САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Максимов Николай Михайлович

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЕЛЫХ И ОСТАТОЧНЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ И ПРОДУКТОВ ИХ ДЕСТРУКТИВНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ В ПРИСУТСТВИИ С0(Ni)6-M0(W)12/X//γ-Al2O3 КАТАЛИЗАТОРОВ

1.4.12 – Нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ на соискание ученой степени доктора химических наук

> Научный консультант: д.т.н., доцент Тыщенко В.А.

CAMAPA-2022

Оглавление

ВВЕДІ	ЕНИЕ	6					
Глава	1. Литературный обзор	13					
1.1	Механизмы реакций гидрогенолиза серо-, азотсодержащих соединений и						
	гидрирования ненасыщенных углеводородов нефтяных фракций на						
	сульфидных катализаторах $Co(Ni)_6$ -Mo(W) ₁₂ /X// γ -Al ₂ O ₃	15					
1.1.1	Серосолержащие соелинения нефтяных фракций	15					
1.1.2	Гилрогенопиз серосолержащих соединений: реакционная способность	10					
1.1.2	механизмы и кинетические особенности реакций	21					
113	Азотсолержащие соелинения нефтяных фракций	38					
1.1.3 1 1 /	Гипрогенопиз эзотеолерузших соепинений: механизмы и реакционная	50					
1.1.7	пидрогенолиз азотеодержащих соединении. механизмы и реакционная	13					
115		51					
1.1.5	Кислородсодержащие соединения, реакция тидрогенолиза	51					
1.1.0	Пепредельные соединения. Соотношения в нефтяных фракциях.	55					
117	1 идрирование непредельных соединении. олефины, диены, мАУ, ПАУ	55					
1.1./	Асфальто-смолистые и металлорганические соединения	03					
1.1.8	межмолекулярный перенос водорода и его использование при	01					
1.0	гидрооолагораживании углеводородных фракции	81					
1.2	Греоования, предъявляемые к качеству вакуумных дистиллятов – сырья						
	процесса каталитического крекинга и к гидроочищенной дизельной						
1.0	фракции	83					
1.3	Взаимное влияние различных классов органических соединений при						
	глубоком протекании реакций на сульфидных катализаторах гидроочистки	83					
1.4	Активная фаза катализаторов гидроочистки	92					
1.4.1	Модели активной фазы катализаторов гидроочистки	92					
1.4.2	Основные этапы формирования активной фазы и их влияние на						
	каталитическую активность катализаторов	107					
1.5	Способы повышения каталитической активности сульфидных						
	катализаторов	115					
1.5.1	Состав предшественников активной фазы катализаторов гидроочистки	115					
1.5.2	Носители и модифицирующие добавки	117					
1.5.3	Использование гетерополисоединений	125					
1.5.4	Применение комплексообразователей и CVD – технологий	129					
1.6	Особенности проведения каталитических экспериментов с использованием						
	тяжелых нефтяных фракций	133					
1.6.1	Режимы протекания реакции	134					
1.6.2	Области протекания реакций	137					
1.6.3	Влияние разбавителя	138					
ЗАКЛІ	ОЧЕНИЕ И ПОСТАНОВКА ЗАЛАЧ ИССЛЕЛОВАНИЯ	139					
Глава 2	2. Объекты и метолы исследования	142					
2.1	Метолы определения физико-химических свойств нефтяных фракций.						
	листиплятов вторичного происхожления и гилрогенизатов	142					
2.2	Метолы синтеза сульфилных $Co(Ni)_c$ -Mo(W) ₁₂ /X//у-Al ₂ O ₂ катализаторов	144					
2.2 2 2 1	Исхолные соелинения лля синтеза катализаторов	144					
2.2.1	Способы синтера оксили у $C_0(Ni) - M_0(W) - X//a \Lambda 10$ катализаторов	1/7					
2.2.2	Choose f_{12} A_{12} $A_{$	1/0					
∠.∠.⊃ ⊃ ⊃	Способы сульфидирования Co(IN1) ₆ -IVIO(vv) ₁₂ / Λ // γ -AI ₂ O ₃ катализаторов	140					
2.3	Определение физико-химических характеристик $Co(N_1)_6-Mo(W)_{12}/X//\gamma$ -						

	Al ₂ O ₃ катализаторов	149
2.3.1	Определение текстурных характеристик катализаторов	149
2.3.2	Определение химического состава $Co(Ni)_6-Mo(W)_{1/2}/X//\gamma-Al_2O_3$	
	катализаторов	150
2.3.3	Исследование состава сульфидированных катализаторов методом РФЭС	152
2.3.4	Исследование морфологии оксидных и сульфидированных	
	катализаторов	154
2.4	Методы определения степени гидрогенолиза и константы скорости	
	реакции серо- и азотсодержащих соединений, степени гидрирования	
	ненасыщенных углеводородов в присутствии сульфидированных	
	$Co(Ni)_6$ -Mo(W) ₁₂ /X//ү-Al ₂ O ₃ катализаторов	154
2.4.1	Определение удельной каталитической активности в реакции	
	гидрогенолиза тиофена в присутствии сульфидированных Co(Ni) ₆ -	
	$Mo(W)_{12}/X//\gamma$ -Al ₂ O ₃ катализаторов	155
2.4.2	Микропроточная установка под давлением водорода	158
2.4.3	Определение констант скоростей реакций гидрогенолиза серо- и	
	азотсодержащих соединений и степени гидрирования ненасыщенных	
	углеводородов нефтяных фракций	160
Глава	3. Гидрогенолиз тиофена, бензотиофена, дибензтиофена, хинолина,	
акриди	ина и гидрирование нафталина и фенантрена на $Co(Ni)_6-Mo(W)_{12}/X//\gamma-Al_2O_3$	1.5.5
катали	заторах	166
3.1	Выбор соединении-предшественников активной фазы катализаторов	100
2 1 1	ГИДРООЧИСТКИ	166
3.1.1 3.1.2	Выоор спосооа синтеза и соединении молиодена Характаристика анитерирорании у ГПС и ГПУ	100
3.1.2	ларактеристика синтезированных ГПС и ГПК Гипрогенодир тиофена в присутствии $Co(Ni)$ $Mo(W) / X //2 A1 O$	108
5.2	гидрогенолиз гиофена в присутствии $CO(101)_6$ -100(W) ₁₂ / X // γ -Al ₂ O ₃	176
321	Cинтез Co(Ni) _c -Mo(W) ₁₀ /X//y-Al ₂ O ₂ катализаторов	176
3.2.2	Силрогенопиз тиофена в присутствии $Co(Ni)_c-Mo(W)_{12}/X//y-Al_2O_2$	170
01212	катализаторов	176
3.3	Реакции ДБТ, ДМДС, хинолина и фенантрена в присутствии катализаторов	
	$Co(Ni)_{6}-Mo(W)_{12}/X//\gamma-Al_{2}O_{3}(X=B, P)$	182
3.4	Влияние модифицирования Co(Ni) ₆ -Mo(W) ₁₂ /X//γ-Al ₂ O ₃ соединениями	
	бора и фосфора на скорость и соотношение продуктов реакции	
	гидрогенолиза ДБТ	189
3.5	Исследование каталитической активности МоW-катализаторов	
	гидроочистки	192
3.5.1	Характеристика синтезированных смешанных Мо _n W _{12-n} катализаторов	
	гидродесульфуризации	194
3.5.2	Характеристика синтезированных смешанных NiMo _n W _{12-n} катализаторов	100
252	гидродесульфуризации	199
3.5.3	Каталитическая активность Mo _n W _{12-n} катализаторов в модельной реакции	202
26	гидрогенолиза диоензотиофена	203
5.0 3.7	голь носителя в реакциях гидрирования хинолина и акридина	∠04
5.1	толь посителя, хинолина, нафталина, а так же продуктов их гидрирования в изменении активности сульфилной фазы.	200
3.8	в изменении активности сульфидной фазы Взаимное влияние ЛБТ нафталина и уинолина в реакциях	209
5.0	гилрооблагораживания на нанесенных катализаторах	213
	The second openation in the new control of the second openation openat	<u> </u>

3.9 Роль носителя в межмолекулярном переносе водорода Выводы по главе 3

Глава 4. Влияние состава катализатора и порядка введения компонентов на активность Ni₆-Mo_nW_{12-n}/X//у-Al₂O₃ в реакциях гидрогенолиза и гидрирования компонентов модельных смесей

221

223

225

225

251

259

- 4.1 Влияние состава и морфологии активной фазы с различным соотношением Мо/W на их активность в реакциях гидрогенолиза дибензотиофена и гидрирования нафталина
- 4.2 Влияние содержания оксида фосфора в носителе $Ni_6-Mo_nW_{12-n}/X//\gamma-Al_2O_3$ гидроочистки катализаторов на ИХ гидродесульфуризующую 237 гидрирующую активности в реакции модельных соединений
- 4.3 Влияние содержания цинка и порядка его введения в Ni₆-Mo_nW_{12-n}/X//у-Al₂O₃ катализаторы гидроочистки на их гидродесульфуризующую и гидрирующую активности в реакции модельных соединений Выводы по главе 4

Глава 5. Гидрогенолиз и гидрирование компонентов средних нефтяных дистиллятов в присутствии Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ катализаторов 261

- 5.1 Результаты исследования физико-химических характеристик прямогонных дизельных фракций и газойлей вторичного происхождения 262
- 5.2 Исследование скорости и селективности конкурирующих реакций гидроочистки средних нефтяных фракций в присутствии катализаторов $Co(Ni)_6$ - XMo_{12}/γ - Al_2O_3 270
- 5.3 Причины влияния гетероатома в составе Co(Ni)₆-XMo₁₂/γ-Al₂O₃ катализаторов на их каталитические свойства 273
- 5.4 Результаты определения цетанового числа гидрогенизатов, полученных из сырья различного состава на $Co(Ni)_6$ -Mo(W)₁₂/P//γ-Al₂O₃ 280
- 5.5 Гидроочистка смеси прямогонной дизельной фракции и дистиллятов коксования 283
- 5.5.1 Гидроочистка смеси прямогонной дизельной фракции И бензина замедленного коксования 284
- 5.5.2 Гидроочистка смеси прямогонной дизельной фракции и легкого газойля 289 коксования 293

Выводы по главе 5

Глава 6. Гидрогенолиз и гидрирование компонентов тяжелых и остаточных нефтяных фракций в присутствии Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ катализаторов 295

- 6.1 Гидроочистка вакуумного газойля на сульфидных катализаторах: влияние пористой структуры 295
- 6.1.1 Влияние пористой структуры носителей и катализаторов на результаты 296 гидроочистки
- 6.1.2 Влияние пористой структуры на морфологию сульфидной фазы образцов после сульфидирования и испытания 304
- 6.2 Каталитическая активность NiMo_nW_{12-n} катализаторов в гидроочистке 309 вакуумного газойля
- 6.3 Каталитическая активность NiMo_nW_{12-n} катализаторов в гидроочистке смеси вакуумного газойля с деасфальтизатом и тяжелым газойлем 310 коксования
- 6.3.1 Кинетические исследования реакций гидродесульфуризации 310
- 6.3.2 Кинетические исследования реакций гидродеазотирования 315

6.3.3	Исследования закономерностей реакций гидрирования ароматических				
	углеводородов	319			
6.3.4	Исследования физико-химических характеристик катализаторов и их				
	взаимосвязь с закономерностями превращения соединений тяжелых				
	нефтяных фракций	323			
6.4	Модифицирование Co(Ni) ₆ -Mo(W) ₁₂ /X//γ-Al ₂ O ₃ катализаторов				
	соединениями фосфора	331			
6.5	Сравнительные испытания Co(Ni) ₆ -Mo(W) ₁₂ /X//γ-Al ₂ O ₃ катализатора и				
	промышленного образца	337			
	Выводы по главе 6	338			
Глава	7 Концепция коллективных донорно-акцепторных свойств катализаторов				
гидроо	чистки: предпосылки, положения, практическое применение	341			
7.1	Предпосылки создания концепции: свойства носителей, модификаторов и				
	ингибиторов реакции в формировании донорно-акцепторных свойств				
	катализаторов гидроочистки	341			
7.2	Влияние химического состава катализатора на донорно-акцепторные				
	свойства сульфидной фазы	344			
7.3	Управление донорно-акцепторными свойствами сульфидной фазы	351			
7.4	Основные положения концепции	355			
7.5	Приложения концепции	355			
Выводы по главе 7					
ЗАКЛЮЧЕНИЕ					
СПИС	ОК СОКРАЩЕНИИ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИИ	361			
Список литературы					

введение

Актуальность темы.

Последние два десятилетия в РФ ознаменованы последовательным и неуклонным ужесточением требований к качеству получаемых топлив, масел и углеродных материалов. Качество данных нефтепродуктов во многом обусловлено наличием гетероатомных органических соединений в составе исходного сырья и различным соотношением насыщенных и непредельных углеводородов в составе сырья. Химическая природа сырья и условия технологических процессов позволяют существенно варьировать свойства получаемых нефтепродуктов, однако, в отсутствии процесса гидроочистки, не могут решить главную задачу – достижение необходимых экологических и эксплуатационных требований. Таким образом, процесс гидроочистки, ставший ключевым еще в 70-е годы, остается таковым сегодня и приобретает еще большее значение в свете необходимости создания особо глубокоочищенных топлив, масел и спецпродуктов с улучшенными характеристиками.

Увеличение доли вторичных процессов является вторым драйвером развития процесса гидроочистки. Стремление нефтепереработчиков увеличить глубину переработки нефти и постоянный рост сложности и комплексности производств за счет развития преимущественно деструктивных процессов приводят к увеличению количества низкокачественных компонентов – сырья процессов гидроочистки, – газойлей вторичного происхождения и остаточного сырья, что обуславливает необходимость проводить процессы гидроочистки в более жестких условиях, либо искать более активные катализаторные системы, что так же позволяет существенно увеличить время жизни катализатора.

Управление процессом гидроочистки и качеством получаемых продуктов невозможно без глубокого знания химии превращений исходных компонентов сырья на современных катализаторах гидроочистки, а разработка последних является приоритетом импортозамещения.

Катализаторы процесса гидроочистки являются высокотехнологичным продуктом, разработка которого тесно связана с изучением особенностей

химических реакций гидрогенолиза гетероатомных органических соединений серы, азота, кислорода, металлорганических соединений, их взаимного влияния, воздействия на катализатор, что крайне важно для продуктов деструктивных процессов. Использование приемов увеличения каталитической активности необходимо рассматривать совместно с условиями эксплуатации катализаторов и применительно к конкретным видам нефтяного сырья. Как следствие, изучение и разработка новых перспективных образцов катализаторов не могут быть проведены в отрыве от исследования свойств реакционной системы. Следовательно, изучение химических превращений компонентов тяжелых и остаточных нефтяных фракций и продуктов их деструктивной переработки является актуальной задачей.

Работа выполнена при поддержке при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации. Постановление № 220 от 9 апреля 2010 г. Грант № 14.Z50.31.0038 от 20.02.2017.

Цель работы.

Целью работы является исследование закономерностей совместных превращений тяжелых и остаточных нефтяных фракций и продуктов их деструктивной переработки в процессе гидроочистки на Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ катализаторах.

<u>Задачи работы.</u>

1. Исследовать особенности превращения модельных соединений серы, азота и полициклических ароматических углеводородов в реакциях процесса гидроочистки в присутствии Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ катализаторов от состава сырья, состава катализатора и условий проведения процесса.

2. Исследовать зависимость содержания серы, азота и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в продуктах гидроочистки тяжелых и остаточных нефтяных фракций и продуктов их деструктивной переработки в процессе гидроочистки в присутствии Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ катализаторов от состава сырья.

3. Исследовать влияние пористой структуры носителей и катализаторов на константу скорости реакции гидродесульфуризации (ГДС) и степень

гидрирования ПАУ при гидроочистке вакуумного газойля и его смесей с продуктами деструктивных процессов, выбрать пористую структуру носителя для синтеза катализатора гидроочистки.

4. Исследовать зависимости константы скорости реакции гидродесульфуризации и степени гидрирования ПАУ при гидроочистке средних дистиллятов и вакуумного газойля от состава Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ катализаторов.

5. Исследовать влияние модифицирования носителя Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ катализаторов на константу скорости реакции гидродесульфуризации и степень гидрирования ароматических углеводородов при гидроочистке средних дистиллятов и вакуумного газойля и его смесей с продуктами деструктивных процессов.

Научная новизна.

Проведены исследования реакции гидрогенолиза тиофена, бензотиофена, дибензотиофена, хинолина, гидрирования нафталина, антрацена в присутствии сульфидных Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X// γ -Al₂O₃ катализаторов, где X = B(III), Si(IV), P(V), V(V), Zn(II), Ge(IV), Zr(IV), Sb(V). Установлена зависимость активности катализатора в перечисленных реакциях от типа и количества модификатора, порядка его введения. Для части рассмотренных систем показана зависимость морфологии и энергий связи в соединениях элементов активной фазы от соотношения модификатора. Найдены компонентов И количества между константами скоростей реакций корреляционные зависимости гидрогенолиза и гидрирования.

Для отдельных систем сульфидных Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ 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 гидрирования полициклических ароматических углеводородов средних и тяжелых нефтяных дистиллятов в присутствии сульфидных Co(Ni)₆-

 $Mo(W)_{12}/X//\gamma - Al_2O_3$ катализаторов В зависимости ОТ соединений предшественников активной фазы (X=B, Si, P, Ti, V, Zn, Ge, Zr, Sn, Sb, Ce), количества и типа модификатора. Для средних нефтяных дистиллятов тенденция что существует снижения **lnk**_{ГЛС} показано. 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 $Co(Ni)_6-Mo(W)_{12}/X//\gamma-Al_2O_3$ катализаторов, где X = B, P, Zn, V, 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 Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ катализаторов исследованы кинетические особенности протекания реакций гидрогенолиза серосодержащих и азотсодержащих соединений систем ПДФ-ЛГКК, ЛГКК, ВГ-ДА-ТГК.

Оценены значения технологических параметров для получения глубоко очищенного дизельного топлива путем гидроочистки смеси легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК) и прямогонной дизельной фракции (ПДФ) на Ni₆-Mo₁₂/P//γ-Al₂O₃ и Co₆-Mo₁₂/P//γ-Al₂O₃ 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 Co(Ni)₆-Mo₁₂/P//γ-Al₂O₃ 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 вакуумного газойля. Впервые найдены зависимости степени

гидродесульфуризации и степени гидрирования ПАУ от содержания добавки модификатора (оксида фосфора), добавляемого в носитель катализаторов, при гидроочистке смесей тяжелых и средних дистиллятов.

Для катализаторов гидроочистки вакуумного газойля проведен выбор пористой структуры. Показано экстремальное изменение глубины протекания реакций ГДС и гидрирования ароматических углеводородов вакуумного газойля в зависимости от параметров пористой структуры катализаторов гидроочистки. Найдены характеристики пористой структуры катализатора, при использовании которого степень ГДС и гидрирования ПАУ при гидроочистке вакуумного газойля 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 гидрирования полициклических ароматических углеводородов средних и тяжелых нефтяных дистиллятов, остаточного сырья и продуктов их деструктивной переработки на сульфидных катализаторах Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X// γ -Al₂O₃ (X=B, 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 прямогонной дизельной фракции и вакуумного газойля 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.

Степень достоверности и апробация результатов.

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 научнотехнической 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- Симпозиумах «Роскатализ» (Москва, 2011, Самара, 2014, Н. Новгород, 2017, Казань, 2021), Международных конференциях «Нефегазопереработка-2012 (2013, 2015, 2016)» (Уфа, 2012, 2013, 2015, 2016), 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII (Казань, 2015), IX научной «Инновации конференции молодых ученых В химии: достижения И перспективы» (Москва, 2018), III Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики адсорбентов» (Иваново, 2018). VII гетерогенных катализаторов И Международной научно-практической конференции «Инновационные наукоемкие технологии» (Тула, 2020), XXXIII Международной научнотехнической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной (Уфа, 2020), Международная химии» Π Российско-Азербайджанской научной конференция «Перспективы инновационного развития химической технологии и инженерии» (Уфа, 2021).

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.

<u>Личный вклад автора.</u> 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.

<u>Объем и структура работы.</u> 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.

Положения, выносимые на защиту.

1. Закономерности превращения модельных соединений серы, азота и полициклических ароматических углеводородов в реакциях процесса гидроочистки в присутствии Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ катализаторов.

2. Закономерности изменения содержания серы, азота и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в продуктах гидроочистки тяжелых и остаточных нефтяных фракций и продуктов их деструктивной переработки в процессе гидроочистки в присутствии Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ катализаторов от состава сырья.

3. Закономерности влияние пористой структуры носителей и катализаторов на константу скорости реакции гидродесульфуризации (ГДС) и степень гидрирования ПАУ при гидроочистке вакуумного газойля и его смесей с продуктами деструктивных процессов.

4. Закономерности изменения константы скорости реакции гидродесульфуризации и степени гидрирования ПАУ при гидроочистке средних дистиллятов и вакуумного газойля от состава Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ катализаторов.

5. Закономерности влияния модифицирования носителя Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ катализаторов на константу скорости реакции гидродесульфуризации и степень гидрирования ароматических углеводородов при гидроочистке средних дистиллятов и вакуумного газойля и его смесей с продуктами деструктивных процессов.

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

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Процесс гидроочистки предназначен для снижения содержания серы, азота и кислорода в результате химического превращения гетероатомных органических соединений в нефтяных фракциях. Ужесточающиеся требования к качеству получаемых нефтепродуктов [1] и закономерное ухудшение качества сырья процесса гидроочистки требуют применения высокоактивных катализаторов гидроочистки [2, 3].

Изменение качества сырья гидроочистки средних нефтяных фракций обусловлено как ухудшением качества нефтей, так и за счет вовлечения вторичных дистиллятов процессов нефтепереработки - легкого газойля каталитического крекинга, легкого газойля замедленного коксования, бензина висбрекинга, а также утяжеленных прямогонных фракций.

Вторичные дистилляты подвергаются гидрогенизационной переработке труднее прямогонных фракций из-за наличия в них значительно большего количества трудноудаляемых сернистых соединений циклического строения, полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), непредельных углеводородов и смолистых веществ. Реакции многих из них обратимы и глубина протекания определяется условиями в реакционной системе, а для соединений с низкой реакционной способностью на первый план выходит активность катализатора и наличие ингибиторов в реакционной смеси. Исследования комплекса конкурирующих реакций гидроочистки важны при разработке катализатора, поскольку катализатор создается для переработки сырья, включающего сера-, азотсодержащие и ароматические соединения и исследование конкурирующих реакций **VСЛОВИЯХ** сверхглубокой В гидроочистки диктуется необходимостью получения глубокоочищенных гидрогенизатов.

Отечественные катализаторы гидроочистки уступают зарубежным и не позволяют производить экологически чистые нефтепродукты на отечественных установках даже при ужесточении технологического режима [4]. Вызывает сожаление ситуация в катализаторной промышленности в нашей стране: 70%

катализаторов поставляются из-за рубежа, что является критичным для суверенитета страны [5]. Не являются исключением и катализаторы гидроочистки, хотя уже сейчас очевидно, что процесс гидроочистки становится одним из самых крупнотоннажных в нефтехимической отрасли.

Во многих лабораториях мира успешно решаются задачи подбора катализаторов, однако эти исследования публикуются в исключительно усеченном виде, так как являются предметом know-how, работы, в которых исследуется конкуренция соединений в реакциях процесса гидроочистки, немногочисленны. Таким образом, актуальными являются задачи выбора каталитической композиции и условий синтеза катализаторов глубокой гидроочистки компонентов тяжелых и остаточных нефтяных фракций и продуктов их деструктивной переработки.

Ответ на вопрос «Катализ – это наука или искусство?» за два последних десятилетия стал очевиден: наука и только наука. Следовательно, разработка химических основ процесса сверхглубокой гидроочистки требует отчетливого понимания как механизмов реакций органических соединений в присутствии катализаторов, так состояния и свойств катализатора в присутствии реакционной среды. Только комплексное рассмотрение пары «катализаторсырье» позволяет продуктивно решать вопросы подбора и разработки каталитических систем.

В диссертационной работе рассмотрены следующие вопросы: химический состав и свойства сырья, которое необходимо переработать с получением глубокоочищенных дизельных фракций, вакуумного газойля, взаимное влияние компонентов сырья процесса, свойства катализаторов процесса (активная фаза катализаторов гидроочистки и способы повышения ее активности). Предложены объяснения наблюдающимся закономерностям.

В данной главе представлены литературные данные о химическом составе нефтей и нефтяных фракций, использующихся для производства углеводородных основ глубокоочищенных дизельных топлив. Рассмотрены скорости и механизмы реакций гидрогенолиза серо-, азотсодержащих соединений и гидрирования

ароматических углеводородов нефтяных фракций на сульфидных катализаторах Со(Ni)-Mo/Al₂O₃. 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 этих 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 Мо, как перспективным предшественникам высокоактивной каталитической фазы.

1.1. Механизмы реакций гидрогенолиза гетероатомных органических соединений и гидрирования ненасыщенных углеводородов нефтяных фракций на сульфидных катализаторах Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃

1.1.1 Серосодержащие соединения нефтяных фракций

Содержание общей серы в нефтях и нефтепродуктах варьируется в широких пределах: от полного отсутствия до 14 % масс. (Роулз Пойнт, США) [6]. Серосодержащие соединения в нефтях и нефтяных фракциях представлены в различных соотношениях в зависимости от условий генезиса нефти, ее возраста и мест залегания. В общей сложности идентифицировано более 250 соединений серы и смешанных соединений, имеющих в своем составе атом или атомы серы [7].

К основным классам серосодержащих соединений, идентифицированных в средних нефтяных фракциях и принимающих участие в процессе гидроочистки, относятся меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофен и его производные (алкил и ароматические производные).

Сульфиды широко распространены в нефтях и продуктах ее первичной переработки и их доля может составлять до 50% от всех серосодержащих соединений фракции. Дисульфиды содержатся во фракциях, выкипающих при температурах выше 110°С, по мере увеличения температуры выкипания их доля снижается и становится практически незаметной во фракциях, кипящих выше

300°С. Доля серы дисульфидов может достигать 10-15% от общего содержания серы во фракции.

Тиофеновые соединения прямогонных дизельных фракций представлены только алкил, бензо- и дибензотиофенами. Их состав представлен на **рис. 1.1**. Введение метильного заместителя в дибензтиофен снижает реакционную способность на 30 %, а введение двух метильных заместителей - на 80 %. Размер алкильных заместителей составляет до 16 атомов углерода у бензотиофена и до 7 атомов у дибензотиофена.



Рис. 1.1 Хроматограмма типичной дизельной фракции [8]

Бензтиофены найдены во фракциях, выкипающих при температурах выше 230°С, доля их значительна и может составлять до 10 % от суммы сульфидов. Ароматические производные тиофена составляют до 45-84 % серосодержащих компонентов средне и высококипящих дистиллятов.

В дизельных фракциях вторичных процессов, кроме этих соединений, обнаружены фенантрентиофены [9].



Распределение серосодержащих соединений в образцах различных дизельных фракций представлено в табл. 1.1 [10].

Таблица 1.1

Соединения	Образец дизельной фракции							
	1	2	3	4	5	6	7	
Общая сера, % масс.	0,30	0,64	0,74	1,00	1,10	1,16	1,69	
Сернистые соединения,	3,7	5,9	2,0	0,8	2,8	отс.	5,9	
% от содержания общей серы:								
меркаптаны								
сульфиды	77,0	45,0	49,0	36,0	45,0	41,5	45,0	
дисульфиды	2,3	1,9	1,9	3,0	1,0	0,4	2,0	
остаточная сера (производные	17,0	47,2	47,1	60,2	51,2	58,1	47,1	
тиофена)								

Распределение серы в образцах прямогонных дизельных фракций [10]

Как следует из данных, представленных в таблице, т.н. «остаточная» сера может составлять до 50% от общего содержания серы. Наиболее трудными для химического преобразования в процессе гидроочистки являются как раз соединения «остаточной» серы: алкилпроизводные бензотиофенов и дибензотиофенов [11]. Исследования, выполненные в работах [12, 13], показали что эти же две группы соединений присутствуют в газойлях вторичного происхождения (ЛГКК и ЛГК), но распределение и количество этих соединений несколько отличается в прямогонных дизельных фракциях и в газойлях вторичных процессов.

Качество исходного сырья играет важную роль в проведении процесса фракций. Исходное гидроочистки дизельных сырье, используемое ДЛЯ производства дизельного топлива на различных заводах, отличается по своим характеристикам: по содержанию соединений серы, азота и ароматических углеводородов. Наличие соединений этих влияет на степень гидродесульфуризации во время гидроочистки. Характеристики ряда дизельных фракций и их гидрогенизатов, полученных на промышленных установках НПЗ Самарского региона, представлены в табл. 1.2 [14].

Как следует из данных таблицы содержание серы в сырье варьируется от 0,78 до 1,08 % масс., в гидрогенизате – от 0,013 до 0,130; азота в сырье – от 0,040 до 0,060 % масс., в гидрогенизате – от 0,030 до 0,048. Содержание МАУ в сырье варьируется от 20,7 до 23,3 % масс., в гидрогенизате – от 23,8 до 26,2, что свидетельствует о гидрировании БАУ до нафтеноароматических углеводородов; бициклических в сырье – от 8,5 до 10,8, в гидрогенизате – от 4,6 до 6,4 % масс.; трициклических в сырье – от 1,1 до 1,9, в гидрогенизате – от 0,6 до 0,9 %масс. В процессе гидроочистки суммарное содержание ПАУ снижалось с 9,8-12,6 до 5,2-7,3, т.е. в 1,3-2,4 раза.

Таблица 1.2

№		Содержание												
	Серы, %		A30	та, %	$H_2S/RSH,$		Ap	енов	ые у	глевс	одорс	ды, (% ма	cc.
	M	acc.	Ma	acc.	MJ	IH ⁻¹								
	рье	енизат	pьe	енизат) Бенизат			Сы	рье	1	Γι	идрог	сниза	ат
	CPI	Гидрог	Cbr	Гидроі	Ch	Гидрог	MAY	ΕΑУ	TAY	ΣΠΑΥ	MAY	ΕΑУ	TAY	ΣΠΑΥ
1	1,04	0,026	0,060	0,043	92/230	отс./отс.	20,7	8,7	1,6	10,3	23,8	4,7	0,8	5,5
2	0,78	0,013	0,050	0,030	60/302	отс./отс.	21,9	8,8	1,1	9,9	24,8	4,7	0,6	5,3
3	0,99	0,018	0,040	0,033	11/370	отс./отс.	22,2	9,1	1,5	10,6	24,9	5,2	0,8	6,0
4	1,04	0,020	0,058	0,035	29/476	отс./отс.	21,7	8,7	1,5	10,2	24,3	5,0	0,8	5,8
5	0,97	0,026	0,052	0,037	2,5/344	отс./отс.	22,3	8,9	1,9	10,8	25,3	5,1	0,8	5,9
6	1,08	0,022	0,059	0,049	51/370	отс./отс.	22,4	9,6	1,2	10,8	25,3	5,8	0,7	6,5
7	0,98	0,025	0,045	0,040	48/351	отс./отс.	21,5	8,5	1,1	9,6	24,7	4,6	0,6	5,2
8	0,93	0,017	0,055	0,040	34/378	отс./отс.	21,7	8,6	1,2	9,8	24,8	5,1	0,7	5,8
9	0,97	0,025	0,050	0,048	32/434	отс./отс.	21,6	8,7	1,3	10,0	24,6	5,2	0,7	5,9
1	1,05	0,130	0,060	0,048	42/511	отс./2,0	23,3	10,8	1,8	12,6	26,2	6,4	0,9	7,3
0														

Результаты исследования образцов ДТ с установки Л-24-7: сырье и гидрогенизат

В высококипящих фракциях нефти концентрируется основное количество серосодержащих соединений – обычно 60-70 % от содержащихся в исходной нефти. В тех случаях, когда перегонка нефти сопровождается разложением, часть этих соединений, термически менее устойчивых, может разлагаться с выделением

сероводорода и переходить из высококипящих фракций в низкокипящие. Однако основная часть серосодержащих соединений остается в тяжелых дистиллятах и остатках [15] (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Фракция	Содержание серы в нефти, % масс.					
	балаханской	балаханской	туймазинской			
	масляной	тяжелой	девонской			
дистиллят средней вязкости	0,092	0,300	1,150			
ароматическая фракция №1	0,060	0,112	0,680			
ароматическая фракция №2	0,050	0,190	1,150			
ароматическая фракция №3	0,130	0,280	1,580			
ароматическая фракция №4	0,250	0,530	1,900			
смолы	0,270	0,900	-			

Состав вакуумных дистиллятов различных нефтей

По своей молекулярной поляризуемости сернистые соединения вакуумных фракций близки К аренам, вследствие трудно чего ИХ разделить хроматографически на силикагеле и оксиде алюминия. При жидкостнохроматографическом адсорбционном разделении вакуумных фракций В парафино-нафтеновых фракциях сернистые соединения практически отсутствуют, BO фракциях моноциклических аренов содержится 20-30 % сернистых соединений, а во фракциях полициклических аренов до 70-80 % [15].

Сернистые соединения вакумных фракций можно разделить на две основные группы [16-18]:

- сульфиды R-S-R', где R, R' - алкильные, циклоалкановые, арильные или гибридные (алкилциклоалкановые, алкилциклоалканарильные или алкиларильные) радикалы. Близкие свойствам ПО к ЭТИМ соединениям тиофана. циклические сульфиды или гомологи Производные тиофана преобладают среди сульфидов в вакуумных фракциях.

- гомологи тиофена.

Соединения первой группы близки между собой по физическим и химическим свойствам, за исключением сульфидов с арильным радикалом. Соединения второй группы и ароматические сульфиды по своим свойствам сильно отличаются от соединений первой группы. Сернистые соединения других классов, например меркаптаны RSH, содержатся в вакуумных фракциях в незначительных концентрациях [19]. Дисульфиды R-S-S-R', сульфоксиды R-SO-R', сульфоны R-SO₂-R', являются вторичными продуктами, образующимися при окислении меркаптанов и сульфидов.

Основная масса сернистых соединений вакуумных фракций содержит би- и полициклические системы, имеющие пятичленный гетероцикл (тиофановый или тиофеновый) и, по крайней мере, одно арильное (бензольное или циклоалкановое кольцо) [20].

Сернистые соединения сульфидного типа R-S-R' содержатся в вакуумных фракциях в незначительных количествах. Среди сернистых соединений масел доля сульфидов в легких вакуумных погонах составляет 20-60 %, в тяжелых фракциях (температура начала кипения выше 400 °C) она снижается до 10 % и менее.

В относительно мягких условиях (при температуре не выше 100-150 °C) сульфиды легко окисляются до сульфоксидов и сульфонов, за счет разрушения гидроперекисей во фракциях, и являются природными антиокислителями. При более высоких температурах и каталитическом влиянии металлов металлорганических соединений (например, порфиринов) возможно глубокое окисление сульфидов до сульфокислот, обладающих сильными коррозионными свойствами.

Производные тиофенов практически не окисляются кислородом воздуха и гидроперекисями в вакуумных фракциях, и являются трудноудаляемыми компонентами.

1.1.2 Гидрогенолиз серосодержащих соединений: реакционная способность, механизмы и кинетические особенности реакций

Устойчивость серосодержащих соединений к гидрогенолизу с увеличением числа ароматических и нафтеновых колец в молекуле возрастает. Реакционная способность отдельных групп серосодержащих соединений, присутствующих в нефтяном сырье, уменьшается в следующей последовательности, меркаптаны > дисульфиды > сульфиды ≈ тиофаны >> тиофены > бензотиофены > дибензотиофены [11, 21, 22].

С ростом молярной массы соединения и ростом степени его конденсированности, увеличивается его температура кипения. Отсюда следует, что наиболее трудноудаляемые серосодержащие соединения будут концентрироваться в наиболее тяжелокипящей части нефтяной фракции (табл. 1.4) [23]. В работе [24] к таковым относят часть фракции, выкипающей свыше 340°С.

Таблица 1.4

Класс состисний	H norro	For	Сиса	V·····	Durance	IIwaya
класс соединении	прадхо	Гач	Суоя	у илми-	Риклюз	ЧИСЛО
	Бей	Саран	Хилз	нгтон		насыщенных
						циклов в
						молекуле
Алкиларилсульфиды	0.1	-	-	-	14.4	0-5
Диарилсульфиды	5.2	5.7	0.1	12.0	-	0-3
Тиацикланы	36.0	45.5	21.7	38.1	26.9	1-8
Бензтиацикланы	6.0	3.2	4.6	4.3	10.5	1-7
Дибензтиацикланы	0.3	1.3	2.9	1.4	0.5	1-7
Тиофены	-	-	-	2.2	-	0-2
Бензтиофены	29.2	25.0	17.9	18.6	11.8	0-7
Дибензо- и	14.6	15.8	11.1	11.5	19.5	0-6
нафтотиофены						
Прочие	8.6	3.5	41.7	11.9	16.4	-
полиаренотиофены						
Сумма сернистых	10.09	19.29	3.08	16.61	1.48	-
соединений на						
фракцию						

Групповой состав сернистых соединений из фракции 370-535°C различных

Схема превращений тиофена представлена на **рис. 1.2** [15, 25]. Существование и преобладание маршрута расщепления связи C–S, а не гидрирования связи C=C, подтверждается наличием в продуктах реакции соответствующих диеновых углеводородов.

Существенное влияние на устойчивость серосодержащих соединений оказывает наличие заместителей [26]. Их роль двояка: нахождение в непосредственной близости к атому серы приводит к эффекту экранирования, в то время как нахождение в других положениях определяет повышение реакционной способности, что обусловлено изменением индукционного эффекта.



Рис. 1.2. Схема реакции гидрообессеривания тиофена

числа в скобках – относительные скорости; в круглых скобках для катализатора Cr_2O_3 при 415°C, в квадратных скобках – CoMo/A1₂O₃ при 400°C

В табл. 1.5 представлены данные, характеризующие влияние заместителей на реакционную способность тиофеновых соединений дизельных фракций. Согласно [27], реакционная способность 4,6-диметилдибензтиофена приблизительно в десять раз ниже, чем дибензотиофена. Удаление 4,6-диметилдибензотиофена является трудно решаемой задачей.

Таблица 1.5

Влияние заместителей на реакционную способность тиофена и его производных в реакции гидродесульфирования [11]

Соединение	Реакционная способность
Т	2,5-diMe-T < 2-Me-T < T < 3-Me-T
БТ	3-Ме-БТ < 2-Ме-БТ = БТ
	3,7-diMe-БT < 3-MeБT < БT
дбт	4,6-diMe-ДБT < 4-Me-ДБT < ДБT < 3,7-diMe-ДБT < 2,8-diMe- ДБТ
	4,6-diMe-ДБТ < 4-Me-ДБТ < ДБТ < 2,8-diMe-ДБТ
	4,6-diMe-ДБT < 4-Me-ДБT < 3,7-diMe-ДБT < 2,8-diMe-ДБT < ДБТ
	4,6-diMe-ДБT < 4-Me-ДБT < ДБT

(Т – тиофен, БТ – бензотиофен, ДБТ – дибензоти	иофен, Ме – метил)
--	--------------------

22

Метилзамещенные тиофены в условиях процесса гидроочистки подвержены реакциям изомеризации и трансалкилирования [28]:



Соответствующие бензтиофены реагируют с водородом на поверхности катализатора по схеме:



Маршруты реакций, характерных для дибензтиофенов (алкильные заместители не показаны), представлены на схеме [29]:



Наиболее предпочтительным, в случае отсутствия заместителей в положениях 4 и 6, является маршрут (1). Гидрогенолиз ДБТ через стадии гидрирования ароматического кольца (реакции 2 и 3) доминируют в случае наличия стерических затруднений для стадии прямого гидрогенолиза [29, 30]. Для маршрута прямой гидродесульфуризации (ГДС) 4,6-ДМДБТ критична

температура. При низкой температуре предпочтителен путь гидрирования, при высокой – прямой ГДС. H₂S ингибирует путь прямой ГДС как ДБТ, так и 4,6-ДМДБТ, однако не влияет на путь гидрирования [31]. NiMo катализаторы были более устойчивы к влиянию ингибирования H₂S, чем NiW [32]. Теплота адсорбции сероводорода выше, чем теплоты адсорбции дибензтиофенов, из чего следует, адсорбция сероводорода на катализаторе что сильнее, чем дибензтиофенов [28, 31-36]. Для катализаторов с выраженной кислотной функцией возможен также механизм, включающий изомеризацию исходного соединения, что приводит с одной стороны к снятию стерических затруднений, с другой – к измению величины индукционного эффекта, благоприятно влияющему на реакционную способность соединения [33, 34]. Катализаторы, имеющие на своей поверхности бренстедовские кислотные центры, способны к реакциям трансалкилирования дибензтиофенов, кроме того, как следует из [35], для катализаторов. модифицированных оксидом фосфора, возможны реакции деалкилирования. В работе [36] на примере гидрогенолиза тиофена показано влияние кислотности на скорость реакции гидродесульфуризации. Авторы полагают, что введение сильно электроотрицательных элементов в носитель приводит увеличению льюисовских кислотных к силы центров, что благоприятным образом влияет на скорость гидрогенолиза. Аналогичный механизм нельзя исключать и в случае прямой гидродесульфуризации ДБТ.

Исследование индивидуальных соединений серы в работе [37] показывает, что ключевым фактором реакционной способности серосодержащих соединений в реакции гидродесульфуризации является их сродство к протону, т.е. с одной стороны более активной будет являться электрондефицитная активная фаза, а с другой – серосодержащие соединения с высокой электронной плотностью на атоме серы. Данное положение иллюстрируют следующие зависимости на **рис. 1.3**

Аналогичные результаты получены в исследовании [38], ингибирующее действие хинолина и индола на ГДС соединений серы тиофенового ряда в газойле снижалось в ряду 4,6-ДМДБТ> 4-МДБТ> С₁-ДБТ> ДБТ> С₂-,С₃-ДБТ. В реакции ГДС игибирующее действие азотсодержащих соединений проявлялось меньше

всего на C₂-,C₃-ДБТ с заместителями в разных положениях 4 и 6, потому что эти заместители увеличивают электронную плотность на атоме серы и дипольный момент ДБТ, что приводит к большей реакционной способности.



Рис. 1.3. Линейная зависимость константы скорости от сродства к протону (а), константа скорости от энергии ВЗМО (б) [37]

В исследовании [39] авторы изучали реакции гидродесульфуризации 4,6диметилдибензотиофена, гидродеазотирования карбазола, гидрирования нафталина на NiMo катализаторах, наненсенных на γ-Al₂O₃, модифицированный SiO₂ (0 и 10 % масс. SiO₂). Кинетические параметры оценены с использованием уравнений типа Ленгмюра – Хиншельвуда для всех реакционных систем. Хотя нафталин и карбазол обладают конкурентным эффектом ингибирования в ГДС, однако ингибирующий эффект нафталина был в основном обусловлен его высокой концентрацией, тогда как ингибирование, вызванное карбазолом, определялось его сильной адсорбцией на каталитически активных центрах. Модифицирование носителя приводило к удалению ОН-групп, связанных с тетраэдрической атомами алюминия В координации, что обусловило формирование сульфидной фазы с большим числом слоев в упаковке. Полислойная сульфидная фаза имеет более высокую активность в реакциях ГДС, ГДА, ГИДА, таким образом добавление SiO₂ в носитель увеличило ГДС, ГДА и ГИДА активности катализатора.

Результаты, представленные на **рис. 1.4**, показывают, что наиболее устойчивым соединением серы является 4,6-ДМДБТ, что согласуется с литературными данными. Так же можно сделать вывод, что более замещенные соединения в виде 2,4,6-триметилдибензотиофена и 2,4,6,8-тетраметилдибензотиофена немного более реакционноспособны, что может быть связано с положительным эффектом введения метильной группы в отношении гидрирования ароматического кольца.





1 – метил-ДБТ, 2 – диметил-ДБТ, 3 – триметил-ДБТ, 4 – тетраметил-ДБТ, 5 – пентаметил-ДБТ, 6 – ДБТ, 7 – 4метил-ДБТ, 8 – 4,6-диметил-ДБТ, 9 – 4-этил-6-метил-ДБТ, 10 – 2,4,6-триметил-ДБТ, 11 – 2,4,6,8-тетраметил-ДБТ

Кинетика химических превращений многих индивидуальных соединений тиофен, бензотиофены, дибензотиофен И серы, таких как алкильные дибензотиофены была подробно изучена многими исследователями. Для ЭТИХ реакций использовались как уравнения типа Ленгмюраописания Хиншельвуда, учитывающие различные формы конкурентной и неконкурентной адсорбции, так концентрационные кинетические уравнения различных порядков.

Авторы [41] рассмотрели кинетические выражения реакций гидродесульфуризации, представленные в литературе для различных индивидуальных соединений серы. Некоторые из них приведены в **табл. 1.6**.

Было предложено отдельное уравнение скорости типа Ленгмюра-Хиншельвуда для гидрогенолиза и гидрирование ДБТ.

Гидрогенолиз ДБТ:

$$r = \frac{kK_{ABT}K_{H_2}C_{ABT}C_{H_2}}{(1 + K_{ABT}C_{ABT} + K_{H_2S}C_{H_2S})^2(1 + K_{H_2}C_{H_2})}$$

Гидрирование ДБТ:

$$r = \frac{k' K'_{\text{AET}} K'_{H_2} C_{\text{AET}} C_{H_2}}{1 + K'_{\text{AET}} C_{\text{AET}}}$$

Где ДБТ обозначен дибензотиофен, k – константа скорости реакции гидрогенолиза дибензотиофена (моль/(г катализатора*c⁻¹)), K_{дБТ} – адсорбционный параметр для ДБТ (атм⁻¹). С_{дБТ} – заполнение поверхности катализатора ДБТ, С_{H2} – заполнение поверхности катализатора водородом, K_{H2S} – адсорбционный параметр для сероводорода (атм⁻¹). С_{H2S} – заполнение поверхности катализатора сероводорода (атм⁻¹). С_{H2S} – заполнение поверхности катализатора сероводородом, k' – константа скорости гидрирования дибензотиофена (моль/(г катализатора*c⁻¹)). К_{дБТ} – адсорбционный параметр для ДБТ в реакции гидрирования (атм⁻¹), К_{H2} – адсорбционный параметр для водорода в реакции гидрирования ДБТ (атм⁻¹).

Для алкилзамещенных дибензотиофенов предполагается возможность описания общей скорости превращения как суммы скоростей реакций, протекающих по маршрутам прямой гидродесульфуризации и маршрута с предварительным гидрированием:

$$r = k_1 \frac{K_{\Delta bT} P_{\Delta bT}}{1 + K_{\Delta bT} P_{\Delta bT} + K_{H_2 S} P_{H_2 S}} \cdot \frac{K_{H_2} P_{H_2}}{1 + K_{H_2} P_{H_2}} + k_2 \frac{P_{\Delta bT} P_{H_2}}{1 + K_{\Delta bT} P_{\Delta bT}}$$

Первое слагаемое в представленном уравнении описывает скорость прямой гидродесульфуризации, а второе слагаемое – по маршруту с предварительным гидрированием. Константы скорости двух этих маршрутов соответственно k₁ и k₂. В работе Chen и соавторов [42] оно было использовано для описания реакций гидродесульфуризации алкилзамещенных дибензотиофенов, представленных в ЛГКК, при высоких температурах процесса.

Уравнение Ленгмюра-Хиншельвуда-Хоугена-Ватсона использовали [41] для описания превращений дибензтиофена и его производных на катализаторе, имеющем два типа центров, при этом учитывались эффекты ингибирования как со стороны других соединений, так и со стороны продуктов реакции, в частности сероводорода в отношении *σ*-адсорбции в маршруте прямой гидродесульфуризации.

Таблица 1.6

Кинетические зависимости скорости протекания реакций десульфуризации дибензотиофена [41]

Катализатор	Условия	Уравнение
AKM	_	$r = k \frac{K_{\mathcal{A}\mathcal{B}\mathcal{T}} P_{\mathcal{A}\mathcal{B}\mathcal{T}}}{1 + K_{\mathcal{A}\mathcal{B}\mathcal{T}} P_{\mathcal{A}\mathcal{B}\mathcal{T}} + K_{npo\partial} P_{npo\partial}} \cdot \frac{K_{H_2} P_{H_2}}{(1 + K_{H_2} P_{H_2})}$
		$r = \frac{kK_{ABT}K_{H_2}P_{ABT}P_{H_2}}{(1 + K_{ABT}P_{ABT} + K_{H_2S}P_{H_2S})(1 + K_{H_2}P_{H_2})}$
АКМ	200-240°C	$r = k \frac{K_{ABT} P_{ABT}}{(1 + K_{ABT} P_{ABT} + K_{H_2S} P_{H_2S})^2} \cdot \frac{K_{H_2} P_{H_2}}{(1 + K_{H_2} P_{H_2})}$
AKM	275-325°С, 7-26 бар	$r = k \frac{K_{\Delta FT} P_{\Delta FT}}{(1 + K_{\Delta FT} P_{\Delta FT} + K_{H_2S} P_{H_2S})^2} \cdot \frac{K_{H_2} P_{H_2}}{(1 + K_{H_2} P_{H_2})}$
AKM	270-300°С, 60-80 бар	$r = \frac{kK_{\Delta ET}K_{H_2}C_{\Delta ET}C_{H_2}}{(1 + K_{\Delta ET}C_{\Delta ET} + K_{H_2}C_{H_2} + K_{H_2S}C_{H_2S})^2}$

Однако с практической точки зрения, когда используется модельный компонент сырья, значение кинетических данных ограничено, так как взаимные эффекты различных компонентов реальных маршрутов реакции не могут быть оценены. Получение кинетических данных о глубокой гидродесульфуризации реальных промышленных дизельных фракций требует четкого представления о механизме реакций гидродесульфуризации и разработки соответствующих кинетических выражений, которые могут быть использованы для прогнозирования влияния технологических параметров, таких как ОСПС,

температура, парциальное давление водорода, сероводорода и т.д. на активность катализатора и, следовательно, глубину протекания реакций. Кинетика гидродесульфуризации реальных дизельных фракций является достаточно сложной.

Кинетика гидродесульфуризации различных ароматических соединений серы может быть смоделирована с учетом структурного вклада [43]. Такой подход является весьма сложным из-за необходимости оценки большого числа кинетических параметров, даже после того, как использованы некоторые упрощения моделей. Использование уравнений типа Ленгмюра-Хиншельвуда-Хоугена-Ватсона для описания кинетики гидродесульфуризации дизельных топлив достаточно трудно и непрактично из-за наличия большого числа различных по своей структуре соединений серы с различной реакционной способностью. Для реальных дизельных фракций наиболее широко используется простая форма уравнения, приведенная ниже, которая позволяет соотнести общую концентрацию серы в сырье И скорость брутто-реакции гидродесульфуризации.

$$-r = kC_s^n$$

где k – константа скорости реакции, C_s – начальная концентрация общей серы в сырье и n – порядок реакции. В большинстве имеющейся литературы авторы приводят сведения о дробных порядках реакции гидродесульфуризации, лежащих в интервале 1,4-1,7, для гидродесульфуризации обычных газойлей [44, 45]. Порядок реакции и энергия активации для ГДС дизельного топлива в условиях глубокого обессеривания потоков различны согласно различным источникам. Авторы [46] установили порядок реакции равный 2 для гидроочистки прямогонной дизельной фракции на NiMo/ γ -Al₂O₃ катализаторе до уровня ниже 150млн⁻¹. С другой стороны, в работе [47] сообщали о порядке реакции 1,61 для глубокого гидрообессеривания ПДФ до содержания серы менее 300 млн⁻¹ в продукте над катализатором CoMo/Al₂O₃. Там же определены порядки реакции для ГДС различных групп соединений серы, таких как алкилбензотиофены (например C₃-БТ, C₄-БТ) и алкилдибензотиофены (например, C₁-ДБТ; C₂-ДБТ).

Для С₃-ДБТ были обнаружены более высокие порядки реакции (n = 1,57), чем для других соединений (n = 1,2).

Для изучения кинетики глубокой ГДС дизельного топлива в исследовании [48] использовали коммерческий катализатор CoMo/Al₂O₃ и реактор со стационарным слоем (температура - 300-380°С; давление - 2-6 МПа; ОСПС = 2-6 ч⁻¹). Для серосодержащих соединений, идентифицированных в топливе, порядок реакции оказался псевдопервым. В этом случае псевдопервый порядок реакции серосодержащих соединений описывается уравнением:

$$\ln(\frac{C_0}{C}) = \frac{k}{OC\Pi C}$$

В этом выражении, С_о и С – начальная и конечная концентрации серы при данной ОСПС (или времени контакта), соответственно.

В исследовании [48], кинетическое выражение обычного n-го порядка

$$k = \frac{OC\Pi C}{(n-1)} \left(\frac{1}{S_{npod}^{n-1}} - \frac{1}{S_{cupbe}^{n-1}}\right)$$

было использовано, чтобы описать экспериментальные данные для общей гидродесульфуризации. Наиболее качественное описание было данных порядке 1,5. В [49] достигнуто при реакции, равном работе ДЛЯ гидродесульфуризации ПДФ и ЛГК был получен порядок реакции, равный 1.5.

В исследовании [44] отмечено, что порядок реакции увеличивался от 1,7 до почти 2,0 по мере роста содержания серы и молекулярной массы сырья. Наблюдаемый для общей реакции порядок выше, чем псевдопервый, обусловлен протеканием нескольких реакций первого порядка с различными скоростями для различных классов серосодержащих соединений. Порядок общей реакции приближается к псевдопервому по мере углубления протекания реакции, поскольку получаемый гидрогенизат будет содержать только наименее реакционно способные стерически затрудненные алкилзамещенные гомологи ДБТ.

Однако в исследовании [50] найдено, что даже при общей концентрации серы значительно ниже 150 млн⁻¹, кинетика реакции гидродесульфуризации все еще может быть описана уравнением скорости второго порядка. Это ясно

показывает, что различия в скоростях реакций гидродесульфуризации остальных соединений серы все еще достаточно велики, чтобы привести к наблюдаемой кинетике первого порядка. Также вероятно, что ингибиторы играют все возрастающую роль в кинетике глубокой гидродесульфуризации.

В литературных данных наблюдаются так же некоторые расхождения в представленных значениях энергии активации. Значения наблюдаемой энергии активации для удаления серы из дизельного сырья варьировались от 14 до 41 ккал/моль, в зависимости от природы исходного материала и типа катализатора [44]. Более низкие энергии активации были наблюдались при гидроочистке смесей ПДФ и ЛГКК по сравнению с чистой ПДФ [51]. Однако, в работе [49] сообщалось о более высокой энергии активации (30 ккал/моль) для гидродесульфуризации газойля коксования по сравнению с ПДФ (24 ккал/моль). Наблюдаемые различия могут быть обусловлены эффектами ингибирования.

В статье [52] сообщается об изменении энергии активации процесса гидрообессеривания при температуре 340°С. Авторы объясняют данное явление изменением типа серосодержащих соединений, подвергающихся превращению при изменении глубины конверсии серосодержащих соединений.

В исследовании [53] установлено, что для описания кинетики глубокой десульфуризации дизельного топлива на NiMo и CoMo катализаторах может быть использовано кинетическое уравнение:

$$-\frac{dC_s}{dt} = \frac{K_D C_s^n P_{H_2}^{\alpha}}{(1 + K_{H_s S} P_{H_2 S})} + \frac{K_H C_s^m P_{H_2}^{\beta}}{(1 + K_F C_F)}$$

В этом выражении для скорости реакции гидродесульфуризации (-dC_s/dt), первый член описывает прямой маршрут обессеривания, который усиливается увеличением парциального давления водорода и ингибируется присутствием H₂S. Второе слагаемое описывает реакцию по маршруту гидрирования, которая также ускоряется за счет увеличения парциального давление водорода и ингибируется в присутствии ароматических соединения, и, в частности, гетероциклических соединений (обозначаемых F в уравнении).

Для СоМо катализаторов, для которых предпочтительна реакция по прямому маршруту обессеривания, вторым слагаемым в первом приближении можно пренебречь, и константа скорости, k, может быть определена путем интегрирования выражения.

Парциальное давление сероводорода, P_{H2S}, может быть выражено из концентрации серы, С_s. Это означает, что можно получить явное выражение для k. Константа скорости является функцией типа катализатора, температуры и сырье. Для NiMo катализаторов оба маршрута имеют важное значение, что обуславливает необходимость использования полного уравнения. Измеренные концентрации серы в гидрогенизате, полученные при различных параметрах хорошо согласуются прогнозируемыми процесса, С на основе вышепредставленной кинетической модели.

Обобщая все вышесказанное, следует отметить основные особенности кинетики реакций гидродесульфуризации: порядок реакции для общего процесса гидродесульфуризации дистиллята выше, чем для отдельных серосодержащих соединений, присутствующих в сырье; высокоактивные катализаторы демонстрируют более низкий порядок реакции, чем низкоактивные, для малореакционноспособного сырья наблюдается более высокий порядок, чем для легкого сырья, общий порядок гидродесульфуризации уменьшается с ростом протекания реакции гидродесульфуризации, общий порядок реакции зависит от типа реактора.

Кроме физико-химически обоснованных уравнений для скорости и глубины гидродесульфуризации были предложены эмпирические и регрессионные зависимости. Наибольший интерес представляют корреляции «характеристика сырья – реакционная способность серосодержащих соединений». Простая эмпирическая зависимость была предложена в [41] для описания температуры, требуемой для гидродесульфурации дистиллятов до остаточного содержания серы 0,05 % масс. Было найдено, что температура, необходимая для достижения концентрации серы 500 млн⁻¹ в продукте (Т₅₀₀) коррелирует с концентрацией серы

при 600 °F (315,5 °C) и общим содержанием азота в исходном материале, но не зависит от источника сырья.

$$T_{500} = (454^{\circ}F) + (31^{\circ}F) \exp(S_{600^{\circ}F}) + (25^{\circ}F)\ln(N_{f})$$

Тем не менее, зависимость не включает в себя такой показатель качества как плотность API. Данная зависимость впоследствии была модифицирована путем применения уравнения Аррениуса:

$$r = 0.0008 \exp(\frac{5398}{T_{500}})$$

В итоге после всех подстановок было получено следующие выражение:

$$r = (S_{600^{\circ}F})^{-0.33} (N_f)^{-0.2}$$

В работе [54] корреляции «свойство – реакционная способность» серосодержащих соединений были исследованы на основе 13 дистиллятов с высоким содержанием серы (0.9-3.2 % масс.), каждый из которых был охарактеризован 24 физико-химическими свойствами. В соответствии С выполненным анализом, скорость реакции ГДС, которая описывалась в кинетической модели 1,5-го порядка, зависела от трех свойств (в порядке убывания значимости): степени насыщенности сырья (плотность API), самоингибирования ДБТ и его продуктами превращения и ингибирования азотсодержащими соединениями. Получено следующее выражение:

$$r = (^{\circ}API)^{2.18} (\square BT)^{-0.31} + (N_f)^{-0.2}$$

Данное выражение очень похоже на ранее приведенное. Единственным отличием является дополнительный характеристический параметр плотности по API.

Для реакций гидродесульфуризации до низкого содержания серы было предложено [55] более компактное соотношение с использованием меньшего числа измеряемых параметров:

$$r = k(1 - \lambda K_N N_f)$$

где λ – является безразмерным параметром, характеризующим степень реакции гидродеазотирования и K_N является константой адсорбции азотсодержащих соединений.

В исследовании [41] показано, что для тяжелых газойлей скорость реакций гидродесульфуризации определяется наличием трехъядерных ароматических углеводородов:

$$S_{npodykm} = (S_{cupbe} \exp(\frac{-k}{(K)(3+R)} \frac{P_{H_2}\alpha}{OC\Pi C}))$$

где $S_{сырье}$ – концентрация серы в сырье, К – константа ингибирования трехъядерными ароматическими углеводородами (0,0663), 3 + R –содержание трехъядерных ароматических соединений, α – параметр, зависящий от давления, ОСПС – объемная скорость подачи сырья, k – константа скорости реакции. Для 8 исследованных тяжелых газойлей наблюдалась сильная зависимость между содержанием серы в гидрогенизате (644 K, 6,9 МПа) и содержанием трехъядерных ароматических углеводородов.

Кинетика гидродесульфуризации высококипящих нефтяных фракций обычно описывается степенной зависимостью. Согласно литературным данным, порядок реакции удаления серы находится в диапазоне 1-3, и, как правило, это самые низкие значения для легких дистиллятов и самые высокие значения для самых тяжелых видов сырья. Значение порядка реакции зависит главным образом от типа и концентрации соединений серы, присутствующих в нефтяном дистилляте. Кинетические исследования ГДС тяжелых фракций в литературе крайне ограничены. Так, например, Ozaki [56] использовал простую степенную кинетическую модель для интерпретации кинетических данных ГДС, полученных на реакторе со стационарным слоем катализатора и нисходящим потоком сырья (атмосферный остаток кувейтской нефти), и обнаружил, что наблюдаемый порядок реакции претерпевает изменения по мере увеличения температуры реакции. Сообщалось, что при 380 и 410 °С порядки реакции составляли 2,4 и 1,55 соответственно. Позже Кат [57], используя процедуру, основанную на

статистической обработке, скорректировал результаты Ozaki и предложил модель ГДС второго порядка реакции для всех температур.

Кинетическое описание процесса гидродесульфуризации тяжелого нефтяного остатка было выполнено в работе [58]. Показано, что процесс удовлетворительно описывается уравнением Ленгмюра-Хиншельвуда в форме

$$r_{\Gamma \Box C} = k \quad \cdot \frac{(C_S^S)^{m_1} (C_{H_2}^S)^{m_2}}{(1 + K_{H_2S} C_{H_2S})^{2}}$$

где m₁-порядок реакции по концентрации серы в гидрогенизате, а m₂ – порядок реакции по водороду, принимаемый в отдельных работах фиксированным и равным 0,5 [59], степень знаменателя принята равной 2, поскольку диссоциативная адсорбция сероводорода, по мнению авторов, протекает на двух активных центрах катализатора.

Авторами [60] был получен порядок реакции, равный 2, однако авторы отмечали, что константа скорости реакции номинально изменялась (уменьшалась) при увеличении ОСПС, что ими на основании данных [58, 61] было интерпретировано как явление, обусловленное изменением полноты смачивания катализатора при увеличении линейных скоростей и критерия Рейнольдса.

В исследовании **[62]** авторами получен псевдопервый порядок гидродесульфуризации. Авторами [63] отмечаются существенные расхождения в кинетических моделях, предлагаемых в литературе для гидродесульфуризации тяжелого нефтяного сырья. Несоответствие предсказания моделей увеличивается с уменьшением плотности остатка. Дифференциация производительности катализатора может быть относительно корректно спрогнозирована при введении параметров диффузии И размера молекул В модель, уточнении типа превращающихся соединений (асфальтены или смолы). Модель авторов исследования, например, учитывает диффузионные ограничения в катализаторе и использует введение подфракций компонентов сырья на основе их уровней ароматичности и алифатичности (в смолах и асфальтенах).

Для тяжелых видов сырья в ряде работ [64] предпринята попытка найти корреляции между свойствами сырья, а также свойствами сырья и параметрами процесса гидроочистки. Хороший прогноз был получен с помощью нескольких нелинейных корреляций, но только для некоторых видов сырья; с помощью линейных уравнений сделаны низкокачественные прогнозы. К самым высоким значениям корреляции r² (0,7-0,93) для большинства видов сырья привело прогнозирование полиномом для расчета плотности АРІ как функции ГДС и экспоненциальной корреляцией для прогнозирования общего содержания металлов как функции содержания нерастворимых в н-гептане. Остальные корреляции не воспроизводились. Использование корреляций с параметрами процесса как функциями качества сырья приводили либо к чрезмерному завышению или занижению качества продуктов в случаях с полиномом и несколькими нелинейными корреляциями. Экспоненциальная функция с двумя параметрами, используемая для прогнозирования общего содержания металлов как функции нерастворимых в н-гептане, приводила к удовлетворительным результатам прогнозирования, указывая, что можно ограниченно соотносить свойства сырья со значениями параметров.

В исследовании [65] выполнено кинетическое моделирование процесса ГДС на основе алгоритма Маркарда-Левенберга, получена модель, учитывающая содержание азота в сырье, проведено прогнозирование остаточного содержания серы в продуктах реакции в процессе гидроочистки.

Для гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья в работе [66] рассмотрены различные подходы к кинетическому моделированию процесса, авторами предложена модель, адекватно описывающая процесс гидрокрекинга, в том числе кривые дистилляции продуктов. Предложенная модель включает параметры давления и температуры и работает в умеренных интервалах параметров гидрокрекинга.

В работе [67] исследована гидроочистка вакуумного газойля на Fe-W/SBA-15 катализаторе. Найдено, что реакции ГДС и ГДА подчиняются описанию степенной формой кинетического уравнения с порядками реакции 2,0-2,2 и 1,5-1,8
соответственно. Наблюдаемые энергии активации реакций ГДС и ГДА составили 126,7-129,6 кДж/моль и 118,8-150,6 кДж/моль соответственно. Авторы также приводят обобщенные данные по результатам исследований других групп (**Табл. 1.7**).

Таблица 1.7

Порядки реакции и наблюдаемые энергии активации реакций гидродесульфуризации и гидродеазотирования тяжелых нефтяных фракций на

Фракционный	Кинетическая	Порядок	Энергия		
состав (К)	модель			активации	
				(кДж/	моль)
		ГДС	ГДА	ГДС	ГДА
484-870	P-L	2,0	1,5	129,6	150,6
484-870	L-H	Псевдопервый	Псевдопервый	147,2	165,8
484-870	M-P	2,2	1,8	126,7	118,8
533-865	P-L	2,0	1,5	101	79
533-865	L-H	Псевдопервый	Псевдопервый	99	69
533-865	M-P	2,68	2,02	119	112
458-849	L-H	1,0	1,5	87	74
559-814	P-L	1,5	1,0	151	132
487-832	M-P	1,5	1,6	141	94
483-873	L-H	Псевдопервый	Псевдопервый	114,2	93,5
ЛГКК/ПДФ	P-L	1,5	1,5	77,8	64,2
483-938	P-L	1,5	-	-	-
483-938	P-L	-	2,0	80	-

различных катализаторах

P-L-степенной кинетический закон, L-H-кинетический закон Ленгмюра-Хиншельвуда, М-Р-многопараметрическая модель

Как следует из представленной таблицы, порядок реакции гидродесульфуризации варьировался от 1,0 до 2,68, а гидродеазотирования от 1,0

до 2,02. Анализ данных по серосодержащим соединениям позволяет сделать следующие выводы: серосодержащие соединения в вакуумных нефтяных фракциях представлены тиацикланами, бензотиофенами и дибензотиофенами, т.е. наиболее труднопревращаемыми соединениями серы. Превращение данных соединений требует от катализатора высокой гидрирующей активности, поскольку гидродесульфуризация таких соединений преимущественно протекает по маршруту гидрирования.

Данные по кинетическому описанию процесса гидродесульфуризации разноречивы и предполагают использование, как степенных кинетических закономерностей, так и описаний с помощью уравнений Ленгмюра-Хиншельвуда. Данные по порядку реакции гидродесульфуризации лежат в интервале от 1,0 до 2,68.

1.1.3 Азотсодержащие соединения нефтяных фракций

Содержание азота в нефти колеблется в пределах от 0,03 до 1,0 % масс., в отдельных случаях может достигать 1,5 % масс. В табл. 1.8 представлены данные по распределению азота во фракциях ряда нефтей. Как видно из таблицы, наиболее интенсивный рост содержания азотсодержащих соединений приходится на фракции, которые выкипают, начиная с 340°C. Во фракции 340-360°C концентрируются не только трудноудаляемые соединения серы [24], но и соединения азота.

Представленные данные согласуются с результатами, полученными [68]. Количество азотсодержащих соединений с низкой реакционной способностью наиболее высоко во фракциях, выкипающих выше 330°С (рис. 1.5).



Рис. 1.5. Концентрация азота (ppm) в зависимости от средней температуры кипения фракции сырья и его гидрогенизатов при различном давлении водорода [68]

Таблица 1.8

Пределы	Содержание азота в нефти месторождения, % от суммарной концентрации						
выкипания фракции. °С	Уинкленм	Сейдж	Стимбоут				
TP , C	Дейм	Крик	Батт				
НК-275	0.1	0.0	0.1				
275-305	0.4	0.4	0.6				
305-335	1.0	0.4	1.1				
335-364	1.4	1.1	1.9				
364-394	2.5	1.8	3.1				
394-423	4.0	2.9	6.3				
Больше 423	90.7	93.4	86.9				
Всего	100.0	100.0	100.0				

Распределение азота между фракциями ряда нефтей США [6]

В табл. 1.9 представлены данные по изменению соотношений основных и неосновных азотсодержащих соединений в зависимости от пределов выкипания фракций, можно видеть, что максимум основных соединений азота от общего числа приходится на фракции, выкипающие в пределах от 241 до 300°С, из чего (учитывая температуры кипения и основность, представленных в нефти

соединений) можно сделать вывод, что этими соединениями преимущественно должны являться хинолины.

Таблица 1.9

		1			11				
		Фракционный состав, °С							
Компонент	Сырье	НК-	221-	241-	261-	281-	301-	321-	341-
		220	240	260	280	300	320	340	360
Общее содержание	380	10	12	21	60	167	300	527	1035
азота, wppm	300	10	14	41	00	107	399	541	1055
Содержание									
основного азота,	89	2	3	10	40	75	85	102	153
wppm									
Относительное									
содержание	23.4	20.0	25.0	17.6	667	11 0	21.3	10 /	1/1 8
основного азота, %	23.7	20.0	23.0	77.0	00.7	77.7	21.3	17.4	14.0
отн.									

Изменение соотношения основных и неосновных азотсодержащих соединений в зависимости от пределов выкипания фракций [69]

Табл. 1.10 иллюстрирует правильность подобного предположения.

Таблица 1.10

Соотношение основных соединений в ряде нефтей и продуктов ректификации [6]

	Продукт	Доля, % отн.				
Месторождение	продукт, пределы кипения фракции, °С	Пиридинов	Хинолинов	Более конденси- рованных		
Хаудаг (Таджикистан)	Нефть	21	32	47		
Избаскент (Таджикистан)	Нефть	18	38	44		
Джаркурган (Таджикистан)	110-300	19	42	39		
Эхаби (Сахалин)	Нефть	30	50	20		
Тунгор (Сахалин)	Нефть	19	66	15		
Колендо (Сахалин)	Нефть	25	57	18		
Оха (Сахалин)	Нефть	27	52	21		
N7	200-370	60	35	5		
Уилмингтон (Калифорния)	370-455	25	65	10		
	455-538	26	41	33		
L'un otra	290-310	72	21	7		
пувент	370-535	17	35	48		

Действительно, для 10 из 12 нефтей и нефтепродуктов преобладающими азотсодержащими соединениями оказались хинолины.

Азотистые соединения распределены по нефтяным фракциям аналогично сернистым соединениям, т.е. основная их часть концентрируется в тяжелых фракциях. В остатке от перегонки, выкипающем выше 400 °C, содержится более 80% от общего азота в исходной нефти. В дистиллятных вакуумных фракциях (350-500 °C) содержание азота находится в пределах 0,02-0,46% масс., в остаточных фракциях (выше 500 °C) около 1 % масс. [15, 20, 70]. Азотистые соединения нефтяных фракций подразделяют на [71]: азотистые основания и азотистые соединения нейтрального характера. Азотистые основания – это в основном производные пиридина, хинолина, изохинолина и их гидрированных форм (пиперидина и др.) Более 80 % азотистых соединений нефти – нейтральные соединения. При исследовании нейтральных азотистых соединений ряда тяжелых нефтяных фракций установлено [15], что они являются веществами амидного характера, и преимущественно, имеют структуру, с третичным атомом азота в шестичленном цикле, представленную ниже. Таким образом, эти соединения представляют собой N-замещенные ароматические амиды карбоновых кислот. Азотистые соединения других рядов, в частности производные пиррола, индола, карбазола и тиазола содержатся в сотых и тысячных долях процента [15]. Азотистые соединения не оказывают заметного влияния на физико-химические свойства



где R, R',R"- насыщенные алифатические и алициклические радикалы или водород.

масел, но могут отрицательно влиять на эффективность гидрокаталитических процессов. Азотсодержащие соединения адсорбируются на каталитически активных центрах катализаторов гидроочистки прочнее серосодержащих, что приводит к эффекту ингибирования реакций

гидродесульфуризации и гидрирования, протекающих на этих центрах [72, 73].

В работе [74] выполнено исследование группового состава азотсодержащих соединений вакуумного газойля (плотность 0,9237 г/см³, содержание серы 2,41%



Бензокарбазолы % масс. Петрагидробензокарбазолы 1.2 🗆 Карбазолы 1.0 Б 0.8 0.6 0.4 0.2 0.0 15 19 13 16 17 18 20 21 12 14 22

Число атомов углерода

Рис. 1.6. Количественное распределение групп азотсодержащих соединений по количеству атомов углерода прямогонного вакуумного газойля (А – для нейтральных) и вакуумного газойля прямого ожижения угля (Б – для нейтральных, В – для основных). Для Б анализов И В предварительно выполнено разделение на катионитах.

Анализ результатов, полученных для прямогонного вакуумного газойля и газойля прямого ожижения угля, показывает, что нейтральные азотсодержащие соединения прямогонного вакуумного газойля представлены преимущественно бензокарбазолами и карбазолами, по мере увеличения числа углеродных атомов растет доля бензокарбазолов, наблюдается появление дибензокарбазолов. Для газойля вакуумного прямого ожижения угля нейтральные соединения представлены карбазолами, тетрагидробензокарбазолами и бензокарбазолами, по мере увеличения числа аитомов углерорда наблюдается рост концентрации двух последних групп азотсодержащих соединений. Основные соединения вакуумного газойля прямого ожижения угля представленя преимущественно тетрагидробензоакридинами и бензоакридинами, концентрация акридинов проходит через максимум для соединений с 22 атомами углерода. Следует

масс., содержание азота общее 836 млн⁻¹, в т.ч. основного 235 млн⁻¹, пределы выкипания 366-533°С), распределение представлено на **рис. 1.6**

отметить, что содержание нейтральных азотсодержащих соединений для прямогонного вакуумного газойля существенно (приблизительно в 4-6 раз) ниже, чем в вакуумном газойле прямого ожижения угля.

1.1.4. Гидрогенолиз азотсодержащих соединений: механизмы и реакционная способность

Началом реакций гидрогенолиза азотсодержащих соединений, имеющих циклическое строение, является насыщение гетероциклического кольца, затем происходит разрыв гидрированного кольца в различных положениях с образованием первичных и вторичных аминов. Следующая стадия дальнейший гидрогенолиз с образованием ароматических углеводородов, с короткими боковыми цепями, парафиновых углеводородов и свободного аммиака.

В условиях процесса гидроочистки реакция гидродеазотирования аминов протекает ступеней, включающих обменную В несколько реакцию с сульфгидрильной группой [75-77]. Аналогичным образом проходит гидродеазотирование о-толуидина после стадии гидрирования о-метиланилина [78]:



Увеличение кислотности катализатора, применяемого в процессе гидроочистки, приводит к росту каталитической активность в реакциях гидродеазотирования [79]. Реакция пиридина, как показано в работе [80], имеет многостадийный характер и, по мнению авторов, включает стадии

гидрирования пиридина и диспропорционирования пиперидина, что объясняет роль кислотности катализатора в реакциях гидродеазотирования.



Данный механизм согласуется с результатами, полученными авторами [81]. При этом в статье отмечается, что H_2 и H_2S хемосорбируют гетеролитически на поверхности катализатора, обеспечивая наличие протона, гидрид-аниона и сульфгидрильной группы для проведения данной реакции. Ароматическое кольцо подвергается ступенчатому гидрированию с протонированием в первую очередь, как следствие его основности. Азот преимущественно удаляется по механизму замещения на тиольную группу. Показано, что протонное сродство различных азотсодержащих компонентов определяет соответствующие коэффициенты хемосорбции.

Реакция ГДА индола, как показано в работе [82], в процессе гидроочистки протекает по следующей схеме:



Механизм реакции двухстадийный: 1) гидрирование индола до октагидроиндола (протеканию способствует повышенное давление водорода, H₂S ингибирует процесс, независимо от давления); 2) гидрогенолиз индола до оэтиланилина, конкурирующего с индолом за места адсорбции и приводящего к образованию этилбензола (протеканию способствует повышенная температура, повышенная концентрация H₂S). Существует также путь от о-этилциклогексиламина к этилциклогексану помимо пути через этилциклогексен. Последний промотируется H₂S и, возможно, что имеет место реакция нуклеофильного замещения аминогруппы на сульфогидрильную группу.

Реакционная способность индолов определяется местом заместителей в молекуле. Данное положение иллюстрируют результаты, представленные в **табл. 1.11**. Как следует из данных таблицы реакционная способность метилзамещенных индолов растет в ряду: 3-метилиндол < 2,5-метилиндол < 2-метилиндол < индол < 7-метилиндол < 5-метилиндол < 6-метилиндол.

Таблица 1.11

	Конверсия (%) при условном времени контакта (кг·мин/м ³)							
	τ	=0.74	τ	=1.11	τ=1.48			
Компонент	Общая	С удалением азота	Общая	С удалением азота	Общая	С удалением азота		
Индол	0.407	0.285	0.589	0.431	0.724	0.554		
2-метилиндол	0.265	0.256	0.462	0.452	0.625	0.616		
2,5- диметилиндол	0.251	0.201	0.451	0.381	0.580	0.501		
3-метилиндол	0.185	0.154	0.306	0.271	0.385	0.352		
5-метилиндол	0.432	0.264	0.672	0.465	0.828	0.639		
6-метилиндол	0.533	0.337	0.733	0.501	0.856	0.624		
7-метилиндол	0.418	0.258	0.654	0.442	0.745	0.518		

Реакционная способность ряда метилзамещенных индолов в условиях процесса гидроочистки [83]

Очевидно, что реакционная способность ряда индолов зависит как от стерических затруднений, вызываемых наличием заместителя в положениях рядом с атомом азота, так и от электронной плотности на атоме азота.

Реакционная схема гидродеазотирования карбазола представлена ниже [85]:



В табл. 1.12 представлена относительная реакционная способность некоторых производных карбазола.

Таблица 1.12

Относительная реакционная способность некоторых производных карбазола [86]

Соединение	Относитель- ная	Соединение	Относитель- ная
	реакционная		реакционная
	способность		способность
Карбазол	100	3,4-диметилкарбазол	25
1-метилкарбазол	49	3,6-диметилкарбазол	43
2-метилкарбазол	73	1,4-диметилкарбазол + 1,5-диметилкарбазол	22
3-метилкарбазол	87	2,6-диметилкарбазол+	45
		2,7-диметилкарбазол+	
		3,5-диметилкарбазол	
4-метилкарбазол	53	1,2-диметилкарбазол+	38
		2,4-диметилкарбазол	
1,3-диметилкарбазол	37	1,3,5-триметилкарбазол	21
1,6-диметилкарбазол	36	1,4,8-триметилкарбазол	20
1,7-диметилкарбазол	32	1,5,7-триметилкарбазол	14
1,8-диметилкарбазол	24	2,4,6-триметилкарбазол	24
2,3-диметилкарбазол	25	1,3,4-триметилкарбазол+	23
		2,4,7-триметилкарбазол	
2,5-диметилкарбазол	31	1,4,5-триметилкарбазол+ 2,3,6-триметилкарбазол+ 2,3,5-триметилкарбазол	21

Из данных таблицы видно, что реакционная способность ряда карбазолов так же зависит от стерических затруднений, вызываемых наличием заместителя в положениях рядом с атомом азота, так и от электронной плотности на атоме азота. Для индола и карбазола адсорбция на окиси алюминия носит диссоциативный характер [84].

Ниже представлена реакция гидродеазотирования хинолина [87]:



Данная реакция характеризуется высокими значениями константы k_0 , образование продуктов дальнейшего превращения лимитируется расходованием тетрагидрохинолина по маршрутам 1 и 2. Реакционная способность замещенных хинолинов зависит от положения радикала в молекуле, кроме того, она различна для катализаторов с различными промоторами, причем ряды активностей не совпадают [88]:

NiMo: 2-метилхинолин >4-метилхинолин >3-метилхинолин > хинолин ~ 6метилхинолин ~8-метилхинолин,

СоМо: 2-метилхинолин > 4-метилхинолин ~6-метилхинолин ~8метилхинолин >хинолин~3-метилхинолин.

Как следует из представленных данных, наиболее реакционно-способным в гидрогенолизе является 2-метилхинолин, что связано с повышенным индукционным эффектом, вызванным таким положением метильной группы.

Основные соединения азота адсорбируются на каталитически активных центрах катализаторов гидроочистки прочнее нейтральных, что приводит к более сильному эффекту ингибирования реакций, протекающих на этих центрах [89].

В исследовании [90] показано, что отрицательный заряд по Милликену на атомах азота в насыщенных соединениях азота определяет их реакционную способность в реакции ГДА на катализаторе гидроочистки. Молекулы с атомами

азота, имеющими более высокий отрицательный заряд Милликена, показывают способность В ГДА. более высокую реакционную Для гидрирования ароматических фрагментов молекулы реакционная способность связана с энергии ВЗМО и НСМО орбиталей. На непромотированных уровнями молибденовых катализаторах, заселенные орбитали важны, посколько активные центры катализатора обладают сильной элктронакцепторной способностью и относительно плохой способностью отдавать электроны. На катализаторах, промотированных никелем, наличие незаселенных орбиталей критично, потому что активные центры катализатора обладают сильной способностью допирования электронов и очень плохой способности принимать электроны. Неосновные соединения азота имеют более высокую энергию π-орбитали, чем основные соединения азота. Следовательно, неосновные азотные соединения могут быть более реакционноспособными, чем основные соединения на поверхности катализатора с высокой плотностью вакантных состояний, в то время как противоположное может быть верно на поверхности катализатора с низкой плотностью вакантных состояний.

Соединения азота заметно более устойчивы в условиях гидрирования, чем соединения серы, разложение их наступает при более высоких давлениях и температурах. Нейтральные азотистые соединения более устойчивы, чем основные. Пиррол и его производные гидрируются при высоком давлении и температуре 400°С. Еще более устойчивы производные карбазола. С увеличением молекулярной массы устойчивость соединений азота падает.

Для описания кинетики реакций гидродеазотирования использовались как простые степенные законы первого порядка реакции, уравнения Ленгмюра-Хиншельвуда, так и более сложные функции, например уравнение Фредхольма с двумя функциональными ядрами [91-95]. Некоторые исследования оценивали константы скорости и константы адсорбции только при одной температуре и, следовательно, без наблюдаемой энергии активации адсорбции. Другие авторы сообщили об энергии активации в диапазоне от 55 до 134 кДж/моль для

превращения пиридина, но не обсуждали состав продуктов [96]. Авторы предполагают, что реакции гидрирования и гидрогенолиза по C-N связи протекают на различных активных центрах [97-102].

Как показано в исследовании гидроочистки газойля [103], конверсия соединений азота усиливается по мере увеличения температуры и рабочего давления и снижения ОСПС. Основные соединения азота легче удалить, чем нейтральные соединения; они также были более подвержены влиянию условий увеличением соотношения Н2/сырье конверсии основных и реакции. С нейтральных соединений первоначально азота увеличивались, a затем уменьшались. Кинетическое исследование реакций ГДА показали. что превращение основных и нейтральных соединений описываются кинетической моделью псевдопервого порядка. Гидрирование гетероциклического соединения азота было лимитирующей стадией для конверсии нейтральных соединений азота, а стадия гидрогенолиза была лимитирующей для основных соединений азота.

Детальное кинетическое исследование механизма гидродеазотирования хинолина было выполнено авторами [104] на Ni-промотированных катализаторах MoS_2 , нанесенных либо на γ -Al₂O₃, либо на аморфный алюмосиликат (ASA), с целью определения роли кислотности носителя в реакциях ГДА. NiMo(P)/ASA демонстрирует более высокую константу скорости В гидрировании тетрагидрохинолина, которое было стадией, определяющей скорость основного чем NiMo(P)/Al₂O₃. На основании данных инфракрасной пути реакции, спектроскопии молекулы-зонда СО авторы приходят к выводу, что повышенная кислотность носителя, по-видимому, вызывает дефицит электронной плотности в сульфидной фазе за счет переноса электронов на носитель. Это изменение электронной структуры меняет активность и селективность катализатора по отношению к различным маршрутам реакции гидродеазотирования. Высказано предположение, что лимитирующей стадией реакции гидрирования является перенос Н из SH-группы в реагент. В этом механизме увеличение кислотности SH-группы является благоприятным и дает прямое объяснение роста активности катализатора при увеличении кислотности носителя. Однако более сильный

эффект самоингибирования из-за сильной адсорбции соединений азота наблюдается на NiMo(P)/ASA, что приводит к более выраженному изменению каталитической активности.

Авторами исследования [105] показана корреляция активности центров гидродесульфуризации ДБТ и гидрирования диметиланилина, при этом рост скорости гидрирования диметиланилина сопровождался непропорциональным ростом скорости реакции гидродеазотирования, что позволило авторам предположить возможность протекания реакций ГДС и ГИДА на одних и тех же центрах (или центрах близкой природы), а ГДА на особых CoMoSN-центрах активной фазы.

В работе [106] каталитическое превращение о-пропиланилина происходило по двум маршрутам и, как было показано, – на разных каталитически активных центрах. Так, превращение о-пропиланилина шло по пути прямого удаления NH3 из о-пропиланилина (маршрут прямого деазотирования), который катализируется доступными катионами Мо. Наличие катионов Ni приводит к снижению скорости реакции по этому маршруту. Второй путь реакции, гидрирование ароматического кольца с последующим удалением NH3 из о-пропилциклогексиламина (маршрут гидрирования), катализируется только краевыми центрами. Это позволяет заключить, что две эти реакции не конкурируют и протекают на разных центрах. На основе данных СТМ, авторы предполагают, что более высокая внутренняя скорость связана с более высокой электронной плотностью на краевых центрах в присутствии Ni. Примечательно, что наличие серосодержащих соединений усиливает это явление существенным образом.

Анализ данных по азотсодержащим соединением [107] позволяет сделать следующие выводы: азотсодержащие соединения в вакуумных нефтяных фракциях представлены производными пиррола и хинолина. Превращение данных соединений требует от катализатора высокой гидрирующей активности, поскольку гидродеазотирование таких соединений преимущественно протекает по маршруту гидрирования, гидрогенолиза до амина, замещения аминогруппы на сульфогидрильную группу и элиминирования последней. Данные по

процесса гидродеазотирования кинетическому описанию разноречивы И предполагают использование степенных кинетических закономерностей, С порядком реакции гидродеазотирования, лежащим в интервале от 0,5 до 2,0.

