 3,0 мас. % ведет к резкому снижению конверсии ДБТ от 51 до 28%. Таким образом, избыток ZnO приводит к падению активности катализатора.

Пропитка высушенных $Ni_6-Mo_nW_{12-n}/Zn//\gamma-Al_2O_3$ катализаторов водным раствором $(CH_3COO)_2Zn$, с последующими сушкой (табл. 13, образцы 5-7) и сульфидированием, снижает конверсию ДБТ до 20-33% (рис. 19). Максимальное снижение конверсии наблюдается для катализатора 5, содержащего 0,5% ZnO. По сравнению с катализатором, не содержащим ZnO, конверсия снижается почти вдвое (с 38 до 20%); по сравнению с образцом

2,приготовленном на носителе, модифицированном оксидом цинка, наблюдается снижение активности с 54 до 20%.

Таблица 13

Состав и способ синтеза $\text{Ni}_6\text{-Mo}_n\text{W}_{12-n}/\text{Zn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, модифицированных Zn

№ кат.	Обозначение катализатора	Содержание, % масс.				Способ синтеза катализатора
		NiO	MoO ₃	WO ₃	ZnO	
1	NiMoW/Al ₂ O ₃	5,9	13,7	6,0	-	1. Пропитка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ раствором, содержащим $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_3[\text{P}(\text{MoO}_3)_{12}]$, $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, сушка
2	NiMoW/ZnO-Al ₂ O ₃	5,1	14,1	6,0	0,5	1. Пропитка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ раствором, содержащим $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$, сушка, прокаливание 2. Пропитка ZnO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ раствором, содержащим $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_3[\text{P}(\text{MoO}_3)_{12}]$, $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, сушка.
3		5,0	13,4	6,0	1,0	
4		5,4	13,3	6,0	3,0	
5	Zn/NiMoW/Al ₂ O ₃	5,1	13,6	6,0	0,5	1. Пропитка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ раствором, содержащим $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_3[\text{P}(\text{MoO}_3)_{12}]$, $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, сушка 2. Пропитка NiMoW/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ раствором, содержащим $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$, сушка
6		5,8	13,9	6,0	1,0	
7		5,7	13,8	6,0	3,0	
8	NiMoWZn/Al ₂ O ₃	5,7	13,7	6,0	0,4	1. Пропитка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ раствором, содержащим $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_3[\text{P}(\text{MoO}_3)_{12}]$, $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$, сушка
9		5,3	14,2	6,0	0,8	
10		5,8	14,6	6,0	2,4	

Образцы 6 и 7, содержащие 1 и 3% ZnO, демонстрируют почти одинаковое умеренное снижение активности с 38 до 32 и 34%. Замещение Ni^{2+} на другой ион (в данном случае Zn^{2+}) в составе сульфидной фазы могло послужить причиной резкого снижения активности.

В литературе показано, что нанесение Sn на сформированную сульфидную фазу приводит к связыванию его с фазой и снижению активности катализатора. Аналогичный механизм снижения активности может наблюдаться в случае других переходных металлов, в частности, Zn. Введение цинка из совместного пропиточного раствора активных компонентов (образцы 8–10, табл. 13, рис. 19) снижает конверсию ДБТ при любых количествах цинка.

Возможная причина – уменьшение образования фазы «NiMo(W)S» из-за конкуренции Ni^{2+} и Zn^{2+} , при этом фаза «ZnMo(W)S» имеет более низкую активность. Таким образом, модифицирование Al_2O_3 оксидом цинка в количестве 0,5–1,0 мас. % с последующим нанесением активных компонентов повышает активность катализаторов $\text{Ni}_6\text{-Mo}_n\text{W}_{12-n}/\text{Zn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в реакции гидрогенолиза ДБТ с 38 до 54%. Введение 0,5 мас. % ZnO приводит к повышению концентрации средних и слабых Льюисовских кислотных центров.

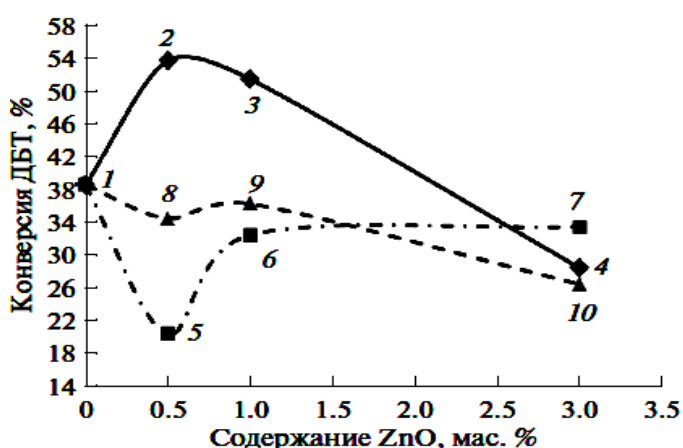


Рис. 19. Зависимость конверсии ДБТ от содержания Zn в катализаторах (цифры на кривых соответствуют номерам образцов в табл. 13).

Пропитка высушенных $\text{Ni}_6\text{-Mo}_n\text{W}_{12-n}/\text{Zn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов водным раствором $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$, с последующими сушкой и сульфидированием снижает конверсию ДБТ, причем максимальное снижение конверсии наблюдается для катализатора, содержащего 0,5 мас. % ZnO. Введение цинка из совместного пропиточного раствора активных компонентов снижает конверсию ДБТ при любых количествах.

Глава **пятая** состоит из пяти разделов. В *первом* разделе приведены результаты исследования физико-химических характеристик ПДФ и газойлей вторичного происхождения сернистых нефтей, служащих для получения углеводородных основ глубокоочищенных ДТ. Основное количество трудноудаляемой «остаточной» серы содержат газойли вторичного происхождения (более 80% от общего содержания серы). Соединения серы в составе «остаточной» серы представлены производными БТ, алкил-ДБТ. Во фракциях с максимальными значениями содержания серы были обнаружены наибольшие количества ПАУ (17.45 и 22.45 % масс.), которые представлены производными НАФ, АНТ, ФЕН. В проанализированных средних нефтяных фракциях, и особенно в газойлях вторичного происхождения, содержится до 0.0560 % масс. азота в виде производных пиридина, индола, карбазола, ХИН, акридина. Гидрогенолиз и ГИДА компонентов средних нефтяных дистиллятов были исследованы в присутствии $\text{Co}_6\text{-XMo}_{12}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в процессе гидроочистки смеси нефтяных фракций (*второй* раздел). Сырье представляло собой смесь ПДФ и ЛГКК (1/1 об.) с содержанием серы 12467 млн^{-1} , азота 560 млн^{-1} , БАУ – 8,76, ТАУ – 4,58 % масс.

Результаты определения каталитического поведения катализаторов в процессе гидроочистки смеси ДФ представлены на **рис. 20**. Наибольшей активностью в гидрогенолизе серосодержащих соединений обладают катализаторы с $X = \text{V}, \text{Zn}, \text{Zr}$ (**рис. 20а**), в гидрогенолизе азотсодержащих соединений - катализаторы с $X = \text{V}, \text{Ti}, \text{Zn}, \text{Zr}$ (**рис. 20б**), и в ГИДА ПАУ - катализаторы с $X = \text{V}, \text{P}, \text{Zr}, \text{Ce}$ (**рис. 20в**). Отношение $\ln k_{\text{ГДС}}/\ln k_{\text{ГДА}}$, характеризующее селективность процесса в отношении гидрогенолиза серо- и азотсодержащих соединений, растет с повышением температуры для всех $\text{Co}_6\text{-XMo}_{12}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, за исключением $X = \text{P}$ и Zn (**рис. 21**).

В *третьем* разделе рассматриваются возможные объяснения весьма существенного влияния гетероатома в составе $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на их каталитические свойства. Морфология активной фазы образцов исследована методом ПЭМ ВР для $\text{Co}_6\text{-Mo}_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, где $X = \text{V}, \text{P}, \text{V}, \text{Sn}, \text{Zn}$ катализаторов. Снимки образцов представлены на **рис. 22**. Как видно из приведенных фотографий, активная фаза этих катализаторов состоит из мультислойных упаковок фазы “CoMoS”, характерной для всех сульфидных катализаторов на основе $\text{Mo}(\text{W})\text{S}_2$. Расчет геометрических параметров активной фазы приведен в **табл. 14**.

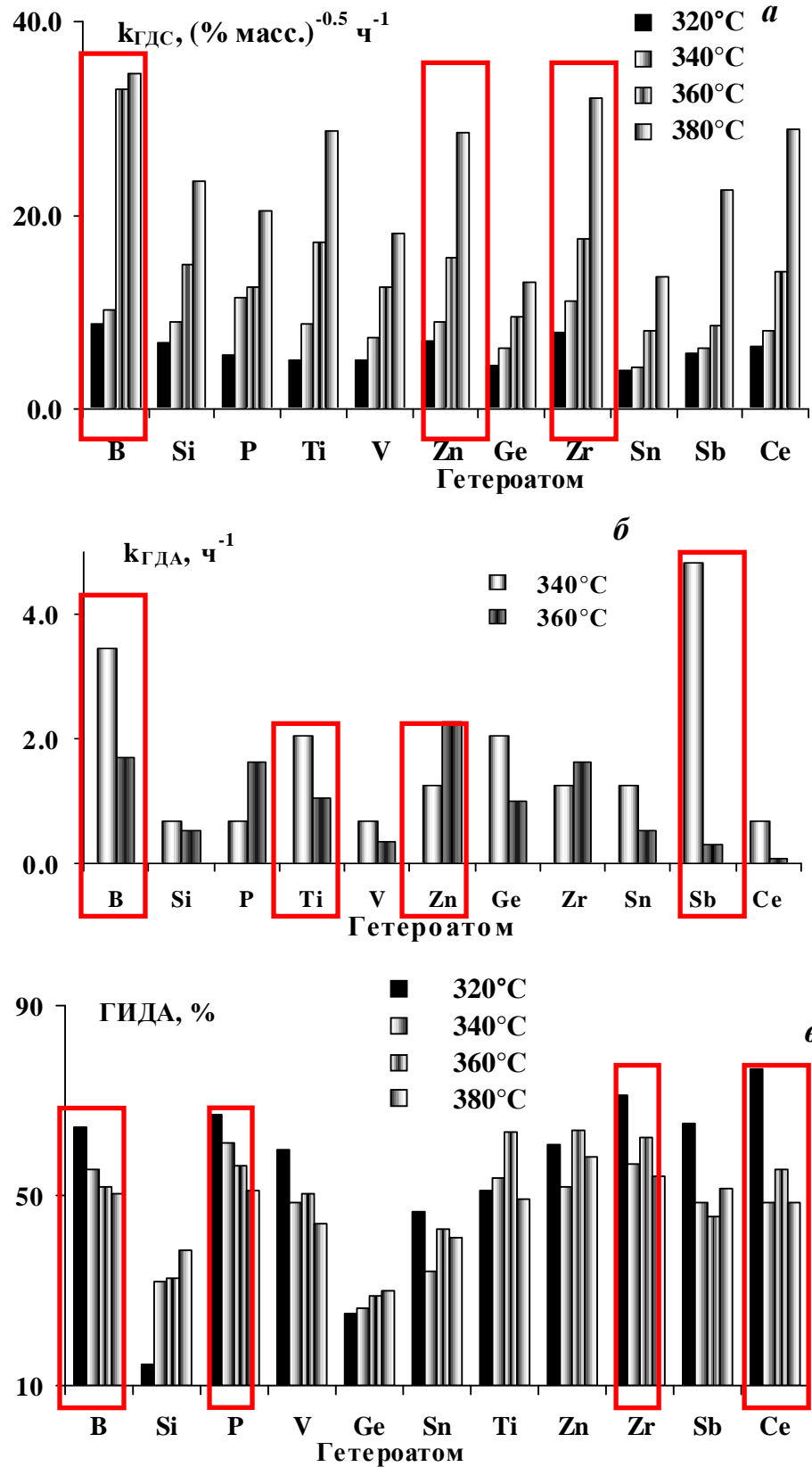


Рис. 20. Зависимости констант скорости гидронолиза серосодержащих (а), азотсодержащих (б) соединений и степени ГИДА ПАУ (в) от природы гетероатома и температуры процесса гидроочистки смеси ДФ

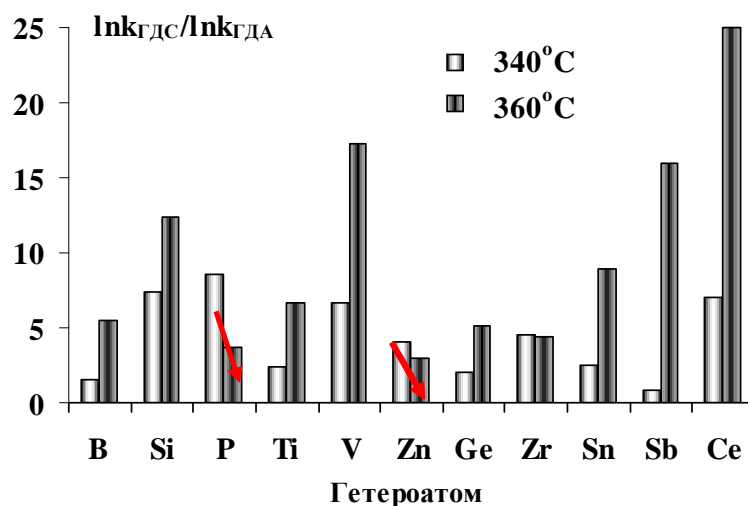


Рис. 21. Зависимость отношения $Ink_{ГДС}/Ink_{ГДА}$ от природы гетероатома и температуры процесса гидроочистки смеси ДФ

