

На правах рукописи

ВАРАКИН
Андрей Николаевич

**Совместная гидродеоксигенация-гидроочистка растительных масел и
дизельных фракций на пакетной системе массивных и нанесенных
MoS₂-содержащих катализаторов**

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

САМАРА – 2020

Работа выполнена на кафедре «Химическая технология переработки нефти и газа» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет»

Научный руководитель: **НИКУЛЬШИН Павел Анатольевич**
доктор химических наук, АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (ВНИИ НП)

Официальные оппоненты: **ЯКОВЛЕВ Вадим Анатольевич**
доктор химических наук, ФГБУН «ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН»

ПОПОВ Андрей Геннадьевич
кандидат химических наук, Лаборатория кинетики и катализа Химического факультета МГУ им М.В. Ломоносова

Ведущая организация: ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН» (ИНХС РАН)

Защита состоится «30» июня 2020 г. в 14 часов 00 мин на заседании диссертационного совета Д 212.217.05 при ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, ауд. 200.

Отзывы по данной работе в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу: Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, на имя ученого секретаря диссертационного совета Д 212.217.05; тел./факс. (846) 3322122, *e-mail* orgchem@samgtu.ru. В отзыве просим указывать почтовый адрес, номер телефона, электронную почту, наименование организации, должность, шифр и наименование научной специальности.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Самарского государственного технического университета (ул. Первомайская, 18) и на сайте диссертационного совета Д 212.217.05 <http://d21221705.samgtu.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.217.05 кандидат химических наук, доцент

Е.А. Ивлева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Многочисленные энергетические кризисы, начиная с 1974 и до наших дней, а также потребность в снижении выбросов парниковых газов и SO_x привели к интенсивному развитию биоэнергетики, в особенности использованию продуктов переработки возобновляемого углеводородного сырья в качестве добавок к моторным топливам или же непосредственно в виде топлива. Однако у биотоплив первого поколения, в частности биодизеля (метиловых эфиров жирных кислот) имеются свои недостатки, ограничивающие их производство и использование, а именно: необходимость утилизировать побочные продукты при переэтерификации растительных масел (РМ), низкая температурная и химическая стабильность из-за присутствия кислорода и ненасыщенных двойных связей и др. Минусы можно устранить путем гидродеоксигенации (ГДО) РМ (в частности непищевых и отработанных) с получением смеси парафинонафтеновых углеводородов, называемых биодизелем 2-го поколения (или грин-дизелем).

ГДО проводят на катализаторах, содержащих как благородные металлы, так и сульфиды переходных металлов. Благородные металлы характеризуются высокой активностью, но дороги, и их использование невозможно на существующих установках нефтепереработки, т.к. они могут быть отравлены даже следовыми количествами серы. Сульфидные катализаторы проявляют высокую активность в начальный период, но с течением времени их активность существенно падает из-за закоксовывания и обмена атомов серы в сульфидах на кислород из растительного сырья. Предотвратить дезактивацию можно с помощью добавления сульфидирующих агентов или путем организации совместной гидроочистки с нефтяными фракциями на нефтеперерабатывающих заводах, что также снизит капитальные расходы при организации промышленного производства. ГДО триглицеридов жирных кислот в ходе совместной гидроочистки с нефтяными фракциями протекает с высокой скоростью по двум основным маршрутам: гидрирование (ГИД) с выделением H_2O , декарбонилирование или декарбоксилирование (ДЕК) с образованием CO или CO_2 . Селективность по каждому из маршрутов зависит от условий процесса и состава катализатора. Образующиеся CO/CO_2 адсорбируются на активных центрах и препятствуют протеканию целевых реакций гидроочистки (прежде всего, гидродесульфуризации (ГДС) и гидродеазотирования) и ГИД ненасыщенных углеводородов. Таким образом, разработка катализаторов, обладающих высокой ГИД/ДЕК

селективностью в ГДО и активностью в гидропревращениях соединений нефти, является актуальной задачей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, проект 14.574.21.0139 (идентификационный номер RFMEFI57417X0139).

Цель работы. Исследование гидрокаталитических превращений кислород- и серосодержащих соединений нефтяных фракций и растительного сырья в присутствии массивных сульфидов переходных металлов и разработка пакетной загрузки катализаторов для совместной гидроочистки РМ и дизельных фракций.

Научная новизна. Впервые исследовано влияние метода синтеза, состава прекурсоров и условий активации массивных MoS₂-содержащих катализаторов на их физико-химические характеристики, морфологию частиц наноразмерной активной фазы и каталитические свойства в реакциях ГДС дибензотиофена (ДБТ) и ГДО олеиновой кислоты (ОК). Впервые показаны преимущества массивных MoS₂ катализаторов, полученных путем вытравливания носителя из нанесенных сульфидированных катализаторов гидроочистки, в т.ч. отработанных в промышленных условиях, и обладающих развитой площадью поверхности, высокой ГДО и ГДС активностью и высокой гидрирующей селективностью. Впервые обнаружено, что массивные катализаторы обладают меньшей чувствительностью к присутствию кислородсодержащих соединений в процессе совместного протекания реакций ГДО, ГИД и ГДС по сравнению с нанесенными промотированными каталитическими системами. Впервые показано, что использование массивных непромотированных MoS₂ катализаторов, полученных вытравливанием Al₂O₃ носителя, в качестве верхнего слоя пакетной загрузки с Co(Ni)Mo/Al₂O₃ системами обеспечивает глубокое протекание целевых реакций в процессе совместной гидропереработки отработанных растительных масел (ОРМ) и прямогонной дизельной фракции (ПДФ) и позволяет получить ультрачистый базовый компонент дизельного топлива класса К5.

Практическая значимость. Установленные в работе зависимости каталитических свойств MoS₂-содержащих катализаторов от состава и морфологии частиц активной фазы могут быть использованы при разработке промышленной технологии производства катализаторов совместной гидропереработки смесового углеводородного сырья. Предложены состав и способ синтеза катализатора совместной гидроочистки ПДФ и ОРМ для получения компонента дизельного топлива. Предложенная схема послойной загрузки массивного и нанесенного катализатора может найти применение при проектировании реакторного

блока установки совместной гидроочистки ПДФ и сырья растительного происхождения.

Положения, выносимые на защиту

1. Способ получения массивных MoS_2 -содержащих катализаторов для совместной гидроочистки смешанного сырья путем вытравливания носителя из нанесенных сульфидных катализаторов.
2. Закономерности влияния метода синтеза массивных катализаторов на их физико-химические свойства, а также каталитическое поведение в реакциях ГДС, ГИД и ГДО.
3. Закономерности ингибирующего влияния кислородсодержащих соединений в процессе совместного протекания реакций ГДО, ГИД и ГДС в присутствии массивных MoS_2 катализаторов.
4. Результаты сравнения активности одно- и двухслойных пакетных загрузок массивных и нанесенных катализаторов в совместной гидропереработке ОРМ и ПДФ.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на 6-м, 7-м и 8-м международных симпозиумах по молекулярным аспектам катализа сульфидами «MACS-6» (Франция, Сатилье, 2013), «MACS-7» (Нидерланды, Дорн, 2016), «MACS-8» (Франция, Кабур, 2019); на 2-м (Самара, 2014) и 3-м (Нижний Новгород, 2017) российских конгрессах по катализу «РОСКАТАЛИЗ»; научно-технологическом симпозиуме «Нефтепереработка: Катализаторы и Гидропроцессы» (Санкт-Петербург, 2014); Европейских конгрессе по катализу «EuropaCat XII» (Казань, 2015); всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения (Левинтерские чтения)» (Самара, 2016); на XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019).

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

Публикации. По теме диссертации опубликованы 8 статей (в журналах из перечня ВАК), 18 тезисов и материалов докладов конференций.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 153 страницах, включает 23 таблицы и 47 рисунков. Список литературы содержит 210 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** рассмотрено современное состояние вопроса переработки возобновляемых источников углеводородов и основные проблемы, возникающие при их совместной гидроочистке с нефтяными фракциями, обоснованы задачи работы и ее актуальность.

В **первой главе** диссертации приведен обзор литературных данных, посвященный особенностям гидроочистки растительного сырья и типам получаемых из него биотоплив, составу, структуре и методам синтеза массивных сульфидных катализаторов гидроочистки. Рассматривается влияние носителя и промотора (Co или Ni) на активность, селективность и механизмы протекания реакций ГДО и ГДС. Описаны основные методы синтеза массивных сульфидных катализаторов.