1.1.5 Кислородсодержащие соединения, реакция гидрогенолиза

Содержание кислорода в нефтях варьируется от 0.1 до 1.0 % масс., однако в отдельных образцах может достигать 3.0 % масс. Содержание карбоновых кислот в бензиновых фракциях низко, в бензинах присутствуют лишь алифатические кислоты. В керосиновых и дизельных фракциях концентрация кислот заметно включают нафтеновые возрастает и ОНИ И ароматические фрагменты. нефти Кислородсодержащие соединения представлены следующими компонентами [108]:



OH







Дигидроксобензолы

Крезолы Нафтолы

Алкил-α-нафтол





3,4-дигидро-1(2H)нафталенон





Дибензофуран Кислоты



2-гидроксибензойная кислота

Фуран

Фенол



Бензофуран

Эфиры



β-нафтол



Алкилфениловый эфир

Дифениловый эфир

Кислородсодержащие соединения обычно легко вступают в реакции гидрирования с образованием соответствующих углеводородов и воды. Проблема удаления кислорода станет более актуальной при переработке высокосмолистых фракций из угля, нефтяных песков, сланцевого масла и возобновляемого сырья растительного и животного происхождения. Все эти виды нетрадиционного сырья будут, по-видимому, подвергаться гидроочистке в смеси с нефтяными дистиллятами.

К кислородсодержащим соединениям, присутствующим в масляных фракциях, относятся нефтяные кислоты и фенолы [70, 109]. Больше всего нефтяных кислот содержится в нефтях нафтенового основания, в маслах парафинистых нефтей их содержится значительно меньше. Для большинства нефтей максимальное содержание кислот приходится на средние фракции, и при переходе к тяжелым - снижается. Последнее обычно связывают [15] с разложением кислот в процессе ректификации. В дистиллятных масляных фракциях содержится до 5 % масс. нефтяных кислот.

Нефтяные кислоты представляют собой смесь органических кислот, в которой преобладают алифатические и нафтеновые кислоты [110]. Нафтеновые кислоты - пятичленные или шестичленные циклоалкановые структуры, которые соединены с карбоксильной группой через метиленовые фрагменты, длина которых колеблется от 1 до 5. Общий вид нафтеновых кислот C_nH_{2n-1}COOH. Алифатические (жирные) кислоты представлены в нефтяных фракциях как кислотами линейного, так и изостроения, в том числе изопреноидного. Ароматические кислоты нефтей являются производными бензола и полициклических аренов.

Высокомолекулярные кислоты, выделенные из масляных фракций, представляют собой густые, а иногда и полутвердые пекообразные вещества, которые нерастворимы в воде, но хорошо растворимые в углеводородах.

При исследовании масляных фракций, выделенных из сернистых западносибирских нефтей, установлено, что в них содержится 0,017-0,026 % масс.

нефтяных кислот. В концентратах нафтеновых кислот содержится более 50 % алифатических кислот, главным образом жирных с числом атомов углерода от 10 до 18. Моно- и бициклические нафтеновые кислоты составляют основное количество нафтеновых кислот (около 30 % от суммы всех нефтяных кислот), остальное количество приходится на полициклические нафтеновые и ароматические кислоты [20].

В кислых продуктах нефти содержатся в небольшом количестве фенолы. Они представлены в основном алкил- и циклоалкилфенолами с числом атомов углерода от 8 до 15. В процессах получения масел и очистки исходных дистиллятов фенолы обычно удаляются, и в товарные продукты они не попадают.

В работе [111] изучены реакции гидродеоксигенирования кетонов и эфиров и представлены возможные схемы их превращений:



Механизм реакций гидродеоксигенирования бензофурана представлен на схеме [108]:



В табл. 1.13 представлены энергии активации некоторых реакций гидродеоксигенирования.

Из данных таблицы следует, что наибольшими энергиями активации обладают реакции гидрогенолиза бензофурана и фенолов.

Таблица 1.13

Превращение	Катализатор	Энергия активации, кДж/моль
Бензофуран—2,3-дигидробензофуран	NiMo	75
Бензофуран—2,3-дигидробензофуран	СоМо	79
Бензофуран—углеводороды	NiMo	104
Бензофуран—углеводороды	СоМо	138
Бензофуран—углеводороды	СоМо	138
Дибензофуран→углеводороды	NiMo	67
Дибензофуран→бифенил	NiMo	68
Дибензофуран→циклогексилбензол	NiMo	76
Дибензофуран→моноароматический	NiMo	97
углеводород		
Фенол—углеводороды	NiMo	126
о-крезол—углеводороды	СоМо	96
м-крезол—углеводороды	СоМо	113
м-крезол—углеводороды	СоМо	83
м-крезол—углеводороды	СоМо	121
п-крезол—углеводороды	СоМо	108
п-крезол—углеводороды	СоМо	154
2,6-диметилфенол→углеводороды	СоМо	124
3,5-диметилфенол→углеводороды	СоМо	122
о-этилфенол—углеводороды	СоМо	71
о-фенилфенол→бифенил	NiMo	86
о-фенилфенол→циклогексилбензол	NiMo	71
о-циклогексилфенол—бициклогексил	NiMo	74
о-циклогексилфенол—циклогексилбензол	NiMo	118
Дифениловый эфир→фенол+углеводороды	MoS ₂	112
Дифениловый эфир+дигидрофенантрен→	MoS ₂	55
фенол+углеводороды	MG	
Дифениловыи эфир+декалин→	MoS ₂	42
фенол+углеводороды		1.40
Дифениловый эфир→фенол+углеводороды	СоМо	148

Энергии активации некоторых реакций гидродеоксигенирования [108]

Механизм реакций гидродеоксигенирования дибензофурана представлен на схеме [108].



Гидрирование кислородсодержащих соединений не требует жестких условий; как правило, кислород удаляется легче, чем азот. С увеличением молекулярной массы кислородсодержащих соединений их гидрирование облегчается. Нафтеновые и карбоновые кислоты могут вступать в реакции декарбоксилирования или гидрирования при котором карбоксильная группа превращается в метильную. При одинаковом строении устойчивость соединений относительно гидрирования возрастает В ряду «серосодержащие <кислородсодержащие < азотсодержащие».

1.1.6 Непредельные соединения. Соотношения в нефтяных фракциях. Гидрирование непредельных соединений: олефины, диены, МАУ, ПАУ

Олефины и диолефины гидрируются в условиях гидроочистки сравнительно легко. Эта реакция особенно важна для гидроочистки продуктов термического и каталитического крекинга. Реакции гидрирования олефинов весьма экзотермичны.

$$CH_3$$
- CH_2 - $CH=CH-CH_3 + H_2 \rightarrow CH_3$ - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3

Как показано в работе [112], гидрирование сопряженных и несопряженных линейных и циклических диолефинов над отработанными промышленными Ni-Mo-S/γ-Al₂O₃ дают гидрированные продукты, димеры и другие продукты олигомеризации. Выход димеров сильно зависит от диолефина. Молекулы с сопряженными двойными связями имеют высокие выходы димеров при условии, что двойная связь не является стерически затрудненной. Формирование

резонансной структуры приводит к стабилизации аллильных карбокатионов, что является ключом к образованию димеров. Добавление 1-октена не влияет на выход димера, а 4-метилстирол имеет самый высокий выход олигомера по сравнению со всеми другими протестированными диолефинами благодаря стабилизации аллильного карбокатиона путем делокализации π-электронов на большом числе атомов углерода. Выход димеров и содержание димеров в продукте увеличиваются с увеличением концентрации диолефинов в сырье, что свидетельствует 0 прямой СВЯЗИ между присутствием диолефинов, ИХ димеризацией и образованием смолы, уплотнение которых, вероятно, приводит к увеличению перепада давления в слое реактора.

фракций Гидрирование ароматических углеводородов для средних Реакционная способность ПАУ определяется их желательно. строением (линейные или ангулярные) и степенью конденсированности. В условиях гидроочистки происходит гидрирование и снижается содержание би-, три- и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Бензольное кольцо устойчиво ДЛЯ гидрирования, поэтому, как правило, не происходит исчерпывающего гидрирования конденсированных ароматических углеводородов, они гидрируются до производных бензола. При одной и той же температуре реакции глубина гидрирования уменьшается по мере увеличения молекулярной массы ароматических углеводородов.

Примером реакции гидрирования ПАУ может служить реакция гидрирования 1-метилнафталина [87]:



Преимущественным направлением реакции служит образование 5метилтетралина.

Подробная схема гидроконверсии фенантрена представлена в [113]:



Реакция гидроконверсии антрацена представлена на схеме [114]:



Как следует из уравнений, представленных в [114], реакция гидрирования антрацена не достигает термодинамического равновесия до температуры 765.2 К, гидрирование тетрагидроантрацена – 676.5 К, а гидрирование декагидроантрацена – 785.7 К. Это может свидетельствовать о возможности термодинамических ограничений скорости реакции при высоких температурах процесса гидроочистки дизельной фракции (653.0 К).

Содержание ароматических углеводородов ЛГКК может достигать 78%, а содержание азота также значительно выше, чем в прямогонных фракциях [69]. Значительная часть серы в ЛГКК находится в составе низкореакционноспособных алкилзамещенных дибензотиофенов [115].

Дизельные фракции, полученные деструкцией, имеют значительно более низкое цетановое число, чем фракции прямой перегонки. Так ЛГКК может иметь диапазон цетановых чисел от 15 до 25 пунктов по сравнению с 40 – 60 пунктами для прямогонных дистиллятов.

Введение ЛГКК в состав сырья процесса гидроочистки приводит к существенному ухудшению его качества [116]. Для смесевого сырья зависимость цетанового числа от содержания ароматических углеводородов представлена на **Рис. 1.7**, для продуктов гидроочистки на **Рис. 1.8**.

Кроме источника сырья, интервал температур перегонки также играет важную роль в свойствах исходного сырья и реакционной способности сырья в реакциях ГДС [117]. В частности, распределение различных типов соединений серы сильно зависит от температуры кипения сырья.



Содержание ЛГКК в смеси с ПДФ, % об.

Рис. 1.7 Изменение качества сырья как функции содержания ЛГКК в смеси с ПДФ: ∘ – цетановое число, • – плотность АРІ, □ – содержание серы, % масс., ■ –

содержание ароматических углеводородов, % масс. [51].

Продукты каталитического крекинга (FCC), висбрекинга, термического крекинга и коксования труднее подвергаются обессериванию. Эти виды сырья ароматических соединений содержат высокие концентрации И азота соединений, которые ингибируют глубокую ГДС алкилзамещенных дибензотиофенов по маршруту гидрирования.



Рис. 1.8 Взаимосвязь между цетановым числом и содержанием ароматических углеводородов для гидрогенизатов, полученных из различных видов сырья: 1 – ПДФ/ЛГКК = 50/50 % об., 2 – ПДФ/ЛГКК = 80/20 % об., 3– ПДФ (АКМ, температура – 360-380°С, давление – 5,4-9,0 МПа, ОСПС – 1,0-2,0 ч⁻¹, К_{цвсг}

= 350 нм³/м³ сырья) **[51]**.

Данные о содержании ароматических углеводородов в различных видах дизельных фракций представлены в **табл. 1.14** [118].

Таблица 1.14

Содержание ароматических углеводородов в различных видах дизельных

Содержание						
ароматических,	ПКФ	ТГКК	ЛГК	ΠДΦ	ЛГКК	УДФ
% об.						
МАУ	15,7	38,8	16,3	16,5	8,2	22,5
БАУ	1,7	5,5	16,4	7,0	69,8	8,5
ТАУ	0,1	0,5	8,0	0,1	4,0	0,7
ΣΠΑΥ	17,5	44,8	40,7	23,6	82,0	31,7

фракций [118]

Как следует из представленной таблицы, наибольшее суммарное содержание ароматических углеводородов приходится на ЛГКК – 82%, что в 3,5 раза выше, чем суммарное содержание ароматических углеводородов в прямогонном дизельном топливе.

Интерес к удалению ароматических соединений из дистиллятных и смесевых дизельных фракций в РФ значительно увеличился в последние годы. Он обусловлен существенным изменением дизельного пула НПЗ: потенциальный ввод в эксплуатацию установок FCC приведет к формированию потока высокоароматизированного ЛГКК, а на начальном этапе реконструкций НПЗ и с высоким содержанием серы. На фоне острого дефицита мощностей гидроочистки дизельных топлив это приведет к неквалифицированному использованию части этого технологического потока. В данной ситуации самой существенной проблемой становится снижение цетанового числа получаемой продукции, которая в соответствии с требованиями Технического регламента не может иметь ЦЧ ниже 51 пункта.

Динамика аналогичных процессов в нефтепереработке США в период 1960-1986 показывает падение ЦЧ на 5 пунктов с 50 до 45 [118]. Данная ситуация была обусловлена тем, что большее количество ЛГКК стало вводиться в прямогонное сырье процесса гидроочистки дизельных фракций. В Европе, где использование FCC менее распространено, среднее цетановое число дизельного оказалось ближе к 50 пунктам.

Увеличение цетанового числа гидрогенизатов смесевого сырья процесса гидроочистки может быть достигнуто за счет уменьшения содержания в них ароматических соединений. **Рис. 1.9** иллюстрирует данное положение.



Рис. 1.9 Цетановые числа нафталина и продуктов его гидрирования и гидрогенолиза [119]

Как следует из рисунка больший эффект по сравнению с гидрированием может быть достигнут только путем последующего раскрытия циклов ПАУ.

Соотношения между цетановыми числами отдельных углеводородов алканового ряда представлены в табл. 1.15.

Таблица 1.15

N⁰	Название	ЦЧ*	N⁰	Название	ЦЧ*
1	н-тридекан	90,0/90,8	11	2-метилпентадекан	-/78,3
2	2-метидодекан	-/68,2	12	3-метилпентадекан	-/71,3
3	5-метидодекан	-/47,3	13	н-гептадекан	105,0/104,5
4	2,5-диметилундекан	58,0/58,0	14	н-октадекан	108,3/107,4
5	н-тетрадекан	96,1/94,6	15	2-метилгептадекан	-/83,9
6	2-метилтридекан	-/71,9	16	9-метилгептадекан	66,0/62,1
7	2,6,10-триметилдодекан	-/50,3	17	2-метилоктадекан	110,0/110,2
8	н-пентадекан	98,0/98,1	18	н-эйкозан	-/86,4
9	2-метилтетрадекан	-/75,2	19	2-метилнонадекан	-/88,8
10	н-гексадекан	100,0/101,4	20	2,6,11,15-тетраметилгексадекан	-/70,6

Данные о ЦЧ некоторых алканов [120]

*-экспериментальное значение/расчетное значение

Как следует из представленных данных, с увеличением длины цепи нормальных алканов на каждую метильную группу ЦЧ увеличивается. По сравнению с линейными алканами для 2-метилзамещенных алканов с одинаковым числом атомов углерода, ЦЧ снижается примерно на 20 пунктов и продолжает уменьшаться при перемещении заместителя в середину цепи. ЦЧ в еще большей степени снижается для изопреноидных углеводородов по сравнению с УВ нормального строения и монозамещенными.

Реакции гидрирования ароматических соединений обратимы и при обычных условиях гидроочистки исчерпывающее гидрирование, не возможно из-за термодинамических ограничений положения равновесия реакции. Равновесная концентрация ароматического соединения вида А может быть рассчитана по формуле:

$$\frac{Y_A}{Y_A + Y_{AH}} = \frac{1}{1 + K_a \cdot P_{H_2}^n}$$

где Y_A и Y_{AH} являются мольными долями ароматических углеводородов и их гидрированных продуктов соответственно, K_a константа равновесия, P_{H2} –

парциальное давление водорода, и n – число моль водорода, необходимых для насыщения [118].

Из уравнения следует, что высокое давление водорода приводит к низким равновесным концентрациям ароматических соединений. В работе [121] показано, что увеличение давления с 4 до 25 МПа при гидроочистке продуктов термодеструктивных процессов и каталитического крекинга позволяет снизить суммарное содержание ароматических углеводородов в гидрогенизате с 45-50% масс. до 2-3% масс., при этом ЦЧ получаемых фракций не превышает 48 пунктов.

Ароматические реакции гидрирования являются экзотермическими с теплотами реакции между 63 и 71 кДж/моль H₂. Повышение температуры реакции приводит к снижению константы скорости и к более высокой равновесной концентрации ароматических соединений. Так для гидрирования нафталина и фенантрена термодинамические ограничения возникают уже при 330°С. Для гомологического ряда ароматических соединений константа равновесия уменьшается с увеличением числа боковых цепей и с ростом числа атомов углерода в каждой боковой цепи. Гидрирование ароматических углеводородов, содержащих более чем одно кольцо, протекает обратимо и стадийно [118].

В работе [122] представлены данные о константах равновесия реакций гидрирования ароматических углеводородов (табл. 1.16):

Таблица 1.16

Doorning	lgK _p при температуре, К					
геакция	473	573	673	773		
$C_{10}H_8 + 2H_2 \rightarrow C_{10}H_{12}$	1.56	-0.93	-2.70	-4.00		
нафталин тетралин	1.00	-0.75	-20,70			
$C_{10}H_8 + 4H_2 \rightarrow C_{10}H_{16}$	5.00	-2.40	-7.40	-11.30		
нафталин декалин	2.00	2010	/10			
$C_{14}H_{10}+H_2 \rightarrow C_{14}H_{12}$	-0.61	-1.58	-2.30	-2.80		
фенантрен дигидрофенантрен						
$C_{14}H_{10}+2H_2 \rightarrow C_{14}H_{14}$	0.48	-1.86	-3.50	-4.70		
фенантрен тетрагидрофенантрен		100	••••			
$C_{14}H_{10} + 7H_2 \rightarrow C_{14}H_{24}$	1.55	-6.37	-11.90	-16.10		
фенантрен пергидрофенантрен						

Константы равновесия реакций гидрирования ароматических углеводородов [122]

Из данных таблицы следует, что исчерпывающее гидрирование нафталина не имеет термодинамических ограничений до температуры 540.6 К, а исчерпывающее гидрирование фенантрена не имеет термодинамических ограничений до температуры 492.6 К.

Для реакций гидрирования бензольных колец требуется температура не выше 400 °C. Углублению гидрирования способствует повышение давления водорода. Полициклические ароматические углеводороды подвергаются гидрированию легче, чем моноароматические. При одной и той же температуре реакции глубина гидрирования уменьшается по мере увеличения молекулярной массы ароматических углеводородов, поэтому глубокое гидрирование ароматических углеводородов вакуумных фракций осуществить довольно сложно; эта сложность возрастает при переходе от менее вязких фракций к более вязким [123].

Гидрирование гомологов бензола дает соответствующие нафтеновые углеводороды. Гидрирование конденсированных ароматических соединений протекает последовательно, от кольца к кольцу. Промежуточные продукты гидрирования – нафтено-ароматические углеводороды - могут превращаться в двух основных направлениях: раскрытие насыщенного нафтенового кольца с последующим гидрированием (реакция гидродециклизации), либо гидрирование ароматических колец [124]. В первом случае образуются углеводороды с меньшим числом колец в молекуле и большим числом боковых цепей. Эти углеводороды, в свою очередь, могут вступать в реакцию насыщающего При исчерпывающем гидрировании гидрирования. полициклических ароматических углеводородов образуются нафтеновые углеводороды с тем же числом колец в молекуле. Конденсированные нафтеновые структуры могут подвергаться далее гидродециклизации.

Ароматические углеводороды, особенно полициклические, способны вступать в реакцию поликонденсации, которая ведет к образованию кокса на поверхности катализатора. Закоксовывание поверхности катализатора – одна из основных причин снижения его активности. Снижение активности частично компенсируют повышением температуры процесса, однако при этом возрастает

роль нежелательных побочных превращений, таких, как крекинг и деалкилирование, и ухудшаются условия для реакций гидрирования.

Таким образом, основным результатом реакций ароматических углеводородов является образование нафтеновых углеводородов с тем же числом колец, а также нафтеновых и ароматических углеводородов с меньшим, чем у исходных, числом колец в молекуле.

Нафтено-ароматические углеводороды могут вступать В реакции гидрирования И гидродециклизации [125]. При гидрировании нафтеноароматических углеводородов образуются нафтеновые углеводороды. Помимо перечисленных, возможны реакции изомеризации, крекинга, дегидрирования. Расщепление и дегидрирование нафтено-ароматических углеводородов удается свести к минимуму при проведении процесса при невысоких температурах и повышенном давлении водорода.

Нафтеновые углеводороды в мягких условиях гидрогенизационного процесса довольно устойчивы и почти не претерпевают изменений. В более жестких условиях для них наиболее характерна реакция гидродециклизации. При этом, образующиеся нафтеновые углеводороды с меньшим числом колец в молекуле подвергаются дальнейшей дециклизации с присоединением атомов водорода местам разрыва углерод-углеродных связей. Уменьшение ПО содержания полициклических нафтенов тем больше, чем больше колец в их молекулах, т.е. наиболее глубоким превращениям подвергается наименее ценная с точки зрения вязкостных свойств часть нафтеновых углеводородов. Кроме того, часть моноциклических нафтенов также подвергается гидродециклизации с образованием парафиновых углеводородов [126].

При достаточно высокой температуре часть нафтенов может подвергаться дегидрированию до соответствующих ароматических углеводородов, что снижает ИВ. Образовавшиеся в результате реакции дегидрирования ароматические углеводороды могут вступать в реакции поликонденсации, что является причиной закоксовывания катализатора.

Парафиновые углеводороды нормального строения, обладая наиболее высоким ИВ (около 200), являются нежелательными для смазочных масел из-за высокой температуры застывания и удаляются в процессе депарафинизации.

Изомеризация высокомолекулярных парафиновых углеводородов (гидроизомеризация) протекает с образованием смеси углеводородов различной молекулярной массы и степени разветвленности. Изопарафиновые углеводороды имеют очень высокий ИВ (до 170), обладают низкой температурой застывания и являются весьма желательными компонентами масел. Интенсивная изомеризация наблюдается в жестких условиях гидрообработки, характерных для процессов гидрокрекинга и гидроизомеризации, при использовании катализаторов с высокой изомеризующей активностью. Поскольку для осуществления реакции требуется достаточно высокая температура (400 °С и выше), процесс неизбежно сопровождается расщеплением части парафиновых углеводородов с образованием легкокипящих продуктов.

1.1.7 Асфальто-смолистые и металлорганические соединения

Основную часть гибридных гетероциклических структур представляют асфальтосмолистые вещества: смолы и асфальтены. Смолы и асфальтены близки по химическому составу, однако смолы содержат на 1-2 % больше водорода, чем асфальтены.

Смолисто-асфальтеновые вещества относятся в основном к классу гетероциклических соединений, в которых кроме углерода и водорода содержатся кислород, сера и во многих случаях – азот. Содержание смолисто – асфальтеновых веществ в легких нефтях обычно не превышает 4-5 %, а в тяжелых - 20 %. Однако в тяжелых высокосмолистых нефтях смолисто-асфальтеновых веществ может содержаться 60 % и более.

По принятой классификации [127] смолисто-асфальтеновые вещества делятся на следующие компоненты:

- смолы (нейтральные), представляющие собой соединения, полностью растворимые в петролейном эфире и нефтяных фракциях, обладающие жидкой или полужидкой консистенцией и имеющие плотность около единицы;

- асфальтены – твердые, неплавкие, хрупкие вещества, в отличие от нейтральных смол нерастворимые в петролейном эфире, легко растворимые в бензоле и его гомологах, а также в хлороформе, четыреххлористом углероде и т.п. Плотность асфальтенов - больше единицы;

- карбены – вещества, по внешнему виду и плотности аналогичные асфальтенам, но нерастворимые в бензоле и других растворителях, характерных для асфальтенов, и лишь частично растворимые в пиридине и сероуглероде;

- карбоиды – продукты еще большей конденсации, полностью нерастворимые в каких-либо органических или минеральных растворителях; карбены, асфальтены и карбоиды обычно содержатся в природных асфальтах;

- асфальтогеновые кислоты и их ангидриды, по внешнему виду близкие к смолам, но отличающиеся от них кислым характером. Они нерастворимы в петролейном эфире и растворимы в спирте.

Смолистые вещества представляют собой сложную смесь соединений, в молекулах которых содержатся углеводородные ароматические радикалы с длинными алкильными цепями, конденсированные ароматические и нафтенокороткими с цепями, фенольные ароматические радикалы группы И азотсодержащие фрагменты в виде производных пиридинфеноксидов, сера и кислород – в виде гетероатомов, главным образом в циклах. Отличие смол от асфальтенов заключается в их растворимости в органических средах [70, 128]. Смолы действием воздействия под нагрева, освещения, кислот легко подвергаются превращениям, уплотняются переходят химическим И В асфальтены.

Содержание смол может достигать 70-90% тяжелых фракций и остатков [129], в состав смол входят металлорганические соединения (фрагменты порфиринов). Примерная структура молекул смол представлена ниже [130].



Примерные структурные формулы молекул нефтяных смол [130] Смолы и асфальтены близки по химическому составу, однако смолы содержат на 1-2 % больше водорода, чем асфальтены. Элементный состав смол изучен в [127] и представлен в табл. 1.17.

Таблица 1.17

Нефть	М	ρ_4^{20}	Э	Элементный состав, % масс.				
			С	Н	S	N	0	H:C
								(атомное)
Бавлинская	594	1,042	84,52	9,48	2,6	0,69	2,76	1,3
Ромашкинская	816	1,055	81,91	9,38	-	8,7	-	1,4
Туймазинская	725	1,042	84,10	9,80	4,00	2,1	-	1,4
Битковская	501	1,021	84,30	10,36	2,79	2,55	-	1,4
Сагайдакская	769	1,033	86,40	10,01	1,80	2,31	-	1,4
Радченковская	770	1,014	85,00	10,50	1,00	0,45	3,05	1,5
Небит-дагская	644	-	84,99	9,98	0,82	4,21	-	1,4
Гюргянская	585	1,024	86,12	10,09	1,40	0,94	-	1,4
Советская	1055	-	80,82	10,48	1,41	1,24	6,05	1,5
Самотлорская	1367	-	83,54	9,68	2,02	1,60	3,16	1,4

Физико-химические характеристики смол некоторых нефтей

Смолы могут существенно отличаться по молярной массе, при этом относительные плотности приблизительно постоянны. Закономерно объяснение таких отличий наличием в составе смол высококонденсированных фрагментов, что согласуется с низким атомным отношением водород/углерод в составе отдельных образцов смол. Содержание углерода варьируется в пределах от 80,82

до 86,40 % масс., водорода 9,38-10,48 % масс., в составе смол присутствуют сера (до 4,00% масс.), азот (до 8,70 % масс.) и кислород до 6,05 % масс.

В работе [131] исследованы компоненты смол, входящие в состав вакуумного газойля. Исследование проводилось методами циклотронрезонансной масс-спектрометрии и двумерной газовой хроматографии. Результаты представлены на **рис. 1.10**.



Число атомов углерода

Рис. 1.10 – Сравнение нормализованного распределения фрагментов нефтяных смол

Асфальтены являются конденсированными полициклическими соединениями, характеризующимися соотношением H : C = 1 - 1,2 и содержащими в циклах кроме углерода и водорода также кислород, серу и азот

[132]. По внешнему виду асфальтены представляют собой темно-коричневые или черные хрупкие вещества, разлагающиеся при температурах выше 300°С с образованием кокса и газов. Содержание асфальтенов в нефтях невелико: даже в наиболее смолистых нефтях 1 – 2 % и реже до 5 % масс.

Общая характеристика асфальтенов приведена табл. 1.18 [133].

Таблица 1.18

Показатель	Значение
Молекулярная масса	200-2000
Число ароматических фрагментов в молекуле	не более 3 для средних молекул
Положение водорода	почти 9 из 10 водородов связаны с
	углеродом в состоянии sp ³ -
	гибридизации, в основном в
	метиленовых и метильных группах.
Положение гетероатомов	сера содержится в тиофеновых и
	сульфидных фрагментах, в небольшом
	количестве в составе
	фрагментовсульфоксида; почти весь
	азот находится в ароматических
	структурах пирроловых и пиридиновых
	фрагментов
Число конденсированных колец в	от 4 до 20, обычно 4-10
ароматических фрагментах	
Число слоев в наноагрегате	4-5
Число наноагрегатов в кластере	4-10
Диаметр конденсированных ароматических	1-2
колец, нм	
Критическая концентрация наноагрегатов,	10-150
мг/мл	
Концентрация начала кластерообразования,	2-5
мг/мл	
Номинальные размеры агрегатов асфальтенов	от 2-6 нм до 400 мкм
в растворителях	

Общая характеристика асфальтенов

Элементный состав асфальтенов изучен в [127] и представлен в табл. 1.19. Асфальтены могут присутствовать в нефти в количествах 1,4-3,9 % масс., по сравнению со смолами они более конденсированные, что отражается на соотношении H/C, асфальтены по сравнению со смолами содержат большее количество гетероатомных фрагментов. Содержание серы в асфальтенах может доходить до 4,52 % масс., азота – до 1,69 % масс., кислорода – до 4,62 % масс.

Таблица 1.19

Нефть	Содержание	Элементный состав, % масс.					Отношение
	в нефти,	С	Н	S	N	0	H:C
	% масс.						(атомное)
Бавлинская	2,0	83,50	7,76	3,78	1,15	3,81	1,19
Ромашкинская	3,8	83,66	7,87	4,52	1,19	2,76	1,13
Туймазинская	3,9	84,40	7,87	4,45	1,24	2,04	1,13
Битковская	2,2	85,97	8,49	1,65	0,00	3,99	1,18
Советская	1,4	83,87	8,67	1,64	1,56	4,62	1,22
Самотлорская	1,4	85,93	9,19	1,76	1,69	2,43	1,16

Элементный состав нативных асфальтенов некоторых нефтей

Термические превращения асфальтенов изучены в работе [134]. Показано, что асфальтены проявляют различные изменения в химическом составе и структурных параметрах в процессе крекинга в зависимости от типа и происхождения асфальтенов и условий крекинга (например, температуры крекинга и времени контакта). При увеличении температуры термического крекинга и/или времени пребывания размер агрегатов асфальтенов уменьшался. Снижение молекулярной массы в основном объясняется разрывом алкильных боковых цепей и перегруппировкой ароматических колец. Кроме того, высокая степень крекинга (высокая температура и длительное время пребывания), влияют на структуру ядра асфальтенов путем разрушения связи между слоями ароматических кластеров. Результаты элементного анализа показали, что степень ароматичности увеличивалась (о чем свидетельствует снижение отношения H/C) с повышением глубины крекинга. Отношение H/S уменьшалось при увеличении глубины крекинга. Это доказывает то, что сера присутствует в виде дисульфидов, а не виде тиофенолов или SH-групп. Никель и ванадий, первоначально сосредоточенные В ядре ароматических колец агрегатов асфальтенов,

перераспределяются в меньшие полициклические ароматические молекулы. Содержание азота существенно не изменялось при увеличении температуры крекинга или его продолжительности. Это показывает трудность удаления азота, что обусловлено его расположением в ароматических кольцах молекул асфальтенов, которые образуют стабильные комплексы металлов.

Гидроочистка в мягких условиях (390 °С и 9,65 МПа) [135] обеспечивает возможность эффективно трансформировать все тяжелые компоненты тяжелой сырой нефти до ценных жидких фракций с использованием катализатора гидроочистки. Асфальтены являются предшественниками кокса, а смолы – асфальтенов. При конверсии вакуумного остатка ниже 50% катализатор способен ингибировать образование, как кокса, так и асфальтенов. Это может быть объяснено гидрированием полициклических конденсированных ароматических ядер асфальтенов. Превышение глубины конверсии более 50% приводит к агрегации наиболее деалкилированных асфальтенов и их последующему превращению в кокс. Схемы превращения вакуумного остатка в процессе каталитического и термического гидрокрекинга представлены на **рис. 1.11**.

В работе **[136]** показано, что в процессе гидроочистки структура асфальтена становится более компактной с более короткими боковыми алкильными цепями. Данный факт авторами объясняется наличием более коротких алкильных боковых цепей. Морфологию наноагрегата асфальтенов можно представить в виде концентрического цилиндра, у которого внутренний радиус относится к ПАУ, в то время как внешний радиус охватывает алкильные группы. По мере протекания реакции внешний и внутренний радиусы, а также высота концентрических цилиндров уменьшаются.



Рис. 1.11. – Предполагаемые маршруты реакций каталитического и некаталитического превращения остатка нефти Мая. Качественная оценка значимости реакций

Дезактивация катализатора в процессе гидроочистки тяжелой нефтью, имеющей высокую концентрацию АСПО, предполагает их участие в образовании кокса при гидроочистке в рамках свободнорадикального механизма полимеризации [137]. Кокс, поступающий из АСПО, покрывает, в основном, активные центры; но не осаждается в виде плотного кокса. Образование плотного кокса в процессе реакции гидроочистки наблюдается при работе с сырьем, имеющим высокую концентрацию асфальтенов.

В работе [138] изучено влияние кислотности катализатора в процессах гидроконверсии вакуумных остатков при независимых вариациях текстурных характеристик и кислотности. Изучено влияние различных концентраций кремния, введенного в носители NiMo катализаторов, испытанных при 370 °C. Исходя из оценки модельной молекулы и реальных реакций гидроочистки исходного сырья (ГДС и ГДМ), можно сделать вывод, что без каких-либо изменений свойств активной фазы или текстурных свойств повышение кислотности полезно для превращения асфальтенов. При этом изменение
активной фазы (количества молибдена, типа металла или введение добавки), повидимому, не является основным способом улучшения протекания реакции. Предложенный механизм реакции заключается В следующем: при кратковременности реакции кислотность способствует крекингу нафтеновых и алкильных звеньев асфальтенов. На этом этапе скорость гидрирования, повидимому, достаточна для полного гидрирования и обеспечения промежуточной структуры соединений для крекинга. Но с более длительными временами реакции асфальтены показывают значительную потерю молекулярной массы, а также потерю ароматических циклов, что демонстрирует, что скорость реакций по маршруту гидрирования увеличивается, а, следовательно, реакции крекинга также могут увеличивать скорость протекания, т.о., для увеличения глубины вакуумных остатков необходимо превращения увеличивать кислотность катализатора. Основное количество асфальто-смолистых веществ концентрируется в гудроне и удаляется в процессе деасфальтизации и последующей селективной очистки [138].

Существенными для кинетики протекания реакций гидродеметаллизации, ГДС, гидродеазотирования и гидрирования являются размеры асфальтенов, представленных в нефтяной фракции, подвергаемой ГО. Геометрические характеристики асфальтенов, выделенных из некоторых видов нефтей представлены в [6] (табл. 1.20, 1.21).

Таблица 1.20

(по электронно микроскопи теским данным)				
Месторождение (регион)	Средние-	Молекулярная		
	максимальные	масса		
	размеры, Å			
Кечик-Бель (Тадж. ССР)	150-160	1740		
Кувейт	50-100	2325		
Советское (Зап. Сибирь)	50-60	1500		
Бакстервилл (США)	20-30	2560		

Размеры макрочастиц асфальтенов различных нефтей (по электронно-микроскопическим данным)

Как следует из представленных таблиц, размер асфальтенов варьируется от 11 до 160Å. Наличие асфальтенов в сырье ГО снижает скорость реакций ГДС,

приводит к коллоидной нестабильности сырья (в ГО ароматичность асфальтенов растет и они способны выпадать на поверхности гранул катализатора).

Таблица 1.21

Месторождение (регион)	Средние р	азмеры, Å	
	минимальный	максимальный	
Норт-Белридж (США)	24,0	64,0	
Сант-Яго (США)	11,5	36,0	
Боская (Венесуэла)	11,0	42,0	
Бакстервилл (США)	11,0	40,0	

Размеры частиц асфальтенов различных нефтей (по данным электронной микроскопии сверхвысокого разрешения)

Адсорбционные свойства асфальтенов в основном определяются степенью конденсированности, в частности отношением содержания углерода к водороду (**табл. 1.22**), а так же числом «ароматических» атомов углерода в составе «средней» молекулы [130]. Как следует из представленной таблицы, доля атомов углерода, приходящихся на ароматические кольца асфальтенов, сильно зависит от типа нефти, однако в среднем сравнимо или выше для нефтяных остатков. Числовые значения позволяют говорить о том, что в подавляющем большинстве асфальтенов 50% и более углеродных атомов находятся в составе ароматических колец.

Таблица 1.22

доля ароматических атомов упперода (C_{α} , 70) в различных асфальтенах					
Месторождение	Cα	Метод	Месторождение	Cα	Метод
		определения			определения
Асфальтены из сырых нефтей		Радаевское	52	ИКС	
Бакстервилл (США)	54,0	ПМР	Арланское	55	ИКС
Лагунильяс	50,8	ПМР	Покровское	55	ИКС
(Венесуэла)					
Мара (Венесуэла)	49,7	ПМР	Тарханское	56	ИКС
Бурган (Кувейт)	51,5	ПМР	Асфальтены из нефтяных остатков		
Варфа (Нейтр. зона)	48,4	ПМР	Венесуэла	48,1	ПМР
Рагуза (Италия)	51,7	ПМР	Ромашкинское	37,7	ПМР
Калифорния (США)	45,3	ПМР	Ромашкинское	53,5	ПМР
Кичик-Бель	30,0	ПМР	Алдеевское	45,2	ПМР
Советское	42,5	ЯМР ¹³ С	Уилмингтон (США)	50,4	ПМР
Правдинское	58	ИКС	Техасское (США)	58	ИКС
Устьбалыкское	56	ИКС	Техасское (США)	39	ИКС
Ромашкинское	55	ИКС	Техасское (США)	60	ИКС

Доля ароматических атомов углерода (C_a, %) в различных асфальтенах

Согласно данным [139], деасфальтенизация нефтяного сырья в ГО протекает ступенчато. Сначала происходит крекинг и деалкилирование алкильных заместителей асфальтенов, при этом растет их ароматичность, затем происходит деметаллизация и гидрогенолиз гетероатомных органических связей и, в конечном счете, насыщение кратных связей. Как показано в исследовании [140], порядок реакции гидродеасфальтенизации составил 2,1 по асфальтенам и 1,28 по водороду.

Асфальтены в составе нефтяного сырья представляют высокомолекулярные конденсированные гетероциклические соединения, способные образовывать надмолекулярные структуры, так называемы «пачки».



Гипотетическая структура асфальтенов [141]

Схематичное представление процесса образование надмолекулярных структур включает образование наноагрегата и затем кластера [142].



Схематичное представление процесса образование надмолекулярных структур

Металлорганические соединения. В нефтях и нефтяных фракциях установлено наличие V, Ni, Fe, Cu, As и многих других металлов. Наибольшее количество металлпроизводных содержится в высокосернистых высокосмолистых нефтях - в 200 – 500 раз больше, чем в малосернистых. В нефтях, содержащих 3-4 % серы, обнаружено 0,01 – 0,02 % ванадия, до 0,01 % никеля, до 0,006 % железа [15]. Основное количество металлов содержится в смолисто-асфальтеновых веществах, которые сосредоточены главным образом в тяжелых фракциях или гудроне [143]. В процессе деасфальтизации почти все металлорганические соединения переходят в битум.

Превращения порфириновых структур на сульфидных Ni-Mo катализаторах происходят ступенчато и включают как стадии гидрогенолиза связей, протекающие при относительно низких температурах (порядка 300°C) для исходного соединения, так и гидрирование фрагментов, содержащих кратные ненасыщенные связи.



Маршруты превращения порфириновых структур при гидродеазотировании [144]

По мнению авторов [145], деметаллизация порфиринов начинается со стадии гидрирования, а не гидрогенолиза. При этом лимитирующей стадией всего процесса деметаллизации является начальное гидрирование связей в порфириновом кольце, далее протекает ряд быстрых стадий, приводящих к отложению металлов на поверхности катализатора.



Схема деметаллизации металлпорфиринов [145] В исследовании [146] экспериментально найден порядок реакции деметаллизации ВГ (по Ni и V), он оказался равным 2.

Использование NiMo-катализаторов, нанесенных на алюмосиликат, приводит к удалению большего количества металлов, чем в случае NiMoкатализатора, нанесенного на алюмооксидный носитель [147]. Данное явление объясняется его кислотной природой, обеспечивающей глубокое гидрирование ароматических структур, что приводит к высвобождению металла, который находится внутри агрегата асфальтена. Асфальтены, полученные на NiMo/SiO₂-Al₂O₃ катализаторе, представляют собой более компактные структуры и имеют меньший молекулярный размер, чем те, что получены на NiMo/Al₂O₃ катализаторе, последние имеют более высокую концентрацию металлов в их структуре, и являются более ароматическими. Данные рентгеновской дифракции показывают, что расстояние между ароматическими слоями и слоями насыщенных листов в пачке остаются почти постоянными.

Кинетические закономерности асфальтенов удаления В процессе гидроочистки исследованы в [148, **149**]. Для математического описания наблюдаемых закономерностей авторами предложена нелинейная регрессионная модель второго порядка. Обнаружено, что при термическом воздействии во время реакции крекинга на асфальтены образуется 47 % масс. кокса, в то время как смолы формируют только 9 % масс. Диапазон температур, в котором смолы реагируют, шире по сравнению с асфальтенами. Образующиеся при крекинге асфальтены способствуют образованию свободных радикалов и, как следствие, реакции конденсации происходят при более высоких температурах. В структуре коксовых отложений отсутствуют алкильные цепи, а ароматические ядра являются самыми распространенными группами в структуре кокса. Кинетика крекинга асфальтенов хорошо описывалась уравнением первого порядка.

Превращения порфириновых структур на сульфидных Ni-Mo катализаторах происходят ступенчато и включают как стадии гидрогенолиза связей, протекающие при относительно низких температурах (порядка 300°C) для исходного соединения, так и гидрирование фрагментов, содержащих кратные ненасыщенные связи (**рис. 1.12**).



Рис. 1.12 – Молекулярная структура этиопорфирина никеля и его гидрированных производных (а-никельэтиопорфирин, б-никельэтиохлорин, вникельэтиоизобактериохлорин, г-никельэтиогексагидропорфирин, дникельэтиобактериохлорин) [150].

Реакции гидродеметаллизации (удаление никеля и ванадия) обычно представлены простой степенной моделью. Зависимость скорости реакции ГДМ от парциального давления водорода неявна, поскольку входит в наблюдаемую константу скорости реакции [151]. Порядки реакций удаления Ni и V, найденные в работе [60], составили 1,3 и 2,3 соответственно, тогда как энергии активации ккал/г.моль, соответственно. Аналогичные значения энергий 31,2 и 37,1 активации и порядков реакции представлены в [152]. Хотя в литературе сообщается, что для отдельных соединений, подвергающихся гидродеметаллизации, порядок реакции близок к 1, однако наблюдаемый общий порядок реакции претерпевает увеличение. В исследовании [62] авторами получен порядок реакции гидродеметаллизации, равный 1,2, при этом, по данным авторов, принципиальной разницы между деметаллизацией соединений Ni и V не наблюдалось, что противоречит ранее сделанным выводам.

В исследовании [146] авторами было показано, что реакция гидродеметаллизации описывается кинетическим уравнением второго порядка, дезактивация катализатора происходит в момент полного закупоривания пор отложившимися сульфидами металлов.

Отложение металлов на грануле происходит неоднородно: ближе к периферии отлагаются сульфиды ванадия, ближе к центру – сульфиды никеля (что согласуется с реакционной способностью ванадил- и никельпорфиринов) [153, 154], при этом доля углерода в отложениях может доходить до 20-30 %.

Исследование [137] показало, что дезактивация металлами в составе смол и асфальтенов тяжелой сырой нефти и остатков различны. Степень дезактивации металлами не всегда зависит от их концентрации, но зависит от природы этих металлов. Во-первых, металлы, включенные в полимерные фрагменты смол, не оказывают такого негативного влияния на катализатор, как металлы в составе асфальтеновой части. Возможно, эти металлы (Ni и V) в составе смол могут осаждаться на поверхности оксида алюминия, а не на активной фазе катализатора. Во-вторых, никельсодержащие соединения в сырье дезактивировали активные центры ГДС в меньшей степени, чем это делают соединения ванадия.

Авторами [155] исследована дезактивация катализатора, вызванная ванадием. Скорости реакций ГДС и ГДМ уменьшались с увеличением количества V. Снижение ГДС активности при введении V происходило быстрее, чем ГДМ. Авторы объясняют это явление тем, что ванадий дезактивирует центры ГДС, в то время как ГДМ может протекать на менее активных центрах, в том числе на самом сульфиде ванадия. Было найдено, что дезактивация пропиткой ванадием ниже, чем реальная дезактивация ванадием при аналогичных концентрациях в промышленном процессе. Таким образом, это предполагает, что на начальном этапе дезактивацию катализатора вызывает формирование кокса, тогда как на более поздней стадии, когда осаждение сульфидов металлов достаточно велико, эти сульфиды сами принимают участие в дезактивации.

В работе [147] показано сравнение катализаторов NiMo/Al₂O₃ и NiMo/SiO₂-Al₂O₃. Показано, что NiMo/SiO₂-Al₂O₃ обладает большей кислотностью и активностью в реакциях гидрирования. Это обуславливает большую активность в реакциях гидродеметаллизации. Асфальто-смолистые вещества, найденные в гидрогенизатах, отличались для исследованных образцов, так, для NiMo/Al₂O₃ катализатора они имели больший объем и обладали большей ароматичностью в отличие от найденных в гидрогенизате, полученном на NiMo/SiO₂-Al₂O₃ катализаторе.

В работе [156] изучалось влияние пористой структуры Ni-Mo/Al₂O₃ катализаторов гидродеметаллизации на активность В реакциях (ГДМ). Катализаторы показали хорошую активность по удалению металлоорганического никеля (Ni) и ванадия (V), когда они содержат поры 10-20 нм, но катализаторы с порами 10-20 и более 100 нм имеют более высокую активность по удалению V. Соединения c большими молекулами V могут быть эффективно гидродеметаллизированы на катализаторах, имеющих макропоры (более 100 нм). В то же время катализаторы с распределением мезопор по размерам 10-20 нм показывают более высокую активность в реакциях гидродеметаллизации крупных молекул Ni-органических соединений. Таким образом, реакции удаления асфальтенов описываются сложной кинетической моделью второго порядка, а

гидродеметаллизация предполагает использование степенных кинетических закономерностей, с порядком реакции, лежащим в интервале от 1,0 до 2,0.

1.1.8 Межмолекулярный перенос водорода и его использование при гидрооблагораживании углеводородных фракций

В исследовании [157] изучено проведение процесса гидродесульфуризации и гидрирования на модельных соединения ДБТ и 1- и 2-метилнафталинах, в качестве источника водорода в реакционной системе использовалась вода, подвергаемая конверсии в WGSR-процессе. Процесс эффективно может протекать при температурах 320-400°С и давлениях 3-5 МПа.

Авторами работы [158] показано, что селективность серии катализаторов, модифицированных калием, проходит через максимум при 280 °C, т.е. при данной температуре соотношение гидродесульфуризующей и гидрирующей активностей максимально. Следует отметить, что традиционно для катализаторов гидроочистки наблюдается рост ГДС и уменьшение ГИДА при увеличении температуры, так как реакции гидрирования экзотермичны. В проведенных исследованиях авторы не достигали термодинамических ограничений, присущих ГДС тиофеновых соединений [122], однако максимум селективности наблюдался, что может быть истолковано в ключе существования олефиновых углеводородов в системе в качестве соединений - доноров водорода для реакции ГДС.

Муравьиная кислота использовалась в качестве донора водорода in-situ в гидродеазотировании синтетического сырья [159], в гидродеоксигенации масел растительного происхождения [160].

В исследовании [161] авторами показана возможность переноса водорода от 2-метилпропанола к фурфуралю в процессе гидрирования на Ru/C катализаторах. Аналогичные свойства 2-пропанола были обнаружены в работе [162] при проведении реакции гидродеоксигенации модельного соединения лигнина.

Авторами [163] в качестве носителей водорода изучались метилтетрагидротиофены. В присутствии сульфидных катализаторов происходят

их превращения. Основным продуктом был 2-метилтиофен; пентены, пентан и C₅тиолы практически не наблюдались.

В работе [164] в качестве доноров водорода в процессе гидродеоксигенации при умеренной и высокой температуре (250–460 °C) и давлении (150–320 бар) выступали спирты, глицерин, тетралин и декалин. Использование доноров водорода обеспечивает альтернативу газообразному водороду в качестве реагента. Преимущество использования водородонорного растворителя заключается в более высокой конверсии продукта и более низкой прочности связи C-H по сравнению с H-H связью в молекулярном водороде. В исследовании до 1,3-2,5 % масс. водорода было получено из доноров водорода. Аналогичные свойства тетралина как донора водорода были выявлены в исследовании [165].

В исследовании [166] было проведено тринадцать испытаний прямого ожижения угля, семь каталитических и шесть некаталитических. В качестве доноров водорода использовались тетралин, 1-метилнафталин, ЛГКК, гидроочищенный ЛГКК, фракция С9+ и декалин, в качестве катализаторов использовались нанесенные в количестве 1% W, Fe и Mo. При испытании с использованием ЛГКК и катализатора общее количество растворимых в жидкости и н-гептане продуктов было на 20 % масс. выше, чем при использовании бурого угля без катализатора.

В работе [167] в качестве донора водорода использовался гидроочищенный легкий газойль каталитичекого крекинга. Показно, что при подготовке газойля желательно селективное гидрирование до нафтено-ароматических углеводородов, что снижает затраты водорода и энергии на стадии гидрирования и облегчает выделение водорода в процессе межмолекулярного переноса. Использование гидроочищенного ЛГКК позволило снизить выход кокса в целевом процессе с 14,32 до 1,19% масс. и увеличить конверсию с 55,49 до 67,41%.

1.2 Требования, предъявляемые к качеству вакуумных дистиллятов – сырья процесса каталитического крекинга и к гидроочищенной дизельной фракции

Требования к качеству дизельных фракций, получаемых в ГО определяются требованиями к качеству товарной продукции и нормируются Техническим регламентом [1]. В табл. 1.23 приводятся не все показатели качества, а только те, которые могут быть существенно улучшены в ГО, либо достигнуты только при ее применении.

Показатели качества гидроочищенных ВГ нормируются локальными техническими условиями и стандартами предприятий. Так эксплуатация блока ГО установки каталитического крекинга флюид (FCC) предполагает получение гидроочищенного ВГ с содержанием серы не более 400 (жесткий режим ГО) и не более 2100 млн⁻¹ (средний режим ГО) [168], однако практика показывает, что для производства компонента товарного бензина с содержанием серы менее 50 млн⁻¹ ГО необходимо проводить до содержания серы в сырье FCC на уровне 800 млн⁻¹, а для выпуска бензина с содержанием серы 10 млн⁻¹.

Таблица 1.23

Характеристика дизельного	Единица	Нормы в отношении			
		класса	класса	класса	класса
топлива	измерения	2	3	4	5
Массовая доля серы, не более	мг/кг	500	350	50	10
Массовая доля ПАУ, не более	процентов	-	8	8	8
Цетановое число, не менее	-	45	51	51	51
Цетановое число для дизельного					
топлива для холодного и	-	47	47	47	47
арктического климата, не менее					

Требования к характеристикам дизельного топлива

1.3 Взаимное влияние различных классов органических соединений при глубоком протекании реакций на сульфидных катализаторах гидроочистки

Процесс глубокой гидроочистки средних нефтяных фракций сопряжен с практически исчерпывающим химическим превращением сера-, азот-, кислородсодержащих соединений, а так же глубоким протеканием реакций

гидрирования полициклических ароматических углеводородов. Реакции многих из них обратимы и глубина протекания определяется условиями в реакционной системе, а для соединений с низкой реакционной способностью на первый план выходит активность катализатора и наличие ингибиторов в реакционной смеси.

Работы по взаимному влиянию компонентов реакционных систем в процессе гидроочистки немногочисленны и приходятся в основном на середину 2000-х, что связано с необходимостью получения дизельных топлив с содержанием серы менее 10 ррт и практически нулевым содержанием серы (NZSD).

Лишь несколько работ [169-172] посвящены исследованию взаимного влияния компонентов нефтяных фракций в процессе гидроочистки. В одной работе [173] в качестве объекта исследования используется сложная смесь тиофена, дибензтиофена, метил-И этилдибензтиофенов, диметил-И триметилдибензтиофенов. В основной части работ исследуются превращения индивидуальных соединений или их смесей. При исследовании реакции гидрогенолиза серосодержащих соединений (тиофена, ДБТ или 4,6-ДМДБТ), как пути реакций гидрогенолиза – рассматриваются два правило, прямая гидродесульфуризация (ГДС) или ГДС с промежуточным гидрированием. Показано, что как для ДБТ, так и для 4,6-ДМДБТ H₂S в большей степени ингибирует маршрут прямой гидродесульфуризации и в меньшей – стадию гидрирования [174, 175]. Стадия гидрирования подавляется за счет уменьшения числа анионных вакансий [175]. Однако в другом исследовании показано, что сероводород ингибирует маршрут прямой ГДС, но промотирует маршрут гидрирования [176]. Авторы объясняют это изменением силы и распределения центров гидрирования на поверхности кристаллита активной фазы. По мнению исследователей [177], сероводород других промотирует реакцию гидродесульфуризации. Механизм объясняется с точки зрения деформирования плит MoS₂. Сероводород ингибирует реакции гидрирования на катализаторах, для которых энергия связи Me-S высока и промотирует реакции гидрирования на тех, для которых энергия связи Me-S низка [178]. Для случая гидрирования олефинов

на CoMoS катализаторе, авторами [179] показано положительное влияние сероводорода.

Исследования реакций гидродеазотирования, когда в реакционной смеси присутствует как H₂S, так и NH₃, показывают, что оба этих соединения подавляют стадию гидрирования дибензтиофенов и азотсодержащих соединений [173, 180-183]. Сероводород так же подавляет реакции изомеризации, которые важны в случае стерически затрудненных производных дибензтиофена [184].

Алканы промотируют гидродесульфуризацию тиофена за счет образования интермедиатов, богатых водородом [185]. 1-гексен за счет конкурирующей адсорбции снижают ГДС 3-метилтиофена [186]. Обширные данные имеются по взаимному влиянию соединений азота и серы в реакционной среде, однако эти данные во многом противоречивы. Акридин, октагидроакридин, подавляет реакции гидродесульфуризации и гидрирования, эффект наблюдается при концентрации 20 ppm на азот [187]. Однако увеличение концентрации акридина приводит к росту скорости реакции ГДС. Карбазол подавляет реакции [188] гидродесульфуризации И гидрирования, наблюдается эффект самоингибирования при концентрациях до 50 ррт на азот [189]. Анилин, пиридин, хинолин [190-192], и смесь метилкарбазолов [193] подавляют стадию гидрирования за счет снижения подвижности SH-групп и числа вакансий при гидрогенолизе тиофена, ДБТ, 4-МДБТ и 4,6-ДМДБТ. При этом авторами [194] отмечается, что ключевым в активности сульфидного катализатора гидроочистки является как раз подвижность SH-групп, по их наблюдениям даже в катализаторе глубокой гидроочистки только 29% серы является подвижной. Карбазол и хинолин [195-197], а также сумма азотсодержащих соединений нефтяных фракций [198-200] подавляют маршрут гидрирования в большей степени, чем маршрут прямой десульфуризации даже при малых концентрациях азотсодержащего соединения или его производного (содержание хинолина 25-250 млн⁻¹ в расчете на азот) [201]. Однако индол преимущественно ингибирует маршрут прямой десульфуризации [202]. Хинолин подавляет маршрут гидрирования в большей степени, чем карбазол [203]. Соединения азота

подавляют маршрут гидрирования серосодержащих соединений, как за счет конкурентной адсорбции, так и за счет выделения аммиака [181]. Хинолин подавляет торлько бренстедовские кислотные центры (не затрагивая льюисовские), а образующийся аммиак – оба типа центров [204]. Смесь пиридина, карбазола. индола, хинолина характеризуется неаддитивным характером ингибирования (проявляется синергизм) [205]. Продукты гидрирования индола, индолина и о-этиланилина, прочно адсорбируются на центрах гидрирования, что ингибирует маршрут гидрирования в реакции дибензтиофенов, имеет место сильное самоингибирование при концентрации на азот по одним данным менее 22 ррт, по другим - менее 28 ррт [206, 207].

В работе [208] исследовано взаимное влияние хинолина, ДБТ И сероводорода. Показано, что присутствие H₂S в исходном сырье для реакции способствует превращению тетрагидрохинолина в о-пропиланилин, но оказывает значительное неблагоприятное влияние на разрыв связи С – N в о-пропиланилине с образованием продуктов С₉. Хинолин и ДБТ влияют друг на друга в реакциях удаления своих гетероатомов. Хинолин продемонстрировал значительный ингибирующий эффект на ГДС ДБТ, в которой он в основном влиял на маршрут гидрирования. Напротив, ДБТ усиливал превращение хинолина в продукты C₉. Авторы полагают, что эти эффекты возникли в результате стабилизации бренстедовских кислотных центров, вызванной устойчивой адсорбцией ДБТ на поверхности катализатора. В этом случае реакции гидрирования и разрыва связи С – N ароматических азотсодержащих соединений были более легкими для проведения над активными центрами, чем реакции гидрирования ИЛИ гидрогенолиза малореакционноспособных серосодержащих соединений. Реакции ГДС. ГДА предшествовали реакциям так как реакции ГЛС для малореакционноспособных серосодержащих соединений не могли происходить до тех пор, пока ароматические азотсодержащие соединения не были полностью превращены.

Авторами [209] показано, что в реакции ГДА о-пропиланилинов маршрут прямого деазотирования (разрыв связи Csp²-N) сильно ингибировался

присутствием серосодержащих соединения. При этом, присутствие серосодержащих соединения проявляют стимулирующий эффект на реакцию раскрытия кольца декагидрохинолина (разрыв связи Csp^3 -N). Основываясь на этом наблюдении, авторы пришли к выводу, что разрыв связи Csp^2 -N в основном происходит на сульфидной анионной вакансии и дигидро-о-пропиланилины также должны быть вовлечены в реакцию при расщеплении связи Csp^2 -N в о-пропиланилине, в то время как разрыв связи Csp^3 -N в основном происходит на S^{2-} и SH–группах при их одновременном участии.

Что касается ГДА 1,2,3,4-тетрагидрохинолина, то существуют два маршрута реакции: I: тетрагидрохинолин → декагидрохинолин → пропилциклогексиламин → пропилциклогексен → пропилциклогексан; II: тетрагидрохинолин → о-пропиланилин → пропилбензол/пропилциклогексан.

Хотя реакция раскрытия кольца декагидрохинолина усиливалась в присутствии серосодержащих соединений, однако они оказывали сильное ингибирующее действие на ГДА 1,2,3,4-тетрагидрохинолина.

Данное явление можно объяснить тем, что добавление серосодержащих соединения приводит к снижению скорости гидрирования ароматических соединений И увеличения скорости реакции раскрытия кольца Π тетрагидрохинолина, следовательно, селективность маршруту ПО увеличивается. Однако реакция разрыва связи Csp²-N и гидрирование опропиланилина будет ингибироваться серосодержащими соединения. Следовательно, реакция о-пропиланилина, которая является «тупиковой» в присутствии серосодержащих соединений, играет важную роль в ГДА 1,2,3,4тетрагидрохинолина.

В более ранней работе [210] авторы получили аналогичные результаты, однако отмечают, что реакция прямого деазотирования для анилинов протекает однозначно на ионах Мо в промежуточных степенях окисления. Эти центры обнаружены ИКС адсорбированного монооксида углерода после мягкого восстановления сульфидированного катализатора. Маршрут прямого деазотирования легко ингибируется H₂S. При введении кобальта скорость

реакции по маршруту прямого гидродеазотирования снижалась, однако не зависела от количества вводимого кобальта. В случае введения никеля наблюдается ингибирование маршрута прямого гидродеазотирования даже в присутствии сероводорода. Результаты указывают, что кобальт декорирует один тип ребер: либо S-ребра, либо Мо-ребра, что выражается в неполном промотировании плиты дисульфида. С другой стороны, Ni декорирует оба типа ребер. Реакция диметиланилина очень ценна, поскольку позволяет установить разницу в поведении никеля и кобальта, как промотеров.

В исследовании [106] показано, что центры прямого гидродеазотирования и гидродесульфуризации одинаково изменяют свою производительность как в случае MoS₂/Al₂O₃, так и в случае NiMoS/Al₂O₃, что свидетельствует об их одинаковой природе. Маршрут гидродеазотирования с предварительным гидрированием катализируется только краевыми центрами. На основе модели СТМ, авторы предполагают, что более высокая скорость реакций ГДС и ГДА связана с более высокой электронной плотностью на краевых центрах при наличии Ni.

В работе [211] авторами найдены зависимости электронной структуры серосодержащих и азотсодержащих соединений и их реакционной способности. Энергии адсорбции индола, хинолина, карбазола, акридина и их промежуточных продуктов гидрирования были рассчитаны на основе метода DFT. Результаты показали, что основности большинства промежуточных продуктов были выше, чем у исходных соединений. Однако энергии адсорбции не всегда имели корреляции с электронными плотностями. Исключения обычно появлялись у тех соединений, у которых были полностью насыщенные ароматические кольца или аминогруппы. Остальные соединения азота показали хорошая линейная зависимость между энергиями адсорбции и зарядами Хиршфельда, что указывает на взаимосвязь между силой адсорбции и природой соединений азота, определяемой электроотрицательностью гетероатома, структурой соединения и свойствами НСМО активных центров. При конкурентной адсорбции почти все азотсодержащие соединения и их интермедиаты иели энергии адсорбции выше,

чем у серосодержащих соединений с аналогичной структурой, особенно на угловых центрах или центрах на Мо-ребрах, что указывает на более интенсивную конкуренцию при адсорбции на этих типах центров в отличии от центров на Sребрах. Что касается побочных продуктов гидроочистки, то диссоциативная адсорбция H₂S может ингибировать функцию гидрогенолиза за счет блокирования атомов Мо активных центров; NH₃ может препятствовать гидрированию протонированием и конкурентной адсорбцией NH₄⁺ и подавлять функцию гидрогенолиза за счет конкурентной адсорбции, как сам по себе, так и в форме NH_4^+ .

[212] Авторами выполнены исследования влияния азотсодержащих соединений на результаты гидроочистки средних дистиллятов. Показано, что селективное удаление азотсодержащих гетероциклических соединений с помощью двухступенчатых экстракционных и адсорбционных методов позволяет добить практически полного их отсутствия. Основные азотсодержащие соединения, представленные в дизельном топливе, могут быть устранены путем кислотной обработки с помощью HCl (более селективна), либо H₂SO₄. Показано, что добавление азотсодержащих соединений в сырье, не содержащее соединения азота, при низкой температуре позволяет эффективно снижать содержание серы до уровня ULSD при более низкой температуре. При сравнении хинолина и индола эффект ингибирования при низкая температура (350 °C) был более выраженным, чем при более высокой температуре (365 °C и 380 °C), что указывает на более прочную адсорбцию основной молекулы при низкой температуре. Гидрирование азотсодержащего соединения является важным этапом перед его гидрогенолизом, при котором превращение делает молекулу нейтрального азотсодержащего соединения основной и является показателем того, что неосновные соединения азота также участвуют в ингибировании глубокой ГДС, в то время как основные соединения всегда сохраняются в виде основных.

Следует отметить, что авторами [213] показано, что наличие конкурентной адсорбции ароматических углеводородов, основных и нейтральных соединений

азота может приводить к различным скоростям формирования кокса. Так формирование кокса в случае основных соединений азота происходило в меньшей степени за счет якорной адсорбции по атому азота, в то время как нейтральные соединения азота практически не оказывали влияния на скорость формирования кокса и участие в этом процессе ароматических углеводородов – предшественников кокса.

В работе [214] авторы отмечают, что для катализа на сульфидах переходных металлов крайне важна ароматичность молекул, присутствующих в жидкой фазе сырья. Результаты подтверждают тесную связь между ароматичностью и основностью пятичленных гетероциклов и соединений типа пиридина и их реакционной способностью. Взаимодействие пятичленных гетероциклов и протона нарушает ароматичность и приводят к нестабильным соединениям, которые могут реагировать с водородом в процессе удаления N-, О- или Sгетероатомов. Соединения с низкой реакционной способностью имеют бензольное кольцо или сопряженную ароматическую систему, которая является стабильной. Неподеленная электронная пара азота пиридиноподобных соединений при протонировании приводит к снижению энергии системы, что дает более стабильное соединение. Такого рода стабилизация и приводит к отравлению катализатора в процессе гидроочистки.

ПАУ и продукты их гидрирования (например, 9,10-дигидрофенантрен) ингибируют маршрут гидрирования и прямой десульфуризации дибензтиофенов [215, 216]. Дибензтиофены подавляют реакции гидрирования за счет конкурентной адсорбции как с азотсодержащими соединениями, так и с ПАУ [217]. В одной из работ [218] показано, что фенол ингибирует реакцию ГДС, в другой [215] – напротив фенол и нафтол промотируют реакцию ГДС.

Мнения о роли сероводорода в случае гидрогенолиза кислородсодержащих соединений также противоречивы: согласно одной точке зрения сероводород поддерживает катализатор в активной форме [219], согласно другой - сероводород сильно ингибирует реакции ГДО, при этом подавляется маршрут прямого гидрогенолиза [220]. В работе [221] показано, что роль сероводорода как

ингибитора или промотора реакции зависит от соединения, которое подвергается фенола сероводород гидрогенолизу: так В случае ингибирует реакцию гидрогенолиза, а в случае циклогексанона и циклогексанола – промотирует. Роль сероводорода в низких концентрациях в реакциях гидрогенолиза азотсодержащих соединений сероводород промотирует положительна реакцию гидродеазотирования [222], при этом авторы отмечают, что в процессе реакции возможно обратимое преобразование центров гидрирования центров И гидродеазотирования.

Авторами [223] выполнено совместное моделирование и каталитические тесты CoMoS катализатора в реакциях гидродесульфуризации, гидрирования и гидродеоксигнации. Показано наличие конкурентной адсорбции 2-метилтиофена и 2,3-диметилбутена-2. Пары воды конкурируют с 2-метилтиофеном и олефином на М-ребре, при этом не конкурируют с 2-метилтиофеном на S-ребре. Более сильное ингибирующее действие СО на реакцию ГДС 2-метилтиофена и гидрирование олефина было продемонстрировано даже при создании очень давления СО. Эти низкого парциального эффекты также обусловлены между кислородсодержащими конкурентной адсорбцией соединениями И модельными молекулами бензина FCC. Значительно более сильные обнаружены ингибирующие эффекты для CO по сравнению H_2O . С приписываются более прочной адсорбции СО. Когда СО и вода вводились одновременно, отрицательное воздействие происходило только из-за присутствия СО и не изменялось для соотношений H₂O/CO ниже 200. За пределами этого значения было замечено небольшое воздействие воды на катализатор. Наконец, в этих рабочих условиях присутствие СО и воды по отдельности или в смеси не влияет на селективность ГДС/ГИД, которая является ключевым параметром для гидроочистки, например бензина FCC. Таким образом, CO следует идентифицировать как главный ингибитор для катализатора CoMoS, поскольку вода влияет на активность катализатора только в больших количествах.

Для кинетического описания систем с ингибиторами реакций, авторами [224, 225] были предложены общие подходы и методы математического

моделирования. В ходе исследования были разработаны точные решения общего класса кинетических уравнений ингибирования/отравления катализатора в реакторах со стационарным слоем в неравновесных условиях. Однопараметрическая математическая модель состоит из трех нелинейных дифференциальных уравнений в частичных производных, которые могут быть приведены к обыкновенным дифференциальным уравнениям первого порядка.

1.4 Активная фаза катализаторов гидроочистки

1.4.1 Модели активной фазы катализаторов гидроочистки

Промышленные гидрогенизационные процессы известны с середины 30-х годов XX века, первые катализаторы процесса гидроочистки применяются в промышленности примерно с середины прошлого века, однако и в настоящее время продолжаются интенсивные исследования структуры активной фазы. Наиболее плодотворными В ЭТОМ отношении были семидесятые И восьмидесятые годы XX века, когда буквально за несколько лет получили мощнейших инструментальную реализацию десятки физико-химических методов анализа. Это обусловило появление множества моделей активных центров катализаторов вообще и катализаторов гидроочистки в особенности. В литературе приводится сравнение различных моделей активной фазы и обсуждено их согласование с наблюдаемыми экспериментальными фактами. В табл. 1.24 представлены основные модели активной фазы, обсуждаемые ниже.

В 1950 – 60 годы происходило накопление экспериментального материала об общих закономерностях протекания гидрогенолиза связи С-S на данных катализаторах, а также интенсивно осуществляется поиск новых каталитических систем. Результатом систематизации закономерностей протекания реакции гидрогенолиза стало создание первой модели активной фазы – «монослойной».

Согласно монослойной модели молибденовые частицы связаны с поверхностью Al_2O_3 через атомы кислорода, образуя монослой. Заряд ионов Mo^{6+} компенсируется слоем ионов O^{2-} . Со (в виде Co^{2+}) замещает ионы Al^{3+} в носителе, увеличивая стабильность Мо монослоя. Впоследствии было показано,

что нахождение промотора в носителе (фактически в виде алюмоникелевой или алюмокобальтовой шпинели) делает его неактивным в катализе.

Таблица 1.24

Nº	Название модели	Тип катализатора	Положение промотора, активные центры	Источник
1	Монослойная модель	Co(Ni)Mo(W)	Промоторнаходитсявмассивеносителя.Наповерхностинаходятсятолькосоединениямолибдена	[25]
2	Псевдоинтерколяции	Co(Ni)Mo(W)	Сульфид промотора декорирует ребра дисульфида молибдена. В качестве промотра могут выступать и модифицирующие добавки.	[226, 227]
3	Со-Мо-Ѕ фаза I типа Со-Мо-Ѕ фаза II типа	Co(Ni)Mo(W)	Сульфид промотора декорирует ребра дисульфида молибдена	[228- 233]
4	Смешанные сульфиды (фаза Шевреля)	Co(Ni)Mo(W)	Сульфид промотора распределен в дисульфиде молибдена. Увеличение активности объясняется переносом электронной плотности от Со(Ni) к фазе сульфида молибдена, наличие дефектов структуры кристалла также приводит к росту каталитической активности.	[226, 234- 238]
5	Модель «Только Со»	Co(Ni)	Кобальт, либо никель сами способны проявлять активность, сравнимую с АКМ или АНМ катализаторами.	[239- 241]
6	Модель дисперсного состояния дисульфида молибдена.	Co(Ni)Mo(W)	Сульфид промотора декорирует ребра дисульфида молибдена. Роль промотора состоит в	[226]

Модели активной фазы катализаторов гидроочистки

Окончание таблицы 1.24

			увеличении дисперсности дисульфида молибдена за счет ограничения скорости его роста в процессе сульфидирования.	
7	Модель дистанционного управления (ранее известна как модель контактного синергизма)	Co(Ni)Mo(W)	Сульфид промотора располагается отдельно от дисульфида молибдена, синергизм обусловлен явлениеми переноса активированного водорода.	[242- 246]
8	Динамическая модель	Co(Ni)Mo(W)	Промотор перемещается синхронно с атомами серы с одного ребра дисульфида молибдена на другое, при этом формируются вакансии.	[247]
9	Модель сульфидного биметаллического соединения	Co(Ni)Mo(W)	Активная фаза представлена системой сульфидов молибдена и промотора, в общем представляющих собой электронейтральный кластер.	[248]

Параллельно с монослойными моделями появились и развивались модели базирующиеся на представлениях о сульфидной форме катализаторов MoS_2 : с одной стороны это интеркаляционные модели, с другой – разделенные в пространстве фазы MoS_2 и Co_9S_8 (синергетическая модель, впоследствии названная моделью «дистанционного управления»).

В работах [249, 250] предложена "интеркаляционная" модель, которая предполагает, что атомы промотора внедряются в октаэдрические пустоты между слоями WS₂. Слой дисульфида активного компонента состоит из двух плотно упакованных слоев серы, между которыми в тригонально-призматическом окружении находятся атомы металла. В псевдоинтеркаляционной модели [251] внедрение Со может происходить на краях кристаллитов MoS₂, где окружение атомов Мо неполное, в результате чего происходит компенсация избыточного отрицательного заряда ионов серы. При этом они стабилизируют малые

кристаллиты MoS₂, предотвращая потерю серы. Как и в «монослойной» модели, в рассматриваемых моделях предполагается, что активным центром является катион Mo³⁺, а роль промотора (Со или Ni) заключается в содействии в формировании этого катиона:

$$\mathrm{Co}^{0} + 2 \mathrm{Mo}^{4+} \rightarrow 2 \mathrm{Mo}^{3+} + \mathrm{Co}^{2+}$$

Предположение о том, что активностью в прямом удалении серы обладает только сам дисульфид молибдена, имеющий слоистую кристаллическую структуру, стало основой для создания «реберно-обручевой» модели. Согласно этой модели «ободковые» центры активны в гидрировании, а «краевые» - в реакции прямого удаления серы.

Природа синергетического действия Со заключается в возможности перехода электронов от Со к Мо, который обеспечивается контактом между фазами Co_9S_8 и MoS_2 . По мнению авторов, активные центры СоМо/Аl₂О₃-катализатора расположены на границе этих фаз. Роль Со состоит также в более эффективном распределении кристаллитов MoS₂. на поверхности катализатора. Вместе с тем, атомы Со, находящиеся на краях кристаллита, могут повышать стабильность атома серы с ненасыщенными связями. В дальнейшем эта модель была усовершенствована и получила название модель «дистанционного управления» (remote control model). Согласно этой модели, на частицах Co₉S₈ происходит диссоциация молекулярного водорода, после чего атомарный водород путем спилловера передается на фазу MoS_2 , активируя и регенерируя находящиеся на ней центры гидрирования и гидрогенолиза C-S связи.

Модель сульфидного биметаллического соединения (СБМС) предложенная Старцевым А.Н. с сотр. в серии работ [252-256], создана на основе исследований катализаторов, нанесенных на «сибунит» - активированный уголь [252]. Можно полагать, что модель СБМС - это частный случай модели «Со-Мо-S-фазы» для углеродного носителя.

Процессы формирования анионных вакансий являются динамическими и начинаются при активации катализатора (где - вакансия аниона):

$$\mathrm{Ni}^{2+}\mathrm{S}^{2-} + \mathrm{H}_2 \rightarrow \mathrm{H}_2\mathrm{S} + \mathrm{Ni}^0$$

$$\mathrm{Ni}^{0}$$
 + 2Mo⁴⁺ \rightarrow Ni^{2+} + 2Mo³⁺

Сравнительно недавно установлено [11, 257], что наиболее активным компонентом $Co(Ni)MoS_x/A1_2O_3$ катализаторов являются небольшие кристаллиты MoS_2 , представляющие собой монослои или короткие слоистые упаковки. Наиболее активными каталитическими центрами являются атомы Co(Ni), связанные сульфидными мостиками с поверхностью этих образований. Это соединение было открыто группой исследователей под руководством Н.Торѕое и получило название «фаза CoMoS». Было установлено, что обнаруженное ранее оптимальное мольное соотношение Co/(Co+Mo) = 0.3 объясняется тем, что в этом случае все краевые позиции кристаллита MoS_2 покрыты Co или Ni. Точная природа этих краевых центров не установлена.

Проведенные недавно исследования методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) позволяют наблюдать изображения нанокластеров MoS₂, «CoMoS» [258, 259] и «NiMoS» с разрешением на атомном уровне (**рис. 1.13**).



Рис. 1.13 Изображение СТМ "CoMoS" (*a*), MoS₂ (*b*), "NiMoS" (*г*) Получено с помощью сканирующей туннельной микроскопии; шариковая модель единичного слоя "CoMoS" (*б*) [228].

В сочетании с квантово-химическими вычислениями методом теории функционала плотности (density-functional theory, DFT) была получена очень

детальная информация об устойчивой структуре краевых поверхностей MoS₂, Co(Ni), формировании промотирующем влиянии сульфидных вакансий. активации водорода и взаимодействии между органическими соединениями и активными центрами [260]. Методом СТМ показано, что в нанокластерах «CoMoS», образующихся В катализаторах гидродесульфуризации, Co преимущественно локализуется на S-ребрах усеченных кристаллов MoS₂ (так называемые «S-грани», **рис. 1.13, б**). Кобальт увеличивает электронную плотность на мостиковом атоме серы, что приводит к росту способности серы связывать атом водорода. Гетеролитическая диссоциация на паре Со–S более экзотермична, чем на паре Мо-S, в которой мостиковая сера связана с молибденом и атомом кобальта. Эти результаты показывают, что кобальт, как центр адсорбции, усиливает активацию водорода и увеличивает способность атомов серы связывать протоны. Это согласуется с многочисленными исследованиями кислотности поверхности при использовании аммиака в качестве молекулы-зонда. Кислотность кобальтовых центров ниже, чем молибденовых при одинаковой координации серы, основность атомов серы, связанных с атомами кобальта выше, молибдена. Ha чем с атомами краевой поверхности, связываных промотированной Ni, связь серы с атомом никеля неустойчива; таким образом, пара S-Ni недоступна для активации водорода. Это может объяснять, почему промотирование кобальтом ускоряет обмен H_2 - D_2 , а замещение Ni – нет.

Дисульфид молибдена имеет слоистую структуру (**рис. 1.14**), в которой одиночные слои Mo^{4+} расположены между двумя слоями плотно упакованных анионов S²⁻. В кристаллите слоистой структуры каждый атом молибдена окружен шестью атомами серы в тригонально-призматической координации, где каждый атом S связан с тремя атомами Mo [11]. Предполагается, что активные центры располагаются на поверхности ребер и содержат координационно-ненасыщенные атомы Mo и атомы серы. Эти ребра в условиях реакции неустойчивы [261]: водород может реагировать с серой, образуя анионные вакансии или координационно-ненасыщенные центры. Активные центры представляют собой сульфидные вакансии.



Рис. 1.14. *а*: ЭМ –изображение полислойных нанокластеров MoS₂ (модельная система).

 1 - 1000 Åx1000 Å; *2* - 69 Åx70 Å.

 б: полислойный кристаллит MoS₂ в виде шаровой модели

 1 – вид сверху; *2* – вид сбоку (адаптировано из [232])

Такие анионные вакансии способны связывать и H_2S , поэтому ингибирующий эффект H_2S может быть объяснен его конкуренцией с другими серосодержащими соединениями за активные центры.

На основании результатов расчетов структуры бинарных сульфидов, MoS₂ и «CoMoS» катализаторов методом теории функционала плотности авторы [262] сделали вывод, что энергия связи Me-S имеет первостепенное значение для каталитической активности. Промотирующий эффект Со был объяснен уменьшением энергии связи Mo-S [244], вследствие чего возрастает число активных центров, которыми считаются, по-видимому, сульфидные вакансии, образующиеся в среде водорода.

Подвижность серы, т.е. способность фазы к образованию вакансий, по авторов [263], является ключевым параметром, мнению определяющим деятельность катализаторов в ГДС и гидрировании. Различия каталитической коррелировали с восстанавливаемостью, определенной активности как количество серы, удаленной из катализаторов водородом при 573 К. Эффект промотирования объяснен различиями в энергии связи серы с активной фазой. Однако получены данные [265], позволяющие заключить, что сульфидные кластеры могут включать активные центры, которые не являются сульфидными вакансиями, а представляют собой полностью координированные с серой центры

со свойствами, подобными металлическим. Высказано предположение [266], что реакции ГДС тиофена могут протекать на базальной плоскости MoS_2 , имеющего бездефектную структуру с искаженным окружением Мо. Данное положение подтверждается авторами [267], однако они отмечают, что превращения на базальной плоскости CoMoS катализаторов в реакциях ГДС и ГДА могут быть обусловлены ее активацией изолированными атомами Со, что также способствует образованию вакансий и образованию связей Со-Мо-S. Таким образом, в качестве активных центров в реакциях ГДС и ГДА могут выступать как краевые центры, так и базальные участки поверхности. Вакансии на металлических центрах демонстрируют более низкие энергетические барьеры для элементарных реакций и позволяют реакциям протекать при относительно низкой температуре.

Авторами [268] с помощью расчетов в расширенном методе Хюккеля исследовано влияние введения металлических атомов M (= Fe, Co, Ni, Cu) внутрь ненанесенного катализатора Mo – W – S на образование металлических состояний атомов. Результаты показывают, что добавление M-атомов с образованием триметаллических соединений M – Mo – W – S увеличивает доступность электронов на уровне Ферми. Однако отмечается, что положение M-атома в конфигурации также изменяет величину этого эффекта. На основе анализа структуры энергетических зон, полной и прогнозируемой плотности состояний можно было обнаружить перекрытие (гибридизацию) в непосредственной близости от уровня Ферми конфигурации Mo – W – M – S. По сравнению с катализатором Mo – W – S, эта гибридизация становится более сильной, поскольку атомы M вводятся на поверхность S-слоя, а также интеркалируют между плоскостями сульфидной фазы.

В работе [269] рассмотрены типы активных центров сульфидной фазы и их взаимодействие с серосодержащими соединениями. Показано, что для небольших серосодержащих соединений, таких как тиофен и бензотиофен, можно обнаружить, что краевые центры - это основные активные центры реакции. На краевых центрах протекание реакции ГДС тиофена и дибензотиофена может быть реализовано без формировании координационно-ненасыщенного центра. В

частности, тиофен реализует маршрут прямой десульфуризации без реакций предварительного гидрирования. Напротив, бензотиофену трудно достичь прямого обессеривание на краевом центре, поскольку необходимо предварительное гидрирование. Для крупных серосодержащих соединений, таких как ДБТ и 4,6-ДМДБТ, оба центра (brim и координационно-ненасыщенный центр) могут участвовать в процессе ГДС. Найдено, что краевые центры могут эффективно проводить гидрирование бензольного кольца, в то время как координационно-ненасыщенный центр способствует последующему разрыву гетероатомной связи. По результатам этого исследования прямая ГДС ДБТ требует преодоления барьера только в 34,61 ккал/моль. Формирование координационно-ненасыщенного центра на S-ребре на CoMoS фазе выгодно. Следовательно, прямое обессеривание является основным путем реакции ДБТ на CoMoS активной фазе. Однако на разных активных фазах основной путь реакции ДБТ может определяться скоростью формирования этих центров, которые могут проводить прямую ГДС. В отличие от молекулы ДБТ, прямая ГДС на координационно-ненасыщенном центре для 4,6-ДМДБТ ограничена, поскольку необходимо преодолеть относительно высокий энергетический барьер (43,88 ккал/моль), что затрудняет для 4,6-ДМДБТ прохождения маршрута прямой ГДС. Следовательно, для малореакционноспособных серосодержащих соединений, таких как 4,6-ДМДБТ, становится более существенным синергетический эффект центров brim и координационно-ненасыщенного центра.

Роль промотора в реакциях гидродеазотирования хинолина рассмотрена в исследовании [270]. Авторы исходят из положения, что существует два типа активных центров в реакции гидродеазотирования, один из которых реализует реакции гидрирования (представлен координационно ненасыщенными и краевыми центрами) и другой – реакции деазотирования (представлен Мо – SH кислотными центрами и Mo-S^{2–} основными льюисовскими центрами). Данное положение базируется на основе двух наиболее доказанных механизмов расщепления связи C-N, в частности по механизмам элиминирования Хофмана и нуклеофильного замещения. Каждый разрыв связи C-N фактически требует

совместной работы кислого центра –SH и соседнего основного центра S^{2-} . По результатам оценки активности и селективности авторы делают вывод, что как монометаллический катализатор, так и биметаллический катализатор обладают отличной гидрирующей активностью, но только тогда, когда края плит MoS_2 декорированы атомами Ni, образуется фаза NiMoS, обладающая обеими типами центров. Таким образом, ключевым фактором, влияющим на общую активность ГДА, является способность катализатора к гидрогенолизу C-N связи. Данное положение иллюстрировано на **рис. 1.15**.



Рис. 1.15. Схема влияния Ni промотора на активность катализатора в реакции гидродеазотирования [270]

Ранее авторами [271] на основе кинетических исследований показано, что включение никеля в сульфидный вольфрамовый катализатор влияет на свойства активного центра, принимающего участие в реакции гидродеазотирования, при этом введение промотора не влияет на природу центра, на котором реализуется замещение -NH₂ на -SH в метилциклогексиламине.

Атомы Ni заменяют часть атомов Mo на краях плит MoS_2 , что с одной стороны способствует активации водорода и тем самым промотирует реакции между активированным водородом и частицами Mo-S для получения большего количества кислых Mo-SH центров, и, с другой стороны, увеличивает электронную плотность на соседних основных Mo-S²⁻ группах с помощью

допирования электронов с d-орбитали атомов Ni. Эти два эффекта вместе способствуют гидрогенолизу C-N связи.

Данную точку зрения разделяют и авторы [272]. Ими было показано, что реакция гидродеазотирования декагидрохинолина протекает через согласованное взаимодействие кислотных групп Mo-SH и соседних с ними основных Mo-S²⁻, а в присутствии ДБТ, параллельное превращение ДБТ по маршруту прямой десульфуризации может помочь восстановить группы Mo-S²⁻ и группы Mo-SH и, таким образом, ускоряют скорость разрыва связи C (sp³)-N гетероциклического соединения. Кроме того, способность атомов Ni активировать водород в NiS_x частицах или NiMoS фазе в биметаллических катализаторах могут дополнительно обеспечивать высокую ГИД активность, что является еще одной причиной роста скорости ГДА реакций.

Методом непериодического расчета DFT в работе [273] изучено замещение атома серы аммиаком на координационно-ненасыщенном центре нанокластера Ni-Mo-S. Замещение наиболее предпочтительно протекает на Ni-S-ребре в стабильном состоянии активной Ni-Mo-S фазы. После замещения серы на томе Ni аммиак вызвает серьезные стерические затруднения для реагентов, снижает энергию адсорбции и повышает энергию активации процесса ГДС. Кроме того, замещение влияет в большей степени на Ni-S-ребро, чем на Ni-Mo-ребро, т.е. ингибирует замещение центры ГИД больше, центры прямой чем десульфуризации. Если процесс активации водорода Ni-Mo-ребре протекает стабильно, то замещение аммиаком протекает нестабильно и с достаточно низкой скоростью. Для уменьшения дезактивации катализаторов можно: во-первых, количество Ni-S-ребер, однако это негативно отражается на сокращать активнорсти катализатора в реакциях гидрирования, во-вторых, проводить реакции гидрирования до реакций гидрогенолиза, например при пакетной загрузке сначала катализатора ГДА, а затем ГДС.