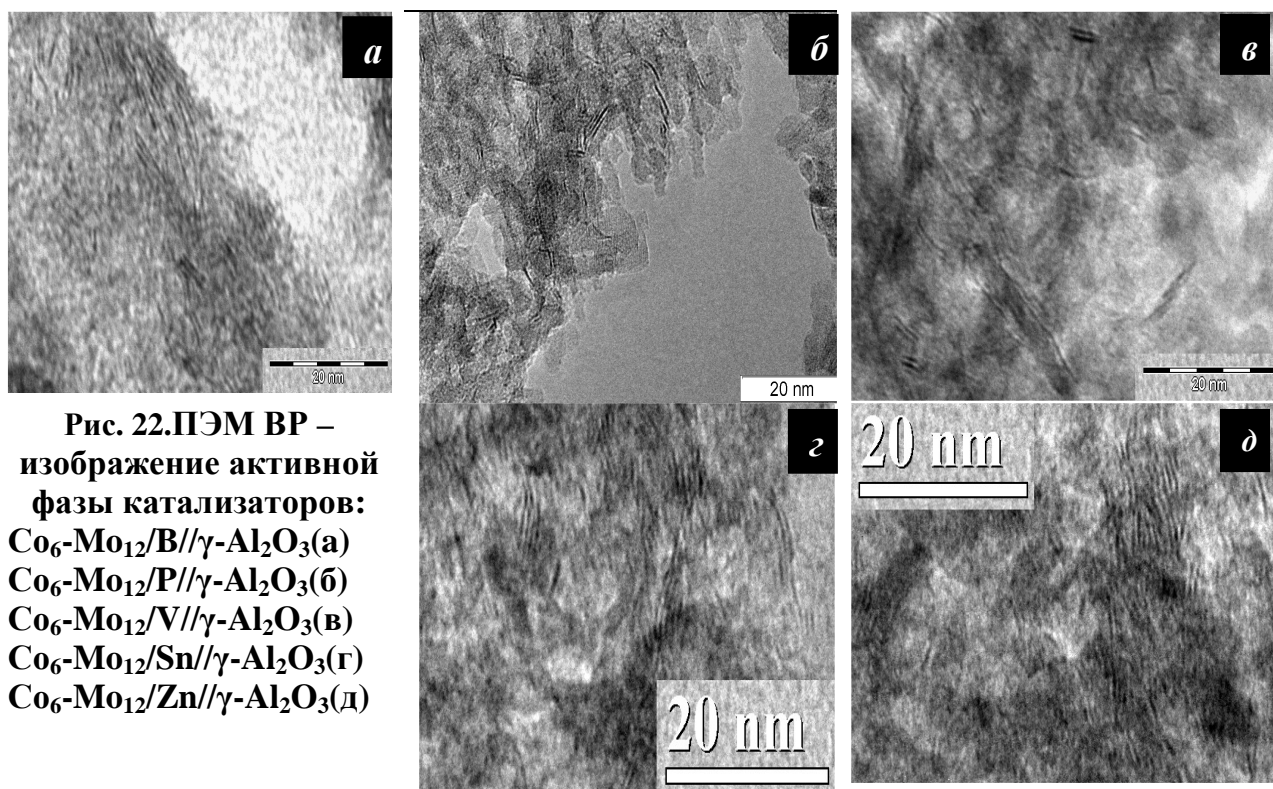


Рис. 22. ПЭМ ВР – изображение активной фазы катализаторов:
 $Co_6-Mo_{12}/B//\gamma-Al_2O_3$ (а)
 $Co_6-Mo_{12}/P//\gamma-Al_2O_3$ (б)
 $Co_6-Mo_{12}/V//\gamma-Al_2O_3$ (в)
 $Co_6-Mo_{12}/Sn//\gamma-Al_2O_3$ (г)
 $Co_6-Mo_{12}/Zn//\gamma-Al_2O_3$ (д)

Для расчета длины плит (L), числа упаковок (N) и количества угловых центров (f) были взяты, по меньшей мере, 10 микрофотографий каждого катализатора и были измерены более 400 кластеров дисульфида молибдена на поверхности каждого из катализаторов. Большему отношению реберных центров к угловым (f , табл. 14) соответствует большая ГДС селективность (рис. 23). Селективность в гидрогенолизе серосодержащих соединений выше для $Co_6-Mo_{12}/B//\gamma-Al_2O_3$, чем для $Co_6-Mo_{12}/P//\gamma-Al_2O_3$ при всех температурах испытаний. При этом средняя длина слоя и f для $Co_6-Mo_{12}/P//\gamma-Al_2O_3$ меньше, чем для $Co_6-Mo_{12}/B//\gamma-Al_2O_3$. Для элементов-металлов геометрические

характеристики не являются единственным определяющим фактором для селективности (ср. рис. 23 и табл. 14).

Таблица 14
Геометрические характеристики сульфидной фазы $\text{Co}_6\text{-Mo}_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов

Обозначение катализатора	\bar{L} , нм	\bar{N}	f
$\text{Co}_6\text{-Mo}_{12}/\text{B}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.2	1.6	3.5
$\text{Co}_6\text{-Mo}_{12}/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2.2	3.1	1.9
$\text{Co}_6\text{-Mo}_{12}/\text{V}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.8	2.1	4.4
$\text{Co}_6\text{-Mo}_{12}/\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.7	1.5	4.3
$\text{Co}_6\text{-Mo}_{12}/\text{Zn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.4	2.0	3.8

Природа гетероатома оказывает существенное влияние на геометрические свойства фазы, однако не наблюдается прямой зависимости кажущихся констант скорости гидрогенолиза серо- и азотсодержащих соединений и ГИДА ПАУ в составе средних нефтяных фракций от геометрических параметров сульфидной фазы.

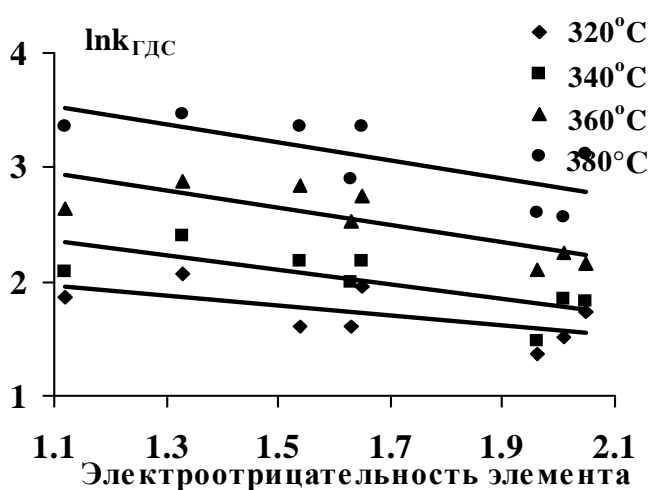


Рис. 23. Зависимость $\ln k_{\text{ГДС}}$ серосодержащих соединений от электроотрицательности гетероатома по Полингу (X – металл)

По-видимому, в смешанных сульфидах Mo и X , декорированных Co , образование которых вероятно в данных условиях генезиса сульфидной фазы (отсутствие стадии прокаливания катализатора) донорно-акцепторные свойства гетероатома X оказывают на каталитические свойства большее влияние, чем геометрические характеристики фазы.

В **четвертом** разделе приведены результаты определения цетанового числа гидрогенизатов, полученных из сырья различного состава. Цетановые числа смешанного сырья существенно зависят от доли ЛГКК и могут изменяться от 52,9 (100% ПДФ) до 35,4 (100% ЛГКК). На рис.24 приведена зависимость содержания серы в смеси фракций и цетанового числа от содержания ЛГКК. В процессе гидроочистки на $\text{Ni}_6\text{-W}_{12}/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе при температуре 340 °С, давлении 5 МПа, кратности циркуляции 500 $\text{нм}^3/\text{м}^3$ сырья, $\text{ОСПС} = 1 \text{ ч}^{-1}$ цетановые числа увеличиваются до 54 и 42 п. соответственно. В выбранных условиях проведения процесса максимальная доля ЛГКК может составлять 57 % при производстве ДТ с цетановым числом 51 п. (рис.25).

Показано, что существует тенденция снижения значения логарифма кажущейся константы скорости реакции ГДС серосодержащих соединений (для $X = \text{Ti}, \text{V}, \text{Zn}, \text{Ge}, \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Ce}$) с ростом электроотрицательности гетероатома (рис. 23), что согласуется с моделью работы активной фазы, предложенной Chianelli [Adv. Catal. 40 (1994) 177 – 232].

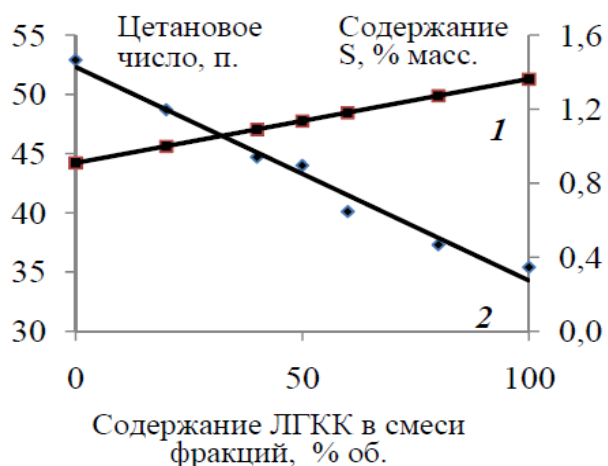


Рис. 24. Зависимость содержания серы (1) в смеси фракций и их цетанового числа (2) от содержания ЛГКК

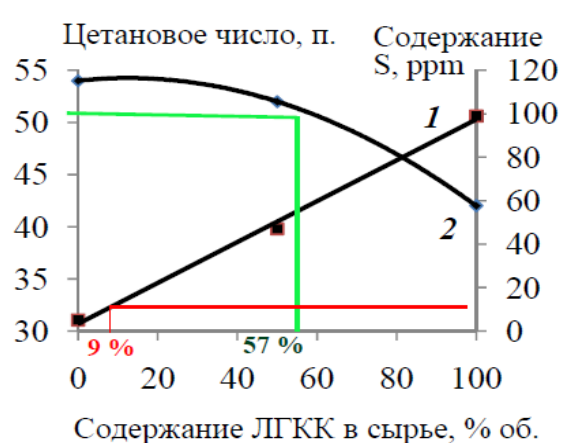


Рис. 25. Зависимость содержания серы в гидрогенизате и цетановых чисел от содержания ЛГКК в исходном сырье

При увеличении доли ЛГКК в сырье необходимо использовать двухстадийный процесс. В табл.15 приведен химический состав гидрогенизатов, полученных с использованием $Ni_6-W_{12}/P/\gamma-Al_2O_3$ катализатора при температуре 340 °С, давлении 5 МПа, кратности циркуляции 500 nm^3/m^3 сырья, ОСПС 1 $ч^{-1}$. Производство компонентов ДТ класса 5 по требованиям технического регламента может осуществляться при содержании ЛГКК до 9 % об. с использованием $Ni_6-W_{12}/P/\gamma-Al_2O_3$ катализатора. При увеличении доли ЛГКК в сырье необходимо использовать двухстадийный процесс.

В пятом разделе рассмотрена гидроочистка ПДФ с добавлением бензина коксования (БЗК) или легкого газойля коксования (ЛГК) в количестве до 40% об.

Таблица 15

Групповой химический состав и цетановые числа гидрогенизатов

Сырье процесса гидроочистки	Содержание, % масс.			Предельных (парафино-нафтеновых)	Йодное число, г $I_2/100г$	Цетановое число
	ароматических углеводородов					
	МАУ	БАУ	ТАУ			
Сырье №1	25,33	0,00	0,82	92,9	0,48	54
Сырье № 4	26,94	0,00	0,82	91,2	0,35	52
Сырье №7	52,24	4,78	1,25	67,1	0,33	42

Процесс проведен при следующих условиях: $t = 340^{\circ}C$, $P = 3,5$ МПа, $K = 290$ nm^3/m^3 , ОСПС = 2,5 $ч^{-1}$, использовался отечественный промышленный катализатор.

При гидроочистке смеси ПДФ и БЗК (табл. 16, рис. 26) содержание серы в гидроочищенном бензине на уровне 270млн⁻¹ соответствует уровню содержания серы в прямоугольных бензиновых фракциях и позволяет использовать гидроочищенный БЗК в смеси с прямоугольным бензином в процессе риформинга.

При использовании смешанного сырья наблюдается снижение содержания серы в гидрогенизате ДФ с 0,040 до 0,024 % масс., степень ГДС

возрастает с 94,9 до 96,5 %. При этом гидроочищенная ДФ по содержанию серы не соответствует требованиям 4 и 5 Класса Технического регламента.

Таблица 16

Результаты гидроочистки смеси ПДФ и БЗК

Смесь фракций	Содержание в смеси фракций, % масс.		Содержание в стабильной гидроочищенной ДФ, % масс.		Степень ГДСДФ, %
	S	ПАУ	S	ПАУ	
100% БЗК	0,570	0,66	-	-	-
100% ПДФ	0,780	5,16	0,040	3,23	94,9
90% ПДФ + 10% БЗК	0,759	4,71	0,034	3,74	95,5
80% ПДФ + 20% БЗК	0,738	4,28	0,028	3,95	96,2
60% ПДФ + 40% БЗК*	0,696	3,34	0,024	3,99	96,5

* – содержание серы в гидроочищенном бензине составило 0,027 % масс.

Последовательно повышается содержание ароматических углеводородов при добавлении БЗК. Это объясняется высоким содержанием олефинов в БЗК (8,94 % масс.), которые конкурируют с ПАУ в реакциях гидрирования в условиях гидроочистки и снижают степень ГИДА ПАУ.