Во **второй главе** приведены сведения об объектах и методах исследования. Нанесенные катализаторы $\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMoS}_2/\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием MoO_3 19 % мас. готовили методом однократной пропитки Al_2O_3 или зауглероженного $\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (содержание углерода 2 мас. %) по влагоемкости соответствующими водными растворами $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, цитратов Ni или Co. Также были синтезированы непромотированные катализаторы с содержанием MoO_3 12, 19 (12- $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и 19- $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) и 26 мас. % для $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MoS}_2/\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Серия массивных катализаторов была синтезирована с применением различных методов и условий активации. Основным прекурсором служил тетрагидромолибдат аммония (ТТМА) $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$. Массивный Ref- MoS_2 катализатор был получен разложением ТТМА в кварцевом реакторе при 400°C в токе $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$. Массивные катализаторы 4- MoS_2 и 14- MoS_2 получали термическим разложением ТТМА в автоклаве при 350°C и давлении водорода 4 или 14 МПа. Также, разложением ТТМА в автоклаве в смеси с Triton X114 или хитозаном были получены Trit- MoS_2 и Chit- MoS_2 катализаторы. По методу «ядро-оболочка» нанесением на частицы FeS сульфида молибдена был получен массивный катализатор MoS_2/FeS . Катализаторы Et- MoS_2 и Et- MoS_2/C получали вытравливанием носителя плавиковой кислотой HF из катализаторов $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MoS}_2/\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Аналогичным способом был получен массивный катализатор Et- MoS_2 -Ind из отработанного промышленного катализатора гидроочистки.

Синтезированные катализаторы исследовали различными физико-химическими методами: 1) низкотемпературной адсорбции азота на поромере Quantachrome Autosorb 1 для определения текстурных

характеристик; 2) термопрограммируемого восстановления (ТПВ) на анализаторе TPDRO 1100 для определения прочности связи «металл-сера»; 3) просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) на приборе Tescan G2 30 для расчета геометрических характеристик частиц активной фазы; 4) рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре Axis Ultra DLD для определения поверхностной концентрации элементов и электронного состояния металлов.

Каталитические свойства синтезированных образцов исследовали в реакциях гидрогенолиза модельных гетероатомных соединений: ГДС ДБТ и ГДО ОК в автоклаве R-201 (Корея, 300 мл), загружали 0.25 г исследуемого образца и 150 мл модельной смеси. В качестве сырья использовали смесь ОК (5 мас. %), диметилдисульфида (1 мас. % серы) в толуоле, внутренним стандартом являлся изооктан (1 мас. %) или смесь ДБТ (0,86 мас. %) в толуоле, внутренним стандартом являлся гексадекан (1 мас. %). Сульфидирование образцов катализаторов проводили в отдельном проточном кварцевом реакторе газовой смесью $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (10 % об. H_2S) при 400°C в течение 4 ч, после чего катализатор выгружался в реакционную смесь в главбоксе без контакта с воздухом. Каталитические испытания проводили при $T=300^\circ\text{C}$; $P=3.0\text{МПа}$, скорость перемешивания 300 об/мин. Отбор жидких катализаторов осуществляли каждый 1 ч в течение примерно 10 ч с последующей идентификацией их химического состава методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ). Продукты реакции идентифицировали по временам удерживания коммерчески доступных соединений и методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra.

Константу скорости ГДС ДБТ рассчитывали по уравнению псевдопервого порядка, учитывая избыток водорода:

$$k_{\text{ГДС}} = -\frac{m_{\text{ДБТ}}}{m_{\text{кат}} \cdot t} \cdot \ln(1 - x_{\text{ГДС}}/100), \quad (1)$$

где $m_{\text{ДБТ}}$ – масса ДБТ, г; $m_{\text{кат}}$ – масса катализатора, г; $x_{\text{ГДС}}$ – конверсия ДБТ, %; t – время контакта, с.

Продуктами ГДС ДБТ были бифенил (**схема 1**), образующийся по маршруту прямого обессеривания, а также циклогексилбензол и дицилогексил, которые образуются по маршруту предварительного ГИД.

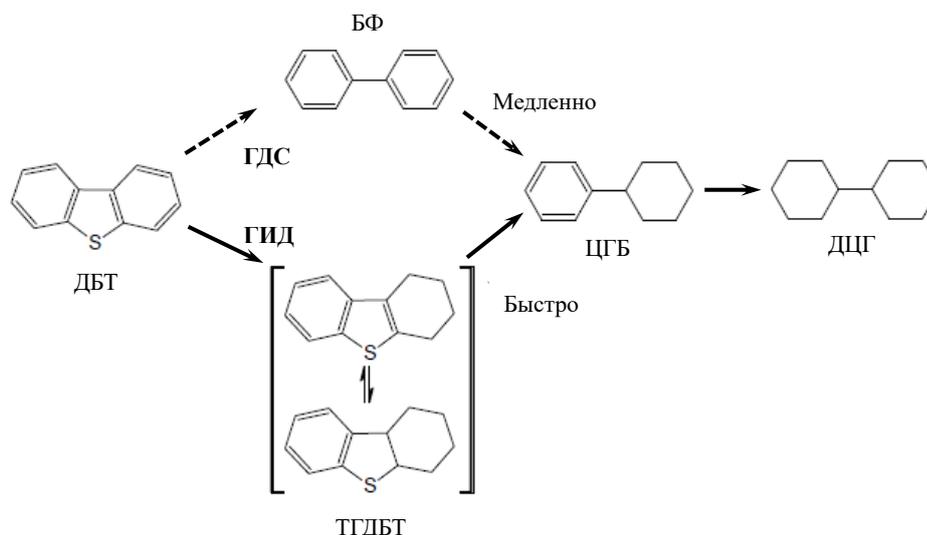


Схема 1. Схема ГДС ДБТ (ТГДБТ – тетрагидродибензотиофен; БФ – бифенил; ЦГБ – циклогексилбензол; ДЦГ – дициклогексил).

Коэффициент селективности маршрута предварительного гидрирования реакции ГДС ДБТ $S_{\text{Гид}/(\text{Гид}+\text{ГДС})}$ рассчитывали по уравнению:

$$S_{\text{Гид}/(\text{Гид}+\text{ГДС})} = \frac{C_{\text{ЦГБ}} + C_{\text{ДЦГ}}}{C_{\text{БФ}} + C_{\text{ЦГБ}} + C_{\text{ДЦГ}}} \quad (2)$$

где $C_{\text{ЦГБ}}$, $C_{\text{ДЦГ}}$, $C_{\text{БФ}}$ – содержание в продуктах циклогексилбензола, дициклогексила и бифенила, соответственно (мол. %).

Частоту оборотов (**ТОФ**) (с^{-1}) в исследуемых реакциях на активных центрах – ребрах кристаллитов MoS_2 , определяли по формуле:

$$\text{TOF}_{\text{ГДС}} = \frac{n_{\text{ДБТ}} \cdot x_{\text{ДБТ}}}{n_{\text{Mo}} \cdot t \cdot D} \quad (3)$$

где t – время контакта, при котором конверсия ДБТ составляла 10% (с), $x_{\text{ДБТ}}$ – конверсия ДБТ в момент времени t , n_{Mo} – количество молибдена в катализаторе, $n_{\text{ДБТ}}$ – количество ДБТ в момент времени t (моль), D – дисперсность частиц MoS_2 .

В ГДО ОК селективность $S_{\text{Гид}/(\text{Гид}+\text{ДЕК})}$ рассчитывали как долю продуктов, полученных по маршруту ГИД, от суммы концентраций продуктов, образованных как путем декарбоксилирования/декарбонилирования (ДЕК), так и ГИД (схема 2), по формуле:

$$S_{\text{Гид}/(\text{Гид}+\text{ДЕК})} = \frac{\sum C_{18}}{\sum C_{18} + \sum C_{17}} \quad (4)$$

где $\sum C_{18}$ – суммарное содержание C_{18} углеводородов (мол. %), образованных по маршруту ГДО; $\sum C_{17}$ – суммарное содержание C_{17} углеводородов (мол. %), образованных по маршруту ДЕК.