Авторы [274] указывают, что концентрация промотированных Ni активных центров, их первоначальная структура и доступность - основные параметры, определяющие активность катализаторов в реакциях гидроочистки. Зависимость

активности сульфидных Ni-Mo-W катализаторов от структуры активных центров в превращениях о-пропиланилина, хинолина и дибензотиофена носит сложный характер. В целом, большая площадь поверхности, короткие плиты $Mo(W)S_2$ и низкое содержание Ni на поверхности приводят к высокой активности в реакциях гидроочистки. Площадь поверхности и поглощение NO связаны с концентрацией доступных активных центров, тогда как размер $Mo(W)S_2$ кристаллов и содержание W и Ni определяют собственно активность этих центров. То есть однородное распределение Ni по объему катализатора связано с декорированием Ni, тогда как высокая активность в гидрировании WS_2 требуется для преобразования полициклических ароматических соединений.

Если существует достаточное количество промотированных Ni ребер $Mo(W)S_2$, то наличие доступных центров доминирует в превращениях опропиланилина и дибензотиофена в его присутствии. Однако, в процессе превращений хинолина и дибензотиофена в присутствии хинолина, наиболее активными являются короткие ребра, которые содержат W и высокие концентрации Ni в краевых положениях.

Методом сканирующей туннельной микроскопии авторами [275] показано. что пиридин и хинолин сильно адсорбируются в виде ионов пиридиния и хинолиния на S-ребрах. Что касается катализатора MoS_2 , то наличие физически адсорбированных молекул пиридина и катионов пиридина обнаружено для полностью или частично восстановленного S-ребра и атомов водорода, адсорбированных на этом ребре. В случае наночастиц CoMoS количество ионов пиридиния, наблюдаемых на S-ребрах, может указывать на распределение SHгрупп. Поскольку ионы пиридиния занимают позиции между двумя атомами серы на S-ребре, то молекулы блокируют два соответствующих центра предотвращая адсорбцию любой другой молекулы на его периферии как минимум на два атома серы, поскольку молекулы пиридина могут обмениваться местами между собой. Для молекулы хинолина на MoS_2 или наночастицах CoMoS возможны два различных случая. Найдено, что подвижность ионов хинолиния вызывает блокировку как минимум трех центров на S-ребре. Следовательно, молекулы

пиридина и хинолина могут ингибировать маршрут гидрирования больше, чем маршрут прямого обессеривания, поскольку они сильно адсорбируются на активном S-ребре через SH-группы, где они протонированы. Эти результаты также указывают на угловые центры в CoMoS в качестве активных центров для глубокой ГДС, поскольку они, по-видимому, не подвержены сильному влиянию азотсодержащих ингибиторов.

Влияние степени промотирования и типа промотируемых ребер активной фазы на активность в реакциях гидродеазотировния исследована методом функционала плотности в [276]. Показано, что реакции ГДА хинолина протекают на различных промотированных Ni ребрах MoS₂. Активные центры, которые могут проводить реакции образования 1,2,3,4-тетрагидрохинолина и 5,6,7,8первые тетрагидрохинолина являются различными, преимущественно распоожены на Ni-S-ребрах 50% степенью промотирования, вторые – на Ni-Mребрах со 100% степенью промотирования. Таким образом, селективность по двум указанным маршрутам реакции определяется морфологией активной фазы. Глубина протекания реакции так же определяется типом ребра. Так Ni-M-ребро со 100% промотированием может способствовать дальнейшей реакции гидрирования 5,6,7,8-тетрагидрохинолина до декагидрохинолина, в то время как Ni-S-ребро с 50% промотированием проводит дальнейшее гидрирование 1.2.3.4не ГДА тетрагидрохинолина. процессе превращения В для интермедиатов необходимы так же различные ребра. Для превращения о-пропиланилина нужно Ni-M-ребро со 100% промотированием, а для пропилциклогексиламина Ni-Sребро с 50% промотированием. Сульфидные анионные вакансии над S-ребром играют важную роль в разрыве связи С – N. Возможен так же механизм, предполагающий участие нескольких активных центров: S-края с реадсорбцией на М-крае, либо раскрытия цикла с последующей σ-адсорбцией по атому азота.

Примеительно к гидрированию бензола выполнены исследования влияния степени промотирования в работе [277]. Для непромотированной поверхности (0% Ni), для стабильной адсорбции бензола требуется не менее три поверхностных кооррдинационно-ненасыщенных центра. Однако в рабочих

поверхность МоS₂ представляет собой только условиях шестикратно координированные атомы Мо, а введение никеля способствует созданию стабильных координационно-ненасыщенных центров. Для поверхности, промотированной никелем установлено, что прочность адсорбции бензола зависит от степени промотирования. С увеличением поверхностной концентрации Ni (от 0 до 50%), перенос электрона от бензола к поверхности увеличивается, а энергия адсорбции увеличивается от -2,79 до -3,19 эВ. Однако чрезмерное содержание Ni приводит к совершенно противоположной тенденции. Энергия адсорбции резко снижается до -0,79 эВ на поверхности, промотированной 100% Ni, что указывает на то, что бензол адсорбируется физически на этой поверхности. В результате только частично промотированные Ni MoS₂катализаторы проявляют каталитическую активность при гидроочистке, а степень промотирования Ni должна быть равна или менее 50%.

Авторами [278] исследованы отличия в формировании CoMoS и CoWS фаз катализаторов. Показано, что декорирование Со краевых центров частиц WS₂ значительно ниже, чем у частиц MoS₂, что приводит к меньшему количеству фазы Co-W-S в катализаторе, чем Co-Mo-S. Степень блокирования краевых центров частиц WS₂ больше, чем у MoS₂, частицами сульфида Со при высокой содержании Co (> 5 % масс.). Эти особенности каталитической структуры Co-WS₂ объясняют более низкую ГДС активность, чем у Co-MoS₂, несмотря на аналогичную внутреннюю активность Co-W-S и Co-Mo-S. Температура сульфидирования W намного выше, чем у Co, что приводит к обширному образованию стабильно неактивных сегрегированных сульфидов Со до образованием частиц MoS₂ параллельно с сульфидированием Co, что приводит к образованию Co-Mo-S фаз.

В работе [279] рассмотрены различия в промотировании Со и Ni. Показано, что в условиях ГДС равновесная морфология нанокристаллита близка к шестиугольнику для CoMoS фазы, тогда как для NiMoS фазы – это деформированный шестигранник (с долей М-ребра, равной 0,65). Ni расположен

преимущественно в тетраэдрическом окружении на М-ребре. Аналогичное тетраэдрическое окружение для Со преимущественно находится на S-ребре. Смешанные центры Со – Мо преимущественно расположены на М-ребре, в то время как смешанные центры Ni – Мо могут располагаться на обоих ребрах, находясь в конкуренции с краями, полностью декорированными Ni. Данное наблюдение полностью согласуется с результатами [280], авторы полагают, что эта разница может быть причиной принципиальных различий в поведении двух типов промоторов.

Полная промотора будет сегрегация происходить В сильно восстановительных условиях или при высокой температуре, что соответствует которые обычно не достигаются условиям реакции, В традиционной гидроочистке, однако этот эффект необходимо учитывать при более жестких условиях реакции.

Авторами [281] показано, что в современных промышленных катализаторах гидроочистки Co – Mo – S и Ni – Mo – S атомы промотора однозначно занимают места на всех <100> краевых участках многослойных нанокристаллов MoS₂ гексагональной формы. Напротив, для однослойных нанокристаллов MoS₂ обнаружено, что атомы промотора Со прикрепляются преимущественно на конце S-края и отсутствуют на окончании края Мо. Это очевидное несоответствие между однослойными и многослойными нанокристаллами MoS₂ объясняется последовательностью 2Hнанокристаллов MoS_2 , укладки которые последовательно открывают чередующиеся окончания Мо- и S-края в любом из низкоиндексных направлений. Таким образом, для катализаторов многослойные нанокристаллы Co – Mo – S и Ni – Mo – S описываются как суперпозиция однослойных структур Co - Mo - S и Ni - Mo - S с атомами промотора, расположенными на концах S-слоя краев. Предполагается, что разные слои в многослойных нанокристаллах MoS₂ обеспечивают разную каталитическую функциональность. Схожесть структур, промотированных Со и Ni, обнаруженная в данном исследовании, предполагает, что различная реакционная способность,

обусловленная разными атомами промотора, вероятно, связана с электронными эффектами.

Таким образом, достаточно надежно установлено, что активными центрами катализаторов гидроочистки являются анионные вакансии (координационноненасыщенные центры), атомы Мо или сочетание атомов Мо-Co(Ni). Установлено, что морфология кристаллитов MoS₂ и количество активных центров зависит от внешних условий – температуры, давления и состава газовой среды.

1.4.2 Основные этапы формирования активной фазы и их влияние на каталитическую активность катализаторов.

Синтез высокоактивных сульфидных катализаторов является сложным многоступенчатым процессом, осуществление которого невозможно без глубокого знания физико-химических свойств исходных, промежуточных и конечных соединений, а так же применения современных методик физикохимического анализа.

Основными этапами исследования высокоактивных катализаторов являются:

1. выбор носителя и способа его подготовки и модифицирования;

2. выбор предшественника активной фазы и способа его нанесения, изучение его физико-химических свойств;

3. выбор способов и режимов сульфидирования оксидных катализаторов, исследование полученной системы;

4. испытания полученных образцов, исследования in-situ.

Для внесения предшественника и модификаторов активной фазы на поверхность носителя используются различные способы. Существует несколько разных способов введения предшественника активной фазы: соосаждение, соэкструзия, пропитка.

Как показал ряд исследований [282] традиционный метод соосаждения дает неудовлетворительные результаты по каталитической активности и механической прочности получаемых образцов оксидных катализаторов.

Компромиссным методом введения активных компонентов является соэкструзия. Однако и данный метод имеет свои значительные недостатки:

- трудно добиться достаточно равномерного распределения предшественника активного компонента;

- при термической обработке происходит миграция активного компонента в толщу носителя с образованием соединений типа шпинели.

Существует так же различные варианты пропитки носителя растворами Постадийная активных компонентов. пропитка носителя является нетехнологичным методом приготовления катализаторов, т.к. при этом возникает необходимость проведения промежуточных стадий сушки и прокалки, что естественно связано с затратами энергоресурсов и непроизводительной тратой времени персонала. Однако ее применение обоснованно для приготовления высокопроцентных катализаторов. Как показано в работе [283], использование метода пропитки совместным разбавленным раствором предшественников активной фазы в два последовательных этапа и применение выдержки (матурации) в течении более 1 ч и не более 4 ч, а так же контролируемая скорость сушки позволяет получить катализатор с онородным концентрационным профилем по сечению гранулы. Применение концентрированного раствора в одну ступень всегда возможно по следующим не причинам: ограничения массопереноса в порах, как следствие более длительное время пропитки, неоднородность пропитки из-за высокой вязкости пропиточного раствора и его нестабильности.

Пропитка стабилизированным совместным раствором требует высокой технологической культуры, точных аналитических методов определения концентраций компонентов раствора и стабилизатора, так как любая система, включающая в свой состав стабилизатор является чувствительной к внешним воздействиям (изменение pH среды, температуры, изменение концентрации отдельных компонентов).

Пропитка совместными растворами является самой технологичной из перечисленных, однако она не всегда гарантирует генезис предшественника
активной фазы на молекулярном уровне, поэтому катализаторы, полученные таким способом уступают катализаторам, полученным полностью металлокомплексным способом нанесения.

Наиболее прогрессивным методом нанесения предшественников активной фазы является пропитка носителя раствором металлокомплексного соединения [284], включающего в свой состав молибден, модификатор и промотор (в идеальном случае), либо зачастую молибден и модификатор, а так же ионы промотора, находящиеся в составе пропиточного раствора. К классам таких соединений относятся гетерополисоединения молибдена (вольфрама) различной структуры. Их использование для синтеза катализаторов будет рассмотрено ниже.

Важной особенностью катализаторов гидроочистки является прочность связывания поверхностных комплексов с носителем. Результатом прочной адсорбции на поверхности является формирование трудновосстанавливаемой фазы, что, в конечном счете, ведет к формированию малоактивных катализаторов. Решение проблем, вызываемых этим явлением имеет два направления развития: модифицирование носителей и использование альтернативных видов носителей (см. раздел 4). Поверхностные соединения Мо невозможно полностью перевести в раствор даже после тщательной промывки катализаторов водой. Промывка катализаторов после стадии сорбции водой или водными растворами некоторых соединений преследует другие цели:

1. удаление избытка активного компонента из порового пространства носителя;

2. исследование поверхностных соединений;

3. придание однородности распределению предшественника активной фазы.

Ключевым моментом технологии приготовления катализаторов является формирование активного компонента или его непосредственного предшественника со строго определенным атомным соотношением металлов на любом участке поверхности носителя. Только в этом случае можно ожидать наиболее высокой активности катализаторов в виду резко выраженного

синергизма: отклонение стехиометрии Ni(Co):Мо в ту или иную сторону приводит к значительному снижению активности.

Решение представленной задачи значительно усложняется при получении катализаторов с заданным распределением активного компонента. В связи с тем, что в условиях сорбции одного металла поверхностные соединения другого металла десорбируются в раствор, обычно используют прием адсорбционной равновесной пропитки, либо непрерывной фильтрационной пропитки [285], возможно также использование распылительной сушки [286]. Эти приемы позволяют достичь высокой однородности распределения компонентов и самым, каталитическую активность конечных образцов повысить, тем катализаторов. Существенной при этом является концентрация предшественников активной фазы в используемых пропиточных растворах. В работе [287]. было показано, что даже при низкой концентрации Ni²⁺ (0,05 M) может быть достигнуто однородное распределение ионов в на поверхности алюмооксидного носителя с высокой удельной поверхностью и объемом пор. Однако с точки зрения приготовления катализатора гидродесульфуризации выгодно достигать более времени однородного короткого распределения ионов, чем продолжительность процесса пропитки. Для экструдатов диаметром 1,2 мм и длиной 5-6 мм такое время достигается уже при концентрации Ni^{2+} 0,2M. Дальнейшее увеличение концентрации ионов приводит к почти мгновенному Следовательно, однородному распределению ионов. при приготовлении катализатора гидроочистки, для пропитки которого используются растворы с концентрацией ионов 0,3М и выше, вопрос об однородности пропитки не возникает.

Режим сушки катализаторов играет исключительно важную роль, поскольку перемещение раствора в поровом пространстве носителя может существенно изменить характер распределения активного компонента на поверхности пор и в объеме зерна катализатора. Доля вещества, вынесенного из тонких пор в макропоры или на внешнюю поверхность гранулы носителя, зависит от

интенсивности сушки, концентрации и вязкости раствора, пористой структуры и природы носителя.

Применительно к катализаторам гидроочистки «медленный» и «быстрый» режимы сушки имеют свои преимущества и недостатки. При «медленной» сушке соли раствореных металлов выносятся из мелких пор в более крупные, что благоприятствует формированию активного компонента на доступной для протекания каталитической реакции поверхности зерна катализатора. Однако осаждение солей при этом может происходить в виде грубодисперсных не смешивающихся дру с другом фаз из-за различной растворимости солей Мо и Ni(Co). Режим «быстрой» сушки может обеспечить формирование достаточно дисперсных фаз, содержащих соли наносимых металлов. Но при этом значительная часть металлов может остаться в тонких, недоступных для катализа порах. В режим сушки наиболее значимую роль играет не только скорость нагрева, но и конечная температура термообработки [288].

Прокалка катализаторов гидроочистки преследует, по крайней мере, три цели:

1. разложение наносимых солей до окислов и удаление противоионов;

2. диспергирование нанесенных металлов на поверхности носителя;

3. формирование оксидных предшественников активного компонента.

При нагревании на воздухе нанесенных на Al_2O_3 катализаторов, содержащих осажденные после сушки соли Ni или Co, до температуры выше 200°C начинается их термическое разложение с образованием соответствующих окислов [289]. Одновремено с этим происходят: а) процессы образования поверхностных алюминатов, относительная доля которых растет с увеличением температуры прокалки; б) процессы спекания нанесенных окислов в виде отдельных фаз; в) процессы внедрения металлов в структуру носителя.

Молибден принадлежит к числу немногих металлов, для окислов и оксокомплексов которого характерной чертой является неправильная, несимметричная координация металла в кислородном окружении [290, 291]. Это связано с преимущественной локализацией электронной плотности в одной, двух

или трех цис-расположенных связях Мо-О, что вызывает в свою очередь понижение электронной плотности на связях Мо-О, находящихся в трансположении данной связи. Поэтому в зависимости от метода и условий данного окисно-молибденового соединения, приготовления а так же В зависимости от природы и стехиометрии входящих в состав окислов компонентов образуются разнообразные первой структуры, которых геометрия В координационной сферы молибдена сильно искажена.

Подводя некоторые итоги, можно говорить о том, что формирование предшественника активной фазы в значительной мере зависит от условий прокаливания катализатора. Однако рядом работ было показано, что прокаливание приводит к увеличению числа и силы связей молибден-носитель, что отрицательно влияет на активность готовых катализаторов [292, 293]. Из этого следует, что стадия прокаливания катализаторов является нежелательной.

Одной из ключевых в процессе синтеза катализаторов гидроочистки является стадия сульфидирования. Для получения активного компонента в процессе сульфидирования требуется не просто заменить атомы кислорода атомами серы, но и сформировать принципиально новые по составу и строению поверхностные соединения. Существует несколько вариантов процессов осернения, среди них наиболее употребительными являются:

1. осернение смесью водорода и сероводорода;

2. жидкофазное осернение в растворе сульфидирующего агента;

3. газофазное осернение сульфидирующими агентами.

В лабораторных условиях сульфидирование катализаторов проводят чаще всего чистым сероводородом либо его смесью с водородом [284]. В общем случае массивные окислы MoO₃ и MoO₂ достаточно устойчивы в этой атмосфере: MoO начинает с большой скорость взаимодействовать с сероводородом при температуре выше 300°С, тогда как MoO₂ устойчив в этих условиях вплоть до температуры 700°С. Осернение прокаленных катализаторов Mo/Al₂O₃ начинается при существенно более низкой температуре порядка 100°С, хотя заметные количества сероводорода поглощаются уже при комнатной температуре.

Сульфидирование при 100°С и при 400°С аналогичны и приводят к образованию стехиометрических форм NiS, Co_9S_8 и MoS₂. При низких температурах поглощение серы не зависит от содержания в катализаторе промотора, что предполагает сульфидирование только молибдена при низких температурах (менее 300°С), для сульфидирования промоторов необходимы более высокие температуры (более 300°С) [294]. Отметим следующие особенности процесса сульфидирования.

1. Катализаторы, просульфидированные при низкой температуре более активны в реакциях жидкофазной ГДС, а просульфидированные при высокой температуре – в реакциях газофазной ГДС. Наблюдалось так называемое противоречие «ГДС газ-жидкость» для различных типов катализаторов при различных условиях реакции и для различных реактантов [295].

2. Края плит MoS_2 на оксиде алюминия, сульфидированного при низкой (250-400 °C) и высокой (550 или 700 °C) температурах, имеют очень разные каталитические свойства, даже если число упаковок и размер плит не очень велики. Такая разница наблюдается при использовании любой атмосферы Каталитическая сульфидирования. активность при снижается высоких температурах сульфидирования. Одновременно с повышением температуры сульфидирования постепенно уменьшаются восстанавливаемость MoS₂ и способность адсорбировать СО. Такое поведение может быть объяснено заживлением дефектов кристаллов, удалением избыточной серы и образованием частиц с хорошо окристаллизованными краями равновесной формы, которые являются менее активными [296]. Авторами [297] показано, что после активации при температуре не более 673 К не выявлялись изменения в микроструктуре MoS₂, которые могут быть связаны с резким повышением активности. При К нанокристаллиты MoS_2 , активации при 873 образующие частицы поликристаллического катализатора, выросли в анизотропные плиты, однако, значительного заживления характерных дефектов (например, неупорядоченность, изгиб плиты) не наблюдалось;

3. Структура сульфидной фазы в значительной мере определяется типом носителя. На поверхности окиси титана типа анатаз были селективно образованы реберно-связанные кристаллиты MoS₂ [298].

4. Использование сероводорода позволяет начать сульфидирование при температурах ниже 200°С, что положительно влияет на скорость и качество сульфидирования, так как при более высоких температурах начинается конкуренция процессов сульфидирования и восстановления сульфидной фазы. При высоких температурах сульфидирование при низком парциальном давлении сероводорода негативно влияет на каталитическую активность конечного катализатора [299].

5. Низкая концентрация сероводорода не позволяет провести полное сульфидирование, так как при высоких температурах реакции сульфидирования и восстановления являются конкурирующими. При сульфидировании массивного материала низкая концентрация сероводорода приводит к образованию пленки сульфида, что затрудняет сульфидирование нижележащих слоев [300].

6. Использование сульфидирования под давлением приводит К фазы Со-Мо-S. Сульфидирование формированию преимущественно при атмосферном давлении приводит к формированию как Co-Mo-S фазы, так и Co₉S₈ [301]. Сравнительное сульфидирование NiW-катализаторов на основе Al_2O_3 и аморфного алюмосиликата показало, что Ni способствует сульфидированию, и в этом случае сульфидирование происходит через оксисульфидный интермедиат. К И МΠа приводит Сульфидирование при 673 0,1 К образованию низкокристаллической фазы WS₂. Сульфидирование при 4,0 МПа увеличивает кристалличность катализаторов, о чем свидетельствует приближение параметров 182W Мессбауровского спектра к параметрам WS_2 [302].

7. Использование смеси H₂S/He вместо H₂S/H₂ приводит к увеличению каталитической активности сульфидного образца [**303**].

8. Использование смеси H₂S/N₂ вместо H₂S/H₂ приводит к увеличению каталитической активности сульфидного образца и влияет на морфологию частиц активной фазы. Использование безводородной атмосферы приводило к более

полному сульфидированию оксидов Мо, т.е. позволяло более эффективно ослабить сильное взаимодействие между Al_2O_3 носителем и активными компонентами, тем самым оказывая решающее влияние на различия в морфологии MoS₂. Катализатор CoMo/Al₂O₃, сульфидированный в H₂S/N₂, демонстрирует значительно более длинные слои в упаковсках сульфидной фазы [304].

Альтернативным способом сульфидирования является использование носителя с привитыми тиольными группами, которые в процессе термообработки пропитанного катализатора образуют сероводород и сульфидируют предшественники активной фазы [305].

1.5 Способы повышения каталитической активности сульфидных катализаторов.

1.5.1 Состав предшественников активной фазы катализаторов гидроочистки.

Композиция катализаторов ГО, включающая кобальт, никель, молибден и вольфрам известна более полувека, однако до настоящего времени применительно к различным по химическому составу видам углеводородного сырья не существует универсальных подходов выбора сочетаний и соотношений этих компонентов в катализаторах.

Сравнение активности различных по составу Co(Ni)MoW/Al-HMS(Al-SBA-16) катализаторов в реакции гидрогенолиза дибензтиофена показало, что наибольшей активностью обладают NiMoW образцы [306]. Аналогичные результаты получены в работе [307]. Проведено испытание ряда NiMo, NiW и СоМо катализаторов. Испытания в реакции гидрогенолиза ДБТ показали, что сравнимыми активностями обладают NiMo, NiW катализаторы и меньшей – СоМо образец.

Анализ исследований, посвященных ГО тяжелого нефтяного и остаточного сырья, а так же продуктов вторичных процессов позволяет отметить некоторые тенденции.

Наиболее часто для ГО этих продуктов используются NiMo, NiW [229, 308] и NiMoW катализаторы [309, 310].

Вольфрам в составе NiMoW катализаторов сульфидируется более полно, чем в NiW катализаторе. Использование смешанного NiMoW катализатора позволило более полно провести превращение так называемых соединений «остаточной» серы, азота, более глубоко провести гидрирование компонентов нефтяных фракций [309, 311]. Для NiMoW катализатора энергия поверхности была минимальна, а плотность d-электронных состояний на поверхности максимальна, что свидетельствует об уникальных электронных свойствах фазы данного состава [312].

Выбор никеля в качестве промотора для таких катализаторов не случаен. В работе [313] показано, что использование различного типа промотора влияет на сульфидирования И соответственно степень каталитическую активность Ni(Co)MoW катализаторов. Так в случае никеля наблюдалась более высокая степень сульфидирования, что приводило к получению более активных катализаторов. Кроме того, авторами отмечено, что при использовании Ni в качестве промотора образуется более дефектная фаза, что положительным образом сказывается на ее реакционной способности. В качестве промотора Мо и W катализаторов могут выступать так же железо И хром, причем триметаллические FeCrMo или FeCrW катализаторы демонстрируют более высокую каталитическую активность, чем биметаллические [314].

В исследовании [315] в реакции гидрокрекинга додекана авторами найдено оптимальное суммарное количество оксида вольфрама и оксида никеля, при котором получаются наиболее активные образцы NiW катализаторов. Как показано в исследовании, увеличение суммарного количества металлов до 30% масс. позволяет повысить восстанавливаемость оксидного предшественника и сформировать наиболее полно сульфидированную фазу. Дальнейшее увеличение содержания WO₃ приводит к росту длины слоев дисульфида вольфрама и снижению активности в реакциях гидрирования. Ранее этими же авторами [316] найдено оптимальное отношение Ni/(Ni+W) = 0,5.

Анализ вышеперечисленных работ позволяет заключить, что NiMoW катализаторы являются перспективными, однако работ по их синтезу, исходным

соединениям для синтеза, условиям сульфидирования, характеристикам сульфидной фазы, исследованию каталитических свойств и применению крайне мало. В литературе отсутствует обоснование соотношения Мо и W в NiMoW катализаторах. Применительно к ГО продуктов коксования на NiMoW катализаторах таких работ просто нет.

1.5.2 Носители и модифицирующие добавки.

Целью использования носителей и модифицирующих добавок является повышение каталитической активности синтезируемых катализаторов.

Носители катализаторов ΓО являются важнейшей составляющей эффективности его работы. Роль носителя состоит в создании дисперсности активной фазы и механической прочности, кроме того сам носитель может катализировать некоторые реакции соединений нефтяных фракций. Наиболее широко распространенным носителем является Al_2O_3 [317, 318]. Технология производства этого носителя отработана хорошо, существуют методы приготовления его различных модификаций и создания пористой структуры, однако исследования с целью более эффективного применения этого носителя для синтеза катализаторов ГО продолжаются. Так, предложено использование δ-Al₂O₃ [319]. Появились новые работы по гидротермальной стадии приготовления оксида алюминия [320], позволяющей регулировать количество гидроксильных групп и тетраэдрических вакансий на атомах алюминия.

Важнейшей характеристикой носителей, определяющей эффективность тепло- и массообмена в реакторе и скорости химических реакций гидрогенолиза и гидрирования, является их пористая структура. Проводятся исследования по прецизионному формированию пористой структуры с использованием темплатов [321, 322], однако до настоящего времени до конца не решен вопрос об оптимальной пористой структуре катализаторов ГО высококипящих нефтяных дистиллятов. Как показали исследования [323], эффективно применение широкопористых катализаторов. Однако трактовка полученных результатов [323] неоднозначна: увеличение размера пор приводит к тому, что большая доля внутренней поверхности гранулы становится доступной для высокомолекулярных

соединений (асфальтены, карбены, карбоиды), следовательно, к более глубокому отложению кокса и металлов в них. Таким образом, целевые реакции ГДС и эффективно ингибируются гидродеазотирования на активной фазе, расположенной В этой части гранулы. Два противоположных мнения представлены в работе [324]. Для нефтяных остатков показано, что использование узкопористых носителей позволяет более глубоко проводить реакции ГДС. До сегодняшнего дня авторы так и не пришли к единому мнению относительно оптимальной пористой структуры носителей для ГО высококипящих нефтяных фракций. Так, в исследовании [325] авторы изучали влияние пористой структуры на каталитичекую активность Ni-Mo/Al-SBA-15 катализаторов в реакциях ГДС и газойля. Как гидродеазотирования тяжелого показали исследования, каталитическая активность образцов росла в интервале эффективных диаметров пор катализаторов от 70 до 132Å, затем падала при переходе к образцу с эффективным диаметром пор 182Å. По мнению авторов, данное поведение связано с резким снижением площади поверхности и объема пор для последнего образца. В работе [326] авторами изучалось влияние основных параметров проведения процесса на результаты ГО остатка. Как было показано авторами, наиболее существенное влияние на результаты процесса оказывают температура и соотношения размера молекул остатка (в исследовании для разных остатков лежал в интервале от 9 до 49 Å) и эффективного диаметра пор катализатора (в исследовании для разных катализаторов лежал в интервале от 109 до 178Å). Исследования показали, что увеличение диаметра пор приводит к снижению диффузионных затруднений и росту наблюдаемой активности катализатора. Авторы [327] исследовали ГО продуктов ожижения угля. Ими показано, что при увеличении эффективного диаметра пор носителя катализатора происходило увеличение кристаллитов активной фазы размеров И рост активности катализаторов как в реакциях ГДС, так и в реакциях гидрирования. Исследование проводилось для носителей с эффективным диаметром пор в интервале 54-157 Å. Возможным компромиссом для двух противоположных мнений по вопросу пористой структуры стала работа [328], где был приготовлен образец

алюмооксидного носителя с бимодальным распределением размеров пор ($D_{3\phi\phi,1} = 50$ Å и $D_{3\phi\phi,2} = 125$ Å). Авторами показана более высокая каталитическая активность образца с бимодальным распределением размеров пор по сравнению с промышленным образцом, однако выбор значений эффективных диаметров не обосновывается ни теоретически, ни экспериментально.

Помимо пористой структуры для носителей катализаторов крайне важен химический состав их поверхности. Изменение ее кислотно-основных свойств, электроотрицательности путем нанесения модификаторов позволяет эффективно изменять каталитические свойства сульфидных катализаторов, приготовленных с использованием таких носителей. Существенным моментом является тот факт, что приемы модифицирования пропиткой позволяют в качестве базового носителя использовать оксид алюминия и малыми количествами модификатора изменять его свойства в широком диапазоне. Применение других оксидов в качестве носителей по сравнению с модифицированным оксидом алюминия оказывается более дорогим, кроме того часть из них не выпускается в РФ, а например алюмосиликатные материалы имеют проблемы с прочностными характеристиками и низкую термическую стабильность.

Применение смешанных носителей SiO₂-Al₂O₃ [329], ZrO₂-Al₂O₃ [330, 331], ZrO_2 -TiO₂ [332] позволяют получить высокую удельную поверхность катализатора и варьировать кислотно-основные свойства. Введение цеолитного компонента (цеолиты типа эрионита, морденита, Ү, ЦВМ) обеспечивает достаточно концентрацию сильных протонодонорных высокую И электроноакцепторных центров, способных активировать серосодержащие соединения [307, 333, 334]. Такие мезопористые материалы, как MCM-41 и SBA-15, обладают заслуживающими внимания структурными свойствами (удельная поверхность около 1000 м²/г, диаметр пор от 3 до 10 нм), однако низкая термическая стабильность этих материалов вряд ли позволит найти им широкое распространение в качестве носителей для катализаторов гидропереработки тяжелых фракций нефтей [335]. В качестве носителей возможно так же природных материалов, например монтмориллонита [336], использование

нанолистов графена [337], нановолокон и нанотрубок [338, 339], функционализированных углеродных материалов на основе мезопористых темплатов [340], зауглероженных носителей [341].

Модифицирование носителя преследует различные цели.

1. Изменение кислотно-основных свойств каталитической системы (введение/нанесение в/на алюмооксид SiO₂ [342-346], цеолитов [347-351], Na₂O [343], Li₂O [192], B₂O₃ [80, 352-355], P₂O₅ [353, 354, 356-363], ZrO₂ [364], Nb₂O₅ [365, 366], TiO₂ [367-370], CeO₂ [371], F [80, 357, 372, 373], K₂O [374], Ir [375, 376]). Это приводит к увеличению [342, 344, 364, 365, 371] или уменьшению [343, 374] общей, бренстедовской или льюисовской кислотности, изменению числа гидроксильных групп [352], а так же изменению силы взаимодействия предшественников активной фазы с поверхностью носителя [343, 352, 364, 369] и однородности их распределения [365], изменению морфологии сульфидной фазы [353, 354, 356-359]. Увеличение кислотности носителя приводит к росту глубины протекания реакций гидродеазотирования [80, 344], гидрирования [80, 348, 349] и гидродесульфуризации [348, 369]. Рост основности носителя, напротив, приводит к снижению активности катализатора в реакциях ГДС и ГИДА [374], однако при этом растет селективность в отношении реакции ГДС [374]. В отдельных случаях применение модификаторов для катализаторов различного состава приводит к различным результатам. Так использование Ir в непромотированном Mo/Al₂O₃ сульфидном катализаторе приводит к росту его каталитической активности [375], а использование в Ni-Mo/Al₂O₃ сульфидном катализаторе [376] не приводит к изменению активности. Данный факт свидетельствует о наличии взаимодействий между модификатором и промотором, в том числе возможном их антогонизме.

2. Изменение распределения зарядов и электронных плотностей на атомах каталитической системы (введение/нанесение в/на алюмооксид С [377-382], Fe_xO_y [383, 384], Ln_2O_3 [385, 386], In_2O_3 [385], V_2O_5 [387, 388], Cr_2O_3 [389], Mn_2O_7 [390], ZnO [246, 391-394], Ga₂O₃, [395-397], Ru [398], Pt [399], Sn [400], Ti [401-403]). Все перечисленные элементы, за исключением углерода, являются d- и fэлементами, что вполне согласуется с их возможностями к электронному переносу и обмену в процессе катализа. При модифицировании γ -Al₂O₃ добавками Ті был установлен факт лучшего диспергирования сульфидной фазы молибдена или вольфрама на поверхности носителя. Кроме того, было доказано, что в условиях реакции часть Ti⁴⁺ переходит в Ti³⁺, способный переносить электрический заряд в фазу сульфида, это приводит к увеличению числа координационно-ненасыщенных центров, и тем самым, к повышению ГДС активности. Углерод необходимо рассматривать отдельно: в катализаторах он представлен не в чистом виде, а в виде графитоподобных структур, что обуславливает его активное участие в окислительно-восстановительных реакциях и переносе заряда между нанесенными компонентами и изменении электронного состояния компонентов активной фазы [404, 405].

3. Изменение приповерхностной кристаллической структуры (введение/нанесение в/на алюмооксид MgO [406], CaO [407], Ga₂O₃ [395, 396]). Задачей данного приема является снижения скорости формирования неактивных компонентов в процессе синтеза катализаторов: например, шпинелей или молибдатов.

Наиболее широкоизвестным и применяемым модификатором является оксид фосфора. Положительное влияние введения оксида фосфора в катализаторы впервые было показано на основе промышленных данных. Например, на рис. 1.16 показано количество патентов, поданных в Японии на фосфорсодержащие катализаторы гидроочистки в течение периода 1977-1994. После периода низкой патентной активности до 1982 года, следовало заметное ускорение. Эта тенденция указывает на то, что преимущества использования оксида фосфора были признаны по практическим, коммерческим причинам, несмотря на изначально (1977 год) неопределенную и противоречивую научную основу. Анализ конъюнктуры показывает, что несколько коммерческих поставщиков катализаторов выпускают высокоактивные фосфорсодержащие катализаторы (например, катализаторы TK551 и TK771 от Haldor Topsoe, и IMP-DSD-3 и IMP-DSD-5 or Instituto Mexicano del Petroleo) [360].



Рис. 1.16. Количество патентов в период 1977-1994

Данный интерес, проявляемый к оксиду фосфора, как к модификатору по сравнению с другими модифицирующими добавками, известными из литературы, объясняется следующими причинами:

- легкостью растворения предшественников, технологичностью нанесения (по сравнению с SiO₂, C, Fe_xO_y, ZnO, Sn),

- формированием бренстедовских и льюисовских кислотных центров средней силы, увеличивающих активность катализаторов в реакциях гидроочистки (по сравнению с Na₂O₂, B₂O₃, F, K₂O, CaO, MgO),

- существенно меньшей стоимостью, чем цеолитов, ZrO₂, Nb₂O₅, TiO₂, CeO₂, Ir, Ln₂O₃, In₂O₃, V₂O₅, Cr₂O₃, Mn₂O₇, Ru, Pt, Ga₂O₃.

Обоснование выбора варианта его использования в современной литературе включает так же исследования его влияния на физико-химические и каталитические свойства, как носителей, так и готовых катализаторов. Ниже представлены основные аспекты влияния введения оксида фосфора на характеристики катализаторов гидроочистки и проанализированы особенности его применения.

Количество и способ введения оксида фосфора. Модифицирование оксидом фосфора может осуществляться пропиткой носителя (до 7,6% масс. P₂O₅) [408]. Ввеление оксида фосфора может осуществляться при приготовлении пропиточного раствора в виде ортофосфорной кислоты, при этом кислота выступает одновременно и как растворитель предшественника молибдена, и как комплексообразователь, приводящий к образованию полиоксометаллатов [409]. Существенным для модифицирования катализаторов гидроочистки является порядок внесения компонентов: в исследовании [410] было показано, что Со- Mo/Al_2O_3 полученные предварительным модифицированием катализаторы,

носителя оксидом фосфора проявляют меньшую активность, чем образцы катализаторов полученные при пропитке носителя совместным раствором соединений Р, Мо, Со. Сравнение методик внесения оксида фосфора в массу носителя, пропиткой носителя и в совместный раствор предшественников активных компонентов выполнено в [411], показано, что наилучший результат достигнут при приготовлении совместного раствора компонентов.

Пористая структура. В исследовании [412] введение 2,5 % масс. P₂O₅ приводило к уменьшению площади поверхности катализатора на 9,2-17,1 % отн., что, по наблюдению авторов [413], связано с уменьшением доли микропор в катализаторе.

Кислотность носителей. Введение оксида фосфора вызывает появление на поверхности носителей бренстедовских и льюисовских кислотных центров средней силы, в отличии от бора, дающего слабые кислотные центры [414]. Формирование данных типов центров обусловлено, по мнению авторов [363], образованием терминальных -PO₄ групп на поверхности оксида алюминия.

Формирование активной фазы и ее свойства. В исследовании [415] показано, что введение небольших количеств оксида фосфора (1-3 % масс.) в Ni-Mo/Al₂O₃ катализатор увеличивает восстанавливаемость и сульфидируемость как Ni, так и Мо, при этом увеличение количества модификатора до 4 % масс. приводит к снижению сульфидируемости активной фазы. Данные результаты согласуются с выводами работы [408], при этом авторы работы [416] объясняют влияние высоких концентраций оксида фосфора образованием стабильной фазы NiAlO₄, что и приводило к снижению гидродесульфуризующей активности. Модифицирование оксидом фосфора CoMo/Al₂O₃ катализатора приводило к снижению температуры сульфидирования предшественников активной фазы и, как следствие, к лучшему декорированию фазы дисульфида молибдена, данный эффект был наиболее при использовании выражен В качестве комплексообразователя триэтиленгликоля [359]. Введение оксида фосфора приводило так же к формированию полиоксометаллатов, что, в конечном счете, увеличило число плит дисульфида молибдена, уменьшило их длину в упаковках активной фазы [353, 417], что вызвало рост числа и силы реберных и угловых центров, активных в реакции гидрирования [412]. Авторы [363] отмечают возможность формирования на стадии термообработки нежелательных СоМоО₄ фаз, которые не проявляют высокой активности в реакциях гидроочистки. Введение фосфора в раствор предшественников активных компонентов в

присутствии органического комплексообразователя имеет так же положительный эффект, так как приводит к формированию набора гетерополикомплексов различной структуры [418], в которых реализуется высокое отношение Ni(Co)/Mo и, как следствие, эффективно протекает промотирование на стадии формирования активной фазы, приводящее к высокой активности катализатора в сульфидной форме [419]. Введение фосфора в пропиточный раствор при приготовлении Co-Mo/Al₂O₃ катализаторов более предпочтительно, поскольку при предварительной пропитке носителя преимущественно образуется аморфный фосфат алюминия, который дает менее активные Co-Mo/Al₂O₃, катализаторы, чем фосфор, входящий в состав Co-Mo-P предшественника активной фазы [420], аналогичные выводы сделаны для Ni-Mo/Al₂O₃ катализаторов [421].

Каталитические свойства образцов. Введение оксида фосфора оказывает влияние на активность готовых катализаторов гидроочистки. Увеличивает гидрирующую активность NiW образцов в реакции нафталина (максимум соответствует 0,6 % масс. P₂O₅), что обусловлено увеличением числа координационно-ненасыщенных центров, ответственных за гидрирование [422]. Использование катализатора, модифицированного добавкой оксида фосфора, приводило к лучшим результатам в процессе гидродесульфуризации дизельной фракции [412]. Данное явление было объяснено в работе [423] существованием эффекта спиловера водорода на поверхности алюмооксидного носителя, модифицированного оксидом фосфора.

При исследовании реакций ГДС дибензотиофена и ГДА карбазола на NiMo/P/HMS-Al сульфидных катализаторах [424] установлено, что модифицирование носителя оптимальным количеством оксида фосфора (1 % масс.) снижает интенсивность ингибирования реакции ГДС карбазолом. Авторы объясняют данное явление формированием нерегулярных структур MoS₂ с высокой концентрацией краевых центров, а также высокой концентрацией бренстедовских и льюисовских кислотных центров. Исследования, проведенные на более тяжелом сырье – вакуумном газойле – показали, что при введении оксида фосфора (2,7 % масс.) увеличивается активность образцов катализатора как в реакциях гидродесульфуризации, так и в реакциях гидродеазотирования и гидрирования [79].

Наличие фосфора Дезактивация. оксида В составе катализаторов гидроочистки препятствует образованию кокса во время гидроочистки [413, 425]. По данным исследования [362] стойкость К дезактивации образцов,

модифицированных оксидом фосфора, обусловлена повышенной гидрирующей активностью в отношении карбенов и карбоидов – основных предшественников «плотного» кокса.

Авторами [426] выполнено модифицирование NiMoS катализаиторов оксидами бора и фосфора. Показано, что добавление борной и/или фосфорной кислот в пропиточный раствор не искажают структуру комплекса. Установлено, что существует взаимодействие между ОН-группами носителя, борной и фосфорной кислотами. Однако в случае фосфорной кислоты образуются дополнительные группы Р-ОН. В случае введения борной кислоты изменение свойств катализаторов косвенно указывает на образование объемных частиц ВО₃. Для катализаторов с бором количество сульфидной NiMoS фазы несколько снижено. Введение борной и фосфорной кислот в пропиточный раствор существенно влияет на активность катализаторов гидроочистки вакуумного газойля. Введение борной кислоты приводит к снижение активности катализаторов гидроочистки ВГ из-за частичного блокирования активного компонента массивными частицами оксида бора, в то время, как введение увеличению фосфорной кислоты приводит к активности не только немодифицированных катализаторов, И модифицированных бором но катализаторов. Повышение активности в этом случае связано с образованием групп Р-ОН в катализаторе, которые имеют свою кислотность и взаимодействуют с активным компонентом.

1.5.3 Использование гетерополисоединений

Среди приемов повышения каталитической активности широкое применение нашли гетерополисоединения различной структуры, как оптимальные предшественники активной фазы, которые могут включать в свой состав практические любые элементы.

Обзор статей по данному вопросу представлен в табл. 1.25.

Как следует из данных, представленных в таблице роль ГПС и ГПК заключается в формировании предшественника активной фазы на молекулярном уровне. За счет этого достигается максимальный эффект промотирования (повидимому, и в случае центральных гетероатомов - металлов).

Таблица 1.25

Использование гетерополисоединений при синтезе катализаторов гидроочистки

Nº	ГПС	Реакция	Влияние на каталитические свойства, механизм	Источник
1	СоМо ₆ -ГПС	гдс	Активность на уровне промышленного образца, уменьшение перехода кобальта в состав шпинели, меньшее соотношение Со/(Со+Мо)	[427, 428]
2	Ni-, Со- или К-РМо ₁₂	ГО	Повышение активности, модифицирование носителя Р ₂ О ₅ .	[429]
3	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	ГО	Была показана эффективность использования нового монометаллического катализатора гидродесульфуризации на основе нанесенной на окись кремния H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ . Эта относительно простая система была так же эффективна как промышленные многокомпонетные катализаторы, а так же не дезактивировалась в процессе в течении 56 часов. Характеристика катализатора показывает, что структура Кеггина не сохраняется при активации и последующей работе, что свидетельствует, что ГПК участвует в процессе катализа с образованием активных соединений при взаимодействии с H ₂ S/H ₂ .	[430]
4	H ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀	гдс	Применение ГПС позволило получить более активный, чем традиционный катализатор, роль ГПС – отсутствие противоиона в соли-предшественнике промотора	[431]
5	СоМо ₆ -ГПС РМо ₁₂ -ГПК	ГДС	Использование ГПС приводит к более стабильному пропиточному раствору и предупреждает выпадение осадков на гидротермальной стадии синтеза катализаторов.	[432]
6	PMo _(12-x) V _x O ₄₀	ГО	Повышение каталитической активности	[433]

Продолжение таблицы 1.25

7	NiMo₆-ГПС Со₂Мо₁₀-ГПС	ГО	Повышение каталитической активности за счет изменения морфологии активной фазы	[381]
8	Ni-, Co- или K-PMo ₁₂	ГО	Высокая растворимость в жидкой фазе обуславливала равномерное распределение по объему и высокие каталитические показатели.	[434]
9	Со2Мо10-ГПС	ГО	Повышение каталитической активности. Близкий контакт конечных сульфидных фаз.	[435]
10	Полимер CoCr ₆ -ГПС и изополианиона Кеггина Al	-	Потенциально прием применим для синтеза модифицированных матриц носителя	[436]
11	RhMo ₆ -ГПС	ГДС ГИДА	Активность синтезированного образца была выше, чем для промышленного Rh/ү-Al ₂ O ₃	[437]
12	$\begin{array}{c} Co_{3/2}PMo_{12}O_{40},\\ Co_3PCoMo_{11}O_{40},\\ SiMo_{12}O_{40}\\ Co_{3/2}CoMo_6O_{24}H_6\\ (NH_4)_6(Co_2Mo_{10}O_{38}H_4)\end{array}$	ГО	Высокая растворимость в жидкой фазе обуславливала равномерное распределение по объему и высокие каталитические показатели.	[438]
13	РМ0 ₁₂ -ГПК	ГДС	Повышение каталитической активности за счет увеличения восстанавливаемости предшественника активной фазы.	[439]
14	ГПС и ГПК 6 и 12 рядов	ГО	Существенное увеличение степени гидрогенолиза соединений серы и гидрирования ароматических соединений возможно при использовании ГПС вместо ПМА при синтезе катализаторов. Природа гетероатома, определяет степень гидрогенолиза серосодержащих соединений и гидрирования ПАУ. Отрицательное влияние химического взаимодействия соединений Мо с Al ₂ O ₃ в процессе синтеза, приводящее к образованию низкоактивной AlMo ₆ -ГПС.	[440]
15	H ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀ и H ₅ PMo ₁₀ V ₂ O ₄₀ (VO) _{1/5} PMo ₁₂ O ₄₀	ГДС	Введение ванадия повышает гидрирующую активность катализатора.	[441]

Продолжение таблицы 1.25

16	РМо ₁₂ -ГПК Fe-РМо ₁₂ -ГПС	ГДС	Повышение каталитической активности, особенно в случае солей, улучшает восстанавливаемость предшественника.	[383]
17	РW ₁₂ -ГПК Fe-PW ₁₂ -ГПС Co-PW ₁₂ -ГПС Ni-PW ₁₂ -ГПС	ГДС	Повышениекаталитическойактивности, особеннов случае солиNi,увеличиваетдисперсностьпредшественника.	[442]
18	Ni-PW₁₂-ГПС	ГДС	Повышение каталитической активности за счет формирования смешаннооксидных фаз никеля и вольфрама.	[443]
19	Со-SiMo ₁₂ -ГПС Со-РМо ₁₂ -ГПС Со-VMо ₁₂ -ГПС Со-SnMo ₁₂ -ГПС	ГО	Повышение каталитической активности за счет полного сульфидирования, что характеризует полноту формирования активной фазы.	[444]
20	РМ0 ₁₂ -ГПК РW ₁₂ -ГПК	ГДС	Увеличение каталитической активности обусловлено более высокой дисперсность предшественника активной фазы и более однородным заполнением поверхности носителя.	[445]
21	NiMo ₆ -ГПС	ГО	Увеличение каталитической активности при использовании ГПС обусловлено взаимодействием компонентов на молекулярном уровне.	[446]
22	(NH ₄) ₆ . _x [X ^x (OH) ₆ Mo ₆ O ₁₈]·nH ₂ O VMo ₁₂ -ГПК, PVMo ₁₁ -ГПК, PMo ₁₂ -ГПК	ГО	Увеличение каталитической активности при использовании ГПС. Эффект объясняется с точки зрения электростастической теории Chianelli	[447]
23	(NH4)6- x[X ^x (OH)6M06O18]∙nH2O	ГО	Увеличение каталитической активности при использовании ГПС. Эффект объясняется с точки зрения электростастической теории Chianelli	[448]
24	Ni4SiW11O39	ГО	Катализатор на основе ГПК демонстрирует лучшее сульфидирование обоих элементов (Ni и W) по сравнению с обычным катализатором и более высокую активность. Это связано с близостью элементов никеля и вольфрама в соли гетерополианиона.	[449, 450]

Окончание таблицы 1.25

			1 -
РМо ₁₂ -ГПК	гдс	NiMo катализатор, полученный на основе фосфомолибдатов типа Кеггина, обладает высокой активностью в ГДС тиофена. КатализаторКатализаторлегче сульфидируется.	[451]
Со ₂ Мо ₁₀ -ГПК	ГДС	Катализаторы на основе ГПК лучше сульфидировались, имели ыше дисперсность активного компонента даже при высоких концентрациях металлов с образованим большего количества активной фазы CoMoS.	[452]

Кроме того, использование ГПС позволяет однородно заполнять поверхность носителя, в процессе термообработки предотвращается выпадение грубодисперсных фаз. Из представленной таблицы можно заключить, что основное внимание уделяется ГПС 12 ряда Мо(W) с центральными гетероатомами Р и Si, остальные ГПС этого ряда практически не рассмотрены, свойства ГПС структры Андерсона рассмотрены достаточно подробно.

1.5.4 Применение комплексообразователей и CVD – технологий

В последнее время тенденцией прецизионного химического синтеза катализаторов гидроочистки стало использование комплексообразователей и CVD – технологий.

Повышение каталитической активности образцов при использовании хелатона разными исследователями интерпретируется по-разному [105, 453-462]. Авторы [453] полагают, что использование хелатона приводит к плотному контакту фаз и образованию смешанных сульфидных фаз. В работах [105, 454-459] показано, что хелатон предотвращает сильное взаимодействие между носителем и промотором, кроме того – замедляет сульфидирование промотора до температур, при которых фаза дисульфида молибдена уже сформирована, что благоприятно формирования СоМоЅ-фазы. Причиной для повышения каталитической активности образца авторы [460] считают способность хелатона

растворять молибдат промотора, предотвращая образование неактивных соединений. Авторы [461] полагают, что при использовании хелатона сохраняется соотношение между компонентами на всех стадиях синтеза. Авторы [462] в проведенных исследованиях наблюдали увеличение активности катализатора за счет увеличения растворимости соединений-предшественников Со и Мо, кроме того был отмечен эффект редиспергирования.

Введение комплексообразователей на стадии синтеза катализатора ГО преследует следующие цели:

1) алюмокобальтовой предотвратить переход промотора В состав (алюмоникелевой) шпинели или молибдата (вольфрамата). В работе [463] проведено испытание NiMo катализаторов, нанесенных на алюмосиликатный материал SBA-15, в процессе синтеза в качестве комплексообразователя использовалась лимонная кислота, синтез проводился в условиях сильнокислой и среднещелочной среды. Для полученных образцов проведены испытания в гидрогенолизе ДБТ и 4,6-ДМДБТ. Для образца сравнения, синтезированного без лимонной кислоты, наблюдалось образование аммоний соли NiMo₆-ГПК при сушке и молибдата никеля при прокаливании. Наиболее активными оказались образцы, синтезированные из кислой среды с применением лимонной кислоты. Полученные образцы также отличались селективностью в отношении маршрута гидрирования реакции ГДС ДБТ.

Аналогичные результаты получены авторами [464] при использовании этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) в синтезе NiMo/SBA-15 катализаторов. Показано, что увеличение каталитической активности связано со снижением скорости сульфидирования комплекса ЭДТА-Мо, что позволило сформироваться большему количеству высокоактивной «NiMoS» фазы.

В исследовании [465] было рассмотрено использование триэтиленгликоля в качестве добавки при синтезе катализатора гидроочистки. Показано, что обработка ТЭГ готового прокаленного катализатора увеличивает его каталитичекую активность за счет редиспергирования предшественников активных компонентов. Это перераспределение активных компонентов приводит

к появлению более устойчивых к сульфидированию при низких температурах (ниже 473 К) соединеий промотора. Как следствие, этот эффект замедления сульфидирования промотора полезен для формирования декорированной активной фазы «CoMoS».

Согласно работе [466] взаимодействие триэтиленгликоля с оксидом получении более активных алюминия И его роль В катализаторов гидрообессеривания $NiMo/Al_2O_3$ состоит следующих аспектах. ТЭГ В адсорбируется в основном на углах, краях и других дефектах микрокристаллов оксида алюминия, где в основном расположены наиболее сильные кислотные льюисовские центры. ТЭГ и продукты их разложения, образующиеся при нагревании (в основном ацетаты), изолируют сильно взаимодействующие с предшественниками активной фазы соединениями края и угловые участки кристаллов оксида алюминия, заставляя частицы Мо и Ni мигрировать на менее взаимодействующие плоские грани поверхности оксида алюминия, что ослабляет взаимодействие металл-носитель. Это приводит к лучшему сульфидированию предшественников активной фазы и В то же время благоприятствует взаимодействию Ni-Mo и, следовательно, образованию повышенных количеств промотированной фазы NiMoS. ТЭГ влияет на восстанавливаемость Мо, тем самым увеличивая количество сульфидной фазы NiMoS II типа;

2) замедлить сульфидирование промотора с целью селективного формирования активной фазы катализатора. Авторами [467] проведен синтез и испытание NiMo катализаторов, нанесенных на алюмосиликатный материал SBA-15, в процессе синтеза в качестве комплексообразователя использовались различные количества лимонной кислоты. Определение каталитической активности показало, что с увеличением количества лимонной кислоты растет активность катализатора в реакциях ГДС, которые протекали для ДБТ преимущественно по маршруту прямой десульфуризации. Авторами [468] показано, что использование в качестве комплексообразователя ЭДТА и лимонной кислоты при синтезе CoMo/Al₂O₃ катализаторов приводит к увеличению активности, что обусловлено большей дисперсностью предшественников на поверхности носителя после закрепления.

Отмечается также, что использование комплексообразователей приводит к уменьшению линейных размеров слоев сульфидной фазы;

3) увеличить восстанавливаемость предшественника активной фазы (например, вольфрама), в том числе посредствам конкурентной адсорбции на носителе.

Авторами [469] показана значительная роль лимонной кислоты в формировании активной фазы Ni-W/Al₂O₃ катализаторов. Применение лимонной кислоты облегчает формирование высокоактивной фазы Ni-W-S, что приводит к повышению каталитической активности сульфидной формы катализатора. В исследовании [470] показано положительное влияние лимонной кислоты на дисперсность активной фазы и каталитические свойства NiW/USY-Al₂O₃ систем. Согласно данным, полученным авторами, лимонная кислота преимущественно взаимодействует с поверхность носителя и подавляет прочную адсорбцию предшественника вольфрама на поверхности, что положительным образом сказывается на каталитической активности образцов катализаторов в сульфидной фазе.

Авторы [471] использовали в качестве предшественника ацетилацетонат никеля. Показано, что катализаторы на основе Ni(acac)₂ в три раза большую скорость реакции ГДС 4,6-ДМДБТ по сравнению с эталонным катализатором. Увеличение активности может быть связано со склонностью никеля в комплексе образовывать активную фазу NiWS.

Авторами [472] в качестве комплексообразователя использовался 1,5пентадиол. Показано, что повышенная ГДС активность модифицированного катализатора обусловлена лучшим сульфидированием предшественника активной фазы. При пропитке комплексообразователь не наблюдается на оксидном слое комплексов Мо или Со, что согласуется с его слабыми хелатирующими свойствами. Для молибдена эффект редиспергирования, типичный при использовании гликолей отсутствовал. Однако наблюдается снижение взаимодействие Мо-оксид алюминия, вызванное предварительной пропиткой носителя раствором С₅-диола. Количество Со в тетраэдрической координации сокращается после пропитки пентандиолом. Степень сульфидирования Со также

увеличивается после модифицирования. Основным наблюдаемым эффектом является задержка сульфидирования нанесенных металлов, приводящее к одновременному сульфидированию как атомов Со, так и Мо, что приводит к большему количеству CoMoS фазы. Модификация стадии сульфидирования происходит из-за взаимодействие между 1,5-пентандиолом и твердым носителем, которое препятствует адсорбции H₂S при низких температурах и, таким образом, замедляет сульфидирование предшественников активной фазы.

Таким образом, в качестве комплексообразователей используются различные хелатоны [473], но наиболее широко применяются три основных комплексообразователя: ЭДТА, нитрилотриуксусная кислота, лимонная кислота [105, 454-459, 474, 475].

В работах [369, 476-478] был применен метод CVD – нанесения предшественников активной фазы, что позволило селективно сформировать активную фазу при дальнейшей обработке катализатора.

Как следует из представленной данных, использование комплексообразователей и CVD – технологий преследует своей целью селективное формирование активной фазы: и в том, и в другом случаях использование этих приемов позволяет предотвратить переход атомов промотора в неактивное (шпинель) или менее активное (Со₉S₈) соединение.

1.6 Особенности проведения каталитических экспериментов с использованием тяжелых нефтяных фракций

Для получения надежных и воспроизводимых результатов испытаний каталитической активности в лабораторных условиях важным является правильный выбор реактора, параметров проведения процесса, параметров реакционной зоны, размеров зерен катализатора и разбавителя.

Анализ работ, выполненный в [107], показал (табл. 1.26), что для исследования реакций ГО тяжелого нефтяного сырья используют следующие типы реакторов: реакторы со стационарным слоем проточного типа; циркуляционного типа непрерывного и периодического действия; реакторы с

перемешиванием непрерывного действия. Предпочтение отдается реакторам проточного типа со стационарным слоем катализатора. Это обусловлено тем, что для таких типов реактор отсутствуют ограничения по времени проведения процесса, может использоваться пакетная загрузка катализаторов, проше контролировать температуру в реакционной зоне и меньше вероятность возникновения застойных зон. Наряду с преимуществами проточные реакторы со стационарным слоем катализатора имеют и ряд недостатков: могут возникать пристеночные эффекты и байпасы. Однако для любых из перечисленных типов реакторов важнейшим остается определение режима и области протекания реакции. Как следует из данных таблицы, большинство исследований выполнено в интервале давлений от 5 до 15 МПа и температур от 350 до 420°С, объемная скорость подачи сырья менялась от 0,25 до 7,10 ч⁻¹, кратность циркуляции ВСГ лежала в пределах от 400 до 1781 нм³/м³ сырья. Для исследований использовались СоМо и NiMo катализаторы, NiW катализаторы и NiMoW катализаторы не применялись. Порядок реакции ГДС варьировался в интервале от 0,5 до 2,0, гидродеазотирования от 0,5 до 2,0.

1.6.1 Режимы протекания реакции

Для практических целей в качестве средств оценки режима протекания реакции используют ряд критериев [479]. Определение режима протекания реакции начинается с установления режима перемещения газо-сырьевой смеси в реакторе. Существует два типа таких режимов: режим вытеснения и режим перемешивания. Для проточного реактора со стационарным слоем должно выполняться условие вытеснения (в этом случае диффузией в поперечном сечении реактора можно пренебрегать). Данное условие выполняется при выполнении критерия геометрических соотношений:

Таблица 1.26

	Реактор		Сырье,	Катацизатор	Порядок реакции (энергия	
Авторы		Параметры			активации, ккал/моль)	
тыторы	reaktop	паралотры	°API	Turumsurop	ГДС	ГДА
Scamangas и др.	Реактор со стационарным слоем катализатора	350-400°С, 5-10 МПа, 0,3 – 2,5 ч ⁻¹ , 0,08 м ³ /ч Н ₂	10,7	CoMo/γ-Al ₂ O ₃	2 (29)	-
Papayannakos и Marangozis	Циркуляционный реактор со стационарным слоем катализатора	325-400°С, 3-10 МПа, 0,5-9 % мол. H ₂ S, 14,8 г. кат., 200 г. сырья	9,0	CoMo/γ-Al ₂ O ₃	2,5 (36,1)	-
Ammus и Anroutsopoulos	Последовательно-циклический реактор	385-395°С, 3-7 МПа, 33 см ³ кат., 500 г. сырья	9,0	2 различных CoMo/γ-Al ₂ O ₃	1,9/2,3 (32/35)	-
Chang и др.	Реактор со стационарным слоем катализатора	370-405°С, 12-16,8 МПа, 0,15 – 1 ч ⁻¹ , 400-1000 нм ³ /м ³	13,9 – 14,7	3 ГДС- катализатора	1 (18,3 – 24)	-
Callejas и Martinez	Реактор непрерывного действия с мешалкой	375-415°С, 10-15 МПа, 0,25 – 7,1 ч ⁻¹ , 1781нм ³ /м ³	18,15	NiMo/y-Al ₂ O ₃	0,5 (35,6)	0,5 (39,3)
Callejas и Martinez	Реактор непрерывного действия с мешалкой	375-415°С, 10-15 МПа, 0,25 – 7,1 ч ⁻¹ , 1781нм ³ /м ³	18,15	NiMo/y-Al ₂ O ₃	2 (68,6)	0,5 (43,3)
Marafi и др.	Мультиреакторная система со стационарными слоями катализатора	360-420°С, 12 МПа, 0,5 – 4 ч ⁻¹ , время работы - 120 ч, 570 нм ³ /м ³	12,27	Катализаторы ГДС и ГДС/ГДА	2 (25-29)	1 – 1,5 (20,2 – 31)
Alvarez и Ancheyta	Мультиреакторная система со стационарными слоями катализатора	360-420°С, 9,81 МПа, 0,25 – 1 ч ⁻¹ , 891 нм ³ /м ³	5,4	Катализаторы ГДМ, ГДМ/ГДС	1,17 (24,85)	2 (22,5)
Oleck и Sherry	Проточный реактор	357–400 °C, 13,8 МПа, 15 г. кат., 300 г. сырья, время реакции 80 мин.	20	CoMo/γ-Al2O3	2 (45,1)	-
Philippopoulos и Papayannakos	Реактор со стационарным слоем катализатора	350-425°С, 5 МПа, 0,14 – 2,72 ч ⁻¹ , 0,08 м ³ /ч Н ₂	21,4	2 различных CoMo/γ-Al ₂ O ₃	2 (45,1)	-
Trejo и Ancheyta	Реактор со стационарным слоем катализатора	380-420°С, 6,8 – 9,8 МПа, 0,33 –1,5 ч ⁻¹ , 891 нм ³ /м ³	20,9	NiMo/Al ₂ O ₃	-	-
Trasobares и др.	Реактор непрерывного действия с мешалкой	$375-415^{\circ}$ C, 10-15 MIIa, 0,12 - 0.56 y ⁻¹ , 1781HM ³ /M ³	-	NiMo/y-Al ₂ O ₃	-	-

Исследования ГО тяжелого нефтяного сырья в присутствии различных катализаторов [107]

$$\frac{L_B}{d_{pe}} > 100 ,$$

где L_B – высота реакционной зоны [см], d_{pe} – размер частиц катализатора [см], либо при выполнении критерия Meapca (Mears):

$$\frac{L_B}{d_{pe}} > \frac{20n}{Pe_L} \ln \frac{1}{1-x},$$

где n – порядок реакции, Pe_L – число Пекле, х – конверсия сырья (ограничение до 90 %).

Число Пекле определяют по формуле

$$Pe_L = u_L d_{pe}/D_L$$
,

где u_L – линейная скорость жидкости [см/с], D_L – коэффициент диффузии жидкости [см²/с].

Джиерман (Gierman) счел критерий Меарса слишком жестким и предложил более мягкий критерий

$$\frac{L_B}{d_{pe}} > \frac{8n}{Pe_L} \ln \frac{1}{1-x}$$

Более мягкий критерий, основанный на корреляции Хочмана и Эфрона, использовался в работе [479].

$$\frac{L_B}{d_{pe}} > \frac{\sqrt{20n}}{Pe_L} \ln \frac{1}{1-x}$$

По мнению авторов, применение этого критерия в сочетании с расчетом критерия Пекле по регрессионной зависимости вида

$$\operatorname{Pe}_{\mathrm{L}} = \operatorname{Re}_{\mathrm{L}}^{0,053},$$

где Re – число Рейнольдса, позволяет ожидать 15% отклонения от режима идеального вытеснения.

Число Рейнольдса может быть определено по формуле

$$\operatorname{Re}_{L}=\frac{d_{pe}u_{L}\rho_{L}}{\mu_{L}},$$

где ρ_L – плотность жидкой фазы [г/см³], μ_L – динамическая вязкость [сПз].

Джиерман отмечает, что в экспериментах с мечеными атомами при числах Рейнольдса менее 1,0 число Пекле становилось постоянным и равным 0,04, однако подобное поведение не было объяснено, поэтому нет оснований для таких значений чисел Рейнольдса принимать его постоянным во всех экспериментах.

Вторым этапом исследования режимов реакции является определение критерия смачиваемости гранул катализатора. Авторы [479] рекомендуют использовать следующее критериальное уравнение

$$\frac{\mu_L u_L}{\rho_L d_{pe}^2 g} > 5.0 \times 10^{-6},$$

где g – ускорение свободного падения (981 см/ c^2).

1.6.2 Области протекания реакций

Существует три основных области протекания реакции: внешнедиффузионная, внутридиффузионная и кинетическая.

Выполнение кинетических исследований требует проведения процесса в кинетической области. Обобщая критерии других областей [480], можно определить протекание процесса в кинетической области следующими условиями:

1) отсутствие сильного разогрева катализатора по высоте слоя;

2) отклик системы на изменение используемого катализатора;

 постоянство результатов измерения каталитической активности вне зависимости от линейных скоростей потока в реакторе при фиксированной объемной скорости подачи сырья (варьирование загрузки катализатора при одновременном изменении расходов реагентов);

4) отсутствие изломов на графике Аррениуса;

5) отсутствие влияние изменения размеров гранул на скорость протекания реакции;

6) отсутствие влияния количества активного компонента катализатора на нормализованную на количество активного компонента скорость реакции (тесты Кораса-Новака и Мадонн-Бударта [481]).

1.6.3 Влияние разбавителя

Разбавитель в слое катализатора в ГО выполняет несколько функций:

1) увеличивает смачиваемость катализатора сырьем [482];2) уменьшает толщину пленки сырья на поверхности частиц катализатора [482];3) предотвращает перегрев слоя катализатора.

В качестве разбавителей используют инертные непористые вещества, например карбид кремния или кварц. Существенным для протекания процесса является размер гранул разбавителя и направление потока сырья в реакторе. Так, в исследовании [483] показано, что испытания в реакторе с перемещением сырья сверху вниз лучше проводить с инертом меньшего размера (0,19 мм), а при восходящем движении сырья – большего размера (с диаметром зерен 0,77 мм). В этой же работе была показана зависимость результатов ГО в восходящем потоке сырья от соотношения сырье/ВСГ. Повидимому, в восходящем режиме происходит частичное ожижение слоя, поэтому желательна большая насыпная плотность и размер инерта в отличие от нисходящего перемещения сырья. В общем случае, инерт влияет на порозность слоя и линейную скорость газосырьевой смеси, поэтому очевидно, что для нисходящего режима перемещения сырья в реакторе желательно использовать инерт с минимальным размером частиц [484], а для восходящего слоя результаты ГО будут определяться соотношением размеров частиц инерта и катализатора, а также составом (плотность и вязкость) и скоростью движения газо-сырьевой смеси.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализ литературных данных позволяет заключить, что в литературе достаточно подробно рассмотрены химический состав и механизмы превращения компонентов нефтяных фракций, начиная с бензиновых фракций и заканчивая тяжелыми нефтяными остатками. Предложены кинетические превращений гетероатомных описания органических соединений и углеводородов как с использованием индивидуальных соединений, с применением аппарата групповой кинетики, а так же формализованной кинетики и эмпирических соотношений. Следует отметить, что для индивидуальных соединений рассматривается взаимное влияние компонентов на одном катализаторе и при одном-двух наборах условий реакции. Исследования, включающие многопараметрическое варьирование составов системы, условий проведения процесса, а так же состава и структуры, как катализаторов, так и носителей немногочисленны или отсутствуют.

Работы, посвященные анализу структуры и работы активной фазы, представлены в литературе, в основном, для модельных соединений и/или модельных носителей, позволяющих сформировать бездефектную или удобную ДЛЯ анализа структуру сульфидной фазы (например, на специальных носителях, позволяющих выполнять спектроскопические и микроскопические измерения). Наиболее широко известной и используемой моделью активной фазы остается модель Н. Торѕе, предполагающая наличие Co(Ni)Mo(W)S фаз трех типов. Объяснения каталитических свойств сульфидной фазы базируются на двух основных подходах: морфологическом (геометрические характеристики фазы) и электронном (зарядовые состояния атомов, влияние концентрации и мест дислокации элементов-модификаторов и промоторов, наличие связей с носителем, состав носителя).

Значительное количество работ посвящено увеличению каталитической активности за счет использования новых приемов синтеза катализаторов, а так же за счет применения новых носителей

(углеродсодержащие носители), модификаторов, предшественников активной фазы (гетерополисоединения), комплексообразователей. Крайне активно используются приемы модифицирования носителей, позволяющие существенно увеличить их активность без дополнительных затрат на изменение набора соединений-прешественников и носителя. Во многих случаях вне фокуса этих работ остаются вопросы взаимосвязи активности катализаторов и свойств активной фазы, взаимного влияния компонентов сырья, подбора катализаторов в зависимости от типа и состава сырья. Все перечисленные вопросы в сульфидном катализе процесса гидроочистки в условиях ужесточения процессов нефтепереработки крайне актуальны для тяжелых видов нефтяного сырья и продуктов их деструктивной переработки, как для наименее благоприятного сырья процесса гидроочистки.

Таким образом, актуальным в работе является решение следующих задач:

1. Исследование закономерностей превращения модельных соединений серы, азота и полициклических ароматических углеводородов в реакциях процесса гидроочистки в присутствии Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ катализаторов в зависимости от состава сырья, состава катализатора и условий проведения процесса.

2. Исследование закономерностей изменения содержания серы, азота и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в продуктах гидроочистки тяжелых и остаточных нефтяных фракций и продуктов их деструктивной переработки в процессе гидроочистки в присутствии Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ катализаторов от состава сырья.

3. Исследование закономерностей влияния пористой структуры носителей катализаторов константу скорости И на реакции гидродесульфуризации (ГДС) И степень гидрирования ПАУ при гидроочистке вакуумного газойля и его смесей с продуктами деструктивных процессов.

4. Исследование зависимости константы скорости реакции гидродесульфуризации и степени гидрирования ПАУ при гидроочистке средних дистиллятов и вакуумного газойля от состава Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ катализаторов.

Co(Ni)₆-5. Исследование влияния модифицирования носителя $Mo(W)_{12}/X//\gamma - Al_2O_3$ катализаторов на константу скорости реакции гидродесульфуризации И степень гидрирования ароматических углеводородов при гидроочистке средних дистиллятов и вакуумного газойля и его смесей с продуктами деструктивных процессов.

Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Методы определения физико-химических свойств нефтяных фракций, дистиллятов вторичного происхождения и гидрогенизатов

Плотность нефтяных фракций И гидрогенизатов определялась пикнометрическим методом при 20° С [485], йодное число определено по [486], соответственно. Коэффициент рефракции определялся при 20 °C по [487]. Фракционный состав источников сырья установок гидроочистки определяли на приборе АРНС-9 в соответствии с [488]. Определение содержания общей серы рентгенофлюоресцентного проводили помощью С анализатора ShimadzuEDX800HS,позволяющего проводить определение содержания элементов от углерода до урана в жидких, твердых и порошкообразных объектах. Калибровки по элементам проведены по сертифицированных образцам. Определение группового состава серосодержащих соединений проводили по методу Фарагера, Морреля и Монрое [489]. Определение содержания азота проводили микрометрическим методом Къельдаля. Суть В разрушении органических веществ образца метода заключается нефтепродукта в условиях окислительной среды с образованием сульфата аммония и последующей обменной реакции с раствором щелочи. Выделившийся аммиак количественно перегоняют в раствор кислоты с известной концентрацией. Содержание азота определяют путем обратного титрования полученного раствора [490].

Количественное определение конденсированных ароматических углеводородов проводилось (1) согласно [491] на спектрофотометре ShimadzuUV-1700 (Япония). Измерялись оптические плотности D раствора дизельного топлива в н-гептане (х.ч.) на характеристических длинах волн 225, 230, 255 и 375 нм. В большинстве случаев поглощение на длине волны 375 нм отсутствовало.

Содержание нафталиновых ($C_{\rm H}$), фенантреновых ($C_{\rm \varphi}$) и антраценовых ($C_{\rm a}$) углеводородов (% масс.):

$$C_{n} = 0,153(\frac{K_{225} + K_{230}}{2}) - 0,048K_{255} + 0,347K_{375}$$

$$C_{\phi} = -0,009(\frac{K_{225} + K_{230}}{2}) + 0,332K_{255} - 5,64K_{375}$$

$$C_{a} = 2,77K_{375}$$
ГДе $K = \frac{D_{x}}{C_{0}l}$ - удельный коэффициент погашения, л/(г · см)
 $x - 225, 230, 255, 375$ нм – длина волны,
 D_{x} – оптическая плотность раствора продукта в н-гептане (изооктане);
 C_{0} – концентрация раствора продукта в н-гептане (изооктане), г/л,
 $l = 1.0$ см – длина кюветы.

(2) Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) в изотермическом режиме на жидкостном хроматографе "Prominence" (Shimadzu, Япония), снабженном полупрепаративным градиентным насосом "LC-20AD". подвижной "DGU-20A3", дегазатором фазы спектрофотометрическим детектором с термостатируемой ячейкой "SPD-20А" и термостатом колонок "СТО-20А". Детектирование элюата проводили 280 на длине волны HM. Дря разделения смесей использовали хроматографическую колонку 2.0×50 MM, заполненную пористым графитированным углеродом с размерами частиц 5 мкм. Температура колонки составляла 35°С. Элюирование осуществляли в изократическом режиме чистым н-гексаном марки HPLC-grade. Объемнаяскорость потока элюента составляла 1 мл/мин. Пробы готовили разбавлением образцов сырья и гидрогенизатов н-гексаном в 100 раз и вводили объемом 20 мкл в поток помощью инжектора "Rheodyne". Количественный анализ элюента с проводили методом внешнего стандарта. Коэффициент детерминации градуировочных зависимостей был не менее 0.999.

Количество насыщенных углеводородов определяли методом сульфирования. Полноту сульфирования определяли по реакции Настюкова (формалитовая реакция). Определение цетановых чисел исходных фракций и

их гидрогенизатов осуществляли согласно [492]. Коксуемость образцов сырья и гидрогенизатов определяли методом Рамсботтома [493].

2.2 сульфидных $Co(Ni)_6$ -Mo(W)₁₂/X// γ -Al₂O₃ Методы синтеза катализаторов

2.2.1 Исходные соединения для синтеза катализаторов

В качестве носителя катализаторов использовали (1) промышленный у-Al₂O₃ (S_{BET} = 278 m²/г, R₂₀ = 62 Å, V₁₀₀ = 0.68 cm³/г), (2) образцы γ-Al₂O₃. приготовленные из порошков AlOOHSasolTH-60, TH-80, TH-100, а также (3) из переосажденной гидроокиси АЮОН, которую смешивали с водой, подкисленной HNO₃ (pH = 3) и добавляли 0 - 30 % триэтиленгликоля для регулирования пористой структуры. 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.).Спектры диффузного отражения носителей записывали на ИК Фурье-спектрометре EQUINOX 55/S (Bruker).

В качестве соединения для введения в катализатор оксида кобальта (CoO) использовали: (I) гексагидрат нитрата кобальта $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O(x.y.)$, (II) ацетат кобальта $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (ч.д.а.), (III) карбонат кобальта СоСО₃ • nH₂O (х.ч.), для введения оксида никеля (I) (NiO) - гексагидрат нитрата никеля $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O(x.ч.)$, (**II**) карбонат никеля (х.ч.).

Для введения в катализаторы оксида молибдена MoO₃ использовали различные соединения молибдена. для введения вольфрама использовалась РW₁₂-ГПК, в качестве комплексообразователя использовалась лимонная кислота. Для синтеза катализаторов сравнения использовали парамолибдат аммония (ПМА) (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (х.ч.). В качестве исходных соединений молибдена использовали синтезированные гетерополисоединения (ГПС) аммонийные соли гетерополикислот (ГПК) и гетерополикислоты Мо 12 ряда: $H_{8-x}[X^{+x}(Mo_{12}O_{40})] \cdot nH_2O,$
где*X* - B(III), Si(IV), P(V), Ti(IV), V(V), Zn(II), Ge(IV), Zr(IV), Sn(IV), Sb(V), Ce(IV);

x – степень окисления гетероатома –комплексообразователя;

n – количество молекул кристаллизационной воды.

Далее эти соединения обозначены как XMo_{12} .

Для синтеза катализаторов применялись товарные ГПК структуры Кеггина: фосфорномолибденовая $H_3[P(MoO_3)_{12}] \cdot nH_2O$ И кремнемолибденовая $H_4[Si(MoO_3)_{12}] \cdot nH_2O.$ Аммонийную соль оловомолибденовой $\Gamma\Pi K$ (NH₄)₈[SnMo₁₂O₄₂]·xH₂O синтезировали по методике, описанной в [495] с использованием гексахлорстанната аммония $(NH_4)_2$ SnCl₆, синтезированного по [496]. Для получения аммонийной соли цинкмолибденовой ГПК $(NH_4)_8[ZnMo_{12}O_{42}]$ использовали методику, аналогичную синтезу вольфрамоцинкатов [495, 496]: растворяли соль цинка и ПМА и смешивали в соотношении 1:12. Наблюдалось выпадение белых кристаллов. 12-молибдоборат аммония был синтезирован при взаимодействии горячих растворов борной кислоты H₃BO₃ (х.ч.) и ПМА. При охлаждении выпадали мелкие белого цвета кристаллы [497]. Для синтеза 12молибдованадата аммония использовали метаванадат аммония NH₄VO₃ (х.ч.) ПМА. При смешивании горячих растворов в стехиометрическом И отношении в кислой среде происходит выпадение осадка [387, 495]. Получившееся желтое кристаллическое соединение ПО результатам Mo:V \approx 12.0. количественного анализа имеет мольное отношение Предполагаемая формула полученного соединения $(NH_4)_3[V(Mo_{12}O_{40})] \cdot nH_2O.$ ИК спектр полученного соединения _ свидетельствует о том, что оно относится к классу гетерополисоединений. Возможно, в этом соединении ванадий может находиться и в качестве комплексообразователя, и в смешанно - лигандной сфере [498-500].

Синтезированные ГПС были охарактеризованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с приставкой элементного анализа образца (Jeol JSM-6360A).

Аммонийные соли ГПК мало растворимы в воде, в отличие от самих ГПК, растворимость которых очень высока. Для синтеза катализаторов поэтому предпочтительными являются ГПК. Наиболее общими способами получения гетерополикислот из гетерополисоединений являются эфиратный метод Дрекселя и катионообменный метод [495, 501]. Из аммонийных солей *X*Mo₁₂-ГПК были получены катионообменным методом на катионите КУ-2.

Для синтезированных соединений были записаны ИК-спектры. Порошки кристаллических ГПК и ГПС таблетировали с кристаллическим KBr и записывали спектры в диапазоне 400 – 4000 см⁻¹ на приборе Avatar 360 (FTIR).

Определение фазового состава синтезированных ГПС осуществляли на рентгеновском дифрактометре ARLX'TRA (Си-анод, K_{α} -излучение), оснащенном базой данных [502].

Термоаналитические исследования синтезированных ГПС проводили на дериватографе Q-1500 системы Паулик и Паулик. Температурный диапазон 20-800°С, скорость нагрева 0.5-10°С/мин, навеска вещества 200-500 мг. Исследования проводились в динамических условиях в интервале температур 20-800°С, среда - воздух. Навеска образца 200-250 мг, скорость нагрева 10°С/мин. Дифференциальная термоаналитическая кривая (ДТА) эффекты физико-химических фиксировала тепловые процессов, протекающих в исследуемом образце в результате термического воздействия, кривые термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) - характер и скорость изменения массы образца[503].

2.2.2 Способы синтеза оксидных Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ катализаторов

Для получения Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ катализаторов гидроочистки в оксидной форме использовали следующие способы пропитки:

1. Постадийная пропитка оксида алюминия водными растворами модификаторов и предшественниковактивной фазы, с промежуточной сушкой при температурах 60, 80, 110°C и прокаливанием модифицированного носителя при температуре 550°C.

2. Пропитка из совместного раствора активных компонентов, промоторов и модификаторов. С целью создания устойчивого совместного раствора и предотвращения выпадения в осадок некоторых соединений (например, молибдатов Ni или Co) в растворе присутствовали комплексообразователи: лимонная кислота [504-506], или H₂O₂[284]. Затем катализаторы сушили при температурах 60, 80, 110°C по 2 ч.

3. Пропитка из водного раствора Ni или Co солей ГПК Мо.

Соли ГПК 12 ряда представляют собой соединения общей формулы:

 $Me(8-x)/2[X^{+x}(Mo_{12}O_{40})] \cdot nH_2O,$

где X - B(III), Si(IV), P(V), Ti(IV), V(V), Zn(II), Ge(IV), Zr(IV), Sn(IV),

Sb(V), Ce(IV);

где Me – Со или Ni;

х – степень окисления гетероатома –комплексообразователя;

n – количество молекул кристаллизационной воды.

Эти комплексные соединения хорошо растворимы в воде, что позволяет вводить высокое количество активных компонентов, и в состав этих соединений одновременно входят как активные компоненты, так и промоторы и модификаторы. Катализаторы после пропитки сушили при температурах 60, 80, 110°C по 2 ч.

Применялось два варианта пропитки: по влагоемкости и с избытком пропиточного раствора.

1. Пропитка по влагоемкости.

Оксид алюминия или модифицированный носитель измельчали, отбирали фракцию 0.25-0.50 мм и проводили пропитку растворами соединений активных компонентов по влагоемкости. Объем пропиточного раствора рассчитывался следующим образом:

$$V = V_{\rm vg} m$$
,

где V - объем пор навески носителя, см³;

 $V_{\rm yg}$ - удельный объем пор носителя, см³/г;

т - масса навески носителя, г.

Пропитка проводилась на водяной бане до полного поглощения носителем пропиточного раствора.

2. Пропитка с избытком пропиточного раствора.

Рассчитанный, как указано выше, объем пропиточного раствора увеличивали в 1.5 раза при одновременном увеличении количества вносимых компонентов также в 1.5 раза. Пропитка гранул носителя проводилась на водяной бане под вакуумом в течение 30 мин, после чего избыток раствора отделяли декантацией.

2.2.3 Способы сульфидирования Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ катализаторов

1. Сульфидирование проводилось дизельной фракцией с дополнительно введенным в нее диметилдисульфидом (ДМДС) с общим содержанием 2.41 % масс. серы проводилось в две стадии: низкотемпературная при температуре 240°С, и высокотемпературная при температуре 320°С и давлении 3.6 МПа, объемная скорость подачи дизельной фракции 2.0 ч⁻¹ и кратность ВСГ/сырье 300 нл/л сырья в течение 18 часов. Катализаторы демонстрировали стационарную активность через 2 часа после начала испытаний, т.е. через 20 ч после начала подачи сырья.

2. Фракцию катализатора 0.25 - 0.50 мм пропитывали сульфидирующим агентом – ди-*трет*-бутилполисульфидом (содержание серы – 54 масс. %), взятым в мольном отношении S/(2Mo+Ni)=1, помещали в отдельный стальной (1X18H9T) реактор и нагревали в атмосфере смеси ~ 70 % об. H₂S с водородом (5 л/ч) в течение 2 ч до температуры 400°C и выдержкой при этой температуре 2 часа.

3. Фракцию катализатора 0.25 - 0.50 мм пропитывали сульфидирующим агентом – ДМДС, помещали в реактор микропроточной установки и нагревали в атмосфере смеси ~ 70 % об. H₂S с водородом (5 л/ч) в течение 2 ч до температуры 400 (500)°C и выдержкой при этой температуре 2 часа.

4. Фракцию катализатора 0.25 - 0.50 мм помещали в реактор микропроточной установки и нагревали в атмосфере смеси ~ 70 % об. H₂S с водородом (5 л/ч) в течение 2 ч до температуры 400 (500)°C и выдержкой при этой температуре 2 часа.

Конечная температура сульфидирования 400°С (для образцов в сериях, не содержащих W), 500°С (для всех остальных образцов) в случае газофазного сульфидирования.

Контроль сульфидирования осуществлялся по содержанию сульфидной серы в образцах катализаторов. Способ сульфидирования выбирался на основании проведенных экспериментов [507].

2.3. Определение физико-химических характеристик

Со(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//ү-Al₂O₃ катализаторов

2.3.1.Определение текстурных характеристик катализаторов

Текстурные характеристики носителей и катализаторов определяли по адсорбции азота при температуре 77К на порозиметре QuantochromeAutosorb-1. Удельную поверхность рассчитывали методом БЭТ при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.2$. Общий объем пор и распределение пор по радиусам определяли по адсорбционной кривой с использованием модели

Баррета-Джойнера-Халенда (ВЈН) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.99$.

2.3.2.Определение химического состава Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ катализаторов

Содержание Мо, W, Co и Ni в катализаторах и синтезированных ГПС проводилось ренгенофлюоресцентным методом. Калибровки по элементам проведены по сертифицированных образцам. Катализаторы в оксидной форме исследованы методами ТПД аммиака, ТПВ водородом на анализаторе TPDRO 1100. Содержание углерода на отработанных катализаторах определяли количественным окислением до CO₂ с последующим его газохроматографическим определением [508].