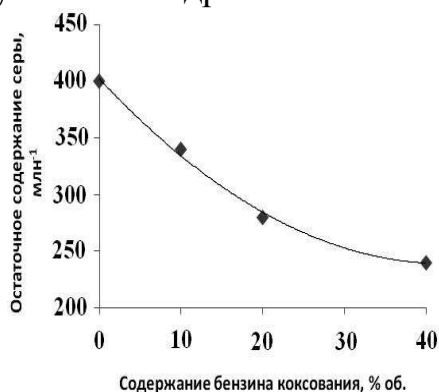


Рис. 26. Зависимость остаточного содержания серы в стабильной гидроочищенной ДФ от содержания БЗК в смеси фракций

При смешении бензина с ПДФ увеличивается испаряемость сырья: в условиях эксперимента доля отгона увеличивается с 72,4 до 76,2 %. Поскольку лимитирующей стадией процесса гидроочистки является диффузия водорода к поверхности катализатора через пленку жидкой фазы, увеличение испаряемости сырья приводит к снижению диффузионных ограничений процесса по водороду. При гидроочистке смесей ПДФ и ЛГК (табл. 17, рис. 27) с увеличением доли ЛГК несколько увеличивается (с 0,040 до 0,060 % масс.) содержание серы в гидрогенизатах.

Йодное число гидрогенизатов возрастает (от 0,79 до 1,25). Во всех гидрогенизатах примерно одинаковое содержание ПАУ. Таким образом, добавление ЛГК в ПДФ ухудшает результаты гидроочистки. Для улучшения результатов гидроочистки необходим более активный катализатор.

Таблица 17

Результаты гидроочистки смеси ПДФ и ЛГК

Наименование смеси фракций	Содержание в смеси фракций, % масс.		Йодное число смеси	Содержание в гидрогенизате, % масс.		Йодное число гидрогенизата
	S	ПАУ		S	ПАУ	
100% ПДФ	0,780	5,16	1,40	0,040	3,23	0,79
5% ЛГК + 95% ПДФ	0,789	5,15	1,94	0,054	3,29	0,82
10% ЛГК + 90% ПДФ	0,798	5,14	2,48	0,055	3,33	0,82
20% ЛГК + 80% ПДФ	0,816	5,12	3,61	0,057	3,43	1,04
40% ЛГК + 60% ПДФ	0,852	5,08	5,62	0,060	3,31	1,25

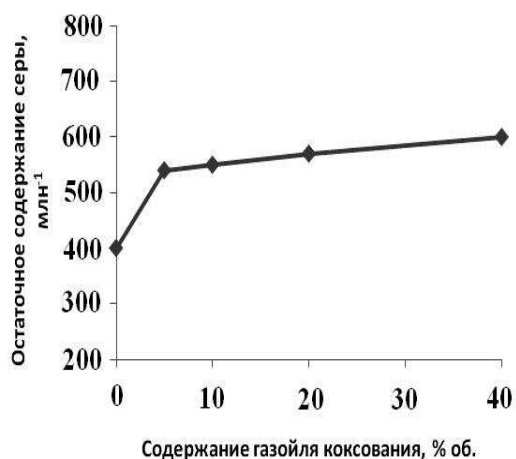


Рис. 27. Остаточное содержание серы в ДФ при совместной гидроочистке с ЛГК

Носитель I – наиболее тонкопористый, характеризуется явно выраженным максимумом в области 25 Å на кривой распределения пор по радиусам (рис. 28), и, в отличие от остальных носителей, поры размером более 50 Å практически отсутствуют. Для широкопористого носителя VI характерно практически полное отсутствие тонких пор с радиусом менее 40 Å. Максимум кривой распределения пор по радиусам для него находится в области 90 Å.

Для остальных носителей значения эффективного радиуса пор достаточно равномерно распределены в интервале 25-90 Å. Однократной пропиткой образцов γ -Al₂O₃ растворами соединений активных компонентов приготовлены Ni(Co)₆-Mo₁₂/P// γ -Al₂O₃ катализаторы (табл. 18). Все катализаторы содержали приблизительно одинаковые количества металлов: MoO₃ – 16,8-18,0% масс. и NiO(CoO)– 4.6-5.9% масс.

Проведено измерение активности Ni₆-Mo₁₂/P// γ -Al₂O₃ катализаторов с использованием ВГ в качестве сырья (содержание серы – 2,07 % масс., ПАУ – 9,61 % масс.). Процесс проведен при следующих условиях: t = 360, 390 и 420°C, P = 5 МПа, K = 1000 нм³/м³, ОСПС = 1 ч⁻¹.

Таблица 18

Характеристики Ni₆-Mo₁₂/P// γ -Al₂O₃ катализаторов в оксидной форме

№	Обозначение катализатора	Содержание в катализаторе, % масс.			Характеристики пористой структуры			
		MoO ₃	NiO	CoO	S, м ² /г	V, см ³ /г	R ₁ , Å	R ₂ , Å
1	NiMo/I	17,6	4,8	-	135	0,105	33	19
2	NiMo/II	17,8	4,9	-	160	0,259	20	34
3	NiMo/III	17,8	4,8	-	160	0,330	18	52
4	NiMo/IV	17,2	4,7	-	160	0,542	32	69
5	NiMo/V	17,9	5,0	-	145	0,554	38	79
6	NiMo/VI	17,6	4,9	-	125	0,531	44	99

Результаты определения кислотности носителей и результаты ПЭМ ВР соответственно показывают, что и кислотность носителей (рис. 29), и морфология активной фазы (рис. 30) катализаторов практически одинакова, следовательно, роль в проявляемых каталитических свойствах играет только эффективный радиус пор.

Глава **шестая** состоит из пяти разделов. В **первом** разделе приведено обоснование выбора характеристик пористой структуры катализаторов гидроочистки ВГ. Образцы I – III приготовлены из переосажденной гидроокиси AlOOH, к которой добавляли 0 – 30% триэтиленгликоля для регулирования пористой структуры. Из порошков AlOOH (Sasol) синтезированы 3 образца γ -Al₂O₃ (IV-VI) с различными характеристиками пористой структуры.

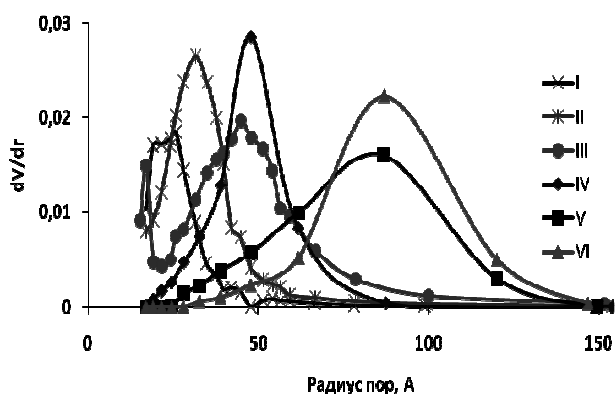


Рис. 28. Распределение пор по радиусам для носителей I-VI

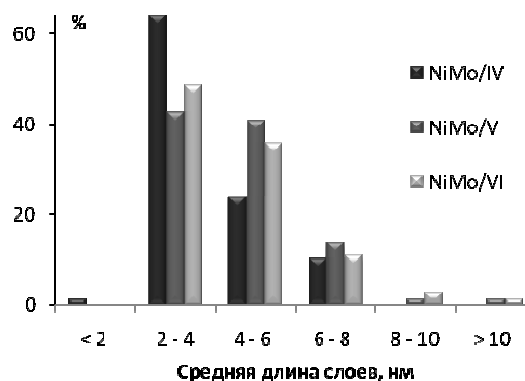


Рис. 29. Распределение слоев сульфидной фазы катализаторов NiMo/IV-VI по длине

Результаты определения ГИДА и ГДС активности в процессе гидроочистки ВГ представлены на рис. 31 и рис. 32. Самую высокую ГДС проявил образец на основе носителя с эффективным радиусом пор 70Å. Максимум ГИДА при температуре 360°C смещается в сторону более тонкопористого катализатора (35Å), при температуре 390°C – в сторону более широкопористого (80Å) катализатора.

При температуре 420°C на всех катализаторах наблюдается снижение степени гидрирования из-за термодинамических ограничений. При возрастании температуры степень ГДС непрерывно растет и в среднем составляет при 360°C – 90%, 390°C – 98%, 420°C – 99%. При рабочих температурах процесса гидроочистки ВГ более 400°C возможно достижение показателей степени ГДС 99% и выше (что соответствует уровню 200 ppm и ниже для сырья с содержанием серы 2% масс.), однако эти температуры неблагоприятны для эффективного гидрирования ароматических углеводородов, высокое содержание которых неблагоприятно сказывается на последующем каталитическом крекинге.

Катализаторы после измерения каталитической активности исследованы методом ДТА-ТГА. Как следует из представленных дериватограмм (рис. 33), максимумы экзопиков окисления сульфидной серы приходятся на одинаковые температуры (приблизительно 320°C), максимумы экзопиков окисления коксовых отложений приходятся для узкопористого и среднепористого образцов на температуры 390°C, экзопик окисления коксовых отложений наиболее широкопористого образца приходится на температуру 410°C, что свидетельствует о более высокой плотности коксовых отложений.

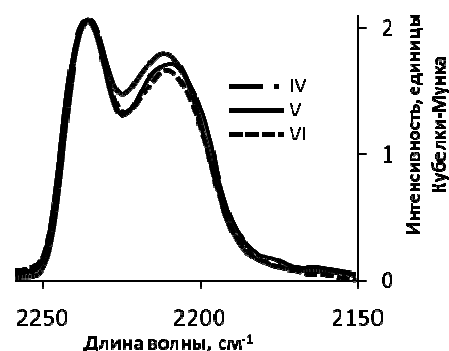


Рис. 30. Спектры диффузионного отражения носителей IV-VI

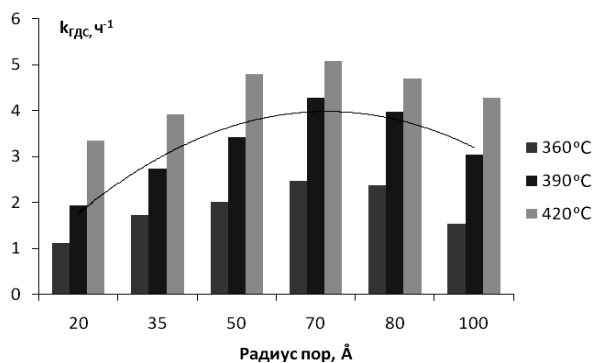


Рис. 31. Зависимость $k_{ГДС}$ от эффективного радиуса пор NiMo/I-VI катализаторов

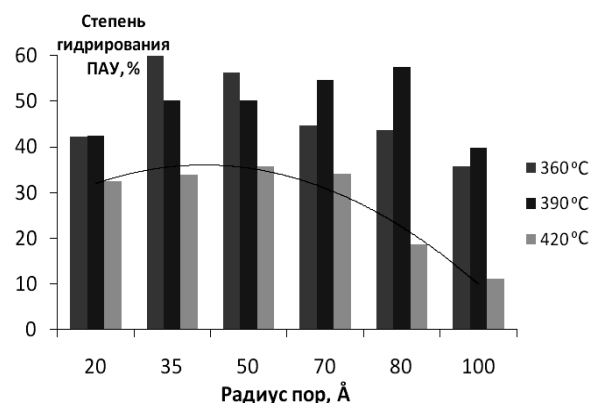


Рис. 32. Зависимость степени ГИДАПАУ от эффективного радиуса пор NiMo/I-VI катализаторов

Для серии катализаторов, испытанных в одинаковых условиях, это свидетельствует о доступности внутренней поверхности гранулы для более высококонденсированных и непредельных молекул-коксогенов сырья, например асфальтенов. Площадь пиков окисления коксовых отложений катализаторов после испытаний различна для образцов и согласуется с результатами определения содержания углерода в образцах (6,1% масс. в образце NiMo/IV, 8,1% и 10,0% масс. – в NiMo/V-VI).

Определены характеристики пористой структуры катализаторов в оксидной и сульфидной формах, а также после определения активности в процессе гидроочистки ВГ.

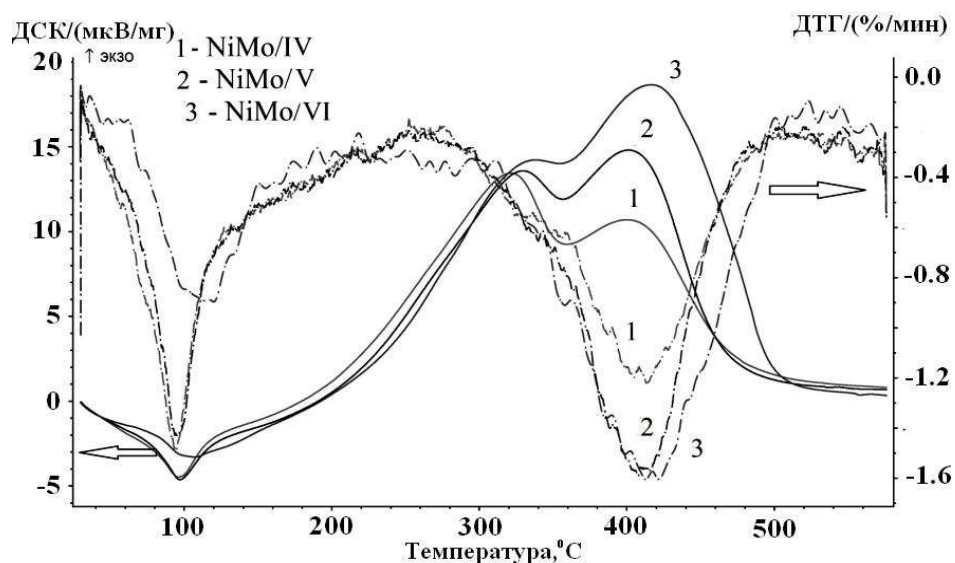


Рис. 33. Кривые ДТА-ДТГ NiMo/ IV-VI образцов

Так как в составе пропиточного раствора присутствовала лимонная кислота и использовались органические соли Ni(Co), то в процессе сульфидирования образовывались отложения кокса (рис. 34, поры в области 19 Å).