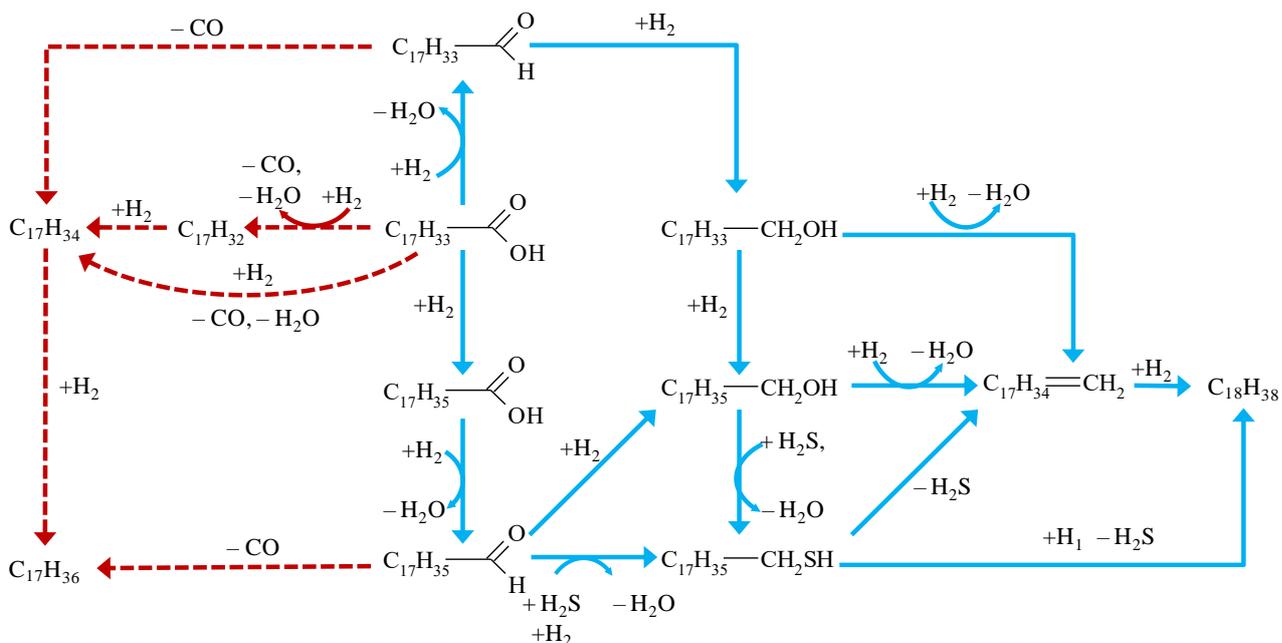


Схема 2. Основные маршруты реакции ГДО ОК (пунктиром показан маршрут ДЕК, а прямой линией – маршрут ГИД).

Лучшие катализаторы тестировали в гидроочистке ПДФ (9600 ppm S) и совместной гидроочистке смеси ПДФ и свежего или отработанного подсолнечного масла (до 25 % мас.) в условиях лабораторной проточной установки. Испытания проводили при 340°C; давлении H_2 4.0 МПа; ОСПС 1, 2, 4 и 7 ч⁻¹; H_2 /сырье 500 нл/л; объеме загруженного катализатора (пакета катализаторов) 4 см³ (рис. 1).

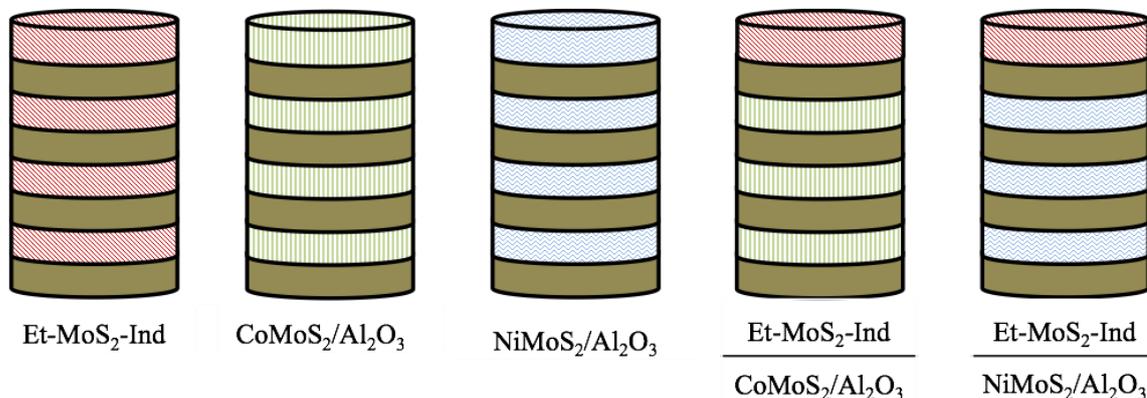


Рис. 1. Схема послойной загрузки реактора

Содержание серы в гидрогенизатах определяли с помощью анализатора Multi EA 5000. Наличие остаточных триглицеридов – методом ИК-спектроскопии на приборе Avatar 360.

Третья глава, состоящая из двух разделов, посвящена изучению реакций гидрогенолиза кислород- и серосодержащих соединений в присутствии массивных и нанесенных сульфидных катализаторов.

В *первом разделе* описаны составы и физико-химические свойства синтезированных катализаторов. Рентгенофлуоресцентный анализ

подтвердил почти стехиометрический состав MoS₂-содержащих образцов (табл. 1), а также показал отсутствие следовых количеств алюминия и фтора после травления HF.

Таблица 1. Элементный состав синтезированных катализаторов

Катализатор	Содержание, мас. %			S/Mo	Co/Mo	Ni/Mo	P/Mo
	N	C	H				
Ref-MoS ₂	0.4	1.1	0.07	1.8	-	-	-
Et-MoS ₂	0.3	2.2	0.61	1.8	-	-	-
Et-MoS ₂ /C	0.3	5.9	0.67	2.0	-	-	-
Et-MoS ₂ -Ind	-	-	-	2.2	0.06	-	-
4-MoS ₂	1.0	10.5	0.25	1.8	-	-	-
14-MoS ₂	1.5	6.0	0.32	2.1	-	-	-
Trit-MoS ₂	2.4	31.3	0.65	2.0	-	-	-
Chit-MoS ₂	1.2	7.5	0.42	2.0	-	-	-
MoS ₂ /FeS	0.9	3.2	0.33	2.0	-	-	-
MoS ₂ /Al ₂ O ₃	-	0.1	-	1.8	-	-	0.14
MoS ₂ /C/Al ₂ O ₃	-	1.8	-	2.0	-	-	0.12
12-MoS ₂ /Al ₂ O ₃	-	-	-	2.1	-	-	-
19-MoS ₂ /Al ₂ O ₃	-	-	-	2.3	-	-	-
CoMoS ₂ /Al ₂ O ₃	-	-	-	2.1	0.40	-	-
CoMoS ₂ /C/Al ₂ O ₃	-	-	-	1.9	0.47	-	-
NiMoS ₂ /Al ₂ O ₃	-	-	-	2.0	-	0.58	-

На рис. 2 показаны кривые адсорбции-десорбции азота для некоторых массивных и нанесенных катализаторов.

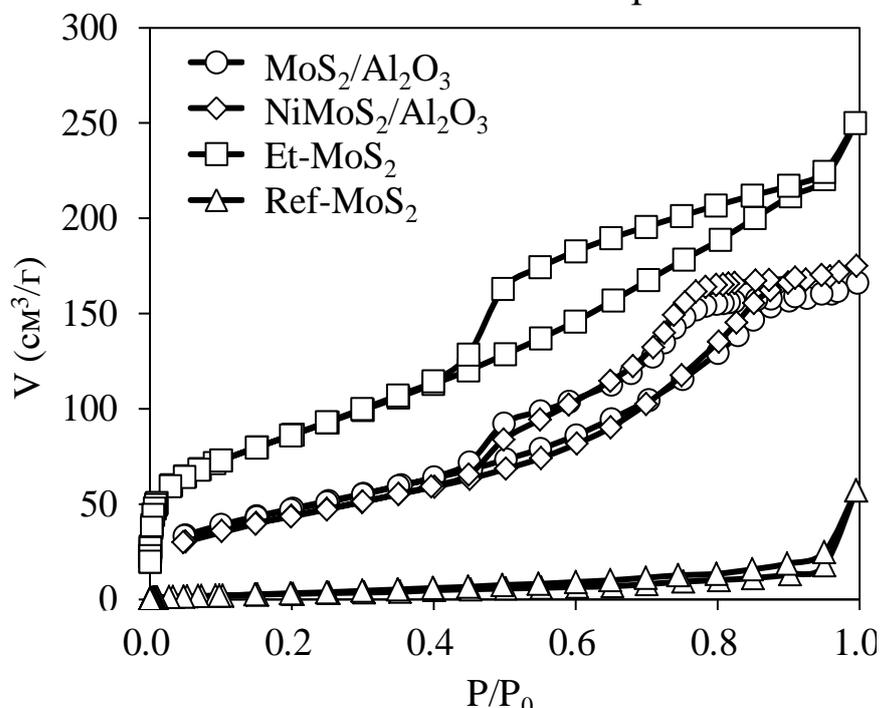


Рис. 2. Кривые адсорбции-десорбции азота при 77 К для некоторых массивных и нанесенных катализаторов

Показанные изотермы относятся к типу IV со ступенчатой десорбцией выше относительного давления 0.4, что характерно для мезопористых материалов. Петля гистерезиса на кривых адсорбции-десорбции катализатора Ref-MoS₂ соответствует типу H3, характерному для материалов с плоскопараллельной организацией частиц. В свою очередь, петля гистерезиса образцов NiMoS₂/Al₂O₃, MoS₂/Al₂O₃ относится к наиболее характерному для оксида алюминия типу H4. Катализатор Et-MoS₂ показал наличие петли гистерезиса, сочетающей в себе признаки типа H2 и H4, отвечающей наличию сложных связанных мезопор, с большими полостями различного эффективного размера. Кроме того, полученные катализаторы сильно отличаются по величине среднего объема пор от 0.09 до 0.97 см³/г.