Принципиальная схема установки представлена на рис. 2.1 Навеску (10 – 20 мг) измельченного катализатора в кварцевой лодочке помещали в кварцевый реактор. Окисление проводилось при температуре 700°C в токе воздуха, очищенного от следов CO и CO_2 с помощью молекулярных сит NaX. Продукты окисления полностью дожигались до CO₂ во втором реакторе в присутствии проволочной окиси меди при температуре 750 – 800°C. Расход воздуха 40 мл/мин. Время окисления 15 мин. Продукты окисления поступали в ловушку, которая представляла собой трубку из нержавеющей стали, заполненную молекулярными ситами NaX (фракция 0.25 – 0.50 мм), длина слоя 8 см. Остальная часть ловушки заполнена измельченным кварцем. Адсорбция продуктов окисления проводилась на цеолитах при комнатной температуре. После окисления образца катализатора шестиходовой кран 9 переключали на хроматограф и дожидались установления нулевой линии самописца хроматографа. Затем проводили десорбцию СО₂, для чего ловушку с цеолитом вводили в печь 7, нагретую до температуры 350°С. Концентрацию десорбированного при этом диоксида углерода в газеносителе регистрировали в виде пика на диаграмме потенциометра.



Рис. 2.1.Схема установки для определения содержания кокса в катализаторе 1 – баллон с гелием; 2 – редуктор; 3 – адсорбер с цеолитами; 4 – микропроцессор; 5 – вентиль тонкой регулировки; 6 – кварцевый реактор; 7 – электропечи; 8 – трубка с CaCl₂; 9 – шестиходовой кран; 10 – ловушка с цеолитами; 11 – хроматографическая колонка; 12 – детектор; 13 – регистратор; 14 – расходомер; 15 – ЛАТР

Хроматографический анализ проводили в токе гелия при комнатной температуре, скорость газа-носителя (гелия) 40мл/мин, детектор – катарометр. Перед анализом калибровали хроматограф – определяли количество углерода в микрограммахна 1 мм² площади пика, полученного при окислении навески стандартного вещества (сахарозы) в условиях анализа. Расчет процентного содержания кокса в катализаторе (масс. %) проводился по формуле:

$$C = \frac{K \cdot S_c \cdot 100}{P},$$

гдеК – калибровочный коэффициент, определенный по стандартному веществу, мг/мм²; S_c – площадь пика CO₂, полученная при сжигании анализируемого вещества, мм²; Р – навеска анализируемого вещества, мкг. Точность метода составляет ± 0.1 масс. %.

Термоаналитические исследования отработанных катализаторов проводили на дериватографе NetzschSTA 449F3 в температурном диапазоне 30-600°С, при скорости нагрева 10°С/мин, среда - воздух.

Содержание сульфидной серы на катализаторах после сульфидирования и на отработанных катализаторах определяли по методике,

аналогичной методике определения серы в твердых нефтепродуктах [387]. На **рис. 2.2** приведена схема установки для определения содержания сульфидной серы на сульфидированных и отработанных катализаторах гидроочистки. Навеску измельченного катализатора 0.15-0.19 г с точностью 0.0001г помещали в фарфоровую лодочку. Лодочку постепенно вдвигали в кварцевую трубку, помещенную в трубчатую печь. Катализатор окисляли в токе воздуха при 900 ⁰C в течение 1.5 часов. Образующийся SO₂ поглощался 0.10 H раствором Na₂CO₃. Количество серы на катализаторе рассчитывалось по результатам обратного титрования поглотительного раствора 0.05 H раствором HCl.



Рис. 2.2 Схема установки для определения сульфидной серы 1 – лодочка с навеской катализатора; 2 – кварцевая трубка; 3 – трубчатая электрическая печь;4 – барботеры; 5 – микрокомпрессор

2.3.3 Исследование состава сульфидированных катализаторов методом РФЭС

Катализаторы исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) DLD наспектрометре Axis Ultra ("Kratos Analytical", Великобритания), используя излучение AlK α (hv = 1486.6 эB), с шагом 1 эВ для обзорного спектра и 0.1 эВ для отдельных линий C1s, Al2p, Ni2p,S2p, Mo3d и др. Шкала энергий связи (Есв) былапредварительно откалибрована по положениюпиков остовных уровней Au4f7/2 (84.0 эВ) иCu2p3/2 (932.67 эВ). Образцы наносили на двухсторонний проводящий скотч. Эффект подзарядки, возникающий В процессе фотоэмиссии путем облучения поверхности электронов, минимизировали образца медленными электронами изспециального источника (flood gun). Для C1s (284.8)э**B**) калибровки использовали ЛИНИЮ OT углерода, присутствующего на поверхности катализатора. Деконволюцию РФЭспектров (вычитаниефона с применением метода Ширли, аппроксимация линий функциями Гаусса (30%) и Лоренца(70%) для расчета содержания групп Ni, Mo и W) выполняли с помощью программы Casa-XPS (Version 2.3.16). Фотоэлектронный спектркаждого металла разлагали на главный пик и пики сателлитов, энергия связи, ширина пика наполовине высоты и площадь относительная которых математически связаны С соответствующими характеристиками главного пика. Разложениеосуществляли, используя найденные и оптимизированные ранее параметры и результаты анализа отдельных оксидных и сульфидных монометаллических катализаторов. Во всех сульфидированных образцах присутствовали группы Ni-O, Ni-S, Ni-Mo-W-S, Mo-O, Mo-S-O, Mo-S, W-О, W-S-O и W-S. Относительное содержание групп (в процентах) определяли по уравнению:

$$C(j) = \frac{A_j / S_j}{\sum_{i=1...n} A_i / S_i},$$

где Ai – площадь i-го пика, Si – коэффициент чувствительности, C(j) – относительная концентрация группы j.

Было рассчитано относительное содержание всех групп (Ni–O, Ni–S, Ni–Mo–W–S,Mo–O, Mo–S–O, Mo–S, W–O, W–S–O, W–S) вовсех сульфидированных катализаторах. Например, относительное содержание Ni в группе Ni–Mo–W–S-поверхности фазы было вычислено по уравнению:

$$[Ni-Mo-W-S] = \frac{A_{Ni-Mo-W-S}}{A_{Ni-Mo-W-S} + A_{Ni-S} + A_{Ni-O}},$$

где АХ – площадь пика группы Х.

Эффективное содержание Ni в группе Ni-Mo-W-S рассчитывали по формуле:

$$C_{\text{Ni-Mo-W-S}} = [\text{Ni-Mo-W-S}] \cdot C(\text{Ni}),$$

где C(Ni) – эффективное содержание атомов никеля (мас. %) на поверхности катализатора, найденное методом РФЭС.

Отсутствие характерных для сульфатов сигналов в области 169.0 эВ свидетельствует о том, чтосульфидные катализаторы не подвергались окислению во время их переноса из реактора сульфидирования в РФЭСанализатор.

2.3.4 Исследование морфологии оксидных и сульфидированных

катализаторов

Сульфидированные катализаторы анализировались просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР, JEM-100CX, JEM-2010). Оксидные катализаторы анализировались методом сканирующей электронной микроскопии (растровый электронный сканирующий микроскоп Jeol JSM-6360A, СамГТУ).

2.4 Методы определения степени гидрогенолиза и константы скорости реакции серо- и азотсодержащих соединений, степени гидрирования ненасыщенных углеводородов в присутствии сульфидированных Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ катализаторов

Реакции гидрогенолиза серо- и азотсодержащих соединений, а так же реакции гидрирования ароматических углеводородов нефтяных фракций в присутствии сульфидированных Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ катализаторов гидрогенизациионных процессов исследовались на импульсной микрокаталитической установке, на проточной и на микропроточной установках под давлением водорода.

2.4.1 Определение удельной каталитической активности в реакции гидрогенолиза тиофена в присутствии сульфидированных Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ катализаторов

Удельную каталитическую активность (А) в реакции гидрогенолиза тиофена тиофена определяли на импульсной микрокаталитической установке под избыточным давлением водорода 0.025 МПа в диапазоне температур 320-380°С с интервалом 20°С. Навеска катализатора составляла 25.0±0.5 мг, объем тиофена – 0.2 мкл, количество вколов – не менее 20. Разделение продуктов реакции осуществляли на кварцевой капиллярной хроматографической колонке с привитой фазой OV – 101. Для записи и обработки хроматограмм применяли программное обеспечение UniChrom.

На рис. 2.3 приведена схема импульсной микрокаталитической установки. Водород (марка Б) из баллона 1 с редуктором 2 через запорный вентиль 3 поступает в блок подготовки водорода 4, где осуществляется очистка водорода от органических примесей и его осушка. Давление водорода в блоке подготовки контролируется образцовым манометром M-1. Через регуляторы давления 5 и вентиль тонкой регулировки 6 водород из блока подготовки двумя потоками поступает в испаритель 7 микрореактора 8 пламенно-ионизационного детектора 9. Микрореактор И горелку 8. выполненный из нержавеющей стали (1X18Н9Т), представляет собой трубку с внутренним диаметром 8 мм и высотой 250 мм.



Рис. 2.3 Схема импульсной микрокаталитической установки 1 - баллон с водородом; 2 - редуктор; 3 - запорный вентиль; 4 - блок подготовки водорода; 5регулятор водорода; 6, 16 -вентили тонкой регулировки; 7 - испаритель; 8 - микрореактор; 9пламенно-ионизационный детектор; 10 - катализатор; 11 - электрообмотка; 12 - ЛАТР; 13 контрольная термопара; 14 – аналого-цифровой преобразователь; 15- манометр; 17- ротаметр; 18 - капиллярная колонка; 19 - термостат; 20 - микрокомпрессор; 21 - фильтр; 22– ПК.

Внутри реактора в средней его части между двумя слоями кварцевого песка с размером частиц не более 0.5-1.0 мм располагается навеска (25 мг) катализатора 10 с размером частиц 0.25-0.50 мм. Катализатор перед подвергали сульфидированию. Обогрев испытаниями микрореактора осуществляется электрообмоткой 11, включенной в сеть переменного тока лабораторный автотрансформатор 12.Контроль через температуры В микрореакторе осуществляется термопарой 13, помещенной в герметичный чехол, проходящий по оси микрореактора, и доходящий до навески катализатора 10. Сигнал термопары 13 фиксируется аналогово-цифровым преобразователем (АЦП) 14. Давление в микрореакторе 8 контролируется образцовым манометром М-2 (15) и регулируется вентилем тонкой регулировки 16, установленным на линии сброса водорода в атмосферу. Расход водорода через микрореактор 8 контролируется ротаметром 17. В зависимости от подаваемого объема пробы в микрореактор 8 изменяется

состав продуктов превращения исходного сырья после катализатора 10, поступающего в капиллярную колонку 18, помещенную в термостат 19 «Цвет-100». Ввод серийного хроматографа типа пробы исходного соединения в микрореактор 8 осуществляется микрошприцем в поток водорода, проходящего через испаритель 7. Поток водорода из капиллярной колонки 18 вместе с компонентами катализата поступает в горелку пламенно-ионизационного детектора 9. Атмосферный воздух в горелке детектора 9 подается с помощью микрокомпрессора 20 через фильтр 21. Сигнал с детектора 9 через АЦП 14 поступает на ПК 22, где при помощи программного обеспечения UniChrom, фиксируются и обрабатываются хроматограммы.

Активность катализаторов оценивали по удельной каталитической активности (А), рассчитанной как отношение числа моль прореагировавшего тиофена к суммарному количеству моль металлов:

$$A = \frac{v(C_4 H_4 S)_{npopeas}}{v(Mo) + v(Co(Ni))}$$

2.4.2 Микропроточная установка под давлением водорода

Каталитические свойства катализаторов исследовали в реакциях ГДС ДБТ, ГДА хинолина, гидрирования нафталина, акридина, фенантерена, дизельной фракции на микропроточной установке под давлением водорода 3.00 ± 0.04 МПа, при объемном расходе модельной смеси 10.0 ± 0.2 см³/ч, расходе водорода – 40 см³/мин при температурах $240-360\pm 1$ ⁰C,. В реактор загружали катализатор в количестве 0.300 до 4.000 г с точностью ± 0.005 г, размер частиц катализатора 0.50-0.25 мм.

Модельные смеси для исследования скорости и селективности реакций ГДС, ГДА и гидрирования состояли из:

1. дибензтиофена (ДБТ) (х.ч.);

- 2. ДБТ и хинолина (х.ч.);
- 3. ДБТ, хинолина и нафталина (х.ч.);
- 4. ДБТ, хинолина и акридина (х.ч.);
- 5. хинолина и диметилдисульфида (ДМДС) (х.ч.);
- 6. ДБТ и ДМДС;
- 7. ДБТ, хинолина и фенантрена (ч.д.а.).

В качестве растворителя использовался (1) изооктан (х.ч.), (2) толуол (х.ч.).

Схема установки показана на рис. 2.4. Водород пропускали из баллона 1 через редуктор 2 «после себя» на смешивание с сырьем, подаваемым насосом 4 из мерной бюретки 3, после смешивания газосырьевая смесь поступала в реактор 6. Давление в реакторе контролировалось образцовым манометром 5. Газопродуктовая смесь охлаждалась водяным холодильником 7 и поступала в сепаратор высокого давления 9. Газообразные продукты реакции, отделенные в сепараторе 9, отдувались через фильтр 8, редуктор «до себя» 12 и ротаметр 13 в атмосферу. Расход водорода фиксировался редуктором «до себя» 12 и измерялся по ротаметру 13. Каждые 30 мин, проводили отбор жидкого катализата из сепаратора низкого давления 10. Контроль процесса выгрузки из сепаратора высокого давления в сепаратор низкого давления осуществляли манометром **11**. Переключения потоков осуществлялось системой вентилей **15-19**.



Рис. 2.4 Схема микропроточной установки

1 – баллон с водородом; 2 – редуктор (после себя); 3 – бюретка с сырьем; 4 – насос высокого давления; 5 – манометр (давление водорода в системе); 6 – реактор; 7 – водяной холодильник; 8 – фильтр; 9 – сепаратор высокого давления; 10 – сепаратор низкого давления; 11 – манометр (контроль выгрузки из сепаратора ВД); 12 – редуктор (до себя); 13 – ротаметр; 14 – пробоприемник; 15 – вентиль (вход водорода); 16 – вентиль (подача сырья); 17 – вентиль (промывка насоса); 18 – вентиль (выгрузка из сепаратора ВД);

19 – вентиль (выгрузка из сепаратора НД).

Отобранные пробы катализатов анализировали методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе Кристалл-5000. Разделение продуктов проводили на кварцевой капиллярной хроматографической колонке ZB-1, длиной 30 м. Для записи и обработки хроматограмм применялось программное обеспечение UniChrom. Идентификация продуктов реакционных смесей была предварительно проведена методом ГХ-МС на масс-спектрометре «Finnigan Trace DSQ»(колонка ThermoTS-1MS, длина 30 м). Калибровка хроматографа

осуществлялась методом внутреннего стандарта по исходным соединениям. Скорость реакции гидродесульфуризации ДБТ оценивали по значениям константы скорости, которую рассчитывали в модели 1 порядка по ДБТ по формуле:

$$k_{\Gamma A C} = W \ln \frac{C_c}{C_n}$$

где W – объемная скорость подачи сырья, ч⁻¹, C_c – концентрация ДБТ в сырье, C_n – концентрация ДБТ в продуктах реакции, % масс. Скорость превращения хинолина и фенантрена оценивали по значениям конверсий.

2.4.3 Определение констант скоростей реакций гидрогенолиза серо- и азотсодержащих соединений и степени гидрирования ненасыщенных углеводородов нефтяных фракций

2.4.3.1 Проточная установка под давлением водорода

Реакции гидрогенолиза серо- и азотсодержащих соединений, а так же реакции гидрирования ароматических углеводородов нефтяных фракцийисследовали на проточной установке под давлением водорода. Схема установки включает блоки задания, поддержания и контроля температуры, расхода ВСГ, расхода давления, сырья И приведена на рисунке. Максимальное давление в системе 6.0 МПа, температура может повышаться до 500°С, расход ВСГ до 30 нл/ч, расход нефтяной фракции от 10 до 50 мл/ч. Температура в реакторе поддерживается с точностью ±1°C; давление ±0.1 МПа; расход сырья ±0.2 мл/час; расход водорода ±0.2 л/час.

В реактор загружали 10 см³ катализатора, размер частиц которого составлял 0.25–0.50 мм. Условия процесса и сырье описаны далее для каждого конкретного случая. Каждые 1.5 ч отбирали катализат. Отобранные пробы гидрогенизатов обрабатывали 15 %-ным раствором NaOH (ч.д.а.) в течение 15 мин для удаления растворенного сероводорода (защелачивание). Обработанные пробы промывали дистиллированной водой до нейтральной

реакции. В гидрогенизате определяли содержание би- и трициклических ароматических углеводородов, общее содержание серы и азота. Схема установки приведена на **рис. 2.5**.



Рис. 2.5 Схема проточной установки под давлением водорода для испытания каталитической активности

1 – баллон с водородом; 2 – редуктор; 3, 12, 16 – вентили тонкой регулировки; 4 – манометр; 5 – бюретка с сырьем; 6 – поршневой насос для подачи сырья; 7 – реактор;
8, 10 – слой инертного материала (фарфора); 9 – катализатор; 11 – силовая обмотка реактора; 13 – терристорный блок; 14 – Метакон-513; 15 – контролирующая термопара; 17 – сепаратор; 18 – поглотитель сероводорода; 19 – газовый счетчик

Водород из баллона 1 через редуктор 2, вентиль тонкой регулировки 3 и манометр 4 смешивается с сырьем, подающимся из бюретки 5с помощью поршневого насоса 6. Смесь водорода с нефтяной фракцией поступает в реактор 7. Реактор 7 обогревается двумя обмотками (внешней-«подпирающей» и внутренней - регулирующей). В верхней части реактора на слое инертного материала происходит испарение сырья и смешение его паров с водородом. Далее смесь сырья и водорода проходит через слой катализатора 9, в присутствии которого происходит ее превращение. Затем газопродуктовая смесь направляется в сепаратор 17, где при комнатной температуре происходит отделение катализата от водородсодержащего газа.

Газы направляются в абсорбер **18** и газовый счетчик **19**, после чего выбрасываются в атмосферу. Абсорбер заполнен 15%-ным раствором NaOH. С низа сепаратора **17** периодически отбирается катализат для анализа. При переходе на другую температуру испытания проводят предварительную приработку катализатора при этой температуре, образующиеся при этом продукты в расчет не принимаются. Давление в системе регулируется редуктором на входе **3** и замеряется манометром **4**. Расход водорода регулируется вентилем тонкой регулировки на выходе **12**. Температура в реакторе измеряется и поддерживается микроконтроллером Метакон-513 **14** через силовой терристорный блок **13**.

2.4.3.2 Расчет параметров реакций гидрогенолиза серо- и азотсодержащих соединений и гидрирования полициклических ароматических соединений нефтяных фракций.

Активность катализаторов оценивали по константам скоростей реакций ГДС и ГДА, которые рассчитывали в моделях 1,5 и 1 порядка соответственно по формулам:

$$k_{\Gamma A C} = \frac{W}{n-1} (C_n^{1-n} - C_c^{1-n}),$$

$$k_{\Gamma A} = W \ln \frac{C_c}{C_n},$$

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

Активность катализаторов в реакции гидрирования (ГИДА) оценивали по конверсии полициклических ароматических углеводородов (ПАУ).

ГИДА =
$$\frac{C(\Pi A Y)_c - C(\Pi A Y)_e}{C(\Pi A Y)_e} \cdot 100\%,$$

где ГИДА –степень гидрирования ПАУ;

 $C(\Pi A Y)_c$ – содержание ПАУ в исходной нефтяной фракции, % масс.;

 $C(\Pi A Y)_{2}$ - содержание ПАУ в гидрогенизате, % масс.

2.4.3.3 Определение режима протекания реакций на проточной установке под давлением водорода

Исследование закономерностей реакций в гетерогенных процессах катализа допустимо только при условии протекания исследуемых реакций в кинетической области. Поэтому необходимо было определить область протекания реакции для выбранных параметров процесса и гидродинамических условий реактора. Для этих целей был использован тест Мадонн-Бударта. Этот способ определения области протекания гетерогенного процесса катализа предполагает наличие, по меньшей мере, двух образцов катализатора с активного компонента. В различным содержанием случае отсутствия диффузионных затруднений, константы скорости соответствующих, структурно нечувствительных реакций, нормализованные на количество активного компонента должны быть близки, а в идеальном случае – равны [481].

Для всех исследованных систем в условиях проточной усановки был проведен тест Мадонн-Бударта, показано, что процесс протекает в кинетической области.

2.4.3.4 Точность определения степени k_{гдс} (k_{гда}) и степени гидрирования в условиях проточной установки под давлением водорода

Процесс гидроочистки на каждом катализаторе проводится два раза в одинаковых условиях (параллельные испытания). Периодически с целью контроля воспроизводимости результатов проводится синтез двух образцов

2.4.3.5 Сопоставление данных лабораторных экспериментов с промышленными данными

Масштабный переход от лабораторных к промышленным реакторам представляет собой сложную задачу и требует дальнейшей проработки. Несмотря на то, что численные значения технологических параметров в промышленных условиях и на лабораторной установке равны, остаточное содержание серы в лабораторных условиях всегда выше. Это касается практически всех лабораторных реакторов, независимо от величины загрузки катализатора. Это можно объяснить разным гидродинамическим режимом движения газосырьевой смеси в промышленных и лабораторных реакторах. В частности, в лабораторных реакторах ниже линейная скорость движения сырья, что вызывает в большей мере развитие пристеночных эффектов.

Оценка величины разницы температур для достижения одного и того же содержания общей серы в гидрогенизатах в промышленном и лабораторном реакторе представляет значительный интерес при выборе катализатора для проведения процессов гидроочистки нефтяных фракций. На **рис. 2.6** приведено сопоставление зависимости остаточного содержания серы в гидрогенизатах от температуры в промышленных условиях и в лабораторном реакторе.



Рис. 2.6 Зависимость остаточного содержания серы в гидрогенизатах от температуры процесса

 1 – промышленный реактор, прямогонная фракция; 2 – промышленный реактор, смесь фракций (экстраполяция); 3 – лабораторный реактор, смесь фракций; 4 - промышленный реактор, смесь фракций

В лабораторный реактор загружен тот же катализатор, который использовался в двух параллельных потоках установки при гидроочистке прямогонной фракции и смеси фракций, при одинаковых значениях технологических параметров. С использованием прямогонной фракции проведен опытно - промышленный пробег, что позволило построить кривую 1.

Как видно из приведенных данных, использование смеси фракций при той же температуре приводит к повышению общего содержания серы в гидрогенизате с 220 до 280 ppm. С использованием этой же смеси фракций и того же промышленного катализатора (фракция 0.25-0.50 мм) был проведен процесс гидроочистки в лабораторном реакторе. Таким образом, проведенное сравнение дает возможность оценить температурную разницу для достижения одного и того же остаточного содержания серы в лабораторном и в промышленном реакторах: она равна 9°С при температурах процесса от 320 до 360°С.

Глава 3. ГИДРОГЕНОЛИЗ ТИОФЕНА, БЕНЗОТИОФЕНА, ДИБЕНЗТИОФЕНА, ХИНОЛИНА, АКРИДИНА И ГИДРИРОВАНИЕ НАФТАЛИНА И ФЕНАНТРЕНА НА Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРАХ

3.1 Выбор соединений-предшественников активной фазы катализаторов гидроочистки

3.1.1. Выбор способа синтеза и соединений молибдена

Наиболее активными в процессе гидроочистки являются сложные многокомпонентные системы [11, 284]. Существуют различные варианты построения этих систем. В случае катализаторов на носителе, в качестве которого практически исключительно используется γ -Al₂O₃, возможно последовательное нанесение предшественников активного компонента (Мо или W), промотора (Со или Ni) и модификаторов на подложку [282, 284]. Нанесение осуществляется пропиткой (по влагоемкости или с избытком пропиточного раствора), используемые соединения – (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (парамолибдат аммония, ПМА), Co(NO₃)₂·6H₂O или Ni(NO₃)₂·6H₂O, соли модификаторов (SnCl₄·5H₂O, ZnCl₂·2H₂O и др.) [11, 282, 284]. В этом случае процесс приготовления катализатора является многостадийным. Активность катализаторов зависит и от последовательности введения компонентов в катализатор.

Возможно введение всех компонентов из одного пропиточного раствора. Катализатор можно приготовить одностадийной пропиткой. Однако невозможно приготовить даже совместный раствор ПМА и нитрата, т.к. катионы $\text{Co}^{2+}(\text{Ni}^{2+})$ образуют нерастворимые осадки молибдатов. Необходимо использование комплексообразователей [11, 105, 282, 453-462, 504-506]. Простейшим способом может быть создание сильнокислой или сильнощелочной среды путем введения в раствор избытка минеральной кислоты или аммиака. В этом случае из-за конкурентной сорбции наносимые соли практически не адсорбируются поверхностью, а контакт раствора с носителем не изменяет рН раствора. Для стабилизации раствора наряду с HCl

и HNO₃ используют также H₃PO₄. Наряду с минеральными кислотами и гидроксидом аммония стабилизирующими агентами могут быть органические кислоты (например, винная кислота) и перекись водорода.

Даже при использовании комплексообразователей совместный раствор не всегда стабилен, синтез катализаторов плохо воспроизводится. В определенных условиях (например, при контакте с носителем или при изменении pH раствора) одна из солей может выпадать в осадок. Если растворимости солей в пропиточном растворе существенно различаются, то в процессе сушки катализатора сначала будет осаждаться менее растворимое вещество, что может привести к существенному градиенту концентраций по Возможна сорбция грануле катализатора. различная компонентов пропиточного раствора: если один из компонентов не сорбируется поверхностью, при сушке катализатора может произойти вынос этого компонента на внешнюю поверхность гранулы носителя.

Наилучшим вариантом является использование соединений, в состав молекул которых входят все необходимые компоненты. Это Mo. Ni. Co металлокомплексные соединения И В частности, гетерополисоединения [381, 383, 389-391, 395, 396, 398-400, 406-452]. Это соединения d- и f-элементов с лигандами, в качестве которых могут выступать объемные каркасные структуры оксидов Мо, W, V и других элементов. Существует несколько основных типов [495, 509] гетерополисоединений, отличающихся своей структурой и свойствами: гетерополисоединения 6 ряда (структуры Андерсона, Линдквиста); гетерополисоединения 9 ряда; гетерополисоединения 12 ряда (структуры Кеггина, Декстера-Сильверстона); гетерополисоединения 18 ряда (Доусона); гетерополисоединения структуры Прейслера. Наиболее интересными для синтеза катализаторов гидроочистки являются ГПС 12 ряда. ГПС 12-го ряда имеют регулярную структуру, и это позволяет достаточно однородно заполнять поверхности различных видов адсорбентов. Кроме того, они обладают высокой кислотностью И окислительно-восстановительным потенциалом [500, 510, 511]. Основное

внимание в исследованиях, посвященным применению ГПС 12 ряда для синтеза катализаторов гидроочистки уделяется, как правило, производным PMo(W)₁₂-ГПК и SiMo(W)₁₂-ГПК, как наиболее доступным [429-432, 434, 438-440, 445, 447]. Значительно меньше внимания уделяется VMo₁₂ - [440, 444, 447], SnMo₁₂ - и TiMo₁₂-ГПК. Соединения B, Zn, Ti, Zr, Ce и других элементов, которые могут быть комплексообразователями (центральными атомами) в ГПС Мо и W, используются также как модификаторы или носители катализаторов гидроочистки [80, 246, 352-354, 364, 367, 368, 371, 391]... Логично предположить, что одновременное введение из одного соединения (ГПС) как основного активного компонента, так и промотора (Co/Ni) и модификатора позволит получить высокую активность катализатора. Однако отсутствуют работы по применению BMo₁₂, ZnMo₁₂, GeMo₁₂, ZrMo₁₂, CeMo₁₂, SbMo₁₂ ГПС, хотя, существование этих гетерополианионов давно надежно установлено [512, 513].

3.1.2. Характеристика синтезированных ГПС и ГПК

В качестве соединений Мо для синтеза катализаторов гидроочистки использованы ПМА и ГПК молибдена 12 ряда или их аммонийные соли (ГПС):

$$\begin{split} H_{8-x}[X^{+x}(Mo_{12}O_{40})] \cdot nH_2O & \text{или} (NH_4)_{8-x}[X^{+x}(Mo_{12}O_{40})] \cdot nH_2O \\ \text{где } X - B(III), Si(IV), P(V), Ti(IV), V(V), Zn(II), Ge(IV), Zr(IV), Sn(IV), Sb (V), Ce(IV); \end{split}$$

х – степень окисления гетероатома –комплексообразователя;

n – количество молекул кристаллизационной воды (далее XMo₁₂).

ГПК и ГПС синтезированы по известным методикам [387, 495-497, 501]. Для некоторых из полученных соединений впервые получены электронномикроскопические изображения (методом СЭМ, рис. 3.1). Идентификация синтезированных ГПС и ГПК проведена с использованием комплекса физикохимических методов анализа. Элементный анализ, проведенный с использованием рентгенофлюоресцентного анализатора по сертифицированным образцам и специально построенным калибровочным кривым, позволил определить мольное соотношение гетероатом:молибден (*X*:Mo).



Рис. 3.1 Изображение СЭМ синтезированных $(NH_4)_{8-x}[X^{+x}(Mo_{12}O_{40})] \cdot nH_2O$ гетерополисоединений, где X = B $(a), P(\delta), Ce(6)$



ИК кристаллических ГПС. Получены спектры образцов таблетированных с KBr, на приборе Avatar-360 (FTIR). Соединения были предварительно высушены при 110°С. Спектры соединений приведены на рис. 3.2, волновые числа для характеристических полос – в табл. 3.1. Для приведены волновые числа сравнения по литературным данным. Характеристические полосы синтезированных ГПС совпадают с ранее описанными [514-516]. SiMo₁₂ и РМо₁₂ ГПС имеют структуру Кеггина.

Определен фазовый состав синтезированных ГПС на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (Си-анод, K_{α} -излучение), оснащенном базой данных [502]. Рентгенофазовый анализ ГПС показал, что рефлексы на дифрактограммах полученных кристаллических SiMo₁₂, PMo₁₂, ZnMo₁₂ соответствуют известным из литературы данным для ГПС Кеггина [502]. Положения рефлексов на дифрактограммах BMo₁₂, VMo₁₂, GeMo₁₂, ZrMo₁₂, CeMo₁₂, cooтветствуют аналогичным для идентифицированных соединений (SiMo₁₂, PMo₁₂, ZnMo₁₂), из чего можно заключить, что они обладают такой

же структурой (**рис. 3.3**). Соединения с центральными гетероатомами Sn и Ti обладают рентгеноаморфной структурой (**табл. 3.2**).



Рис. 3.2. ИК- спектры *X*Mo₁₂-ГПС: 1 – ВМо₁₂, 2 – SiMo₁₂, 3 - PMo₁₂, 4 - VMo₁₂, 5 – GeMo₁₂, 6 - SnMo₁₂

Таблица 3.1

Соединение		X-0	M=O	M-O _b -M	M-O _c -M	Ссылка	
	ГПС (ГПК)						
BM0 ₁₂	исс.	980 (984)	956 (957)	939 (921)	779 (770)	-	
C:N/-	исс.	1064 (1067)	953 (957)	856 (856)	774 (776)	-	
SIN10 ₁₂	лит	1063	951	870	790	[514]	
PMo ₁₂	исс.	1063 (1063)	958(960)	859(868)	759(783)	-	
	лит	(1063)	(960)	(868)	(783)	[515]	
VMo ₁₂	исс.	973 (972)	908 (908)	860 (877)	786 (778)	-	
ZnMo ₁₂	исс.	983 (986)	929 (957)	862 (919)	770 (772)	-	
CoMo	исс.	974 (960)	949(921)	852 (872)	800 (808)	-	
Gelvio ₁₂	лит	995	957	855	770	[516]	
ZrMo ₁₂	исс.	983 (985)	953 (957)	847 (923)	767 (774)	-	
TiMo ₁₂	исс.	973 (983)	950 (956)	852 (924)	778 (771)	-	
SnMo ₁₂	исс.	975 (974)	948 (921)	832 (879)	727 (716)	-	
CeMo ₁₂	исс.	975 (974)	965 (957)	886 (880)	703 (702)	-	
SbMo ₁₂	исс.	(985)	(958)	(920)	(770)	-	

Результаты исследования ГПС и ГПК методом ИК-спектроскопии

Совокупность данных (результаты количественного анализа, ИКспектроскопии и рентгенофазового анализа) позволили сделать следующий вывод: большинство синтезированных соединений имеет структуру Кеггина, остальные соединения имеют отношения Х/Мо ≈ 1/12. Эти соединения относятся к классу ГПС, но структуры, отличной от структуры Кеггина, либо являются смесью нескольких модификаций.

Термическая стабильность ГПС охарактеризована методом ДТА-ТГА (**табл. 3.2**) и ИК – спектроскопии. Термоаналитические исследования синтезированных ГПС проводили на дериватографе Q-1500 системы Паулик и Паулик. Температурный диапазон 20-800°С, скорость нагрева 10°С/мин, навеска вещества 200-250 мг, среда - воздух.



Рис. 3.3 Дифрактограммы синтезированных (NH₄)_{8-x}[X^{+x}(Mo₁₂O₄₀)] • nH₂O гетерополисоединений, где 1 - BMo₁₂, 2 - SiMo₁₂, 3 - PMo₁₂, 4 - VMo₁₂, 5 - ZnMo₁₂, 6 - GeMo₁₂, 7 - ZrMo₁₂, 8 - SnMo₁₂, 9 - CeMo₁₂, 10 – ПМА.

Дифференциальная термоаналитическая кривая (ДТА) фиксировала тепловые эффекты физико-химических процессов, протекающих в исследуемом образце в результате термического воздействия, кривые термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) характер и скорость изменения массы образца [503]. Как следует из таблицы 3.2, тепловые эффекты, предположительно связанные с отщеплением кристаллизационной воды и аммиака, лежат в области температур 110-170°С, конституционной воды – в интервале температур 260-315°С, отщепление кислотообразующих групп – при температурах 355-520°С, разрушение дегидратированного аниона – 425-520°С.

Таблица 3.2

<u> </u>		1	1
Соли ГПК (катализаторы)	ИК	РФА	Мольное отношение Х/Мо
H ₅ [BMo ₁₂ O ₄₀]	*	**Рефлексы плохо разрешены	1/12***
H ₄ [SiMo ₁₂ O ₄₀]	Тип Кеггина	**	1/12
H ₃ [PM0 ₁₂ O ₄₀]	Тип Кеггина	**	1/12
H ₄ [TiMo ₁₂ O ₄₀]	*	Рентгеноаморфно	1/12
H ₃ [VMo ₁₂ O ₄₀]	*	**Рефлексы плохо разрешены	1/12
H ₆ [ZnMo ₁₂ O ₄₀]	*	**	1/12
H ₄ [GeMo ₁₂ O ₄₀]	Смесь α- и β- изомеров	**	1/12
H ₄ [ZrMo ₁₂ O ₄₀]	*	**	1/12
$H_4[SnMo_{12}O_{40}]$	*	Рентгеноаморфно	1/12
H ₃ [SbMo ₁₂ O ₄₀]	*	Кристаллическая структура	1/12
H ₄ [CeMo ₁₂ O ₄₀]	*	**	1/12

Идентификация синтезированных гетерополисоединений и катализаторов

*Данные отсутствуют в доступной литературе **Рефлексы соответствуют структуре Кеггина ***По синтезу

Термическая стабильность некоторых катализаторов также охарактеризована методом ДТА-ТГА (табл. 3.3). Как видно из сравнения данных для ГПК и катализаторов, нанесение ГПК совместно с солью Со на γ -Al₂O₃ либо несколько снижает температуру разрушения структурной ячейки ГПС (для B, Zr и Si), либо температура разложения остается такой же (для Ge). В любом случае, сульфидирование начинается при температуре 300°С, при которой структура ячейки ГПС сохраняется. Это снижает вероятность получения раздельных фаз сульфидов Мо и *X*.

Диапазоны термических превращений совпадают с описанными в литературе, однако для более полного понимания происходящих превращений, были выполнены совмещенные исследования: термическая обработка образцов с последующим ИК-спектроскопическим анализом, результаты приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.3

	Температуры, °С					
ГПС	Эндотерм	ические э	Экзотермический эффект			
BMo ₁₂	140	-	315	430		
Co ₆ -BMo ₁₂ /γ-Al ₂ O ₃ *	155	210	320	380*		
SiMo ₁₂	110	300	490	510		
Co ₆ -SiMo ₁₂ /γ-Al ₂ O ₃ *	155	260	320	480*		
PMo ₁₂	170	300	-	520		
TiMo ₁₂	115	280	415	460		
VMo ₁₂	170	320	-	480		
ZnMo ₁₂	125	290	385	425		
GeMo ₁₂	185	250	-	425		
Co ₆ -GeMo ₁₂ /γ-Al ₂ O ₃ *	155	260	370	425*		
ZrMo ₁₂	135	260	430	450		
Co ₆ -ZrMo ₁₂ /γ-Al ₂ O ₃ *	210	-	-	415*		
SnMo ₁₂	155	280	-	430		
CeMo ₁₂	-	-	-	425		

Термическая стабильность синтезированных гетерополисоединений

* Данные о термической стабильности катализаторов

Как следует из данных таблицы, предположение о схеме термических превращений ГПС подтверждено: соединения практически не претерпевают изменений до температур термообработки 170°С (смещение полос сопряжено с удалением молекул гидратной воды). При температурах 260-315°С происходит удаление конституционной воды, в случае VMo₁₂ это приводило к образованию нового поверхностного соединения. Отщепление кислотообразующих групп происходило при температурах 355-520°С. Разрушение гетерополианиона можно отчетливо видеть по исчезновению

Таблица 3.4

Результаты совмещенных исследований ГПС методами ИКС и ДТА-ТГА

Соеди- нение	Температура предвари- тельной термо- обработки, °С	Х-О	M=O	M-O _b -M	M-O _c -M
	ИС*	980	956	939	779
BMo ₁₂	315	978	962	Не разрешен	819
	430	Нет	974	Не разрешен	835
	ИС	1064	953	856	774
SiMo	300	1064	953	857	774
SIM0 ₁₂	490	1067	980	857	774
	510	Нет	995	Не разрешен	Не разрешен
	ИС	1063	958	859	759
PMo ₁₂	300	1061	957	858	754
	520	Нет	988	871	816
	ИС	973	908	860	786
VMo	170	990	932	899	790
v 1 v 10 ₁₂	320	992	936	894	857
	480	Нет	983	Не разрешен	Не разрешен
	ИС	974	949	852	800
GeMo ₁₂	250	975	949	854	800
	425	Нет	1000	890	Не разрешен
	ИС	983	953	847	767
7rMo	260	984	960	864	779
	430	1000	978	867	816
	450	Нет	978	Не разрешен	832
SnMo ₁₂	ИС	975	948	832	727
	155	976	946	900	Не разрешен
	280	980	957	907	Не разрешен
	430	Не разрешен	Не разрешен	Не разрешен	Не разрешен

* – исходное соединение

характеристической полосы центрального гетероатома. К сожалению, с повышением температуры, спектры ГПС в области 703-907 см⁻¹ становятся малоинформативными из-за значительного уширения полос в этой области, что обуславливает иногда невозможность точного установления положения полосы. Прослеживается закономерность изменения спектра ГПС при термообработке: происходит сдвиг характеристических полос в коротковолновую область.

3.2 Гидрогенолиз тиофена в присутствии Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ катализаторов **3.2.1.** Синтез Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ катализаторов

С использованием приготовленных ГПС и ГПК молибдена 12 ряда были синтезированы катализаторы $Co(Ni)_6-XMo_{12}/\gamma-Al_2O_3$. Оксид алюминия (фракция 0.25-0.50 мм) пропитывали совместным раствором соединений активных компонентов – XMo_{12} ГПС или ГПК и нитрата кобальта или никеля по влагоемкости. В случае использования аммонийных солей ГПК применялся комплексообразователь – H_2O_2 и средообразователь – HNO_3 . Пропитка проводилась на водяной бане до полного поглощения носителем пропиточного раствора.

представлены результаты исследования Ниже физико-химических свойств этих катализаторов, приготовленных на основе ГПС (табл. 3.5) и ГПК (табл. 3.6). Все катализаторы содержали приблизительно одинаковые количества предшественников активной фазы: МоО₃ – 15.2-17.3 масс. % и СоО – 3.3-5.2 масс. %. Со₆-XMo₁₂(ГПС)/Al₂O₃ катализаторы отличались по составу только элементом-гетероатомом X (3 *p*-элемента, 6 *d*-элементов, 1 *f*элемент). Степень сульфидирования образцов рассчитывалась исходя из следующих степеней окисления: Mo(4+), Co(2+), Ni(2+), и лежала в пределах 58.1-89.5 %. Bce катализаторы на ОТН. основе ГПК содержали приблизительно одинаковые количества металлов: МоО₃ – 15.6-17.2 масс. %, СоО – 3.2-4.7 масс. % и NiO – 3.3-4.1 % масс. Степень сульфидирования лежала в пределах 57.8-147.1 отн. %, т.е. в ряде случаев превышала 100 %, что можно объяснить частичным образованием MoS₃.

3.2.2. Гидрогенолиз тиофена в присутствии Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ катализаторов

Удельная каталитическая активность на Co₆-*X*Mo₁₂(ГПС)/Al₂O₃ катализаторах была различной, особенно в области высоких температур.

Таблица 3.5

Nº	Обозначение	Содер: катализат	жание в оре, масс. %	Степень сульфидирования
	Karamsaropa	MoO ₃	СоО	МоО ₃ и СоО, отн.%
1	Со ₆ -ПМА/Al ₂ O ₃	16.1	4.0	83.7
2	Co ₆ -BMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	16.7	5.2	81.7
3	Co ₆ -SiMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	16.4	4.7	62.6
4	Co ₆ -PMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	15.9	4.0	68.9
5	Co ₆ -TiMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	15.6	4.0	89.5
6	Co ₆ -VMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	15.2	5.3	60.4
7	Co ₆ -ZnMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	15.6	4.0	58.1
8	Co ₆ -GeMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	15.8	3.4	61.9
9	Co ₆ -ZrMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	17.1	4.2	67.6
10	Co ₆ -SnMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	16.1	3.9	79.3
11	Co ₆ -CeMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	17.3	3.3	88.0

Характеристики Co_6-XMo_{12}/ γ -Al₂O₃ катализаторов на основе ГПС

Таблица 3.6

Характеристики Co(Ni)_6 -XMo_{12}/Al_2O_3 катализаторов на основе ГПК

Nº	Обозначение катализатора	Сод катализ	ержание в аторе, масс. %	Степень сульфидирования
		MoO ₃	CoO(NiO)	моО ₃ и СоО(NIO), отн.%
	C0 ₆ -	XM0 ₁₂ (ГП	IK)/Al ₂ O ₃	
12	Co ₆ -MK/Al ₂ O ₃	15.9	4.7	64.7
13	Co ₆ -BMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	16.7	3.8	87.1
14	Co ₆ -SiMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	16.1	4.2	120.3
15	Co ₆ -PMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	15.9	4.2	57.8
16	Co ₆ -VMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	17.2	4.0	84.1
17	Co ₆ -ZnMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	16.8	4.4	91.3
18	Co ₆ -GeMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	15.8	4.2	72.0
19	Co ₆ -ZrMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	15.5	4.6	107.8
20	Co ₆ -SbMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	15.9	4.2	115.6

Продолжение табл. 3.6

		Сол	епжяние в	Степень				
	Οδορμομομιο		otopo Mogo %					
N⁰	Ооозначение	Катализ	arope, macc. 70	сульфидирования				
	катализатора	MoO ₃	CoO(NiO)	MoO_3 и CoO (NiO),				
		, C		отн.%				
	Ni ₆ -XMo ₁₂ (ΓΠΚ)/Al ₂ O ₃							
21	Ni ₆ -MK/Al ₂ O ₃	16.5	4.1	62.2				
22	Ni ₆ -BMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	15.9	3.2	86.0				
23	Ni ₆ -SiMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	16.1	3.5	89.0				
24	Ni ₆ -PMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	16.2	3.9	89.6				
25	Ni ₆ -VMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	17.1	3.4	83.2				
26	Ni ₆ -ZnMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	17.0	3.3	101.1				
27	Ni ₆ -GeMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	16.4	4.1	68.2				
28	Ni ₆ -ZrMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	15.6	3.6	116.3				
29	Ni ₆ -SbMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	16.0	4.1	147.1				

Наиболее высокая активность $Co_6-XMo_{12}(\Gamma\Pi C)/\gamma-Al_2O_3$ катализаторов в гидрогенолизе тиофена наблюдалась при *X*=B, P, Ti, Ce; для катализаторов $Co_6-XMo_{12}(\Gamma\Pi K)/\gamma-Al_2O_3$ наиболее высокая конверсия тиофена наблюдалась при *X*=B, P, Si, и для Ni₆-*X*Mo₁₂(ГПК)/γ-Al₂O₃ катализаторов - при *X*=Si, Zn и Zr (**рис. 3.4**).

Удельная каталитическая активность на $Co(Ni)_6$ - $XMo_{12}(\Gamma\Pi K)/Al_2O_3$ катализаторах была различной, особенно в области высоких температур (**рис. 3.4 б,в**). Наиболее высокую ГДС активность наблюдали для элементов X = B, P, Si на катализаторах, промотированных Co. На катализаторах, промотированных Co. На катализаторах, промотированных Ni, наиболее высокую ГДС активность наблюдали для элементов X = Si, Zn и Zr.

Необходимо отметить следующий факт: катализаторы, приготовленные с использованием ГПС, проявляют более высокую каталитическую активность, чем катализаторы на основе ГПК. Это может быть объяснено с учетом существенной особенности синтеза катализаторов.



Рис. 3.4 Зависимость УКА Со₆-*X*Mo₁₂(ГПС)/Al₂O₃ (а) Со₆-*X*Mo₁₂(ГПК)/Al₂O₃ (б) и Ni₆-*X*Mo₁₂(ГПК)/Al₂O₃ (в) катализаторов от природы гетероатома и температуры реакции гидрогенолиза тиофена Использование ГПК могло приводить к реакциям обмена лигандной

сферы гетерополикислоты на атомы алюминия [517], что, в конечном счете,

могло привести к образованию алюмомолибденовых ГПС, обладающих более низкой активностью [440, 447, 448].

Проведено исследование влияния соединения промотора (Со) и условий нанесения предшественников активной фазы из совместных растворов на активность катализатора в реакции ГДС тиофена. Был приготовлен ряд Co_6 -PMo₁₂/ γ -Al₂O₃ катализаторов (**табл. 3.7**). Показано, что применение $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в качестве предшественника Со дает менее активный катализатор, чем применение $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (**рис. 3.5**, *1* и *2*).

Таблица 3.7

Nº	Пред- шественник Со	Изменения условий пропитки носителя	Содержание в катализа- торе, масс.		Степень сульфидирования MoO ₃ и CoO (NiO),
				o CoO	UIH. /0
30	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	-	15.9	4.0	87.8
31	Co(CH ₃ COO) ₂	-	15.9	4.2	90.2
32	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	СН ₃ СООН в пропиточном растворе	16.1	4.0	92.6
33	Co(CH ₃ COO) ₂	СН ₃ СООН в пропиточном растворе	16.0	4.2	93.1
34	Co(CH ₃ COO) ₂	СH ₃ COOH на Al ₂ O ₃	15.9	4.1	96.7
35	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	CH ₃ COOH на Al ₂ O ₃	16.0	4.0	98.2

Характеристики Co₆-PMo₁₂(ГПК)/Al₂O₃ катализаторов

Гетерополикислоты Мо 12 ряда в водном растворе проявляют свойства сильных кислот [495]. Возможно растворение γ -Al₂O₃ в пропиточном растворе, что, как показано ранее, может приводить к разрушению (изменению) структуры ГПК путем замещения гетероатома *X* или Мо на Al [518]. Для снижения взаимодействия сильнокислых компонентов пропиточных растворов с γ -Al₂O₃, в частности, при синтезе катализаторов риформинга и изомеризации, применяются кислоты – конкуренты. Этот прием был применен для снижения растворения Al₂O₃ пропиточным раствором, содержащим ГПК (образцы 32, 33, табл. 3.7). Совместный водный раствор ГПК и уксусной кислоты имеет меньший pH, чем раствор самой ГПК [519].


Рис.3.5. Удельная каталитическая активность образцов, приготовленных с использованием различных предшественников Со и способов синтеза *1* - Co(NO₃)₂·6H₂O; *2* - Co(CH₃COO)₂·4H₂O;
 3 - Co(NO₃)₂·6H₂O и CH₃COOH в пропиточном растворе; *4* - Co(CH₃COO)₂·4H₂O и

CH₃COOH в пропиточном растворе; **5** и **6** - Co(NO₃)₂·6H₂O и Co(CH₃COO)₂·4H₂O и Co(CH₃COO)₂·4H₂O, соответственно, на γ -Al₂O₃, обработанном CH₃COOH

Это приводит к снижению растворения γ -Al₂O₃ в пропиточном растворе. Как следствие, введение в пропиточный раствор уксусной кислоты конверсии приводит К повышению тиофена В присутствии ЭТИХ $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O_1$ случае катализаторов как В так И В случае Со(CH₃COO)₂·4H₂O (рис. 3.5, 3 и 4).

Для нейтрализации – OH групп γ -Al₂O₃ был обработан водным раствором CH₃COOH, с последующей сушкой при 110°C. Обработанный γ -Al₂O₃ был пропитан совместным водным раствором соединений Мо и Со. Как видно из полученных данных (**рис. 3.5**, **5** и **6**), конверсия тиофена в этом случае максимальна и практически одинакова как для Co(NO₃)₂·6H₂O, так и для Co(CH₃COO)₂·4H₂O. В дальнейшем для синтеза катализаторов использовался Co(NO₃)₂·6H₂O и γ -Al₂O₃, обработанный раствором CH₃COOH.

Таким образом, можно сделать вывод о целесообразности применения γ-Al₂O₃, обработанного раствором CH₃COOH, при использовании гетерополикислот в качестве предшественников активной фазы катализаторов гидроочистки.

Наиболее высокую активность в гидрогенолизе тиофена проявили X катализаторы Co_6 - XMo_{12}/γ - Al_2O_3 с = B. Si Ρ. И Однако $H_4[Si(Mo_{12}O_{40})] \cdot 17H_2O$ кислота при хранении даже при комнатной температуре недостаточно стабильна и может переходить в модификацию, практически нерастворимую в воде. Это затрудняет воспроизводимый синтез катализаторов с SiMo₁₂ ГПК в качестве предшественника активной фазы, поэтому для последующих экспериментов были выбраны Co₆-XMo₁₂/γ-Al₂O₃ катализаторы с Х=В и Р.

3.3 Реакции ДБТ, ДМДС, хинолина и фенантрена в присутствии катализаторов Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ (X=B, P)

процессе гидроочистки средних нефтяных фракций совместно В протекают реакции гидрогенолиза серо-, азот-, кислородсодержащих соединений и гидрирование ПАУ. В ряде работ [11, 31, 180] показано, что существует взаимное влияние компонентов нефтяных фракций на кинетику протекания этих реакций. С точки зрения практического применения это важно при исчерпывающем протекании данных реакций, что собственно и должно происходить в процессе глубокой гидроочистки. Работы по взаимному влиянию компонентов реакционных систем немногочисленны и своей середину 2000-x, приходятся В основе на что связано С необходимостью получения дизельных топлив с содержанием серы менее 10 ррт и практически нулевым содержанием серы (NZSD). По состоянию на апрель 2021 года (Science Direct) из 7835 статей лишь 176 (менее 2.5 %) посвящены вопросам взаимного влияния компонентов при протекании реакций глубокой гидроочистки. При этом, статей, посвященных вопросам протекания реакций на катализаторах, синтезированных ЭТИХ С ГПС нет вообще, использованием а данные, полученные разными исследователями, порой противоречивы. Например, по данным одних исследователей наличие сероводорода ингибирует маршрут прямой десульфуризации и маршрут гидрирования дибензтиофенов [31, 172-175, 180,

186], по данным других исследователей [177] промотирует реакцию гидродесульфуризации. Существуют работы, где показано, что сероводород ингибирует маршрут прямой ГДС, но промотирует маршрут гидрирования обусловлено изменением силы и распределения центров [176]. что гидрирования на поверхности кристаллита активной фазы. Как показано в из работ, сероводород ингибирует реакции гидрирования на одной катализаторах, для которых энергия связи Me-S высока и промотирует реакции гидрирования на тех, для которых энергия связи Me-S низка [178]. Кроме того, мнения о роли сероводорода в случае гидрогенолиза кислородсодержащих соединений так же противоречивы: согласно одной точке зрения сероводород поддерживает катализатор в активной форме, согласно другой - сероводород сильно ингибирует реакции ГДО [220, 221], при этом подавляется маршрут прямого гидрогенолиза. Роль сероводорода в концентрациях В реакциях гидрогенолиза азотсодержащих низких соединений положительна сероводород промотирует реакцию гидродеазотирования [183, 222].

Исследования комплекса конкурирующих реакций гидроочистки важны при разработке катализатора, поскольку катализатор создается ДЛЯ переработки сырья, включающего серо-, азотсодержащие и ароматические соединения И исследование конкурирующих реакций В условиях сверхглубокой гидроочистки диктуется не праздным интересом a необходимостью эту гидроочистку проводить. Нет необходимости говорить, что значат в этом процессе даже ppm азота, которые в разы изменяют катализаторов, определяя тем самым возможность, либо активность невозможность получения серы в гидроочищенном продукте на уровне ррт или NZSD. В десятках лабораторий мира успешно решаются задачи подбора катализаторов, однако эти исследования публикуются в исключительно усеченном виде, так как являются предметом know-how, работы по конкурирующим реакциям немногочисленны. Поэтому целесообразно

исследовать взаимное влияние компонентов и продуктов реакций модельных систем в условиях гидроочистки.

Объекты исследования и количества соединений в модельных системах, представленных в литературе, различны. В работах в качестве соединений серы были использованы: дибензтиофен (300, 675, 700, 980, 1000, 1600-1800 wppm на серу) [189, 192, 197, 202, 205-207], 4,6-диметилдибензтиофен (400-520, 1000, 1600-1800 wppm) [187, 192, 195, 197, 217], 4-метилдибензтиофен [195].

В качестве соединений азота выступали: индол (2-80, 28-323, 100 wppm на азот) [202. 205-207], индолин (28-323 wppm) [207], о-этиланилин (28-323 wppm) [206, 207], карбазол (2-80, 50-220, 340 wppm) [189, 195-197, 205, 217], хинолин (1-40, 340 wppm) [190, 192, 193, 195-197], акридин (0-200 wppm) [187, 217], октагидроакридин (0-200 wppm) [187], пиридин [190], анилин [190], 2,6-диметиланилин [181].

Соединениями, моделирующими полициклические ароматические углеводороды нефтяных фракций, были: нафталин (5% масс.) [39], антрацен (0.0-8.3 ммоль/80 мл р-ля) [217], фенантрен (0.0-8.3 ммоль/80 мл р-ля) [217], флуорен (0.0-8.3 ммоль/80 мл р-ля) [217], 1-метилнафталин (0.1 моль/л) [181].

В качестве растворителей авторы использовали: гексадекан [189, 205-207], н-додекан [192, 195, 196, 217], ксилол [189], н-пентадекан [195, 196], тетралин [192, 193], цис-, транс-декалин [181], н-декан/м-ксилол=70/30 (об./об.) [39].

Помимо полностью модельных систем в исследованиях комплексов реакций гетероатомных и конденсированных углеводородов в работах [180, 193] авторы использовали нативные и подвергнутые предварительной обработке системы. В работе [180] использовали рециркулирующий газойль: содержание серы - 4900 wppm, азота – 695 ppm. В работе [193] использовали ПДФ (элементный состав: С (85.95 % масс.), Н (12.30 % масс.), S (1.64 % масс.), N (300 wppm)) и гидроочищенную ПДФ (элементный состав: С (86.08 % масс.), Н (12.30 % масс.), S (1.60 % масс.), N (0 wppm)).

Как следует из литературных данных, наиболее часто в качестве соединения серы использовали дибензтиофен, его концентрация (в расчете на серу) в модельных смесях варьировалась в пределах от 300 до 1800 wppm. В данной работе концентрация ДБТ была постоянна и равнялась в расчете на серу 1500 wppm. Из рассмотренных статей так же следует, что в качестве соединений азота наиболее часто использовали карбазол и хинолин, их концентрации (в расчете на азот) в модельных смесях варьировались в пределах от 2 до 340 wppm. В данной работе использовался хинолин, его концентрация была постоянна и равнялась в расчете на азот 400 wppm. В качестве ПАУ в исследовании использовался фенантрен, в концентрации 2.4 % масс.; для поддержания парциального давления сероводорода в отсутствии ДБТ использовался диметилдисульфид (300 wppm на серу). В качестве растворителя использовался изооктан.

Условия проведения экспериментов на модельных системах, включающих серо-, азот-, кислородсодержащие соединения и ПАУ, представленные в литературе, различны (табл. 3.8).

Таблица 3.8

Температура, °С		Давление, МПа		Кратность циркуляции ВСГ, нм ³ /м ³ сырья	
Значение	Ссылка	Значение	Ссылка	Значение	Ссылка
280-320	[205]	2.5-5.0	[187]	118	[187]
300	[217]	3.0	[192]	600	[203]
300-330	[192]	4.0	[181, 195]	-	-
320	[189, 195, 206, 207]	5.0	[180, 190, 202, 217]	-	-
340	[180, 181, 187, 193]	5.1	[206, 207]	-	-
350	[202]	5.3	[205]	-	-
-	-	5.5	[189]	-	-

Условия проведения экспериментов на модельных системах

В данной работе использовались температура 250°С, давление 3.0 МПа, кратность циркуляции ВСГ равна 500 нм³/м³ сырья, расход сырья 10 мл/ч.

С целью идентификации продуктов реакции был проведен ГХ-МС анализ. Продуктами реакции гидрогенолиза ДБТ были: бифенил,

циклогексилбензол, бициклогексил, тетрагидродибензтиофен; хинолина – тетрагидрохинолин; фенантрена – 9,10 – дигидрофенантрен (**рис. 3.6**).

По результатам проведенных экспериментов рассчитаны кинетические параметры реакций индивидуальных соединений и их смесей: ДБТ; смеси ДБТ и хинолина; смеси хинолина и диметилдисульфида (ДМДС); смеси ДБТ и ДМДС; смеси ДБТ, хинолина и фенантрена.





Реакция гидродесульфуризации ДБТ протекает по двум возможным направлениям: прямая гидродесульфуризация (*1*) и гидродесульфуризация с промежуточной стадией гидрирования (*2*):



Константы скорости реакции ГДС ДБТ представлены в табл. 3.9. Как видно из представленных данных, в присутствии катализатора Co₆-PMo₁₂/γ-Al₂O₃ наблюдается более высокая скорость ГДС ДБТ. Однако в присутствии Co₆-BMo₁₂/γ-Al₂O₃ катализатора выше селективность в отношении маршрута

гидрирования ГДС ДБТ (табл. 3.10). Это может быть важным в случае гидрогенолиза более сложных серосодержащих соединений, чем ДБТ, типа алкил-, диалкил-, полиалкилдибензтиофенов, нафто- и динафтотиофенов, т.е. соединений, входящих в состав т.н. «остаточной» серы. Показано, что наличие хинолина в составе реакционной смеси приводит к сильному ингибированию реакции ГДС. Снижение скорости реакции было примерно одинаковым для двух катализаторов (табл. 3.9).

Таблица 3.9

Константы скорости реакции гидрогенолиза					
Смесь	Константа скорости реакции ГДС ДБТ (k _{гдс} , ч ⁻¹)				
	Co-BMo ₁₂	Co-PMo ₁₂			
ДБТ	8.7	10.9			
ДБТ+ДМДС	7.0	10.3			
ДБТ+хинолин 3.0 3.6					
ДБТ+хинолин+фенантрен	5.8	6.5			

Таблица 3.10

Содержание продуктов реакции гидрогенолиза ДБТ по маршруту прямой ГДС

Смес	Селективность реакции по маршруту прямой ГДС				
Смссь	$(S_{\delta\phi} = C_{\delta\phi} / (C_{\delta\phi} + C_{\delta\mu} + C_{\mu\nu\delta}) \cdot 100\%)^*$				
	Со-ВМо ₁₂	Co-PMo ₁₂			
ДБТ	89.1	92.2			
ДБТ+ДМДС	92.9	91.8			
ДБТ+хинолин	92.4	93.1			
ДБТ+ хинолин+фенантрен	100.0 100.0				

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

Влияние фенантрена на протекание реакции ГДС двояко: известно, что гидрирование ПАУ является конкурирующей реакцией по отношению к маршруту гидрирования в реакции ГДС дибензтиофена, однако, как показали результаты опытов (**табл. 3.9**), в присутствии фенантрена скорость реакции гидрогенолиза дибензтиофена растет. Это может быть интерпретировано с учетом того, что ароматические соединения, как показано в работе [11], участвуя в стадии конкурентной адсорбции на поверхности активной фазы, снижали вероятность прочной адсорбции хинолина на центрах гидрирования и их блокирование.

В работе [187] показано, что увеличение количества вводимого в систему акридина приводит к промотированию маршрута (1), что может быть связано с модифицированием центров гидрирования при планарной адсорбции его продуктов гидрирования. Аналогичный механизм возможен для 9,10 – дигидрофенантрена, продукта гидрирования фенантрена, при этом эффект промотирования может быть так же обусловлен меньшей прочностью адсорбции за счет меньшей электронной плотности на центральном кольце фенантрена, чем в случае акридина. Однако при этом в работе [520] влияния растворителя на активность катализатора в реакции гидрирования декалина обнаружено не было, а в работе [521] описано ингибирование реакции ГДС диметилдибензтиофена со стороны растворителя (октадекана).

Степень конверсии хинолина оценивалась в двух экспериментах: в смеси хинолина и ДМДС (**рис. 3.7**, кривые 3 и 4) и в смеси хинолина и ДБТ (**рис. 3.7**, кривые 1 и 2). В первом случае наличие ДМДС лишь создавало концентрацию H₂S, равную концентрации H₂S при ГДС ДБТ. H₂S необходим для поддержания состава сульфидной фазы в ходе реакции хинолина в отсутствие других соединений серы. Наличие дибензтиофена в реакционной смеси приводит к снижению конверсии хинолина.

Как следует из табл. 3.9, наличие азотсодержащего соединения в составе реакционной смеси приводит к сильному ингибированию реакции гидрогенолиза дибензтиофена. Наличие сероводорода в реакционной системе приводит увеличению активности к катализатора В реакциях гидродеазотирования. Как следует из результатов работы [390, 392] наличие сероводорода в реакционной системе увеличивало скорость реакции ГДС ДБТ и 4,6-ДМДБТ, что объясняется авторами с позиции модифицирования активных центров сероводородом, авторы так же отмечают, что поведение сероводорода как активатора или ингибитора будет являться структурно чувствительным феноменом [176, 177]. В работе [178] показана зависимость влияния сероводорода на скорость реакции гидродесульфуризации: на сульфидах металлов, в которых связь металл-сера была сильной или средней,

происходило ингибирование реакции десульфуризации, в то время как на сульфидах металлов со слабой связью металл-сера сероводород являлся промотором реакции ГДС. О прочности связи серы с металлом можно судить по изменению степени сульфидирования в процессе гидроочистки: для катализатора на основе BMo₁₂ это значение было одним из самых больших в серии, а для PMo₁₂ - максимальным, что свидетельствует об относительно низкой прочности связи металл-сера в этих образцах.



Рис. 3.7 Конверсия хинолина в смеси с ДМДС (кривые *1* и 2) и хинолина в смеси с ДБТ (кривые **3** и **4**) на Co₆-BMo₁₂/γ-Al₂O₃ и Co₆-PMo₁₂/γ-Al₂O₃ катализаторах

Наличие дибензтиофена в реакционной смеси приводит к ингибированию реакции гидродеазотирования, по-видимому, за счет конкурентной адсорбции ДБТ и хинолина [192, 195, 196, 205].

3.4 Влияние модифицирования Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ соединениями бора и фосфора на скорость и соотношение продуктов реакции гидрогенолиза ДБТ

Идея использования приемов модифицирования поверхности и объема носителя катализаторов гидроочистки известна достаточно давно [11, 284]. Модифицирующие добавки позволяют значительно увеличить каталитическую активность катализаторов гидроочистки, однако в

большинстве случаев модифицирующие добавки использовались c традиционными предшественниками активной фазы: ПМА и нитратами Со Работы, или Ni. В которых использовалось бы одновременное модифицирование и использование альтернативных предшественников активной фазы (например, ГПК или методы CVD) практически отсутствуют. Это обуславливает актуальность исследований одновременного модифицирования и использования ГПК в качестве предшественника активной фазы.

Наиболее широко известными модификаторами носителя катализаторов гидроочистки являются оксиды бора B_2O_3 [80, 352-354] и фосфора P_2O_5 [353, 354, 356-359]. Их использование позволяет изменять число гидроксильных групп поверхности Al_2O_3 , что оказывает влияние на прочность связи носителя и предшественника активной фазы [352] катализатора гидроочистки, морфологию сульфидной фазы [353, 354, 357, 358] и, как результат, его активность. Введение B_2O_3 приводит к росту глубины протекания реакций гидродеазотирования и гидрирования [80], P_2O_5 способствует росту активности катализаторов в реакциях ГДС и ГИДА.

Среди катализаторов, синтезированных с применением ГПК, по нашим данным, наиболее активными в реакциях ГДС и ГИДА являются катализаторы на основе ВМо₁₂-ГПК и РМо₁₂-ГПК [444, 524]. РМо₁₂-ГПК является промышленно выпускаемым соединением, поэтому актуально исследовать реакцию гидродесульфуризации ДБТ в присутствии Co-PMo₁₂/M/γ-Al₂O₃ (M = B, P, B-P) катализаторов с варьируемым содержанием модификатора.

Исследовано влияние модифицирования Co₆-PMo₁₂/γ-Al₂O₃ соединениями бора и фосфора – B₂O₃, P₂O₅ и B-P (**рис. 3.8**). Характеристика катализаторов представлена в **табл. 3.11**.

Модифицирующие добавки повышают конверсию серосодержащих соединений во всем исследованном интервале концентраций. Зависимость конверсии серосодержащих соединений от содержания модификатора в катализаторе носит экстремальный характер. В некоторых случаях степень

конверсии серосодержащих соединений возрастала в несколько раз (с 20 до 60 %, **рис. 3.8**).

При введении в катализатор борофосфата степень конверсии серосодержащих соединений возрастала в два раза (с 30 до ~ 60 %).

Таблица 3.11

Nº	Обозначение катализатора	Содер катализат	жание в оре, масс. %	
		Содержание в катализаторе, масс. %MoO3CoO213.84.112.63.512.83.811.83.313.23.813.63.913.83.913.54.012.93.612.33.4		
36	Со ₆ -РМо ₁₂ (ГПК)/γ-Аl ₂ O ₃	13.8	4.1	
37	Co ₆ -PMo ₁₂ (ΓΠΚ)/B(1.0)/γ-Al ₂ O ₃	12.6	3.5	
38	Со ₆ -РМо ₁₂ (ГПК)/В(1.8)/γ-Аl ₂ O ₃	12.8	3.8	
39	Co ₆ -PMo ₁₂ (ΓΠΚ)/B(5.0)/γ-Al ₂ O ₃	11.8	3.3	
40	Co ₆ -PMo ₁₂ (ΓΠΚ)/B(7.6)/γ-Al ₂ O ₃	13.2	3.8	
41	$Co_6-PMo_{12}(\Gamma\Pi K)/P(1.0)/\gamma-Al_2O_3$	13.6	3.9	
42	$Co_6-PMo_{12}(\Gamma\Pi K)/P(1.8)/\gamma-Al_2O_3$	13.8	3.9	
43	$Co_6-PMo_{12}(\Gamma\Pi K)/P(5.0)/\gamma-Al_2O_3$	13.9	3.9	
44	Co ₆ -PMo ₁₂ (ΓΠΚ)/P(7.6)/γ-Al ₂ O ₃	13.5	4.0	
45	Co_6 -PMo ₁₂ ($\Gamma\Pi K$)/B-P(1.0)/ γ -Al ₂ O ₃	12.9	3.6	
46	$Co_6-PMo_{12}(\Gamma\Pi K)/B-P(1.8)/\gamma-Al_2O_3$	12.3	3.4	
47	Co_6 -PMo ₁₂ (ГПК)/B-P(5.0)/ γ -Al ₂ O ₃	13.7	3.7	
48	Со ₆ -РМо ₁₂ (ГПК)/В-Р(7.6)/γ-Аl ₂ O ₃	12.6	3.5	

Характеристики Co_6 -PMo₁₂(ГПК)/M(n)/γ-Al₂O₃ катализаторов¹

 1 – Для стабилизации пропиточного раствора использовалась лимонная кислота. 2 – Со вводили из карбоната кобальта, мольное отношение Мо:Со \approx 2.



Рис. 3.8 Зависимость конверсии дибензтиофена от содержания $P_2O_5(1)$, борофосфата B-P (2) и $B_2O_3(3)$

Таким образом, можно сделать вывод, что эффективно модифицирование катализатора Co_6 -PMo₁₂/ γ -Al₂O₃ добавками P₂O₅, борофосфата B-P и B₂O₃ в количестве до 7.5 % масс.

Однако в случае использования РМо₁₂-ГПК как предшественника дисульфида молибдена в активной фазе, в отличие от использования парамолибдата аммония [353, 354, 356-358], модификаторы эффективны в более широкой области концентраций.

Соотношение продуктов прямой ГДС и ГДС по маршруту ГИД представлены в табл. 3.12

Т	аблица	3.12

	Содержание	$S_{\delta\phi} = C_{\delta\phi} / (C_{\delta\phi} + C_{\delta\mu\Gamma} + C_{\mu\Gamma\delta}) * 100\%$				
№	модификатора, % масс.	B_2O_3	P_2O_5	B-P		
1	0.0	98.4	98.4	98.4		
2	1.0	99.0	99.1	98.8		
3	1.8	98.9	98.4	98.6		
4	5.0	98.3	98.7	98.9		
5	7.6	98.9	98.8	98.9		

Соотношение продуктов прямой ГДС и ГДС по маршруту ГИД

Как следует из данных, представленных в табл. 3.12, варьирование концентрации модификаторов не приводит к изменению соотношения продуктов прямой ГДС и продуктов ГДС по маршруту ГИДА, использование B_2O_3 , P_2O_5 и борофосфата так же не приводит к существенному различию в соотношениях продуктов прямой ГДС и продуктов ГДС по маршруту ГИДА, в продуктах реакции преобладают продукты прямой ГДС.

3.5 Исследование каталитической активности MoW-катализаторов гидроочистки

Катализаторами гидродесульфуризации являются каталитические системы на основе сульфидов переходных металлов VI группы. Каталитическая система Co(Ni)-Mo на носителях, в основном на γ-Al₂O₃, является одной из наиболее детально изученных в гетерогенном катализе [11]. Существенно менее исследованы системы на основе вольфрама, как

непромотированные, так и промотированные Co(Ni) [229], несмотря на то, что изучение этих катализаторов, также как и катализаторов на основе молибдена, было начато в 70-е годы прошлого века [25].

Отмечается, что сульфидные катализаторы на основе вольфрама обладают высоким потенциалом в гидрировании [229]. Несмотря на это, катализаторы, содержащие вольфрам, меньше используются в гидроочистке нефтяных фракций, так как имеют меньшую активность в реакции ГДС [11]. Это может объясняться тем, что сульфидирование таких катализаторов является более сложным, и при сульфидировании WO_3 вместо WS_2 образуется WO_xS_y , а в промотированных системах – наряду с фазой NiWS также фаза NiS– WO_xS_y .

Значительно меньше исследованы смешанные сульфидные каталитические системы, содержащие Мо и W, как промотированные, так и непромотированные, на носителях и ненанесенные. В частности, не определено влияние мольного отношения Mo/W на каталитическую активность и физико-химические характеристики смешанных MoW(S)/Al₂O₃ катализаторов.

Исследование $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 10H_2O$ (PMo₁₂-ГПК) как предшественника MoS_2 в катализаторах гидроочистки ведется более 30 лет – начиная с работ Y. Okamoto [439].

Однако исследования влияния мольного отношения Мо/W на каталитическую активность сульфидных катализаторов гидроочистки, приготовленных с использованием фосфорномолибденовой РМо₁₂-ГПК и фосфорновольфрамовой PW₁₂-ГПК, не проводились. Не исследовано также влияние состава этих катализаторов на степень сульфидирования активных компонентов, их физико-химические характеристики, в частности, на морфологию активной фазы.

3.5.1 Характеристика синтезированных смешанных Мо_nW_{12-n} катализаторов гидродесульфуризации

С целью определения влияния мольного отношения Mo:W в Mo_nW_{12-n} катализаторах на их активность были синтезированы образцы с мольным соотношением Мо:W 1:0, 2:1, 1:1, 1:2 и 0:1 (соответственно, п равно 12, 8, 6, 4 и 0). Суммарное количество Мо и W во всех образцах постоянно $(v_{M_0}+v_W=const)$. Катализаторы готовили методом пропитки γ -Al₂O₃ фосфорномолибденовой совместным раствором водным И фосфорновольфрамовой кислот ПО влагоёмкости. Для синтеза ГПК Mo W 12-го использовались И ряда структуры Кеггина: H₃PMo₁₂O₄₀·14H₂O и H₃PW₁₂O₄₀·10H₂O. В табл. **3.13** приведены обозначения и характеристика синтезированных катализаторов.

Катализаторы были просульфидированы в реакторе гидрогенизационной проточной установки при 400⁰С (глава 2.2.3). Как видно из представленных в таблице данных, содержание сульфидной серы в катализаторах после сульфидирования различается.

Таблица 3.13

	Соде	ержание, % ма	acc.	Степень Мольное		
Катализатор	W	Мо	S	сульфидиров ания, %	отношение Мо:W	
Mo_{12}	0,0	7,2	5,66	118	-	
Mo_8W_4	5,0	4,9	5,90	118	2:1	
Mo_6W_6	7,2	3,8	5,08	101	1:1	
Mo_4W_8	9,3	2,5	4,77	97	1:2	
W ₁₂	13,5	0,0	4,24	90	-	

Характеристика Мо_nW_{12-n} катализаторов

Для оценки полноты сульфидирования была рассчитана степень сульфидирования компонентов. При расчете активных степени сульфидирования за 100 % было принято содержание серы, соответствующее мольному отношению (Mo+W):S=1:2. При этом в катализаторе, содержащем только Мо, степень сульфидирования составляет 118 %, что свидетельствует о присутствии в образце не только MoS_2 , но и некоторого количества MoS_3 . Образец с мольным отношением Мо:W=2:1 также имеет степень

сульфидирования 118 %. Во всех остальных образцах степень сульфидирования закономерно снижается по мере повышения процентного содержания вольфрама в образце, и составляет 101, 97 и 90 % соответственно. Возможно, в этих случаях степень сульфидирования снижается за счет того, что переход WO₃ в WS₂ в процессе сульфидирования обычно осуществляется не полностью. Полный перевод WO₃ в WS₂ происходит обычно при более высоких температурах (до 1000 °C), чем сульфидирование MoO₃ [442].

Для носителя и катализаторов в оксидной и сульфидной форме были определены показатели пористой структуры. Результаты приведены в **табл. 3.14** и на **рис. 3.9**.

Таблица 3.14

Катализатор		$S_{BET}, M^2/\Gamma$	$V_{\text{пор}}, c M^3 / \Gamma$	R _{эф} , Å
Нос	Носитель			87
Mo ₁₂	оксидный	134	0,725	99
Mo ₁₂ (S)	сульфидированный	118	0,632	99
Mo_8W_4	оксидный	123	0,678	99
$Mo_8W_4(S)$	сульфидированный	112	0,606	99
Mo_4W_8	оксидный	126	0,670	99
$Mo_4W_8(S)$	сульфидированный	116	0,596	100
W ₁₂	оксидный	121	0,628	99
W ₁₂ (S)	сульфидированный	112	0,585	100

Характеристика пористой структуры РМо_nW_{12-n} катализаторов

Как видно из данных **табл. 3.14**, параметры пористой структуры носителя и катализаторов в оксидной форме различаются. После нанесения активных компонентов снижается удельный объем пор и удельная площадь поверхности. Это снижение более заметно проявляется у образцов, содержащих вольфрам.

Эффективный радиус пор при нанесении соединений Мо и W увеличивается с 87 до 99 Å (табл. 3.14). Это связано, по-видимому, с

блокированием части микропор продуктами термического разложения гетерополиксилот (рис. 3.9, а).



Рис. 3.9. Распределение объема пор по радиусам
Катализаторы: *a*) 1 - Мо₁₂; 2 - W₁₂; *б*) 1 - Мо₁₂(S); 2 - W₁₂(S); *b*) 1 - Мо₁₂; 2 - Мо₁₂(S); *c*) 1 - W₁₂; 2 - W₁₂(S)

При сульфидировании катализаторов эффективный радиус пор не изменяется по сравнению с оксидной формой. Сульфидирование катализаторов приводит к снижению удельной площади поверхности и удельного объема пор (табл. 3.14 и рис. 3.9, в, г). При сульфидировании оксидных предшественников происходит снижение удельного объема пор и удельной площади поверхности. Это уменьшение в большей степени выражено для катализаторов, содержащих W.

Морфология активной фазы, а именно средняя длина слоев активной фазы и среднее количество слоев дисульфида молибдена (вольфрама) в упаковках, может оказывать существенное влияние на каталитическое

гидрообессеривания катализаторов [11]. Ha поведение основании изображений электронно-микроскопических рассчитаны основные геометрические характеристики активной фазы [258]. Формулы для расчета активных центров фазы "CoMoS" в слоях гексагональной формы применены исходя из геометрических соображений. Таким образом, применимость данных формул для случая непромотированных сульфидных катализаторов определяется наличием (или отсутствием) на поверхности катализаторов частиц MoS₂ или WS₂ гексагональной формы. Наличие гексагональных частиц для случая нанесенного MoS_2 было показано в [259, 260], для случая нанесенного WS_2 - [450]. Оксисульфиды Мо и W, образование которых не исключено наряду с образованием MoS_2 , WS_2 либо $Mo_xW_{1-x}S_2$, являются соединениями переменного состава и вследствие этого не ΜΟΓΥΤ образовывать хорошо окристаллизованных фаз на поверхности носителя. Аморфные фазы, получаемые на сульфидных катализаторах вследствие различных причин, на ПЭМ ВР - изображениях выглядят по-другому. Таким образом, формулы для расчета количества различных активных центров не могут быть применены для расчета количества активных центров оксисульфидов.

Морфология смешанных сульфидов $Mo_xW_{1-x}S_2$, в случае их образования, по-видимому, подобна морфологии дисульфида молибдена, т.к. параметры кристаллографических ячеек дисульфидов Мо и W близки. Структуры MoS_2 (a=b=3.161 Å, c=12.299 Å; $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$) и WS₂ (a=b=3.154 Å, c=12.362 Å; $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$) относятся к одной пространственной группе и очень похожи. Размеры элементарных ячеек этих кристаллических соединений практически одинаковы. Слоистые структуры на ПЭМ ВР-изображениях в смешанных сульфидных NiMoW(S) катализаторах трактуются как относящиеся к кристаллическим структурам MoS_2 , WS₂ либо $Mo_xW_{1-x}S_2$.

На полученных изображениях слоистые кристаллические структуры относятся к MoS_2 , WS_2 либо $Mo_xW_{1-x}S_2$. Следовательно, в случае исследуемых катализаторов можно применить приведенные выше формулы

расчета количества активных центров. Результаты расчета геометрических параметров слоев дисульфидов в составе активной фазы приведены в **табл. 3.15**.

Таблица 3.15

	KOUUUOOTDO	количество	средняя	среднее	отношение
Обозначение	количество	угловых	длина	число	краевых
катализатора	краевых	центров,	плит \overline{L}	упаковок,	центров к
1	центров, f е	$f_{\rm c}$	нм	\overline{N}	f
		e	11111		yi nobbiwi,
Mo_{12}	153	19	5,9	1,5	7,8
Mo_8W_4	133	28	4,0	2,0	4,7
Mo_4W_8	131	29	3,8	1,7	4,5
W ₁₂	130	29	3,7	2,0	4,4

Геометрические характеристики активной фазы Мо_nW_{12-n} катализаторов

Как видно из табл. 3.15, увеличение мольной доли W приводит к снижению средней длины слоя активной фазы с 5,9 до 3,7 нм. Показано, что введение W приводит к снижению доли реберных центров на 13% и к росту доли угловых центров на 43%. Согласно данным [412], угловые центры наиболее термодинамически выгодны для адсорбции молекулярного водорода и его гомолитической диссоциации, что благоприятствует реакциям гидрирования. На рис. 3.10 приведены данные расчетов зависимости отношения краевых центров к угловым (f) от мольного отношения Мо/W в катализаторе.

В то же время увеличение доли W не приводит к значительному изменению числа упаковок в кластере. Сопоставление степени сульфидирования активных компонентов (табл. 3.13) и геометрических характеристик сульфидной фазы (табл. 3.15) показало, что катализаторы с более высокой степенью сульфидирования имеют большее суммарное число активных центров. Это совпадает с ранее полученными закономерностями [444].



Рис. 3.10. Отношение краевых центров к угловым в катализаторах

3.5.2 Характеристика синтезированных смешанных NiMo_nW_{12-n} катализаторов гидродесульфуризации

С целью определения влияния мольного отношения Мо:W в NiMo_nW_{12-n} катализаторах на их активность были синтезированы образцы с мольным соотношением Мо:W 1:0, 2:1, 1:1, 1:2 и 0:1 (соответственно, n равно 12, 8, 6, 4 и 0). Синтез образцов аналогичен п.4.2.1 синтеза Mo_nW_{12-n} катализаторов, никель в состав пропиточного раствора вносился из его карбоната (ч.д.а.), комлексообразователь – лимонная кислота. В **табл. 3.16** приведены обозначения и характеристика синтезированных катализаторов.

Таблица 3.16

	Мольное	Содержание, % масс			
Катализатор	отношение Мо/W	NiO	MoO ₃	WO ₃	
Ni ₆ Mo ₁₂	1:0	3,3	13,6	-	
Ni ₆ Mo ₄ W ₈	2:1	3,3	8,4	6,7	
Ni ₆ Mo ₆ W ₆	1:1	3,2	6,2	10,0	
Ni ₆ Mo ₄ W ₈	1:2	3,2	4,0	13,2	
Ni ₆ W ₁₂	0:1	3,3	-	19,2	

Химический состав $Ni_6Mo_nW_{12-n}$ катализаторов

Катализаторы сульфидировали в токе H₂/H₂S = 30/70 об. (5 л/ч) при °C 400 (образцы нагревании ДО температур для определения сульфидируемости) и 500°С (образцы для испытаний) в течение 2 ч и выдержке при этой температуре 2 часа. Сульфидирование проводилось непосредственно в реакторе, где затем определяли каталитическую активность. В отдельно сульфидированных образцах и образцах после испытаний определяли содержание сульфидной серы. Как известно из литературных данных, сульфидирование оксидов W, как правило, протекает не полностью и в меньшей степени по сравнению с оксидами молибдена в сульфидирования Мо-катализаторов обычных условиях **[440]**. Это подтверждается данными, приведенными в разделе 4.2.1. Как следует из данных табл. 3.13, в зависимости от состава Mo_nW_{12-n} катализаторов сульфидирование в одних и тех же условиях приводит к разной степени сульфидирования активных компонентов. Полный перевод WO₃ в WS₂ осуществляется при более высоких температурах (до 1000 °C), чем сульфидирование MoO_3 [442]. При этом минимальная степень сульфидирования активного компонента наблюдалась для W катализатора. Для того чтобы исключить образование оксисульфидов, была выбрана температура сульфидирования Ni₆W₁₂ катализатора, при которой степень его сульфидирования составляла не менее 100 % (500°С, рис. 3.11).

Полученное значение температуры сульфидирования согласуется с результатами [313]. Все остальные катализаторы сульфидировались перед испытаниями в тех же условиях ($H_2/H_2S = 30/70$ об., расход 5 л/ч, нагрев до температуры 500°C в течение 2 ч, выдержка – 2 часа).



Рис. 3.11. Степень сульфидирования WS₂ в зависимости от температуры

Морфология активной фазы, а именно средняя длина слоев активной фазы и среднее количество слоев дисульфида молибдена (вольфрама) в упаковках, может оказывать существенное влияние на каталитическое гидрообессеривания [11]. Ha поведение катализаторов основании полученных электронно-микроскопических изображений можно рассчитать основные геометрические характеристики активной фазы [258]. Как видно из приведенной табл. 3.17, активная фаза $Ni_6Mo_nW_{12-n}$ катализаторов состоит из мультислойных упаковок, характерных для сульфидных катализаторов на основе Mo(W)S₂. Для расчета средней длины слоев (L), среднего числа упаковок (N) и отношения количества реберных центров к угловым (f) были взяты, 10 микрофотографий каждого катализатора и были измерены длины более 400 слоёв дисульфида Мо(W).

Как видно из **табл. 3.17**, изменение длины слоев сульфидной фазы при увеличении доли вольфрама в составе катализатора носит экстремальный характер: длина плит сульфидной фазы для Ni_6Mo_{12} и Ni_6W_{12} катализаторов сравнимы и составляют 4,0 и 3,9 нм соответственно, в то же время длина слоев активной фазы для $Ni_6Mo_6W_6$ существенно больше и составляет 5,0 нм. Среднее число слоев в упаковке активной фазы так же изменяется монотонно: для Ni_6Mo_{12} и Ni_6W_{12} катализаторов составляют 2,1 и 1,6 соответственно, для $Ni_6Mo_6W_6$ катализатора – 1,7.

Таблица 3.17

Параметр морфологии активной фазы	Ni ₆ PMo ₁₂	Ni ₆ PMo ₆ W ₆	Ni ₆ PW ₁₂	Ni ₆ PMo ₆ W ₆ (после испытания)
Средняя длина слоев, L, нм	3,98	4,97	3,85	4,12
Среднее число упаковок, N	2,06	2,53	1,60	1,70
Общее число слоев, n	6,72	8,27	6,51	6,94
Число реберных атомов Мо(W), М _е	58,40	95,20	43,31	50,46
Число угловых атомов Мо(W), М _с	12,37	15,19	9,60	10,21
Общее число атомов Мо(W) в слое, М _Т	239,85	458,83	173,83	212,25
Доля атомов Мо(W) в реберных центрах, f _e	24,35	20,75	24,91	23,77
Доля атомов Мо(W) в угловых центрах, f _c	5,16	3,31	5,52	4,81
Соотношение между реберными и угловыми центрами, f	4,72	6,27	4,51	4,94

Характеристики активной фазы синтезированных Ni₆Mo_nW_{12-n} катализаторов

Как следствие – образец $Ni_6Mo_6W_6$ обладает наибольшим числом как реберных, так и угловых атомов Mo(W) по сравнению как с Ni_6Mo_{12} катализатором, так и Ni_6W_{12} катализатором. Однако для него по сравнению как с образцом Ni_6Mo_{12} , так и с образцом Ni_6W_{12} доля атомов Mo(W) в реберных центрах и в угловых центрах ниже. Соотношение между числом реберных и угловых центров максимально для образца $Ni_6Mo_6W_6$ и составляет 6,3. Согласно данным [412], угловые центры наиболее термодинамически выгодны для гомолитической диссоциации молекулярного водорода, что благоприятствует протеканию реакций гидрирования на них.