Отсутствие аналогичных пиков на порограммах образца отработанного катализатора (рис.35) на основе широкопористого носителя может объясняться блокированием пористой структуры данных коксовых отложений при интенсивном коксообразовании в процессе гидроочистки при участии крупных молекул-коксогенов сырья, смол и ПАУ.

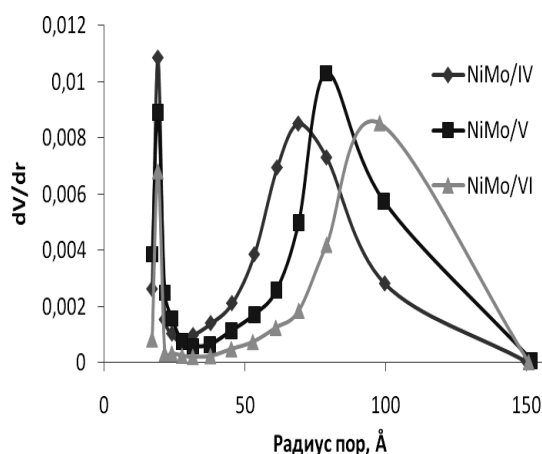


Рис. 34. Распределение пор по радиусам для сульфидных катализаторов NiMo/IV-VI

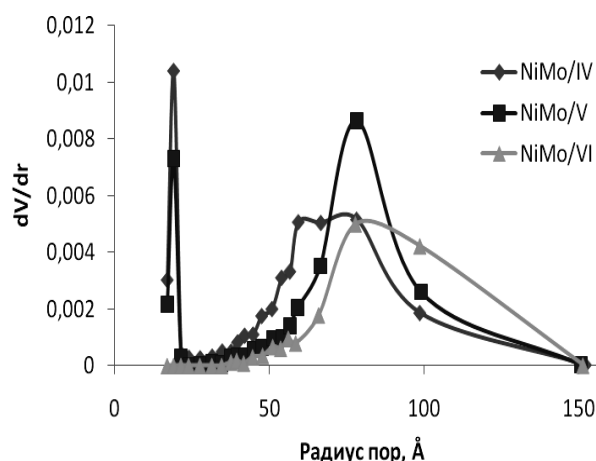


Рис. 35. Распределение пор по радиусам для катализаторов NiMo/IV-VI после испытания

В случае образцов на основе носителей I и II пористая структура коксовых отложений сульфидных образцов практически полностью сохраняется в отработанных образцах за счет механической недоступности внутренней поверхности гранулы для крупных молекул-коксогенов сырья.

Синтезированные промотированные $\text{Ni}_6\text{-Mo}_n\text{W}_{12-n}/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторы были испытаны в процессе гидроочистки ВГ. Активность катализаторов оценивалась по степени ГДС и степени ГИДА ароматических углеводородов. В процессе гидроочистки ВГ (рис. 36, 37) смешанные Мо-В системы показывают более высокую активность, чем отдельно Мо- или W-содержащие катализаторы.

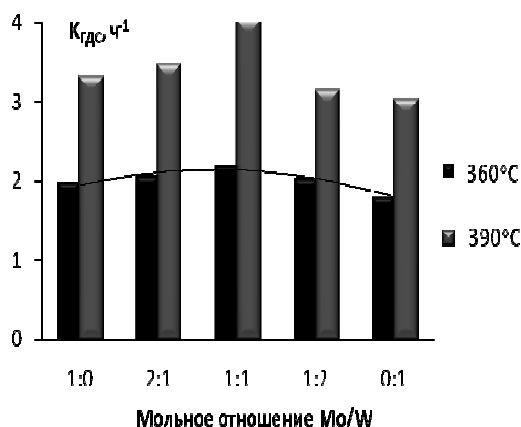


Рис. 36. Зависимость степени ГДС от соотношения Мо/W

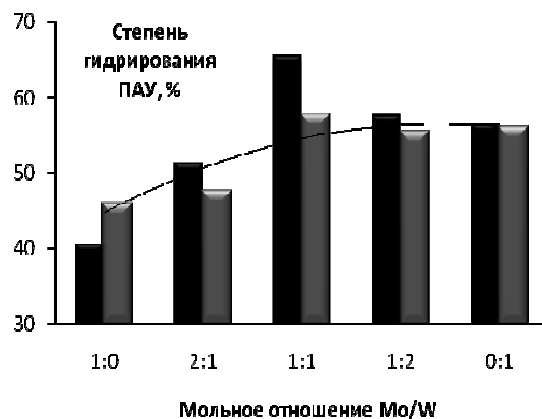


Рис. 37. Зависимость степени ГИДА ПАУ от соотношения Мо/W

Наибольшую активность как в ГДС, так и в ГИДА проявил $\text{Ni}_6\text{-Mo}_6\text{W}_6/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образец. Высокая ГИДА катализатора с молярным отношением Мо/W = 1/1 может быть так же объяснена большим числом активных центров, как реберных, так и угловых. Сопоставление степени сульфидирования активных компонентов $\text{Ni}_6\text{-Mo}_n\text{W}_{12-n}/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ систем и геометрических характеристик сульфидной фазы (табл. 18) показало, что имеющие более высокую степень сульфидирования катализаторы имеют большее суммарное число активных центров. Влияние введения промотора проявляется в том, что степень сульфидирования повышается. Кроме того, следует отметить образец с молярным отношением Мо:W=1:1. Для данного

образца наблюдается максимальная средняя длина слоя, максимальное среднее число слоев в упаковке и максимальное соотношение активных центров.

В *третьем* разделе представлены результаты кинетических исследований реакции ГДС, ГДА и ГИДА компонентов тяжелого нефтяного сырья. Показано, что превращение серосодержащих соединений удовлетворительно описывается моделью псевдвторого порядка. Корректность данного вывода подтверждена путем линейаризации результатов кинетических исследований в координатах « $1/n-1 (c_{n1-n} - c_{c1-n})$ –время контакта» (рис. 38). Показана высокая адекватность модели псевдвторого порядка с квадратом критерия Пирсона на уровне 0.9906-0.9998.

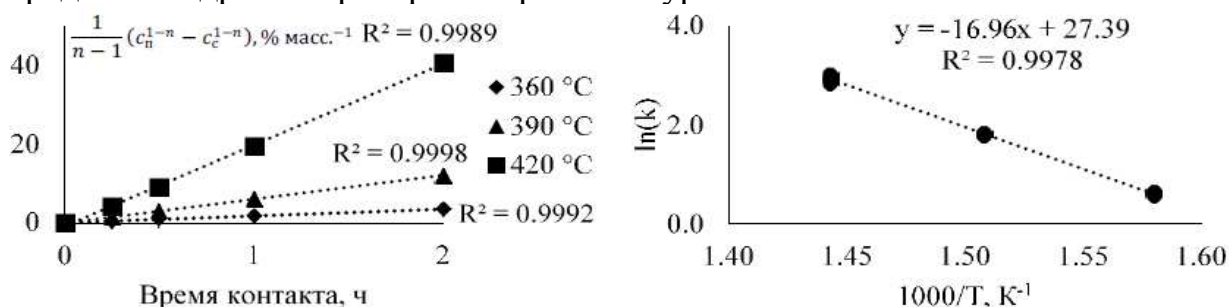
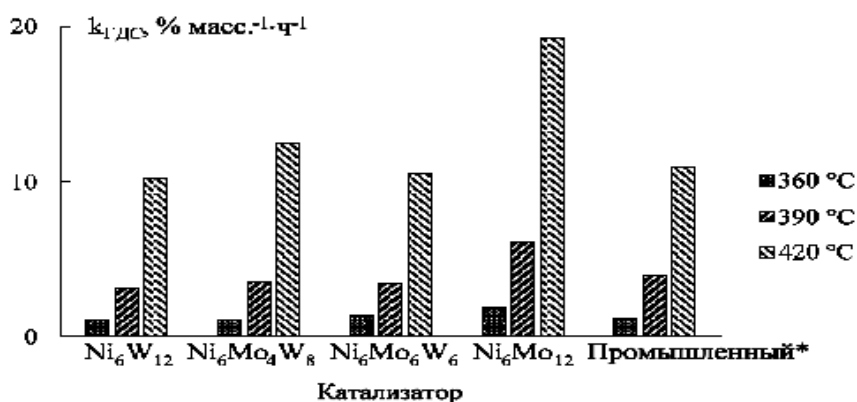


Рис. 38. Линейаризация данных ГДС в степенной модели псевдвторого порядка, полученных в процессе гидроочистки для $\text{Ni}_6\text{-Mo}_{12}/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора (Проточный реактор, $t=360, 390, 420$ °C, $P=5.0$ МПа, ОСПС=0.5;1.0;2.0;4.0 ч⁻¹, соотношение $\text{H}_2/\text{сырье} = 1000 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ сырья).

Для исследованных систем рассчитаны константы скорости реакции (рис. 39).



* – приведенные константы скорости реакции ГДС.

Рис. 39. Константы скорости реакции ГДС в процессе гидроочистки смешанного сырья. Условия эксперимента: проточный реактор, $t = 360, 390, 420$ °C, $P = 5.0$ МПа, ОСПС = 0.5; 1.0; 2.0; 4.0 ч⁻¹, соотношение $\text{H}_2/\text{сырье} = 1000 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ сырья.

Как следует из представленных диаграмм, наиболее высокой ГДС активностью обладал $\text{Ni}_6\text{-Mo}_{12}/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ образец, по своей активности он превосходит промышленный образец при всех температурах испытания. Среди триметаллических образцов большую активность при высокой температуре проявил $\text{Ni}_6\text{-Mo}_4\text{W}_8/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатор. Для остальных температур образцы демонстрировали сравнимую активность.

Для процесса ГДА тяжелого нефтяного сырья показано, что превращение азотсодержащих соединений удовлетворительно описывается моделью псевдопервого порядка. Корректность данного вывода подтверждена путем линейаризации результатов кинетических исследований в

координатах « $\ln(c/c_0)$ –время контакта» (рис. 40). Показана высокая адекватность модели псевдопервого порядка с квадратом критерия Пирсона на уровне 0.9692-0.9992.

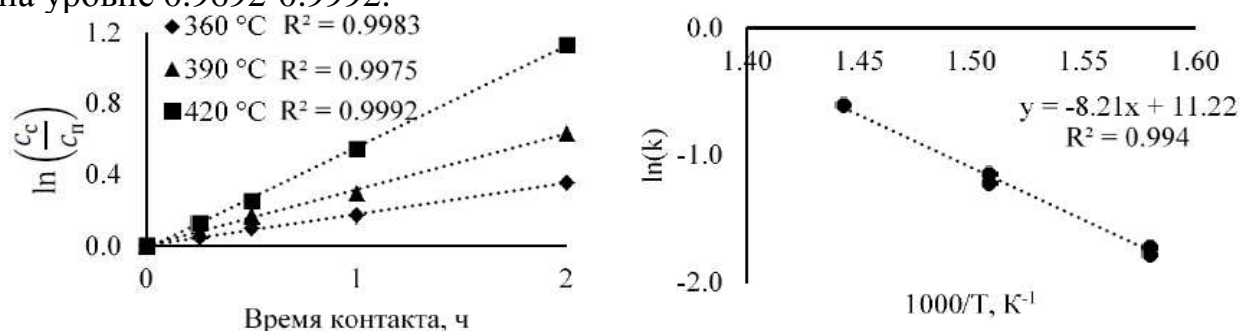
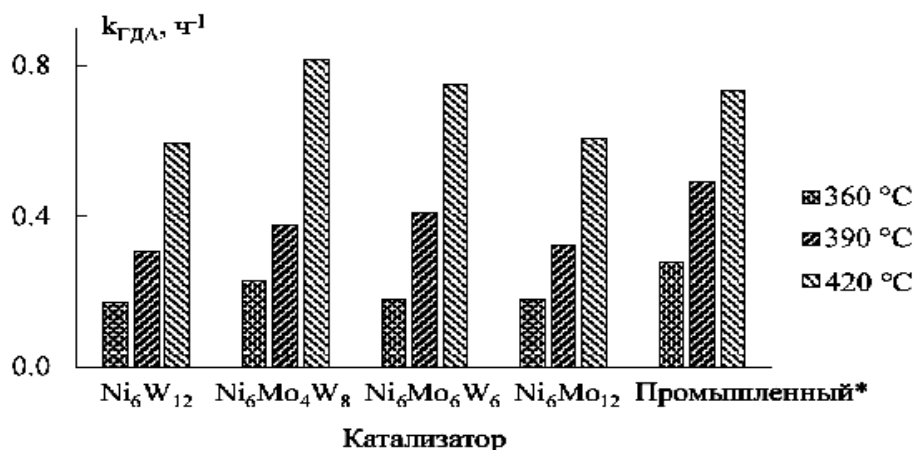


Рис. 40. Линейзация данных ГДА в степенной модели псевдовторого порядка, полученных в процессе гидроочистки для $Ni_6-Mo_{12}/P//\gamma-Al_2O_3$ катализатора: в зависимости от условного времени контакта и в аррениусовских координатах. (Проточный реактор, $t=360, 390, 420$ °С, $P=5.0$ МПа, ОСПС=0.5; 1.0; 2.0; 4.0 ч⁻¹, соотношение $H_2/сырье = 1000$ нм³/м³ сырья).