Результаты определения текстурных характеристик массивных и нанесенных катализаторов представлены в табл. 2. Среди приготовленных катализаторов Chit-MoS₂ имеет наибольшую площадь поверхности, а массивный катализатор Ref-MoS₂ – наименьшую. Как правило, ненанесенные (массивные) катализаторы имеют гораздо меньшую площадь поверхности, чем нанесённые катализаторы.

Таблица 2. Текстурные характеристики некоторых катализаторов

Катализатор	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г	Объем пор, имеющих радиус, %			
			< 20 Å	20-40 Å	40-85 Å	>85 Å
Ref-MoS ₂	11	0.09	5	10	14	71
Et-MoS ₂	121	0.21	59	15	12	14
Et-MoS ₂ -Ind	44	0.09	36	4	14	46
Trit-MoS ₂	231	0.54	73	5	8	13
Chit-MoS ₂	275	0.97	75	7	6	11
MoS ₂ /FeS	45	0.15	11	11	13	65
CoMoS ₂ /Al ₂ O ₃	175	0.25	45	38	14	3
NiMoS ₂ /Al ₂ O ₃	162	0.28	31	51	15	3

Использование органических добавок и высокого давления водорода в процессе синтеза катализаторов 14-MoS₂, Trit-MoS₂ и Chit-MoS₂ позволило достичь развитой площади поверхности. Вытравливание носителя из MoS₂/Al₂O₃ катализатора позволило получить массивный образец Et-MoS₂, площадь поверхности которого оказалась более чем в 10 раз выше по сравнению с

массивным дисульфидом молибдена Ref-MoS₂, синтезированным традиционным методом – термическим разложением ТТМА. Различия в площади поверхности массивных катализаторов могут быть связаны с тем, что в процессе получения Ref-MoS₂ из ТТМА происходит спекание частиц MoS₂ под воздействием высоких температур. В свою очередь, синтез Et-MoS₂ путем вытравливания носителя при мягких условиях (40 °С) позволяет сохранить порометрический объем.

На **рис. 3** показаны типичные ПЭМ ВР микрофотографии катализаторов. Черные нитевидные полосы соответствуют слоям кристаллитов MoS₂, межплоскостное расстояние в которых близко к 0.65 нм.

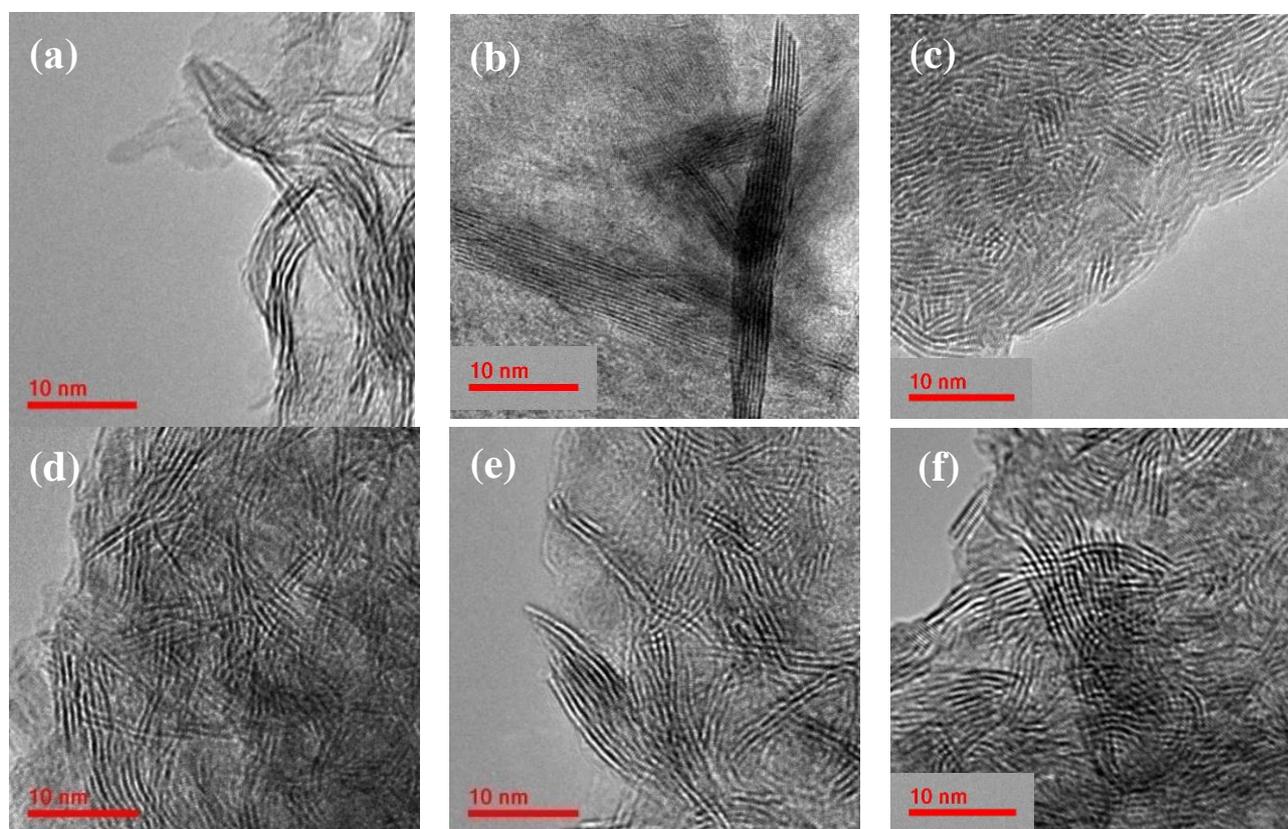


Рис. 3. ПЭМ-снимки образцов массивных катализаторов: Trit-MoS₂ (a), MoS₂/FeS (b), Ref-MoS₂ (c), 14-MoS₂ (d), 4-MoS₂ (e), Et-MoS₂ (f)

Для нанесенных катализаторов наиболее характерны одно- и двухслойные частицы, а для массивных чаще встречаются многослойные частицы дисульфида молибдена. Морфологические характеристики кристаллитов активной фазы приведены в **табл. 3**.

Таблица 3. Морфология частиц активной фазы некоторых катализаторов

Катализатор	\bar{L} (нм)	\bar{N}	Распределение частиц по длине (отн. %)						Распределение частиц по числу слоев в упаковке (отн. %)			
			<2	2–4	4–6	6–8	8–10	>10	1	2	3	>4
			нм	нм	нм	нм	нм	нм				
Ref-MoS ₂	3.9	2.9	21	39	23	10	3	4	23	19	20	38
Et-MoS ₂	5.3	3.7	6	33	33	14	7	7	-	10	25	65
Et-MoS ₂ -Ind	4.9	3.1	7	35	37	12	6	2	2	22	30	46
Trit-MoS ₂	14.4	3.8	-	1	1	6	8	83	-	8	21	71
MoS ₂ /FeS	22.4	3.1	-	2	3	11	6	77	-	3	23	75
CoMoS ₂ /Al ₂ O ₃	2.4	1.4	38	55	6	1	-	-	60	28	9	3
NiMoS ₂ /Al ₂ O ₃	3.0	1.7	16	50	25	6	2	2	43	35	14	8

\bar{L} - средняя длина частиц активной фазы, \bar{N} - среднее число слоев MoS₂ в упаковке.

Анализ РФЭС спектров полученных катализаторов (**рис. 4**) свидетельствует о том, что вытравливание носителя в процессе синтеза массивных образцов приводит к растворению оксидов молибдена, присутствующих на поверхности. Также было подтверждено отсутствие в массивных катализаторах следов алюминия, фтора и фосфора.