3.5.3 Каталитическая активность Мо_nW_{12-n} катализаторов в модельной реакции гидрогенолиза дибензотиофена

Синтезированные Mo_nW_{12-n} катализаторы испытаны реакции В гидрогенолиза ДБТ. В продуктах реакции обнаружены бифенил и непревращенный ДБТ. Бифенил является продуктом прямой ГДС. Продукты 1,2,3,4маршруту с промежуточным реакции по гидрированием тетрагидродибензотиофен и бициклогексил - обнаружены В малых количествах (СБИГ находилась на уровне 0,4-0,5 % масс.), поэтому активность оценивалась только в реакции прямой гидродесульфуризации без учета промежуточным маршрута реакции С гидрированием. Полученные результаты представлены на рис. 3.12.

Как следует из сопоставления данных рис. 3.10 и рис. 3.12, наибольшему отношению реберных центров к угловым (Mo/W = 1/0) соответствует максимальное значение конверсии ДБТ, а наименьшему отношению – минимальное значение ГДС ДБТ, что согласуется с результатами расчетов методом DFT [412]. Сопоставление степени сульфидирования активных компонентов NiMoW систем и геометрических характеристик сульфидной фазы показало, что имеющие более высокую степень сульфидирования катализаторы имеют большее суммарное число активных центров.



Рис. 3.12. k_{ГДС} ДБТ на РМоW катализаторах

Влияние введения промотора проявляется в том, что степень сульфидирования повышается. Кроме того, следует отметить образец с мольным отношением Mo:W=1:1. Для данного образца наблюдается максимальная средняя длина слоя, максимальное среднее число слоев в упаковке и максимальное соотношение активных центров. Степень сульфидирования, превышающая 100, свидетельствует о наличии не только Mo⁺⁴, но и Mo⁺⁶, что говорит о неоднородностях структуры.

Таблица 3.18

	После гидроочистки				
	вакуумного газойля				
Образец	Содержание S. % масс.	Содержание кокса, %	Степень сульфидиро		
Ni ₆ Mo ₁₂	5,0	8,5	63,2		
Ni ₆ Mo ₄ W ₈	7,1	10,7	100,1		
Ni ₆ Mo ₆ W ₆	7,5	7,3	107,1		
Ni ₆ Mo ₄ W ₈	6,7	8,8	93,0		
Ni ₆ W ₁₂	7,5	10,4	107,0		

Содержание сульфидной серы и кокса на Ni₆Mo_nW_{12-n} катализаторах

3.6 Роль носителя в реакциях гидрирования хинолина и акридина

Анализ литературных данных показывает, что В активности катализаторов гидродесульфуризации гидроочистки В реакциях существенную роль играет носитель и модифицирующие добавки. Так добавка оксида фосфора в носитель приводит к изменению прочности связи групп S²⁻ в составе сульфидной фазы [525], введение цеолита в состав катализатора способствует увеличению кислотности SH-групп сульфидной фазы [526], способных участвовать в реакциях гидрирования ароматических соединений [527], напротив введение натрия или калия [345, 374] приводит к снижению как гидродесульфуризующей, так и гидрирующей активности катализатора гидроочистки, но при этом активность в реакциях гидрирования снижается в большей степени. Авторами [526] отмечается взаимосвязь между площадью поверхности мезопор (т.е. пор, доступных в данной работе для адсорбции реактантов) и активностью катализатора гидроочистки, при этом в исследовании [531] автором показано, что отсутствие носителя В ненанесенных каталитических системах приводит к уменьшению эффектов ингибирования реакций гидродесульфуризации продуктами гидродеоксигенации. эффекты ингибирования обусловлены т.е. взаимодействием продуктов гидродеоксигенации с носителем И опосредованно через него с сульфидной фазой.

Таким образом, необходимо рассмотреть четыре фактора, влияющих на активность сульфидной формы катализатора:

1. Роль носителя в реакциях гидрирования хинолина и нафталина.

2. Роль носителя, хинолина, нафталина, а так же продуктов их гидрирования в изменении активности сульфидной фазы.

3. Взаимное влияние ДБТ, нафталина и хинолина в реакциях гидрооблагораживания на нанесенных катализаторах.

4. Роль носителя в межмолекулярном переносе водорода.

Исследование свойств катализаторов и носителей, выполнялось на системах, содержащих ДБТ, хинолин, нафталин, акридин (в таблице не указан, концентрация 400 млн⁻¹ в расчете на азот), ДМДС, в качестве растворителя использовали толуол, в качестве внутреннего стандарта – додекан. Состав модельных систем приведен в **табл. 3.19**.

Модельная смесь	Растворитель	Содержание гетероатомов (млн ⁻¹) и соединений, % масс.							
		Додекан	Сера из ДБТ	Сера из ДМДС	Азот из хинолина	Нафталин			
1	Толуол	1,0	(1500)	-	-	-			
2	Толуол	1,0	-	(1500)	(400)	-			
3	Толуол	1,0	-	(1500)	-	4,0			
4	Толуол	1,0	(1500)	-	(400)	-			
5	Толуол	1,0	(1500)	-	-	4,0			
6	Толуол	1,0	(1500)	-	(400)	4,0			

Состав модельных смесей

Выбор модельных соединений и их концентраций обоснован ранее [533].

Принципиальная возможность гидрирования (дегидрирования) ароматических соединений на поверхности оксида алюминия показана в [534], сведения о гидрировании азотсодержащих ароматических гетероциклов на поверхности оксида алюминия найдены не были, поэтому эти исследования были проведены дополнительно.

Зависимости конверсии хинолина и акридина в реакциях гидрирования на носителе и носителе, модифицированном оксидом фосфора, представлены на рис 3.13 и в табл. 3.20 и 3.21.



Рис. 3.13 – Гидрирование хинолина и акридина на алюмооксидном носителе и носителе, модифицированном 0,5 % масс. Р₂O₅: а – модельная смесь «ДМДС+хинолин», б – модельная смесь «ДБТ+хинолин» (давление 3,0 МПа)

Конверсия гидрирования хинолина на алюмооксидном носителе и носителе, модифицированном 0,5 % масс. Р₂O₅ (модельная смесь «ДМДС+хинолин»,

Температура	260 °C			280 °C			300 °C		
ОСПС, ч ⁻¹	2,5	5,0	10,0	2,5	5,0	10,0	2,5	5,0	10,0
									, ,
Al ₂ O ₃	42,4	29,3	12,1	54,7	40,4	24,2	66,0	45,9	32,9
0.5 % P ₂ O ₅ /									
	76,5	45,6	21,9	77,7	51,2	27,1	80,7	56,8	34,7
Al ₂ O ₃									
2 - 5									

Р=3,0 МПа)

Таблица 3.21

Конверсия гидрирования хинолина на алюмооксидном носителе и носителе, модифицированном 0,5 % масс. Р₂О₅ (модельная смесь «ДБТ+хинолин»

(«ДБТ+акридин»), Р=	=3.0 MПа)
---------------------	-----------

Температура	260 °C					280 °C	300 °C			
ОСПС, ч ⁻¹	2,5	5,0	10,0	2,5	5,0	10,0	5,0 (акридин)	2,5	5,0	10,0
Al ₂ O ₃	44,1	23,3	-	58,3	34,4	14,4	-	63,0	44,8	21,2
0.5 % P ₂ O ₅ / Al ₂ O ₃	53,2	40,5	-	66,4	45,1	30,4	67,7	74,4	54,8	37,8

Как следует из представленных диаграмм, конверсия хинолина в реакции гидрирования на чистом оксиде алюминия в присутствии ДМДС находится на уровне от 12 до 75% в зависимости от температуры, ОСПС и используемого типа носителя. Для носителя, модифицированного оксидом фосфора, конверсия хинолина в присутствии ДМДС выше в среднем на 25-40%. Повышение температуры уменьшает данную разницу. Увеличение ОСПС закономерно и пропорционально уменьшает конверсию хинолина.

Конверсия хинолина в реакции гидрирования на чистом оксиде алюминия в присутствии ДБТ находится так же на уровне от 12 до 75% в зависимости от температуры, ОСПС и используемого типа носителя. Для носителя, модифицированного оксидом фосфора, конверсия хинолина в присутствии ДБТ выше в среднем на 10-15%. Роль оксида фосфора, повидимому, состоит в увеличении кислотности носителя, что приводит к росту кислотности SH-групп как носителя, так и сульфидной фазы. Как показано в [527, 528], SH-группы способны участвовать в формировании центров гидрирования, т.е. введение оксида фосфора увеличивает количество центров гидрирования. Повышение температуры уменьшает данную разницу, повидимому, за счет снижения концентрации SH-групп. Увеличение ОСПС закономерно и пропорционально уменьшает конверсию хинолина.

Сравнение представленных диаграмм позволяет заключить, что наличие в системе ДБТ приводит к незначительному снижению конверсии носителе по сравнению с ДМДС, что, по-видимому, хинолина на обусловлено его более выраженной по сравнению с сероводородом хинолином конкуренцией с 3a льюисовские кислотные центры на поверхности носителя. Сравнение результатов гидрирования акридина на поверхности носителя с результатами гидрирования хинолина подтверждает данную гипотезу. Акридин, являясь более конденсированным по сравнению с хинолином, более эффективно вытесняет ДБТ с центров гидрирования, что выражается в его большей конверсии по сравнению с конверсией хинолина в аналогичных условиях.

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

загруженном карбидом (5%), оксидом кремния (7%), непрокалённым оксидом алюминия (18%), прокаленным оксидом алюминия (50%) и сульфидированным оксидом алюминия (54%). Полученные результаты подтверждают необходимость для проявления высокой активности в реакции гидрирования хинолина наличия у носителя льюисовских кислотных центров, либо гидроксильных или сульфогидрильных групп, способных легко формировать льюисовские кислотные центры результате В термического воздействия. Данный вывод согласуется с результатами работы [529], в которой показано, что результаты ГДА хинолина зависят от льюисовской кислотности алюмооксидного носителя.

3.7 Роль носителя, хинолина, нафталина, а так же продуктов их гидрирования в изменении активности сульфидной фазы

Поскольку гидрирование хинолина приводит к наиболее прочно якорно адсорбируемому на координационно ненасыщенных центрах продукту – тетрагидрохинолину, то отдельно на некоторых из синтезированных катализаторов изучено гидрирование хинолина (**рис. 3.14**, **табл. 3.22 - 3.24**).



Рис. 3.14 – Зависимость конверсии хинолина от: а – температуры (Ni₆PMo₆W₆, P=1 МПа, ОСПС=10 ч⁻¹), б – объемной скорости подачи сырья (Ni₆PMo₆W₆, P=1 МПа, t=100 °C), в – температуры (Ni₆PMo₄W₈, P=1 МПа, ОСПС=10 ч⁻¹), г – содержания серы (из ДМДС) в модельной смеси (Ni₆PMo₆W₆, P=1 МПа, ОСПС=10 ч⁻¹, t=320 °C).

Таблица 3.22

Конверсия хинолина в реакции гидрирования в зависимости от температуры

Катализатор/	30 °C	60 °C	100 °C	140 °C	180 °C	220 °C	260 °C	320 °C
температура	50 C	00 C	100 C	140 C	100 C	220 C	200 C	520 C
Ni ₆ PMo ₆ W ₆	0,8	2,9	29,8	90,5	98,6	96,2	91,5	85,5
Ni ₆ PMo ₄ W ₈	-	-	-	31,7	58,9	96,3	52,6	-

(Р=1 МПа, ОСПС=10 ч⁻¹)

Таблица 3.23

Конверсия хинолина в реакции гидрирования в зависимости от ОСПС (Р=1

Катализатор/ОСПС, ч ⁻¹	2	5	10	20
Ni ₆ PMo ₆ W ₆	92,9	81,4	29,6	14,9

МПа, t=100°C)

Таблица 3.24

Конверсия гидрирования хинолина в зависимости от содержания серы в модельной смеси (P=1 МПа, ОСПС=10 ч⁻¹, t=320°C)

Катализатор/содержание серы	100 млн ⁻¹	400 млн ⁻¹	1500 млн ⁻¹	6400 млн ⁻¹	20000 млн ⁻¹
Ni ₆ PMo ₆ W ₆	87,2	84,7	85,1	85,4	78,9

Исследование зависимости конверсии хинолина от температуры показало, что гидрирование хинолина может начинаться при температуре 30-60°С, значительным уровень гидрирования становится уже при 100°С (порядка 30%), а при температурах 180-220°С достигает максимума, после которого происходит некоторое снижение конверсии. Сравнение результатов, полученных при более низких температурах и более высоком давлении, с [535], позволяет заключить, что снижение конверсии не обусловлено достижением термодинамического равновесия реакцией

гидрирования. Аналогичная, HO более выраженная, закономерность конверсии хинолина OT температуры наблюдалась ДЛЯ $Ni_6PMo_4W_8$ катализатора (рис. 3.14, в). Как следует из диаграмм, было показано, что хинолин способен гидрироваться в условиях выбранных каталитических систем, при температурах 140°С и выше наблюдалось его практически полное гидрирование, из чего можно заключить, что хинолин и его гомологи при практических условиях гидроочистки находятся в пергидрированной форме, что потенциально позволяет им выступать аккумуляторами и поставщиками водорода в реакционной системе.

Влияние увеличения ОСПС на глубину превращения хинолина представлено на **рис. 3.14, 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 хинолина.

Зависимость конверсии хинолина от концентрации сероводорода в системе представлено на **рис. 3.14, г**. В качестве источника сероводорода выбран ДМДС, что обусловлено легкостью его разложения с образованием сероводорода и метана, не реализующего специфических взаимодействий с поверхностью носителя и сульфидной фазой **[536]**. Максимальная концентрация серы в сырье процесса выбиралась, исходя из содержания серы в типичном вакуумном газойле, и принята на уровне 2,0 % масс. (2·10⁴ млн⁻¹). Остальные значения концентрации серы найдены как члены геометрической прогрессии типа R5.

Как следует из представленного рисунка, при температуре 320°С глубина гидрирования хинолина практически не зависела от концентрации серы в сырье в реакционной системе до уровня 2,0 млн⁻¹. Данное наблюдение частично согласуется с результатами работ [222, 537]. В первом исследовании авторами показано, что введение сероводорода ускоряет деазотирование и ингибирует гидрирование 1,2,3,4-тетрагидрохинолина (5%

масс., в н-декане), эксперимент проводился на СоМо и NiMo образцах катализаторов при температуре 350°С, давлении 1 атм., в качестве предшественника сероводорода использовался ДМДС (от 0,5 до 2,0% ДМДС на н-декан). Во втором исследовании показано, что сероводород в низких концентрациях промотировал гидродеазотирование. Действительно, подавление реакции гидрирования хинолина может быть объяснено уменьшением концентрации анионных вакансий на сульфидной фазе [175], при этом промотирование реакции гидродеазотирования хинолина не наблюдалось. Это может объясняться более низкой, чем в представленных исследованиях, температурой, которая не позволила провести раскрытие гетероцикла с образованием аминобензола, способного участвовать в замещении аминогруппы на SH-группу с последующим ее элиминированием.

Центры азотсодержащих соединений, гидрирования центры гидрогенолиза азотсодержащих соединений и центры гидрогенолиза серосодержащих соединений являются различными гидрирование хинолина протекает достаточно легко, при этом отсутствует гидрогенолиз. Данные предположения согласуются с результатами работы [538], в которой идентифицировано несколько каталитически активных центров, участвующих реакции гидродеазотирования на катализаторах В NiMo(P)/Al₂O₃. Из различий в константах адсорбции авторы делают вывод, что существует, по крайней мере, четыре отдельных каталитически активных участвующих в элементарных стадиях центра, гидродеазотирования. Каталитический центр для расщепления алифатических связей C(sp3)-N является кислым и, скорее всего, представляет собой SH-группы на поверхности Мо или Ni. Последний вывод авторов согласуется с изменением кислотности SH-групп адсорбции тетрагидрохинолина при на координационно ненасыщенных центрах носителя: как следует из [527] снижение кислотности носителя приводит к уменьшению кислотности SHгрупп как носителя, так и сульфидной фазы. Таким образом, адсорбция тетрагидрохинолина на координационно ненасыщенных центрах носителя

приводит к самоингибированию гидрогенолиза на сульфидной фазе и гидрирования тетрагидрохинолина как на сульфидной фазе, так и носителе. При этом реакции гидрирования хинолина и дегидрирования тетрагидрохинолина еще возможны на SH-группах, а гидрирование ароматических углеводородов затруднено или невозможно.

Снижение конверсии хинолина при более высоких температурах обуславливается, по-видимому, сокращением числа бренстедовских кислотных центров. При повышении температуры и десорбции SH-групп с поверхности в виде сероводорода, происходит формирование льюисовских кислотных центров, которые моментально очень прочно адсорбируют присутствующий в системе тетрагидрохинолин, что приводит к еще большему ингибированию реакций гидрирования и гидрогенолиза.

3.8 Взаимное влияние ДБТ, нафталина и хинолина в реакциях гидрооблагораживания на нанесенных катализаторах

Результаты испытаний систем «ДБТ-толуол», «ДБТ-хинолин-толуол», «ДБТ-нафталин-толуол», «ДБТ-хинолин-нафталин-толуол» на катализаторах представлены на рис **3.15**.



Рис. 3.15 – Константы скорости реакций гидродесульфуризации ДБТ в модельных системах: а - «ДБТ-толуол», б – «ДБТ-хинолин-толуол», в – «ДБТ-нафталин-толуол», г – «ДБТ-хинолин-нафталин-толуол». Температуры процесса 260 и 280°С, ОСПС = 20 ч⁻¹, Р = 3,0 МПа.

Таблица 3.25

Константы скорости реакций гидродесульфуризации ДБТ в модельных системах. Температуры процесса 260 и 280°С, ОСПС = 20 y^{-1} , P = 3,0 МПа

Модельная	ΠΕΤ-τοπνοπ		ДБТ-хинолин-		ДБТ-на	фталин-	ДБТ-хинолин-	
смесь	дитт	блубл	толуол		тол	уол	нафталин-толуол	
Температура/ Катализатор	260 °C	280 °C	260 °C	280 °C	260 °C	280 °C	260 °C	280 °C
Ni ₆ PW ₁₂	8,7±0,4	23,2±0,9	20,5±0,7	21,8±0,6	22,8±0,7	25,7±0,8	23,0±0,5	24,8±0,7
Ni ₆ PMo ₂ W ₁₀	8,4±0,4	34,0±1,2	17,3±0,6	23,2±0,7	24,1±0,7	31,3±0,8	11,4±0,3	20,3±0,6
Ni ₆ PMo ₄ W ₈	10,2±0,5	37,1±1,4	23,0±0,9	35,8±1,1	24,6±0,6	55,6±2,1	30,6±0,9	34,4±1,2
Ni ₆ PMo ₆ W ₆	20,4±0,7	53,0±1,7	29,9±1,2	42,5±1,6	34,8±1,1	56,2±2,2	25,6±0,8	38,1±1,4
Ni ₆ PMo ₈ W4 ₆	11,3±0,5	28,0±1,3	20,1±0,8	24,0±0,8	18,1±0,5	27,3±0,6	13,7±0,2	16,3±0,5
Ni ₆ PMo ₁₀ W ₂	1 6,6±0 ,6	28,1±1,2	23,1±0,9	3 1,4±1 ,2	28,2±0,9	4 5 ,9±1,8	1 6,8±0 ,4	23,2±0,7
Ni ₆ PMo ₁₂	2 3,9±0 ,8	4 1,8±1 ,6	3 1,3±1 ,4	3 2,8±1 ,3	24,0±0,7	6 2,9±2 ,4	1 6,5±0 ,4	3 2,9±1 ,0

Как следует из диаграммы а на рис. 3.15 (ДБТ в толуоле), наиболее высокой активностью в реакциях ГДС ДБТ обладали образцы Ni₆PMo₆W₆ и Ni₆PMo₁₂, для всего массива данных наблюдается увеличение скорости реакции ГДС при увеличении температуры. Следует отметить ДБТ цикличность изменения активности образцов: ПО мере увеличения содержания в образцах молибдена до мольного соотношения 1:1, после которого происходит падение активности и снова ее нарастание по мере перехода к Ni₆PMo₁₂ образцу. Данное явление, по-видимому, следует истолковывать свидетельство образования смешанных, либо как взаимодействия Мо-W сульфидных фаз соответственно, например, в виде сульфида вольфрама, декорированного сульфидом молибдена и сульфида молибдена, декорированного сульфидом вольфрама до и после прохождения соотношения W/Mo = 1/1. Образование таких фаз обусловлено как

возможностью лигандного обмена на гидротермальной стадии синтеза оксидной формы катализатора [539], так и при сульфидировании [540], учитывая подвижность сульфидов [11].

При переходе к системе, состоящей из хинолина и ДБТ, в растворителе наблюдается изменение ряда активностей катализаторов, при этом наиболее активными становятся образцы $Ni_6PMo_4W_8$, $Ni_6PMo_6W_6$. Следует отметить, что для всего ряда катализаторов произошло увеличение каталитической активности в реакции ГДС ДБТ при температуре 260°C и некоторое снижение активности в реакции ГДС ДБТ при 280°C.

Полученные данные согласуются с результатами, представленными в работе [541], однако интерпретация наблюдаемых эффектов в рассматриваемой работе ограничивалась рассмотрением только сульфидной фазы, без рассмотрения влияния носителя катализатора.

Рост активности в реакции ГДС ДБТ при температуре 260°С наблюдается и на диаграмме системы, состоящей из нафталина и ДБТ в растворителе, при этом особенностью данной системы является отсутствие снижение активности катализаторов в реакции ГДС ДБТ при температуре 280°С. Учитывая, ЧТО нафталин адсорбируется на координационно ненасыщенных центрах, прочно ДБТ. хинолин менее чем И можно предположить, увеличение тетрагидрохинолин, что числа координационно насыщенных центров, происходящее при увеличении температуры процесса, как для носителя, так и сульфидной фазы, не приводит к существенному росту концентрации адсорбированных форм нафталина, следовательно, при адсорбции нафталина ингибирование реакций гидрирования нафталина и ДБТ и гидрогенолиза ДБТ происходит в существенно меньшей степени, чем в случае адсорбции хинолина. Гидрированные формы нафталина так же могут выступать в качестве доноров водорода [542], что обуславливает увеличение констант скорости реакции ГДС ДБТ при переходе от системы, содержащей ДБТ и толуол к системе, содержащей ДБТ, нафталин и толуол.

При переходе к системе, содержащей ДБТ, хинолин и нафталин произошло снижение активности катализаторов в реакции ГДС ДБТ при высокой температуре относительно системы ДБТ-толуол, при обеих температурах относительно системы ДБТ-нафталин-толуол и практически не изменилось относительно системы ДБТ-хинолин-толуол. Данное явление быть объяснено может только В рамках переноса водорода адсорбированными формами хинолина. Адсорбция хинолина на люисовских кислотных центрах приводит к образованию тетрагидрохинолина – наиболее прочно адсорбируемому на кислотных центрах среди реактантов соединению. Блокирование тетрагидрохинолином льюсовских кислотных центров носителя приводит к тому, что нафталин не может гидрироваться на этих центрах. Как следствие, катализатор снижает активность в реакциях ГДС системы «ДБТ-хинолин-толуол». Различный отклик на изменение температуры может быть обусловлен изменением концентрации льюисовских кислотных центров на поверхности носителя и, как следствие, различным количеством прочно адсорбированного тетрагидрохинолина.

Известно, что анилин, пиридин, хинолин, подавляют стадию гидрирования за счет снижения подвижности SH-групп и числа вакансий [190]. Учитывая, что аналогичные эффекты на сульфидных фазах способны проявляться при модифицировании носителя [374, 525], то наличие и реакционная способность SH- и S²⁻ - групп активной фазы, принимающих участие в формировании центров ГДС и ГИДА, будет зависеть от количества и основности форм соединений, адсорбированных на носителе.

Показано [203, 205-207] что азотсодержащие соединения (в том числе хинолин и продукты его гидрирования) более прочно адсорбируются в условиях гидроочистки, чем ароматические углеводороды со сравнимой молекулярной массой и одинаковым числом конденсированных ароматических колец. Исходя из вышесказанного, продукт гидрирования хинолина – тетрагидрохинолин подавляет адсорбцию нафталина на льюисовских кислотных центрах носителя, следовательно, нафталин не
гидрированную форму. Таким образом, единственной переходит В формой, способной гидрированной переносить водород становится тетрагидрохинолин. Перенос водорода в виде богатой водородом формы азотсодержащего соединения рассматривается, как гипотетически возможная, в [543].

Из литературных данных известно, азотсодержащих ЧТО для соединений проявляются эффекты сильного ингибирования И самоингибирования при следующих концентрациях: индол (менее 22-28 млн⁻ ¹ на азот) **[206, 207]**, карбазол (до 50 млн⁻¹ на азот) **[189]**, акридин (до 20 млн⁻¹ **[187]**. Наблюдаемые эффекты, по-видимому, необходимо на азот) образом: интерпретировать следующим начальные концентрации азотсодержащего соединения приводят к адсорбции на наиболее сильных льюисовских кислотных центрах, как носителя, так и сульфидной фазы, что приводит к наибольшему снижению кислотности носителя и активности сульфидной фазы. Введение последующих порций азотсодержащих соединений приводит к меньшему снижению кислотности носителя и снижению активности катализатора. Кроме этого возможен перенос водорода гидрированными формами азотсодержащих соединений. Данное положение согласуется с эффектом, обнаруженным для акридина в [187]: было показано, что до 20 млн⁻¹ на азот он ингибирует реакции гидродесульфуризации, а при более высоких концентрациях – промотирует.

Увеличение температуры в условиях гидроочистки приводит К десорбции сероводорода и увеличению числа льисовских кислотных центров, адсорбировать основные которые способны прочно азотсодержащие соединения, что приводит к уменьшению кислотности носителя и, как следствие, снижению активности сульфидной фазы как в реакциях гидродесульфуризации, так И гидрирования. Именно данный ТИП взаимодействия может объяснять снижение гидрирующей активности катализатора при повышении температуры реакции, в условиях, когда

термодинамические ограничения гидрирования ПАУ еще не достигнуты [544].

Величины конверсии хинолина в зависимости от системы представлены на рис 3.16



Рис. 3.16 – Конверсия гидрирования хинолина в модельных системах: а - «ДМДС-хинолин-толуол», б – «ДБТ-хинолин-толуол», в – «ДБТ-хинолиннафталин-толуол». Температуры процесса 260 и 280°С, ОСПС = 20 ч-1, Р = 3,0 МПа.

Как следует из данных **рис. 3.16**, конверсия хинолина в результате гидрирования в различных системах практически не изменялась и лежала в пределах 96±2% хинолина.

Зависимости константы гидрирования нафталина от системы и катализатора представлены на рис 3.13.

Конверсия гидрирования хинолина в модельных системах. Температуры

Модельная смесь	ДМДС-х тол	хинолин- уол	ДБТ-хинол	пин-толуол	ДБТ-хинолин- нафталин-толуол		
Температура/	260 °C	280 °C	260 °C	280 °C	260 °C	280 °C	
Катализатор							
Ni ₆ PW ₁₂	92,2	95,5	96,2	95,9	98,7	97,1	
Ni ₆ PMo ₂ W ₁₀	97,4	96,3	97,6	97,3	98,8	97,5	
Ni ₆ PMo ₄ W ₈	95,9	97,6	97,4	97,3	98,6	96,7	
Ni ₆ PMo ₆ W ₆	96,9	96,0	96,9	96,6	98,8	99,3	
Ni ₆ PMo ₈ W4 ₆	95,1	95,2	95,2	96,0	98,9	96,7	
Ni ₆ PMo ₁₀ W ₂	96,6	93,7	98,6	82,5	99,0	96,0	
Ni ₆ PMo ₁₂	97,5	96,9	98,3	95,5	97,4	94,8	

процесса 260 и 280°С, ОСПС = 20 ч⁻¹, P = 3,0 МПа.



Рис. 3.17 – Константы скорости реакций гидрирования нафталина в модельных системах: а – «ДМДС-нафталин-толуол», б – «ДБТ-нафталин-толуол», в – «ДБТ-хинолин-нафталин-толуол». Температуры процесса 260 и 280°C, ОСПС = 20 ч⁻¹, P = 3,0 МПа.

Таблица 3.27

Константы скорости реакций	гидрирования нас	рталина в модельных	
системах. Температуры процесса	а 260 и 280°C, OCI	ПС = 20 ч ⁻¹ , Р = 3,0 МПа	ι.

Модельная	ДМДС-н	афталин-	ДБТ-на	афталин-	ДБТ-хи	нолин-
смесь	тол	уол	тол	пуол	нафтали	н-толуол
Температура/ Катализатор	260 °C	280 °C	260 °C	280 °C	260 °C	280 °C
Ni ₆ PW ₁₂	1,7±0,1	2,7±0,2	1,8±0,1	2,4±0,1	1,0±0,1	1,3±0,1
Ni ₆ PMo ₂ W ₁₀	2,7±0,2	4,1±0,2	2,0±0,1	2,9±0,2	1,3±0,1	1,5±0,1
Ni ₆ PMo ₄ W ₈	2,5±0,2	5,8±0,3	3,0±0,2	7,5±0,3	1,1±0,1	1,3±0,1
Ni ₆ PMo ₆ W ₆	1,1±0,1	8,9±0,4	1,8±0,1	4,9±0,2	0,4±0,1	0,5±0,1
Ni ₆ PMo ₈ W4 ₆	1,3±0,1	2,4±0,1	1,7±0,1	3,5±0,2	0,5±0,1	0,6±0,1
Ni ₆ PMo ₁₀ W ₂	1,1±0,1	3,9±0,2	1,6±0,1	4,9±0,2	1,3±0,1	1,3±0,1
Ni ₆ PMo ₁₂	1,8±0,1	7,2±0,3	1,9±0,1	8,5±0,3	0,6±0,1	0,7±0,1

Характер изменения каталитической активности в системах «ДМДСнафталин-толуол», как это видно из рисунка, совпадает с характером изменения активностей в ряду катализаторов в отношении реакции гидрогенолиза ДБТ. Полученные зависимости согласуются с данными, полученными ранее для аналогичной системы: в исследовании [545] было показано, что существуют линейные корреляции для констант скорости гидрогенолиза ДБТ и гидрирования нафталина на реакций таких катализаторах, что свидетельствует о вовлечении в реакционный механизм одних и тех же центров, либо центров близкой природы сульфидной фазы [546]. Аналогичные зависимости наблюдаются и для системы «ДБТ-хинолиннафталин-толуол». Для системы «ДБТ-хинолин-нафталин-толуол» следует отметить снижения констант скорости реакции гидрирования нафталина по сравнению с системой «ДБТ-хинолин-нафталин-толуол». Сравнение ГДС и

ГИДА активностей катализаторов данных систем позволяют предположить, что в отсутствие хинолина нафталин гидрируется до тетралина и выступает в качестве носителя водорода, увеличение температуры в системе при этом сопровождается формированием новых центров гидрогенолиза И отсутствию гидрирования, судя ПО отклика системы. не изменяя соотношение центров ГИДА/ГДС, если полагать, что они различны. Наибольшую активность проявили катализаторы Ni₆PMo₆W₆, Ni₆PMo₁₂, Ni₆PMo₄W₈.

3.9 Роль носителя в межмолекулярном переносе водорода

Анализ литературных данных показал, что азотсодержащие соединения, как и ароматические соединения, способны выступать в качестве аккумуляторов водорода в условиях реакции и средствами его транспорта и активации в реакционной зоне. Так, в исследовании [547] показано, что богатая форма системы LOHC дибензилтолуол/ водородом /пергидродибензилтолуол может быть непосредственно применена как источник водорода в модельной реакции пергидродибензилтолуола с Равновесие системы пергидродибензилтолуол и толуол толуолом. В соотношении 1:3 (таким образом, в стехиометрическом отношении по отношению к H_2) дают конверсии выше 60%, что соответствует равновесной константе, значительно превышающей 1 при используемых условиях (270 °C). Из этого следует, что в условиях наших реакций не исключены подобного рода эффекты. Анализ информации о протекании реакций гидрирования-дегидрирования хинолина И его гетероаналогов на сульфидных катализаторах выявил противоречивые сведения. Так, согласно [548], при исследованиях гидродеазотирования пиридина показано, что конверсия пиридина возрастает с увеличением температуры и давления в реакционной системе. Превращение пиридина в пиперидин является необратимым процессом, концентрация пиперидина достигала максимума приблизительно при 573 К при каждом давлении реакции, было обнаружено, наблюдаемый что порядок реакции В отношении пиридина был

псевдопервым и энергия активации составляет 13,75 ккал/моль. Напротив, в исследовании [549], авторами было показано, что возможно дегидрирование пиперидина с образованием как тетрагидропиридина, так и пиридина. Практически это означает, что и гидрированная форма хинолина как гетероаналог пиридина способна отдавать водород в процессе нахождения на поверхности сульфидного катализатора. Данный факт важен, поскольку предполагает увеличение активности катализатора за счет наличия в системе донора водорода.

С целью прямого доказательства реализации реакции межмолекулярного переноса водорода и возможности использования для этих целей богатых водородом форм гетероциклических соединений проведен эксперимент в отсутствии водорода и в присутствии сульфидного катализатора гидроочистки и раствора тетрагидрохинолина в толуоле. Для полученных гидрогенизатов был проведен анализ продуктов методом ГХ-МС (**Рис. 3.18**).



Рис. 3.18 – Состав продуктов реакции системы ДБТ-тетрагидрохинолин на $Ni_6PMo_6W_6$ катализаторе, t = 260°C, P=0,1 МПа, ОСПС=20 ч⁻¹.

Было показано, что в результате реакции тетрагидрохинолина с активной фазой катализаторов происходит его дегидрирование и перенос водорода к ДБТ, что приводитк образованию набора продуктов гидрирования и гидрогенолиза ДБТ. Данное наблюдение является прямым доказательством возможности реакций ММПВ в случае использования в качестве донора водорода тетрагидрохинолина.

Выводы по главе 3

1. Проведено исследование скорости реакции ГДС тиофена, скорости и селективности реакций гидрогенолиза серо- и азотсодержащих соединений и степени гидрирования ПАУ в составе модельных смесей.

2. Исследована скорость реакции ГДС тиофена в зависимости от способа синтеза катализатора. Показано, что обработка носителя кислотой с целью предотвращения растворения оксида алюминия на стадии пропитки раствором ГПК приводит к увеличению каталитической активности образцов.

3. Проведено исследование влияния состава реакционной смеси на скорость и селективность реакций ГДС ДБТ, ГДА хинолина и степени гидрирования фенантрена в условиях гидроочистки на сульфидных $Co_6-XMo_{12}/\gamma-Al_2O_3$ катализаторах (X = B и P). Показано, что присутствие хинолина приводит к снижению скорости реакции ГДС ДБТ (k_{rgc} дибензтиофена для X=B и P в отсутствии хинолина равна 8.7 и 10.9 против 3.0 и 3.6 в его присутствии соответственно). Показано, что введение фенантрена в реакционную смесь, включающую ДБТ и хинолин, снижает ингибирующее действие хинолина на реакцию ГДС ДБТ.

4. В присутствии Co₆-PMo₁₂/γ-Al₂O₃ катализатора наблюдается более высокая скорость ГДС ДБТ, чем в присутствии Co₆-BMo₁₂/γ-Al₂O₃ катализатора. В присутствии Co₆-BMo₁₂/γ-Al₂O₃ катализатора количество продуктов, полученных по маршруту гидрирования ГДС ДБТ выше, чем в случае Co₆-PMo₁₂/γ-Al₂O₃. Это может быть важным в случае гидрогенолиза сложных серосодержащих соединений (алкил-, диалкил-, полиалкилдибензтиофенов, нафт- и динафттиофенов), т.е. соединений, входящих в состав «остаточной» серы.

5. Проведены исследование влияния модифицирования носителя Co₆-PMo₁₂/γ-Al₂O₃ катализатора соединениями бора и фосфора на скорость реакций гидрогенолиза ДБТ. Показано, что добавки соединений данных элементов повышают скорость реакции ГДС во всем исследованном интервале концентраций. В обоих случаях скорость реакций ГДС и ГДА проходит через максимум в зависимости от содержания модификатора.

6. Исследовано взаимное влияние модельных соединений в реакциях гидродесульфуризации и гидрирования в присутствии Ni₆PMo_nW_(12-n)/Al₂O₃ катализаторов. Показано, что влияние хинолина на ГДС ДБТ определяется температурой проведения процесса: при низкой температуре процесса хинолин промотирует ГДС ДБТ, а при высокой – ингибирует.

7.Выдвинута гипотеза о роли хинолина в процессе ГДС ДБТ с точки зрения его взаимодействия с бренстедовскими и льюисовскими кислотными центрами, описана схема его взаимодействия с носителем и другими реактантами. Показано, что хинолин в своей гидрированной форме способен осуществлять межмолекулярный перенос водорода.

8. Для дальнейших испытаний в гидрооблагораживании нефтяного сырья выбраны Ni₆PMo₆W₆ и Ni₆PMo₄W₈ катализаторы как наиболее активные в реакциях гидрогенолиза ДБТ и гидрирования нафталина.

9. На выбранных образцах дополнительно исследовано превращение хинолина при температурах 260 и 280°С. Найдено, что конверсия хинолина в гидрирования экстремально реакции зависит температуры, ОТ С привлечением литературных данных показано, что данное явление в исследованном температурном диапазоне не является следствием термодинамических ограничений реакции гидрирования.

10. Показано, что только высокая концентрация сероводорода в системе влияет на скорость гидрирования хинолина, сделано предположение о разном типе активных центров, участвующих в гидрировании хинолина, гидрогенолизехинолина и гидрогенолизе ДБТ. Для выбранных катализаторов найдено минимальное значение температуры, при котором возможно существенное протекание реакции гидрирования хинолина (60°С);

11. На алюмооксидном носителе и носителе, модифицированном 0,5% масс. P_2O_5 , исследованы превращения хинолина и акридина при температурах 260 и 280°С, показано, что в условиях реакции возможно их гидрирование (конверсия 12-75%), сделано предположение о роли носителя в межмолекулярном переносе водорода и гидрогенолизе ДБТ. Показано, что для реализации реакции гидрирования хинолина носитель должен обладать льюисовскими кислотными центрами.

Глава 4. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРА И ПОРЯДКА ВВЕДЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ НА АКТИВНОСТЬ Ni₆-Mo_nW_{12-n}/X//γ-Al₂O₃ В РЕАКЦИЯХ ГИДРОГЕНОЛИЗА И ГИДРИРОВАНИЯ КОМПОНЕНТОВ МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

4.1 Влияние состава и морфологии активной фазы с различным соотношением Мо/W на их активность в реакциях гидрогенолиза дибензотиофена и гидрирования нафталина

Для исследования влияния мольного соотношения Mo/WC использованием носителя, модифицированного оксидом фосфора (S_{yg} = 354 м²/г, объем пор V_{пор} = 0.796 см³/г и эффективный радиус пор R_{эф} = 45 Å, содержание P₂O₅ в носителе составляло 0.5 % масс.) была приготовлена серия катализаторов Ni₆-Mo_nW_{12-n}/X//γ-Al₂O₃ с различным соотношением Mo:W (образец безW, Mo : W = 2 : 1, Mo : W = 1 : 1, Mo : W = 1 : 2 и образец без Mo) (**табл. 4.1**).

Таблица 4.1

Мольное	Содержание Р2О5 в	Содержание в	катализатор	е, % масс.
соотношение Мо:W	носителе, % масс.	MoO ₃	WO ₃	NiO
без W	0,5	11,0	0,0	2,9
2:1	0,5	7,2	5,8	2,8
1:1	0,5	5,3	8,6	2,8
1:2	0,5	3,5	11,3	2,7
без Мо	0,5	0,0	16,6	2,7

Состав синтезированных катализаторов $Ni_6-Mo_nW_{12-n}/X//\gamma -Al_2O_3$

Образцы получали методом пропитки носителя по влагоемкости совместным раствором предшественников активныхкомпонентов (Мо и Ni), а именно фосфорномолибденовой и фосфорновольфрамовой кислот, лимонной кислоты (х.ч.) и карбоната никеля (ч.д.а.). Катализаторы сушили при температурах 60, 80 и 110°С (по 2 ч при каждой). Для проведения анализа

катализаторов рядом физико-химических методов их подвергали сульфидированию в смеси H₂ с H₂S (30/70 об.) при 500°C в течение 2 ч.

Каталитическую активность образцов определяли в микропроточной лабораторной установке при следующих параметрах: температура t = 275и 300°C, объемная скорость подачи сырья (ОСПС) W = 60 ч⁻¹, давление P = 3.0 МПа, соотношение H₂/сырье = 300/1.Были использованы следующие модельныесмеси: 0,3 мас. % ДБТ в толуоле (МС-1) и 0.3 мас. % ДБТ + 1.5 мас. % нафталина + 0.5 мас. % хинолина (МС-2).

Полученные методом ПЭМ ВР изображения пяти сульфидированных катализаторов $Ni_6-Mo_nW_{12-n}/X//\gamma-Al_2O_3c$ различным соотношением Mo : W (образец без W, Mo : W = 2 : 1, Mo : W = 1 : 1, Mo : W = 1 : 2 и образец без Mo) представлены на **рис. 4.1**.



Рис. 4.1. ПЭМ ВР-изображения сульфидированных катализаторов $Ni_6-Mo_nW_{12-n}/X//\gamma-Al_2O_3$: а – образец без W, б – Mo : W = 2 : 1, в – Mo : W = 1 : 1, г – Mo : W = 1 : 2, д – образец без Mo.

На их основе были рассчитаны основные геометрические параметры активной фазы. Средняя длина плит составляет от 3.9 до 4.5 нм, а среднее число слоев в ассоциатах изменяется в незначительных пределах – от 2.0 до 2.2. Исключение составляет лишь образец, не содержащий W, в котором этот показатель равен 2.6 (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Морфологические характеристики активной фазы катализаторов Ni_6 - $Mo_nW_{12-n}/X//\gamma$ - Al_2O_3 (содержание P_2O_5 в носителе 0,5 % масс.)

Мольное	Средняя	Среднее	f_e	f_c	f _e /f _c	Дисперсность
соотношение	длина	число				
Mo:W	плит, нм	упаковок				
без W	3,9	2,6	24,5	5,2	4,7	0,30
2:1	4,2	2,2	23,6	4,8	5,0	0,28
1:1	4,0	2,0	24,1	5,0	4,8	0,29
1:2	3,9	2,2	24,8	5,5	4,5	0,30
без Мо	4,5	2,2	22,4	4,1	5,5	0,26

Образец без Мо характеризуется наименьшей дисперсностью частиц активной фазы (0.26). Группы Ni, Mo и W на поверхности сульфидных образцов были исследованы количественно методом РФЭС. Примеры разложения спектров сульфидированных катализаторов Ni₆-Mo_nW_{12-n}/X//γ-Al₂O₃ приведены на **рис. 4.2**.



Рис. 4.2. РФЭ-спектры сульфидированного катализатора Ni_6 - $Mo_nW_{12-n}/X//\gamma$ -

В области спектра Ni2p_{3/2} (**рис. 4.2a**) присутствуют 3 пикавместе с пиками соответствующих сателлитов. Пик с *E*св = 854.4 эВ отвечает никелю, находящемуся в группах Ni–Mo–W–S. Сигналы при 853.3 и 857.0 эВ принадлежат сульфиду никеля NiS и Ni²⁺ в оксидном окружении. СпектрMo3*d* (**рис. 4.26**) содержит три дублета: Mo3*d*5/2 иMo3*d*3/2 с *E*св = 229.2 и 232.0 эВ соответственно, который относится к группам Mo⁴⁺ вфазе MoS₂, дублет с $E_{cB} = 230.0$ и 233.2 эВ, характерный для Mo⁵⁺ в группах Mo–S– О, и дублет с $E_{cB} = 232.4$ и 235.3 эВ, отвечающий группам Mo⁶⁺ в оксиде молибдена. В спектре W4*f* (**рис. 4.2в**) имеются три дублета: дублет W4*f*7/2 иW4*f*5/2 с *E*св = 32.6 и 34.7 эВ соответственно, относящийся к группам W⁴⁺ в фазе WS₂, дублет с $E_{cB} = 33.6$ и 35.6 эВ, характерный для W⁵⁺ в группе W–S–O, и дублет с $E_{cB} = 36.3$ из8.4 эВ, принадлежащий группам W⁶⁺в оксиде вольфрама. Энергии связи различных Ni-, Мо- и W- групп приведены в **табл. 4.3**.

Таблица 4.3

Энергии связи различных групп Ni, Mo и W на поверхности сульфидированных катализаторов Ni₆-Mo_nW_{12-n}/X//γ-Al₂O₃

Мольное				E	Е _{св} , эВ				
соотношение Мо:W	N	li2p _{3/2}			Mo3d _{5/2}			W4f _{7/2}	
	Ni-Mo-W-S	Ni-S	Ni-O	Mo-S	Mo-S-O	Mo-O	W-S	W-S-O	W-O
без W	855,2	854,1	857,9	229,4	230,2	232,9	-	-	-
2:1	854,8	853,7	857,5	229,3	230,1	232,7	32,8	34,1	36,4
1:1	854,4	853,3	857,1	229,3	230,0	232,5	32,9	34,2	36,3
1:2	854,4	853,3	857,1	229,0	229,6	232,2	32,6	33,9	36,1
без Мо	854,4	853,3	857,1	-	_	-	32,7	34,0	36,3
~									

Относительные концентрации групп Ni, Mo и W, рассчитанные посредством деконволюции РФЭ-спектров сульфидных катализаторов Ni₆-Mo_nW_{12-n}/X//γ-Al₂O₃ представлены в табл. 4.4 и на рис. 4.3.



Рис. 4.3 Содержание различных групп Ni, Mo и W (мас. %) на поверхности сульфидированных катализаторов Ni₆-Mo_nW_{12-n}/X//γ-Al₂O₃

Таблица 4.4

Содержание различных групп Ni, Мо и W на поверхности сульфидированных катализаторов Ni₆-Mo_nW_{12-n}/X//γ-Al₂O₃(содержание P₂O₅ в носителе 0,5 %

Мольное	Содержание, % отн.										
соотношение Мо:W	Ni			Мо				W			
	Ni-Mo-W-S	Ni-S	Ni-O	Mo-S	Mo-S-O	Mo-O	W-S	W-S-O	W-O		
Мо	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		

масс.)

Содержание групп W–O, W–S и Ni–O,Ni–Mo–W–S в образце с соотношением Mo : W =1 : 1 заметно отличается от их содержания в остальных катализаторах. Доля групп W–S увеличивается до 33% при соответствующем снижении доли W–O до 64%, а доля Ni–Mo–W–S возрастает до 50% при соответствующем уменьшении доли Ni–O до 6%. Диаграмма каталитической активности образцов в реакции гидрогенолиза дибензотиофена носит экстремальный характер, максимум приходится на

образец с мольным соотношением Mo : W = 1 : 1 (**рис. 4.4a**). В реакции гидрирования нафталина наибольшую активность проявляет тот же образец, но в этом случае он выделяется не столь значительно (**рис. 4.46**).



Рис. 4.4 Зависимость констант скорости ГДС ДБТ (а) и ГИД нафталина (б) от соотношения Мо : W в катализаторах Ni_6 -Mo_nW_{12-n}/X//γ-Al₂O₃: 1 – 275°C,

MC-1; 2 –300°C, MC-1; 3 – 275°C, MC-2; 4 – 300°C, MC-2

Константы скорости гидрогенолиза ДБТ при 275°С составляют на разных катализаторах от 12.6 до 34.7 ч⁻¹, а при 300°С – от29.1 до 110.0 ч⁻¹. В той же реакции, но в присутствии хинолина и нафталина (содержание ДБТ – 0.3 мас. %, нафталина – 1.5 мас. %, хинолина – 0.5 мас. %), при 275°С значение $k_{\Gamma \Pi C}$ изменяется в пределах от 9.3 до 49.8 ч⁻¹, а при 300°C – от 9.6 до 51.1 ч⁻¹. Константы скорости гидрирования нафталина к_{гид} при 275°С равны 0.79-1.58 ч⁻¹, а при 300°С – 0.85–2.89 ч⁻¹. Присутствие нафталина и хинолина практически не сказывается на скорости ГДС ДБТ при 275°С, при этом степени превращения ДБТ в смеси ДБТ с нафталином и хинолином при 275 и 300°С близки между собой. Этот факт может иметь следующее объяснение. При 275°C хинолин превращается только В тетрагидрохинолин, гидродеазотирование протекает при более высокой температуре (при 300°C конверсия составляет менее 1 мас. %). Гипотетически, адсорбция тетрагидрохинолина на центрах гидрирования затрудняет рекомбинацию водорода, который участвует в реакции прямого обессеривания. Повышение температуры способствует рекомбинации активированного водорода, что приводит к уменьшению скорости реакций прямой десульфуризации и гидродеазотирования. Этот эффект, связанный со спилловером водорода, был обнаружен ранее в работах[423, 550]. Образование σ-центров ГДС [541] маловероятно: адсорбция ДБТ стерически затруднена [551]. С одной стороны, повышение температуры способствует увеличению скорости ГДС, с другой стороны, этот эффект компенсируется низкой концентрацией активированного водорода. Другим возможным объяснением является массоперенос водорода соединениями азота. Так, в исследовании [552] было использование азотсодержащих гетероциклов показано, ЧТО создает благоприятную перспективу для реализации водородного цикла, при этом реакции как гидрирования, так И дегидрирования, исходя ИЗ термодинамических условий [535], могут протекать в исследуемом интервале параметров. Перенос водорода ароматическими соединениями в условиях реакции был продемонстрирован ранее в работе [547]. Следовательно, адсорбированные формы хинолина И тетрагидрохинолина способны участвовать в активации водорода, поглощая его в реакции гидрировании и выделяя затем в активированной форме на каталитически активных центрах. Конечная стадия процесса может также реализовываться в формате спилловера, однако в этом случае температура влияет, в принципе, и на концентрацию адсорбированного хинолина (тетрагидрохинолина).

Таким образом, в исследованных системах максимальные значения констант скорости гидрогенолиза ДБТ И гидрирования нафталина определены для образца с соотношением Mo : W = 1 : 1, в котором групп Ni-Mo-W-S, Mo-S и W-S максимальна. концентрация По дисперсности и морфологии активной фазы все образцы близки между собой и их активность от этих характеристик существенно не зависит. Сравнение результатов, полученных нами и в [553], показало, что на активность катализаторов оказывает значительное воздействие не только мольное концентрация модификатора. Повышение отношение Мо :W, но и

содержания модификатора до 0.5 % масс. 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.

Для исследования влияния мольного соотношения Mo/WC использованием носителя, модифицированного оксидом фосфора (S_{yg} = 354 м²/г, объем пор V_{пор} = 0.796 см³/г и эффективный радиус пор Rэф = 45 Å, содержание P₂O₅ в носителе составляло 2.0 % масс.) была приготовлена серия катализаторов Ni₆-Mo_nW_{12-n}/X// γ -Al₂O₃ с различным соотношением Mo:W (образец без W, Mo : W = 2 : 1, Mo : W = 1 : 1, Mo : W = 1 : 2 и образец без Mo) (**табл. 4.5**).

Таблица 4.5

Мольное	Содержание Р2О5 в	Содержание в	катализатор	е, % масс.
соотношение Мо:W	носителе, % масс.	MoO ₃	WO ₃	NiO
Мо	2,0	11,0	0,0	2,9
2:1	2,0	7,2	5,8	2,8
1:1	2,0	5,3	8,6	2,8
1:2	2,0	3,5	11,3	2,7
W	2,0	0,0	16,6	2,7

Состав синтезированных Ni₆-Mo_nW_{12-n}/X//γ-Al₂O₃ катализаторов

Как следует из результатов статистической обработки ПЭМ изображений катализаторов (**рис. 4.5**), зависимости между максимальными значениями каталитической активности и экстремумами морфологических характеристик, полученных методом ПЭМ ВР, и концентрацией групп, полученных методом РФЭС, не наблюдается. Морфология активной фазы свидетельствует о наличии кластеров сульфидной фазы молибдена и вольфрама со средним числом упаковок от 1.9 до 2.5 и средней длиной плит от 2.9 до 4.9 нм (**табл. 4.6**).



Рис. 4.5. ПЭМ изображения сульфидированных NiMo/P-Al₂O₃ (*a*), NiMoW(2:1)/P-Al₂O₃ (*b*), NiMoW(1:1)/P-Al₂O₃ (*b*), NiMoW(1:2)/P-Al₂O₃ (*b*), NiWoW(1:2)/P-Al₂O₃ (*b*), NiWoW(2:1)/P-Al₂O₃ (*b*), NiMoW(1:2)/P-Al₂O₃ (*b*), NiWoW(2:1)/P-Al₂O₃ (*b*), NiMoW(1:2)/P-Al₂O₃ (*b*), NiWoW(2:1)/P-Al₂O₃ (*b*), NiWoW(1:2)/P-Al₂O₃ (*b*), NiWoW(2:1)/P-Al₂O₃ (*b*), NiWoW(1:2)/P-Al₂O₃ (*b*), NiWoW(2:1)/P-Al₂O₃ (*b*), NiWoW(1:2)/P-Al₂O₃ (*b*), NiWoW(2:1)/P-Al₂O₃ (*b*), NiWoW(1:2)/P-Al₂O₃ (*b*

Таблица 4.6

Морфологические характеристики активной фазы Ni₆-Mo_nW_{12-n}/X//γ-Al₂O₃

Мольное	Средняя	Среднее	f_e	f_c	f_e/f_c	$\mathbf{k}_{rдc}, \mathbf{u}^{-1},$	k _{гид} , ч ⁻¹ ,
соотношение Мо:W	длина	число				275°C	275°C
	плит, нм	упаковок					
Мо	2,9	1,9	29,3	9,5	3,1	43,3	1,89
2:1	3,9	2,1	24,8	5,4	4,6	37,2	1,58
1:1	3,1	2,2	28,4	8,5	3,3	48,3	1,09
1:2	4,0	2,5	24,4	5,2	4,7	18,4	1,27
W	4,9	2,4	20,9	3,4	6,2	20,2	0,79

(содержание Р2О5 в носителе 2,0 % масс.)

При этом минимальное и максимальное значения длины плит соответствуют Мо-содержащему и W-содержащему образцам соответственно. Концентрация реберных центров изменяется от 20.9 до 29.3 при переходе от W к Mo. Следует отметить локальный экстремум 28.4, соответствующий соотношению 1:1. Образцы 2:1 и 1:2 имеют сравнимое количество реберных центров (24.8 и 24.4 соответственно). Количество угловых центров изменяется от 3.4 до 9.5 при переходе от W к Mo. Также имеется локальный максимум 8.5 для образца 1:1, также близки значения количества угловых центров для соотношений 2:1 и 1:2 (5.4 и 5.2 соответственно). Относительные концентрации групп Ni, Mo и W, рассчитанные на основе деконволюции РФЭ спектров сульфидных Ni₆-Mo_nW_{12-n}/X//γ-Al₂O₃катализаторов, представлены в **табл. 4.7**.

Таблица 4.7

Содержание различных Ni, Mo и W групп на поверхности сульфидированныхNi₆-Mo_nW_{12-n}/X//γ-Al₂O₃ катализаторов

Мольное		Содержание, % отн.									
соотношение Мо:W	Ni Ni				Мо			W			
	Ni-Mo-W-S	Ni-S	Ni-O	Mo-S	Mo-S-O	Mo-O	W-S	W-S-O	W-O		
Мо	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		

(содержание Р₂О₅ в носителе 2,0 % масс.)

Согласно данным РФЭС максимальное количество промотора в составе NiMoWS фазы соответствует образцу на основе Мо. Концентрация Ni в составе сульфида никеля максимальна для образца на основе W и минимальна для образца на основе Мо. Для остальных образцов она принимает промежуточное значение в интервале 52–55 мас%. Концентрация Ni в оксидной форме принимает максимальное значение для образца с соотношением Mo/W = 1:2 на уровне 28 мас%. Для остальных образцов концентрация сравнима и находится в пределах 11–14 мас%. Изменение каталитической активности образцов в реакции гидрогенолиза дибензотиофена и гидрирования нафталина представлено на **рис. 4.6**.



Рис. 4.6 Зависимость между $k_{\Gamma Д C}$ нафталина (*a*), $k_{\Gamma И Д}$ дибензотиофена (*б*) и соотношением Мо/W для Ni₆-Mo_nW_{12-n}/X//γ-Al₂O₃катализаторов.

a) *1* — 275°C, MC-1; *2* — 300°C, MC-1; *3* — 275°C, MC-2;

4 — 300°С, MC-2; б) 1 — 275°С, MC-2; 2 — 300°С, MC-2.

Для реакций гидрогенолиза дибензотиофена при температуре 275°С значения констант скоростей находятся в пределах 18.4–48.3 ч⁻¹ для различных катализаторов, 300°С — 40.8–86.6 ч⁻¹. Для реакции гидрогенолиза дибензотиофена в присутствии хинолина и нафталина при температуре 275°С для различных образцов $k_{\Gamma \Pi C}$ в пределах 17.6–42.5 ч⁻¹, 300°C — 24.6–45.9 ч⁻¹. Для гидрирования нафталина $k_{\Gamma U \pi}$ изменяется от 0.79до 1.89 ч⁻¹ при температуре 275°С и от 0.91 до3.78 при температуре 300°С. Наиболее высокую активность в реакциях гидрирования и гидродесульфуризации проявил образец на основе Мо. Таким образом, наибольшая концентрация NiMoWS групп соответствует образцу на основе Мо, что, по-видимому, объясняет его более высокую активность в отличие от остальных образцов. При этом ряд активности остальных образцов на основе представленных данных объяснен быть не может. Как следует изданных ПЭМ ВР, образец на основе Мо обладает наибольшей концентрацией угловых центров, на которых, по мнению авторов [554], наиболее легко реализуются реакции гидрирования и дегидрирования за счет нахождения там активированных форм водорода, что обусловливает возможность влияния этих типов центров как на гидрирующую, так и на гидродесульфуризующую активность. Для

оценки возможности существования подобных зависимостей использовался принцип линейности свободных энергий [555]: построена корреляция между константами гидродесульфуризации и гидрирования (**рис. 4.7**). Как следует из **рис. 4.7**, 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 гидродесульфуризации могут протекать на одних и тех же центрах или центрах близкой природы.



Рис. 4.7. Зависимость между k_{гид} нафталина и k_{гдс} дибензотиофена для Ni₆-Mo_nW_{12-n}/X//γ-Al₂O₃ катализаторов при 275 (1), 300°С (2)

В $Ni_6-Mo_nW_{12-n}/X//\gamma-Al_2O_3$ катализаторов серии максимальную активность проявил образец на основе Мо. 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 Мо. Для исследованной серии катализаторов определена возможность реакций гидродесульфуризации протекания гидрирования И на каталитически активных центрах одной, либо близкой природы. Данное заключение имеет важное практическое значение: для переработки тяжелых видов нефтяного сырья необходимо создание катализаторов с высокой гидрирующей активностью. Это обусловливается 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.

4.2 Влияние содержания оксида фосфора в носителе Ni₆-Mo_nW_{12-n}/X//γ-Al₂O₃ катализаторов гидроочистки на их гидродесульфуризующую и

гидрирующую активности в реакции модельных соединений

Методом пропитки по влагоемкости синтезированы следующие образцы катализаторов (табл. 4.8)

Таблица 4.8

	Содержание Р ₂ О ₅ в	Содержание в	катализатор	е, % масс.
	носителе, % масс.	MoO ₃	WO ₃	NiO
	0,0	5,3	8,6	2,8
	0,5	5,3	8,5	2,8
	1,0	5,2	8,6	2,8
	2,0	5,3	8,6	2,9
	5,0	5,3	8,6	2,8
M	-изображения	пяти суль	фидированн	ых NiM

Состав синтезированных Ni_6 - $Mo_nW_{12-n}/X//\gamma$ - Al_2O_3 катализаторов (Mo:W = 1:1)

ПЭМ-изображения пяти сульфидированных NiMoW/P(0), NiMoW/P(0,5), NiMoW/P(1), NiMoW/P(2), NiMoW/P(5) катализаторов представлены на **рис. 4.8**.



Рис. 4.8. ПЭМ-изображения сульфидных катализаторов: (a) NiMoW/P(0), (б) NiMoW/P(0,5), (в) NiMoW/P(1), (г) NiMoW/P(2), (д) NiMoW/P(5)

Таблица 4.9

Морфологические характеристики активной фазы $Ni_6-Mo_nW_{12-n}/X//\gamma-Al_2O_3$

Содержание Р ₂ О ₅	Средняя	Среднее	f _e	f _c	f _e /f _c	Дисперсность
в носителе,	длина	число				
% масс.	плит, нм	упаковок				
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

катализаторов (Mo:W = 1:1)

Методом ПЭМ ВР определена длина плит NiMoWS активной фазы, которая изменяется от 3.1до 4.8 нм, среднее число слоев в ассоциатах NiMoWS возрастает с 2.0 до 2.3 при увеличении содержания P_2O_5 до 5 % масс. (табл. 4.9). 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). Частицы Ni, Mo и W на поверхности сульфидных образцов количественно были определены методом РФЭС. Область спектра Ni 2p3/2 содержит 3 пика с их соответствующими сателлитами. Пик с E_{cB} =854.4 эВ соответствует никелю в частицах NiMoWS. Сигналы при 853.3 и 857.0 эВ относятся к сульфиду никеля NiS и Ni²⁺ в оксидном окружении. Спектр Mo 3d содержит три дублета: (1) Mo 3d5/2 и 3d3/2 дублет с E_{cB} =229.2 и 232.0 эВ соответственно, относящийся к Mo⁴⁺ частицам в MoS₂ фазе, (2) дублет с E_{cB} =230.0 и 233.2 эВ, характерный для Mo⁵⁺ частиц MoS_xO_y и (3) дублет с E_{cB} =232.4 и 235.3 эВ, соотносящийся с частицами Mo⁶⁺ оксида молибдена. Спектр W 4f содержит три дублета: (1) W 4f7/2 и 4f5/2 дублет с E_{cB} =32.6и 34.7 эВ соответственно, относящийся к W⁴⁺ частицам в WS₂ фазе, (2) дублет с E_{cB} =33.6 и 35.6 эВ, характерный для W⁵⁺ частиц WS_xO_y и (3) дублет с E_{cB} =36.3 и 38.4 эВ, соотносящийся с частицами W⁶⁺ оксида вольфрама [556]. Энергии связи(эВ) различных Ni, Mo и W частиц приведены в табл. 4.10.

Таблица 4.10

Сульфид	$n_{12-n}/2n/2n/2-n_{2}/2n/2n/2n/2n/2n/2n/2n/2n/2n/2n/2n/2n/2n/$										
Содержание		E _{cb} , 3B									
Р ₂ О ₅ в носителе	N	Vi2p _{3/2}	Mo3d _{5/2} W4f _{7/}				-				
% масс.	Ni-Mo-W-S	Ni-S	Ni-O	Mo-S	Mo-S-O	Mo-O	W-S	W-S-O	W-O		
0,0	854,4	853,3	857,1	229,2	230,2	232,5	32,6	33,6	36,2		
0,5	854,3	853,2	857,0	229,1	230,0	232,4	32,6	33,6	36,2		
1,0	854,0	852,9	856,7	229,3	229,9	232,2	32,6	33,6	36,3		
2,0	854,5	853,4	857,2	229,3	230,5	232,8	32,8	33,8	36,4		
5,0	854,4	853,3	857,1	229,2	230,5	232,7	32,6	33,6	36,3		

сульфидированных $Ni_6-Mo_nW_{12-n}/X//\gamma-Al_2O_3$ катализаторов(Mo:W = 1:1)

Энергии связи (эВ) различных Ni, Mo и W частиц на поверхности

Относительные концентрации частиц Ni, Mo и W, рассчитанные на основе деконволюции РФЭ-спектров сульфидных PNiMoW/Al₂O₃ катализаторов, представлены в **табл. 4.11**

Содержание		Содержание, % отн.									
Р ₂ О ₅ в носителе.	Ni				Мо		W				
% масс.	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		

Доли различных Ni, Mo и W групп на поверхности сульфидированных

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

Увеличение содержания оксида фосфора в носителе незначительно влияет на изменение соотношения частиц Ni (Ni²⁺, 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. Соотношения частиц Мо (Mo⁶⁺, MoS_xO_y,MoS₂) значительно отклоняются для образцов с 0,5и 1,0 % масс. P₂O₅ – наблюдается снижение доличастиц Mo⁶⁺ при возрастании доли частиц MoS_xO_y,a 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 %).

Увеличение содержания P_2O_5 в носителе не приводит к заметным изменениям (Ni/(Mo+W))_{p.} (за исключением образца с содержанием P_2O_5 0,5 %масс.), зависимость (Ni/(Mo+W))_{a.ф.} от содержания оксида фосфора в носителе носит экстремальный характер (**табл. 4.12**).

Степень декорирования никелем частиц активной фазы и Ni/(Mo+W) отношение на ребрах частиц активной фазы NiMoWS для Ni₆-Mo_nW_{12-n}/X//γ-Al₂O₃ катализаторов

Содержание Р ₂ О ₅	Степень декорирования	Отношение Ni/(Mo+W) в
в носителе,	никелем частиц	реберных центрах
% масс.	активной фазы	активной фазы
0,0	0,24	0,77
0,5	0,31	1,08
1,0	0,27	0,75
2,0	0,28	0,76
5,0	0,21	0,82

Изменение каталитической активности образцов реакции В гидрогенолиза дибензотиофена И гидрирования нафталина носит экстремальный характер с максимумом для 0.5–1.0 % содержания Р₂O₅ (рис. 4.9а, 4.9б). Для реакций гидрогенолиза ДБТ (МС-1) при температуре 275 °С значения констант скоростей находятся в пределах 29.4-54.4 ч⁻¹для различных катализаторов, 300 °С – 67.6–110.0 ч⁻¹.





Рис. 4.9а. Зависимость междук_{глс} и Рис. 4.96. Зависимость между к_{гил} и содержанием P2O5 в носителе для Ni6- содержанием P2O5 в носителе для Ni6- $Mo_nW_{12-n}/X//\gamma$ -Al₂O₃ катализаторов: 1 – 275°C, MC-1; 2 – 300 °C, MC-1; 3 – 1 – 275°C, MC-2; 2 – 300 °C, MC-2; 275 °C, MC-2;4 – 300°C, MC-2

 $Mo_nW_{12-n}/X//\gamma$ -Al₂O₃ катализаторов:

Для реакции гидрогенолиза ДБТ в присутствии хинолина и нафталина (MC-2) при температуре 275 °C для различных образцов k_{ГЛС} в пределах 29.9–49.8 ч⁻¹, 300 °С – 24.9–51.1 ч⁻¹. Для гидрирования нафталина к_{гил} изменяется от 1.09 до 2.20 при температуре 275 °C и от 2.20 до 3.21 при температуре 300 °C. Образец с содержанием P_2O_5 в носителе 0.5 %масс. характеризуется наименьшим содержанием частиц MoS_2 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 ([557] для NiMo, [558] для NiMoW образцов).

Изменение каталитической образцов активности В реакции дибензотиофена И гидрирования нафталина гидрогенолиза носит экстремальный характер с максимумом для 0,5–1,0 % содержания P₂O₅. При этом следует отметить, что для ранее проведенных испытаний определения каталитической активности PNiMo-содержащих образцов с различным содержанием оксида фосфора для гидродесульфуризации серосодержащих соединений и гидрирования полициклических ароматических углеводородов вакуумного газойля, напротив, для содержания оксида фосфора В катализаторе 0,5–1,0 % масс. P₂O₅ наблюдался минимум каталитической активности. Вероятно, ЭТО может объясняться отсутствием/наличием высокомолекулярных полициклических ароматических углеводородов и азотсодержащих соединений. Известно, что адсорбция серосодержащих соединений является конкурирующей с азотсодержащими соединениями и ПАУ. 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 минимума активности в случае гидродесульфуризации вакуумного газойля.

Присутствие нафталина и хинолина практически не подавляет ГДС ДБТ при температуре 275 °C, при этом конверсии ДБТ в случае использования смеси ДБТ, нафталина и хинолина при температурах 275 °C и 300 °C близки между собой. Объяснение этого факта может быть следующее.

Превращение хинолина при 275 °С происходит только в тетрагидрохинолин, ГДА проходит при более высокой температуре (при температуре 300 °C менее 1 % масс. Возможно, что адсорбция тетрагидрохинолина на центрах гидрирования приводит к затруднению рекомбинации водорода, который расходуется в реакции прямого обессеривания. Последующее увеличение температуры способствует рекомбинации активированного водорода, что выражается снижении константы скорости реакции прямой В десульфуризации. Этот температурный эффект спилловера водорода обнаружен ранее в [423]. Возможность образования σ-центров ГДС [541] маловероятна: адсорбция ДБТ будет стерически затруднена [551]. С одной стороны, повышение температуры приводит к увеличению ГДС, с другой стороны, низкая концентрация активированного водорода компенсирует этот эффект.

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 WS₂ (с 15,3 до 35,0 %). Изменение каталитической активности образцов в реакции гидрогенолиза дибензотиофена и гидрирования нафталина носит экстремальный характер с максимумом для 0.5-1.0 % содержания P₂O₅.

Методом пропитки по влагоемкости синтезированы следующие образцы катализаторов (табл. 4.13)

Таблица 4.13

Содержание Р2О5 в	Содержание в	е, % масс.	
носителе, % масс.	MoO ₃	WO ₃	NiO
0,0	3,5	11,3	2,7
0,5	3,5	11,3	2,7
1,0	3,5	11,3	2,7
2,0	3,5	11,3	2,7
5,0	3,5	11,3	2,7

Состав синтезированных Ni_6 - $Mo_nW_{12-n}/X//\gamma$ - Al_2O_3 катализаторов (Mo:W = 1:2)

На рис. 4.10 представлены ПЭМ ВР изображения пяти сульфидных катализаторов с мольным соотношением Мо : W = 1 : 2 и содержанием модификатора в носителе 0,0, 0,5, 1,0, 2,0 и 5,0 % масс. Методом ПЭМ ВР определена длина плит NiMoWS активной фазы, которая изменяется от 3.9до 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 % масс. (табл. 4.14).



Рис. 4.10. ПЭМ ВР изображения сульфидных (a) NiMoW/P(0)–Al₂O₃, (б) NiMoW/P(0.5)–Al₂O₃, (в) NiMoW/P(1.0)–Al₂O₃, (г) NiMoW/P(2.0)–Al₂O₃, (д) NiMoW/P(5.0)–Al₂O₃ катализаторов

Таблица 4.14

Морфологические характеристики активной фазы Ni_6 -Mo_nW_{12-n}/X// γ -Al₂O₃

катализаторов (Мо:W = 1:2)

Содержание Р2О5 в	Средняя длина	Среднее число	f _e	f _c	f _e /f _c
носителе, % масс.	плит, нм	упаковок			
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

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 Ni₆-Mo_nW_{12-n}/X//γ-Al₂O₃катализаторов представлены в **табл. 4.15**.

Соотношения групп Мо (Mo–S, Mo–O) значительно отклоняются для образца с 0.5 % масс. P_2O_5 - наблюдается снижение доли групп Мо–S до 50 % масс., а для образца с 2.0 % масс. наблюдается повышение доли групп Мо-S до 75 мас. %.

Таблица 4.15

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

Содержание	Содержание, % отн.									
P_2O_5 в		Ni			Мо		W			
% масс.	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 каталитической активности образцов в реакции								кции		

гидрогенолиза дибензотиофена и гидрирования нафталина представлено на **рис. 4.11** и **4.12**.



Рис. 4.11. Зависимость между и содержанием P_2O_5 для Ni_6 - $Mo_nW_{12-n}/X//\gamma$ - Al_2O_3 катализаторов: $1 - 275^{\circ}$ С, MC-1; $2 - 300^{\circ}$ С, MC-1; $3 - 275^{\circ}$ С, MC-2; $4 - 300^{\circ}$ С,



Рис. 4.12 Зависимость между $k_{\Gamma U \Pi}$ нафталина и содержанием P₂O₅ для Ni₆-Mo_nW_{12-n}/X//γ-Al₂O₃катализаторов: *1* –275°C, MC-2; 2 – 300°C, MC-2.

Для реакций гидрогенолиза ДБТ при температуре 275°С значения констант скоростей находятся в пределах 16.4–27.8 ч⁻¹ для различных катализаторов, 300°С – 36.1–75.5 ч⁻¹. Для реакции гидрогенолиза ДБТ в присутствии хинолина и нафталина (содержание в модельной смеси ДБТ (0.3 мас. %), нафталин (1.5 % масс.), хинолин (0.5 % масс.) при температуре 275°С для различных образцов $k_{\Gamma A C}$ в пределах 11.7–30.9 ч⁻¹, 300°С – 11.5–42.9 ч⁻¹. Для гидрирования нафталина $k_{\Gamma U A}$ изменяется от 0.79 до 1.83 при температуре 275°С и от 0.85 до 3.08 при температуре 300°С. Изменение констант скорости ГДС для модифицированных образцов носит

экстремальный характер. Минимум активности проявляет образец с содержанием оксида фосфора 0.5 % масс. Аналогичный характер зависимости наблюдается и для константы гидрирования. При этом образец с содержанием P_2O_5 2.0 % масс. имеет локальный минимум относительно образцов, содержащих 1.0 и 5.0 % масс. P_2O_5 как в случае активности в реакции ГДС, так и в случае активности в реакции ГИД. На **рис. 4.13** представлена зависимость константы ГИД от константы ГДС.



Рис. 4.13 Зависимость между $k_{\Gamma U Д}$ нафталина и для Ni_6 - $Mo_nW_{12-n}/X//\gamma$ - Al_2O_3 катализаторов: 1– 275°C; 2– 300°C

Для представленных построены точек 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, что не согласуется с результатами, полученными в работе [541]. При этом следует отметить, что соотношение констант ГИД и ГДС для образца, содержащего 2.0 % масс. P_2O_5 , полученные как для температуры 275°C, так и для температуры 300°С (на рис. 4.13 обозначены треугольными маркерами), отклоняются от линейной зависимости. Как было указано выше, для этого же образца существуют локальные минимумы по ГДС и ГИД. Морфология активной фазы при этом не имеет существенных отличий (табл. 4.14). Анализ данных, полученных методом РФЭС, позволяет заключить, что образец с содержанием P_2O_5 2.0 % масс. 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 гидрирования нафталина представлены на **рис. 4.14**.



Рис. 4.14 Зависимость $k_{r,c}$ реакции гидрогенолиза ДБТ и $k_{r,u,d}$ реакции гидрирования нафталина на Ni_6 - $Mo_nW_{12-n}/P//\gamma$ - Al_2O_3 катализаторах от соотношения Mo/W и содержания P_2O_5 в носителе (300°C, MC – 2)

Анализ полученных зависимостей образцы показывает, что С соотношением Mo: W = 1: 1 с содержанием P_2O_5 0,5 и 1,0 % масс. обладают наивысшей каталитической активностью. Образцы с мольным соотношением Мо:W = 1:1 и 1:2 и с содержанием оксида фосфора 1,0 и 5,0 % масс. соответственно были наиболее активны в реакции гидрирования нафталина. Следует отметить, что каталитическая активность образцов изменяются немонотонно, в зависимости от количества введенного модификатора и зависит Mo/W, OT отношения которое характеризует зависимость активности катализатора от состава как сложную функцию.

Явление повышения каталитической активности в системах с фиксированным соотношением Мо: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 с мольным соотношением Mo:W = 1:2. Систематическое смещение максимума энергий был обнаружен для группы $S^{(2-)}$. Величина сдвига рассчитывалась по формуле: $\Delta ES^{(2-)} = E_{bm}$ - E_{b0} , где E_{bm} - максимум энергии связи на кривой деконволюции образца катализатора, содержащего оксид фосфора, а Е_{b0} - максимум энергии связи на кривой деконволюции групп катализатора без оксида фосфора. Был построен (рис. 4.15а) график зависимости величины сдвига [ΔES ⁽²⁻⁾] от содержания оксида фосфора для анализа его зависимости от количества введенного модификатора. Сравнение формы кривой смещение максимума энергий с аппроксимирующей кривой каталитической активности в реакции ГДС образцов дибензотиофена (рис. 4.156) приводит к выводу, что существует зависимость каталитической активности от электронного состояния активной фазы И концентрации оксида фосфора на поверхности носителя. Модифицирование оксидом фосфора, более носителя как электроотрицательным элементом, чем Мо, W и Ni, приводит к сдвигу электронной плотности от атомов молибдена и серы активной фазы к более электроотрицательным атомам фосфора, что, в конечном итоге, приводит к образованию более электрондефицитной активной фазы.



Рис. 4.15а. Зависимость величины смещения Рис. 4.15б. Зависимость k_{глс} реакции максимума энергии группы S⁽²⁻⁾ Ni₆-Mo_nW₁₂₋ $_{n}/P//\gamma$ -Al₂O₃ катализаторов от содержания $_{n}/P//\gamma$ -Al₂O₃ P_2O_5 в носителе (Mo/W = 1:2)

гидрогенолиза ДБТ на Ni₆-Mo_nW₁₂₋ катализаторах от содержания P₂O₅в носителе (Mo/W = 1:2, 300°C, MC – 2)

Данное наблюдение согласуется с результатами исследований [272]. в качестве Авторами показано, что никель промотора способствует диссоциации H₂, увеличивает концентрацию лабильных ионов S²⁻ И обеспечивает больше активных групп –SH. Никель также увеличивает электронную плотность сульфид-анионов, увеличивая, таким образом. основность ионов S²⁻ и облегчает отщепление водорода.

Введение оксида фосфора изменяет энергию связи групп S²⁻, что является следствием изменения электронной плотности на них и общего изменения электрондефицитности сульфидной фазы катализатора.

Следует отметить, что энергия связи групп S^{2-} определяет легкость формирования SH-групп, концентрация которых, как это было показано в [559], является решающим фактором при гидроочистке. Высокая концентрация SH-групп формируется путем диссоциативной адсорбции H₂ и H₂S.

При этом следует отметить минимум активности в области низких концентраций оксида фосфора (около 0,5%). Это явление может быть связано с проводимостью поверхностного слой, которая В начальный момент модифицирования падает, так как небольшие количества Н₃РО₄ связывает наиболее лабильные группы ОН (SH), что вызывает уменьшение количества единиц проводимости в начале кривой модифицирования. Данное наблюдение согласуется с отмеченным авторами ростом подвижности вторичного водорода на поверхности катализатора и ростом активности катализатора, содержащего цеолит и снижением его активности при нейтрализации кислотных центров поверхности с помощью натрия [347].

Авторы [245] отмечают важность ИЭТ материала для переноса вторичного водорода. Поверхности с низкой ИЭТ позволяют получить более высокоактивные катализаторы. В первом приближении это может быть связано с легкостью спилловера водорода, чтобы с одной стороны протонные формы водорода оставались прикрепленными к поверхности, а с другой – имели возможность перемещаться по ней. Данные свойства определяются количеством доступных гидроксильных групп, легкостью взаимодействия

поверхностного кислорода и водорода и взаимного превращение в гидроксильные группы и обратно, а так же прочностью связи между вторичным водородом и поверхностью в целом.

В этом случае последующее увеличение количества единиц проводимости происходит за счет образования новых гидроксильных групп большим количеством наносимой ортофосфорной кислоты. Таким образом, каталитическая активность исследуемой системы зависит от электронного состояние 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.

4.3 Влияние содержания цинка и порядка его введения в Ni₆-Mo_nW₁₂₋ _n/Zn//γ-Al₂O₃ катализаторы гидроочистки на их гидродесульфуризующую и гидрирующую активности в реакции модельных соединений

Были синтезированы 3 серии Ni₆-Mo_nW_{12-n}/Zn//γ-Al₂O₃ катализаторов с целью определения влияния способа синтеза, в первую очередь, последовательности введения компонентов, на их активность (**табл. 4.16**).

Так, образцы № 2–4 готовили пропиткой Al_2O_3 водным раствором (CH₃COO)₂Zn·2H₂O, сушкой при 120°C и прокаливанием в течение 1 ч при 500°C. Модифицированный носитель ZnO–Al₂O₃ пропитывали совместным раствором соединений Ni, Mo и W и сушили. Носитель для катализаторов № 5–7 пропитывали водным раствором соединений Ni,Mo и W, подвергали сушке, а затем пропитывали водным раствором (CH₃COO)₂Zn·2H₂O. Образцы №8–10 были синтезированы пропиткой из совместного раствора соединений Ni, Mo и W и (CH₃COO)₂Zn·2H₂O. В качестве образца сравнения был получен NiMoW/Al₂O₃катализатор, не имеющий в своем составе цинка (образец № 1).

Все катализаторы содержали приблизительно одинаковые количества MoO₃ – 13.3–14.0 %масс., NiO – 5.0–5.9 % масс., WO₃ – 6.0 % масс.

Таблица 4.16

N⁰	Обозначение	Co	одержание, % масс.		acc.	Способ синтеза катализатора
кат.	катализатора	NiO	MoO ₃	WO_3	ZnO	
1	NiMoW/Al ₂ O ₃	5,9	13,7	6,0	-	1. Пропитка γ-Al ₂ O ₃ раствором, содержащим
						Ni(NO ₃) ₂ , H ₃ [P(MoO ₃) ₁₂], H ₃ [PW ₁₂ O ₄₀], сушка
2	NiMoW/ZnO-Al ₂ O ₃	5,1	14,1	6,0	0,5	1. Пропиткау-Al ₂ O ₃ раствором,
3		5,0	13,4	6,0	1,0	содержащим(CH ₃ COO) ₂ Zn, сушка,
4		5,4	13,3	6,0	3,0	прокаливание
						2. ПропиткаZnO/ γ -Al ₂ O ₃ pacтвором,
						содержащимNi(NO ₃) ₂ , H ₃ [P(MoO ₃) ₁₂],
						H ₃ [PW ₁₂ O ₄₀], сушка.
5	Zn/NiMoW/Al ₂ O ₃	5,1	13,6	6,0	0,5	1. Пропиткау-Al ₂ O ₃ раствором,
6		5,8	13,9	6,0	1,0	содержащимNi(NO ₃) ₂ , H ₃ [P(MoO ₃) ₁₂],
7		5,7	13,8	6,0	3,0	H ₃ [PW ₁₂ O ₄₀], сушка
						2. ПропиткаNiMoW/ү-Al ₂ O ₃ раствором,
						содержащим (CH ₃ COO) ₂ Zn, сушка
8	NiMoWZn/Al ₂ O ₃	5,7	13,7	6,0	0,4	1. Пропитка ү-Al ₂ O ₃ раствором, содержащим
9		5,3	14,2	6,0	0,8	$Ni(NO_3)_2, H_3[P(MoO_3)_{12}],$
10		5,8	14,6	6,0	2,4	H ₃ [PW ₁₂ O ₄₀],(CH ₃ COO) ₂ Zn, сушка

Состав и способ синтеза Ni_6 - $Mo_nW_{12-n}/Zn//\gamma$ - Al_2O_3 катализаторов, модифицированных Zn

Результаты, полученные при исследовании каталитической активности

образцов в присутствии ДБТ, представлены на рис. 4.16.



Рис. 4.16. Зависимость конверсии ДБТ от содержания Zn в катализаторах (цифры на кривых соответствуют номерам образцов в **табл. 4.16**).
Можно видеть, что зависимость конверсии ДБТ от содержания модификатора в катализаторе носит экстремальный характер при всех введения Zn. Модифицирование Al_2O_3 способах добавкой ZnO В количестве0.5 % масс. (образец № 2) увеличивает конверсию ДБТ с 38.1 до 53.3%. Образец № 3 (1.0 % масс. ZnO) также показывает более высокую активность, чем образец сравнения (конверсия ДБТ = 51%). Дальнейшее же увеличение содержания ZnO от 1.0 до 3.0 % масс. ведет к резкому снижению конверсии дибензтиофена от 51 до 28%. Таким образом, избыток ZnO приводит к падению активности катализатора. Повышение ГДС активности при модифицировании носителя добавкой Zn в литературе [393, 560] связывают с формированием шпинелей типа ZnAl₂O₄, которые снижают образование шпинелей Co(Ni)Al₂O₄. При этом большее количество атомов промотора декорирует слои MoS₂, образуя большее количество активной сульфидной фазы Co(Ni)MoS. Это объяснение представляется логичным, однако в нашем случае при приготовлении совместного пропиточного раствора соединений Мо, W, Ni был использован комплексообразователь лимонная кислота (ЛК), по методике [461]. Известно, что при использовании комплексообразователя в составе пропиточного раствора на стадии пропитки носителя [457, 561] не образуется связь промотора с носителем и, как следствие. увеличиваются боковые кристаллитов (стопок) размеры MoS_{2} [562]. В нашем случае в растворе образовывался комплекс ЛК и Ni^{2+} , и прокаливание готового катализатора не проводилось, вследствие чего разложение комплекса и образование NiAl₂O₄ было исключено.

На рис. 4.17 приведены ИК-спектры диффузного отражения СО, адсорбированного на Al₂O₃ иAl₂O₃ + ZnO. Все спектры имеют три максимума, соответствующие различным формам адсорбции СО на льюисовских кислотных центрах (ЛКЦ) [563].



Рис. 4.17. ИК-спектры диффузного отражения CO, адсорбированного на Al₂O₃, и на Al₂O₃, модифицированном различными количествами ZnO: 1 – Al₂O₃;2 – Al₂O₃ + 0.5 % ZnO; 3 – Al₂O₃ + 1.0% ZnO

Полосы поглощения в области 2200 см⁻¹ соответствуют сильным ЛКЦ. Характер спектров идентичен, за исключением области меньше 2060 см⁻¹, где для $Al_2O_3 + 0.5\%$ ZnO появляются дополнительные полосы. При введении 0.5% ZnO количество сильных ЛКЦ не снижается (полоса 2200 см⁻¹), но увеличивается количество средних по силе ЛКЦ (полосы 2140 см⁻¹), но увеличивается полосы поглощения в области 2066-1190 см⁻¹, что может свидетельствовать появлении слабых ЛКЦ. При увеличении количества ZnO на поверхности Al_2O_3 до 1.0% снижается количество как сильных, так и средних кислотных центров.