Для исследованных систем рассчитаны константы скорости реакции (рис. 41).



* – приведенные константы скорости реакции ГДА.

Рис. 41. – Константы скорости реакции ГДА в процессе гидроочистки смешанного сырья. Условия эксперимента: проточный реактор, $t = 360, 390, 420$ °С, $P=5.0$ МПа, ОСПС = 0.5; 1.0; 2.0; 4.0 ч⁻¹, соотношение $H_2/сырье = 1000$ нм³/м³ сырья.

Как следует из представленных диаграмм, наиболее высокой ГДА обладал $Ni_6-Mo_4W_8/P//\gamma-Al_2O_3$ образец, по своей активности он сравним с промышленным образцом. Образцы триметаллических катализаторов проявили большую активность, чем биметаллические $Ni_6-Mo_{12}/P//\gamma-Al_2O_3$ и $Ni_6-W_{12}/P//\gamma-Al_2O_3$ катализаторы во всем интервале температур.

Результаты исследований реакций ГИДАПАУ и коксуетности тяжелого нефтяного сырья представлены на рис. 42 и рис. 43, соответственно.

Как следует из представленных диаграмм, $Ni_6-W_{12}/P//\gamma-Al_2O_3$ образец проявил наименьшую ГИДА по сравнению с остальными образцами катализаторов. Активность $Ni_6-W_{12}/P//\gamma-Al_2O_3$ образца в реакциях гидрирования согласуется с меньшей концентрацией кислотных центров активной фазы, полученных согласно данным ТПД и большими количеством и конденсированностью коксовых отложений согласно данным ДТА-ТГА.

Наибольшей ГИДА среди представленных образцов обладает $\text{Ni}_6\text{-Mo}_4\text{W}_8\text{P//}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатор. Как следует из представленных диаграмм, максимальное содержание ПАУ на данном катализаторе составляет порядка 8 % масс., минимальное – 6 % масс. ГИДА данного образца сравнима с промышленным образцом, при этом содержание металлов в промышленном образце выше.

Как следует из представленной диаграммы, все образцы полученных гидрогенизаторов обладали сравнимой (в пределах погрешности определения метода) коксуемостью. Учитывая промышленные требования к качеству сырья процесса каталитического крекинга по коксуемости, все гидрогенизаторы, полученные при ОСПС = 0.5 ч^{-1} ($360\text{ }^\circ\text{C}$) и при более высоких температурах, могут перерабатываться на установках.

В *четвертом* разделе представлены результаты исследования влияния модифицирования $\text{Ni}(\text{Co})_6\text{-Mo}_{12}\text{P//}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ соединениями фосфора. Модификатор был нанесен на Al_2O_3 из ортофосфорной кислоты, после этого носитель был прокален.

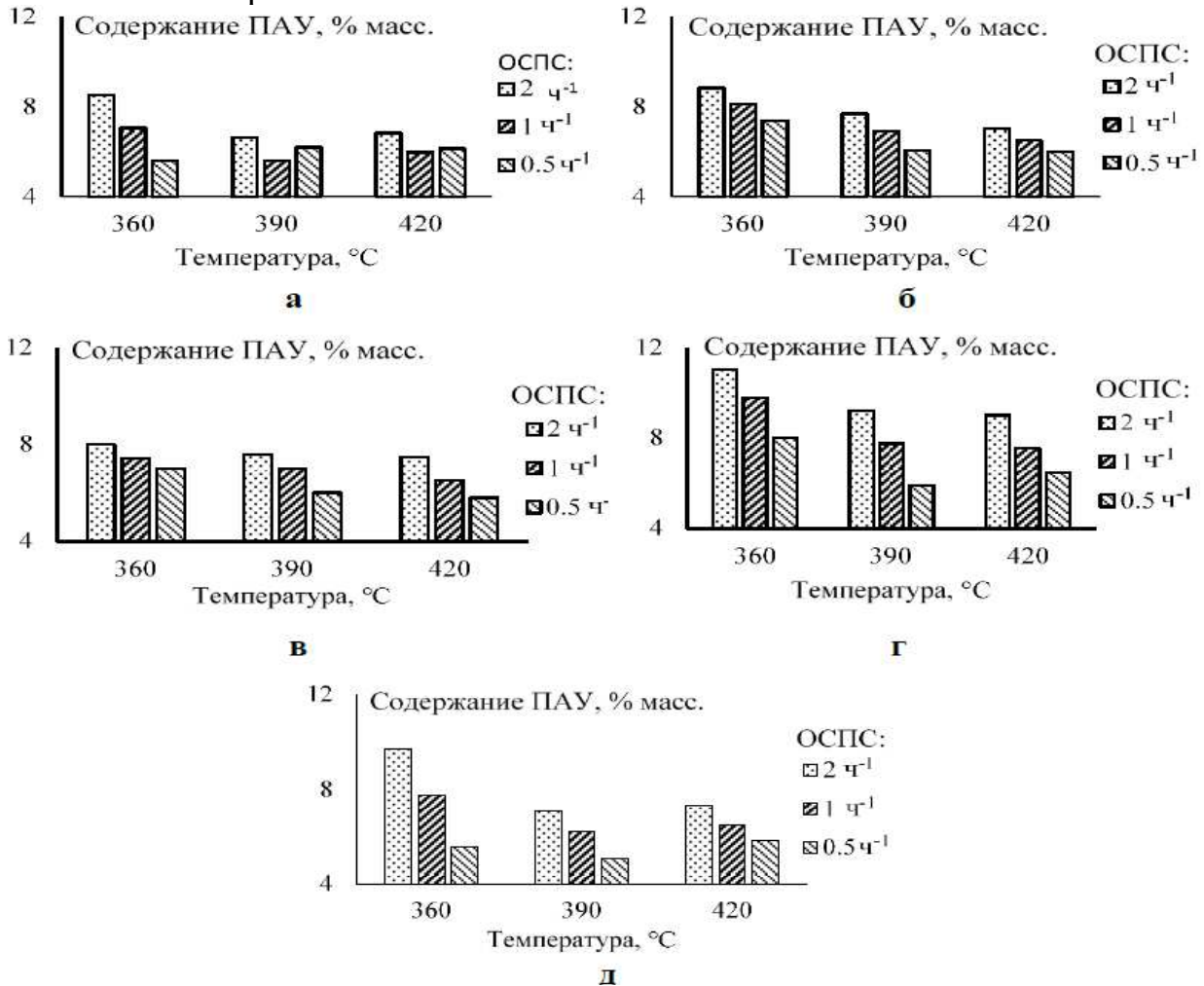


Рис. 42. Содержание ПАУ в гидрогенизатах, полученных в процессе гидроочистки для: а – $\text{Ni}_6\text{-Mo}_{12}\text{-nP//}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, б – $\text{Ni}_6\text{-Mo}_6\text{W}_6\text{P//}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в – $\text{Ni}_6\text{-Mo}_4\text{W}_8\text{P//}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, г – $\text{Ni}_6\text{-W}_{12}\text{P//}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора, д – промышленного катализатора. Условия эксперимента: проточный реактор, $t = 360, 390, 420\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 5.0\text{ МПа}$, ОСПС = 0.5; 1.0; 2.0 ч⁻¹, соотношение $\text{H}_2/\text{сырье} = 1000\text{ нм}^3/\text{м}^3\text{ сырья}$.

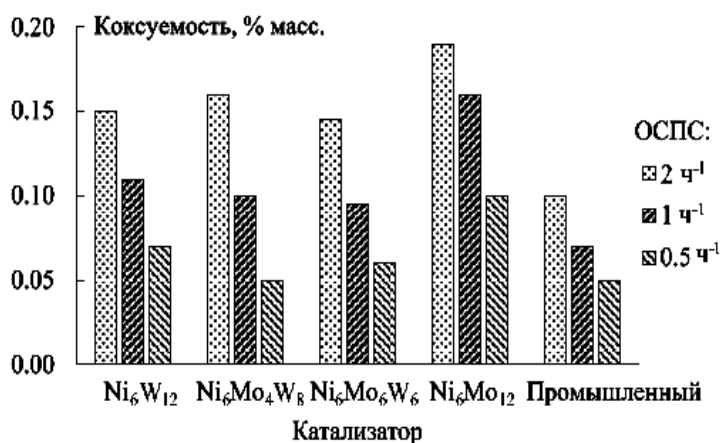


Рис. 43. Коксуемость гидрогенизатов, полученных в процессе гидроочистки при: 360 °С. Условия эксперимента: проточный реактор, $t = 360$ °С, $P = 5.0$ МПа, ОСПС = 0.5; 1.0; 2.0 ч⁻¹, соотношение H_2 /сырье = 1000 nm^3/m^3 сырья.

Катализаторы содержали приблизительно одинаковые количества металлов: MoO_3 – 18,2-18,7 масс. % и $NiO(CoO)$ – 4,7-4,9 масс. % (табл. 19). Каталитическая активность определена на проточной установке в гидроочистке ПДФ в смеси с 10 % об. ЛГК (содержание серы – 0,80 % масс., содержание ароматических углеводородов – 5,14 % масс.), а для $Ni_6-Mo_{12}/P//\gamma-Al_2O_3$ катализаторов – также в гидроочистке ВГ.

Таблица 19

Характеристики $Co(Ni)_6-Mo_{12}/P//\gamma-Al_2O_3$ катализаторов

Обозначение катализатора	Содержание в катализаторе, масс.			Обозначение катализатора	Содержание в катализаторе, масс.		
	MoO_3	CoO	P_2O_5		MoO_3	NiO	P_2O_5
CoMo/P(0)	18,5	4,6	-	NiMo/P(0)	18,2	4,7	-
CoMo/P(0,5)	18,3	4,7	0,5	NiMo/P(0,5)	18,6	4,9	0,5
CoMo/P(1)	18,2	4,7	1,0	NiMo/P(1)	18,7	4,9	1,0
CoMo/P(2)	18,5	4,5	2,0	NiMo/P(2)	18,4	4,8	2,0
CoMo/P(5)	18,6	4,6	5,0	NiMo/P(5)	18,4	4,8	5,0

Зависимости степени ГДС и ГИДАПАУ от содержания модификатора при гидроочистке смеси ПДФ и ЛГК представлены на рис. 44-47. Для всех случаев кривые зависимости носят сложный характер.

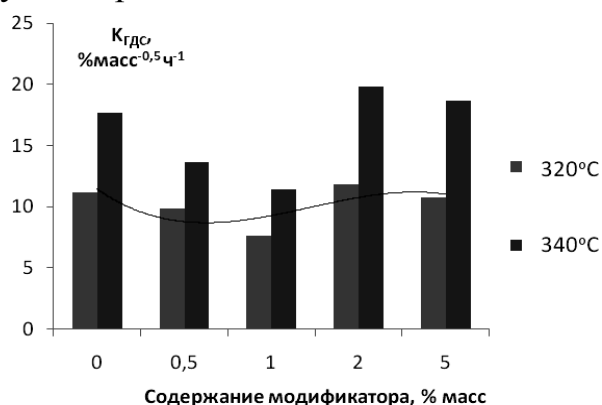


Рис. 44. Зависимость $k_{ГДС}$ ПДФ + 10 % об. ЛГК от содержания P_2O_5 для CoMo катализаторов

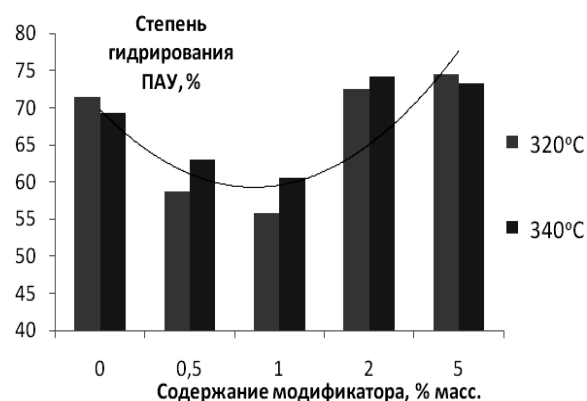


Рис. 45. Зависимость ГИДАПАУ ПДФ + 10 % об. ЛГК от содержания P_2O_5 для CoMo катализаторов

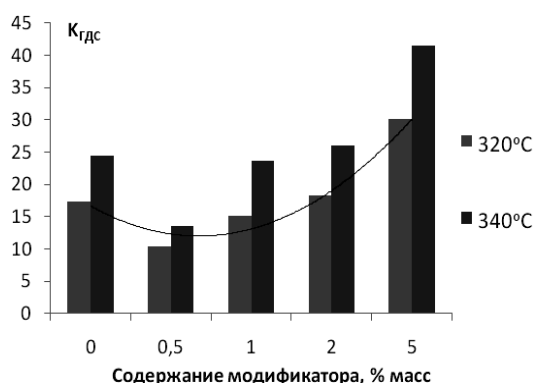


Рис. 46. Зависимость $k_{ГДС}$ ПДФ + 10 % об. ЛГК от содержания P_2O_5 для NiMo катализаторов

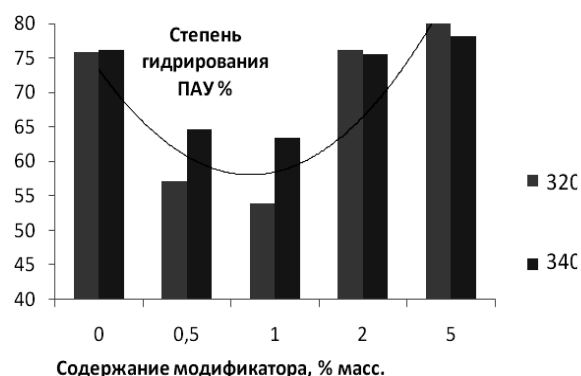


Рис. 47. Зависимость ГИДАПАУ ПДФ + 10 % об. ЛГК от содержания P_2O_5 для NiMo катализаторов

Максимальные значения активности для синтезированных серий не совпадали. Так, в ГО ПДФ+ЛГК максимальную активность проявили образцы с содержанием P_2O_5 5,0 % масс., а в случае гидроочистки ВГ максимальная активность в реакции ГДС приходилась на образец с 2 % масс. P_2O_5 , максимумы ГИДА по отношению к ПАУ и олефиновым углеводородам на 5 % масс. P_2O_5 .