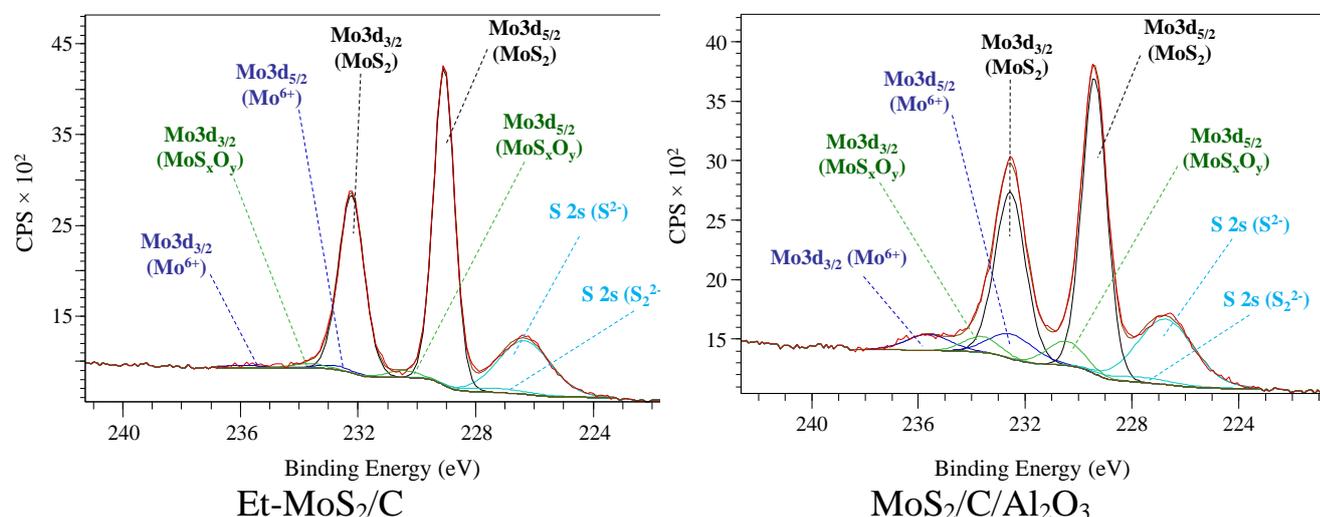


Рис. 4. РФЭС спектры линии Mo 3d массивного катализатора Et-MoS₂/C и его нанесенного предшественника MoS₂/C/Al₂O₃

Во *втором разделе* приводятся результаты изучения реакций гидронолиза кислород- и серосодержащих соединений в присутствии массивных и нанесенных непромотированных катализаторов. Константы скорости $k_{ГДС}$ и значения частоты оборотов TOF для массивных и нанесенных катализаторов приведены в **табл. 4**. Число TOF для вытравленных катализаторов было в 2-3 раз выше,

чем у нанесенных систем. Также значения селективности $S_{\text{Гид/(гид+ГДС)}}$ и $k_{\text{ГДС}}$ для массивных катализаторов были значительно выше аналогичных для непромотированных $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Mo}/\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Таблица 4. Каталитические свойства MoS_2 катализаторов в ГДС ДБТ

Катализатор	$S_{\text{Гид/(гид+ГДС)}}$ при конверсии		$k_{\text{ГДС}} \times 10^4$ (c^{-1})	$TOF \times 10^4$ (c^{-1})
	10 %	30 %		
Ref- MoS_2	0.68	0.83	0.99 (± 0.04)	11.0 (± 0.4)
Et- MoS_2	0.80	0.86	2.98 (± 0.10)	41.2 (± 1.4)
Trit- MoS_2	0.67	0.77	0.54 (± 0.01)	35.4 (± 1.2)
Chit- MoS_2	0.50	0.66	0.41 (± 0.06)	9.6 (± 0.3)
MoS_2/FeS	0.68	0.76	0.35 (± 0.03)	16.5 (± 0.5)
$\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.55	0.62	0.29 (± 0.01)	13.5 (± 0.2)
$\text{MoS}_2/\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.58	0.64	0.39 (± 0.01)	20.3 (± 0.3)

На **рис. 5 (слева)** показана зависимость TOF в ГДС ДБТ, нормированной на количество краевых центров плит в MoS_2 , для массивных и нанесенных катализаторов от средней длины и числа слоев в кристаллите MoS_2 . Катализаторы с более низкой длиной MoS_2 и высоким числом слоев в упаковке, и минимальным количеством азота имели максимальные значения TOF в ГДС ДБТ. Зависимость селективности маршрута предварительного гидрирования $S_{\text{Гид/(гид+ГДС)}}$ от морфологии частиц активной фазы показана на **рис. 5 (справа)**. Более высокая селективность была достигнута при минимальных значениях L , и следовательно, максимальной доле угловых координационно-ненасыщенных атомов Mo , $N \sim 3$ и наименьшем содержании азота в катализаторах.

Согласно **рис. 6**, содержание углерода и азота в массивных катализаторах значительно влияет на их активность. Присутствие азота может быть объяснено использованием азотсодержащего ТТМА в качестве прекурсора. Вероятно, присутствие аммония в процессе синтеза в автоклавном реакторе привело к включению основных атомов азота в кристаллиты MoS_2 и, как следствие, к ингибированию активности в ГДС ДБТ. Низкая активность катализаторов с высоким содержанием углерода, вероятно, является следствием ограниченного доступа к активным центрам из-за кокса, отлагающегося на поверхности частиц MoS_2 .

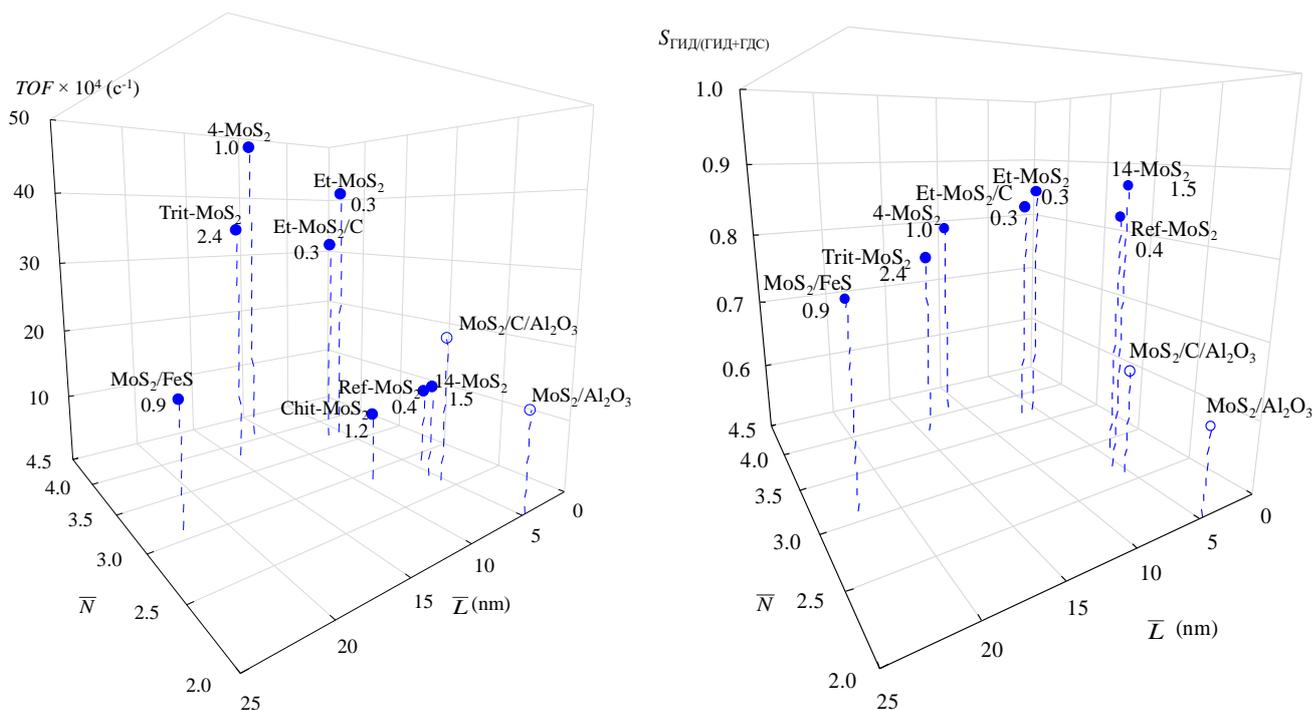


Рис. 5. 3D диаграммы зависимости селективности $S_{\text{Гид}}/(\text{Гид}+\text{ГДС})$ (справа) и частоты оборотов в ГДС ДБТ TOF (слева) от средней длины и количества слоев в MoS_2 . (Числа рядом с обозначениями катализаторов показывают содержание азота, в мас. %).