При пропитке Al_2O_3 водными растворами из ЛКЦ формируются OHгруппы. ГПК Мо и W хемосорбируются на OH-группах на поверхности Al_2O_3 . Таким образом, нанесение ZnO на Al_2O_3 приводит к изменению количества OH-групп на его поверхности, и, следовательно, к изменению силы связи ГПК Мо и W с Al_2O_3 . Это, в свою очередь, должно привести к изменению характеристик фазы, получаемой после сульфидирования, в частности, ее морфологии. Для катализаторов, подвергнутых газофазному сульфидированию, методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения(ПЭМ ВР) были получены изображения сульфидированных катализаторов, полученных из оксидных образцов 1–4.



Рис. 4.18 ПЭМ ВР изображения сульфидных катализаторов: (a) – без добавки цинка, (б) – 0.5 % ZnO; (в) – 1.0% ZnO;(г) – 3.0 % ZnO.

Как видно, активная фаза всех катализаторов состоит из монослоев и мультислойных упаковок, характерных для сульфидных катализаторов на основе Mo(W)S₂.На основании электронно-микроскопических изображений были рассчитаны основные геометрические характеристики активной фазы [564]. Для расчета средней длины слоев сульфидной фазы (L)и числа упаковок (N) были взяты 10 микрофотографий каждого катализатора и измерены длины более 400 слоев сульфидной фазы на поверхности каждого из них. На **рис. 4.19** приведено распределение сульфидных частиц по их длине и количеству слоев в многослойных ассоциатах.





Морфология активной фазы, а именно средняя длина слоев активной фазы и среднее количество слоев Mo(W)S2в упаковках, может оказывать существенное влияние каталитическое поведение катализаторов на гидрообессеривания. Расчет по ПЭМ ВР изображениям образца сравнения NiMoW/Al₂O₃ показал, что средняя длина частиц активных компонентов составляет 4.1 нм.68% в виде одинарных слоев, 19% двух-, 13% трех-, пятислойных конгломератов. Среднее четырех-И число слоев В многослойных ассоциатах для образца сравнения – 1.5. Для NiMoW/ZnO- Al_2O_3 катализаторов, модифицированных 0.5 и 1% ZnO, наблюдается увеличение средней длины частиц активных компонентов до 4.6 и 4.3 нм, В многослойных ассоциатах 1.9 и 1.7. среднего числа слоев ДО соответственно. Причем, для этих образцов происходит увеличение среднего числа двойных ассоциатов на 9.3% (для катализатора с 0.5% ZnO) и 15.4% (для катализатора с 1.0% ZnO); происходит также увеличение числа ассоциатов, содержащих три и более слоев MoS₂. Увеличение количества ZnO до3.0% снижает среднюю длину частиц активных компонентов до 3.4 нм, среднее число слоев до 1.1, при этом около 90% частиц активной фазы монослойные ассоциаты. Полученные приходится на результаты показывают, что модифицирование поверхности Al₂O₃ оксидом цинка ZnO

изменяет морфологию сульфидной фазы NiMoW(S)/Al₂O₃катализаторов. Увеличение средней длины слоев и числа слоев в многослойных ассоциатах свидетельствует о снижении прочности связи МоО₃, апосле сульфидирования MoS_2 – с Al_2O_3 .Подобное действие при нанесении на Al_2O_3 оказывают и другие модификаторы, в частности, Ga[395, 565]и Ca[407]. Показано, что использование Ga₂O₃ в качестве модификатора приводит к снижению образования шпинелей Ni(Co), уменьшает число связей MoS₂ с носителем. Введение CaO[407] также позволяет снизить прочность связи MoO₃ с $Al_2(MoO_4)_3$. предотвратить образование Катализаторы, носителем И приготовленные на GaO-Al₂O₃ либо CaO-Al₂O₃ в качестве носителя, проявили более высокую активность в реакциях ГДС. Характеристики сульфидной фазы (количество слоев в упаковке и средняя длина слоев) зависят от содержания ZnO в катализаторе (рис. 4.19) и коррелируют с активностью катализаторов. Конверсия ДБТ увеличивается с увеличением числа слоев дисульфида в упаковке, соответственно, увеличение количества монослойных частиц приводит к уменьшению каталитической активности (рис. 4.20). Количество слоев, имеющих длину менее 4 нм, коррелирует с низкой активностью в ГДС ДБТ, в то время как высокая активность связана с большим количеством слоев длиной более 4 нм (рис. 4.21). Это справедливо для серии катализаторов, содержащих различное количество ZnO в носителе и образца сравнения.



Рис. 4.20. Зависимость конверсии ДБТ от количества слоев в упаковке сульфидных частиц.



Рис. 4.21. Зависимость конверсии ДБТ от % слоев $Mo(W)S_2$ определенной длины в составе активной фазы: 1 – меньше 4 нм; 2 – больше 4 нм.

Пропитка высушенных NiMoW/Al₂O₃ катализаторов водным раствором (CH₃COO)₂Zn, с последующими сушкой (табл. 4.16, образцы 5–7) и сульфидированием, снижает конверсию ДБТ до20-33% (рис. 4.16). Максимальное снижение конверсии наблюдается для катализатора 5, содержащего 0.5% ZnO. По сравнению с катализатором, не содержащем 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%. 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 работе [400] 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. 4.16, рис. 4.16) снижает конверсию ДБТ при любых количествах цинка. Возможная причина – уменьшение образования фазы "NiMo(W)S" из-за конкуренции Ni²⁺ и Zn²⁺, при этом фаза "ZnMo(W)S" имеет более низкую активность [566]. Возможность такого замещения показана авторами статьи [567]. Показано, что никель (или цинк) может быть заменен цинком (или никелем) в NiZnMo предшественниках оксидных катализаторов из-за изоструктурного замещения, ведущего к образованию молибдата никеля (или цинка) аммония. Изменение состава и мольного соотношения оксидов NiZnMo в предшественнике катализатора приводит к изменению температур разложению и восстановления. Таким образом, модифицирование Al_2O_3 оксидом цинка в количестве 0.5–1.0 мас. % с последующим нанесением активных компонентов повышает активность катализаторов NiMoW/Al₂O₃ в реакции гидрогенолиза ДБТ с 38 до 54%. Введение 0.5 мас. % ZnO приводит к повышению концентрации средних и

слабых льюисовских кислотных центров. Для NiMoW/ZnO-Al₂O₃ катализаторов, модифицированных 0.5 и 1.0% ZnO, наблюдается увеличение средней длины частиц активных компонентов и среднего числа слоев в многослойных ассоциатах. Между числом многослойных ассоциатов и активностью катализатора в ГДС ДБТ наблюдается зависимость с высоким достоверности аппроксимации графиком линейного уровнем тренда. Слишком высокая дисперсность частиц сульфидной фазы не способствует активности при гидрогенолизе ДБТ. Пропитка высушенных NiMoW/Al₂O₃ катализаторов водным раствором (CH₃COO)₂Zn, 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 его количествах.

На основании полученных данных выбран состав и способ синтеза модифицированного цинком катализатора. Катализатор содержит 0,5 % масс. ZnO, введенного в носитель. Данный катализатор показал высокую активность в реакции ГДС ДБТ.

Выводы по главе 4

1. Активность Ni₆-Mo_nW_{12-n}/P//γ-Al₂O₃ катализаторов существенно зависит не только от мольного отношение Mo : W, но и концентрации модификатора.

2. Для исследованных каталитических систем наблюдаются эффекты как ингибирования реакций ГДС, так и промотирование реакций ГДС при введении в реакционную систему хинолина и нафталина в зависимости от выбранной температуры процесса.

3. Показана возможность протекания реакций гидрирования и гидродесульфуризации на активных центрах одной, либо близкой природы.

4. Весь оксид фосфора в составе исследованных катализаторов связан с носителем вне зависимости от происхождения (оксид фосфора, введенный при модифицировании или в составе ГПК).

5. Показано, что число слоев в упаковках и их длина растут при увеличении содержания оксида фосфора и доли вольфрама в составе катализатора.

6. Показана зависимость между содержанием групп Ni-Mo-W-S и каталитической активностью. Содержание сульфидной фазы монотонно возрастало с содержанием оксида фосфора.

7. Показано, что модифицирование оксидом фосфора носителя приводит к изменению энергии связи групп S²⁻, что обуславливает изменение скорости протекания реакций ГДС.

8. 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. Определено, что модифицирование носителя добавкой ZnO в количестве 0,5 % масс. повышает активность катализатора в гидрогенолизе ДБТ.

Глава 5. ГИДРОГЕНОЛИЗ И ГИДРИРОВАНИЕ КОМПОНЕНТОВ СРЕДНИХ НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ В ПРИСУТСТВИИ Со(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРОВ

Степень гидрогенолиза серо- и азотсодержащих соединений и гидрирования ароматических углеводородов зависит не только от условий процесса гидроочистки и активности катализаторов, но также от химического состава нефтяных фракций. Реакции гидрогенолиза серосодержащих соединений и гидрирования ненасыщенных углеводородов нефтяных фракций в процессе гидроочистки в присутствии сульфидных катализаторов, по мнению многих исследователей, являются конкурирующими [11]. Исследование физико-химических характеристик нефтяных фракций являются необходимым этапом при выборе каталитической композиции для получения углеводородных основ дизельных топлив [24, 26].

Известно, что практически вся остаточная сера содержится в нефтяных фракциях в виде циклических соединений, связанных с ароматическими циклами, и обладает низкой реакционной способностью. В смесях фракций для производства дизельного топлива содержание производных тиофена находится в пределах 0.95-1.15 % масс. При проведении гидроочистки до остаточного содержания общей серы 50 и 10 ppm необходимо провести гидрогенолиз этих соединений. Для того, чтобы довести содержание общей серы до 50 ppm, необходимо подвергнуть гидрогенолизу 99.5 % остаточной серы; до 10 ppm – 99.9 %.

Соединения серы в составе трудноудаляемой «остаточной» серы представлены производными следующих соединений:



бензтиофена



алкилдибензтиофенов

Во фракциях с максимальными значениями содержания серы были обнаружены наибольшие количества ПАУ (17.45 и 22.45 % масс.), которые представлены производными би- и трициклических:





нафталина антрацена фенантрена В средних нефтяных фракциях, и особенно в газойлях вторичного происхождения содержится до 0.0560 % масс. азота в виде следующих соединений:



пиридинов

индолов

карбазолов

хинолинов

акридинов

5.1. Результаты исследования физико-химических характеристик прямогонных нефтяных фракций и газойлей вторичного происхождения

Результаты исследования фракционного состава (по Энглеру) легкой (ЛДФ), средней (смесь ЛДФ), утяжеленной дизельных фракций (ВДФ-1 и ВДФ-2), легких газойлей каталитического крекинга (ЛГКК-1, ЛГКК-2, ЛГКК-3), легкого газойля термического крекинга (ЛГТК) и смеси прямогонных фракций и газойлей вторичных процессов представлены на **рис. 5.1**.

Плотности исследованных нефтепродуктов менялись в пределах от 0.7576 до 0.9011 г/см³. Во фракциях с максимальными значениями плотности (0.8857 и 0.9011 г/см³) были обнаружены высокие содержания серы и наибольшие количества ПАУ (17.45 и 22.45 % масс.), коэффициенты преломления так же принимали максимальные значения. Полициклические арены, входящие в состав прямогонных фракций, представлены производными нафталина (бициклические ароматические углеводороды, БАУ), фенантрена и антрацена (трициклические ароматические углеводороды, ТАУ).



Рис. 5.1 Фракционный состав прямогонных фракций (а), фракций вторичных процессов (б) и смесевых фракций (в)

Наличие антрацена типично для высокоароматичного сырья, что может характеризовать исходные нефти как высокоароматичные, как правило, такие нефти являются так же высокосмолистыми [568]. Ароматических соединений с большим числом конденсированных колец в исследуемых фракциях не обнаружено.

Как видно из приведенных данных, температура конца кипения легкой дизельной фракции умеренная – 96 % выкипает при 325°С. Кривая разгонки смеси ЛДФ близка к кривой разгонки ЛДФ, но имеет более высокую

Таблица 5.1

		1	продукто	b bropn nn	om npor				
№	Дистиллят	р, г/см ³	${n_D}^{20}$	Содер-		Содера	жание ПАУ	/, масс.%	
				жание S,	БАУ	ТАУ	Фенантре-	Антраце-	Общее
				масс.%		общее	новых	новых	
1	ЛДФ	0.8315	1.4638	0.98	3.45	0.77	0.77	0.00	4.22
2	Смесь ЛДФ	0.8290	1.4643	0.98	5.07	0.86	0.86	-	5.93
3	ДФ	0.8350	1.4545	0.70	-	-	-	-	-
4	ВДФ-1	0.8530	1.4846	1.78	6.00	1.94	1.94	-	7.94
5	ВДФ-2	0.8538	1.4766	1.46	-	-	-	-	-
6	ЛГКК-1	0.8945	1.5085	1.59	12.03	7.07	6.73	0.34	19.10
7	ЛГКК-2	0.9011	1.5095	1.45	16.91	5.54	5.39	0.15	22.45
8	ЛГКК-3	0.8857	1.5087	0.52	13.13	4.32	3.9	0.42	17.45
9	ЛГТК	0.7576	1.4297	0.50	0.65	0.33	0.33	0.00	1.31
10	СФ-1	0.8350	1.4718	1.09	5.65	1.43	1.43	-	7.08
11	СФ-2	0.8195	1.4713	1.26	4.94	1.36	1.36	-	6.30
12	СФ-3	0.8436	1.4725	1.44	4.67	1.68	1.68	-	6.35
13	СФ-4	0.8157	1.4671	1.13	3.69	1.14	1.14	0.00	5.97

Физико-химические характеристики прямогонных дизельных фракций и пролуктов вторичных процессов

температуру конца кипения – 96 % выкипает при 354°С. Несколько более тяжелый фракционный состав объясняет более высокое суммарное содержание полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) – 5.93 %

масс. против 4.22 % масс. в легкой дизельной фракции (табл. 5.1). Содержание фракций, выкипающих выше 340°С, составляет для смеси ЛДФ – 0.2 % об. (0.2 % масс.). ДФ имеет более узкий фракционный состав, при этом температура выкипания 96 % об. (279°С) ниже, чем у ЛДФ и смеси ЛДФ. Плотность ДФ так же ниже, чем плотности смеси ЛДФ и ЛДФ. ВДФ-1 и ВДФ-2 имеет относительно узкий и близкий фракционный состав и высокие температуры конца кипения по сравнению с другими фракциями - 96 % выкипает при 362 и 359°С соответственно. ВДФ-1 имеет существенно более высокую температуру начала кипения – 253 против 202°С для ВДФ-2. Содержание фракций, выкипающих выше 340°С, составляет для ВДФ-1 и ВДФ-2 – 20.0 % об. (17,1 % масс. соответственно). По сравнению с легкими дизельными фракциями значительно выше плотность: ВДФ-1 – 0.8530 г/см³ (ВДФ-2 – 0.8538 г/см³) и n_d^{20} – 1.4846 (1.4766), что находится в соответствеии с химическим составом этих фракций.

Газойли вторичного происхождения уже по фракционному составу, чем прямогонные фракции (за исключением ВДФ - 1 и ВДФ - 2), и значимо отличаются от них по своему химическому составу и физическим характеристикам. Легкие газойли каталитического крекинга (ЛГКК) имеют высокие плотности – до 0.9011 г/см³ и n_d^{20} – до 1.5095. Содержание серы несколько ниже, чем в ВДФ и составляет 1.45 – 1.59 % масс.; очень высоки уровни содержания ПАУ – 19.10 – 22.45 % масс. Содержание фракций, выкипающих выше 340°С, составляет: ЛГКК-1 – 10.0 % об. (9.0 % масс.), для ЛГКК-2 – 7.3 % об. (6.6 % масс.) и для ЛГКК-3 – 13.5 % об. (12.0 % масс.). Следует отметить появление в составе ПАУ производных антрацена в заметных количествах; соединения этой структуры встречаются в дизельных фракциях чрезвычайно редко И свидетельствуют 0 том, ЧТО перерабатываемые в настоящий момент нефти имеют не только высокое содержание серы, но и, по-видимому, относятся к нефтям с повышенным содержанием ароматических соединений. ЛГТК имеет более легких фракционный состав, чем все исследованные фракции. Это полностью

согласуется со значительно менее низкими плотностью, показателем преломления и содержанием серы.

Смешанные фракции СФ-1, СФ-2 и СФ-3 содержат прямогонные атмосферные и вакуумные дистилляты, а также ЛГКК. Фракционный состав смешанных фракций достаточно широкий, т.к. они включают в себя разные по фракционному составу компоненты. Смешанные фракции отличает высокое содержание серы (от 1.09 до 1.44 % масс.) и ПАУ (от 6.30 до 7.08 % масс.). Содержание фракций, выкипающих выше 340°С, составляет: СФ-1 – 5.6 % об. (4.7 % масс.), для СФ-2 – 8.5 % об. (7.0 % масс.), для СФ-3 – 15.2 % об. (12.8 % масс.) и для СФ-4 – 7.7 % об. (6.3 % масс.).

Как следует из данных группового состава сернистых соединений (**табл. 5.2**), основное количество серы содержат газойли вторичного происхождения.

Таблица 5.2

Дистиллят		С	одержа	ние, мас	c. %		% отн.	
	Общей серы	H_2S	RSH	RSSR	RSR	Остаточной серы	остаточної серы	
ЛДФ	0.98	0.00	0.04	0.05	0.04	0.85	86.4	
Смесь ЛДФ	1.01	0.00	0.01	0.09	0.01	0.90	89.9	
ДФ	0.70	0.00	0.01	0.09	0.01	0.59	84.7	
ВДФ-1	1.78	0.01	0.02	0.13	0.02	1.50	84.4	
ВДФ-2	1.46	0.09	0.02	0.12	0.03	1.20	82.1	
ЛГКК-2	1.45	0.01	0.02	0.19	0.00	1.23	84.6	
ЛГТК	0.50	0.01	0.02	0.11	0.02	0.34	70.2	
СФ-2	1.26	0.09	0.02	0.07	0.05	1.04	82.2	
СФ-4	1.13	0.05	0.03	0.08	0.02	0.95	83.7	

Групповой состав соединений серы в дизельных фракциях и их смеси

Прямогонные фракции атмосферного блока содержат средние количества серы: от 0.70 до 0.98 % масс., хотя содержание серы в утяжеленном дизельном топливе вакуумного блока значительно выше и принимает максимальное значение – 1.78 % масс. Количество сероводородной серы менялось в пределах от 0.00 до 0.09 % масс. Максимальное содержание обнаружено в утяжеленном дизельном топливе ВДФ-2. Содержание меркаптановой серы варьировалось в пределах от 0.01 до 0.04 и составляло в среднем 0.02 % масс. Содержание дисульфидной серы лежало в пределах от 0.05 % масс. в ЛДФ до 0.19 % масс. в ЛГКК-2. Содержание сульфидной серы находилось в пределах от 0.00 до 0.05 % масс. для ЛДФ. Известно, что практически вся остаточная сера содержится в нефтяных фракциях В виде циклических соединений, связанных С ароматическими циклами, и обладает низкой реакционной способностью. Количество серы, входящей в состав т.н. «остаточной» серы, в основном производных тиофена, максимально в ЛГКК-2; в ВДФ-1 это содержание также очень велико – 1.50 % масс. Во всех фракциях и в смеси фракций более 80 % от общего содержания серы входит в состав остаточной серы.

В табл. 5.3 представлены соотношения между количеством фракции, выкипающим свыше 340°С и количеством остаточной серы, как видно из таблицы существует тенденция роста содержания остаточной серы с увеличением количества фракции, выкипающей свыше 340°С (линейный коэффициент корреляции равен 0.78), что удовлетворительно согласуется с данными [24].

Таблица 5.3

Показатель	Смесь ЛДФ	ЛГКК-2	СФ-2	СФ-4	ВДФ-2	В ДФ-1					
Массовая доля фракции, выкипающей свыше 340°С, % масс.	0.2	6.6	7.0	7.7	17.1	17.1					
Содержание остаточной серы во фракции, % масс.	0.90	1.23	1.04	0.95	1.20	1.50					

Соотношения между количеством фракции, выкипающим свыше 340°С и количеством остаточной серы

Кроме показанного выше соотношения для всех исследованных фракций наблюдалось симбатное изменение следующих пар физико-химических характеристик: _ коэффициент преломления» (линейный «ПЛОТНОСТЬ 0.95), коэффициент корреляции «плотность-содержание ПАУ» (0.91),«коэффициент преломления-содержание ПАУ» (0.93), данные соотношения полностью согласуются с показанными ранее в [569].

Исследованы физико – химические характеристики прямогонных дизельных и вакуумных нефтяных фракций и дистиллятов замедленного коксования - ПДФ, ВГ, БЗК, ЛГК, ТГК. Определены фракционный состав (разгонка по Энглеру), плотность, общее содержание серы, содержание конденсированных аренов, цвет, содержание непредельных углеводородов. В **табл. 5.4** приведены данные о прямогонных фракциях из смеси западносибирских нефтей и дистиллятах коксования, полученных при переработке данных нефтей.

Сравнение прямогонных фракций и дистиллятов коксования, примерно соответствующих по температурам выкипания, позволяют сделать следующие выводы. Продукты коксования обладают более высокими плотностями, чем прямогонные дистилляты. Это, по-видимому, связано с наличием в их составе обедненных водородом углеводородов.

Фракционных состав исследованных продуктов соответствует типичному для бензиновых, дизельных и вакуумных фракций. Однако следует отметить, что по фракционному составу ЛГК значительно легче ПДФ (159-272°C и 177-358°C соответственно), при этом плотность ЛГК превосходит соответствующее значение для ПДФ, а значение показателя «цвет» на уровне 3,0-3,5 свидетельствует о наличии смол в составе ЛГК.

Таблица 5.4

Физико-химические характеристики	ПДФ	ΒΓ	БЗК	ЛГК	ТГК
Фракционный состав					
н.к.	177	342	68	159	280
50%	268	396	132	184	Пополондотод
90%	337	-	176	251	арарноконном
К.К.	358	487	192	272	с разложением
Плотность, Γ/cm^3	0,838	0,905	0,752	0,847	0,934
Цвет, единиц ЦНТ	0,5	2,5-3,0	-	3,0-3,5	Более 8,0
Содержание серы, % масс.	0,78	2,07	0,57	0,96	3,02
Иодное число, г I ₂ /100 г	1,4	0,9	18,5	12,3	11,7
Содержание олефиновых углеводородов, % масс.	0,94	1,24	8,94	8,72	12,8
Содержание ароматических углеводородов, % масс.	5,16	9,61	0,66	4,98	10,74

Физико-химические характеристики прямогонной дизельной фракции, вакуумного газойля и дистиллятов коксования

Дистилляты замедленного коксования из-за высокого содержания олефиновых углеводородов (йодные числа ЛГК и ТГК – 12,3 и 11,7 соответственно - практически в 10 раз превосходят значения для $\Pi \Box \Phi$ и BГ), а также повышенного содержания сернистых соединений (0,78 и 2,07% масс. для ПДФ и ВГ и 0,96 и 3,02% масс. для ЛГК и ТГК) считаются одними из наиболее низкокачественных вторичного происхождения. БЗК дистиллятов ПО сравнению с прямогонными бензинами обладает низкой химической стабильностью (йодное число – 18,5). Аналогичные зависимости наблюдаются для ТГК и ВГ (начало кипения – 280 и 342 °С, плотность - 0,934 и 0,905 г/см³ соответственно). Содержание ПАУ для прямогонных фракций и продуктов коксования находится на сравнимом уровне, так для ПДФ и ЛГК они равны 5,16 и 4,98 % масс. соответственно, а для ВГ и ТГК – 9,61 и 10,74 % масс.

5.2. Исследование скорости и селективности конкурирующих реакций гидроочистки средних нефтяных фракций в присутствии катализаторов Co₆-XMo₁₂/γ-Al₂O₃

Приготовлена серия Co₆-XMo₁₂/γ-Al₂O₃ катализаторов с применением в качестве носителя γ-Al₂O₃, обработанного раствором CH₃COOH, гетерополикислот в качестве предшественников активной фазы (**табл. 5.5**). Выбор способа синтеза описан в разделе 3.2.

Исследование конкурирующих реакций в присутствии $Co_6-XMo_{12}/\gamma-Al_2O_3$ катализаторов проведено на проточной установке в гидроочистке смеси средних нефтяных фракций. Характеристика смеси прямогонной дизельной фракции и ЛГКК представлена в **табл. 5.6.** Гидроочистка проводилась при давлении в реакторе 4.0 МПа, температурах 320, 340, 360 и 380°C, объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ и кратности циркуляции ВСГ к сырью 600 нл/л. Процесс протекал в кинетической области (см. гл. 2).

Результаты определения каталитического поведения катализаторов в процессе гидроочистки смеси дизельных фракций представлены на (**puc.5.2**). Наибольшей ГДС активностью (**puc. 5.2a**) обладают катализаторы с X = B, Zn, Zr, высокую ГДА активность (**puc. 5.26**) проявили катализаторы с X = B, P, Zn, Zr. Для Co₆-ZnMo₁₂/ γ -Al₂O₃ катализатора отмечается самая высокая каталитическая активность в реакциях ГДА. Наряду с этим в отработанном образце обнаружено самое высокое в серии катализаторов содержание коксовых отложений (**табл. 5.5**).

Таблица 5.5

Характеристики синтезированных на основе ГПК Кеггина

№	Обозначение	Содерэ	кание, %	бмасс.	Степень сульфидирования МоО ₃ и СоО отн.%		
		MoO ₃	CoO	С	до испытания	после испытания	
49	Co ₆ -BMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	16.9	4.1	3.4	109.1	88.5	
50	Co ₆ -SiMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	16.1	4.0	2.1	55.3	76.7	
51	Co ₆ -PMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	16.2	4.0	4.1	97.7	80.8	
52	Co_6 -PM $o_{12}/Al_2O_3^3$	16.0	4.1	5.3	98.2	55.3	
53	Co ₆ -VMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	15.5	3.9	2.7	102.9	77.2	
54	Co ₆ -ZnMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	15.6	4.5	5.3	88.1	72.3	
55	Co ₆ -GeMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	15.1	4.3	2.4	105.3	78.4	
56	Co ₆ -ZrMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	16.3	4.0	3.3	126.2	92.7	
57	Co ₆ -SnMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	16.1	4.5	4.3	76.0	57.3	
58	Co ₆ -CeMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	15.5	4.7	2.0	94.4	70.8	
59	Co ₆ -TiMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	17.1	3.9	3.4	103.6	96.1	
60	Co ₆ -SbMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	16.4	4.6	2.1	94.0	83.2	

Со₆-ХМо₁₂(ГПК)/Аl₂О₃ катализаторов

* после 9-ти ч испытания в гидроочистке смеси дизельных фракций

Таблица 5.6

Характеристика смеси дизельных фракций

Сырье	Содержание	Содержание	Содержание ПАУ, % масс.			
	S, ppm	N, ppm	БАУ	ТАУ	Общее	
ПДФ + ЛГКК (1:1 об.)	12467	560	8.76	4.58	13.34	

Это может свидетельствовать в пользу того, что образующиеся коксовые отложения играют роль инертного носителя или активатора водорода как показано ранее [246, 380]. Максимальную ГИД активность (**рис. 5.2в**) проявили катализаторы с X = B, P, Zr, Ce.



Рис. 5.2 Зависимости констант скорости гидрогенолиза серосодержащих (*a*), азотсодержащих (*б*) и степени гидрирования ПАУ (*в*) от природы гетероатома и температуры процесса гидроочистки смеси дизельных фракций

Отношение $lnk_{\Gamma ДC}/lnk_{\Gamma ДA}$, характеризующее селективность процесса в отношении гидрогенолиза серо- и азотсодержащих соединений, растет с повышением температуры для всех $Co_6-XMo_{12}/\gamma-Al_2O_3$ катализаторов, за исключением X = P и Zn (**рис. 5.3**).



Рис. 5.3 Зависимость отношения lnk_{ГДС}/lnk_{ГДА} от природы гетероатома и температуры процесса гидроочистки смеси дизельных фракций

5.3 Причины влияния гетероатома в составе Co(Ni)₆-XMo₁₂/γ-Al₂O₃ катализаторов на их каталитические свойства

Необходимо рассмотреть возможные объяснения весьма существенного влияния гетероатома в составе $Co(Ni)_6-XMo_{12}/\gamma-Al_2O_3$ на их каталитические свойства. При этом количество гетероатома в составе катализаторов крайне незначительно: мольное отношение $v_X:(v_{M0}+v_{C0})=1:18$. Условия генезиса сульфидной фазы в случае рассматриваемых катализаторов таковы, что вероятно образование сульфидов *X*+Mo, смешанных на ионном уровне.

Со₆-*X*Mo₁₂(ГПС)/Al₂O₃, Co₆-*X*Mo₁₂(ГПК)/Al₂O₃ и Ni₆-*X*Mo₁₂(ГПК)/Al₂O₃ катализаторы отличались атомом-промотором, что позволило исследовать изменение порядка активностей катализаторов в зависимости от природы гетероатома в составе исходного соединения. Схема синтеза серии

катализаторов на основе ГПС предполагала отличие только в природе гетероатома.

С целью установления физико-химических свойств гетероатома, влияющих на каталитическую активность, был проведен корреляционный анализ. Исследовалось наличие корреляций в парах следующих параметров: «каталитическая активность-теплота плавления простого вещества гетероатома», «каталитическая активность-атомный объем», «каталитическая активность-электроотрицательность гетероатома», «каталитическая активность-1 потенциал ионизации (2 и 3)», «каталитическая активностьковалентный радиус», «каталитическая активность-атомный радиус». В табл. 5.7 приведены максимальные значения линейных коэффициентов корреляции, полученные для пар параметров «каталитическая активностьтеплота плавления простого вещества гетероатома», «каталитическая активность-атомный объем» (характеристики для элементов взяты из [570]).

Таблица 5.7

1 1		1				1			
Пары параметров:		Мет	аллы		Неметаллы				
Toursonorma °C	320	340	360	380	320	340	360	380	
температура, С	Линейные коэффициенты корреляции								
	Катали	заторы	Co ₆ -XM	lo ₁₂ (ГПС)/Al ₂ O ₃				
Каталитическая активность-теплота плавления простого вещества гетероатома	-0.21	-0.24	-0.19	-0.10	-0.48	-0.41	-0.40	-0.24	
Каталитическая активность- атомный объем	0.49	0.51	0.46	0.44	0.65	0.47	0.40	0.23	

Линейные коэффициенты корреляции параметров «физико-химическая характеристика гетероатома-активность катализатора»

Как следует из представленной таблицы, для гетероатомов – неметаллов показана тенденция снижения удельной каталитической активности при увеличении значения теплоты плавления простого вещества гетероатома. Показано [571], что легкость образования поверхностных соединений определяется прочностью межатомных связей в кристаллической решетке твердых тел (оксидов, нитридов, сульфидов, фосфидов), которая может быть

оценена по атомному объему, температуре плавления вщества, плотности, теплоте плавления и т.д., следовательно, в первом приближении, эта физикохимическая характеристика (при неизменности состава и концентрации других соединений в составе катализатора) пропорциональна прочности связи «активная фаза-сера». Реакция гидродесульфуризации носит циклический характер для каталитического центра, поэтому скорость работы центра будет определяться скоростью создания и распада соединений на нем. Следствием сказанного является то, что активность катализатора формально зависит от фундаментальных физико-химических характеристик простого вещества гетероатома.

Для гетероатомов - металлов показана тенденция роста удельной каталитической активности с увеличением атомного объема элемента. Использование Со в качестве промотора в катализаторах на основе *X*Mo₁₂ приводит к большей конверсии тиофена в реакции ГДС, чем использование Ni. Это согласуется с опубликованными данными для сульфидных катализаторов, приготовленных с использованием ПМА.

Был проведен также корреляционный анализ для катализаторов на основе ГПК (**табл. 5.8**). Пары исследуемых коррелируемых параметров приведены выше.

Как следует из представленной таблицы, для всех элементовгетероатомов существует тенденция роста удельной каталитической активности с увеличением атомного объема элемента, а для элементовнеметаллов существует тенденция снижения удельной каталитической активности с ростом значения теплоты плавления элемента.

Использование ГПС при синтезе образцов приводило к появлению в растворе иона аммония [572], который в присутствии пероксида водорода и азотной кислоты немедленно окислялся, а полученный анион, выступал в качестве конкурента при адсорбции пероксидного комплекса молибдена [318]. Таким образом, активность катализатора на основе ГПС определялась

не только природой гетероатома, но и числом аммонийных групп в составе соединения.

Таблица 5.8

Пары параметров:		Мет	аллы			Неме	галлы				
Тамиалатира %С	320	340	360	380	320	340	360	380			
температура, С	Линейный коэффициент корреляции										
	Катали	заторы	Co ₆ -XM	lo ₁₂ (ГПК	$)/Al_2O_3$						
Каталитическая											
активность-теплота											
плавления простого	-0.15	-0.13	-0.06	-0.03	-0.99	-0.99	-0.98	-0.98			
вещества											
гетероатома											
Каталитическая											
активность-	0.46	0.44	0.40	0.31	0.99	0.97	0.86	0.79			
атомный объем											
	Катали	ізаторы	Ni ₆ -XM	lo ₁₂ (ГПК))/Al ₂ O ₃						
Каталитическая активность-теплота плавления элемента простого вещества гетероатома	-0.91	-0.95	-0.88	-0.77	-0.58	-0.76	-0.73	-0.24			
Каталитическая активность- атомный объем	0.35	0.20	0.13	0.06	0.03	0.16	0.22	0.40			

Линейные коэффициенты корреляции «физико-химическая характеристика гетероатома-активность катализатора»

Обращает на себя внимание тот факт, что для элементов-металлов изменился тип зависимости – для данного ряда максимальные значения линейного коэффициента корреляции соответствуют паре параметров «каталитическая активность - теплота плавления простого вещества гетероатома», что может быть вызвано изменением промотора (сульфиды никеля и кобальта проявляют различные полупроводниковые свойства). Кроме того, сравнение рядов активностей приводит к выводу, что расположение катализаторов на основе ГПК с различными промоторами в рядах активностей катализаторов не совпадают. Можно заключить, что существует взаимное влияние промотора в составе каталитической системы и гетероатома.

Вследствие количественного преобладания смешанный сульфид Мо и гетероатома, по-видимому, должен сохранять кристаллическую структуру MoS₂. Промотор (Со или Ni) в этом случае занимает краевые позиции в слоях MoS₂ (фаза "CoMoS"). Однако возможно, что структура активной фазы отличается от структуры катализаторов, приготовленных с использованием ПМА.

Для проверки этого предположения морфология активной фазы исследована методом ПЭМ ВР для $Co_6-XMo_{12}/\gamma-Al_2O_3$, где X = B, P, V, Sn, Zn катализаторов. Снимки образцов представлены на **рис. 5.4.** Как видно из приведенных фотографий, активная фаза этих катализаторов состоит из мультислойных упаковок фазы "CoMoS", характерной для всех сульфидных



Рис. 5.4 ПЭМ ВР – изображение активной фазы катализаторов: Co_6 -BMo₁₂/ γ -Al₂O₃ (*a*), Co_6 -PMo₁₂/ γ -Al₂O₃ (*b*), Co_6 -VMo₁₂/ γ -Al₂O₃ (*b*), Co_6 -SnMo₁₂/ γ -Al₂O₃ (*c*), Co_6 -ZnMo₁₂/ γ -Al₂O₃ (*b*).



катализаторов на основе Mo(W)S₂. Расчет геометрических параметров активной фазы приведен в **табл. 5.7** [**573**]. 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. 5.9**) соответствует большая ГДС селективность (**рис. 5.3**). Селективность в

гидрогенолизе серосодержащих соединений выше для Co_6 -BMo₁₂/ γ -Al₂O₃, чем для Co_6 -PMo₁₂/ γ -Al₂O₃ при всех температурах испытаний. При этом средняя длина слоя и f для Co_6 -PMo₁₂/ γ -Al₂O₃ меньше, чем для Co_6 -BMo₁₂/ γ -Al₂O₃. Для элементов-металлов геометрические характеристики не являются единственным определяющим фактором для селективности (ср. **рис. 5.3** и **табл. 5.9**).

Согласно результатам расчетов методом DFT угловые центры наиболее термодинамически выгодны для адсорбции молекулярного водорода и его диссоциации в атомарный водород [554]. Атомы серы, связанные с этими центрами являются терминальными, поэтому они гораздо легче удаляются, чем например, расположенные на ребрах. Это приводит к большей степени координационной ненасыщенности и в большей степени благоприятствует реакциям гидрирования. С другой стороны, когда атомы молибдена в реберном положении декорированы атомами кобальта, то это приводит к значительному увеличению ГДС активности при практически неизменной ГИДА активности.

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

Таблица 5.9

Обозначение	\overline{L} ,	\overline{N}	n_i^{\prime}	M_{e}	M_{c}	M_T	f_e	f_c	f
катализатора	НМ		-						
Co ₆ -BMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	3.2	1.6	5.5	33.6	9.6	120	27.9	8.0	3.5
Co ₆ -PMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	2.2	3.1	3.9	35.3	18.6	108	32.7	17.2	1.9
C0 ₆ -VM0 ₁₂ /Al ₂ O ₃	3.8	2.1	6.4	55.4	12.6	220	25.0	5.7	4.4
Co ₆ -SnMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	3.7	1.5	6.3	38.7	9.0	152	25.5	5.9	4.3
Co ₆ -ZnMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	3.4	2.0	5.8	45.6	12.0	169.0	27.0	7.1	3.8

Геометрические характеристики сульфидной фазы Co₆-XMo₁₂/γ-Al₂O₃ катализаторов [573]

Показано, что существует тенденция снижения значения логарифма кажущейся константы скорости реакции гидродесульфуризации серосодержащих соединений (для *X*= Ti, V, Zn, Ge, Zr, Sn, Sb, Ce) с ростом электроотрицательности гетероатома (**рис. 5.5**), что согласуется с моделью работы активной фазы, предложенной Chianelli [574].



Рис. 5.5 Зависимость lnk $_{\Gamma DC}$ серосодержащих соединений от электроотрицательности гетероатома по Полингу (X – металл)

По-видимому, в смешанных сульфидах Мо и Х, декорированных Со, образование которых вероятно в данных условиях генезиса сульфидной фазы (отсутствие стадии прокаливания катализатора, сохранение структуры гетерополианиона и сульфидирование при температурах, ниже чем разрушения) электронные свойства гетероатома температура его X свойства большее оказывают каталитические влияние, на чем геометрические характеристики фазы.

В книге [575] показана зависимость, найденная для реакции гидрирования этилена на соединениях d–элементов, зависимость построена в координатах «Доля d – электронов в металлической связи по Полингу – lgk», а в работе [576] была показана серия вулканообразных кривых в координатах «k- количество 3d+4s электронов соединения d–элементов». Наряду с этим в работе [577] было показано, что ГДС линейно антибатно коррелирует с заселенностью d – орбитали по Милликену. ГИДА линейно антибатно коррелирует с разностью

энергий верхней заселенной и нижней свободной молекулярных орбиталей ионов сульфида молибдена в структуре кластера активной фазы. Оценка соотношений «структура – свойства» в условиях процесса гидроочистки имеет одну существенную проблему: отсутствие возможности проведения insitu EXAFS измерений состояния гетероатомов. Поэтому была предпринята попытка оценить уровень корреляции, исходя из активности образца и числа валентных электронов гетероатома. Результаты, представленные в таблице, позволяют говорить о существовании следующей тенденции: происходит увеличение значения константы скорости реакции гидродесульфуризации с ростом числа валентных электронов электронов элемента-гетероатома.

Таблица 5.10

Линейные коэффициенты корреляции в парах «lnk_{ГДС} – число валентных электронов в гетероатоме» и «lnk_{ГДА} – число валентных электронов в гетероатоме» для *Х*-металл

Пары параметров	Температура испытания катализатора, °С							
	320	340	360	380				
lnk _{ГДС} – число валентных электронов в гетероатоме	0.75	0.60	0.55	0.63				
lnk _{гда} – число валентных электронов в гетероатоме	-	-	0.74	-				

5.4 Результаты определения цетанового числа гидрогенизатов, полученных из сырья различного состава на Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/P//γ-Al₂O₃

В таблице 5.11 приведены основные физико-химические характеристики сырья различного состава и их цетановые числа. Цетановые числа смесевого сырья существенно зависят от доли ЛГКК и могут изменяться от 52,9 (отсутствие ЛГКК) до 35,4 (ЛГКК) [579]. На рис. 5.6 приведена зависимость содержания серы в смеси фракций и цетанового числа от содержания ЛГКК.



Рис. 5.6 Зависимость содержания серы (*1*) в смеси фракций и цетанового числа (*2*) от содержания ЛГКК.

Для наработки проб из сырья разного состава был использован Ni-W/Al₂O₃ катализатор, что обусловлено его высокой гидрирующей активностью [**580**]. В процессе гидроочистки на Ni-W/Al₂O₃ катализаторе при температуре 340°C, давлении 5 МПа, кратности циркуляции 500 нм³/м³ сырья, OCПC= 1 ч⁻¹ ЦЧ увеличиваются до 54 и 42 п. соответственно. В таблице 5.12 приведен химический состав гидрогенизатов, полученных с использованием Ni-W/Al₂O₃ катализатора, при температуре 340 °C, давлении 5 МПа, кратности циркуляции 500 нм³/м³ сырья, OCПC= 1 ч⁻¹ ЦЧ увеличиваются до 54 и 42 п. соответственно. В таблице 5.12 приведен химический состав гидрогенизатов, полученных с использованием Ni-W/Al₂O₃ катализатора, при температуре 340 °C, давлении 5 МПа, кратности циркуляции 500 нм³/м³ сырья, OCПC 1 ч⁻¹.

Таблица 5.11

	Состав смеси Содержание, % масс.								
Смесь			аромат	ических углеводо	родов	Предельных	Йодное		
фракций						(парафино-	число, г		
	ПДФр	ЛГКК	моноциклических	бициклических	трициклических	нафтеновых)	I ₂ /100г		
Сырье №1	100	0	25,38	0,90	1,67	70,6	4,52		
Сырье №2	80	20	33,82	1,40	1,88	71,8	3,86		
Сырье №3	60	40	39,66	1,91	2,08	65,6	7,68		
Сырье №4	50	50	39,72	2,87	1,87	71,4	7,89		
Сырье №5	40	60	41,68	5,00	2,58	61,8	12,16		
Сырье №6	20	80	43,71	11,18	4,14	55,4	7,11		
Сырье №7	0	100	46,51	13,12	4,92	54,6	10,95		

Групповой химический состав и цетановые числа смешанного сырья

Таблица 5.12

Групповой химический состав и цетановые числа гидрогенизатов

		Содерж	кание, % масо	Йодное	Цетановое	
Сырье	ароматич	еских угл	еводородов	Предельных	число, г	число
процесса	процесса			(парафино-	I ₂ /100г	
гидроочистки	МАУ	БАУ	ТАУ	нафтеновых)		
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

В выбранных условиях проведения процесса максимальная доля ЛГКК может составлять до 57 %, при производстве дизельного топлива с ЦЧ 51 п (**рис. 5.7**). Производство компонентов дизельного топлива класса 5 по требованиям Технического регламента может осуществляться при содержании ЛГКК до 9% об. на Ni-W/Al₂O₃ катализаторе [581].

При увеличении доли ЛГКК в сырье необходимо использовать двухстадийный процесс.



Рис. 5.7 Зависимость содержания серы в гидрогенизате и цетановых чисел от содержания ЛГКК в исходном сырье

Следует отметить, что Ni-MoW/Al₂O₃ системы имеют потенциал развития, который может быть достигнут при дополнительном подборе модификаторов [582].

5.5 Гидроочистка смеси прямогонной дизельной фракции и дистиллятов коксования

При переработке сернистых нефтей на НПЗ с глубокой переработкой нефти процесс замедленного коксования позволяет значительно увеличить выход светлых нефтепродуктов. На сегодняшний день процесс замедленного коксования представлен менее чем на 50% НПЗ России, при этом в состав

прямогонных фракций вовлекается до 10% бензина и легкого газойля коксования. Следует отметить, что не всегда весь объем дистиллятов коксования, имеющийся на балансе НПЗ перерабатывается совместно с прямогонными фракциями: из-за высокого содержания олефиновых в дистиллятах коксования при проведении углеводородов процесса гидроочистки дизельных фракций, особенно на менее активных в реакциях гидрирования СоМо-катализаторах, содержание ЛГК ограничивается. В связи с прогнозируемым утяжелением нефтей количество НПЗ, имеющих в своем составе процесс замедленного коксования, будет расти. При этом, исходя из доли процессов коксования нефтяных остатков [583], мощностей существующих и перспективных процессов [317], выхода фракций в процессе коксования **[584]**., при полной совместной переработке прямогонных нефтяных фракций и светлых дистиллятов коксования доля последних может достигнуть 30-40% об. Исходя из вышеизложенных соображений, изучение совместной гидроочистки ПДФ и дистиллятов коксования проводилось на смесях с различным содержанием продукта коксования (0, 5, 10, 20, 40% об.). Смеси ПДФ (60 - 100% об.) - БЗК (0 - 40% об.) и ПДФ (60 - 100% об.) - ЛГК (0 - 40% об.) были подвергнуты гидроочистке. Параметры процесса гидроочистки смесей ПДФ с БЗК и ПДФ с ЛГК следующие: t = 340° C, P = 3,5 МПа, K = 290 нм³/м³, ОСПС = 2,5 ч⁻¹, использовался отечественный промышленный катализатор, фракция 0,5-0,25 мм, загрузка 27 см³. Сульфидирование катализатора проведено в отдельном реакторе (глава 2, раздел 2.2.3). На каждом виде сырья отобрано не менее 6 проб гидрогенизатов (по 1 часу каждая).

5.5.1 Гидроочистка смеси прямогонной дизельной фракции и бензина замедленного коксования

Одним из наиболее низкокачественных нефтепродуктов вторичного происхождения является БЗК, создающий определенную проблему его квалифицированного использования. БЗК характеризуются невысокими

октановыми числами (60 по м.м.), низкой химической стабильностью вследствие высокого содержания олефинов (> 100г I₂/100г), повышенным содержанием серы (до 0,5% масс.) и требуют глубокой очистки [585]. Из-за высокого содержания олефинов, диенов, соединений азота и серы его в настоящее время не направляют на гидроочистку вместе с широкой бензиновой фракцией с целью дальнейшего риформирования и повышения октанового числа. Один из вариантов переработки низкокачественных вторичных бензинов – их ГО в смеси с ПДФ, гидроочищенный бензин отгоняется вместе с бензином-отгоном. Данный вариант применяется в промышленности, перспективен, сведения о нем встречаются в литературе [586]. По данным промышленного пробега, добавление до 7 % масс. БЗК повышает степень обессеривания ПДФ, большее количество (до 10 % масс.) снижает ее [440]. Это объясняется тем, что использовался $CoMo/Al_2O_3$ катализатор с низкой гидрирующей активностью, поэтому при добавлении более 7% БЗК начинаются интенсивные процессы коксообразования и степень ГДС снижается. Систематические исследования по совместной гидроочистке ПДФ и БЗК отсутствуют. Добавление БЗК в количестве до 25% об. рассматривается в работе [587], в которой обсуждается только качество гидроочищенного бензина, а влияние БЗК на качество гидроочищенной дизельной фракции не рассматривается. Информация о совместной гидроочистке ПДФ с большей долей БЗК в литературе отсутствует.

Результаты процесса ГО ПДФ и БЗК представлены в табл. 5.13

Таблица 5.13

Смесь фракций	Содержание в смеси фракций, % масс.		Содержание в стабильной гидроочищенной дизельной фракции, % масс.		Степень ГДС дизельной
	S	ПАУ	S	ПАУ	фракции, %
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

Результаты гидроочистки смеси ПДФ и БЗК (t = 340° C, P = 3,5 МПа, K = 290 нм³/м³, ОСПС = 2.5 ч⁻¹, отечественный промышленный катализатор)

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

Содержание серы в гидроочищенном бензине во всех случаях на уровне 0,027% масс., что соответствует уровню содержания серы в прямогонных бензиновых фракциях. Это благоприятно для дальнейшей переработки бензина на блоке гидроочистки установки каталитического риформинга. Согласно полученным данным, введение в ПДФ бензина замедленного коксования положительно сказывается на протекании реакций гидрообессеривания сернистых соединений, входящих в состав дизельной фракции. При увеличении содержания бензина коксования с 0 до 40% об. наблюдается снижение содержания серы в гидрогенизате дизельной фракции с 0,040 до 0,024 % масс. (**рис 5.8**)



Рис. 5.8. Завимость остаточного содержания серы в стабильной гидроочищенной дизельной фракции от содержания бензина коксования в смеси фракций

Максимальный положительный эффект достигается при введении БЗК в количествах до 40 % об. (максимальное добавленное количество БЗК). Остаточное содержание серы в дизельной фракции, подвергнутой гидроочистке без добавления БЗК (0,040% масс.) во всех случаях превышает содержание серы в стабильных гидроочищенных дизельных фракциях, полученных из смешанного сырья.

Возможным объяснением данного эффекта является увеличение испаряемости сырья при введении БЗК (в условиях эксперимента доля отгона увеличивается с 72,4 до 76,2 %). Известно [588], что лимитирующей стадией

процесса гидроочистки является диффузия водорода к поверхности катализатора через пленку жидкой фазы. Таким образом, увеличение испаряемости сырья приводит к снижению диффузионных ограничений процесса по водороду. Эти данные совпадают с результатами, полученными при ГО смеси 20% БЗК (содержание серы 0,53 % масс, бромное число 112,2) с ПДФ [589].

Содержание ПАУ в стабильной гидроочищенной дизельной фракции последовательно повышается при повышении доли БЗК в сырье (табл. 5.13). Это объясняется высоким содержанием олефинов в БЗК (8,94% масс., табл. 5.13), которые конкурируют с ПАУ в реакциях гидрирования в условиях гидроочистки и снижают степень гидрирования ПАУ. Для дизельной фракции наличие большего характерно количества ароматических соединений серы, которые являются сильными конкурентами в реакциях гидрирования ПАУ, следовательно увеличение доли дизельной фракции в смеси должно приводить к росту содержания ПАУ в гидроочищенной дизельной фракции. Зависимость содержания ПАУ в гидроочищенной дизельной фракции от содержания серы в смеси фракций, которое уменьшается с возрастанием доли БЗК в смеси, представлена на рис. 5.9. Увеличение концентрации серосодержащих веществ также, как правило, приводит к торможению реакций гидрирования за счет подавления центров гидрирования выделяющимся сероводородом. Однако, как видно из представленных данных, при гидроочистке смесей БЗК и ПДФ основным конкурентом гидрированию ПАУ не являются серосодержащие соединения ПДФ. Следовательно, основное влияние на гидрирование ПАУ смешанных фракций БЗК и ПДФ оказывают олефины БЗК.



Рис. 5.9. Зависимость содержания ПАУ в гидроочищенной дизельной фракции от содержания серы в смеси фракций

Зависимость содержания серы в гидроочищенной дизельной фракции от содержания ПАУ в смеси фракций представлена на рис. 5.10. Из рисунка видно, что существует практически линейная зависимость содержания серы в гидроочищенной стабильной дизельной фракции от содержания ПАУ в смеси фракций ПДФ и БЗК ($R^2 = 0.92$). Наблюдаемая зависимость закономерна, поскольку ПАУ отсутствуют в БЗК, следовательно их содержание для смеси определяется содержанием самой ПДФ в смеси, а увеличение содержания БЗК в смеси приводит к снижению содержания серы в гидроочищенной дизельной фракции.



Рис. 5.10. Зависимость содержания серы в гидроочищенной дизельной фракции от содержания ПАУ в смеси фракций
Как следует из проведенных экспериментов, гидроочистка смеси БЗК и ПДФ имеет наиболее выраженный положительный эффект в реакции ГДС соединений дизельной фракции при всех содержаниях БЗК, этот эффект увеличивается при повышении содержания его в смеси. При этом наблюдается перелом кривой при 15 % об. БЗК. Это объясняется тем, что в данном случае действуют два фактора: добавка бензина улучшает испаряемость ДТ, и, соответственно, углубляет ГДС. Однако, поскольку основное ингибирующее влияние на ГДС смеси ПДФ и БЗК оказывают олефины БЗК, их значительная концентрация при добавках бензина более 15 % об. начинает тормозить ГДС.

Следует отметить, что ГО смеси фракций на отечественном катализаторе не приводит к получению продуктов, отвечающих нормам Технического регламента, следовательно, необходима разработка высокоактивного катализатора гидроочистки с повышенной гидрирующей функцией.

5.5.2 Гидроочистка смеси прямогонной дизельной фракции и легкого газойля коксования

ЛГК переработке подвергается гидрогенизационной труднее прямогонных фракций нем большого из-за наличия В количества непредельных углеводородов (ароматических, олефиновых, диолефиновых и т.д.), смолистых веществ, азотсодержащих соединений, являющихся сильнейшими ингибиторами реакций гидродесульфуризации [181, 187]. Тем не менее, ЛГК в количестве до 10 % масс. смешивают с ПДФ для последующей гидроочистки с целью получения дизельного топлива. Систематические исследования по гидроочистке больших количеств ЛГК в смеси с ПДФ отсутствуют. Однако, повышение глубины переработки нефти и переработка тяжелых нефтей потребует использования больших количеств ЛГК в смеси с ПДФ. Результаты гидроочистки смесей ПДФ и ЛГК представлены в табл. 5.14.

Таблица 5.14

		Содержание в смеси фракций,		Йодное	Содержание в		Йодное
Наименование смеси	гидрогенизате, %				число		
	фракций	% масс.		число	Ν	масс.	
	S	ПАУ	смеси	S	ПАУ	низата	
	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

Результаты гидроочистки смеси ПДФ и ЛГК (t = 340° C, P = 3,5 МПа, K = 290 HM^{3}/M^{3} , ОСПС = 2,5 ч⁻¹)

При гидроочистке смесей ПДФ и ЛГК с увеличением доли ЛГК увеличивается (с 0,040 до 0,060% масс.) содержание серы в гидрогенизатах (**рис. 5.11**). Йодное число гидрогенизатов возрастает (от 0,79 до 1,25). Во всех гидрогенизатах примерно одинаковое содержание ПАУ. Увеличение содержания серы в гидрогенизатах при увеличении количества вводимого в смесь ЛГК обусловлено ингибирующим влиянием со стороны олефиновых углеводородов на реакции ГДС [216]. Наиболее выраженное влияние ЛГК на реакции ГДС проявляется при введении его в количестве 5 % об., при дальнейшем увеличении его содержания в смеси ПДФ и ЛГК остаточное содержание серы растет более плавно. Следовательно, целесообразно использование всего количества легкого газойля коксования в качестве компонента сырья одной из установок гидроочистки дизельных фракций, имеющихся на НПЗ.



Рис. 5.11 Остаточное содержание серы в $Д\Phi$ при совместной гидроочистке с ЛГК

Зависимость содержания серы в гидроочищенной дизельной фракции от йодного числа смеси фракций представлена на **рис. 5.12.** Из рисунка видно, что содержание серы в гидроочищенной дизельной фракции существенно зависит от содержания олефиновых и диеновых углеводородов в сырье гидроочистки (йодное число смеси).





Полученные на отечественном катализаторе результаты процесса гидроочистки свидетельствуют о необходимости разработки более активного катализатора с более высокой активностью в реакциях гидрирования.

Зависимость содержания ПАУ в гидроочищенной дизельной фракции от содержания серы в смеси фракций представлена на **рис. 5.13.** Увеличение содержания серы в смеси фракций ПДФ и ЛГК свидетельствует о росте содержания трудноудаляемых производных тиофена: бензтиофенов и дибензотиофенов.



Рис. 5.13 Зависимость содержания ПАУ в гидроочищенной дизельной фракции от содержания серы в смеси фракций

Реакции гидрогенолиза данных соединений и гидрирования ПАУ в составе дизельных фракций являются конкурирующими, следовательно увеличение содержания серосодержащих соединений в смеси фракций будет приводить к подавлению реакций гидрирования ПАУ и росту их содержания гидрогенизате. Возрастание степени гидрирования олефиновых в углеводородов при повышении содержания ЛГК в смеси фракций обусловлено ростом их содержания в сырье и высокой реакционной способностью. Следует также отметить, что существенный рост степени гидрирования олефиновых углеводородов (c 43.4 ло 78,2%) не сопровождался значительными изменениями R степенях гидродесульфуризации серосодержащих соединений и гидрирования ПАУ, что может служить косвенным доказательством того, что активные центры ГДС и гидрирования ПАУ и олефиновых углеводородов различны (по силе, либо по природе). Данное положение также подтверждается отсутствием зависимости содержания ПАУ в гидроочищенной дизельной фракции от йодного числа смеси фракций (рис. 5.14).



Рис. 5.14. Зависимость содержания ПАУ в гидроочищенной дизельной фракции от йодного числа смеси фракций

Содержание серы во всех полученных гидрогенизатах превышает требования Технического регламента.

Выводы по главе 5

1. Проведено исследование скорости и селективности реакций гидрогенолиза серо- и азотсодержащих соединений и степени гидрирования ПАУ в составе средних нефтяных фракций в присутствии сульфидных $Co(Ni)_6-Mo/\gamma-Al_2O_3$ катализаторов в зависимости от соединений – предшественников активной фазы - широкого ряда $H_{8-x}[X^{+x}(Mo_{12}O_{40})]\cdot nH_2O$, ГПК (где *X*=B, Si, P, Ti, V, Zn, Ge, Zr, Sn, Sb, Ce).

2. Показано, что существует тенденция уменьшения логарифма кажущейся константы скорости реакции ГДС серосодержащих соединений (для X= Ti, V, Zn, Ge, Zr, Sn, Sb, Ce) с ростом электротрицательности элемента (линейные коэффициенты корреляции для образцов, лежат в пределах от -0.62 до -0.78). Показано также, что существует тенденция увеличения константы скорости реакций ГДС и ГДА с ростом числа валентных электронов атомарного состояния гетероатома-металла. Селективность катализатора в отношении реакций ГДС, ГДА, ГИДА определяется типом гетероатома, с ростом температуры селективность растет в отношении реакции ГДС.

3. Проведен выбор исходных соединений для синтеза и способов синтеза катализаторов глубокой гидроочистки на основе ГПК Мо из прямогонных нефтяных фракций и фракций термокаталитических процессов. Активность полученных катализаторов не уступает активности промышленных импортных катализаторов.

4. Показана возможность получения гидрогенизата с цетановым числом 54 и содержанием серы менее 10 млн⁻¹ из ПДФ на Ni-W/Al₂O₃ катализаторе на основе гетерополисоединений. Найдено максимальное количество ЛГКК в составе смеси фракций, позволяющее получить стабильный гидрогенизат, соответствующий требования класса 5 технического регламента в одностадийном процессе гидроочистки на Ni-W/Al₂O₃ катализаторе (до 9 % об. ЛГКК) и в двухстадийном процессе (до 57 % об. ЛГКК).

5. Различается взаимное влияние олефиновых (диолефиновых) углеводородов и ПАУ в зависимости от фракционного состава смесей дистиллятов. Так для смесей более тяжелого вакуумного газойля и легкого газойля коксования в отличие от смесей прямогонной дизельной фракции и газойля коксования наблюдается легкого выраженная конкуренция олефиновых углеводородов и ПАУ в реакциях гидрирования.

6. При гидроочистке смеси бензина замедленного коксования и прямогонной дизельной фракции содержание серы в прямогонной дизельной фракции снижается при возрастании доли бензина замедленного коксования в исходной смеси до 40% об.

7. При совместной гидроочистке прямогонной дизельной фракции и легкого газойля коксования содержание серы в гидрогенизате возрастает по мере увеличения количества легкого газойля коксования в смеси фракций.

8. Проведенные исследования совместной переработки дистиллятов коксования с прямогонной дизельной фракцией показывают, что в результате данных процессов с использованием отечественного промышленного катализатора не могут быть получены компоненты товарных нефтепродуктов.

Глава 6. ГИДРОГЕНОЛИЗ И ГИДРИРОВАНИЕ КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЕЛЫХ И ОСТАТОЧНЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ В ПРИСУТСТВИИ Co(Ni)6-Mo(W)12/X//γ-Al2O3 КАТАЛИЗАТОРОВ

Ведущие фирмы по производству катализаторов имеют полную линейку катализаторов гидроочистки: бензиновых фракций. средних дистиллятов, вакуумных фракций. В гидроочистке бензиновых фракций используются отечественные катализаторы. В гидроочистке ΠДΦ используются практически полностью импортные катализаторы, однако ведется интенсивная работа над отечественными катализаторами. Что касается катализатора гидроочистки вакуумного газойля, то существующие отечественные катализаторы этого типа безнадежно устарели. В литературе имеются весьма немногочисленные сообщения отечественных авторов о начальной стадии работы над этими катализаторами. В связи с этим работа по выбору состава и способа синтеза катализатора ГО ВГ является актуальной, особенно для ГО смеси ВГ и ТГК.

6.1 Гидроочистка вакуумного газойля на сульфидных катализаторах: влияние пористой структуры

Пористая структура катализаторов процессов гидроочистки вакуумных фракций играют одну из ключевых ролей в их каталитическом действии. Это связано с трудностью массопереноса больших по размеру молекул, входящих в состав вакуумных газойлей, и повышенным коксообразованием в порах катализатора [590]. Диаметр пор носителя является одним из основных параметров катализаторов, влияющих на их активность [325]. Диаметр пор играет важную роль в общей каталитической активности, т.к. каталитически активные центры расположены главным образом внутри поры [591]. Некоторые исследователи считают, что для тяжелого сырья предпочтительны катализаторы с большим диаметром пор, т.к. размер пор характеризует доступность активной поверхности катализатора для крупных сложных молекул тяжелого нефтяного сырья [323, 324, 592, 593]. Однако, слишком

большой диаметр пор приводит к снижению площади поверхности, что также может привести к снижению активности катализатора [592]. По мнению [593, 594], основные трудности, связанные с гидроочисткой тяжелого сырья, помимо диффузионных затруднений, – быстрое закоксовывание и отложение металлов на катализаторе.

Пористая структура нанесенного катализатора в первую очередь определяется видом и характеристиками носителя, на основе которого он синтезирован, способом его модифицирования и введения активных компонентов [595]. Несмотря на то, что в качестве носителей катализаторов гидроочистки тяжелых фракций активно исследуются мезопористые силикаты (МСМ-41 [596], SBA-15 [597]), наиболее широко применяется γ -Al₂O₃; другие носители, такие как углеродные материалы, ZrO₂, SiO₂, TiO₂, пока не нашли промышленного применения [438].

6.1.1 Влияние пористой структуры носителей и катализаторов на результаты гидроочистки

Для исследования зависимости остаточного содержания серы в гидрогенизате и степени гидрирования ароматических углеводородов от пористой структуры носителя и катализатора, а также типа промотора (Ni или Co) синтезированы 6 образцов γ -Al₂O₃ с различными характеристиками пористой структуры (обозначены I - VI). 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. Физико-химические характеристики порошков AlOOH и обозначения носителей приведены в **табл. 6.1**.

Распределение пор по радиусам для синтезированных носителей представлено на **рис. 6.1**. Носитель I – наиболее тонкопористый, характеризуется явно выраженным максимумом в области 25 Å на кривой

распределения пор по радиусам, и, в отличие от остальных носителей, поры размером более 50 Å практически отсутствуют.

Таблица 6.1

	Содер-	Уд.	Насып-	Колич	ество час	тиц, %	Обозначен
Марка	жание	площадь	ная плот-	менее	Mallaa	Mallaa	ие
Alooh	Al_2O_3 ,	поверхно-	ность,	25	45 x m		носителя,
	мас.%	сти, м ² /г	г/см ³	МКМ	43 MKM	90 MKM	γ -Al ₂ O ₃
TH - 60	77,3	219	0,53	38,4	68,0	98,5	IV
TH - 80	77,6	203	0,46	43,3	74,3	100	V
TH - 100	79,1	165	0,40	41,0	73,8	99,8	VI

Характеристики порошков АЮОН

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 90Å.



Рис. 6.1. Распределение пор по радиусам для носителей I-VI

Для остальных носителей значения эффективного радиуса пор достаточно равномерно распределены в интервале 25-90 Å. Значения удельной площади поверхности и объема пор носителей приведены в **табл. 6.2**.

Таблица 6.2

	Удельный объем	Удельная площадь	
носитель	пор, см ³ /г	поверхности, м ² /г	
Ι	0,361	240	
II	0,642	430	
III	0,796	350	
IV	0,628	205	
V	0,815	180	
VI	0,901	175	

Удельная площадь поверхности и удельный объем пор носителей I-VI

Как следует из представленной таблицы, для синтезированных носителей происходит изменение пористой структуры в достаточно широком интервале. Так, удельный объем пор лежит в интервале от 0,361 до 0,901 см³/г, а удельная площадь поверхности – от 175 до 430 м²/г.

IV-VI Для носителей было проведено определение электроноакцепторной способности поверхности И протонодонорной способности гидроксильных групп методом инфракрасной спектроскопии диффузионного отражения. Для корректного определения провели предварительное дегидроксилирование серии образцов при температуре 650°С [536]. В спектре диффузного отражения адсорбированного на образцах у-Al₂O₃ CO наблюдаются две полосы поглощения, соответствующих карбонильным комплексам с льюисовскими кислотными центрами (ЛКЦ) разной силы (рис. 6.2). Полоса при 2235 см⁻¹ соответствует достаточно сильным ЛКЦ, полоса при 2206-2211 см⁻¹ соответствует ЛКЦ средней силы [578]. Бренстедовскую кислотность характеризует сдвиг максимума полосы поглощения ОН-групп при адсорбции бензола, который не превышает 150 см⁻¹. Это соответствует слобокислотным гидроксильным группам. Заметной бренстедовской кислотности нет. Полоса поглощения при 2267 см⁻¹ соответствует адсорбции СО через атом кислорода. Доля такой формы

адсорбции может достигать 5% от общего числа адсорбированных молекул CO, и данная полоса считается неинформативной.



Рис. 6.2. Спектры диффузионного отражения носителей IV-VI

Спектры диффузного отражения для всех носителей практически идентичны. Количественное сравнение спектров показывает, что разница концентрации ЛКЦ между этими образцами не превышает ошибку измерения в 20%. На основании проведенных исследований кислотности можно сделать вывод, что вклад кислотности носителей в каталитические свойства синтезированных образцов катализаторов гидроочистки одинаков для всех образцов.

Однократной пропиткой образцов γ-Al₂O₃ растворами соединений активных компонентов приготовлены Ni(Co)Mo/Al₂O₃ катализаторы. В зависимости от промотора (Co или Ni) и носителя (I-VI) введены соответствующие обозначения катализаторов (**табл. 6.3**).

Как следует из данных, представленных в таблице, синтезированные образцы содержат приблизительно равные количества оксидов металлов, 16,8-18,0 % масс. МоО₃, 4,7-5,0 СоО и 4,6-5,1 % масс. NiO. При переходе от носителей к оксидным катализаторам (**рис. 6.3**) удельная площадь поверхности и объем пор снижаются, причем наибольшее снижение наблюдаются для носителя VI.

Таблица 6.3

Mo	Обозначение	Сод	ержани	ие в	Характе	ристики пор	ристой ст	руктуры
JNG	катализатора	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
7	CoMo/IV	16,8	-	4,6	125	0,364	-	69
8	CoMo/V	18,0	-	5,1	110	0,370	-	79
9	CoMo/IV	17,4	-	4,9	80	0,384	-	99

Характеристики Ni(Co)Mo/Al₂O₃ катализаторов в оксидной форме

Различия в объеме пор, имеющиеся у носителей, нивелируются как для NiMo, так и для CoMo – катализаторов в оксидной форме. Кроме этого, для образцов, синтезированных с Ni в качестве промотора, наблюдается бимодальная пористая структура с дополнительными порами радиусом 18-30 Å (**рис. 6.3**), для CoMo – катализаторов вторичная пористая структура обнаружена не была.



Рис. 6.3. Распределение пор по радиусам: а) NiMo/I-VI оксидные катализаторы, б) CoMo/I,II,III оксидные катализаторы

Сульфидирование проводилось для непрокаленных катализаторов. Т.к. в составе пропиточного раствора присутствовала лимонная кислота и использовались органические соли Ni(Co), то в процессе сульфидирования образовывались отложения кокса (**рис. 6.4 а, б** вторичные поры в отложениях кокса в области 19 Å).



Рис. 6.4. Распределение пор по радиусам: а) NiMo/I,II,III сульфидные катализаторы, б) CoMo/I,II,III сульфидные катализаторы в) NiMo/I,II,III катализаторы после испытания, г) CoMo/I,II,III катализаторы после испытания.

Отсутствие аналогичных пиков на порограммах образца отработанного катализатора (**рис 6.4 а, б**) 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. В случае образцов на основе носителей V и VI пористая структура коксовых отложений сульфидных образцов практически полностью сохраняется в отработанных

образцах за счет механической недоступности внутренней поверхности гранулы для крупных молекул-коксогенов сырья.

Каталитическая активность синтезированных катализаторов была определена в процессе гидроочистки вакуумного газойля (характеристика сырья приведена в разделе 3.1), которая проводилась при следующих условиях: t = 360, 390, 420°C, P = 5,0 МПа, K = 1000 нм³/м³, ОСПС = 1 ч⁻¹, фракция катализатора 0,5-0,25 мм, загрузка 27 см³. Сульфидирование проведено в отдельном реакторе (глава 2, раздел 2.2.3). На каждом из режимов отобрано не менее 6 проб (по 1 часу каждая).

Полученные результаты определения содержания серы и ПАУ в гидрогенизатах, полученных в процессе гидроочистки ВГ на катализаторах различного состава и пористой структуры, представлены в табл. 6.4. Остаточное содержание серы для различных катализаторов значительно отличается (при t 390°C 0,029% масс. для NiMo/IV образца и 0,297% масс NiMo/I), при этом абсолютные значения остаточного содержания ПАУ различаются в меньшей степени. При возрастании температуры степень ГДС непрерывно растет и в среднем составляет при 360°С – 90%, 390°С – 98%, 420°С – 99%. Для различных носителей СоМо-катализаторы проявляют несколько более высокую активность в реакциях ГДС по сравнению с аналогичными NiMo-образцами (при t 420°C остаточное содержание серы в гидрогенизатах CoMo(IV-IV) катализаторов 0,011, 0,015 и 0,021% масс., в NiMo – 0,013, 0,019 и 0,021% масс. соответственно). NiMo-катализаторы более активны в реакциях гидрирования ПАУ (при t 390°C остаточное содержание бициклических ароматических углеводородов для NiMo/IV образца 2,26% против 4,23% для CoMo/I). Зависимости k_{ГЛС} и гидрирования ПАУ от размера эффективного радиуса пор при всех температурах носят экстремальный характер.

Самую высокую ГДС активность проявил образец IV с эффективным радиусом пор 70Å (рис.6.5). В случае степени гидрирования ПАУ (рис. 6.6)

наблюдается ее значительное снижение при переходе от температуры 360 к температуре 420°С.

VI катализаторах

Таблица 6.4

Обозначение	Температура,	Содержание в гидрогенизатах, % мас		
катализатора	°C	S	БАУ*	ТАУ**
	360	0,683	3,00	2,54
NiMo/I	390	0,297	3,04	2,48
	420	0,073	3,70	2,79
	360	0,367	2,19	1,55
NiMo/II	390	0,133	2,55	2,22
	420	0,041	3,40	2,94
	360	0,274	2,29	1,92
NiMo/III	390	0,067	2,56	2,21
	420	0,017	3,31	2,85
	360	0,176	2,60	2,70
NiMo/IV	390	0,029	2,26	2,09
	420	0,013	3,31	3,02
	360	0,193	2,82	2,59
NiMo/V	390	0,039	2,35	1,73
	420	0,019	4,71	3,10
	360	0,450	3,30	2,86
NiMo/VI	390	0,099	3,05	2,74
	420	0,029	4,75	3,78
	360	0,130	3,56	2,53
CoMo/IV	390	0,025	4,23	2,64
	420	0,011	4,11	3,04
	360	0,180	2,96	2,78
CoMo/V	390	0,046	2,83	2,53
	420	0,015	4,68	3,62
	360	0,300	3,10	2,22
CoMo/VI	390	0,056	2,76	2,26
	420	0,021	4,37	3,01

Содержание серы и ПАУ в гидрогенизатах, полученных на NiMo/I-VI и CoMo/IV-

*бициклические ароматические углеводороды

** трициклические ароматические углеводороды

При рабочих температурах процесса гидроочистки вакуумного газойля более 400°С возможно достижение показателей степени ГДС 99% и выше (что соответствует уровню 200 млн⁻¹ 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.



Рис. 6.5. Зависимость k_{ГДС} от эффективного радиуса пор NiMo/I-VI катализаторов

Рис. 6.6. Зависимость степени гидрирования ПАУ от эффективного радиуса пор NiMo/I-VI катализаторов

6.1.2 Влияние пористой структуры на морфологию сульфидной фазы образцов после сульфидирования и испытания

Морфология сульфидной фазы исследована методом ПЭМ ВР. Активная фаза этих катализаторов состоит из слоев NiMoS. Такое строение активной фазы характерно для всех сульфидных катализаторов на основе $Mo(W)S_2$, декорированных Co(Ni). [11]. Расчет геометрических параметров слоев активной фазы [573] представлен в табл. 6.5.

Таблица 6.5

Обозначение	<u> </u>	$\overline{\mathbf{N}}$	n	M _e	M _c	M _T	f_e	f_c	f
катализатора		1		-	_	-	-		
NiMo/IV	4	2,3	6,75	65,55	13,80	270,11	24,27	5,11	4,75
NiMo/V	4,5	2,3	7,53	76,33	13,80	341,70	22,34	4,04	5,53
NiMo/VI	4,4	2,5	7,38	80,63	15,00	355,12	22,70	4,22	5,38

Геометрические характеристики сульфидной фазы NiMo/IV-VI катализаторов

Значения средней длины слоев активной фазы и среднего числа упаковок для разных катализаторов близки друг к другу и составляют 4,0 нм и 2,3; 4,5 нм и 2,3; 4,4 нм и 2,5 для NiMo/IV-VI образцов соответственно.

Распределение числа слоев сульфидной фазы по их длине представлено на рис. 6.7.



Рис. 6.7. Распределение слоев сульфидной фазы по длине

Полученные результаты показывают, что морфология активной фазы катализаторов NiMo/IV-VI практически одинакова; следовательно, роль в проявляемых каталитических свойствах играет только эффективный радиус пор и удельная площадь поверхности.

Для катализаторов после испытаний проведено исследование коксовых отложений методом ДТА-ТГА (**табл. 6.6, рис. 6.8**).

Таблица 6.6

Образец	Темпе экзопи	ратура 1ка, °С	Потеря массы, %	
	t_2	t_1	пик 1	пик 2
NiMo/IV	321	399	10.2	16.8
NiMo/V	329	401	9.7	19.5
NiMo/VI	338	416	6.8	28.8

ДТА-ТГА анализ NiMo/IV-VI катализаторов





Как следует из представленных дериватограмм, максимумы экзопиков окисления сульфидной серы приходятся на одинаковые температуры (приблизительно 320°C), максимумы экзопиков окисления коксовых отложений для узкопористого и среднепористого образцов – на температуры 390°С, экзопик окисления коксовых отложений наиболее широкопористого образца приходится на 410°C, что свидетельствует о более высокой плотности коксовых отложений в нем. Для серии катализаторов, испытанных в одинаковых условиях, это может свидетельствовать о доступности внутренней поверхности гранулы для более высоко конденсированных и непредельных молекул – коксогенов сырья. Интегральная потеря массы отработанных катализаторов различна для образцов и согласуется с результатами определения содержания углерода в образцах (табл. 6.7).

Таблица 6.7

Катализатор	NiMo/IV	NiMo/V	NiMo/VI
Содержание серы, % масс.	6,5	4,1	8,7
Содержание углерода, % масс.	6,1	8,1	10,0

Содержание серы и углерода на NiMo/IV-VI катализаторах после испытания

Полученные данные можно интерпретировать с учетом [598]. Авторами показано, что при гидроочистке вакуумных фракций основным коксогеном являются асфальтены, при этом отмечается, что интенсивному закоксовыванию подвергаются поры с эффективным диаметром более 250Å. В катализаторах после испытания доля пор в интервале 50-100Å увеличилась (по-видимому, за счет покрытия коксом внутренней поверхности пор большего диаметра). Доля пор диаметром < 50Å изменилась в минимальной степени, что может быть свидетельством в пользу того, что поры имеющие диаметр менее 50-70 Å практически не подвергаются закоксовыванию асфальтенами. В работе [599] приведены геометрические характеристики среднего агрегата асфальтенов. Его диаметр составляет около 59 Å, что обуславливает возникновение диффузионных затруднений для асфальтенов при использовании носителей с меньшим эффективным диаметром пор. Это выражается в увеличении каталитической активности в реакциях ГДС и для катализаторов с диаметром пор менее 60 Å, гидродеазотирования поскольку асфальтены в таком случае не являются конкурентами при адсорбции серосодержащих азотсодержащих соелинений И сырья. Следовательно, на катализаторах с диаметром пор менее 60 Å увеличивается скорость реакций ГДС и гидродеазотирования.

Морфология активной фазы для NiMo/IV катализатора до и после испытания исследована методом ПЭМ ВР. Снимки образцов представлены на **рис. 6.9**. Как видно из приведенных фотографий, активная фаза этих катализаторов состоит из мультислойных упаковок фазы "NiMoS", характерной для всех сульфидных катализаторов на основе Mo(W)S₂. Результаты расчета геометрических параметров активной фазы приведен на **рис. 6.10**.



Рис. 6.9. ПЭМ ВР изображение активной фазы катализатора NiMo/IV

а – после сульфидирования, б – после испытания





Для катализатора после испытаний наблюдается увеличение средней длины слоев (с 3,97 до 4,98 нм) и среднего числа слоев в упаковках (с 2,26 до 2,61) по сравнению с образцом после сульфидирования.

6.2 Каталитическая активность NiMo_nW_{12-n} катализаторов в гидроочистке вакуумного газойля

Синтезированные катализаторы были испытаны в процессе гидроочистки вакуумного газойля (характеристика сырья приведена в разделе 3.1). Гидроочистка проводилась при t = 360, 390°C, P = 5,0 МПа, K = $1000 \text{ нм}^3/\text{m}^3$, ОСПС = 1 ч^{-1} , фракция катализатора 0,5-0,25 мм, загрузка 27 см³. Сульфидирование проведено в отдельном реакторе (глава 2, раздел 2.2.3). На каждом из режимов отобрано не менее 6 проб (по 1 часу каждая). Активность катализаторов оценивалась по ГДС и степени гидрирования ПАУ.

Полученные результаты представлены на **рис. 6.11**. Как следует из данных на **рис. 6.11 а**, ГДС активность росла при переходе от соотношения $Mo/W = 1/0 \kappa 1/1$, затем наблюдалось ее снижения до мольного соотношения Mo/W = 0/1. Наибольшую ГДС проявил катализатор с мольными соотношением Mo/W = 1/1. Из данных на **рис. 6.11 б** видно, что максимальную гидрирующую активность также проявил $Ni_6Mo_6W_6$ катализатор с мольным соотношением Mo/W = 1/1при испытаниях при температуре 360 °C.



Рис. 6.11. k_{ГДС} (а), степень гидрирования ПАУ (б) вакуумного газойля в зависимости от мольного отношения Мо/W

В процессе гидроочистки вакуумного сырья смешанные Мо-W системы показывают более высокую активность, чем отдельно Мо- или W- содержащие катализаторы. Наибольшую активность как в ГДС, так и в гидрировании ПАУ проявил Ni₆Mo₆W₆-образец. Высокая гидрирующая активность катализатора с мольным отношением Mo/W = 1/1 может быть так же объяснена бо́льшим числом активных центров, как реберных, так и угловых. Гидрирующая активность образцов с мольным соотношением Mo/W = 1/1, 1/2, 0/1 сравнима при температуре 390°C, для образцов Ni₆Mo₁₂ и Ni₆Mo₈W₄ она ниже при 360 и 390°C, чем для остальных катализаторов, что показывает более высокую гидрирующую активность W по сравнению с Мо.

6.3 Каталитическая активность NiMo_nW_{12-n} катализаторов в гидроочистке смеси вакуумного газойля с деасфальтизатом и тяжелым газойлем коксования

6.3.1 Кинетические исследования реакций гидродесульфуризации

Показано, что превращение серосодержащих соединений удовлетворительно описывается кинетической моделью псевдовторого порядка. Линеаризации полученных данных в координатах «-r/k-время контакта», а так же в аррениусовых координатах представлены на **рис. 6.12** Корректность данного вывода подтверждена путем расчета критерия Фишера [613] для исследованной системы (табл. 6.8). Для исследованных систем рассчитаны константы скорости реакций гидродесульфуризации (**рис.6.13**).



а









В











Д

Рис. 6.12 Линеаризация кинетических данных реакций ГДС в степенной модели 2,0-порядка, полученных в процессе гидроочистки для: а - Ni6-PMo12 катализатора, б - Ni₆Mo₆W₆ катализатора, в - Ni₆Mo₄W₈ катализатора, г - Ni₆W₁₂катализатора, д – промышленного катализатора: в зависимости от условного времени контакта в аррениусовских координатах. Условия эксперимента:проточный реактор, T=633; 663; 693 К, P=5.0 МПа, OCПC=0,5; 1,0; 2,0; 4,0 ч⁻¹,соотношение H₂/сырье = 1000 нм³/м³ сырья.

Как следует из представленного рисунка, линеаризация, выполненная в координатах «-r/k-время контакта» для всех температур и времен контакта в проведенном исследовании демонстрирует высокую адекватность модели псевдовторого порядка с квадратом критерия Пирсона на уровне 0,9906-0,9998.

Таблица 6.8

Температура/Катализатор	360°C	390°C	420°C
Ni ₆ -PMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	0,89	0,89	0,64
Ni ₆ -PMo ₆ W ₆ /Al ₂ O ₃	0,70	2,28	0,82
Ni ₆ -PMo ₄ W ₈ /Al ₂ O ₃	1,16	2,03	1,58
Ni ₆ -PW ₁₂ /Al ₂ O ₃	1,02	0,91	0,90
Промышленный образец	1,00	0,92	0,75

Опытные значения критерия Фишера

Расчетные значения критерия Фишера, представленные в **табл. 6.8** показывают работоспособность принятой кинетической модели реакций гидродесульфуризации. Минимальное значение критерий Фишера принимал на уровне 0,70, максимальное значение критерия Фишера составило 2,28, что не превышало допустимого уровня для уровня значимости 0,05.

Поскольку все синтезированные образцы содержали одинаковое общее количество (моль) металлов, а образец сравнения содержал большее количество металлов, то для корректного сравнения активностей образца синтезированных образцов И сравнения были рассчитаны

приведенные константы скорости реакции гидродесульфуризации для образца сравнения.





Как следует ИЗ представленных графиков, наиболее высокой гидродесульфуризующей активностью обладал Ni₆Mo₁₂ образец, по своей активности он превосходит промышленный образец при всех температурах испытания. Среди триметаллических образцов большую активность при высокой температуре проявил Ni₆Mo₄W₈. Для остальных температур образцы демонстрировали сравнимую активность. Полученные результаты согласуются с данными, полученными для систем «ДБТ-нафталин-толуол» и «ДБТ-хинолиннафталин-толуол», но отличаются от порядка активностей, полученного для систем «ДБТ-хинолин-толуол» и «ДБТ-толуол». Данные отличия, по-видимому, могут быть объяснены следующим образом. Для образцов, имеющих большее количество (или более сильных) льюисовских кислотных центров, что следует для всех образцов, содержащих W на основании данных ТПД, ДТА-ТГА и активности катализаторов в реакциях гидрирования, более вероятна прочная адсорбция тяжелых конденсированных компонентов сырья (смолы, частично асфальтены, асфальтогеновые кислоты и т.д.). Данные соединения допируют электронную плотность к активной фазе катализатора и подавляют ее гидродесульфуризующую активность [37] Возможность таких взаимодействий показана на примере модифицирования носителя оксидом фосфора [540]. Переносить водород данные соединения, по-видимому, не могут по двум причинам. Первая состоит в том, что они достаточно прочно адсорбированы (поскольку соединения гетероатомные и включают, как правило, несколько ароматических фрагментов [614]), не исключена и полицентровая адсорбция, а перемещение по поверхности носителя для этих соединений проблематично, поскольку допирование электронной плотности в носитель приводит к снижению подвижности SH-групп, и невозможности перемещения «SH-группа - льюисовский кислотный центр». Таким образом, для катализаторов, имеющих меньшее количество льюисовских кислотных центров (или меньшей силы) в условиях гидроочистки реального нефтяного сырья реализуются меньшие по своей величине эффекты ингибирования за счет адсорбции соединений на носителе, что и приводит к изменению положения катализаторов в ряду активностей.

Значения наблюдаемой энергии активации реакций гидродесульфуризации представлены в табл. 6.9.

Таблица 6.9

Катализатор	Наблюдаемая энергия активации, кДж/моль
Ni ₆ Mo ₁₂	141,0±12,7
Ni ₆ Mo ₆ W ₆	122,1±10,9
Ni ₆ Mo ₄ W ₈	148,6±13,4
Ni ₆ W ₁₂	138,8±12,5
Промышленный образец	136,5±12,3

Наблюдаемая энергия активации реакций гидродесульфуризации

Как следует из представленной таблицы, максимальное значение наблюдаемой энергии активации определено для $Ni_6Mo_4W_8$ катализатора, минимальное значение было найдено для $Ni_6Mo_6W_6$. Сравнение полученных значений энергии активации с литературными данными [67] показывает достаточно хорошую согласованность. Так, из литературных данных известно,

что для модели реакции 2,0 порядка для гидродесульфуризации фракции 484-870 и 559-814К получены значения энергии активации реакции ГДС 129,6 и 151,0 кДж/моль, а в работе [107] при обобщении литературных данных показано, что энергия активации ГДС может варьироваться от 29,0 до 45,1 ккал/моль (121,51-188,97 кДж/моль).

6.3.2 Кинетические исследования реакций гидродеазотирования

Показано, что превращение азотсодержащих соединений удовлетворительно описывается моделью псевдопервого порядка. Линеаризации полученных данных в координатах «-r/k-время контакта», а так же в аррениусовых координатах представлены на **рис. 6.14**. Корректность данного вывода подтверждена путем расчета критерия Фишера [613] для исследованной системы (**табл. 6.10**). Для исследованных систем рассчитаны константы скорости реакций гидродесульфуризации (**рис.6.15**).