Следует отметить, что для ГДС и ГИДА ПАУ минимум активности наблюдался для содержаний оксида фосфора 0,5-1,0 % масс. в гидроочистке смеси ПДФ и ЛГК, в то время как положение минимумов в гидроочистке ВГ для различного типа реакций (ГДС, ГИДАПАУ и гидрирования олефиновых) были различны (рис. 48-50), что свидетельствует о влиянии типа и природы соединений фракции на активности модифицированных катализаторов.

Введение оксида фосфора в количестве 0,5 % масс. приводит к уменьшению числа кислотных центров, десорбирующих NH_3 , в интервале температур от 550 до 820°C (рис. 51).

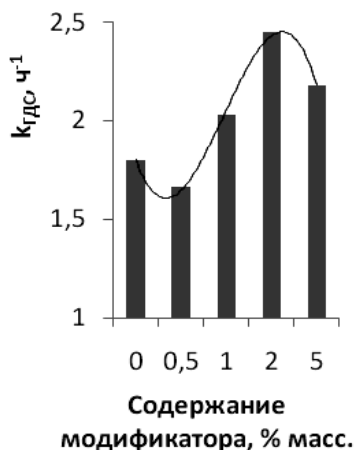


Рис. 48. Зависимость $k_{ГДС}$ ВГ от содержания P_2O_5 для NiMo катализаторов

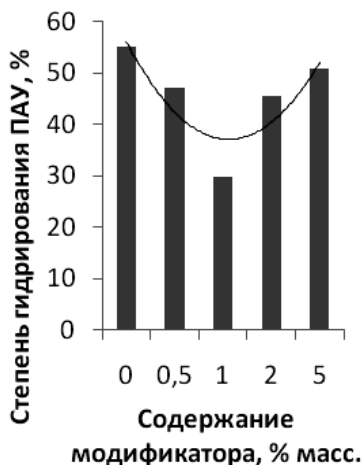


Рис. 49. Зависимость степени ГИДА ПАУ ВГ от содержания P_2O_5 для NiMo катализаторов

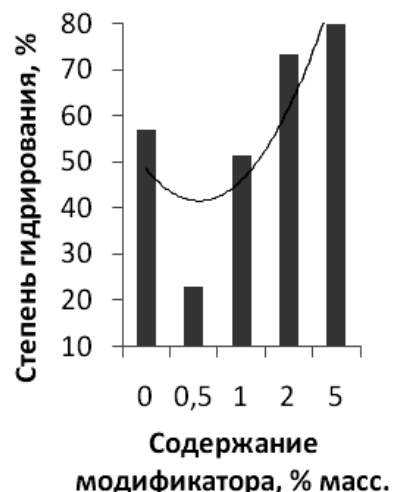


Рис. 50. Зависимость степени гидрирования олефиновых УВ от содержания P_2O_5 для NiMo катализаторов

При этом формируются новые кислотные центры в интервале температур от 180 до 550°C, а общее количество моль десорбируемого NH_3 во всем интервале температур сравнимо для всех катализаторов NiMo/P(0 - 5). Введение оксида фосфора в количестве 5% масс. приводит к увеличению общей

кислотности образца за счет роста числа центров, десорбирующих NH_3 в интервале 550 - 820°C. Известно, что адсорбция серосодержащих соединений является конкурирующей с азотсодержащими соединениями и ПАУ.

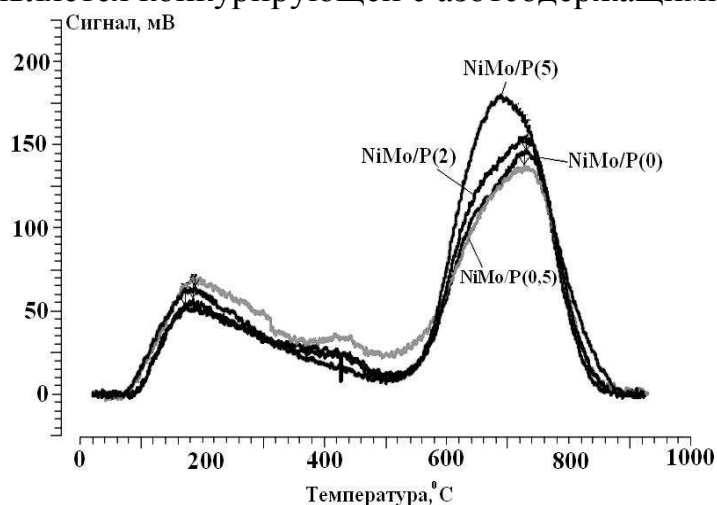


Рис. 51. Кривые ТПД аммиака на NiMo/P(0 - 5) катализаторах

дальнейшем происходит рост силы центров, который имеет оптимальное значение для реакций ГДС ВГ при содержании оксида фосфора 2 % масс. Дальнейшее увеличение силы кислотных центров в случае ГО ВГ приводит к их быстрому, и, по-видимому, необратимому блокированию молекулами ПАУ (возможно, в составе смол). Это выражается в эффективном ингибировании реакций ГДС при содержании оксида фосфора более 2 % масс. В случае ГОДФ подобного рода явления не наблюдаются в исследованной области концентраций оксида фосфора. По-видимому, это связано со сравнимым уровнем силы адсорбции на кислотных центрах, как в случае серосодержащих соединений, так и в случае ПАУ. Этим обусловлен рост ГДС активности в исследуемом интервале содержания оксида фосфора для ГОДФ.

В *седьмом* разделе для оценки каталитических свойств и возможности совместной гидроочистки смеси ВГ и ТГК был синтезирован $\text{Ni}_6\text{-Mo}_6\text{W}_6\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатор с оптимальными экспериментально найденными характеристиками пористой структуры носителя (70Å), соотношением $\text{Mo}/\text{W}=1:1$ и содержанием модификатора-оксида фосфора 2 % масс. В качестве образца сравнения использовался современный импортный катализатор. Результаты сравнительных испытаний приведены в табл. 20 и на рис. 52.

Из полученных результатов следует, что $\text{Ni}_6\text{-Mo}_6\text{W}_6\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатор позволяет проводить гидроочистку ВГ в смеси с ТГК по содержанию серы на уровне менее 800 млн⁻¹ при температуре выше 370°C и менее 200 млн⁻¹ при температуре 390°C. Гидрирующая активность образцов оказалась сравнимой как в ГО ВГ, так и в ГО смеси ВГ и ТГК. Активность данного образца не уступает активности импортного катализатора.

В *седьмой* главе проведен анализ и обобщение данных по каталитическим свойствам $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ систем. С использованием наработанного материала и привлеченных литературных данных предложена концепция «коллективных донорно-акцепторных свойств», включающая следующие положения: активность

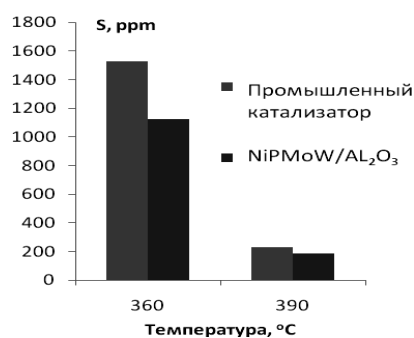
При наличии малого числа центров адсорбции (для остаточной серы - льюисовские центры π -адсорбции) реакции ГДС протекают в незначительной степени, однако в меньшей степени подавляются реакции с участием азотсодержащих соединений и ПАУ. Этим обусловлено наличие первого минимума активности как в случае ГДС ДФ, так и в случае ГДС ВГ. В

катализатора определяется донорно-акцепторными свойствами активной фазы. Повышенная или пониженная электрондефицитность фазы определяет высокую или низкую активность в реакциях ГДС/гидрирования соответственно.

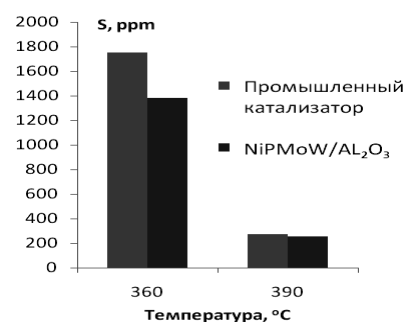
Таблица 20

Результаты сравнительных испытаний $\text{Ni}_6\text{-Mo}_6\text{W}_6/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора

t, °C	Вид сырья	Промышленный катализатор		$\text{Ni}_6\text{-Mo}_6\text{W}_6/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	
		Степень ГДС, %	Степень ГИДА, %	Степень ГДС, %	Степень ГИДА, %
360	ВГ	92,6	45,7	94,5	51,1
390		98,9	50,0	99,1	54,7
360	ВГ (90% об.) + ТГК (10% об.)	91,9	42,2	93,6	49,3
390		98,8	46,8	98,7	52,6



а



б

Рис. 52. Содержание серы в гидрогенизатах: а – сырье ВГ, б – сырье ВГ + 10% об. ТГК

Модификаторы могут повышать или понижать электрондефицитность фазы. Переходные элементы, способные образовывать координационно ненасыщенные центры, меняют электрондефицитность фазы динамически в зависимости от состава реакционной среды и условий проведения процесса. Результаты модифицирования переходными элементами зависят от способа введения и положения переходного элемента (в составе сульфидной фазы или в составе носителя). Влияние ингибиторов реакций на донорно-акцепторные свойства активной фазы аналогично действию модификаторов.

ВЫВОДЫ

1. Предложены составы и способы синтеза $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов. Проведено исследование реакций гидрогенолиза серо-, азотсодержащих соединений и ГИДА ПАУ в составе тяжелых и остаточных нефтяных фракций и продуктов их деструктивной переработки в присутствии сульфидных $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}(\text{W})_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в зависимости от предшественников активной фазы, в качестве которых использованы $\text{H}_{8-x}[\text{X}^{+x}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ГПК (где $\text{X}=\text{V}, \text{Si}, \text{P}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Zn}, \text{Ge}, \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Ce}$), типа и количества модификатора, способа его введения.

2. Исследовано взаимное влияние модельных соединений в реакциях ГДС и ГИДА в присутствии $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-PMo}_n\text{W}_{(12-n)}/\text{X}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов. Для $\text{Co}_6\text{-PMo}_{12}/\text{X}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов ($\text{X} = \text{V}$ и P) показано, что присутствие ХИН приводит к снижению константы скорости реакции ГДС ДБТ, а

введение **ФЕН** в реакционную смесь, включающую **ДБТ** и **ХИН**, снижает ингибирующее действие **ХИН** на реакцию **ГДС ДБТ**. Для $Ni_6-PMo_nW_{(12-n)}/Al_2O_3$ показано, что влияние **ХИН** на **ГДС ДБТ** определяется температурой проведения процесса. Выдвинута гипотеза о роли **ХИН** в процессе **ГДС ДБТ**, с точки зрения его взаимодействия с бренстедовскими и льюисовскими кислотными центрами, предложена схема его взаимодействия с носителем и другими реагентами. Показано, что **ХИН** в своей гидрированной форме способен осуществлять межмолекулярный перенос водорода. Для исследованных каталитических систем наблюдаются эффекты как ингибирования реакций **ГДС**, так и промотирования реакций **ГДС** при введении в реакционную систему **ХИН** и **НАФ** в зависимости от выбранной температуры процесса.

3. Показано, что только высокая концентрация сероводорода в системе «**ХИН-толуол**» влияет на скорость **ГИД ХИН**, сделано предположение о разном типе активных центров, участвующих в **ГИД ХИН**, гидрогенолизе **ХИН** и гидрогенолизе **ДБТ**. На алюмооксидном носителе и носителе, модифицированном 0,5% масс. P_2O_5 исследованы превращения **ХИН** и акридина при температурах 260 и 280 °С, показано, что в условиях реакции возможно их **ГИД** (конверсия 12-75%), сделано предположение о роли носителя катализатора в межмолекулярном переносе водорода и гидрогенолизе **ДБТ**. Перенос водорода на поверхности катализатора может осуществляться как в ионной форме, так и в молекулярно-связанной форме.

4. Показано, что модифицирование фосфором носителя приводит к изменению энергии связи групп S^{2-} , что обуславливает изменение скорости протекания реакций **ГДС**. Проведен выбор состава и способа синтеза модифицированного цинком катализатора гидрооблагораживания масляного сырья. Показано, что при введении модификатора важен порядок введения и наличие промежуточных стадий термообработки. В зависимости от выбранного способа синтеза изменяется характер зависимости активности катализатора от количества вводимого модификатора. Показано, что наблюдается снижение логарифма кажущейся константы скорости реакции гидродесульфуризации серосодержащих соединений с ростом электроотрицательности гетероатома (для $X = Ti, V, Zn, Ge, Zr, Sn, Sb, Ce$). Соотношение глубины протекания реакций **ГДС**, **ГДА**, **ГИДА** определяется типом гетероатома. Отношение $\ln k_{ГДС}/\ln k_{ГДА}$, характеризующее селективность процесса в отношении гидрогенолиза серо- и азотсодержащих соединений, растет с повышением температуры для всех **Co(Ni)₆-Mo/X/γ-Al₂O₃** катализаторов, за исключением $X = P$ и Zn . На основе проведенных экспериментов и анализа литературных данных предложена концепция «коллективных донорно-акцепторных свойств» активной фазы катализатора.