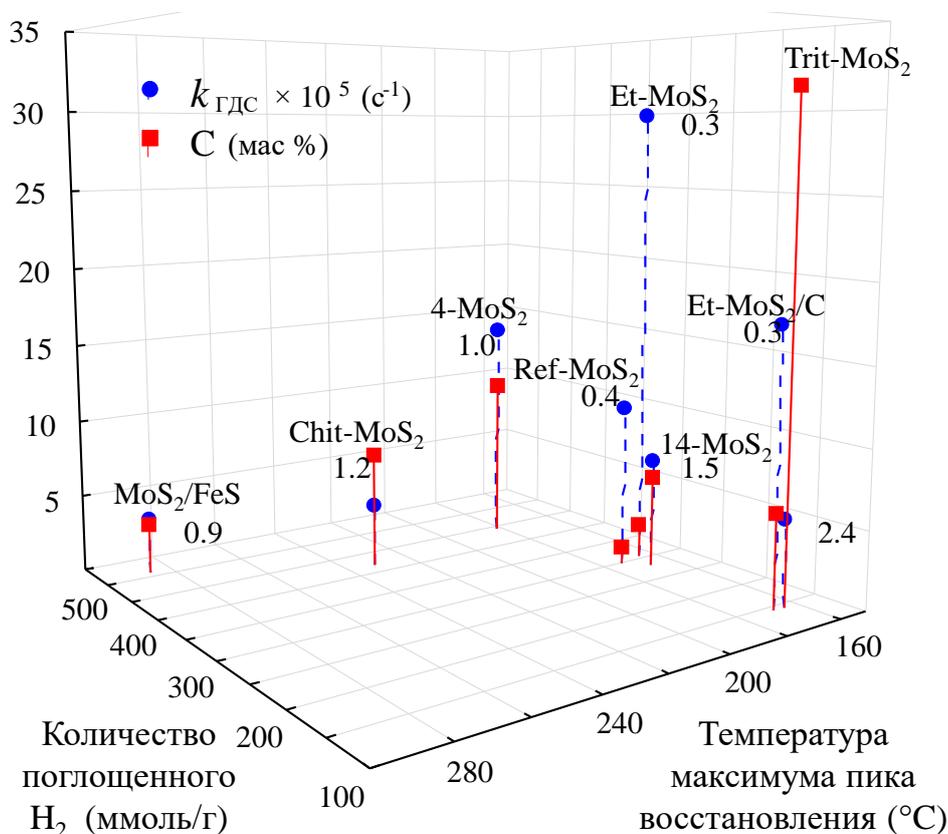


Рис. 6. 3D диаграмма зависимости $k_{\text{ГДС}}$ и содержания углерода от количества поглощенного H_2 и $T_{\text{макс}}$ пика восстановления. (Числа рядом с обозначениями катализаторов показывают содержание азота, в мас. %).

Катализаторы обладают значительными различиями в селективности маршрутов протекания реакции ГДО олеиновой кислоты (рис. 7). Нанесенные промотированные катализаторы обладают более низкими значениями селективности $S_{\text{Гид/(Гид+Дек)}}$. Напротив, непромотированные $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и массивный Ref- MoS_2 проявили примерно одинаковую селективность (на уровне 0.85). Катализатор Et- MoS_2 , полученный путем вытравливания носителя, показал наивысшую селективность, близкую к 1.0, т.е. практически нацело гидрирует ОК без образования CO и CO_2 . Отсутствие в продуктах реакций таких ингибиторов гидрокаталитических превращений как CO и CO_2 позволит эффективно протекать процессу совместной гидропереработки растительных триглицеридов и нефтяных фракций.

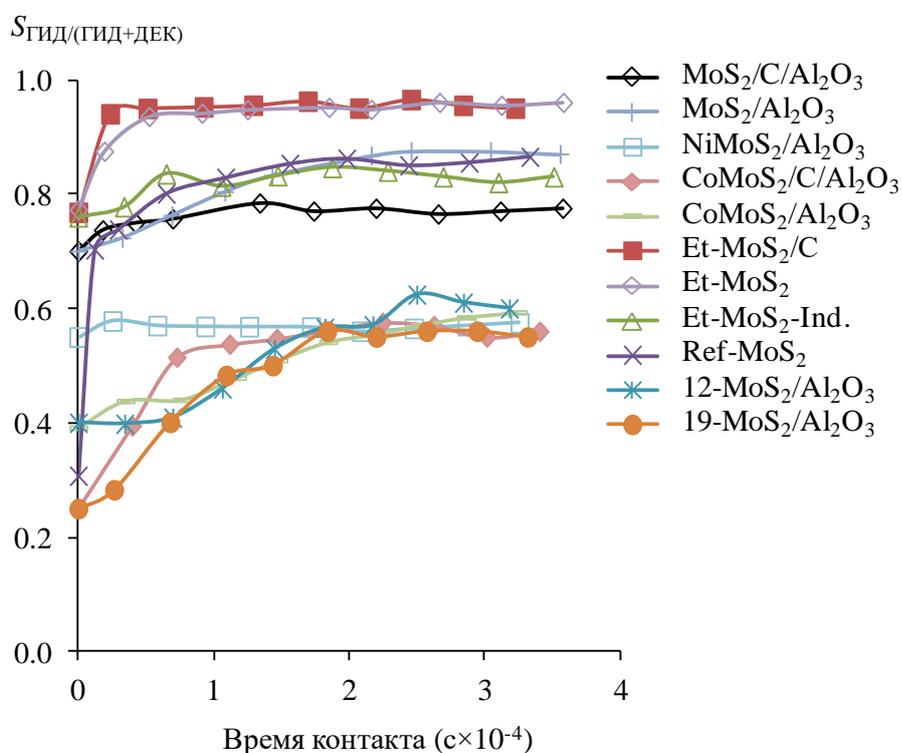


Рис. 7. Зависимость $S_{\text{Гид/(Гид+Дек)}}$ в ГДО ОК от времени контакта

Четвертая глава посвящена изучению процесса совместной гидроочистки ПДФ и ОРМ в присутствии массивных катализаторов и состоит из 2 разделов.

В *первом* разделе исследуется влияние концентрации ОРМ на глубину реакций ГИД, ГДС и гидродеазотирования в процессе совместной гидроочистки.

В **табл. 5** представлены результаты испытаний различных типов загрузки катализаторов в гидроочистке ПДФ и смеси «ПДФ + ОРМ 15 мас. %». Массивный катализатор Et- MoS_2 -Ind показал самую низкую

активность в гидроочистке ПДФ, что может быть связано с отсутствием в структуре частиц активной фазы атомов промоторов Ni или Co, которые играют решающую роль в ГДС активности катализаторов гидроочистки. Нанесенные катализаторы CoMoS/Al₂O₃ и NiMoS/Al₂O₃ обладали близкой активностью в гидроочистке ПДФ. Повышение активности в ГДС ПДФ пакетной системы Et-MoS₂-Ind//CoMoS/Al₂O₃ в 3 раза для ОСПС = 1 ч⁻¹ относительно однослойной загрузки CoMoS/Al₂O₃ может быть обусловлено высокой гидрирующей способностью массивного катализатора, что позволяет предварительно прогидрировать алкилзамещенные производные ДБТ и облегчить их ГДС на последующих слоях.

Активность в гидроочистке смесового сырья послойных систем Et-MoS₂-Ind//CoMoS/Al₂O₃ и Et-MoS₂-Ind//NiMoS/Al₂O₃ по сравнению с соответствующими однослойными CoMoS/Al₂O₃ и NiMoS/Al₂O₃ увеличивается в 2-4 раза, что может быть обусловлено высокой ГИД/ДЕК селективностью верхнего катализатора Et-MoS₂-Ind, обеспечивающей селективное протекание ГДО ОРМ по маршруту гидрирования, с пониженным образованием СО и СО₂, ингибирующих ГДС ПДФ. При этом использование растительного не сернистого компонента в смесовом сырье способствует снижению концентрации серосодержащих соединений, что облегчает достижение более полного гидрообессеривания.