б



Рис. 6.14 Линеаризация кинетических данных реакции ГДА в степенной модели 1,0-порядка, полученных в процессе гидроочистки для: а - Ni₆-PMo₁₂ катализатора, б - Ni₆-PMo₆W₆ катализатора, в - Ni₆-PMo₄W₈катализатора, г - Ni₆-PW₁₂ катализатора, д – промышленного катализатора: в зависимости от условного времени контакта и в аррениусовских координатах. Условия эксперимента: проточный реактор, T=633; 663; 693 K, P=5.0MПа, OCПC=0,5; 1,0; 2,0; 4,0 ч⁻¹, соотношение H₂/сырье = 1000 нм³/м³ сырья.

Как следует из представленного рисунка, линеаризация, выполненная в координатах «-r/k-время контакта» для всех температур и времен контакта в проведенном исследовании демонстрирует высокую адекватность модели псевдопервого порядка с квадратом критерия Пирсона на уровне 0,9692-0,9992.

Таблица 6.10

Температура/Катализатор	360°C	390°C	420°C
Ni ₆ -PMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	1,01	1,25	2,05
Ni ₆ -PMo ₆ W ₆ /Al ₂ O ₃	1,45	1,79	1,69
Ni ₆ -PMo ₄ W ₈ /Al ₂ O ₃	1,57	1,94	2,14
Ni ₆ -PW ₁₂ /Al ₂ O ₃	2,39	1,68	1,42
Промышленный образец	2,26	1,86	2,35

Опытные значения критерия Фишера для ГДА

Расчетные значения критерия Фишера, представленные в **табл. 6.10** показывают работоспособность принятой кинетической модели реакций гидродеазотирования. Минимальное значение критерий Фишера принимал на уровне 1,01, максимальное значение критерия Фишера составило 2,39, что не превышало допустимого уровня для уровня значимости 0,05.

Поскольку все синтезированные образцы содержали одинаковое общее количество (моль) металлов, а образец сравнения содержал большее корректного сравнения количество металлов. то для активностей синтезированных образцов И образца сравнения были рассчитаны приведенные константы скорости реакции гидродеазотирования для образца сравнения.



^{*-}приведенные константы скорости

Рис. 6.15 Константы скорости реакций гидродеазотирования

Как представленных графиков, наиболее высокой следует ИЗ гидродеазотирующей активностью обладал Ni₆Mo₄W₈ образец, по своей образцом. Образцы активности ОН сравним С промышленным триметаллических катализаторов проявили большую активность, чем биметаллические Ni_6Mo_{12} и Ni_6W_{12} катализаторы во всем интервале температур. Полученные результаты согласуются с данными по гидрированию хинолина, полученными для систем «хинолин-ДМДС-толуол» и «ДБТ-хинолин-толуол», что отвечает механизму реакции азотсодержащих соединений, в котором первой стадией является гидрирование ароматического кольца с последующим деазотированием полученного интермедиата. Сравнение с системой «ДБТхинолин-нафталин-толуол» демонстрирует важность оптимального сочетания функций гидрогенолиза и гидрирования, реализуемой активной фазой в наиболее реакциях гидродеазотирования: активный реакциях ΗИ В гидродесульфуризации Ni_6Mo_{12} , наиболее ΗИ активный В реакциях гидрирования $Ni_6Mo_6W_6$ в отличие от $Ni_6Mo_4W_8$ не продемонстрировали высокой гидродеазотирующей активности в процессе гидрооблагораживания реального нефтяного сырья.

Значения наблюдаемой энергии активации реакций гидродеазотирования представлены в табл. 6.11

Таблица 6.11

Катализатор	Наблюдаемая энергия активации, кДж/моль
Ni ₆ Mo ₁₂	68,2±6,1
Ni ₆ Mo ₆ W ₆	69,6±6,3
Ni ₆ Mo ₄ W ₈	73,2±6,6
Ni ₆ W ₁₂	76,6±6,9
Промышленный образец	62,9±5,6

Наблюдаемая энергия активации реакций гидродеазотирования

Как следует из представленной таблицы, максимальное значение наблюдаемой энергии активации определено для Ni₆Mo₄W₈ катализатора, минимальное значение было найдено для промышленного образца. Сравнение полученных значений энергии активации с литературными данными [67] показывает достаточно хорошую согласованность. Так, из литературных реакции 1.0 данных известно, ЧТО для модели порядка ДЛЯ фракции 533-865K получено значение гидродесульфуризации энергии активации реакции ГДА 79,0 кДж/моль, а в работе [107] при обобщении литературных данных показано, что энергия активации ГДА может варьироваться от 20,2 до 31,0 ккал/моль (84,65-129,89 кДж/моль).

6.3.3 Исследования закономерностей реакций гидрирования ароматических углеводородов

Результаты исследование активности в реакциях гидрирования ПАУ синтезированных образцов катализаторов представлены на **рис. 6.16**



Рис. 6.16 Содержание ПАУ в гидрогенизатах, полученных в процессе гидроочистки для: а – Ni_6 - PMo_{12} , б – Ni_6 - PMo_6W_6 , в – Ni_6 - PMo_4W_8 , г – Ni_6 - PW_{12} катализатора, д – промышленногокатализатора. Условия эксперимента: проточный реактор, T=633; 663; 693 К, P=5.0MПа, ОСПС=0,5; 1,0; 2,0 ч⁻¹, соотношение H₂/сырье = 1000 нм³/м³ сырья.

Как следует из представленных графиков, Ni₆Mo₁₂ образец проявил наименьшую гидрирующую активность по сравнению с остальными образцами катализаторов. Максимальное содержание ПАУ в гидрогенизатах данного

образца составляло 11% масс., минимальное – 6 % масс. Следует отметить, что содержание ПАУ в гидрогенизате достаточно близко к содержанию ПАУ в исходном сырье (11,7 % масс.). Данное положение может быть объяснено деструкцией тяжелых компонентов сырья (смол, частично асфальтенов, асфальтогеновых кислот) с образованием дополнительного количества ПАУ [15]. Поэтому количество ПАУ, обнаруживаемое в катализатах будет являться результатом двух классов реакций – гидрирования и гидрогенолиза. В свою очередь результирующая будет определяться как ОСПС, так и температурой процесса.

Для Ni₆Mo₁₂ образца был выполнен анализ гидрогенизатов методами определения плотности и коэффициента преломления, по полученным значениям рассчитан интерцепт рефракции (**табл. 6.12**). Сравнение значения интерцепта рефракции с литературными данными [**127**] позволяет заключить, что преимущественно в составе полученных гидрогенизатов находятся нафтеновые и нафтено-ароматические углеводороды. Очевидно, что в соответствии с температурами выкипания фракции, а так же реакциями гидрирования ПАУ данные углеводороды преимущественно должны иметь конденсированные циклы, что обуславливает обратимость их гидрирования при повышенных температурах. Аналогичные закономерности были найдены ранее для масляных дистиллятов в процессе гидроочистки [**440**].

Таблица 6.12

Катализатор	Температура, °С	ОСПС,ч ⁻¹	Интерцепт		
Ni ₆ - PMo ₁₂ /Al ₂ O ₃	360	4,0	1,0493		
		2,0	1,0408		
		1,0	1,0419		
		0,5	1,0420		
	390	4,0	1,0405		
		2,0	1,0410		
		1,0	1,0366		
		0,5	1,0417		

Интерцепт рефракции

Активность Ni₆Mo₁₂ образца в реакциях гидрирования согласуется с меньшей концентрацией и силой льисовских кислотных центров, полученных согласно данным ТПД и большими количеством и конденсированностью коксовых отложений согласно данным ДТА-ТГА.

Наибольшей гидрирующей активностью среди представленных образцов обладает Ni₆Mo₄W₈ катализатор. Как следует из представленных графиков, максимальное содержание ПАУ на данном катализаторе составляет порядка 8 % масс., минимальное – 6%масс. Гидрирующая активность данного образца сравнима с промышленным образцом, при этом содержание металлов в промышленном образце выше.



Коксуемость гидрогенизатов представлена на рис. 6.17

Рис. 6.17 Коксуемость гидрогенизатов, полученных в процессе гидроочистки Условия эксперимента: проточный реактор, T=633 K, P=5,0MПa, OCПC=0,5; 1,0; 2,0 ч⁻¹, соотношение H_2 /сырье = 1000 нм³/м³ сырья.

Для определения коксуемости отобраны гидрогенизаты, полученные при температуре процесса гидроочистки 360°С, что обусловлено предельным значением коксуемости (0,05 % масс.), определение которой возможно по методу Рамсботтома.

Как следует из представленного, графика наибольшей коксуемостью обладал гидрогенизат, полученный на Ni₆Mo₁₂ катализаторе, что согласуется

с более низкой гидрирующей активностью образца в процессе гидроочистки, данными ТПД и ДТА-ТГА. Промышленный образец позволил получить гидрогенизат с наименьшим значением коксуемости во всем интервале значений ОСПС. Учитывая промышленные требования к качеству сырья процесса каталитического крекинга по коксуемости, все гидрогенизаты, полученные при ОСПС = $0,54^{-1}$ (360°C) и при более высоких температурах, могут перерабатываться на установках [168, 588, 597].

6.3.4 Исследования физико-химических характеристик катализаторов и их взаимосвязь с закономерностями превращения соединений тяжелых нефтяных фракций

Элементный состав синтезированных катализаторов представлен в табл. 6.13

Таблица 6.13

Содержание активных компонентов в синтезированных катализаторах

Катализатор	Содержание, % масс.			
Rutumsutop	NiO	MoO ₃	WO ₃	
Ni ₆ PW ₁₂	2,6	-	20,0	
$Ni_6PMo_2W_{10}$	2,7	2,1	16,7	
$Ni_6PMo_4W_8$	2,8	4,1	13,3	
Ni ₆ PMo ₆ W ₆	2,7	6,2	9,9	
Ni ₆ PMo ₈ W ₄	2,6	8,3	6,7	
$Ni_6PMo_{10}W_2$	2,8	10,3	3,3	
Ni ₆ PMo ₁₂	2,6	12,4	-	
Промышленный	3.8	19.0	-	
образец	-,0	,0		

и образце сравнения

Как следует из данных таблицы, постоянство мольного содержания металлов-предшественников сульфидной фазы было выдержано для

синтезированных образцов, содержание промотора варьировалось в узких пределах от 2,6 до 2,8% в расчете на NiO. Содержание металлов в образце сравнения было выше на 35-46% отн. по NiO и на 53% отн. по MoO₃.

Результаты определения текстурных характеристик образцов представлены в **табл. 6.14**

Как следует из данных таблицы, все образцы исследованных катализаторов имели сравнимые значения площади поверхности, варьирующиеся от 119 до 256 м²/г, что является типичными значениями площади поверхности для катализаторов гидроочистки вакуумных газойлей [595], эффективный радиус пор варьировался от 17 до 43 Å, удельный объем пор от 0,186 до 0,485. Наибольшие значения эффективный радиус пор и удельный объем пор принимали для образца сравнения.

Таблица 6.14

Катализатор (носитель)	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Эффективный радиус, Å	Удельный объем пор, см ³ /г
Носитель	345	55	0,518
Ni ₆ -PW ₁₂	252	17	0,316
Ni ₆ -PMo ₂ W ₁₀	184	18	0,272
Ni ₆ -PMo ₄ W ₈	131	19	0,206
Ni ₆ -PMo ₆ W ₆	119	17	0,186
Ni ₆ -PMo ₈ W ₄	142	19	0,215
Ni ₆ -PMo ₁₀ W ₂	191	17	0,284
Ni ₆ -PMo ₁₂	256	17	0,366
Промышленный образец	182	43	0,485

Текстурные характеристики носителя и катализаторов

Изменение пористой структуры в серии носило закономерный характер. При нанесении активных компонентов происходило уменьшение
площади поверхности, эффективного радиуса и удельного объема пор, что блокированием обусловлено активным компонентом части порового пространства [588]. Характер изменения удельной площади поверхности носил немонотонный характер. Наибольшая потеря площади поверхности наблюдалась для образца Ni₆Mo₆W₆, она составила практически 66 %, наименьшая потеря площади поверхности наблюдается для образцов Ni₆W₁₂ – 27%. Эффективный радиус пор при нанесении для всех образцов серии 17-19Å. уменьшался с 55 до Объем пор изменялся немонотонно. Максимальная потеря объема пор наблюдалась для Ni₆Mo₆W₆ образца, минимальная – для Ni₆Mo₁₂ образца.

Катализаторы в оксидной форме исследовали методами ТПД и ТПВ (рис. 6.18, 6.19)



Рис. 6.18 ТПД-кривые исследуемых образцов

При исследовании оксидных образцов катализаторов было найдено три типа кислотных центров: максимум при 200-250°С согласно [615] это льюисовские кислотные центры, предположительно принадлежащие носителю [616], при температурах порядка 400-500°С (плечо) бренстедовские кислотные центры [617] и при температурах 600-800°С, кислотные центры предшественников активной фазы катализатора [618].

Введение W приводит к увеличению силы льюисовских кислотных центров (смещение низкотемпературного пика при 200°C в более

высокотемпературную область), что согласуется с данными по кислотности ГПК [495] и может свидетельствовать о взаимодействии ГПК с гидроксильными группами носителя, приводящему к изменению кислотных свойств всей поверхности носителя [619].

Анализ кривых процесса десорбции в области 620-630°С для исследованных образцов показывает, что для Ni_6W_{12} , $Ni_6Mo_6W_6$, $Ni_6Mo_4W_8$ катализаторов в отличие от Ni₆Mo₁₂ отсутствует выраженный пик десорбции, что может свидетельствовать об отсутствии в составе катализатора сегрегированных фаз ГПК, и, что более вероятно, ГПК исходных составов. На кривых ТПВ (рис.6.19) наблюдаются три пика восстановления при 320-500, 540-650 и 800-1100°С, что соответствует восстановлению октаэдрически координированных соединений Мо; октаэдрически координированных соединений Wи тетраэдрически координированных соединений Мо; и тетраэдрически координированных соединений W соответственно [620-624]. Для всех образцов наблюдается переход ТПВ-кривой в отрицательную область. ЧТО может объясняться выделением газа при разложении органического комплексона в области температур 480-550°С.



Рис. 6.19 ТПВ-кривые исследуемых образцов

Для наблюдается образцов NiMo₆W₆И NiMo₄W₈ снижение на 20°Стемпературы восстановления катализатора В низкотемпературной (соответствует полимолибдатов области восстановлению И поливольфраматов) по сравнению с остальными образцами, что согласуется с более высокой каталитической активностью, наблюдаемой как в реакциях модельных соединений, так в превращениях нефтяной фракции. Данный эффект обусловлен более полным формированием активной фазы в процессе восстановления в условиях сульфидирования оксидного предшественника. Аналогичный эффект для двух указанных катализаторов наблюдается и в высокотемпературной области, что может свидетельствовать как о меньшей степени взаимодействия предшественников активной фазы с носителем катализаторов, которые могли привести к формированию на поверхности соединений вольфрама В октаэдрической координации, так И 0 формировании новых более устойчивых предшественников Мо и W [360].

Полное восстановление Ni_6Mo_{12} образца происходит быстрее (с максимумом при 859^oC), чем Ni_6W_{12} (с максимумом при 949^oC), что согласуется с литературными данными по термической стабильностии и восстанавливаемости [495].

Общее количество поглощенного водорода в экспериментах ТПВ для наиболее активных образцов катализаторов составило: Ni6PMo6W6 – 1001, Ni6PW12 – 1076, Ni6PMo4W8 – 1554, Ni6PMo12 – 1809 мкмоль/г. Наиболее активным в реакциях ГДС образцам соответствуют образцы, поглотившие наибольшие объемы водорода. Данный тренд согласуется с описанными ранее в литературе закономерностями и характеризует активную фазу данных образцов как наиболее легковосстанавливаемую и способную легко формировать анионные вакансии, выступающие в качестве центров гидрогенолиза серосодержащих соединений и диссоциативной адсорбции водорода [11].

Катализаторы в оксидной форме подвергались сульфидированию в реакторе по разработанной и использованной ранее методике. Было

показано, что методика сульфидирования для выбранного типа и количеств предшественников, а так же носителя позволяет получать образцы катализаторов с активной фазой в полностью сульфидной форме.

Катализаторы в сульфидной форме были проанализированы методом ПЭМ ВР, изображения представлены на **рис. 6.20**, расчет геометрических характеристик – в **табл. 6.15**.



б





Д

a

e



Ж

Рис. 6.20 ПЭМ ВР -снимки синтезированных катализаторов: a - Ni₆W₁₂; б - Ni₆Mo₂W₁₀; в - Ni₆Mo₄W₈; г - Ni₆Mo₆W₆; д - Ni₆Mo₈W₄; e - Ni₆Mo₁₀W₂; ж - Ni₆Mo₁₂

Таблица 6.15

Катализатор	Средняя длина слоев \overline{L} , нм	Среднее число слоев в кристаллите \overline{N}	f _e	f _c	f	Дисперс- ность D
Ni ₆ PW ₁₂	3.1	2.8	28.2	8.3	3.4	0.37
Ni ₆ PMo ₂ W ₁₀	2.4	2.3	31.7	13.9	2.3	0.46
Ni ₆ PMo ₄ W ₈	2.5	2.2	31.6	13.5	2.3	0.45
Ni ₆ PMo ₆ W ₆	2.6	1.8	30.8	11.9	2.6	0.43
Ni ₆ PMo ₈ W ₄	2.8	2.3	30.0	10.6	2.8	0.41
Ni ₆ PMo ₁₀ W ₂	2.8	2.3	30.0	10.6	2.8	0.41
Ni ₆ PMo ₁₂	3.4	2.5	26.7	6.9	3.9	0.34

Геометрические характеристики сульфидной фазы катализаторов

Средняя длина слоев активной фазы изменяется от 2,4 нм для $Ni_6Mo_2W_{10}$ катализатора до 3,4 нм для Ni_6Mo_{12} катализатора. Среднее количество слоев $Mo(W)S_2$ в упаковке кристаллита меняется от 1,8 для $Ni_6PMo_6W_6$ катализатора до 2,8 для Ni_6W_{12} катализатора. Доля реберных центров приблизительно постоянна для образцов и составляет 30,0-31,7%, доля угловых центров меняется существенно – от 6,9% для $Ni_6Mo_{12}13,9\%$ для $Ni_6Mo_2W_{10}$. Соотношения реберных и угловых центров достаточно близки

для образцов, содержащих молибден и вольфрам, лежат в пределах от 2,3 до 2,8 и существенно больше для образцов, имеющих в своем составе помимо промотора только Моили только W. Сравнение значений fu дисперсности Dдля Ni₆Mo₁₂, Ni₆W₁₂ катализаторов и триметаллических систем позволяет заключить, что существует взаимное влияние PMo₁₂, PW₁₂-ГПК в процессе синтеза. Дисперсность частиц активной фазы увеличилась для смешанных Ni₆Mo_nW_{12-n} катализаторов по сравнению с Ni₆Mo₁₂ и Ni₆W₁₂катализаторов.

Катализаторы в после испытаний исследовали методами ДТА-ТГА (рис. 6.21)



Рис. 6.22 Результаты исследования отработанных образцов методом ДТА-ТГА: а -Ni₆-PMo₁₂, б - Ni₆-PMo₆W₆, в - Ni₆-PMo₄W₈, г - Ni₆-PW₁₂ катализатор.

Как следует из представленных графиков, максимумы экзопиков окисления серы для образцов Ni_6Mo_{12} , $Ni_6Mo_6W_6$, $Ni_6Mo_4W_8$ лежат в области 290-295°C, а для Ni_6W_{12} правее – при температуре 310-320°C, что свидетельствует о менее подвижной сульфидной сере и меньшей активности

данного катализатора в реакциях гидродесульфуризации [539]. Данное наблюдение согласуется с результатами, полученными на модельных соединениях и нефтяной фракции.

Максимумы окисления экзопиков коксовых отложений ЛЛЯ катализаторов располагаются в области температур 470-495°C. Наибольшее значение температуры максимума экзопика окисления коксовых отложений наблюдается для Ni₆Mo₁₂ катализатора (495°C), наименьшее – для образца катализатора $Ni_6Mo_6W_6$ (470°С), для образцов $Ni_6Mo_4W_8$ и Ni_6W_{12} положения пиков были приблизительно одинаковы (480-485°С). Считается [625], что процесс окисления коксовых отложений начинается с разрушения связей в их конденсированных структурах, поэтому легкость окисления кокса обратно пропорциональна степени конденсированности этих структур: чем она выше, тем более высокие температуры необходимы для окисления кокса. В свою очередь, конденсированность отложений кокса зависит от гидрирующей активности катализатора. Таким образом, на образце Ni₆Mo₆W₆катализатора отложились наименее конденсированные коксовые структуры, а на Ni₆Mo₁₂ наиболее конденсированные. Полученные данные согласуются с данными по активности данных катализаторов в реакциях гидрирования ПАУ.

Следует обратить внимание на наличие третьего экзопика на дериватограмме Ni_6Mo_{12} при температуре порядка 350°С. Возможно, данный экзопик соответствует коксовым отложениям, сформировавшимся на поверхности носителя, что согласуется с большим количеством кислотных центров на поверхности носителя Ni_6PW_{12} катализатора согласно данным ТПД.

6.4 Модифицирование Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ катализаторов соединениями фосфора

Модифицирование поверхности носителя катализаторов гидроочистки является одним из способов увеличения их каталитической активности, использующимся уже достаточно долгое время [11, 284]. При этом следует

отметить, что большинство случаев использования модифицирующих добавок сочетаются с наиболее известными и часто используемыми соединениями прекурсорами $Mo(W)S_2$ и Co(Ni)S – а именно полимолибдатом (поливольфраматом) аммония и азотнокислыми солями Со и Ni. Работы, в бы одновременное модифицирование которых использовалось И использование альтернативных предшественников активной фазы (например, обуславливает ГПК) практически отсутствуют. Это актуальность исследований одновременного модифицирования и использования ГПК в качестве предшественника активной фазы [533]. Введение соединений фосфора в оксид алюминия изменяет число ОН-групп поверхности Al₂O₃, что влияет на прочность связи носителя и предшественника активной фазы катализатора и, как следствие, на его активность.

Был синтезирован ряд катализаторов с различным содержанием оксида фосфора. Модификатор был внесен на первой стадии двухстадийной пропитки носителя по влагоемкости из фосфорной кислоты. После пропитки модифицированный носитель подвергался прокаливанию при температуре 550⁰C (глава 2.2.1). На модифицированный носитель пропиткой по влагоемкости из совместного раствором соединений-предшественников нанесены активные компоненты (Mo, Ni(Co)) (глава 2.2.2). Характеристики синтезированных катализаторов представлены в **табл. 6.16**

Таблица 6.16

Обозначение	Содержание в		ев	Обозначение	Содержание в		
KATA IMPATODA	катализаторе, масс.		масс.	Kata Ilizatona	катализаторе, масс.		
катализатора	MoO ₃	CoO	P_2O_5	катализатора	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

Характеристики Co(Ni)Mo/P-Al₂O₃ катализаторов

Как следует из данных, представленных в таблице, все синтезированные образцы содержали одинаковые количества металлов. Содержание оксида фосфора варьировали в пределах от 0 до 5 % масс.

Каталитическая активность определена на проточной установке в гидроочистке прямогонной дизельной фракции в смеси с 10% об. легкого газойля замедленного коксования (содержание серы – 0,80 % масс, содержание ароматических углеводородов - 5,14 % масс), а для NiMo/Al₂O₃ катализаторов – также в гидроочистке вакуумного газойля. Зависимости степени ГДС и гидрирования ПАУ от содержания модификатора при гидроочистке смеси ПДФ и ЛГК представлены на **рис. 6.23** и **6.24**. Для всех случаев кривые зависимостей носят сложный характер.











Рис. 6.236. Зависимость степени гидрирования ПАУ ПДФ + 10% об. ЛГК от содержания Р₂О₅ для СоМо катализаторов



Рис. .6.246. Зависимость степени гидрирования ПАУ ПДФ + 10% об. ЛГК от содержания P₂O₅ для NiMo катализаторов

Максимальные значения активности для синтезированных серий не совпадали. Так, в ГО ПДФ+ЛГК максимальную активность проявили образцы с содержанием P₂O₅ 5,0 % масс., а в случае гидроочистки вакуумного газойля максимальная активность в реакции ГДС приходилась на образец с 2% масс. Р₂О₅, максимумы гидрирующей активности по отношению к ПАУ и олефиновым углеводородам на 5% масс. Р₂О₅. Полученные данные согласуются с результатами исследования [558], в котором для случая гидроочистки найдена легкого газойля коксования оптимальная концентрация модификатора, равная 1,6 % масс. В работе [626] показано, что изменение количества вводимого в носитель NiMoW/SBA-16 катализатора оксида фосфора приводит к плавному изменению каталитической активности в соответвии с вулканообразной кривой, авторы так же отмечают, что оксид фосфора оказывал воздействие на электронные свойства SBA-16 носителя, как следует из уменьшения ширины запрещенной зоны при увеличении содержания оксида фосфора. Оптимальное содержание оксида фосфора близко к 1,0 % масс.

Следует отметить, что для ГДС и гидрирования 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, гидрирования ПАУ и гидрирования олефиновых) были различны (рис. 6.25), что свидетельствует о влиянии типа и природы соединений фракции на активности модифицированных катализаторов. Аналогичный характер зависимости получен в работе [413]. Авторы объясняют данное явление структурными особенностями поверхности модифицированного катализатора.

Введение оксида фосфора в количестве 0,5% масс. приводит к уменьшению числа кислотных центров, десорбирующих NH_3 , в интервале температур от 550 до 820°С (**рис. 6.26**). При этом формируются новые кислотные центры в интервале температур от 180 до 550°С, 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 NH₃ в интервале 550 - 820°C. Авторами исследования [338]. было показано, что использование углеродных носителей для синтеза катализаторов гидроочистки вакуумных фракций имеют существенные ограничения из-за наличия большого числа сильных льюисовских центров, что приводит к вытеснению серо- и азотсодержащих соединений более прочно адсорбируемыми соединениями ПАУ.







Рис. 6.25а. Зависимость к_{ГДС} ВГ от содержания Р₂О₅ для NiMo катализаторов

Рис. 6.256. Зависимость степени гидрирования ПАУ ВГ от содержания P₂O₅ для NiMo катализаторов

Рис. 6.25в. Зависимость степени гидрирования олефиновых УВ от содержания Р₂О₅ для NiMo катализаторов



Рис. 6.26 Кривые ТПД аммиака на NiMo/P(0 - 5) катализаторах

Известно, что адсорбция серосодержащих соединений является конкурирующей с азотсодержащими соединениями и ПАУ. 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 дизельной фракции, так и в случае ГДС вакуумного газойля. В 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 ГО дизельной фракции 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 ГО дизельной фракции.

Таким образом, нанесение модификатора – оксида фосфора в количестве 2-5 % масс. оказывает положительный эффект на протекание реакций гидродесульфуризации и гидрирования. Для СоМо серии катализаторов наибольшую каталитическую активность проявил образец с содержанием оксида фосфора 2% масс. Для NiMo образцов в гидроочистке смеси ПДФ/ЛГК наиболее активным является образец с 5% масс. модификатора, в гидроочистке вакуумного газойля максимальной ГДС активности соответствует NiMo/P(2) образец.

6.5 Сравнительные испытания Co(Ni)₆-Mo(W)₁₂/X//γ-Al₂O₃ катализатора и промышленного образца

Для сравнительных испытаний был синтезирован NiMoW/P-Al₂O₃ катализатор. Носитель имел оптимальные экспериментально найденные характеристики пористой структуры (70Å) (глава 4, раздел 1). Соотношение Mo/W=1:1 (глава 4, раздел 2). Носитель был модифицирован оксидом фосфора в количестве 2% масс. (глава 4, раздел 3). В качестве образца сравнения использовался современный импортный катализатор ГО ВГ. Катализаторы были испытаны в процессе ГО ВГ и смеси ВГ (90% об.) и ТГК (10% об.), характеристика сырья приведена в разделе 3.1. Гидроочистка проводилась при t = 360, 390°C, P = 5,0 МПа, K = 1000 нм³/м³, ОСПС = 1 ч⁻¹, фракция катализатора 0,5-0,25 мм, загрузка 27 см³. Сульфидирование проводилось в реакторе гидрогенизационной проточной установки (глава 2, раздел 2.2.3). Результаты сравнительных испытаний приведены в **табл. 6.17** и на **рис. 6.27**.

Таблица 6.17

Темпе- ратура, °С	Вид сырья	Промышленный катализатор		NiMoW/P-Al ₂ O ₃		
		Степень ГДС, %	Степень гидрирования ПАУ, %	Степень ГДС, %	Степень гидрирования ПАУ, %	
360	ВГ	92,6	45,7	94,5	51,1	
390		98,9	50,0	99,1	54,7	
360	ВГ (90% об.) + ТГК	91,9	42,2	93,6	49,3	
390	(10% об.)	98,8	46,8	98,7	52,6	

Результаты сравнительных испытаний NiMoW/P-Al₂O₃ катализатора



Рис. 6.27. Содержание серы в гидрогенизатах: \mathbf{a} – сырье ВГ, $\mathbf{6}$ – сырье ВГ + 10% об. ТГК

Из полученных результатов следует, что NiMoW/P-Al₂O₃ катализатор позволяет проводить гидроочистку вакуумного газойля в смеси с тяжелым газойлем коксования 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 ТГ. Активность данного образца не уступает активности импортного катализатора.

Выводы по главе 6

1. Исследованы кинетические особенности процесса гидроочистки высококипящего смесевого нефтяного сырья в широком интервале параметров (температуры 360-420°С, ОСПС = 4,0, 2,0, 1,0, 0,5 ч⁻¹) на Ni₆Mo₁₂, Ni₆Mo₄W₈, Ni₆Mo₆W₆, Ni₆W₁₂катализаторах, а так же на промышленном образце сравнения.

2. На основе проведенного анализа, показано, что кинетическими моделями, адекватно описывающими протекание реакций ГДС и ГДА процесса являются кинетические уравнения псевдовторого порядка для процесса гидродесульфуризации и первого порядка для процесса гидродеазотирования.

3. В выбранных кинетических моделях рассчитаны кинетические параметры реакций. Найдено, что наблюдаемая энергия активации реакций ГДС составляет 122,1-148,6 кДж/моль, наблюдаемая энергия активации реакций ГДА составляет 65,0-83,9 кДж/моль. Полученные данные согласуются с литературными. Наиболее активными образцами в реакции ГДС был Ni₆Mo₁₂, а в реакции ГДА –Ni₆Mo₄W₈ катализатор.

4. Исследована активность образцов катализаторов в реакциях ГИДА. Показано, что наиболее активным образцом является Ni₆Mo₄W₈. Полученные данные ГИДА активности полностью согласуются с результатами определения коксуемости гидрогенизатов, ТПД-анализа и ДТА-ТГА.

5. По итогам исследований найдено, что активность $Ni_6Mo_4W_8$ катализатора в реакциях ГДС и ГИДА не уступает промышленному образцу, а в реакциях ГДА превосходит его. Полученные на $Ni_6Mo_4W_8$ катализаторе гидрогенизаты отвечают требованиям, предъявляемым к качеству сырья установок каталитического крекинга.

6. Исследовано влияние пористой структуры носителей и Co(Ni)-Mo/Al₂O₃ катализаторов на степень ГДС и гидрирования полициклических ароматических углеводородов вакуумного газойля. Найден интервал эффективных диаметров пор, позволяющий синтезировать наиболее активный в отношении протекания реакций гидродесульфуризации и гидрирования ароматических углеводородов катализатор гидроочистки вакуумного газойля (60-75Å).

7. Исследовано влияние состава Ni-MoW/Al₂O₃ катализаторов на степень ГДС и гидрирования полициклических ароматических углеводородов при гидроочистке вакуумного газойля. Показано, что смешанные MoW системы дают более высокую ГДС активность, чем Мо или W катализаторы. Наиболее высокую ГДС и гидрирующую активность проявил образец с мольным отношением Mo:W = 1:1.

8. Найдено оптимальное количество добавки оксида фосфора в носитель Co(Ni)-Mo/Al₂O₃ катализаторов гидроочистки средних и тяжелых фракций. Найдены зависимости степени ГДС и гидрирования ароматических углеводородов от содержания добавки оксида фосфора в носитель катализаторов гидроочистки. Установлено, что в случае модифицирования носителя оксидом фосфора при 2% масс. наблюдается максимум каталитической активности в ГДС вакуумного газойля.

9. NiMoW/P-Al₂O₃ катализатор позволяет проводить гидроочистку вакуумного газойля в смеси с тяжелым газойлем коксования по содержанию серы на уровне менее 800 млн⁻¹ при температуре выше 370° C и менее 200 млн⁻¹ при температуре 390°C. Активность данного образца превосходит активности импортного NiMo/P-Al₂O₃ катализатора.

Глава 7. КОНЦЕПЦИЯ «КОЛЛЕКТИВНЫХ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ СВОЙСТВ»: ПРЕДПОСЫЛКИ, ПОЛОЖЕНИЯ, ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

7.1 Предпосылки создания концепции: свойства носителей, модификаторов и ингибиторов реакции в формировании донорноакцепторных свойств катализаторов гидроочистки

Как показало рассмотрение существующих моделей каталитически активных фаз сульфидных катализаторов гидроочистки [226-248], все они базируются на исследовании отдельных сульфидных кластеров на поверхности Исключение составляет носителя. только модель «дистанционного управления», которая предполагает активацию водорода одними компонентами фазы и превращение соединений с использованием активированного водорода на других компонентах активной фазы. Данный подход имеет существенный недостаток, т.к. для нанесенных катализаторов основную часть поверхности катализатора составляет поверхность активной окиси алюминия. Следовательно, необходимо рассматривать носитель катализатора как участника акта катализа, а модифицирующие добавки и ингибиторы процесса гидродесульфуризации как взаимодействующие с носителем соединения, способные изменять как его донорно-акцепторные свойства, так и донорно-акцепторные свойства активной фазы.

Рассмотрение донорно-акцепторных свойств активной фазы положено в основу работ Chianelli и соавторов. Следует отметить, что для смешанных сульфидов было блестяще объяснено влияние электроотрицательности отдельных элементов в составе сульфидов на прочность связи «металл-сера» и их каталитическую активность [627-629].

В литературе существуют отдельные разрозненные данные [37, 38, 83, 86, 90, 211, 268, 272, 527, 627-645], как о свойствах носителей, модифицирующих добавок, ингибиторов реакций, так и редкие упоминания об их влиянии на электронное состояние активной фазы, однако единая

концепция, прослеживающая взаимосвязь химического состава катализатора (исходного и динамического во время реакции) и свойств активной фазы, отсутствует. В данной главе предпринята попытка как систематизировать известные литературные данные, так и с привлечением результатов, полученных автором, восполнить указанный пробел в теории.

При выполнении исследований нами так же наблюдались явления, которые могут служить отправными точками для разработки концепции «коллективных донорно-акцепторных свойств» применительно к сульфидным катализаторам процесса гидроочистки. Все наблюдаемые явления, обнаруженные в настоящей работе, сведены в **табл. 7.1**. Для каждого из явлений приводится исходное положение для формирования предлагаемой концепции.

Таблица 7.1

№	Наблюдаемое явление	Исходное положение для концепции	Ссылка
1	Введение очень малых количеств модификаторов приводит к существенному изменению каталитических свойств при практически постоянных морфологических характеристиках образцов. Введение модификаторов- неметаллов в носитель приводит к аналогичным, как и в случае присутствия в составе предшественника активной фазы, результатам.	Модификатор оказывает влияние на донорно-акцепторные свойства фазы при контакте непосредственно или опосредованно через носитель.	глава 3, 4,
2	Адсорбция хинолина на носителе приводит к снижению его кислотности, снижению подвижности SH-групп и кислотности сульфидной фазы.	Ингибитор при адсорбции на носителе оказывает опосредованное влияние на донорно-акцепторные свойства активной фазы.	глава 3

Предпосылки создания концепции

3	Увеличение температуры процесса гидроочистки приводит к росту числа льюсовских кислотных центров на поверхности носителя, прочной адсорбции на них хинолина и тетрагидрохинолина и ингибированию реакций гидродесульфуризации.	Ингибитор при адсорбции на носителе оказывает опосредованное влияние на донорно-акцепторные свойства активной фазы.	глава 3
4	Количество вводимого в катализатор оксида фосфора влияет на энергию связи в группе S ²⁻ . Вид кривой изменения энергии связи аналогичен виду кривой каталитической активности.	Соединения фосфора в составе катализатора влияют на кислотность носителя и кислотность сульфидной фазы за счет изменения ее донорно-акцепторных свойств. Каталитическая активность образца определяется донорно-акцепторным состоянием сульфидной фазы, в частности энергией связи в группе S ²⁻ , способной образовывать как кислотные бренстедовские центры, так и координационно ненасыщенные льюисовские активные центры.	глава 4
5	Порядок нанесения предшественников активных компонентов влияет на каталитическую активность образцов.	В зависимости от способа введения модификатор - металл по-разному изменяет каталитические свойства образца.	глава 4
6	Логарифм константы скорости гидродесульфуризации антибатно изменяется относительно электроотрицательности элемента-модификатор (металла) в АКМ катализаторах.	Элемент-модификатор (металл) в АКМ катализаторах влияет на донорно-акцепторные свойства активной фазы.	глава 5
7	Оптимальный размер пор, предотвращающий контакт асфальтенов с сульфидной фазой и внутренней поверхностью гранулы позволяет получить наиболее активные катализаторы	Асфальтены, имея ароматические, в т.ч. конденсированные, циклы способны адсорбироваться на поверхности как активной фазы, так и носителя катализаторы. Это приводит к допированию	глава б

в гидроочистке вакуумного газойля.	электронной плотности к активной фазе и снижении ее реакционной способности в реакциях ГДС. Уменьшение возможности их взаимодействия с внутренней поверхностью катализатора за счет ситового эффекта пор приводит к увеличению наблюдаемой активности катализатора в реакциях ГДС.	
8 Оптимальная концентрация модификатора в катализаторе гидроочистки зависит от состава перерабатываемого сырья.	Электрондефицитность активной фазы и элетронная плотность на гетероатоме определяют прочность адсорбции в паре «реагент-активный центр», для высокой скорости протекания реакции сульфидная фаза должна обладать оптимальной электрондефицитностью, т.е. каждому типу сырья соответствует оптимальная концентрация модификатора, характер кривых модифицирования при этом не	глава б

Ниже представлено совместное обсуждение полученных результатов и известных литературных данных.

7.2 Влияние химического состава катализатора на донорно-акцепторные свойства сульфидной фазы

Существование взаимосвязи между хемосорбцией, катализом и донорно-акцепторными свойствами носителей применительно к ряду металлических катализаторов рассматривается в работах С.З. Рогинского и Ф.Ф. Волькенштейна [646], а так же ряде более поздних работ. Для Ru/Al₂O₃ [437], Ir/Ti-SBA-15 [632] и Pt/Al₂O₃-TiO₂ [633] определена возможность изменения электронного состояния металла в составе катализатора за счет взаимодействия с носителем. Ранее проведены исследования влияния

адсорбции на электропроводность и эффект Холла ряда полупроводников, к которым относятся, как оксид алюминия, так и сульфиды переходных металлов. Было показано, что изменение электропроводности связано с изменением концентрации носителей в слое пространственного заряда [646], в этой связи был разработан метод управления потенциалом, получивший название газового цикла Бардина-Браттайна. В основе его лежит изменение величины и знака поверхностного потенциала путем подбора адсорбатов, адсорбция которых, приводит к возникновению положительного или отрицательного заряда на поверхности полупроводника.

Однако, адсорбция не только изменяет потенциал поверхности, но и приводит к изменению всей системы поверхностных состояний, что значительно интерпретацию экспериментальных данных. затрудняет Хемосорбция приводит возникновению локального уровня К В энергетическом спектре поверхности идеального кристалла. Это важное положение, объясняющее формирование донорно-акцепторных свойств поверхности носителя. Общие сведения об адсорбированном веществе, данные об энергии ионизации и энергии сродства адсорбированных молекул свойствах полупроводника позволяют И предсказать только тип возникающего примесного уровня - акцепторный или донорный.

Созданные адсорбированными частицами локальные электронные состояния на поверхности кристалла являются ловушками электронов и дырок, определяемых в теории катализа как кислотные (или основные) центры [647]. Взаимосвязь донорно-акцепторных свойств сульфидной фазы и кислотности носителя была продемонстрирована на примере катализаторов гидроочистки тяжелого нефтяного сырья в работе [593], для цеолитов найдено параллельное изменение кислотности носителя и донорно-акцепторных свойств сульфидной фазы [638], аналогичное явление найдено для изомеризации циклогексана на фазе NiWS [648].

Исследования смешанных (Al₂O₃-ZrO₂, HMS-Ti, TiO₂, Zr-SBA-15, TiO₂-SiO₂) [**331**, **401-403**, **631**, **637**] и модифицированных носителей выявляют одинаковые закономерности: увеличение активности сульфидной фазы связано с допированием электронов к октаэдрически координированным центрам $Mo(W)^{6+}$ в структуре, так называемой фазы NiMoS и уменьшением ширины запрещенной зоны полученной сульфидной фазы.

В исследовании [332] для АНВ катализатора на Al₂O₃-TiO₂и ZrO₂-TiO₂ наблюдался изгиб промотированного кластера, что обуславливало его каталитические свойства, т.е. подтверждено существование электростатических эффектов со стороны носителя.

Исследования, выполненные в главах 3 и 5, свидетельствуют о существенном влиянии гетероатома активность на катализаторов гидроочистки, синтезированных с использованием ГПК Кеггина 12 ряда. Вопрос о положении гетероатома в составе катализатора остается открытым, однако для типичных гетероатомов – неметаллов и гетероатомов – переходных металлов характер зависимостей отличается. Так для типичных неметаллов наблюдается высокий уровень корреляции «Каталитическая активность атомный объем», ЧТО свидетельствует снижении 0 каталитической активности при уменьшении атомного объема. Если рассматривать данную закономерность для ряда ПСХЭ, то это эквивалентно увеличению электроотрицательности (уменьшению электронодонорных свойств) элемента.

Напротив, для гетероатомов – переходных металлов показаны тренды роста каталитической активности образцов с уменьшением электроотрицательности элементов. Такое изменение свойств может быть объяснено только при различном положении гетероатомов или возможности формирования переходными элементами сульфидов с различными донорноакцепторными свойствами в процессе катализа. Сравнение методов синтеза (глава 4) приводит к заключению, что в случае одного и того же гетероатома

– переходного металла, в случае его нахождения в составе носителя характер изменения зависимости гидрогенолиза ДБТ имеет максимум, а в случае его нахождения в положении промотора – к минимуму. Таким образом, в случае использования в качестве предшественников активной фазы ГПС (ГПК) для гетероатомов – неметаллов можно предполагать нахождение в составе поверхностных соединений носителя, а для гетероатомов – переходных элементов – в составе промоторов активной фазы, которые могли действовать как промотор электронного и/или морфологического типа [634], изменяя координацию Мо, приводя к донороно-акцепторным эффектам и изменению энергии ионизации и каталитической активности нанокластеров сульфидной фазы [649].

В случае хемосорбции как на поверхности носителя, так и на поверхности активной фазы сульфидных катализаторов адсорбционная способность и поверхности и сульфидной фазы зависят не только от внешних параметров (температура проведения процесса и парциальные давления реагентов), но и от состояния всей адсорбционной системы в целом, определяемого положением уровня Ферми на поверхности (т.е. от состояний, формируемых адсорбированными молекулами реагентов, состояний связанных с положением и морфологией кристаллитов сульфидной фазы). Роль морфологии кластеров сульфидной фазы, как показано в [650], заключается в формировании локального ковалентного взаимодействия с носителем (при увеличении числа упаковок в сульфидном кластере происходит рост величины эффекта локального ковалентного взаимодействия). Наличие носителя эффективно увеличивает скорость образования вакансий. Следовательно, роль носителя выходит за рамки его текстурных свойств.

Электрондефицитность сульфидной фазы и электронная плотность на гетероатоме определяют прочность адсорбции в паре «реагент-активный центр» [83, 86, 211]; чем прочность выше, тем выше вероятность протекания

реакции, т.е. одной стороны более активной будет С являться электрондефицитная активная фаза, а с другой более реакционноспособными органические соединения с высокой гетероатомные электронной плотностью на гетероатоме [37, 38, 90], например скорость разрыва связи С (sp³)-N гетероциклического соединения зависит от энергии связи в основных Mo-S²⁻ группах [272], которая в свою очередь, как показано нами в главе 4, зависит от концентрации модификатора в составе носителя. Естественно, что прочность адсорбции, с другой стороны, будет определяться используемым промотором и носителем, взаимодействующим с сульфидной фазой [268].

В случае лэнгмюровской модели прочность адсорбции (которая может быть оценена, например, по теплоте адсорбции) не зависит от заполнения поверхности, а в случае коллективных донорно-акцепторных свойств поверхности катализатора будет уже являться функцией потенциала поверхности и, как следствие, функцией степени заполнения поверхности [646]. Таким образом, изменение прочности адсорбции, объясняемое в теории адсорбции неоднородностью поверхности силами ИЛИ взаимодействия между адсорбированными молекулами, в электронной теории даже в случае однородной поверхности является следствием самой адсорбции, что подтверждается для сульфидных катализаторов, как нашими ингибирования результатами по исследованию реакции гидродесульфуризации дибензотиофена хинолином и продуктами его превращения (глава 3), так и результатами исследований [527, 627-636]. Особо следует отметить, что влияние на донорно-акцепторные свойства сульфидной фазы может оказываться и опосредованно через носитель. В этой связи действие ингибиторов в процессе гидроочистки аналогично действию модификаторов [637, 639-645] с той лишь разницей, что в случае ингибиторов концентрация их на поверхности катализатора динамически изменяется, а в случае нанесенных/введенных модификаторов она постоянна.

Снижение активности сульфидных катализаторов в реакциях гидродесульфуризации при адсорбции на поверхности катализатора электрондонорных молекул реактантов отмечено для порфиринов [637], олефинов, ароматических углеводородов, азотсодержащих соединений [639].

Взаимодействие модифицирующих добавок и ингибиторов отмечено в [342, 344, 348, 349], в частности показано, что использование SiO₂ или цеолита уменьшает ингибирование реакций гидродесульфуризации, за счет повышения кислотности носителя. Механизм данного явления не раскрывается.

Взаимное влияние компонентов процесса гидроочистки сырья рассмотрено в главах 3, 5 и 6. Показано, что при низкой температуре хинолин промотирует реакции ГДС на катализаторе, а при высокой – ингибирует. Поведение реакционной системы может быть объяснено наложением двух факторов. При низкой температуре хинолин выступает в качестве носителя водорода. Следует отметить, что хинолин, как это было показано, достаточно легко и практически нацело гидрируется на носителе до тетрагидрохинолина, который является более основным, чем хинолин. При низкой температуре количество льюисовских кислотных центров и их сила на поверхности носителя меньше и, как следствие, количество и прочность адсорбированного на поверхности тетрагидрохинолина также меньше. Если рассматривать механизм действия тетрагидрохинолина как модификатора, то он очень похож на аналогичное влияние оснований: введение в катализатор приводит к одновременному снижению как гидродесульфуризующей, так и гидрирующей активностей катализатора гидроочистки. Динамический характер адсорбции хинолина приводит к тому, что при изменении температуры конкурируют (с точки зрения влияния на результирующую каталитическую активность) два процесса: формирование новых более сильных льюисовских центров и адсорбция на них хинолина (тетрагидрохинолина) и десорбция хинолина (тетрагидрохинолина) с менее

сильных ЛКЦ. Адсорбция хинолина (тетрагидрохинолина) приводит к смещению электронной плотности к сульфидной фазе и снижению ее активности, как В реакциях гидрирования, так И В реакциях гидродесульфуризации. Следует отметить, что данная интерпретация объясняет явление самоингибирования, наблюдаемое при введении очень малых концентрациях азотсодержащих соединений.

В главе 5 показано влияние компонентов продуктов процесса замедленного коксования на результаты гидроочистки средних нефтяных дистиллятов. Отмечено отрицательное влияние олефинов на реакции гидродесульфуризации серосодержащих соединений и гидрирования ПАУ.

В главе 6 исследовано влияние пористой структуры на результаты процесса гидроочистки вакуумного газойля. Найдено, что существует оптимальная пористая структура, обеспечивающая максимальную глубину гидродесульфуризации вакуумного газойля. Показано, что данная пористая предотвращает проникновение структура BO внутреннее поровое пространство асфальтенов сырья. Сопоставление результатов, полученных нами и результатов работы [637] позволяет предположить еще один эффект пористой структуры. За счет малого размера пор исключается адсорбция ароматических фрагментов асфальтенов на внутренней поверхности гранулы, которая в десятки раз меньше внешней поверхности, следовательно, удается избежать существенного допирования электронной плотности на сульфидную фазу и, как следствие, снижения ее активности в реакциях ГДС и ГДА. Данное наблюдение согласуется с отмечаемыми эффектами ингибирования реакций ГДС ароматическими соединениями. Влияние величины доступной площади поверхности катализатора на величину ингибирования в реакциях гидродеоксигенации был отмечен также в работе [531]. Практически это означает, что эффект ингибирования пропорционален доступной площади катализатора, следовательно площадь поверхности катализатора не должна быть избыточной, эффективный радиус пор должен

соответствовать размерам молекул целевых соединений, а распределение пор по размерам должно быть достаточно узким.

7.3 Управление донорно-акцепторными свойствами сульфидной фазы

Возможность управления хемосорбционной активностью поверхности путем изменения электронного состояния поверхности полупроводника может быть реализовано тремя способами: введением донорной или акцепторной примеси объем/на поверхность В полупроводника (модифицирование носителя или активной фазы), при приложении поперечного электрического поля или воздействием на полупроводник фотоэлектрически активного освещения называемый так фотоадсорбционный эффект [646].

Применительно сульфидным К катализаторам использование модификаторов хорошо известно. В качестве модификаторов используются типичные неметаллы, металлы и элементы, обладающие амфотерными свойствами. В случае соединений типичных неметаллов (F, B_2O_3 , допированный углеродный материала (NDC)) азотом активность катализаторов в отношении реакции гидродесульфуризации растет за счет увеличения кислотности, как носителя, так и сульфидной фазы [527, 528, 619, 643-645]; при использовании соединений металлов (MgO, K₂O) – падает [374, 640, 642, 651]; применение амфотерных элементов и, в особенности, элементов, способных образовывать сульфиды (TiO₂, La₂O₃, In₂O₃, Ga₂O₃, CuO, CeO_2) приводит к результатам, зависящим от количества модификатора и условий проведения эксперимента [307, 385, 395, 396, 635, 636].

Результаты, полученные для случаев модифицирования носителя соединениями бора, фосфора или борофосфатом представлены **в 3, 4 и 6 главах** диссертации. Для модельного сырья показано, что модифицирование носителя соединениями бора, фосфора или борофосфатом в широком интервале концентраций приводит к увеличению каталитической активности

Исследования, проведенные с меньшим шагом изменения образцов. концентраций для оксида фосфора в главе 4 позволили установить для случая модифицирования оксидом фосфора наличие минимума активности при концентрации P₂O₅ в носителе 0,5 % масс. Этой же концентрации соответствует минимум энергии связи в группе S²⁻. Следует отметить, что минимумы активности для данного катализатора наблюдались и в реакциях ГДС, ГДА, ГИДА как в случае гидроочистки средних дистиллятов и в случае гидроочистки тяжелых нефтяных дистиллятов. Причин для наблюдаемого явления может быть несколько. Результаты исследования ТПД показали снижение кислотности для данного образца наблюдаются как раз для концентрации 0,5 % масс., следовательно, сделан вывод о возможности формирования связей фрагментом ортофосфорной кислоты с поверхностью носителя и сокращении числа бренстедовских центров модифицированного носителя. С практической точки зрения наблюдаемый минимум означает, что снижение бренстедовской кислотности носителя приводит к снижению кислотности сульфидной фазы, в частности SH-групп. Известно [269-272], что эффективно процесс гидроочистки протекает только при оптимальном S^{2-} SH-групп, следовательно, уменьшение соотношении групп И кислотности носителя с одной стороны приводит к снижению кислотности и подвижности SH-групп, а с другой – к снижению прочности связи в S²⁻ группе. Кроме того показано, что для каждого вида сырья существует своя собственная оптимальная концентрация модификатора, что согласуется с положением об оптимальной электрондефицитности активной фазы и электронодонорных свойствах превращаемых соединений [37].

Особо следует остановиться на электропроводности поверхностного слоя носителя, поскольку изменение каталитических свойств для модифицированных катализаторов происходит немонотонно. Уменьшение активности сульфидных катализаторов при содержании соединений фосфора 0,5% масс. в пересчете на оксид, отмеченное выше, может быть обусловлено

как невозможностью реализации переноса водорода [556] в протонной форме, или в виде протонированных соединений азота [543] из-за снижения электропроводности поверхностного слоя носителя, так и связыванием гидроксильных групп носителя фрагментами фосфорной кислоты. Косвенно данное положение подтверждают результаты [531, 652]. Для нанесенных и ненанесенных катализаторов наблюдались различные уровни эффектов ингибирования при проведении реакций гидродеоксигенации сырья. Авторами [652] показано, что блокирование ОН-групп кремнием на поверхности катализатора приводило к снижению ГДС активности. В работе [532] показано снижение доступности сульфидных каталитически активных центров в реакции гидродеоксигенации фенола. Данное явление объясняется отравлением краевых центров сульфидов фенолятами, косвенным закрепленными на носителе в непосредственной близости от сульфидных плит. Это наблюдение свидетельствует о том, что взаимодействия носителя и сульфидной фазы реализуются как раз за счет краевых центров сульфидной фазы и кислотно-основных пар оксида алюминия.

влияния Исследование модификатора положения относительно сульфидной фазы, выполненное в главе 4 показывает, что в зависимости от места нахождения модификатора - переходного металла будет меняться его роль в сульфидном катализе. Существование двух антибатных кривых при одинаковых концентрациях элемента-модификатора предполагает для него возможность его присутствия, как в составе носителя, так и в составе сульфидной фазы. Следовательно, его влияние будет различным В зависимости от способа его внесения в катализатор. Данное положение дополнительно иллюстрируется модифицирующим действием гетероатомов - неметаллов и гетероатомов - переходных металлов: для гетероатомов неметаллов модифицирование, по-видимому, осуществляется через носитель, куда в процессе сульфидирования происходит их миграция, a ДЛЯ гетероатомов – переходных металлов, по-видимому, происходит ИХ

встраивание в сульфидную фазу в качестве промоторов. В зависимости от этого в одном случае при росте электроотрицательности элемента – модификатора активность катализатора растет (модифицирование носителя, модификаторы – неметаллы), а в другом – падает (модифицирование/промотирование сульфидной фазы, модификаторы – переходные металлы).

Приложение поперечного электрического поля в зависимости от знака поля приведет к дополнительной адсорбции или десорбции молекул. Этот электроадсорбционный эффект для полупроводников был рассмотрен Бару и Волькенштейном [646]. Применительно к сульфидным катализаторам в исследовании [653, 654] показано влияние электрического поля на результаты катализа. Внешнее электрическое поле влияет на физические и донорно-акцепторные свойства нанокристаллитов MoS₂. Электрическое поле усиливало адсорбцию H₂ на краях MoS₂. При приложении электрического поля разной напряженности вероятность образование вакансий на S-ребрах нанокристаллитов MoS₂ росла по сравнению с Мо-ребрами. Тиофен предпочитает адсорбироваться на анионных вакансиях планарным способом присутствии электрического поля, увеличивая ГДС В ПО маршруту гидрирования.

Особо следует отметить, что влияние смешанных носителей и модификаторов на сульфидную фазу катализаторов реализуется не за счет наличия непосредственной химической связи между ними и сульфидной фазой, а за счет ковалентных взаимодействий или иным образом, обуславливающим электромагнитное влияние носителя на нанесенную сульфидную фазу. Таким образом, морфология активной фазы определяет эффективность такого рода взаимодействий, каталитические свойства сульфидной фазы и глубину ингибирования реакций гидродесульфуризации при введении в реакционную систему электронодонорных молекул серо-, азот-, кислородсодержащих или ароматических соединений.

7.4 Основные положения концепции

- активность катализатора определяется донорно-акцепторными свойствами активной фазы.

повышенная или пониженная электрондефицитность фазы определяет
высокую или низкую активность в реакциях
гидродесульфуризации/гидрирования соответственно.

- 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.

7.5 Приложения концепции

- выбор модификатора должен осуществляться в зависимости от цели. Высокую гидрирующую И гидродесульфуризующую активность обеспечивают модификаторы-неметаллы. Низкую гидрирующую И гидродесульфуризующую обеспечивают модификаторы активность щелочные или щелочно-земельные металлы.

- переходные металлы способны формировать координационноненасыщенные центры и выступать в роли промотора, поэтому результат модифицирования зависит от способа внесения модификатора, наличия в составе сырья непредельных углеводородов и типа используемого промотора.

- выбор носителя должен учитывать состав потенциально перерабатываемого сырья. Чем выше содержание непредельных соединений в составе сырья, тем ниже должна быть кислотность носителя.

- носитель катализатора не должен иметь избыточную доступную поверхность, т.к. в этом случае эффекты ингибирования будут реализовываться в большей степени. Желательно узкое распределение пор по радиусам в зависимости от целевого превращаемого компонента

Выводы по главе 7

1. Электрондефицитность активной фазы и электронная плотность на гетероатоме определяют прочность адсорбции в паре «реагент-активный центр». Более активной будет являться электрондефицитная активная фаза, а более реакционноспособными – гетероатомные органические соединения с высокой электронной плотностью на гетероатоме.

2. Введение промотора изменяет донорно-акцепторные свойства активной фазы при контакте с фазой. Активная фаза при контакте с носителем, так же изменяет свои донорно-акцепторные свойства.

3. Модификатор оказывает влияние на донорно-акцепторные свойства фазы при контакте непосредственно или опосредованно через носитель.

4. Ингибитор при адсорбции на носителе оказывает опосредованное влияние на донорно-акцепторные свойства активной фазы. Наличие основных групп, кратных связей или ароматических систем приводит к допированию электронной плотности на активную фазу и снижению ее активности.

5. В зависимости от способа введения модификатор – переходный металл поразному изменяет каталитические свойства образца.

6. Регулирование функциональных свойств активной фазы может осуществляться при подборе и использовании в различных концентрациях одного или нескольких модификаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложены составы и способы синтеза $Co(Ni)_6-Mo(W)_{12}/X//\gamma-Al_2O_3$ катализаторов. Проведено исследование реакций гидрогенолиза серо-, азотсодержащих соединений и гидрирования полициклических ароматических углеводородов в составе тяжелых и остаточных нефтяных фракций и продуктов их деструктивной переработки в присутствии сульфидных $Co(Ni)_6-Mo(W)_{12}/X//\gamma-Al_2O_3$ катализаторов в зависимости от предшественников активной фазы, в качестве которых использованы $H_{8-x}[X^{+x}(Mo_{12}O_{40})]\cdot nH_2O$ ГПК (где *X*=B, Si, P, Ti, V, Zn, Ge, Zr, Sn, Sb, Ce), типа и количества модификатора, способа его введения.

2. Исследовано взаимное влияние модельных соединений в реакциях гидродесульфуризации и гидрирования в присутствии Co(Ni)₆-PMo_nW₍₁₂₋ $_{n}/X//Al_2O_3$ катализаторов. Для Co₆-PMo₁₂/X//Al₂O₃ катализаторов (X = В и Р) показано, что присутствие хинолина приводит к снижению константы скорости реакции ГДС ДБТ, а введение фенантрена в реакционную смесь, включающую ДБТ и хинолин, снижает ингибирующее действие хинолина на реакцию ГДС ДБТ. Для Ni₆-PMo_nW_(12-n)/Al₂O₃ показано, что влияние хинолина на ГДС ДБТ определяется температурой проведения процесса. Выдвинута гипотеза о роли хинолина в процессе ГДС ДБТ, с точки зрения взаимодействия с бренстедовскими и льюисовскими кислотными его центрами, предложена схема его взаимодействия с носителем и другими реактантами. Показано, что хинолин в своей гидрированной форме способен осуществлять межмолекулярный перенос водорода. Для исследованных каталитических систем наблюдаются эффекты как ингибирования реакций ГДС, так и промотирование реакций ГДС при введении в реакционную систему хинолина и нафталина в зависимости от выбранной температуры процесса.

3. Показано, что только высокая концентрация сероводорода в системе «хинолин-толуол» влияет на скорость гидрирования хинолина, сделано предположение о разном типе активных центров, участвующих В гидрировании хинолина, гидрогенолизе хинолина и гидрогенолизе ДБТ. На алюмооксидном носителе и носителе, модифицированном 0,5% масс. Р₂O₅ исследованы превращения хинолина и акридина при температурах 260 и 280 °C, показано, что в условиях реакции возможно их гидрирование (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 S²⁻, 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 промежуточных стадий термообработки. В наличие зависимости OT 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 $\ln k_{\Gamma \Pi C} / \ln k_{\Gamma \Pi A}$, характеризующее селективность процесса в отношении гидрогенолиза серо- и азотсодержащих соединений, растет с повышением температуры для всех Co(Ni)₆-Mo/X//у- Al_2O_3 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 дизельной фракцией или вакуумным газойлем от химического состава этих смесей. Показано, что с увеличением содержания бензина коксования в смеси с прямогонной дизельной фракцией степень ГДС дизельной фракции 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 углеводородов ароматических вакуумного газойля гидрирования В параметров пористой структуры $Co(Ni)-Mo/Al_2O_3$ зависимости ОТ катализаторов гидроочистки вакуумного газойля. Найдены характеристики пористой структуры катализатора (диаметр пор 60-75Å), при использовании которого степень ГДС и гидрирования ПАУ при гидроочистке вакуумного газойля минимальной максимальна при степени закоксованности катализатора.

7. Исследованы кинетические особенности процесса гидроочистки высококипящего смесевого нефтяного сырья В широком интервале Ni6PMo12, Ni6PMo4W8, параметров Ni6PMo6W6. Ni6PW12 на катализаторах, а также на промышленном образце сравнения. Показано, что кинетическими моделями, адекватно описывающими протекание реакций ГДС и ГДА процесса, являются модели псевдовторого порядка для процесса гидродесульфуризации И псевдопервого порядка процесса ДЛЯ гидродеазотирования.

8. Исследована зависимость константы скорости реакции ГДС и степени гидрирования ПАУ при гидроочистке вакуумного газойля от состава Ni-MoW/Al₂O₃ катализаторов, синтезированных с использованием фосфорномолибденовой и фосфорновольфрамовой гетерополикислот 12 ряда. Найдено мольное отношение Mo/W = 1:1, соответствующее

максимальной степени ГДС и максимальной степени гидрирования полициклических ароматических углеводородов вакуумного газойля.

9. Найдены оптимальные количества модификатора (оксида фосфора), добавляемого в носитель Co(Ni)₆-Mo₁₂/X//γ-Al₂O₃ катализаторов гидроочистки средних и тяжелых фракций. Найдены зависимости степени ГДС и гидрирования ароматических углеводородов от содержания модификатора (оксида фосфора) в носителе катализаторов гидроочистки.

10. $Ni_6-Mo_6W_6/P//\gamma-Al_2O_3$ катализатор позволяет проводить гидроочистку вакуумного газойля в смеси с тяжелым газойлем коксования 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.
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АРІ – американский институт нефти;

ВЈН – модель Баррета-Джойнера-Халенда;

СVD – нанесение соединения из паровой фазы;

DFT – теория функционала плотности;

Е_{св} – энергия связи;

EXAFS – спектроскопия протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения;

FCC – процесс (установка) каталитического крекинга флюид;

L-H – кинетический закон Ленгмюра-Хиншельвуда;

Ме – метил-;

М-Р – многопараметрическая кинетическая модель;

NDC – допированный азотом углеродный материал;

NZSD – дизельное топливо с практически нулевым содержанием серы;

Р-L – степенной кинетический закон;

ULSD – глубокоочищенное дизельное топливо;

WGSR – реакция (процесс) конверсии водяного газа;

АКМ – алюмокобальтмолибденовый катализатор гидроочистки;

АНМ – алюмоникельмолибденовый катализатор гидроочистки;

АНМВ – алюмоникельмолибденвольфрамовый катализатор гидроочистки;

АО – атмосферный остаток;

АСПО – асфальто-смолистые парафинистые отложения;

АУВ – ароматические углеводороды;

АЦП – аналого-цифровой преобразователь;

БАУ – бициклические ароматические углеводороды;

БЭТ – модель Брунауэра – Эммета – Теллера;

БТ – бензотиофен;

ВГ – вакуумный газойль;

ВДФ – вакуумная дизельная фракция;

ВЗМО – верхняя заселенная молекулярная орбиталь;

- ВСГ водородсодержащий газ;
- ГДА степень гидродеазотирования;
- ГДМ гидродеметаллизация;
- ГДО гидродеоксигенация;
- ГДС реакция гидродесульфуризации, степень гидродесульфуризации;
- ГИДА степень гидрирования;
- ГО процесс гидроочистки;
- ГПК гетерополикислота;
- ГПС гетерополисоединение;
- ГХ-МС метод совмещенной газовой хроматографии и масс-спектроскопии;
- Д**БТ** деасфальтизат;
- ДБТ дибензтиофен;
- ДМДБТ диметилдибензтиофен;
- ДМДС диметилдисульфид;
- ДТБПС ди-трет-бутилполисульфид;
- ДФ дизельная фракция;
- ДТА дифференциально-термический анализ;
- ДТГ дифференциальная термогравиметрия;
- ИКС инфракрасная спектроскопия;
- ИЭТ изоэлектрическая точка носителя;
- ЛАТР лабораторный автотрансформатор;
- ЛГ(3)К легкий газойль (замедленного) коксования;
- ЛГКК легкий газойль каталитического крекинга;
- ЛГТК легкий газойль термического крекинга;
- ЛДФ легкая дизельная фракция;
- ЛКЦ льюсовские кислотные центры;
- МАУ моноциклические ароматические углеводороды;
- МДБТ метилдибензтиофен;

- НСМО нижняя свободная молекулярная орбиталь;
- **ОСПС** объемная скорость подачи сырья, \mathbf{u}^{-1} ;
- ПАУ полициклические ароматические углеводороды;
- ПДФ прямогонная дизельная фракция;
- ПК персональный компьютер;
- ПКФ прямогонная керосиновая фракция;
- ПМА парамолибдат аммония;
- ПМР протонный магнитный резонанс;
- ПЭМ ВР просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения;
- РФЭС рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;
- СБМС модель сульфидного биметаллического соединения;
- СТМ сканирующая туннельная микроскопия;
- СЭМ сканирующая электронная микроскопия;

Т – тиофен;

- ТАУ трициклические ароматические углеводороды;
- ТГ термогравиметрия;
- ТГА термогравиметрический анализ;
- ТГ(3)К тяжелый газойль (замедленного) коксования;
- ТГКК тяжелый газойль каталитического крекинга;
- ТПД термопрограммируемая десорбция;
- ТПВ термопрограммируемое восстановление;
- ТЭГ триэтиленгликоль;
- УДФ утяжеленная дизельная фракция;
- ЦЧ цетановое число;
- ЭДТА этилендиаминтетрауксусная кислота;
- ЯМР ядерный магнитный резонанс
- А удельная каталитическая активность;
- С конечная концентрация соединения (псевдокомпонента);

- Со начальная концентрация соединения (псевдокомпонента);
- **f** отношение краевых центров к угловым;
- $\mathbf{f}_{\mathbf{c}}$ количество угловых центров;
- $\mathbf{f}_{\mathbf{e}}$ количество краевых центров;
- **k** константа скорости реакции гидрогенолиза (гидрирования);
- К адсорбционный параметр;
- L средняя длина плит сульфидной фазы, нм;
- **m**, **n** порядок реакции по соединению (псевдокомпоненту);
- M_c число угловых атомов;
- M_e число реберных атомов;
- \mathbf{M}_{T} общее число атомов в упаковке;
- \overline{N} среднее число упаковок в плите сульфидной фазы;
- Р давление, МПа;
- Т температура, К;
- \mathbf{t} температура, °C;
- τ условное время контакта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011. «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту». Утвержден решением Комиссии Таможенного союза от 18 октября 2011 года № 826 (с изменениями на 19 декабря 2019 года).
- 2 Нефедов, Б.К. Технологии и катализаторы глубокой гидроочистки моторных топлив для обеспечения требований нового стандарта Евро-4/ Б.К. Нефедов // Катализ в промышленности. – 2003. – № 2. – С. 20 – 21.
- Song, Ch. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultraclean gasoline, diesel fuel and jet fuel/ Ch. Song // Catal. Today – 2003. – V. 86. – P. 211 – 263.
- 4 Климов, О.В.Используемые на российских нефтеперерабатывающих заводах современные катализаторы глубокой гидроочистки для получения малосернистого дизельного топлива по стандартам Евро-3 и Евро-4 / О.В.Климов, А.В.Пашигрева, Г.А.Бухтиярова и др. // Катализ в промышленности. 2008. Спецвышуск. С. 6-13.
- 5 Дуплякин, В.К. Современные проблемы российской нефтепереработки и отдельные задачи ее развития / В.К.Дуплякин // Рос. хим. ж. 2008. № 4. С. 11 22.
- 6 Камьянов, В.Ф. Гетероатомные компоненты нефти. / В.Ф. Камьянов, В.С. Аксенов, В.И. Титов Новосибирск: Наука, 1983. 238 с.
- 7 Покровская, С.В. Химия нефти и газа. Часть 1./ С.В. Покровская -Новополоцк: ИПК УО ПГУ, 2003. – С. 20.
- Kabe, T.Hydrodesulfurization of sulfur-containing polyaromatic compounds in light oil/ T.Kabe, A.Ishihara, H.Tajima // Ind. Eng. Chem. Res. – 1992. – V. 31. – P. 1577 – 1580.
- 9 Смирнов, В.К. Влияние состава сырья на глубину гидрооблагораживания среднедистиллятных фракций/ В.К. Смирнов, К.Н. Ирисова, Е.Л. Талисман и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 12. С. 10-15.
- 10 Смирнов, В.К. Гидрокаталитические превращения гетероорганических соединений среднедистиллятных фракций / Смирнов В.К., Ирисова К.Н., Талисман Е.Л. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2007. № 6. С. 13-18
- 11 Topsøe, H.Hydrotreating catalysis. Science and technology, (J. R. Anderson and M. Boudart, Eds) Catalysis/ Topsøe H., Clausen B.S., Massoth F.E. // Science and Technology. – V. 11. – Springer - Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. – 1996. – 310 p.
- Choi, K.H.An approach to the deep hydrodesulfurization of light cycle oil/ K.H.Choi, Y.Sano, Y.Korai, et.al. // Appl. Catal. B: Environ. – 2004. – V. 53. – P. 275–283.
- 13 Kaufmann, T.G.Catalysis science and technology for cleaner transportation fuels/ T.G.Kaufmann, A.Kaldor, G.F.Stuntz, et. al. // Catal. Today. 2000. –

V. 62. – P. 77–90.

- 14 Занозина, И.И. Опыт комплексного мониторинга дизельных фракций / И.И. Занозина, М.В. Бабинцева, И.Ю. Занозин и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2007. № 11. С. 12-17.
- 15 Казакова, Л.И. Физико-химические основы производства нефтяных масел / Л.И. Казакова, С.Э. Крейн. М.: Химия, 1978. 320 с.
- 16 Большаков, Г.Ф. Сераорганические соединения нефти. / Г.Ф. Большаков -Новосибирск: Наука, 1986. - 243 с.
- 17 Ляпина, Н.К. Химия и физикохимия сераорганических соединений нефтяных дистиллятов./ Н.К. Ляпина М.: Наука, 1984. 120 с.
- 18 Спиркин В.Г. Химмотология в нефтяном деле./ В.Г. Спиркин, И.Г. Фукс
 М.: Нефть и газ, 2003. 144 с.
- 19 Нигматуллин, В.Р. Окислительная десульфуризация в производстве базовых масел. / В.Р. Нигматуллин Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2010. 56 с.
- 20 Химический состав высших погонов нефтей и нефтяных остатков; под ред. А.А. Поляковой М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1986. 172 с.
- 21 Химия нефти и газа; под ред. В.А. Проскурякова, А.Е. Драбкина Л.: Химия, 1995. – 359 с.
- 22 Калечиц, И.В. Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив./ И.В. Калечиц М: Химия, 1973. 336 с.
- 23 Link, D.D.The distribution of sulfur compounds in hydrotreated jet fuels: Implications for obtaining low-sulfur petroleum fractions / D.D.Link, P.Zandhuis //Fuel. – 2006. – V. 85. – P. 451–455.
- 24 Stratiev, D. Effect of feedstock and boiling point on product sulphur during ultra deep hydrodesulphurization. / D.Stratiev, A.Ivanov, M.Jelyaskova // Erdöl Erdgas Köhle. 2004. №4. OG.188-192.
- 25 Гейтс, Б. Химия гидрогенизационных процессов в нефтепереработке./ Б. Гейтс, Дж. Кетцир, Г. Шуйт М: Мир, 1981. 551 с.
- 26 Macaud, M.Hydrodesulfurization of Alkyldibenzothiophenes: Evidence of Highly Unreactive Aromatic Sulfur Compounds / M.Macaud, A.Milenkovic, E.Schulz, et. al.// J. Catal. – 2000. – V. 193. – P. 255–263.
- 27 Федоринов, И.А. Опыт получения сверхмалосернистых ДТ по стандарту EN 590-2005 в ООО «Лукойлволгограднефтепереработка»/ И.А. Федоринов, В.И. Анисимов, Ю.Г. Морошкин и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – №1. – С.10-12.
- Boita, T. Transformation of thiophenic compounds over acidic zeolites / T.Boita, M.Moreau, F.Richard, et.al. //Appl. Catal. – 2006. – V. 305. – P. 90–101.
- 29 Ирисова, К.Н. Проблемы производства малосернистых дизельных топлив / К.Н. Ирисова, Е.Л. Талисман, В.К. Смирнов // ХТТМ. 2003. №1-2. С.21-24.
- 30 Шифлет, У.К. Совершенствование катализаторов для производства сверхмалосернистых топлив/ У.К. Шифлет, Л.Д. Кренцке // Нефтегазовые технологии. 2002. №3. С. 105-106.
- 31 Farag, H. Fundamental comparison studies on hydrodesulfurization of

dibenzothiophenes over CoMo-based carbon and alumina catalysts./H.Farag, I.Mochida, K.Sakanishi // Appl. Catal. – 2000. – V. 194 –195. – P. 147–157.

- Kabe, T.Effects of H₂S on hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6dimethyldibenzothiophene on alumina-supported NiMo and NiW catalysts/ T.Kabe, Y.Aoyama, D.Wang, et. al. // Appl. Catal. – 2001. – V. 209. – P. 237– 247.
- 33 Kwak, Ch. Hydrodesulfurization of DBT, 4-MDBT, and 4,6-DMDBT on fluorinated CoMoS/Al₂O₃ catalysts./Ch.Kwak, J.J.Lee, J.S.Baea, et. al. // Appl. Catal. 2000. V. 200. P. 233–242.
- 34 Bataille, F.Sulfided Mo and CoMo supported on zeolite as hydrodesulfurization catalysts: transformation of dibenzothiophene and 4,6dimethyldibenzothiophene / F.Bataille, J.L.Lemberton, G.Perot, et. al. // Appl. Catal. – 2001. – V. 220. – P. 191–205.
- 35 Pawelec, B. Influence of the acidity of nanostructured CoMo/P/Ti-HMS catalysts on the HDS of 4,6-DMDBT reaction pathways./B.Pawelec, J.L.G.Fierro, A.Montesinos, et. al. //Appl. Catal. 2008. V. 80. P. 1–14.
- 36 Sarbak, Z. NiMo catalysts supported on anion modified zeolites type Y structural properties and HDS activity / Z. Sarbak // Appl. Catal. – 2001. – V. 216. – P. 9–12.
- Garcia-Cruz, I. Proton affinity of S-containing aromatic compounds: implications for crude oil hydrodesulfurization / I. Garcia-Cruz, D. Valencia, T. Klimova, R. Oliedo-Roa // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2008. – V. 281. – P. 79–84.
- 38 Tao, X.Inhibiting effects of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurizationof straight-run gas oil over a NiW/Al₂O₃ catalyst./X. Tao, Y. Zhou, Q. Wei, et. al. // Fuel. – 2017. – V. 188. – P. 401–407.
- 39 Sanchez-Minero, F.Analysis of the HDS of 4,6-DMDBT in the presence of naphthalene and carbazole over NiMo/Al₂O₃-SiO₂ catalysts / F.Sanchez-Minero, J.Ramirez, A.Gutierrez-Alejandre, et. al. // Catal.Today. – 2008. – V. 133–135. – P. 267–276.
- Michel, V. Use of competitive kinetics for the understanding of deep hydrodesulfurization and sulfide catalysts behavior / V. Michel, L. Dorothée, G. Christophe // Appl. Catal. B. 2012. V. 128. P. 3-9.
- 41 Stanislaus, A.Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. / A.Stanislaus, A.Marafi, M.S.Rana // Catal. Today. 2010. V. 153. P. 1–68.
- 42 Chen, J.HDS kinetics study of dibenzothiophenic compounds in LCO. / J.Chen, H.Yang, Z.Ring // Catal. Today. 2004. V. 98. P. 227–233.
- Froment, G.F.Kinetic modeling of the hydrotreatment of light cycle oil and heavy gas oil using the structural contributions approach. / G.F.Froment, L.C.Castaneda-Lopez, C.Marin-Rosas // Catal. Today. – 2008. – V. 130. – P. 446–454.
- 44 Ancheyta, J.Changes in apparent reaction order and activation energy in the hydrodesulfurization of real feedstocks. / J.Ancheyta, M.J.Angeles, M.Macias,

et. al. // Energy Fuels. - 2002. - V. 16. - P. 189-193.

- 45 Bej, S.K.Kinetics of hydrodesulfurization of heavy gas oil derived from oilsands. / S.K.Bej, A.K.Dalai, I.Adjaye // Petrol. Sci. Tech. – 2002. – V. 20. – P. 867–877.
- 46 Reinhoudt, R.Catalysts for second-stage deep hydrodesulfurization of gas oils.
 / R.Reinhoudt, R.Troost, A.D.Van Langeveld, et. al. // Fuel Process. Technol..
 1999. V. 61. P. 133-147.
- 47 Bacaud, R.Evolution of sulfur compounds and hydrocarbons classes in diesel fuel during hydrodesulfurization. / R.Bacaud, V.L.Cebolla, M.Memrado, et.al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. P. 6005–6014.
- Andari, M.Kinetics of individual sulfur compounds in deep desulfurization of Kuwait diesel oil. / M.Andari, F.Abuseedo, A.Stanislaus, et.al. // Fuel. – 1996.
 V. 75. – P. 1664–1670.
- 49 Al-Barood, A.Ultra-deep desulfurization of coker and straightrun gas oils: effect of lowering feedstock 95% boiling point./ A.Al-Barood, A.Stanislaus //Fuel Process. Technol. –2007. – V. 88. – P. 309–315.
- 50 Sie, S.T.Reaction order and role of hydrogen sulfide in deep hydrodesulfurization of gas oils: consequences for industrial reactor configuration. / S.T.Sie // Fuel Process. Technol. – 1999. – V. 61. – P. 149– 171.
- 51 Ancheyta, J.Hydrotreating of straight run gas oil-light cycle oil blends. / J.Ancheyta, E.Aguilar, D.Salazar, et. al. // Appl. Catal. A: Gen. – 1999. – V. 180. – P. 195–205.
- 52 Смирнов, В.К. Гидрооблагораживание дизельных фракций на установке Л-16-1 ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». / В.К. Смирнов, К.Н. Ирисова, Е.Л. Талисман и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2007. № 10. С. 13-19.
- Knudsen, K.G.Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel. / K.G.Knudsen, B.H.Cooper, H.Topsoe // Appl. Catal. A: Gen. 1999. V. 189. P. 205–215.
- 54 Ho, T.C. Property-reactivity correlation for HDS of middle distillates./ T.C.Ho // Appl. Catal. A: Gen. – 2003. – V. 244. – P. 115–128.
- 55 Ho, T.C.Property-reactivity correlation for hydrodesulfurization of prehydrotreated distillates./T.C.Ho, G.E.Markley // Appl. Catal. A: Gen. 2004. V. 267. P. 245–250.
- 56 Ozaki, H. The kinetics and economics of hydrodesulphurising residual fuel oils. PD 18(4) Removal of sulfur from petroleum oils and gases, including natural gas./ H. Ozaki, Y. Satomi, T.Hisamitsi World Petroleum Congress. 1975. P. 97–105.
- 57 Kam, E.K.T. Simple procedure for interpreting hydrotreating kinetic data / E.K.T. Kam, H. Al-Bazzaz, J. Al-Fadhli // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V.47. Iss. 3. P 594–601.
- 58 Korsten, H. Three-phase reactor model for hydrotreating in pilot trickle-bed reactors / H. Korsten, U. Hoffmann // AIChE J. 1996. V. 42. Iss. 5. P.

1350–1360.

- 59 Mederos, F.S. Dynamic modeling and simulation of a three-phase reactor for hydrotreating of oil fractions. / F.S. Mederos, J. Ancheyta // Energy Fuels. – 2017. – V. 31. – Iss. 5. – P. 5691–5700.
- 60 Rodríguez, M.A. Modeling the performance of a bench-scale reactor sustaining HDS and HDM of heavy crude oil at moderate conditions. / M.A. Rodríguez, I. Elizalde, J. Ancheyta // Fuel. 2012. V. 100. P.152–162.
- 61 Satterfield, C.N. Trickle-bed reactors./ C.N. Satterfield // AIChE J. 1975. V. 21. P. 209–218.
- 62 Kim, T. Hydrotreatment of two atmospheric residues from Kuwait Export and Lower Fars crude oils / T. Kim, A. Al-Mutairi, A.M.J. Marafi // Fuel. 2014. V. 117. P. 191–197.
- Ferreira, C. Hydrodesulfurization and hydrodemetallization of different origin vacuum residues: New modeling approach / C. Ferreira, M. Tayakout-Fayolle, I. Guibard // Fuel. 2014. V. 129. P. 267–277.
- 64 Martinez, J. Comparison of correlations to predict hydrotreating product properties during hydrotreating of heavy oils / J. Martinez, F. Alonso, G. Sanchez-Reyna // Catal. Today. 2010. V. 150. P. 300–307.
- 65 García-Gutiérrez, J.L. Effect of nitrogen compounds in the hydrodesulfurization of straight-rungas oil using a CoMoP/g-Al₂O₃ catalyst./ J.L. García-Gutiérrez, G.C. Laredo, G.A. Fuentes, et. al. // Fuel. 2014. V. 138. P. 98–103.
- Elizalde, I. Modeling the effect of pressure and temperature on the hydrocracking of heavy crude oil by the continuous kinetic lumping approach / I. Elizalde, M.A. Rodríguez, J. Ancheyta // Appl. Catal. A. 2010. V. 382. P. 205–212.
- 67 Boahene, Ph.E. Hydroprocessing of heavy gas oils using FeW/SBA-15 catalysts: Experimentals, optimization of metals loading, and kinetics study / Ph.E. Boahene, K.K. Soni, A.K. Dalaia, et. al. // Catal. Today. 2013. V. 207. P. 101–111.
- 68 Ho, T.C. Hydrodenitrogenation property reactivity correlation./ T.C. Ho // Appl. Catal. A. 2010. V. 378. P. 52–58.
- 69 Laredo, G.C. Nitrogen compound characterization in atmospheric gas oil and light cycle oil from a blend of Mexican crudes. / G.C. Laredo, S. Leyva, R. Alvarez, et. al. // Fuel. 2002. V. 81. P. 1341-1350.
- 70 Бродский, Е.С. Масс-спектрометрический анализ в нефтепереработке и нефтехимии./ Е.С. Бродский М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1980. 56 с.
- 71 Flego, C. N-containing species in crude oil fractions: An identification and quantification method by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with quadrupole mass spectrometry. / C. Flego, C. Zannoni // Fuel. 2011. V. 90. P. 2863–2869.
- 72 Dong, D. Effect of nitrogen compounds on deactivation of hydrotreating catalysts by coke. / D. Dong, S. Jeong, F.E. Massoth // Catal. Today. 1997. V. 37. P. 267-275.

- Choudhary, T.V. Understanding the hydrodenitrogenation chemistry of heavy oils. / T.V. Choudhary, S. Parrott, B. Johnson // Catal. Commun. 2008. V. 37. P. 1853–1857.
- Dutriez, Th. Challenge in the speciation of nitrogen-containing compounds in heavy petroleum fractions by high temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography. / Th. Dutriez, J. Borras, M. Courtiade, et. al. // J. Chrom. A. 2011. V. 1218. P. 3190–3199.
- Prins, R. Mechanisms of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation. / R. Prins, M. Egorova, A. Röthlisberger, et. al. // Catal.Today. 2006. V. 111. P. 84–93.
- 76 Sivasankar, N. Iminium cations as intermediates in the hydrodenitrogenation of alkylamines over sulfided NiMo/g-Al₂O₃. / N. Sivasankar, R. Prins // Catal. Today. – 2006. – V. 116. – P. 542–553.
- 77 Egorova, M. On the role of β-hydrogen atoms in the hydrodenitrogenation of 2-methylpyridine and 2-methylpiperidine. / M. Egorova, Y. Zhao, P. Kukula, et. al. // J. Catal. 2002. V. 206. P. 263–271.
- 78 Qu, L. Different active sites in hydrodenitrogenation as determined by the influence of the support and fluorination. / L. Qu, R. Prins // Appl.Catal. – 2003. – V. 250. – P. 105–115.
- 79 Ferdous, D. A series of NiMo/Al₂O₃ catalysts containing boron and phosphorus. Part II. Hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization using heavy gas oil derived from Athabasca bitumen. / D. Ferdous, A.K. Dalai, J. Adjaye // Appl.Catal. – 2004. – V. 260. – P. 153–162.
- 80 Ding, L. Effect of fluorine and boron modification on the HDS, HDN and HDA activity of hydrotreating catalysts. / L. Ding, Z. Zhang, Y. Zheng, et. al. // Appl.Catal. 2006. V. 301. P. 241–250.
- 81 Raghuveer, C.S. Pyridine hydrodenitrogenation kinetics over a sulphided NiMo/Al₂O₃ catalyst. / C.S. Raghuveer, J.W. Thybaut, G.B. Marin // Fuel. 2016. V. 171. P. 253–262.
- Bunch, A. Reaction network of indole hydrodenitrogenation over NiMoS/g-Al₂O₃ catalysts. / A. Bunch, L. Zhang, G. Karakas, et. al. // Appl.Catal. 2000. V. 190. P. 51–60.
- Kim, S.C. Hydrodenitrogenation activities of methyl-substituted indoles. / S.C.
 Kim, F.E. Massoth // J. Catal. 2000. V. 189. P. 70–78.
- 84 Larrubia, M.A. A FT-IR study of the adsorption of indole, carbazole, benzothiophene, dibenzothiophene and 4,6-dibenzothiophene over solid adsorbents and catalysts. / M.A. Larrubia, A. Gutierrez-Alejandre, J. Ramirez, et. al. // Appl.Catal. 2002. V. 224. P. 167–178.
- 85 Abu, I.I. Hydrodenitrogenation of carbazole over a series of bulk NiMoP catalysts. / I.I. Abu, K.J. Smith // Catal. Today. 2007. V. 125. P. 248–255.
- Zeuthen, P. Organic nitrogen compounds in gas oil blends, their hydrotreated products and the importance to hydrotreatment. / P. Zeuthen, K.G. Knudsen, D.D. Whitehurst // Catal. Today. 2001. V. 65. P. 307–314.