5. Исследованы зависимости содержания серы и **ПАУ** в продуктах гидроочистки смесей дистиллятов замедленного коксования в количестве до 40 % масс. с **ДФ** или **ВГ** от химического состава этих смесей. Показано, что с увеличением содержания **БЗК** в смеси с **ПДФ** степень **ГДСДФ** растет до содержания бензина 40 % об. Совместная гидроочистка **ЛГК** и **ВГ** приводит к повышению содержания серы в гидрогенизатах, и поэтому нецелесообразна.

6. Исследовано изменение глубины протекания реакций ГДС и ГИДА ВГ в зависимости от параметров пористой структуры $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов гидроочистки ВГ. Найдены характеристики пористой структуры катализатора (диаметр пор 60-75Å), при использовании которого степень ГДС и ГИДА ПАУ при гидроочистке ВГ максимальна при минимальной степени закоксованности катализатора.

7. Исследованы кинетические особенности процесса гидроочистки высококипящего смесового нефтяного сырья в широком интервале параметров на $\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$, $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$, $\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$, $\text{Ni}_6\text{PW}_{12}$ катализаторах, а также на промышленном образце сравнения. Показано, что кинетическими моделями, адекватно описывающими протекание реакций ГДС и ГДА процесса, являются модели псевдвторого порядка для процесса ГДС и псевдопервого порядка для процесса ГДА.

8. Исследована зависимость константы скорости реакции ГДС и степени ГИДА ПАУ при гидроочистке ВГ от состава $\text{Ni-MoW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, синтезированных с использованием фосфорномолибденовой и фосфорновольфрамовой гетерополикислот 12 ряда. Найдено мольное отношение $\text{Mo}/\text{W} = 1:1$, соответствующее максимальной степени ГДС и максимальной степени ГИДА ПАУ ВГ.

9. Найдены оптимальные количества модификатора (оксида фосфора), добавляемого в носитель $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-Mo}_{12}/\text{X}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов гидроочистки средних и тяжелых фракций. Найдены зависимости степени ГДС и ГИДА от содержания модификатора (оксида фосфора) в носителе катализаторов гидроочистки.

10. $\text{Ni}_6\text{-Mo}_6\text{W}_6/\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатор позволяет проводить гидроочистку ВГ в смеси с ТГК до содержания серы менее 800 млн⁻¹ при температурах выше 370°C и менее 200 млн⁻¹ при температуре 390°C. Активность данного образца превосходит активность импортного катализатора.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях

Статьи в изданиях по списку ВАК:

- 1 Максимов Н.М., Томина Н.Н., Пимерзин А.А. Активность сульфидных катализаторов на основе некоторых гетерополикислот молибдена 12-го ряда в процессе гидроочистки дизельной фракции. Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. № 11. С. 73-76.
- 2 Антонов С.А., Томина Н.Н., Сафронова Т.Н., Максимов Н.М. Изучение химических превращений масляного сырья в процессе гидрооблагораживания на модифицированных $\text{NiMo}(\text{S})/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах. Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18. № 3. С. 11-17.
- 3 Солманов П.С., Максимов Н.М., Еремина Ю.В., Жилкина Е.О., Дряглин Ю.Ю., Томина Н.Н. Гидроочистка смесей дизельных фракций с бензином и легким газойлем коксования. Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 3. С. 199.
- 4 Антонов С.А., Сафронова Т.Н., Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Максимов Н.М., Бабинцева М.В., Занозина И.И. Комплексный анализ масляного дистиллята смеси сернистых нефтей. Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2013. № 8. С. 41-45.
- 5 Томина Н.Н., Дряглин Ю.Ю., Максимов Н.М., Солманов П.С., Антонов С.А. Катализаторы гидродесульфуризации $\text{PMoW}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: характеристики и каталитическая активность. Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 2. С. 247.
- 6 Пимерзин А.А., Томина Н.Н., Никульшин П.А., Максимов Н.М., Можаяев А.В., Ишутенко Д.И., Вишневецкая Е.Е. Катализаторы гидроочистки нефтяных фракций на основе гетерополисоединений Mo и W. Катализ в промышленности. 2014. № 5. С. 49-55.

- 7 Солманов П.С., Сафронова Т.Н., Максимов Н.М., Еремина Ю.В., Никульшин П.А., Томина Н.Н. Гидроочистка вакуумного газойля на сульфидных катализаторах: влияние состава и пористой структуры. Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 6. С. 441.
- 8 Антонов С.А., Томина Н.Н., Максимов Н.М., Пимерзин А.А., Бабинцева М.В., Занозина И.И. Изучение химических превращений компонентов рафинатов селективной очистки сернистых нефтей в процессе гидрооблагораживания при получении базовых масел II группы по API. Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. № 3. С. 444-452.
- 9 Максимов Н.М., Солманов П.С., Цветков В.С., Еремина Ю.В., Жилкина Е.О., Томина Н.Н., Пимерзин А.А. Гидроочистка вакуумного газойля в смеси с продуктами замедленного коксования на промышленном NiMo/Al₂O₃ катализаторе. Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. № 4. С. 577-584.
- 10 Томина Н.Н., Солманов П.С., Максимов Н.М., Пимерзин А.А. Гидроочистка нефтяного сырья на Ni₆PmO_nW_(12-n)(S)/Al₂O₃ катализаторах. Катализ в промышленности. 2015. № 3. С. 36-42.
- 11 Томина Н.Н., Антонов С.А., Максимов Н.М., Самсонов М.В., Пимерзин А.А. Гидрогенолиз дибензтиофена на модифицированных цинком Ni-MoW/Al₂O₃ катализаторах гидроочистки. Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 5. С. 434.
- 12 Томина Н.Н., Антонов С.А., Максимов Н.М., Моисеев А.В., Пимерзин А.А., Занозина И.И., Бабинцева М.В. Изменения химического состава масляного дистиллята в процессе гидрооблагораживания на триметаллических NiMoW катализаторах. Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества), 2015. – Т. LIX. – № 5-6. – С. 50-58.
- 13 Томина Н.Н., Солманов П.С., Максимов Н.М., Моисеев А.В., Пимерзин А.А., Занозина И.И., Бабинцева М.В. Гидроочистка смеси вакуумного газойля с тяжелым газойлем коксования. Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества), 2016. – Т. LX. – № 2. – С. 17-24.
- 14 Томина Н.Н., Максимов Н.М., Солманов П.С., Самсонов М.В., Моисеев А.В., Пимерзин А.А. Гидроочистка смесей прямогонной дизельной фракции с газойлями коксования на модифицированных Co(Ni)-Mo/Al₂O₃ катализаторах. Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества), 2016. – Т. LX. – № 2. – С. 25-32.
- 15 Томина Н.Н., Максимов Н.М., Солманов П.С., Занозина И.И., Пимерзин А.А. Гидроочистка вакуумного газойля на модифицированных Ni-Mo/Al₂O₃-катализаторах. Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 5. С. 527-534.
- 16 Томина Н.Н., Антонов С.А., Максимов Н.М., Пимерзин А.А., Роганов А.А., Бабинцева М.В., Занозина И.И. Сравнение структурно-группового состава и свойств базовых масел, полученных в процессах сольвентной очистки и гидрооблагораживания. Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 6. С. 658-661.
- 17 Томина Н.Н., Максимов Н.М., Роганов А.А., Пимерзин А.А. Гидроочистка нефтяных фракций на NiMoV/Al₂O₃-катализаторах. Химия в интересах устойчивого развития. 2016. Т. 24. № 6. С. 821-822.
- 18 Максимов Н.М., Томина Н.Н., Солманов П.С., Пимерзин А.А. Co-Mo/Al₂O₃ и Ni-W/Al₂O₃ катализаторы: потенциал и перспективы применения в процессе гидроочистки легкого газойля каталитического крекинга. Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. № 4. С. 477-484.
- 19 Томина Н.Н., Максимов Н.М., Моисеев А.В., Пимерзин А.А. Влияние введения ванадия на активность NiMo/Al₂O₃-катализаторов в гидроочистке дизельных фракций. Нефтехимия, 2017. – Т. 57. – № 6. – С. 687-695.
- 20 Максимов Н.М., Моисеев А.В., Томина Н.Н., Пимерзин А.А. Химические превращения компонентов легкого газойля каталитического крекинга в процессе гидроочистки на алюмокобальтмолибденовом, алюмоникльвольфрамовом катализаторах. Химия и технология топлив и масел, 2017. – № 6. – С. 38-41.
- 21 Solmanov P.S., Maksimov N.M., Tomina N.N., Pimerzin A.A. Morphology and composition of NiMoW/P-Al₂O₃ systems based on the modified support with varied P₂O₅ content. Mendeleev Communications. 2018. Т. 28. № 5. С. 562-564.
- 22 Солманов П.С., Максимов Н.М., Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Веревкин С.П. Влияние состава и морфологии активной фазы катализаторов NiMoW/P-Al₂O₃ с различным

- соотношением Mo/W на их активность в реакциях гидрогенолиза дибензотиофена и гидрирования нафталина. Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 5. С. 622-630.
- 23 Солманов П.С., Максимов Н.М., Томина Н.Н., Пимерзин А.А. Изучение влияния состава и морфологии активной фазы четырехкомпонентных P-Ni-Mo-W/Al₂O₃, катализаторов с различным содержанием фосфора в носителе на их каталитическую активность. Российский химический журнал. 2018. Т. 62. № 3. С. 63-70.
 - 24 Солманов П.С., Максимов Н.М., Томина Н.Н., Еремина Ю.В., Тимошкина В.В., Пимерзин А.А., Веревкин С.П. NiMoW/P-Al₂O₃ катализаторы гидроочистки: влияние соотношения Mo/W на гидродесульфуризирующую и гидрирующую активности. Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 8. С. 1184-1191.
 - 25 Максимов Н.М., Томина Н.Н., Солманов П.С., Пимерзин А.А. Исследование кинетических особенностей реакций гидродесульфуризации легкого газойля каталитического крекинга на Co₆-PMo₁₂/Al₂O₃-катализаторе. Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 6. С. 700-706.
 - 26 Солманов П.С., Максимов Н.М., Тимошкина В.В., Томина Н.Н., Пимерзин А.А. Влияние содержания фосфора в носителе четырехкомпонентных NiMoW/P-Al₂O₃-катализаторов гидроочистки на их гидродесульфуризирующую и гидрирующую активности. Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 2. С. 194-199.
 - 27 Шелдаисов-Мещеряков А.А., Солманов П.С., Максимов Н.М., Можаяев А.В., Ишутенко Д.И., Никульшин П.А., Пимерзин А.А. Исследование влияния пористой структуры катализатора демееталлизации нефтяного сырья на результаты процесса. Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. № 10. С. 1301-1308.
 - 28 Тимошкина В.В., Зурнина А.А., Солманов П.С., Максимов Н.М., Пимерзин А.А. Исследование термокаталитической деструкции тяжелого нефтяного сырья-деасфальтизата в присутствии катализаторов, формируемых из нефтерастворимых прекурсоров. Наногетерогенный катализ. 2019. Т. 4. № 2. С. 79-88.
 - 29 Solmanov P.S., Maksimov N.M., Tomina N.N., Zanozina I.I., Pimerzin A.A., Verevkin S.P. NiMoW/P-Al₂O₃ four-component catalysts with different Mo:W molar ratios and P₂O₅ contents: the effect of the composition and active phase morphology on the catalytic activity. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2020. Т. 129. № 1. С. 253-264.
 - 30 Максимов Н.М., Солманов П.С., Моисеев А.В., Еремина Ю.В., Жилкина Е.О., Тимошкина В.В., Веревкин С.П., Пимерзин А.А. Селективная очистка легкого газойля каталитического крекинга N-метилпирролидоном с целью получения высокоплотного компонента реактивного топлива или жидкого органического носителя водорода. Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. № 4. С. 507-515.
 - 31 Maksimov N.M., Moiseev A.V., Solmanov P.S., Tomina N.N., Zanozina I.I., Pimerzin A.A. Hydrodesulfurization reactions group kinetics of «vacuum gas oil–deasphalted vacuum residues–heavy coker gasoil» feedstock in the presence of a Ni₆-PMo_nW_{12-n}/γ-Al₂O₃ catalysts. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2021. Т. 132. С. 877-892.
 - 32 Моисеев А.В., Максимов Н.М., Солманов П.С., Томина Н.Н., Еремина Ю.В., Тыщенко В.А. Кинетические исследования реакций гидродеазотирования смесового сырья установки каталитического крекинга. Химия и технология топлив и масел. 2022. № 1 (629). С. 24-28.
 - 33 Moiseev A.V., Maksimov N.M., Solmanov P.S., Verevkin S.P., Tyshchenko V.A. Investigation of dibenzothiophene, dimethyldisulfide, quinoline and naphthalene reactions under hydrotreating conditions in the presence of Ni₆PMo_nW_(12-n)/Al₂O₃ catalysts. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2022. Т. 135. № 2. С. 1-10.