Таблица 5. Результаты каталитических испытаний различных типов загрузки массивных и нанесенных катализаторов в гидроочистке ПДФ и смеси «ПДФ + ОРМ 15 мас. %» (Условия: $T = 340\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 4.0\text{ МПа}$, $\text{ОСПС} = 1\text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{сырье} = 700\text{ нл/л}$)

Показатель гидрогенизата	Сырье	Тип загрузки катализатора(ов)				
		Et-MoS ₂ -Ind	CoMoS ₂ /Al ₂ O ₃	NiMoS ₂ /Al ₂ O ₃	$\frac{\text{Et-MoS}_2\text{-Ind}}{\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{Et-MoS}_2\text{-Ind}}{\text{NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3}$
Плотность при 20 °С, г/см ³	ПДФ	0.84	0.84	0.85	0.84	0.84
	ПДФ + ОРМ 15 мас. %	0.86	0.85	0.85	0.88	0.89
Содержание серы, ppm S	ПДФ	262	106	100	30	57
	ПДФ + ОРМ 15 мас. %	540	165	137	104	31
Содержание азота, ppm N	ПДФ	8	7	5	7	5
	ПДФ + ОРМ 15 мас. %	22	18	16	20	7
Содержание бициклических ароматических УВ, мас. %	ПДФ	1.59	1.43	1.35	1.51	1.46
	ПДФ + ОРМ 15 мас. %	1.96	1.54	1.40	1.62	1.49
Содержание трициклических ароматических УВ, мас. %	ПДФ	0.52	0.38	0.33	0.42	0.36
	ПДФ + ОРМ 15 мас. %	0.51	0.42	0.38	0.49	0.43
Содержание СО и СО ₂ в УВГ, об. %	ПДФ	-	-	-	-	-
	ПДФ + ОРМ 15 мас. %	0.24	0.55	0.57	0.33	0.35
Площадь пика (у.е.) при 1710-1780 см ⁻¹ ИК-спектров	ПДФ	-	-	-	-	-
	ПДФ + ОРМ 15 мас. %	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
Выход гидрогенизата на сырье, масс. % .	ПДФ	97.8	96.7	96.5	97.2	96.9
	ПДФ + ОРМ 15 мас. %	95.4	94.5	94.2	94.8	94.5

Проведение процесса гидроочистки смесового сырья ПДФ + ОРМ 15 мас. % на наиболее оптимальной ранжированной системе Et-MoS₂-Ind//NiMoS/Al₂O₃ в условиях: (T = 340 °С, P(H₂) = 4.0 МПа, ОСПС = 1 ч⁻¹, H₂/сырье = 700 нл/л), позволило получить гидрогенизат с содержанием серы 31 ppm, что не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к дизельному топливу класса К5 по ГОСТ 32511-2013. Для снижения количества серы был проведен дополнительный эксперимент в тех же условиях, но с повышением давления водорода до 5 МПа. Результаты определения физико-химических свойств полученного гидрогенизата (время непрерывной работы – 300 ч), исходных ПДФ и смесового сырья представлены в **табл. 6**. Катализатор демонстрировал стабильные свойства в течение 300 ч непрерывной работы. После проведения гидроочистки цетановое число выросло на 9 п. по сравнению с ПДФ. В сторону понижения изменились такие характеристики как кинематическая вязкость и температура вспышки в закрытом тигле.

Таблица 6. Физико-химические свойства ПДФ, смесового сырья и гидрогенизата

Показатель	ГОСТ 32511-2013	ПДФ	ПДФ+ ОРМ 15 % масс.	Гидрогенизат
Цетановое число, п.	51	51	-	60
Плотность при 15 °С, кг/м ³	820-845	841	850	837
Фракционный состав: при 250 °С перегоняется, менее, % об.	65	20	20	35
при 350 °С перегоняется, не менее, % об.	85	95	94.5	97
T _{95 % об.} , °С, не выше	360	350	352	344
Кинематическая вязкость при 40°С, мм ² /с	2.000 – 4.500	5.1	5.5	3.4
T _{вспышки} в закрытом тигле, °С, не ниже	55	84	95	68
Предельная T фильтруемости (сорт С), °С	-5	-6	-7	-4
Содержание серы, не более, класс К5, ppm	10	9600	8250	6
Содержание полициклических ароматических УВ, % мас, не более	8.0	8.8	7.3	2.6

Однако если повышение цетанового числа и понижение содержания серы можно отнести к плюсам процесса совместной переработки, то увеличение предельной температуры фильтруемости на 2 °С по сравнению с исходной ПДФ негативно сказывается на эксплуатационных свойствах полученного компонента моторных топлив, для устранения которого может дополнительно потребоваться проведение процесса изодепарафинизации и/или введения депрессорно-диспергирующих присадок.

ВЫВОДЫ

1. Получена серия массивных MoS₂-содержащих катализаторов, отличающихся удельной площадью поверхности (11-275 м²/г), объемом пор (0.09-0.97 см³/г), содержанием углерода и азота, числом слоёв в упаковке (2.9-4.2) и длиной кристаллитов (3.9-22.4 нм). Установлена взаимосвязь каталитических свойств приготовленных катализаторов в ГДС ДБТ и ГИД нафталина с их составом и физико-химическими характеристиками. Показано, что содержание углерода и азота в катализаторах оказывает существенное влияние на их активность. Высокое содержание азота коррелирует с низкой активностью в ГДС ДБТ, вероятно, из-за включения основного азота в кристаллиты MoS₂, поэтому среди рассмотренных методов синтеза массивных катализаторов наиболее предпочтительным является вытравливание носителя из нанесенных сульфидных образцов.

2. Массивный катализатор Et-MoS₂, полученный путем вытравливания носителя из непромотированного MoS₂/Al₂O₃ образца, проявил близкую к NiMoS₂/Al₂O₃ ГДО активность и самую высокую селективность маршрута гидрирования (0.94), что указывает на практически полное протекание реакции ГДО ОК без образования СО и СО₂, проявляющих сильные ингибирующие свойства. Этот катализатор обладает более развитой поверхностью (в 10 раз выше) и объемом пор по сравнению с Ref-MoS₂ катализатором, синтезированным традиционным методом – термическим разложением ТТМА.

3. Обнаружено, что массивные катализаторы обладают меньшей чувствительностью к присутствию кислородсодержащих соединений в процессе совместной гидроочистки ДБТ и нафталина, что свидетельствует о возможности протекания реакций ГДО и ГДС без взаимного ингибирования, вызванного конкурирующей адсорбцией реагентов.

4. Массивные катализаторы на основе MoS_2 продемонстрировали в 2 раза более высокую ГИД активность и селективность по маршруту ГИД в ГДС ДБТ по сравнению с нанесенными непрототированными катализаторами $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Mo}/\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и почти в 5 раз более высокую селективность маршрута предварительного ГИД относительно прототированных $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ систем.

5. Использование массивного MoS_2 катализатора, полученного вытравливанием Al_2O_3 носителя из отработанного промышленного катализатора гидроочистки, в качестве верхнего слоя пакетной загрузки обеспечивает полное превращение триглицеридов с пониженным содержанием CO и CO_2 в процессе совместной гидродеоксигенации-гидроочистки смеси ПДФ и ОРМ. $\text{NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор в качестве второго слоя является более предпочтительным для совместной гидропереработки смеси ПДФ и ОРМ благодаря меньшей чувствительности к следам CO и CO_2 . Исследования показали возможность совместной переработки смесей ПДФ и ОРМ с использованием каталитической системы с двойным слоем без потери активности в ГДС и их пригодность для переработки непищевых растительных масел.

6. Проведение процесса совместной гидродеоксигенации-гидроочистки смесевое сырьё ПДФ и 15 мас. % ОРМ при следующих условиях: $T = 340\text{ }^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 5.0\text{ МПа}$, $\text{ОСПС} = 1\text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{сырьё} = 700\text{ нл/л}$, позволяет получить гидрогенизат, удовлетворяющий всем основным требованиям, предъявляемым к дизельному топливу класса К5 по ГОСТ 32511-2013.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи в журналах из перечня ВАК

1. Варакин, А.Н. Влияние кислородсодержащих соединений на глубину и селективность гидропревращений дибензотиофена и нафталина на массивных и нанесенных $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}_2$ катализаторах / А.Н. Варакин, В.А. Сальников, А.А. Пимерзин, П.А. Никульшин // Журнал прикладной химии. – 2019. – №12. – С.1622-1632.
2. Varakin, A.N. Toward HYD/DEC selectivity control in hydrodeoxygenation over supported and unsupported $\text{Co}(\text{Ni})\text{-MoS}_2$ catalysts. A key to effective dual-bed catalyst reactor for co-hydroprocessing of diesel and vegetable oil / A.N. Varakin, A.V. Mozhaev, A.A. Pimerzin, P.A. Nikulshin // Catal. Today. – 2019. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.06.005.
3. Варакин, А.Н. Гидродеоксигенация олеиновой кислоты на массивных и