Патенты:

- 34 Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Цветков В.С., Максимов Н.М., Климочкин Ю.Н. Катализатор глубокой гидроочистки нефтяных фракций и способ его приготовления. Патент на изобретение RU 2386476 C2, 20.04.2010. Заявка № 2008127212/04 от 07.07.2008.
- 35 Пимерзин А.А., Томина Н.Н., Максимов Н.М., Цветков В.С., Солманов П.С. Способ приготовления катализаторов и катализатор для глубокой гидроочистки нефтяных фракций. Патент на изобретение RU 2486010 C1, 27.06.2013. Заявка № 2012107160/04 от

- 27.02.2012.
- 36 Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Антонов С.А., Максимов Н.М., Дряглин Ю.Ю. Катализатор гидроочистки масляных фракций и рафинатов селективной очистки и способ его приготовления. Патент на изобретение RU 2497585 С2, 10.11.2013. Заявка № 2012104059/04 от 06.02.2012.
 - 37 Пимерзин А.А., Томина Н.Н., Максимов Н.М., Еремина Ю.В., Солманов П.С. Катализатор глубокой гидроочистки нефтяных фракций и способ его приготовления. Патент на изобретение RU 2497586 С2, 10.11.2013. Заявка № 2012106370/04 от 21.02.2012.
 - 38 Пимерзин А.А., Томина Н.Н., Сафронова Т.Н., Максимов Н.М., Антонов С.А. Способ гидрообработки рафинатов масляных фракций в присутствии системы катализаторов. Патент на изобретение RU 2546829 С2, 10.04.2015. Заявка № 2013128384/04 от 21.06.2013.
 - 39 Томина Н.Н., Максимов Н.М., Цветков В.С., Пимерзин А.А., Сафронова Т.Н. Способ приготовления катализаторов для глубокой гидроочистки нефтяных фракций. Патент на изобретение RU 2555708 С2, 10.07.2015. Заявка № 2013143688/04 от 27.09.2013.
 - 40 Пимерзин А.А., Томина Н.Н., Максимов Н.М., Моисеев А.В. катализатор глубокой гидроочистки нефтяных фракций и способ его приготовления. Патент на изобретение RU 2631424, 22.09.2017. Заявка № 2015151070 от 30.11.2015.
 - 41 Пимерзин А.А., Томина Н.Н., Максимов Н.М., Никульшин П.А., Пимерзин А.А. Катализатор, способ приготовления носителя, способ приготовления катализатора и способ гидроочистки углеводородного сырья. Патент на изобретение RU 2639159, 20.12.2017. Заявка № 2015151071 от 30.11.2015.
 - 42 Пимерзин А.А., Томина Н.Н., Максимов Н.М., Цветков В.С., Солманов П.С. Способ гидроочистки углеводородного сырья. Патент на изобретение RU 2664325 С2, 16.08.2018. Заявка № 2016141132 от 20.10.2016.
 - 43 Пимерзин А.А., Максимов Н.М., Томина Н.Н., Можаяев А.В., Солманов П.С., Пимерзин А.А., Никульшин П.А., Минаев П.П., Гуляева Л.А., Шмелькова О.И., Болдушевский Р.Э. Катализатор защитного слоя и способ его использования. Патент на изобретение. RU 2699225 С1, 04.09.2019. Заявка № 2018146850 от 27.12.2018
 - 44 Пимерзин А.А., Вережкин С.П., Томина Н.Н., Востриков С.В., Минаев П.П., Максимов Н.М. Жидкий органический носитель водорода, способ его получения и водородный цикл на его основе. Патент на изобретение RU 2699629 С1, 06.09.2019. Заявка № 2018109291 от 15.03.2018.
 - 45 Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Максимов Н.М., Моисеев А.В. Состав и способ приготовления катализаторов гидроочистки смеси дизельных фракций. Патент на изобретение RU 2700712 С2, 19.09.2019. Заявка № 2016141134 от 20.10.2016.
 - 46 Максимов Н.М., Пимерзин А.А., Томина Н.Н., Роганов А.А. Состав и способ приготовления катализаторов гидроочистки дизельных фракций. Патент на изобретение RU 2700713 С2, 19.09.2019. заявка № 2016141133 от 20.10.2016.
 - 47 Пимерзин А.А., Вережкин С.П., Томина Н.Н., Максимов Н.М., Мартыненко Е.А., Востриков С.В., Чернова М.М. Способ селективного гидрирования олигомеров стирола и кубовых остатков реакционных смол (КОРС), их применение в качестве жидкого органического носителя водорода и водородный цикл на его основе. Патент на изобретение RU 2714810 С1, 19.02.2020. Заявка № 2018136161 от 15.10.2018.
 - 48 Пимерзин А.А., Вережкин С.П., Томина Н.Н., Максимов Н.М., Мартыненко Е.А., Востриков С.В., Солманов П.С., Пимерзин А.А., Чернова М.М. Жидкий органический носитель водорода, способ его получения и водородный цикл на его основе. Патент на изобретение 2725230 С2, 30.06.2020. Заявка № 2018136160 от 15.10.2018.
 - 49 Пимерзин А.А., Максимов Н.М., Томина Н.Н., Можаяев А.В., Солманов П.С., Пимерзин А.А., Гуляева Л.А., Шмелькова О.И., Никульшин П.А. Катализатор защитного слоя, способ его приготовления и использования. Патент на изобретение 2734919 С1, 26.10.2020. Заявка № 2019145162 от 30.12.2019.
 - 50 Пимерзин А.А., Ламберов А.А., Никульшин П.А., Егорова С.Р., Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Максимов Н.М., Можаяев А.В., Моисеев А.В., Клейменов А.В., Кондрашев Д.О., Андреева А.В., Храпов Д.В., Кубарев А.П., Есипенко Р.В. Катализатор глубокой гидроочистки дизельных фракций, способ его приготовления и способ гидроочистки с его использованием. Патент на изобретение 2744915 С1, 17.03.2021. Заявка № 2020110563 от 12.03.2020.

Монографии:

- 51 Максимов Н.М., Томина Н.Н. Глубокая гидроочистка нефтяного сырья: высокоактивные катализаторы. Современное состояние вопроса. Германия, LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co., 2012. – 181 с.
- 52 Максимов Н.М., Томина Н.Н., Солманов П.С. Глубокая гидроочистка дистиллятов замедленного коксования в смеси с прямогонными фракциями. М.: Академия наук о Земле, 2016. – 194 с.
- 53 Максимов Н.М., Томина Н.Н., Пимерзин А.А. Получение компонентов дизельных топлив из газойлей вторичных процессов. Германия, LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co., 2017. – 140 с.

Тезисы конференций:

- 54 Максимов Н.М., Еремина Ю.В., Жилкина Е.О., Томина Н.Н., Пимерзин А.А. Анализ группового состава сернистых соединений сырья установок гидроочистки. В сборнике: Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых (ХПГИ-2006). Материалы конференции. 2006. С. 190.
- 55 Никутьшин П.А., Еремина Ю.В., Максимов Н.М., Жилкина Е.О. Синтез катализаторов гидроочистки на основе 12-молибдодистантата аммония и изучение их каталитической активности в реакции гидродесульфирования. В книге: Химия и химическая технология в XXI веке. Тезисы VII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов. Томский политехнический университет. Химико-технологический факультет. 2006. С. 90.
- 56 Максимов Н.М., Антонов С.А., Прибылова Е.А., Иштутенко Д.И. Исследование активности $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора в зависимости от количества вводимой модифицирующей добавки олова. В книге: Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения (Левинтерские чтения). Тезисы докладов. 2006. С. 101-102.
- 57 Максимов Н.М., Денисов А.В., Солманов П.С. Катализаторы гидродесульфурзации на основе гетерополиоксометаллатов молибдена. В книге: XIII Международная научно-техническая конференция "Наукоемкие химические технологии". с элементами научной школы для молодежи "Инновации в химии: достижения и перспективы". 2010. С. 60.
- 58 Максимов Н.М., Томина Н.Н., Пимерзин А.А. Активность катализаторов на основе гетерополиосоединений Мо в конкурирующих реакциях процесса глубокой гидроочистки нефтяных фракций. В книге: Российский конгресс по катализу "РОСКАТАЛИЗ". Сборник тезисов. 2011. С. 177.
- 59 Антонов С.А., Максимов Н.М., Самсонов В.С., Фролов А.В., Охотин Д.В. Гидрооблагораживание масляного дистиллята на модифицированном $\text{Ni-MoW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе. В сборнике: Нефтегазопереработка - 2012. Международная научно-практическая конференция. 2012. С. 112.
- 60 Солманов П.С., Дряглин Ю.Ю., Максимов Н.М., Антонов С.А., Томина Н.Н., Самсонов В.С. Комплексная переработка продуктов коксования. В книге: Наукоемкие химические технологии-2012 (с элементами научной школы для молодежи). Тезисы докладов XIV Международной научно-технической конференции. 2012. С. 167.
- 61 Максимов Н.М., Томина Н.Н., Солманов П.С., Дряглин Ю.Ю. Влияние модифицирования соединениями бора и фосфора катализаторов $\text{Co}_6\text{-P-Mo}_{12}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на их активность. В книге: Переработка углеводородного сырья: комплексные решения. (Левинтерские чтения). Материалы Всероссийской научной конференции. 2012. С. 81-82.
- 62 Моисеев А.В., Томина Н.Н., Максимов Н.М., Солманов П.С., Самсонов М.В., Пимерзин А.А. Гидрооблагораживание смесей "прямогонная дизельная фракция- газойль коксования" на модифицированных фосфором $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах. В сборнике: НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКА-2016. Материалы международной научно-практической конференции. Ответственный за выпуск Э.Г. Теляшев. 2016. С. 104-105.
- 63 Солманов П.С., Максимов Н.М., Моисеев А.В., Томина Н.Н., Пимерзин А.А. Влияние содержания фосфора в носителе P-Ni-Mo-W катализаторов на морфологию активной фазы и каталитическую активность в реакции гидрогенолиза дибензотиофена. В книге: III Российский конгресс по катализу "РОСКАТАЛИЗ". тезисы докладов конгресса. 2017. С. 88-89.
- 64 Максимов Н.М., Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Моисеев А.В. Влияние природы

- предшественников активной фазы катализаторов гидроочистки $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (полиоксометаллатов Мо) на их каталитическую активность. В книге: Инновации и «зеленые» технологии. Сборник материалов и докладов. 2018. С. 188-195.
- 65 Шелдаисов-Мещеряков А.А., Коклюхин А.С., Солманов П.С., Максимов Н.М., Можяев А.В., Ишутенко Д.И., Шмелькова О.И., Гуляева Л.А., Никульшин П.А. Разработка катализаторов для получения низкосернистого компонента судового топлива в процессах гидрогенизационной переработки тяжелого нефтяного сырья. В книге: Инновации и «зеленые» технологии. Сборник материалов и докладов. 2019. С. 192-198.
- 66 Солманов П.С., Максимов Н.М., Моисеев А.В., Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Веревкин С.П. Влияние состава и морфологии $\text{P-Ni-Mo-W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ систем на их каталитическую активность. В сборнике: Инновационные наукоемкие технологии. Доклады VII международной научно-практической конференции. Под общей редакцией В.М. Панарина. 2020. С. 23-27.
- 67 Максимов Н.М., Моисеев А.В., Солманов П.С., Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Веревкин С.П. О роли азоторганических соединений, носителя и температуры в гидрогенолизе ДБТ на $\text{Ni}_6\text{Mo}_x\text{W}_{12-x}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах. В сборнике: Инновационные наукоемкие технологии. Доклады VII международной научно-практической конференции. Под общей редакцией В.М. Панарина. 2020. С. 18-22.
- 68 Максимов Н.М., Моисеев А.В., Солманов П.С., Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Веревкин С.П. Влияние носителя и азоторганических соединений на активность $\text{Ni}_6\text{Mo}_x\text{W}_{12-x}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакции ГДС ДБТ. В сборнике: Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Материалы XXXIII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии». 2020. С. 112-115.
- 69 Солманов П.С., Максимов Н.М., Моисеев А.В., Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Веревкин С.П. Зависимость морфологии и каталитической активности в гидрогенолизе модельных соединений $\text{NiPMoW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталитических систем от содержания P_2O_5 . В сборнике: Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Материалы XXXIII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии». 2020. С. 85-87.
- 70 Моисеев А.В., Максимов Н.М., Солманов П.С., Томина Н.Н., Тыщенко В.А. Влияние азоторганических и ароматических углеводородов на гидрогенолиз дибензотиофена в присутствии сульфидных катализаторов. В книге: Роскатализ. Сборник тезисов. Институт катализа СО РАН. 2021. С. 473-474.
- 71 Моисеев А.В., Максимов Н.М., Солманов П.С., Томина Н.Н., Тыщенко В.А. Роль носителя Al_2O_3 в межмолекулярном переносе водорода азоторганическими соединениями. В книге: Роскатализ. Сборник тезисов. Институт катализа СО РАН. 2021. С. 382-383.
- 72 Моисеев А.В., Максимов Н.М., Солманов П.С., Томина Н.Н., Тыщенко В.А. Особенности протекания гидрогенолиза дибензотиофена на сульфидных катализаторах в присутствии азоторганических и ароматических углеводородов. В сборнике: Перспективы инновационного развития химической технологии и инженерии. Материалы II Международной Российско-Азербайджанской научной конференции. 2021. С. 126-127.
- 73 Моисеев А.В., Максимов Н.М., Солманов П.С., Томина Н.Н., Тыщенко В.А. Влияние Al_2O_3 – носителя катализаторов гидроочистки на межмолекулярный перенос водорода азоторганическими соединениями. В сборнике: Перспективы инновационного развития химической технологии и инженерии. Материалы II Международной Российско-Азербайджанской научной конференции. 2021. С. 128-129.

Автореферат отпечатан с разрешения
диссертационного совета 24.2.377.03 (Д 212.217.05)
ФГБОУ ВО Самарский государственный технический университет
(протокол № 2 от 09 июня 2022 г.)
Заказ № 312 Тираж 100 экз. Отпечатано на ризографе.
ФГБОУ ВО Самарский государственный технический университет
Отдел типографии и оперативной печати
443100 г. Самара ул. Молодогвардейская, 244