- нанесенных катализаторах (Ni)MoS₂ с целью получения грин-дизеля / А.Н. Варакин, А.В. Фослер, С.П. Веревкин, А.А. Пимерзин, П.А. Никульшин // Химия и технология топлив и масел. – 2018. – №6. – С.13-19.
4. Varakin, A.N. Comparable investigation of unsupported MoS₂ hydrodesulfurization catalysts prepared by different techniques: Advantages of support leaching method / A.N. Varakin, A.V. Mozhaev, A.A. Pimerzin, P.A. Nikulshin // *App. Catal. B: Environ.* – 2018. – №238. – P. 498-508.
 5. Pimerzin, A.A. Comparison of citric acid and glycol effects on the state of active phase species and catalytic properties of CoPMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts / A.A. Pimerzin, A.N. Varakin, A.V. Mozhaev, K.I. Maslakov, P.A. Nikulshin // *App. Catal. B: Environ.* – 2017. – №205. – P. 93-103.
 6. Varakin, A.N. Beneficial role of carbon in Co(Ni)MoS catalysts supported on carbon-coated alumina for co-hydrotreating of sunflower oil with straight-run gas oil / A.N. Varakin, V.A. Salnikov, M.S. Nikulshina, K.I. Maslakov, A.V. Mozhaev, P.A. Nikulshin // *Catal. Today.* – 2017. – №292. – P. 110-120.
 7. Nikulshin, P.A. The use of CoMoS catalysts supported on carbon-coated alumina for hydrodeoxygenation of guaiacol and oleic acid / Nikulshin P.A., Salnikov V.A., Varakin A.N., Kogan V.M. // *Catal. Today.* – 2016. – №271. – P. 45-55.
 8. Варакин, А.Н. Исследование эффекта спилловера водорода в присутствии CoS_x/Al₂O₃ и массивного MoS₂ в реакциях гидрообессеривания, гидродеазотирования и гидродеоксигенации / А.Н. Варакин, П.А. Никульшин, Ал.А. Пимерзин, В.А. Сальников, А.А. Пимерзин // *Журнал прикладной химии.* – 2013. – №86. – P.771-779.

Тезисы и доклады на конференциях

8. Варакин, А.Н. Влияние додекановой кислоты на гидропревращения дибензотиофена и нафталина на массивных и нанесенных Co(Ni)MoS₂ катализаторах / А.Н. Варакин, В.А. Сальников, А.А. Пимерзин, П.А. Никульшин // материалы XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Санкт-Петербург, 2019. – С. 32.
9. Varakin, A.N. Dependence of the oleic acid hydrodeoxygenation selectivity on the type of supported and unsupported catalysts / A.N. Varakin, A.V. Mozhaev, A.A. Pimerzin, S.P. Verevkin, A.V. Fosler, P.A. Nikulshin // *Molecular Aspect of Catalysis by Sulfide.* – Cabourg, France, 2019. – Poster 40.
10. Varakin, A.N. The use of dual-bed system for co-processing a mixture of waste sunflower oil and straight-run gas oil / A.N. Varakin, A.V. Mozhaev, A.A. Pimerzin, A.V. Fosler, P.A. Nikulshin // *Molecular Aspect of Catalysis by Sulfide.* – Cabourg, France, 2019. – Poster 5.
11. Varakin, A.N. Preparation of unsupported carbon-containing MoS₂ catalysts for hydrodeoxygenation of oleic acid / A.N. Varakin, A.V. Fosler, A.A. Pimerzin, P.A. Nikulshin // abstracts of III Scientific-Technological Symposium Catalytic hydroprocessing in oil refining. – Lyon, France, 2018. – P. 94.

12. Varakin, A.N. Advantages of dual-bed system for co-processing a mixture of straight-run diesel and waste sunflower oil / A.N. Varakin, A.V. Mozhaev, A.A. Pimerzin, A.V. Fosler, P.A. Nikulshin // 12th International Symposium on Heterogeneous Catalysis: a motor of economy. – Sofia, Bulgaria, 2018. – O21.
13. Варакин, А.Н. Изучение роли носителя (Co)MoS₂-катализаторов на селективность и активность в ГДО олеиновой кислоты / А.Н. Варакин, А.О. Лыжова, П.А. Никульшин // материалы III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ». – Нижний Новгород, 2017. – С.261.
14. Varakin, A.N. Unsupported MoS₂ HDS catalysts prepared with ammonium tetrathiomolybdate and various surfactants / A.N. Varakin, A.A. Pimerzin, P.A. Nikulshin, A.A. Pimerzin // International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions ISAHOF. – Mexico, 2017. –P. 163.
15. Варакин, А.Н. Совместная гидроочистка прямогонной дизельной фракции и отработанного растительного масла в присутствии массивного MoS₂ и пакета катализаторов / А.Н. Варакин, А.В. Можяев, А.А. Пимерзин, А.В. Фослер, П.А. Никульшин // материалы научно-практической конференции "Актуальные задачи нефтеперерабатывающего и нефтехимического комплекса". X Форум "Стратегия объединения". – Самара, 2017. – С.41.
16. Варакин, А.Н. Влияние носителя (Co)MoS₂-катализаторов на их активность и селективность в гидродеоксигенации олеиновой кислоты / А.Н. Варакин, А.О. Лыжова, П.А. Никульшин // материалы Всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (Левинтерские чтения-2016). – Самара, 2016. – С. 66.
17. Varakin, A.N. Influence of activation conditions on unsupported MoS₂ prepared by one step hydrothermal method / A.N. Varakin, P.A. Nikulshin, A.V. Mozhaev // 7th International Symposium on the Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides. – Dorn, Netherlands, 2016. – Poster 11.
18. Nikulshin, P.A. The use of CoMoS catalysts supported on carbon-coated alumina for hydrodeoxygenation of guaiacol and oleic acid / P.A. Nikulshin, V.A. Salnikov, A.N. Varakin, A.A. Pimerzin // International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions ISAHOF. – Mexico, 2015. – P. 143-144.
19. Varakin, A. The role of carrier's carbonization degree on the HDO conversion of the oleic acid over the CoMo/C/Al₂O₃ catalysts / Varakin A., Salnikov V., Nikulshin P.// 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII. – Kazan, 2015. – P.206.
20. Никульшин, П.А. Влияние зауглероживания носителя на свойства CoMo/C/Al₂O₃ катализаторов в гидродеоксигенации олеиновой кислоты / П.А. Никульшин, А.Н. Варакин, В.А. Сальников // материалы докл. II Российского конгресса по катализу «РОСКАТАЛИЗ». – Самара, 2014. – С. 98.
21. Варакин, А.Н. Влияние зауглероживания носителей на активность катализаторов CoMo/C//Al₂O₃ в гидродеоксигенации олеиновой кислоты /

- Варакин А.Н., Никульшин П.А., Вишневская Е.Е., Сальников В.А. // материалы докл научно-технологического симпозиума Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы. – Пушкин, Санкт-Петербург, 2014. – С.115.
22. Varakin, A.N. Effect of the hydrogen spillover on the hydrotreating reactions over aluminasupported CoS_x and bulk MoS_2 / A.N. Varakin, P.A. Nikulshin, A.A. Pimerzin, V.A. Salnikov, A.A. Pimerzin // 6th International symposium on the molecular aspects of catalysis by sulphides. – France, 2013. – Poster 32.
23. Шелдаисов-Мещеряков, А.А. Исследование реакции гидрообессеривания дибензотиофена в присутствии массивного дисульфида молибдена MoS_2 / А.А. Шелдаисов-Мещеряков, А.Н. Варакин // материалы докл. XXXIX самарской областной студенческой научной конференции, – Самара, 2013. – С. 15.
24. Варакин, А.Н Исследование влияния эффекта спилловера водорода на активность массивного MoS_2 в гидрогенизационных реакциях / А.Н. Варакин, П.А. Никульшин, Ал.А. Пимерзин, В.А., Сальников А.А. Пимерзин // материалы докл. Всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (Левинтерские чтения-2012). – Самара, 2012. – С. 32.
25. Варакин, А.Н. Исследование влияния эффекта спилловера водорода на активность массивного MoS_2 в гидрогенизационных реакциях / А.Н. Варакин, П.А. Никульшин, Ал.А. Пимерзин, В.А. Сальников, А.А. Пимерзин // материалы докл. V молодежная конференция ИОХ РАН. – Москва, 2012. – С. 79-80.

Автореферат отпечатан с разрешения диссертационного совета
Д 212.217.05 ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический
университет»
(протокол № 3 от 30 апреля 2020 г.)
Заказ № ____ Тираж 100 экз.

Формат 60x84/16. Отпечатано на ризографе.

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»
Отдел типографии и оперативной печати
443100 г. Самара ул. Молодогвардейская, 244