- Elazarifia, N. Hydroprocessing of dibenzothiophene, 1-methylnaphthalene and quinoline over sulfided NiMo-hydroxyapatite-supported catalysts. / N. Elazarifia, M.A. Chaouia, A.E. Ouassoulia, et. al. // Catal.Today. 2004. V. 98. P. 161–170.
- 88 Kim, S.C. HDN activities of methyl-substituted quinolines. / S.C. Kim, J. Simons, F.E. Massoth // J. Catal. 2002. V. 212. P. 201–206.
- 89 Sun, M. First principles study of heavy oil organonitrogen adsorption on NiMoS hydrotreating catalysts. / M. Sun, A.E. Nelson, J. Adjaye. // Catal. Today. - 2005. - V. 109. - P. 49–53.
- 90 Sun, M. Correlating the electronic properties and HDN reactivities of organonitrogen compounds: an ab initio DFT study. / M. Sun, A.E. Nelson, J. Adjaye, et. al. // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2004. V. 222. P. 243–251.
- 91 McIlvried, H.G. Kinetics of the Hydrodenitrification of Pyridine / H.G. McIlvried // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1971. V. 10. P. 125–130.
- 92 Hanlon, R.T. Effects of PH_2S , PH_2 , and PH_2S/PH_2 on the hydrodenitrogenation of pyridine / R.T. Hanlon // Energy Fuels. 1987. V. 1. P. 424–430.
- Anabtawi, J.A. Hydrogenation of pyridine over NiW/Al₂O₃ / J.A. Anabtawi,
 R.S. Mann, K.C. Khulbe // J. Catal. 1980. V. 63. P. 456–462.
- 94 Machida, M. Kinetics of individual and simultaneous hydrodenitrogenations of aniline and pyridine. / M. Machida, Y. Sakao, S. Ono // Appl. Catal. A. 2000. V. 201. P. 115–120.
- 95 Miyata, A. Active site distribution analysis of hydrodenitrogenation catalyst using Fredholm integral equation. / A. Miyata, H. Tominaga, M. Nagai // Appl. Catal. A: General. – 2010. – V. 374. – P. 150–157.
- Hadjiloizou, C. Pyridine hydrogenation and piperidine hydrogenolysis on a commercial hydrocracking catalyst I. Reaction and deactivation kinetics / C. Hadjiloizou, J.B. Butt, J.S. Dranoff // J. Catal. 1991. V. 131. P. 545–572.
- Pille, R. Kinetic study of the hydrodenitrogenation of pyridine and piperidine on a NiMo catalyst. / R. Pille, G. Froment // Stud. Surf. Sci. Catal. 1997. V. 106. P. 403–413.
- 98 Jian, M. Preparation of uniformly dispersed MoP/Al₂O₃ / M. Jian, R. Prins // Bull. Soc. Chim. Belg. – 1995. – V. 104. – Iss. 4–5. – P. 225–230.
- Jian, M. Kinetic modelling of HDN reaction over (Ni)Mo(P)/Al₂O₃ / M. Jian,
 R. Prins // Stud. Surf. Sci. Catal. 1997. V. 106. P. 415–420.
- 100 Jian, M. Existence of different catalytic sites in HDN catalysts. / M. Jian, R. Prins // Catal. Today. 1996. V. 30. P. 127–134.
- 101 Jian, M. Reaction Kinetics of the hydrodenitrogenation of decahydroquinoline over NiMo(P)/Al₂O₃ catalysts / M. Jian, R. Prins // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1996. – V. 101. – P. 87–96.
- 102 Jian, M. Kinetics of the hydrodenitrogenation of ortho-propylaniline over NiMo(P)/Al₂O₃ / M. Jian, F. Kapteijn, R. Prins // J. Catal. – 1997. – V. 168. – P. 491–500.

- 103 Wei, Q. Hydrodenitrogenation of basic and non-basic nitrogen-containing compounds in coker gas oil / Q. Wei, S.-C. Wen, Y.-S. Zhou // Fuel Process. Technol.. - 2015. - V. 129. - P. 76-84.
- 104 Nguyen, M.-T. Use of kinetic modeling for investigating support acidity effects of NiMo sulfide catalysts on quinoline hydrodenitrogenation / M.-T. Nguyen, M. Tayakout-Fayolle, F. Chainet, et. al. // Appl. Catal. A. – 2017. – V. 530. – P. 132–144.
- 105 Lelias, M.A. Effect of NTA addition on the structure and activity of the active phase of cobalt-molybdenum sulfide hydrotreating catalysts. / M.A. Lelias, P.J. Kooyman, L. Mariey, et. al. // J. Catal. – 2009. – V. 267. – P. 14-23.
- Hrabar, A. Selective poisoning of the direct denitrogenation route in o-propylaniline HDN by DBT on Mo and NiMo/Al₂O₃ sulfide catalysts. / A. Hrabar, J. Hein, O.Y. Gutiérrez, et. al. // J. Catal. 2011. V. 281. P. 325–338.
- 107 Martínez, J. Modeling the kinetics of parallel thermal and catalytic hydrotreating of heavy oil. / J. Martínez, J. Ancheyta // Fuel. – 2014. – V. 138. – P. 27–36.
- 108 Furimsky, E. Catalytic hydrodeoxygenation. / E. Furimsky // Appl.Catal. 2000. V. 199. P. 147–190.
- 109 Магеррамов, А.М.Нефтехимия и нефтепереработка. / А.М.Магеррамов, Р.А.Ахмедова, Н.Ф.Ахмедова -Баку: Бакы Университети, 2009. - 660 с.
- 110 Clemente, J.S. A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids. / J.S. Clemente, P.M. Fedorak // Chemosphere. 2005. V. 60. P. 585–600.
- 111 Ferrari, M. Influence of the impregnation order of molybdenum and cobalt in carbon-supported catalysts for hydrodeoxygenation reactions. / M. Ferrari, B. Delmon, P. Grange // Carbon. – 2002. – V. 40. – P. 497–511.
- 112 Alzaid, A. Impact of molecular structure on the hydrogenation and oligomerization of diolefins over a Ni-Mo-S/γ-Al₂O₃ catalyst. / A. Alzaid, J. Wiens, J. Adjaye, et. al. // Fuel. – 2018. – V. 221. – P. 206–215.
- 113 Du, H. The chemistry of selective ring-opening catalysts. / H. Du, C. Fairbridge, H. Yang, et. al. // Appl.Catal. 2005. V. 294. P. 1–21.
- Chenga, Z.-M. Deep removal of sulfur and aromatics from diesel through two-stage concurrently and countercurrently operated fixed-bed reactors. / Z.-M. Chenga, X.-Ch. Fanga, R.-H. Zeng, et. al. // Chem. Eng. Sci. 2004. V. 59. P. 5465 5472.
- 115 Liu, Z. Effects of nitrogen and aromatics on hydrodesulfurization of light cycle oil predicted by a system dynamics model. / Z. Liu, Q. Zhang, Y. Zheng, et. al. // Energy Fuels. – 2008. – V. 22. – P. 860–866.
- Marroquin, G. Catalytic hydrotreating of middle distillates blends in a fixedbed pilot reactor. / G. Marroquin, J. Ancheyta // Appl. Catal. A: Gen. – 2001.
 V. 207. – P. 407–420.
- Ma, X.L. Hydrodesulfurization reactivities of narrow cut fractions in a gas oil.
 / X.L. Ma, K. Sakanishi, T. Isoda, et. al. // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V.

34. – P. 748–754.

- 118 Cooper, B.H. Aromatic saturation of distillates: an overview. / B.H. Cooper,
 B.B.L. Donnis // Appl. Catal. A: Gen. 1996. V. 137. P. 203-223.
- 119 Arribas, M.A. Hydrogenation and ring opening of tetralin over bifunctional catalysts based on the new ITQ-21 zeolite. / M.A. Arribas, A. Corma, M.J. Diaz-Cabanas, et.al. // Appl. Catal. A: Gen. – 2004. – V. 273. – P. 277–286.
- 120 Иванова, Л.В.Влиянние группового углеводородного состава дизельных топлив на их эксплуатационные свойства. / Л.В.Иванова, В.Н.Кошелев, Е.А.Буров // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 6. С. 478–484.
- 121 Хавкин, В.А. Деароматизация дизельных дистиллятов. / В.А. Хавкин,
 Э.Ф. Каминский, Л.А. Гуляева и др. // Катализ в промышленности. 2002. № 4. С. 19-28.
- 122 Жоров, Ю.М. Расчеты и исследования химических процессов нефтепереработки. / Ю.М. Жоров М.: Химия, 1973. 213 с.
- 123 Шабалина, Т.Н. Гидрокаталитические процессы в производстве масел. / Т.Н. Шабалина, С.Э. Каминский –Самара: СамГТУ, 2003. – 56 с.
- 124 Чесноков, А.А. Основные превращения углеводородов при гидроочистке остаточного рафината. / А.А. Чесноков, Л.О. Коган, Н.М. Козлова и др. // Химия и технология топлив и масел. 1985. №4. С. 32-34.
- 125 Billon, A. La fabrication des huiles de base: aujourd'hui et demain. Procédés catalytiques pour la fabrication de bases lubrifiantes. / A.Billon // Pétrole et Techniques. 1987. № 333. P. 30-36.
- 126 Чесноков, А.А.Основные превращения углеводородов при гидроочистке дистиллятного рафината. / А.А.Чесноков, Л.О.Коган, Н.М.Козлова и др.// Химия и технология топлив и масел. 1982. №6. –С. 22-24.
- 127 Химия нефти и газа; под ред. В.А. Проскурякова, Е.А. Драбкина. –Л.: Химия, 1981. – 359 с.
- 128 Rahmani, H.G.Fractal structure of asphaltene aggregates. / H.G.Rahmani, T.Dabros, H.J.Masliya // J. Coll. Interface Sci. 2005. V. 285. P. 599–608.
- 129 Вайль, Ю.К. Гидропереработка остаточных видов сырья. Химизм, кинетика, катализаторы. / Ю.К.Вайль – М.: ЦНИИТЭ «Нефтехим», 1984. – 77 с.
- 130 Валявин, Г.Г.Место процесса замеленного коксования в схемах современных нефтеперерабатывающих заводов. / Г.Г.Валявин, Е.А.Хухрин, К.Г.Валявин // ХТТМ. –2007. –Т.3. –С.15–18.
- 131 Dutriez, Th. Complementarity of Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry and high temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography for the characterization of resin fractions from vacuum gas oils / Th. Dutriez, M. Courtiade, J. Ponthus // Fuel. – 2012. – V. 96. – P. 108– 119.
- 132 Vicente, L. Application of molecular simulation to calculate miscibility of a model asphaltene molecule. / L. Vicente, C. Soto, H. Pacheco-Sanchez, et al. // Fluid Phase Equilibria. – 2006. – V. 239. – P. 100-106.
- 133 Zuo, P. Asphaltenes: Separations, structural analysis and applications. / P.

Zuo, Sh. Qu, W. Shen // J. Energy Chem. – 2019. – V. 34. – P. 186–207.

- 134 Lababidi, H.M.S. Changes in asphaltenes during thermal cracking of residual oils / H.M.S. Lababidi, H.M. Sabti, F.S. Al Humaidan // Fuel. – 2014. – V. 117. – P. 59–67.
- 135 Magendie, G. Effect of acidity, hydrogenating phases and texture properties of catalysts on the evolution of asphaltenes structures during reside hydroconversion / G. Magendie, B. Guichard, D. Espinat // Catal. Today. – 2015. – V. 258. – P. 304–318.
- Sheng, Q. Three-level structure change of asphaltenes undergoing conversion in a hydrogen donor solvent. / Q.Sheng, G.Wang, N.Jin, et. al. // Fuel. – 2019.
 V. 255. – P. 115736.
- 137 Kohli, K. Deactivation of hydrotreating catalyst by metals in resin and asphaltene parts of heavy oil and residues / K. Kohli, R. Prajapati, S.K. Maity, et. al. // Fuel. 2016. V.175. P. 264–273.
- 138 Шехтер, Ю.Н.Маслорастворимые поверхностно-активные вещества. / Ю.Н.Шехтер, С.Э.Крейн, Л.Н.Тетерина -М.: Химия, 1978. 304 с.
- 139 Trejo, F. Effect of hydrotreating conditions on Maya asphaltenes composition and structural parameters. / Trejo F., Ancheyta J., Centeno G., et. al. // Catal. Today. -2005. -V.109. -P.178-184.
- 140 Trejo, F. Kinetics of asphaltenes conversion during hydrotreating of Maya crude. / F. Trejo, J. Ancheyta // Catal. Today. 2005. V.109. –P.99–103.
- 141 Каминский, Э.Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. / Э.Ф.Каминский, В.А.Хавкин -М.: «Техника», 2001. – 384 с.
- Nguyen, M.T. Recent advances in asphaltene transformation in heavy oil hydroprocessing: Progress, challenges, and future perspectives. / M.T.Nguyen, D.L.T.Nguyen, Ch.Xia, et. al. //Fuel Process. Technol.. 2021. V. 213. –P. 106681.
- Ali, M.F. A review of methods for the demetallization of residual fuel oils. / M.F. Ali, S. Abbas // Fuel Process. Technol.. – 2006. – V. 87. – P. 573–584.
- Qian, E.W. Hydrodenitrogenation of porphyrin on Ni-Mo based catalysts./
 E.W. Qian, S. Abe, Y. Kagawa, et. al. // Chinese J. Catal. -2013. -V.34. P.152–158.
- 145 Garcia-Lopez, A.J. Hydrodemetallation (HDM) kinetics of Ni-TPP over Mo/Al₂O₃-TiO₂ catalyst. / Garcia-Lopez A.J., Cuevas R., Ramirez J., et. al. // Catal. Today. – 2005. –V. 107–108. –P. 545–550.
- 146 Elizalde, I. Modeling the deactivation by metal deposition of heavy oilhydrotreating catalyst. / I. Elizalde, J. Ancheyta // Catal. Today. –2014. – V.220–222. –P.221–227.
- 147 Leyva, C. Effect of alumina and silica–alumina supported NiMo catalysts on the properties of asphaltenes during hydroprocessing of heavy petroleum / C. Leyva, J. Ancheyta, G. Centeno // Fuel. – 2014. – V. 138. – P. 111–117.
- 148 Trejo, F. Thermogravimetric determination of coke from asphaltenes, resins and sediments and coking kinetics of heavy crude asphaltenes. / F. Trejo, M.S.

Rana, J. Ancheyta // Catal. Today. – 2010. – V. 150. – P. 272–278.

- 149 Jarullah, A.T. Improving fuel quality by whole crude oil hydrotreating: A kinetic model for hydrodeasphaltenization in a trickle bed reactor / A.T. Jarullah, I.M. Mujtaba, A.S. Wood // Appl. Energy. 2012. V. 94. P. 182–191.
- 150 Mandal, P.Ch. Nickel removal from nickel etioporphyrin (Ni-EP) using supercritical water in the absence of catalyst / P.Ch. Mandal, Wahyudiono, M. Sasaki, et. al. // Fuel Process. Technol.. – 2012. – V. 104. – P. 67–72.
- 151 Marafi, A. The usage of high metal feedstock for the determination of metal capacity of ARDS catalyst system by accelerated aging tests / A. Marafi, M. Almarri, A. Stanislaus // Catal. Today. 2008. V. 130. P. 395–404.
- 152 Marafi, A. Kinetics and modeling of petroleum residues hydroprocessing / A. Marafi, A. Stanislaus, E. Furimsky // Catal. Rev.: Sci. Eng. 2010. V. 52. P. 204–324.
- 153 Rana, M.S. Carbon and metal deposition during the hydroprocessing of Maya crude oil / M.S. Rana, J. Ancheyta, S.K. Sahoo // Catal. Today. 2014. V. 220–222. P. 97–105.
- 154 Rana, M.S. Heavy crude oil hydroprocessing: A zeolite-based CoMo catalyst and its spent catalyst characterization. / M.S. Rana, J. Ancheyta, S.K. Maity, et. al. // Catal. Today. – 2008. – V. 130. – P. 411–420.
- 155 Maity, S.K. Study of accelerated deactivation of hydrotreating catalysts by vanadium impregnation method / S.K. Maity, J. Ancheyta, F. Alonso, et. al. // Catal. Today. – 2008. – V. 130. – P. 405–410.
- Liu, T. Effect of pore size distribution (PSD) of Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts on the Saudi Arabia vacuum residuum hydrodemetallization (HDM) / T. Liu, L. Ju, Y. Zhou // Catal. Today. 2016. V. 271. P. 179–187.
- 157 Vutolkina, A.V. Mesoporous Al-HMS and Al-MCM-41 supported Ni-Mo sulfide catalysts for HYD and HDS via in-situ hydrogen generation through a WGSR / A.V. Vutolkina, A.P. Glotov, A.V. Zanina // Catal. Today. 2019. V. 329. P. 156–166.
- 158 Nikulshin, P. Selective hydrotreating of FCC gasoline over KCoMoP/Al₂O₃ catalysts prepared with $H_3PMo_{12}O_{40}$: Effect of metal loading / P. Nikulshin, D. Ishutenko, Yu. Anashkin, et. al. // Fuel. 2016. V. 182. P. 632–639.
- 159 Hosseinpour, M. Denitrogenation of biocrude oil from algal biomass in high temperature water and formic acid mixture over H+ZSM-5 nanocatalyst / M. Hosseinpour, A. Golzary, M. Saber, et. al. // Fuel. – 2017. – V. 206. – P. 628– 637.
- 160 Hwang, K.-R. Bio fuel production from crude Jatropha oil; addition effect of formic acid as an in-situ hydrogen source / K.-R. Hwang, I.-H. Choi, H.-Y. Choi, et. al. // Fuel. – 2016. – V. 174. – P. 107–113.
- 161 Panagiotopoulou, P. Liquid phase catalytic transfer hydrogenation of furfural over a Ru/C catalyst / P. Panagiotopoulou, D.G. Vlachos // Appl. Catal. A. – 2014. – V. 480. – P. 17–24.
- 162 Guo, T. Direct deoxygenation of lignin model compounds into aromatic

hydrocarbons through hydrogen transfer reaction / T. Guo, Q. Xia, Y. Shao, et. al. // Appl. Catal. A. – 2017. – V. 547. – P. 30–36.

- 163 Zhao, H.Y. Hydrogen storage using heterocyclic compounds: The hydrogenation of 2-methylthiophene / H.Y. Zhao, S.T. Oyama, E.D. Naeemi // Catal. Today. – 2010. – V. 149. – P. 172–184.
- 164 Isa, Kh. M. Hydrogen donor solvents in liquefaction of biomass: A review / Kh.M. Isa, T.A.T. Abdullah, U.F.M. Ali // Renewable Sustainable Energy Rev. - 2018. - V. 81. - P. 1259-1268.
- 165 Dinga, Sh. Catalytic hydrogenation of stearic acid over reduced NiMo catalysts: Structure–activity relationship and effect of the hydrogen-donor / Sh. Dinga, Zh. Li, F. Li, et. al. // Appl. Catal. A. 2018. V. 566. P. 146–154.
- 166 Frątczak, J. Direct primary brown coal liquefaction via non-catalytic and catalytic coprocessing with model, waste and petroleum-derived hydrogen donors / J. Frątczak, J.M.H. Herrador, J. Lederer, et. al. // Fuel. – 2018. – V. 234. – P. 364–370.
- Fang, D. Preparation of hydrogen donor solvent for asphaltenes efficient liquid-phase conversion via heavy cycle oil selective hydrogenation. / D. Fang, G. Wang, Q. Sheng, et. al. // Fuel. 2019. V. 257. P. 115886.
- 168 Мейерс Р.А. (ред.). Основные процессы нефтепереработки. Справочник: пер. с англ. 3-го изд./ [Р. А. Мейерс и др.]; под ред. О.Ф. Глаголевой, О.П. Лыкова. -СПб.: ЦОП «Профессия», – 2011. – 944 с.
- 169 Sano, Y.Effects of nitrogen and refractory sulfur species removal on the deep HDS of gas oil. / Y.Sano, Ki-H.Choi, Y.Korai, et. al. // Appl.Catal. – 2004. – V. 53. – P. 169–174.
- Alvarez, A.HDS of straight-run gas oil at various nitrogen contents. Comparison between different reaction systems. / A.Alvarez, J.Escobar, J.A.Toledo, et. al.// Fuel. – 2007. – V. 86. – P. 1240–1246.
- 171 Rana, M.S.Heavy oil hydroprocessing over supported NiMo sulfided catalyst: an inhibition effect by added H₂S. / M.S.Rana, J.Ancheyta, P.Rayo, et. al. // Fuel. – 2007. – V. 86. – P. 1263–1269.
- Yang, H.Ring inhibition of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of substituted dibenzothiophenes in light cycle oil. / H.Yang, J.Chen, C.Fairbridge, et. al. // Fuel Proc.Tech. 2004. V. 85. P. 1415–1429.
- 173 Chen, J. HDS reactivities of dibenzothiophenic compounds in a LC-finer LGO and H₂S/NH₃ inhibition effect. / J.Chen, Z.Ring // Fuel. – 2004. – V. 83. – P. 305-313.
- 174 Rabarihoela-Rakotovao, V. Effect of H₂S partial pressure on the HDS of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMoP/Al₂O₃ and CoMoP/Al₂O₃ catalysts. / V. Rabarihoela-Rakotovao, S. Brunet, G. Perot, et. al. // Appl.Catal. 2006. V. 306. P. 34–44.
- 175 Perez-Martinez, D. Effects of the H₂S partial pressure on the performance of bimetallic noble-metal molybdenum catalysts in simultaneous hydrogenation and hydrodesulfurization reactions. / D. Perez-Martinez, S.A. Giraldo, A.

Centeno // Appl.Catal. - 2006. - V. 315. - P. 35-43.

- 176 Farag, H. Dual character of H₂S as promoter and inhibitor for hydrodesulfurization of dibenzothiophene. / H. Farag, K. Sakanishi, M. Kouzu, et. al. // Catal.Commun. – 2003. – V. 4. – P. 321–326.
- 177 Farag, H. Catalytic activity of synthesized nanosized molybdenum disulfide for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene: Effect of H₂S partial pressure. / H. Farag, A.-N.A. El-Hendawy, K. Sakanishi, et. al. // Appl.Catal. - 2009. – V. 91. – P. 189–197.
- 178 Nadege, G. Influence of H_2S on the hydrogenation activity of relevant transition metal sulfides. / G. Nadege, C. Tivadar, R. Pascal, et. al. // Catal.Today. 2004. V. 98. P. 61-66.
- 179 Morales-Valencia, E.M.Reactivity of olefins and inhibition effect on the hydrodesulfurization of a model FCC naphtha. / E.M.Morales-Valencia, V.G.Baldovino-Medrano, S.A.Giraldo // Fuel. – 2015. – V. 153. – P. 294–302.
- 180 Shin, S. Inhibition and deactivation in staged hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization of medium cycle oil over NiMoS/Al₂O₃ catalyst. / S. Shin, H. Yang, K. Sakanishi, et. al. // Appl.Catal. – 2001. – V. 205. – P. 101– 108.
- 181 Rana, M.S. Competitive effects of nitrogen and sulfur content on activity of hydrotreating CoMo/Al₂O₃ catalysts: a batch reactor study. / M.S. Rana, R. Navarro, J. Leglise // Catal.Today. – 2004. – V. 98. – P. 67–74.
- 182 Ho, T.C. Inhibiting effects in hydrodesulfurization of 4,6diethyldibenzothiophene. / T.C. Ho // J. Catal. – 2003. – V. 219. – P. 442–451.
- 183 Egorova, M. Mutual influence of the HDS of dibenzothiophene and HDN of 2-methylpyridine. / M. Egorova, R. Prins // J. Catal. – 2004. – V. 221. – P. 11– 19.
- 184 Si, X. Effect of H₂S on the transformation of 1-hexene over NiMoS/γ-Al₂O₃ with hydrogen. / X. Si, D. Xia, Y. Xiang, et. al. // J. Nat.Gas Chem. 2010. 19. P. 185–188.
- Yu, S.Y. Catalytic desulfurization of thiophene on H-ZSM5 using alkanes as co-reactants. / S.Y., Yu, T., Waku, E., Iglesia // Appl.Catal. 2003. V. 242. P. 111–121.
- 186 Santos, N.D. New insight on competitive reactions during deep HDS of FCC gasoline. / N.D. Santos, H. Dulot, N. Marchal, et. al. // Appl.Catal. 2009. V. 352. P. 114–123.
- 187 Rabarihoela-Rakotovao, V. Effect of acridine and of octahydroacridine on the HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene catalyzed by sulfided NiMoP/Al₂O₃ / V. Rabarihoela-Rakotovao, S. Brunet, G. Berhault, et. al. // Appl.Catal. 2004. V. 267. P. 17–25.
- 188 Ho, T.C. Poisoning effect of ethylcarbazole on hydrodesulfurization of 4,6diethyldibenzothiophene. / T.C. Ho, D. Nguyen // J. Catal. – 2004. – V. 222. – P. 450–460.
- 189 Laredo, G.C. Inhibition effects observed between dibenzothiophene and carbazole during the hydrotreating process. / G.C. Laredo, A. Montesinos, A.J.

De los Reyes // Appl.Catal. – 2004. – V. 265. – P. 171–183.

- 190 Kogan, V.M. Radioisotopic study of (Co)Mo/Al₂O₃ sulfide catalysts for HDS Part III. Poisoning by N-containing compounds. / V.M. Kogan, R.G. Gaziev, S.W. Lee, et. al. // Appl.Catal. – 2003. – V. 251. – P. 187–198.
- 191 Ding, L. HDS, HDN, HDA, and hydrocracking of model compounds over Mo-Ni catalysts with various acidities. / L. Ding, Y. Zheng, Z. Zhang, et. al. // Appl.Catal. – 2007. – V. 319. – P. 25–37.
- 192 Mizutani, H. Inhibition effect of nitrogen compounds on CoMoP/Al₂O₃ catalysts with alkali or zeolite added in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. / H. Mizutani, H. Godo, T. Ohsaki, et. al. // Appl. Catal. 2005. V. 295. P. 193–200.
- 193 Murti, S.D.S. Influences of nitrogen species on the hydrodesulfurization reactivity of a gas oil over sulfide catalysts of variable activity. / S.D.S. Murti, H. Yang, Ki-H. Choi, et. al. // Appl.Catal. – 2003. – V. 252. – P. 331–346.
- 194 Qian, E.W. Elucidation of sulfur behavior in ultra deep hydrodesulfurization using ³⁵S radioisotope tracer methods. Part I. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene with lower concentration over a sulfided Ni-Co-Mo/Al₂O₃ catalyst. / E.W. Qian, Y. Hachiya, K. Hirabayashi, et. al. // Appl. Catal. A: General. – 2003. – V. 244. – P. 283–290.
- 195 Kwak, Ch. Poisoning effect of nitrogen compounds on the performance of CoMoS/Al₂O₃ catalyst in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4methyldibenzothiophene, and 4,6-dimethyldibenzothiophene. / Ch. Kwak, J.J. Lee, J.S. Bae, et. al. // Appl.Catal. – 2001. – V. 35. – P. 59–68.
- 196 Kim, H. Effect of fluorine addition on the poisoning of NiMo/Al₂O₃ catalysts by nitrogen compounds during the hydrodesulfurization of dibenzothiophene compounds. / H. Kim, J.J. Lee, J.H. Koh, et. al. // Appl.Catal. – 2004. – V. 50. – P. 17–24.
- 197 Liu, K. Effect of the nitrogen heterocyclic compounds on hydrodesulfurization using in-situ hydrogen and a dispersed Mo catalyst. / K. Liu, F.T.T. Ng // Catal. Today. – 2010. – V. 149. – P. 28–34.
- 198 Choi, Ki-H. Impact of removal extent of nitrogen species in gas oil on its HDS performance: an efficient approach to its ultra deep desulfurization. / Ki-H. Choi, Y. Korai, I. Mochida, et. al. // Appl.Catal. 2004. V. 50. P. 9–16.
- 199 Sau, M. Effects of organic nitrogen compounds on hydrotreating and hydrocracking reactions. / M. Sau, K. Basak, U. Manna, et. al. // Catal. Today. - 2005. - V. 109. - P. 112–119.
- 200 Yang, H. Effect of nitrogen removal from light cycle oil on the hydrodesulphurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene. / H. Yang, J. Chen, Y. Briker, et. al. // Catal. Today. – 2005. – V. 109. – P. 16–23.
- 201 García-Martínez, J.C. Kinetics of HDS and of the inhibitory effect of quinoline on HDS of 4,6-DMDBT over a Ni–Mo–P/Al₂O₃ catalyst: Part I. / J.C. García-Martínez, C.O. Castillo-Araiza, H.J.A. de los Reyes, et. al. // Chem. Eng. J. – 2012. – V. 210. – P. 53–62.

- 202 Hynaux, A. Kinetic study of the hydrodesulfurization of dibenzothiophene over molybdenum carbides supported on functionalized carbon black composite. Influence of indole. / A. Hynaux, C. Sayag, S. Suppan, et. al. // Appl.Catal. – 2007. – V. 72. – P. 62–70.
- 203 Turaga, U.T. Influence of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Al₂O₃- and MCM-41-supported Co-Mo sulfide catalysts. / U.T. Turaga, X. Song, Ch. Ma // Catal.Today. – 2003. – V. 86. – P. 265–275.
- 204 Barbosa, F.A. Resistance to poisoning by nitrogen compounds of NiMo/Al-MCM-41 hydrocracking catalysts. / F.A. Barbosa, A.C.B. dos Santos, M.I.P. da Silva, et. al. // Catal.Today. – 2004. – V. 98. – P. 109–113.
- 205 Laredo, G.C. Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. / G.C. Laredo, J.A. Reyes, J.L. Cano, et. al. // Appl.Catal. 2001. V. 207. P. 103–112.
- 206 Laredo, G.C. Self-inhibition observed during indole and *o*-ethylaniline hydrogenation in the presence of dibenzothiophene. / G.C. Laredo, E. Altamirano, J.A. de los Reyes // Appl.Catal. 2003. V. 242. P. 311–320.
- 207 Laredo, G.C. Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene: Part 2. / G.C. Laredo, E. Altamirano, A.J. de los Reyes // Appl.Catal. – 2003. – V. 243. – P. 207–214.
- 208 Farag, H. Competitive hydrodesulfurization of dibenzothiophene andhydrodenitrogenation of quinoline over unsupported MoS₂ catalyst. / H. Farag, M. Kishida, H. Al-Megren // Appl. Catal. A: General. – 2014. – V. 469. – P. 173–182.
- Zhang, P. Effect of sulfur compounds on the hydrodenitrogenation of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline and its intermediates over NiMo/Al₂O₃ catalyst. / P. Zhang, Y. Zhou, R. Zhang, et. al. // Fuel. 2020. V. 277. P. 118186.
- 210 van Gestel, J. Direct Aromatic C–N Bond Cleavage Evidenced in the Hydrodenitrogenation of 2,6-Dimethylaniline over Cobalt-Promoted Mo/Al₂O₃ Sulfide Catalysts: A Reactivity and FT-IR Study. / J. van Gestel, C. Dujardin, F. Maug, et. al. // J. Catal. – 2001. – V. 202. – P. 78–88.
- 211 Liu, X. Competitive adsorption between sulfur- and nitrogen-containing compounds over NiMoS nanocluster: The correlations of electronegativity, morphology and molecular orbital with adsorption strength. / X. Liu, X. Fan, L. Wang, et. al. // Chem. Eng. Sci. – 2021. – V. 231. – P. 116313.
- 212 Rana, M.S. Effect of organic nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization ofmiddle distillate. / M.S.Rana, A.Al-Barood, R.Brouresli, et. al. // Fuel Process. Technol.. – 2018. – V. 177. – P. 170–178.
- 213 Koide, R. Effect of basic nitrogen compounds on gas oil hydrodesulfurization and deposit formed on the catalyst. / R. Koide, Y. Iwanami, Sh. Konishi, et. al. // Fuel. - 2015. - V. 153. - P. 455-463.
- Valencia, D. Aromaticity of five- and six-membered heterocycles present in crude oils An electronic description for hydrotreatment process. / D. Valencia, T. Klimova, I. García-Cruz // Fuel. 2012. V. 100. P. 177–185.

- 215 Gül, Ö. The effect of additives on hydrodesulfurization of dibenzothiophene over bulk molybdenum sulfide: Increased catalytic activity in the presence of phenol. / Ö. Gül, O.M. Atanur, L. Artok, et. al. // Fuel Process. Technol.. – 2008. – V. 89. – P. 419–423.
- 216 Egorova, M. Competitive hydrodesulfurization of 4,6dimethyldibenzothiophene, hydrodenitrogenation of 2-methylpyridine, and hydrogenation of naphthalene over sulfided NiMo/γ-Al₂O₃ / M. Egorova, R. Prins // J. Catal. – 2004. – V. 224. – P. 278–287.
- Koltai, T. Comparative inhibiting effect of polycondensed aromatics and nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of alkyldibenzothiophenes. / T. Koltai, M. Macauda, A. Guevara, et. al. // Appl.Catal. 2002. V. 231. P. 253–261.
- Philippe, M. Inhibiting effect of oxygenated model compounds on the HDS of dibenzothiophenes over CoMoP/Al₂O₃ catalyst. / M. Philippe, F. Richard, D. Hudebine, et. al. // Appl. Catal. 2010. V. 383. № 1-2. P. 14-23.
- 219 Viljava, T.-R. Simultaneous hydrodesulfurization and hydrodeoxygenation: interactions between mercapto and methoxy groups present in the same or in separate molecules. / T.-R. Viljava, E.R.M. Saari, A.O.I. Krause // Appl.Catal. - 2001. - V. 209. - P. 33-43.
- 220 Viljava, T.-R. Effect of H₂S on the stability of CoMo/Al₂O₃ catalysts during hydrodeoxygenation. / T.-R. Viljava, R.S. Komulainen, A.O.I. Krause // Catal.Today. – 2000. – V. 60. – P. 83–92.
- 221 Senol, O.I. Effect of hydrogen sulphide on the hydrodeoxygenation of aromatic and aliphatic oxygenates on sulphided catalysts. / O.I. Senol, E.-M. Ryymin, T.-R. Viljava, et. al. // J. Mol.Catal. – 2007. – V. 277. – P. 107–112.
- Chun-e, X. Mutual influences of hydrodesulfurization of dibenzothiophene and hydrodenitrogenation of indole over NiMoS/γ-Al₂O₃ catalyst. / X. Chun-e, C. Yong-ming, L. Yun-qi, et. al. // J. Fuel Chem. Tech. 2008. V. 36. № 6. P. 684-690.
- 223 Pelardy, F. Deep HDS of FCC gasoline over alumina supported CoMoS catalyst: Inhibiting effects of carbon monoxide and water. / F. Pelardy, A. Daudin, E. Devers, et. al. // Appl. Cat. B: Env. 2016. V. 183. P. 317–327.
- 224 Ho, T.C. Exact solution of catalyst inhibition problems: Application to hydrodesulfurization for clean fuel production. / T.C. Ho, B.S. White // Chem. Eng. Sci. – 2011. – V. 66. – P. 1060–1068.
- 225 White, B.S. A computationally simple technique for analyzing catalyst inhibition dynamics involving multiple competing inhibitors. / B.S. White, T.C. Ho // Chem. Eng. Sci. 2014. V. 120. P. 143–148.
- 226 Eisbouts, S. On the flexibility of active phase in hydrotreating catalysts. / S. Eisbouts // Appl.Catal. 1997. V. 158. P. 53-92.
- Cattenot, M. Promoting effect of ruthenium on NiMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts. / M. Cattenot, C. Geantet, C. Glasson, et. al. // Appl.Catal. 2001. V. 213. P. 217–224.
- 228 Topsøe, H. The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts. /

H. Topsøe // Appl.Catal. – 2007. – V. 322. – P. 3–8.

- 229 Zuo, D. The formation of the active phases in sulfided NiW/Al₂O₃ catalysts and their evolution during post-reduction treatment. / D. Zuo, M. Vrinat, H. Nie, et. al. // Catal. Today. – 2004. – V. 93–95. – P. 751–760.
- Brorson, M. The morphology of MoS₂, WS₂, Co–Mo–S, Ni–Mo–S and Ni–W–S nanoclusters in hydrodesulfurization catalysts revealed by HAADF-STEM. / M. Brorson, A. Carlsson, H. Topsøe // Catal. Today. 2007. V. 123. P. 31–36.
- 231 Besenbacher, F. Recent STM, DFT and HAADF-STEM studies of sulfidebased hydrotreating catalysts: Insight into mechanistic, structural and particle size effects. / F. Besenbacher, M. Brorson, B.S. Clausen, et. al. // Catal.Today. - 2008. - V. 130. - P. 86-96.
- Kibsgaard, J. Comparative atomic-scale analysis of promotional effects by late 3d-transition metals in MoS₂ hydrotreating catalysts. / J. Kibsgaard, A. Tuxen, K.G. Knudsen, et. al. // J. Catal. 2010. V. 272. P. 195–203.
- 233 Besenbacher, F. STM studies of model catalysts. / F. Besenbacher, J.V. Lauritsen, S. Wendt // NanoToday. 2007. V. 2. № 4. P. 30-39.
- 234 Hubaut, R. Vanadium-based sulfides as hydrotreating catalysts. / R. Hubaut // Appl.Catal. 2007. V. 322. P. 121–128.
- 235 Komiyama, M. Crater structures on a molybdenite basal plane observed by ultra-high vacuum scanning tunneling microscopy and its implication to hydrotreating. / M. Komiyama, K. Kiyohara, Y. Li, et. al. // J. Mol.Catal. – 2004. – V. 215. – P. 143–147.
- 236 Afanasiev, P. Ternary transition metals sulfides in hydrotreating catalysis. / P. Afanasiev, I. Bezverkhyy // Appl.Catal. 2007. V. 322. P. 129–141.
- 237 Afanasiev, P. Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials. / P. Afanasiev // C. R. Chimie. 2008. V. 11. P. 159-182.
- Harel-Michaud, V. Nickel Chevrel phase supported on porous alumina. / V. Harel-Michaud, G. Pesnel-Leroux, L. Burel, et. al. // J. Alloys Compd. 2001. V. 317–318. P. 195–200.
- Wang, D. Elucidation of promotion effect of cobalt and nickel on Mo/TiO₂ catalyst using a ³⁵S tracer method. / D. Wang, X. Li, E.W. Qian // Appl.Catal. 2003. V. 238. P. 109–117.
- Kadono, T. Characterization of highly dispersed cobalt sulfide catalysts by X-ray absorption fine structure and magnetic properties. / T. Kadono, T. Kubota, I. Hiromitsu, et. al. // Appl.Catal. 2006. V. 312. P. 125–133.
- 241 Shirai, M. In-situ XAFS analysis of catalytically active cobalt species in porous clays for deep hydrodesulfurization. / M. Shirai, N. Iwasa, K.K. Bandoc // Catal. Today. 2003. V. 87. P. 117–121.
- Pajonk, G.M. Contribution of spillover effects to heterogeneous catalysis. /
 G.M. Pajonk // Appl.Catal. 2000. V. 202. P. 157–169.
- 243 Najafabadi, N.I. Experimental evidence for hydrogen spillover during hydrocracking in a membrane reactor. / N.I. Najafabadi, G. Chattopadhyaya, K.J. Smith // Appl.Catal. 2002. V. 235. P. 47–60.

- 244 Baeza, P. Migration of surface species on supports: a proof of their role on the synergism between CoS_x or NiS_x and MoS_2 in HDS. / P. Baeza, M.S. Ureta-Zanartu, N. Escalona, et. al. // Appl.Catal. 2004. V. 274. P. 303–309.
- 245 Baeza, P. Spillover hydrogen mobility during Co-Mo catalyzed HDS in industrial-like conditions. / P. Baeza, M. Villarroel, P. Avila, et. al. // Appl.Catal. - 2006. - V. 304. - P. 109-115.
- Villarroel, M. MD//Mo and MD//W [MD = Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn] promotion via spillover hydrogen in hydrodesulfurization. / M. Villarroel, P. Baeza, N. Escalona, et. al. // Appl.Catal. 2008. V. 345. P. 152–157.
- 247 Kogan, V.M. On the dynamic model of promoted molybdenum sulfide catalysts. / V.M. Kogan, P.A. Nikulshin // Catal. Today. 2010. V. 149. P. 224–231.
- 248 Startsev, A.N. Concerted mechanisms in heterogeneous catalysis by sulfides. / A.N. Startsev // J. Mol.Catal. 2000. V. 152. P. 1–13.
- 249 Voorhoeve, R.J.H. Kinetics of hydrogenation on supported and bulk nickeltungsten sulfide catalysts. / R.J.H. Voorhoeve, J.C.M. Stuiver // J. Catal. – 1971. – V. 23. – № 2. – P. 228 – 235.
- 250 Voorhoeve, R.J.H. Electron spin resonance study of active centers in nickeltungsten sulfide hydrogenation catalysts. / R.J.H. Voorhoeve // J. Catal. – 1971. – V. 23. – № 2. – P. 236 – 242.
- 251 Farragher, A.L. Catalytic chemistry of molybdenum and tungsten sulfides and related ternary compounds. / A.L. Farragher, P. Cosee Proc. 4-th ICC, North Holland. 1973. P. 1301 1318.
- 252 Старцев, А.Н.Сульфидные катализаторы гидрообессеривания: структура активного компонента и механизм каталитического действия. / А.Н.Старцев, И.И.Захаров // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 6. С. 579 601.
- 253 Старцев, А.Н. Механизм гидрогенолиза тиофена на биметаллических сульфидных катализаторах. / А.Н.Старцев // Успехи химии. 1992. Т. 61. С.332 355.
- 254 Старцев, А.Н. Концертные механизмы в гетерогенном катализе. / А.Н.Старцев // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 5. С.794 799.
- 255 Старцев, А.Н. Молекулярные аспекты катализа сульфидами. / А.Н.Старцев // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 6. С. 811 818.
- 256 Старцев, А.Н. О природе синергизма при катализе реакции гидрогенолиза тиофена на биметаллических сульфидных катализаторах. / А.Н.Старцев // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. С.869 874.
- Topsøe, H. Developments in operando studies and in-situ characterization of heterogeneous catalysts. / H. Topsøe // J. Catal. 2003. V. 216. P. 155–164.
- 258 Hensen, E.J.M. The relation between morphology and hydrotreating activity for supported MoS₂ particles. / E.J.M. Hensen, P.J. Kooyman, Y. van der Meer et. al. // J. Catal. – 2001. – V. 199. – P. 224–235.
- 259 Lauritsen, J.V. Atomic-scale structure of Co-Mo-S nanoclusters in

hydrotreating catalysts. / J.V. Lauritsen, S. Helveg, E. Lægsgaard, et. al. // J. Catal. – $2001. - V. 197. - N_{2} 1. - P. 1-5.$

- 260 Sun, M. Theoretical investigations of the structures and properties of molybdenum-based sulfide catalysts. / M. Sun, J. Adjaye, A.E. Nelson // Appl. Catal. - 2004. - V. 263. - P. 131-143.
- 261 Dumeignil, F. Elucidation by computer simultaneous of the CUS regeneration mechanism during HDS over MoS₂ in combination with ³⁵S experiments. / F. Dumeignil, J.-F. Paul, E.W. Qian, et. al. // Res. Chem Intermed. – 2003. – V. 29. – № 6. – 589-607.
- 262 Berhault, G. The single-layered morphology of supported MoS₂-based Catalysts. The role of the cobalt promoter and its effects in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. / G. Berhault, P.M. de la Rosa, A. Mehta, et. al. // Appl. Catal. 2008. V. 345. P. 80-88.
- 263 Thiollier, A. Preparation and Catalytic Properties of Chromium-Containing Mixed Sulfides. / A. Thiollier, P. Afanasiev, P. Delichere, M. Vrinat // J. Catal. - 2001. - V. 197. - P. 58-67.
- 264 Lauritsen, J.V. Hydrodesulfurization reaction pathways on MoS₂ nanoclusters revealed by scanning tunneling microscopy. / J.V. Lauritsen, M. Nyberg, J.K. Nørskov, et al. // J. Catal. – 2004. – V. 224. – P. 94–106.
- Lauritsen, J.V. Atomic-scale insight into structure and morphology changes of MoS₂ nanoclusters in hydrotreating catalysts. / J.V. Lauritsen, M.V. Bollinger, E. Lægsgaard, et. al. // J. Catal. 2004. V. 221. P. 510–522.
- 266 Кочубей, Д.И.Структура и активность катализаторов MoS₂/Al₂O₃ в реакции гидрообессеривания тиофена. / Д.И.Кочубей, В.А.Рогов, В.П.Бабенко и др. // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 1. С. 146-151.
- Bai, X. Edge promotion and basal plane activation of MoS₂ catalyst by isolated Co atoms for hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation. / X. Bai, Q. Li, L. Shi, et. al. // Catal. Today. 2020. V. 350. P. 56–63.
- 268 Olivas, A.Electronic properties of unsupported trimetallic catalysts. / A.Olivas, J.Antúnez-García, S.Fuentes, et. al. // Catal. Today. – 2014. – V. 220–222. – P. 106–112.
- Zheng, P.DFT insights into the hydrodesulfurization mechanisms of different sulfur-containing compounds over CoMoS active phase: Effect of the brim and CUS sites. / P.Zheng, Ch.Xiao, Zh.Cao, et. al. // Chem. Eng. Sci. 2021. V. 231. P. 116311.
- 270 Han, W. A study on the role of Ni atoms in the HDN activity of NiMoS₂/Al₂O₃ catalyst. / W. Han, H. Nie, X. Long, et. al. // Appl. Cat.A, General. – 2020. – V. 593. – P. 117458.
- 271 Sun, M. Kinetic Investigation of the Effect of Nickel and Fluorine on the HDN of Methylcyclohexylamine over WS₂/Al₂O₃ Catalysts. / M. Sun, R. Prins // J. Catal. 2001. V. 201. Iss. 1. P. 138-144.
- 272 Gutiérrez,O.Y. Ring opening of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline and decahydroquinoline on MoS₂/Al₂O₃ and Ni–MoS₂/Al₂O₃. / O.Y. Gutiérrez, A.

Hrabar, J. Hein, et. al. // J. Catal. – 2012. – V. 295. – P. 155–168.

- 273 Liu, X. Substitution of Sulfur Atoms on Ni-Mo-S by Ammonia A DFT Study. / X. Liu, J. Zhou, Y. Zhou et. al. // Catal. Today. – 2020. – V. 353. – P. 17–25.
- 274 Albersberger, S. Simultaneous hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization on unsupported Ni-Mo-W sulfides. / S. Albersberger, J. Hein, M.W. Schreiber, et. al. // Catal. Today. – 2017. – V. 297. – P. 344–355.
- 275 Salazar, N. Adsorption of nitrogenous inhibitor molecules on MoS₂ and CoMoS hydrodesulfurization catalysts particles investigated by scanning tunneling microscopy. / N. Salazar, S.B.Schmidt, J.V.Lauritsen //J. Catal. – 2019. – V. 370. – P. 232–240.
- 276 Zheng, P. DFT insights into the hydrodenitrogenation mechanism of quinoline catalyzed by different Ni-promoted MoS2 edge sites: Effect of the active phase morphology. / P. Zheng, Ch. Xiao, Sh. Song, et. al. // J. Hazard. Mat. 2021. V. 411. P. 125127.
- Liu, Y. Promoting effect of Ni on the structure and electronic properties of Ni_xMo_(1-x)S₂ catalyst and benzene adsorption: A periodic DFT study. / Y. Liu, Y. Dang, X. Feng // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 471. P. 607–614.
- Kubota, T. Surface structure and sulfidation behavior of Co-Mo and Co-W sulfidecatalysts for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. / T. Kubota, N. Miyamoto, M. Yoshioka, et. al. // Appl. Catal., A, 2014. V. 480. P. 10–16.
- 279 Krebs, E. Mixed sites and promoter segregation: A DFT study of the manifestation of Le Chatelier's principle for the Co(Ni)MoS active phase in reaction conditions. / E. Krebs, B. Silvi, P. Raybaud, et. al. // Catal. Today. – 2008. – V. 130. – P. 160–169.
- Paul, J.-F. Computational studies of (mixed) sulfide hydrotreating catalysts. / J.-F. Paul, S. Cristol, E. Payen // Catal. Today. 2008. V. 130. P. 139–148.
- 281 Zhu, Y. Location of Co and Ni promoter atoms in multi-layer MoS₂ nanocrystals for hydrotreating catalysis. / Y. Zhu, Q.M. Ramasse, M. Brorson, et. al. // Catal. Today. 2016. V. 261. P. 75–81.
- 282 Дзисько, В.А. Основы методов приготовления катализаторов. / В.А.Дзисько Новосибирск: Наука, 1983. 264 с.
- 283 Silvy, R.P. Parameters controlling the scale-up of CoMoP/ γ -Al₂O₃ and NiMoP/ γ -Al₂O₃ catalysts for the hydrotreating and mild-hydrocracking of heavy gasoil. / R.P. Silvy // Catal. Today. 2019. V. 338. P. 93–99.
- 284 Старцев, А.Н. Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура. свойства. / А.Н.Старцев Новосибирск: Академическое издательство «ГЕО», 2007. 206 с.
- 285 Kordulis, Ch. NiW/ γ -Al₂O₃ catalysts prepared by modified equilibrium deposition filtration (MEDF) and non-dry impregnation (NDI). Characterization and catalytic activity evaluation for the production of low sulfur gasoline in a HDS pilot plant. / Ch. Kordulis, A.A. Lappas, Ch.

Fountzoula, et. al. // Appl. Catal. – 2001. – V. 209. – P. 85–95.

- 286 Kaluza, L. Preparation and properties of filled monolayer of MoO₃ deposited on Al₂O₃ supports by solvent-assisted spreading. / L. Kaluza, Z. Vit, M. Zdrazil // Appl.Catal. – 2005. – V. 282. – P. 247–253.
- 287 Nowacka, A. In-situ magnetic resonance imaging study of the impregnation of alumina pellets. / A. Nowacka, J. Moughames, Z. Adem, et. al. // Appl. Catal., A. – 2015. – V. 503. – P. 111–116.
- 288 Bukhtiyarova, G.A. EXAFS study of oxide precursors of the high active Co-Mo hydrotreating catalysts: Effect of drying conditions. / G.A.Bukhtiyarova, O.V.Klimov, D.I.Kochubey, et. al. // Nuclear Instr.Meth. Phys. Res. – 2009. – V. 603. – P. 119–121.
- 289 Справочник химик; под. ред. акад. Никольского Б.П. Т.2 М-Л.: Химия, 1964. – 1162 с.
- 290 Мохосоев, М.В.Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами І-IV групп. / М.В.Мохосоев, И.Г.Базарова - М.: Наука, 1990. – 255 с.
- 291 Агте, К. Вольфрам и молибден. / К.Агте, И.Вацек М.-Л.: Энергия, 1964. 455 с.
- 292 Reddya, B.M. An XPS study of dispersion and chemical state of MoO₃ on Al₂O₃-TiO₂ binary oxide support. / B.M. Reddya, B. Chowdhury, E.P. Reddya, et. al.// Appl.Catal. 2001. V. 213. P. 279–288.
- Al-Zeghayer, Y.S. On the effects of calcination conditions on the surface and catalytic properties of γ-Al₂O₃-supported CoMo hydrodesulfurization catalysts. / Y.S. Al-Zeghayer, B.Y. Jibril // Appl.Catal. 2005. V. 292. P. 287–294.
- Qian, W. Sulfidation of nickel- and cobalt-promoted molybdenum–alumina catalysts using a radioisotope ³⁵S-labeled H₂S pulse tracer method. / W. Qian, A. Ishihara, Y. Aoyama, et. al. // Appl. Catal. 2000. V. 196. P. 103–110.
- 295 Reinhoudt, H.R. On the difference between gas- and liquid-phase hydrotreating test reactions. / H.R. Reinhoudt, C.H.M. Boons, A.D. van Langeveld, et. al. // Appl.Catal. 2001. V. 207. P. 25–36.
- Baubet, B. The influence of MoS₂ slab 2D morphology and edge state on theproperties of alumina-supported molybdenum sulfide catalysts. / B. Baubet, E. Devers, A. Hugon, et. al. // Appl. Catal., A. 2014. V. 487. P. 72–81.
- 297 Bekx-Schürmann, S. Morphology, microstructure, coordinative unsaturation, and hydrogenation activity of unsupported MoS₂: How idealized models fail to describe a real sulfide material. / S. Bekx-Schürmann, S. Mangelsen, Ph. Breuninger, et. al. // Appl. Catal., B. – 2020. – V. 266. – P. 118623.
- 298 Sakashita, Y. Orientation and morphology of molybdenum sulfide catalysts supported on titania particles, observed by using high-resolution electron microscopy. / Y. Sakashita, Y. Araki, K. Honna, et. al. // Appl. Catal. – 2000. – V. 197. – P. 247–253.
- 299 Texier, S. Activation of alumina-supported hydrotreating catalysts by organosulfides or H₂S: Effect of the H₂S partial pressure used during the activation process. / S. Texier, G. Berhault, G. Perot, et. al. // Appl. Catal. – 2005. – V. 293. – P. 105–119.

- 300 Camacho-Bragado, G.A. Characterization of low dimensional molybdenum sulfide nanostructures. / Camacho- G.A. Bragado, J.L. Elechiguerra, M.J. Yacaman // Mat. Char. – 2008. – V. 59. – P. 204-212.
- 301 Dugulan, A.I. The evolution of the active phase in CoMo/C hydrodesulfurization catalysts under industrial conditions: a high-pressure Mössbauer emission spectroscopy study. / A.I. Dugulan, M.W.J. Craje, A.R. Overweg, et. al. // J. Catal. 2005. V. 229. P. 276–282.
- 302 Dugulan, A.I. Effect of pressure on the sulfidation behavior of NiW catalysts: A 182WMössbauer spectroscopy study. / A.I. Dugulan, E.J.M. Hensen, J.A.R. van Veen, et. al. // Catal. Today. – 2010. – V. 150. – P. 224–230.
- 303 Okamoto, Y. Effect of sulfidation atmosphere on the hydrodesulfurization activity of SiO₂-supported Co–Mo sulfide catalysts: Local structure and intrinsic activity of the active sites. / Y. Okamoto, K. Hioka, K. Arakawa, et. al. // J. Catal. – 2009. – 268. – P. 49-59.
- 304 Liu, B. Effect of sulfidation atmosphere on the performance of the CoMo/Al₂O₃ catalysts in hydrodesulfurization of FCC gasoline. / B. Liu, Y. Chai, Y. Li, et. al. // Appl. Catal., A. 2014. V. 471. P. 70 79.
- Tanimu, A. In-situ activation of NiMo catalyst based on support surfacebound thiols: A green approach to catalyst sulfidation and improved activity. / A. Tanimu, S.A. Ganiyu, I. Kozhevnikov, et. al. // Arabian J. Chem. – 2021. – V. 14. – P. 103030.
- 306 Huirache-Acuna, R. Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Ni(Co)-Mo-W catalysts supported on Al-HMS and Al-SBA-16 substrates. / R. Huirache-Acuna, B. Pawelec, C.V. Loricera, et. al. // Appl. Catal., B. - 2012. –V. 125. – P. 473–485.
- 307 Trejo, F. Influence of support and supported phases on catalytic functionalities of hydrotreating catalysts. / F. Trejo, M.S. Rana, J. Ancheyta, et. al. // Fuel. 2014. V. 138. P. 104–110.
- 308 Boahene, P.E. Hydrotreating of coker light gas oil on Ti-modified HMS supports using Ni/HPMo catalysts. / P.E. Boahene, K. Soni, A.K. Dalai, et. al. // Appl. Catal., B. – 2011. – V. 101. – P. 294–305.
- 309 González-Cortésa, S.L. Deep hydrotreating of different feedstocks over a highlyactive Al₂O₃-supported NiMoW sulfide catalyst. / S.L. González-Cortésa, S. Rugmini, T. Xiao, et. al. // Appl. Catal., A. – 2014. – V. 475. – P. 270–281.
- 310 Huirache-Acuna, R. The use of a natural Mexican zeolite as support of NiMoW sulphide hydrotreating catalysts. / R. Huirache-Acuna, E.M. Rivera-Munoz, B. Pawelec, et. al. // Catal. Today. –2014. – V. 220–222. – P. 301– 309.
- 311 Mendoza-Nieto, J.A. Development of new trimetallic NiMoW catalysts supported on SBA-15 for deep hydrodesulfurization. / J.A. Mendoza-Nieto, O. Vera-Vallejo, L. Escobar-Alarcón, et. al. // Fuel. –2013. – V. 110. – P. 268– 277.
- 312 Cervantes-Gaxiola, M.E. Experimental and theoretical study of NiMoW,

NiMo, and NiW sulfide catalysts supported on an Al-Ti-Mg mixed oxide during the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. / M.E. Cervantes-Gaxiola, M. Arroyo-Albiter, A. Pérez-Larios // Fuel. –2013. – V. 113. – P. 733–743.

- 313 Amaya, S.L. Effect of the divalent metal and the activation temperature of NiMoW and CoMoW on the dibenzothiophene hydrodesulfurization reaction.
 / S.L. Amaya, G. Alonso-Núnez, T.A. Zepeda // Appl. Catal., B. 2014. V. 148–149. P. 221–230.
- Ho, T.C. Hydroprocessing on chromium-containing metal sulfide catalysts. / T.C. Ho, W.H. Pan, A.J. Jacobson, et. al. // Appl. Catal., A. – 2012. – V. 421– 422. – P. 38–47.
- 315 Cui, G. Towards understanding the microstructures and hydrocracking performance of sulfided Ni–W catalysts: Effect of metal loading. / G. Cui, J. Wang, H. Fan, et. al. // Fuel Process. Technol. –2011. – V. 92. – P. 2320– 2327.
- 316 Fan, H. Development of a hydrocracking catalyst for producing more middle distillates. / H. Fan, X. Sun, M. Guan // Ind. Cat. –2005. V. 13. P. 10–15.
- 317 Капустин, В.М.Нефтеперерабатывающая промышленность США и бывшего СССР. / В.М.Капустин, С.Г.Кукес, Р.Г.Бертолусини -М.: Химия, 1995. 304 с.
- 318 Строение и свойства адсорбентов и катализаторов; под ред. Б. Линсена. -М.: Мир, 1973. – 653 с.
- 319 Laurenti, D. Intrinsic potential of alumina-supported CoMo catalysts in HDS: comparison between γc , γT , and δ -alumina. / Laurenti D., Phung-Ngoc B., Roukoss Ch., et. al. //J. Catal. 2013. V. 297. P. 165–175.
- 320 Li, H. Tailoring the surface characteristic of alumina for preparation of highly active NiMo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalyst. / H. Li, M. Li, H. Nie // Microporous Mesoporous Mater. – 2014. – V. 188. – P. 30–36.
- 321 de León, J. One dimensional (1D) γ-alumina nanorod linked networks: synthesis, characterization and application. / J. de León, V. Petranovskii, J.A. de los Reyes, et. al. // Appl. Catal., A. 2014. V. 472. –P. 1–10.
- 322 Liu, X. Facile route to prepare bimodal mesoporous γ -Al₂O₃ as support for highly active CoMo-based hydrodesulfurization catalyst. / X. Liu, X. Li, Z. Yan // Appl. Catal., B. 2012. V. 121–122. P. 50– 56.
- 323 Ancheyta, J. Hydroprocessing of heavy petroleum feeds. / J. Ancheyta, M.S. Rana, E. Furimsky // Catal. Today. 2005. V. 109. P. 3-15.
- 324 Берг, Г.А. Каталитическое гидрооблагораживание нефтяных остатков. / Г.А.Берг, С.Г.Хабибуллин - Л. Химия, 1986 – 192 с.
- 325 Mouli, K.Ch. Effect of pore diameter of Ni–Mo/Al-SBA-15 catalysts on the hydrotreating of heavy gas oil. / K.Ch. Mouli, K. Soni, A. Dalai, J. Adjaye // Appl. Catal., A. – 2011. – V. 404. – P. 21 – 29.
- 326 Wang, G. Restricted diffusion of residual molecules in catalyst pores under reactive conditions. / G. Wang, Zh.-T. Chen, X.-Y. Lan, et. al. // Chem. Eng. Sci. -2011. -V.66. -P.1200-1211.

- 327 Lei, Zh. Hydrotreatment of heavy oil from a direct coal liquefaction process on sulfide Ni–W/SBA-15 catalysts. / Zh.Lei, L.Gao, H.Shui, et. al. // Fuel Process. Technol. – 2011. – V.92. – P. 2055–2060.
- 328 Li, X. Bimodal mesoporous γ-Al₂O₃: A promising support for CoMo-based catalyst in hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT. / X. Li, D. Han, Y. Xu, et. al. // Mater. Lett. 2011. V.65. P. 1765–1767.
- 329 Maity, S.K. Preparation, characterization and evaluation of Maya crude hydroprocessing catalysts. / S.K. Maity, J. Ancheyta, F. Alonso et. al. // Catal. Today. 2004. V. 98. P. 193-199.
- Rana, M.S. Effect of support composition on hydrogenolysis of thiophene and Maya crude. / M.S. Rana, M.L. Huidobro, J. Ancheyta, et. al. // Catal. Today.
 - 2005. - V. 107-108. - P. 346-354.
- 331 Díaz-García, L. Electronic binding of sulfur sites into Al₂O₃-ZrO₂ supports for NiMoS configuration and their application for Hydrodesulfurization / L. Díaz-García, V. Santes, T. Viveros-Garcíac // Catal. Today. – 2016. – V. 282. – P. 230–239.
- 332 de Leóna, J.N.D. Support effects of NiW hydrodesulfurization catalysts from experiments and DFT calculations / J.N.D. de Leóna, J. Antunes-García, G. Alonso-Nuñez, et. al. // Appl. Catal. B. – 2018. – V.238. – P. 480–490.
- Breysse, M. Overview of support effects in hydrotreating catalysts. / M. Breysse, P. Afanasiev, C. Geantet, et. al. // Catal. Today. 2003. V. 86. P. 5-16.
- 334 Радченко, Е.Д. Промышленные цеолитсодержащие катализаторы гидроочистки нефтяных фракций. / Е.Д. Радченко, Р.Р.Алиев, В.А.Вязков и др. // XTTM. 1991. №1. С. 17-20.
- 335 Анчита, Х.Переработка тяжелых нефтей нефтяных И остатков. Гидрогенизационные процессы. / Х.Анчита, Дж.Спейт _ СПб.: Профессия, 2012. - 384 с.
- 336 Salerno, P. Al-pillared montmorillonite-based NiMo catalysts for HDS and HDN of gas oil: influence of the method and order of Mo and Ni impregnation. / P. Salerno, S. Mendioroz, A. López Agudo // Appl.Catal. A: General. – 2004. – V. 259. – P. 17–28.
- 337 Yang, L. Monolayer MoS₂ anchored on reduced graphene oxide nanosheets for efficient hydrodesulfurization / L. Yang, X. Wang, Y. Liu, et. al. // Appl. Catal. B. – 2017. – V. 200. – P. 211–221.
- 338 Dugulan, A.I. On the structure and hydrotreating performance of carbonsupported CoMo- and NiMo-sulfides / A.I. Dugulan, J.A.R. van Veen, E.J.M. Hensen // Appl. Catal. B. – 2013. – V. 142– 143. – P. 178– 186.
- 339 Pinilla, J.L. Carbon nanofibres coated with Ni decorated MoS₂ nanosheets as catalyst for vacuum residue hydroprocessing / J.L Pinilla, H. Purón, D. Torres, et. al. // Appl. Catal. B. – 2014. – V. 148–149. – P. 357–365.
- Prabhu, N. Hydrodesulphurization and hydrodenitrogenation of light gas oil using NiMo catalyst supported on functionalized mesoporous carbon. / N. Prabhu, A.K. Dalai, J. Adjaye // Appl. Catal., A. 2011. V. 401. P. 1–11.

- 341 Nikulshin, P.A. Investigation of co-effect of 12-tungstophosphoric heteropolyacid, nickel citrate and carbon-coated alumina in preparation of NiW catalysts for HDS, HYD and HDN reactions. / P.A. Nikulshin, P.P. Minaev, A.V. Mozhaev, et. al. // Appl. Catal., B. – 2015. – V. 176–177. – P. 374–384.
- 342 Kunisada, N. Effective supports to moderate H₂S inhibition on cobalt and nickel molybdenum sulfide catalysts in deep desulfurization of gas oil. / N. Kunisada, K.-H. Choi, Y. Korai, et. al. // Appl.Catal. – 2004. – V. 260. – P. 185–190.
- 343 La Parola, V. CoMo catalysts supported on aluminosilicates: synergy between support and sodium effects. / V. La Parola, G. Deganello, A.M. Venezia // Appl.Catal. –2004. – V. 260. – P. 237–247.
- Parisada, N. Contrast activities of four alumina and alumina–silica-supported nickel–molybdenum sulfide catalysts for deep desulfurization of gas oils. / N. Kunisada, K.-H. Choia, Y. Koraia, et. al. // Appl.Catal. 2005. V. 279. P. 235–239.
- Kubota, T. Edge dispersion of supported MoS₂ and WS₂ catalysts as evaluated by using Co(CO)₃NO as a probe molecule. / T. Kubota, K. Sato, A. Kato, et. al. // Appl.Catal. 2005. V. 290. P. 17–24.
- 346 Magendie, G. Toward a better understanding of residue hydroconversion catalysts using NiMo catalysts supported over silica grafted Al_2O_3 . / G. Magendie, B. Guichard, A. Chaumonnot, et. al. // Appl. Catal., A. 2013. V. 468. P. 216–229.
- 347 Li, X. Effect of surface proton exchange on hydrodesulfurization performance of MCM-41-supported catalysts. / X. Li, A. Wang, Zh. Sun, et. al. // Appl. Catal. – 2003. – V. 254. – P. 319–326.
- 348 Hedoire C.-E. Preparation and characterization of molybdenum sulfide supported on b-zeolites obtained from [Mo₃S₄(H₂O)₉]⁴⁺ precursor. / C.-E. Hedoire, E. Cadot, F. Villain, et. al. // Appl. Catal. – 2006. – V. 306. – P. 165– 174.
- 349 Ferraza, Sh.G.A. Influence of support acidity of NiMoS catalysts in the activity for hydrogenation and hydrocracking of tetralin. / Sh.G.A. Ferraza, F.M.Z. Zotin, L.R.R. Araujoa, et. al. // Appl. Catal. – 2010. – V. 384. – P. 51-57.
- 350 Marques, J. Effect of catalysts acidity on residues hydrotreatment. / J. Marques, D. Guillaume, I. Merdrignac, et. al. // Appl. Catal., B. 2011. V. 101. P. 727–737.
- 351 Nakano, K. Deep desulfurization of gas oil over NiMoS catalysts supported on alumina coated USY-zeolite. / K. Nakano, S.A. Ali, H.-J. Kim, et. al. // Fuel Process. Technol. –2013. – V. 116. – P. 44–51.
- 352 Usman, U. Effect of boron addition on a MoO₃/Al₂O₃ catalyst. Physicochemical characterization. / U. Usman, M. Takaki, T. Kubota, et. al. // Appl. Catal. 2005. V. 286. P. 148–154.
- 353 Ferdous, D. Surface morphology of NiMo/Al₂O₃ catalysts incorporated with

boron and phosphorus: Experimental and simulation. / D. Ferdous, A.K. Dalai, J. Adjaye, et. al. // Appl. Catal. – 2005. – V. 294. – P. 80 – 91.

- Ferdous, D. X-ray absorption near edge structure and X-ray photo electron spectroscopy analyses of NiMo/Al₂O₃ catalysts containing boron and phosphorus. / D. Ferdous, A.K. Dalai, J. Adjaye // J. Mol.Catal. 2005. V. 234. P. 169–179.
- 355 Lewandowski, M. The effect of boron addition on hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation activity of NiMo/Al₂O₃ catalysts. / M. Lewandowski, Z. Sarbak // Fuel. – 2000. – V. 79. – P. 487–495.
- 356 Huirache-Acuna, R. Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W catalysts supported on P-modified SBA-15 and SBA-16 substrates. / R. Huirache-Acuna, B. Pawelec, E. Rivera-Munoz, et. al. // Appl.Catal. – 2009. – V. 92. – P. 168–184.
- 357 Liu, Ch. Hydrodenitrogenation of quinoline over Ni–Mo/Al₂O₃ catalyst modified with fluorine and phosphorus. / Ch. Liu, Y. Yu, H. Zhao // Fuel Process.Technol. 2004. V. 86. P. 449– 460.
- Usman, U. Effect of phosphorus addition on the active sites of a Co-Mo/Al₂O₃ catalyst for the hydrodesulfurization of thiophene. / U. Usman, T. Yamamoto, T. Kubota, et. al. // Appl. Catal. 2007. V. 328. P. 219–225.
- 359 Nicosia, D. The effect of phosphate and glycol on the sulfidation mechanism of CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts: an in-situ QEXAFS study. / D. Nicosia, R. Prins // J. Catal. – 2005. – V. 231. – P. 259–268.
- 360 Iwamoto, R. Influence of Phosphorus on the Properties of Alumina-Based Hydrotreating Catalysts. / R. Iwamoto // Adv. Catal. – 1999. – V. 44. – P. 417–503.
- 361 Rayo, P. Hydrodesulfurization and hydrocracking of Maya crude with Pmodified NiMo/Al₂O₃ catalysts. / Rayo P., Ramírez J., Torres-Mancera P., et. al. // Fuel. – 2012. – V. 100. – P. 34–42.
- García-Vila A. Effect of phosphorus on Mo/Al₂O₃ catalysts for Maya crude improvement. / A. García-Vila, R. Cuevas-García, J. Ramírez // Catal. Today. 2014. V. 220–222. P. 310–317.
- 363 Nava, R.Inhibition of CoMo/HMS catalyst deactivation in the HDS of 4,6-DMDBT by support modification with phosphate. / R.Nava, A.Infantes-Molina, P.Castaño // Fuel. -2011. -V.90. -P.2726-2737.
- 364 Li, G. Morphology and hydrodesulfurization activity of CoMo sulfide supported on amorphous ZrO₂ nanoparticles combined with Al₂O₃ / G. Li, W. Li, M. Zhang, et. al. // Appl. Catal. – 2004. – 273. – P. 233–238.
- 365 Damyanova, S. Effect of niobium on the surface properties of Nb₂O₅-SiO₂supported Mo catalysts. / S. Damyanova, L. Dimitrov, L. Petrov, et.al. // Appl. Surf. Sci. – 2003. – V. 214. – P. 68-74.
- 366 Gaborit, V. Hydrotreating properties of mixed $Nb_xMo_{1-x}S_2$ alumina supported catalysts. / V. Gaborit, N. Allali, M. Danot, et. al. // Catal. Today. 2003. V. 78. P. 499–505.
- 367 Gutierrez-Alejandre, A. Redox and acid reactivity of wolframyl centers on oxide carriers: Brønsted, Lewis and redox sites. / A. Gutierrez-Alejandre, P.

Castillo, J. Ramirez, et. al. // Appl. Catal. – 2001. – V. 216. – P. 181–194.

- 368 Ji, Y.Promoting effects in hydrogenation and hydrodesulfurization reactions on the zirconia and titania supported catalysts. / Y. Ji, P. Afanasiev, M. Vrinat, et. al. // Appl.Catal. 2004. V. 257. P. 157–164.
- 369 Saih, Y. Tailoring of alumina surfaces as supports for NiMo sulfide catalysts in the ultra deep hydrodesulfurization of gas oil: case study of TiO₂-coated alumina prepared by chemical vapor deposition technique. / Y. Saih, K. Segawa // Catal.Today. – 2003. – V. 86. – P. 61–72.
- 370 Azizi, N. Hydrotreating of light cycle oil over NiMo and CoMo catalysts with different supports. / N. Azizi, S.A. Ali, Kh. Alhooshani // Fuel Process. Technol. – 2013. – V. 109. – P. 172–178.
- 371 Mohamed, M.M. Effect of ceria-doped titania on the structure and acidic properties of MoO₃/TiO₂ catalysts. / M.M.Mohamed // Appl.Catal. 2004. V. 267. P. 135–142.
- 372 Yang, D.-S. Hydrodenitrogenation of vacuum residue with a large-pore catalyst. / D.-S. Yang, R. Dureau, J.-P. Charland et al. // Fuel. – 1996. - V. 75. – P. 1199–1205.
- 373 Marchal, Ch. Study of the role of the catalyst and operating conditions on the sediments formation during deep hydroconversion of vacuum residue. / Ch. Marchal, D. Uzio, I. Merdrignac, et. al. // Appl. Catal., A. – 2012. –V. 411–412. –P. 35–43.
- 374 Mey, D. HDS of a model FCC gasoline over a sulfided CoMo/Al₂O₃ catalyst: Effect of the addition of potassium. / D. Mey, S. Brunet, C. Canaff, et. al. // J. Catal. – 2004. – V. 227. – P. 436–447.
- 375 Cinibulk, J. Selective Mo–Ir/Al₂O₃ sulfide catalysts for hydrodenitrogenation.
 / J. Cinibulk, Z. Vit // Appl. Catal. 2000. V. 204. P. 107–116.
- 376 Zdenek, V. Iridium sulfide and Ir promoted Mo based catalysts. / V. Zdenek // Appl.Catal., A. – 2007. – V. 322. – P. 142–151.
- 377 Kouzu, M. Catalytic potential of carbon-supported NiMo-sulfide for ultradeep hydrodesulfurization of diesel fuel. / M. Kouzu, Y. Kuriki, F. Hamdy, et. al. // Appl. Catal. – 2004. – V. 265. – P. 61–67.
- 378 Shang, H. States of carbon nanotube supported Mo-based HDS catalysts. / H. Shang, Ch. Liu, Y. Xu, et. al. // Fuel Process. Technol. 2007. V. 88. P. 117–123.
- 379 Severino, F. Compensation effect and dual promotion effect in activated carbon-supported CoNiMo hydrodesulfurization catalysts. / F. Severino, J. Laine, A. Lopez-Agudoy // J. Catal. – 2000. – V. 188. – P. 244–246.
- 380 Glasson, C. Beneficial effect of carbon on hydrotreating catalysts. / C. Glasson, Ch. Geantet, M. Lacroix, et. al. // J. Catal. 2002. V. 212. P. 76– 85.
- 381 Nikulshin, P.A. Investigation into the effect of the intermediate carbon carrier on the catalytic activity of the HDS catalysts prepared using heteropolycompounds. / P.A. Nikulshin, N.N. Tomina, A.A. Pimerzin, et. al. // Catal. Today. – 2010. – V. 149. – P. 82–90.
- 382 Nikulshin, P.A. Relationship between active phase morphology and catalytic properties of the carbon–alumina-supported Co(Ni)Mo catalysts in HDS and HYD reactions. / P.A. Nikulshin, V.A. Salnikov, A.V. Mozhaev, et. al. // J.

Catal. - 2014. - V. 309. - P. 386-396.

- 383 Spojakina, A. TiO₂-supported iron-molybdenum hydrodesulfurization catalysts. / A. Spojakina, E. Kraleva, K. Jiratova, et. al. // Appl. Catal. – 2005. – V. 288. – P. 10–17.
- 384 Kraleva, E. Support effect on the properties of iron-molybdenum hydrodesulfurization catalysts. / E. Kraleva, A. Spojakina, K. Jiratova, et. al. // Catal. Lett. - 2006. - V. 112. - P. 203-212.
- 385 Reddya, B.M. An XPS study of La₂O₃ and In₂O₃ influence on the physicochemical properties of MoO₃/TiO₂ catalysts. / B.M. Reddya, B. Chowdhury, P.G. Smirniotis // Appl.Catal. 2001. V. 219. P. 53–60.
- 386 Ogawa, Y. Effect of lanthanum promotion on the structural and catalytic properties of nickel-molybdenum/alumina catalysts. / Y. Ogawa, M. Toba, Y. Yoshimura // Appl. Catal. – 2003. – V. 246. – P. 213–225.
- 387 Томина Н.Н. Гидрооблагораживание масляных фракций на модифицированных алюмоникельмолибденовых катализаторах. / Н.Н.Томина // Дисс. ... канд. техн. наук. –Уфа, УНИ. – 1990.
- 388 Betancourt, P. V-Ni-Mo sulfide supported on Al2O3: preparation, characterization and LCO hydrotreating. / P. Betancourt, S. Marrero, S. Pinto-Castilla // Fuel Process. Technol. -2013. - V. 114. - P. 21-25.
- 389 Ho, T.C. Hydroprocessing catalysis on metal sulfides prepared from molecular complexes. / T.C. Ho // Catal. Today. – 2008. – V. 130. – P. 206-220.
- 390 Ho, T.C. Deep HDS of diesel fuel: chemistry and Catalysis. / T.C. Ho // Catal. Today. – 2004. – V. 98. – P. 3–18.
- 391 Nicosia, D. ³¹P MAS NMR and Raman study of a Co(Zn)MoP/γ-Al₂O₃ HDS catalyst precursor containing triethylene glycol. / D. Nicosia, R. Prins // J. Catal. 2005. V. 234. P. 414–420.
- 392 de Beer, V.H.J. The CoO-MoO₃-γ-Al₂O₃ catalyst: V. Sulfide catalysts promoted by cobalt, nickel, and zinc. / V.H.J. de Beer, T.H.M. van Sint Fiet, G.H.A. van Der Steen, et al. // J. Catal. – 1974. – V. 35. – P. 297–306.
- 393 Strohmeier, B.R. Surface spectroscopic characterization of the interaction between zinc ions and γ -alumina. / B.R. Strohmeier, D.M. Hercules // J. Catal. 1984. V. 86. P. 266-279.
- 394 Kibby, C.L. Study of catalysts for cyclohexane-thiophene hydrogen transfer reactions. / C.L. Kibby, H.E. Swift // J. Catal. 1976. V. 45. P. 231–241.
- Altamirano, E. Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Co(Ni)MoS₂ catalysts supported on alumina: Effect of gallium as an additive. / E. Altamirano, J.A. de los Reyes, F. Murrieta, et. al. // Catal. Today. 2008. V. 133–135. P. 292–298.
- 396 de Leyna, J.N.D. Effect of gallium as an additive in hydrodesulfurization WS_2/γ -Al₂O₃ catalysts. / J.N.D. de Leyna, M. Picquarta, M. Villarroel, et. al. // J. Mol.Catal. 2010. V. 323. P. 1–6.
- 397 de León, J.N.D., Hydrodesulfurization of sulfur refractory compounds: Effect of gallium as an additive in NiWS/γ-Al₂O₃ catalysts. / J.N.D. de León, M. Picquart, L. Massin, et. al. // J. Mol. Catal., A. – 2012. – V. 363–364. – P.

311-321.

- 398 Scott, C.E. A study of Ru–Mo/Al₂O₃ catalysts. / C.E. Scott, P. Betancourt, M.J.P. Zurita, et. al. // Appl. Catal. 2000. V. 197. P. 23–29.
- 399 Merino, L.I. Influence of the activation conditions of bimetallic catalysts NM– Mo/γ -Al₂O₃ (NM = Pt, Pd and Ru) on the activity in HDT reactions. / L.I. Merino, A. Centeno, S.A. Giraldo // Appl. Catal. 2000. V. 197. P. 61–68.
- 400 Choi, J.-S. Alumina-supported cobalt–molybdenum sulfide modified by tin via surface organometallic chemistry: application to the simultaneous hydrodesulfurization of thiophenic compounds and the hydrogenation of olefins. / J.-S. Choi, F. Maugé, Ch. Pichon, et. al. // Appl. Catal. – 2004. – V. 267. – P. 203–216.
- 401 Ramirez, J. The role of titania in supported Mo, CoMo, NiMo, and NiW hydrodesulfurization catalysts: analysis of past and new evidences. / J. Ramirez, G. Maciasa, L. Cedeno, et. al. // Catal. Today. 2004. V. 98. P. 19–30.
- 402 Garg, Sh. Effect of Zr-SBA-15 support on catalytic functionalities of Mo, CoMo, NiMo hydrotreating catalysts. / Sh. Garg, K. Soni, G. Muthu Kumaran, et. al. // Catal. Today. 2008. V. 130. P. 302–308.
- 403 Kostova, N.G. Hexagonal mesoporous silicas with and without Zr as supports for HDS catalysts. / N.G. Kostova, A.A. Spojakina, K. Jiratova, et. al. // Catal. Today. – 2001. – V. 65. – P. 217–223.
- 404 Huang, L. Activated carbon supported bimetallic catalysts with combined catalytic effects for aromatic nitro compounds hydrogenation under mild conditions. / L. Huang, Y. Lv, Sh. Wu, et. al. // Appl. Catal., A. 2019. V. 577. P. 76–85.
- 405 Zhang, Q. Sulfur-doped porous carbon supported palladium catalyst for high selective o-chloro-nitrobenzene hydrogenation. / Q. Zhang, K. Li, Y. Xiang, et. al. // Appl. Catal., A. 2019. V. 581. P. 74–81.
- Wua, L. The role of MgO in the formation of surface active phases of CoMo/Al₂O₃–MgO catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene. / L. Wua, D. Jiao, J. Wangc, et. al. // Catal. Commun. 2009. V. 11. P. 302–305.
- 407 Andonova, S. Effect of the modified support g-Al₂O₃-CaO on the structure and hydrodesulfurization activity of Mo and Ni-Mo catalysts. / S. Andonova, Ch. Vladov, B. Pawelec, et. al. // Appl. Catal. 2007. V. 328. P. 201–209.
- 408 Atanasova, P. Effect of phosphorus concentration and method of preparation on the structure of the oxide form of phosphorus-nickel-tungsten/alumina hydrotreating catalysts. / P. Atanasova, T. Tabakova, Ch. Vladov // Appl. Catal., A. – 1997. – V. 161. – P. 105-119.
- 409 Escobar, J. Highly active P-doped sulfided NiMo/alumina HDS catalysts from Mo-blue by using saccharose as reducing agents precursor. / J. Escobar, M.C. Barrera, A.W. Gutiérrez, et. al. // Appl.Catal., B- 2018. - V. 237. - P. 708-720.
- 410 de Back, R. Influence of phosphorus on the preparation of

CoMo/A1₂O₃hydrotreating catalysts. / R. de Back, F. Croonenberghs, P. Grange // Stud.Surf. Sci. Catal. – 1998. – V. 118. – P. 517-531.

- 411 Vatutina, Y.V. Influence of the phosphorus addition ways on properties of CoMo-catalysts of hydrotreating. / Y.V. Vatutina, O.V. Klimov, E.A. Stolyarova, et. al. // Catal. Today. 2019. –V. 329. P. 13–23.
- 412 Cruz, J. Influence of pH of the impregnation solution on the phosphorus promotion in W/Al₂O₃ hydrotreating catalysts. / J. Cruz, M. Avalos-Borja, R.L. Cordero // Appl. Catal. A. 2002. V. 224. P. 97–110.
- 413 Maity, S.K. Effect of phosphorus on activity of hydrotreating catalyst of Maya heavy crude. / S.K. Maity, J. Ancheyta, M.S. Rana, et. al. // Catal. Today. – 2005. – V. 109. – P. 42–48.
- 414 Ferdous, D. A series of NiMo/Al₂O₃ catalysts containing boron and phosphorus. Part I. Synthesis and characterization. / D. Ferdous, A.K. Dalai, J. Adjaye // Appl. Catal., A. 2004. V. 260. P. 137–151.
- 415 Atanasova, P. Infrared studies of nitric oxide adsorption on reduced and sulfided P-Ni-Mo/A1₂O₃ catalysts. / P. Atanasova, A.L. Agudo // Appl. Catal. B. 1995. V. 5. P. 329-341.
- 416 Atanasova, P. Temperature programmed reduction of the oxide form of PNiMo/A1₂O₃ catalysts before and after water extraction. / P. Atanasova, R.L. Cordero, L. Mintchev, et. al. // Appl.Catal. A. 1997. V. 159. P. 269-289.
- Wang, Y. Effect of phosphorus modified USY on coupled hydrogenation and ring opening performance of NiW/USY+Al₂O₃ hydro-upgrading catalyst. / Y. Wang, B. Shen, L. Wang, et. al. // Fuel Process. Technol. 2013. V. 106. P. 141–148.
- Hai-liang, Y. Study on the structure of active phase in NiMoP impregnation solution using Laser Raman spectroscopy. 1. Effect of phosphorous content. / Hai-liang Y., Tong-na Zh., Yun-qi L., et. al. // J. Fuel Chem. Tech. 2010. V. 38. Iss. 6. P. 705–709.
- 419 Nicosia, D. The effect of glycol on phosphate-doped CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts. / D. Nicosia, R. Prins // J. Catal. 2005. V. 229. P. 424–438.
- 420 Kraus, H. The Effect of Phosphorus on Oxidic NiMo(CoMo)/P-Al₂O₃ Catalysts: A Solid State NMR Investigation. / H. Kraus, R. Prins // J. Catal. – 1997. – V. 170. – P. 20–28.
- 421 Badoga, S. Insights into individual and combined effects of phosphorus and EDTA on performance of NiMo/MesoAl₂O₃ catalyst for hydrotreating of heavy gas oil. / S. Badoga, A.K. Dalai, J. Adjaye, et. al. // Fuel Process. Technol. 2017. V. 159. P. 232–246.
- 422 Halachev, T. Activity of P-Ni-W/Al₂O₃ catalysts with varying phosphorus content in the hydrogenation of naphthalene. / T. Halachev, P. Atanasova, A.A. Lopez, et. al. // Appl.Catal. A. 1996. V. 136. P. 161-175.
- 423 Villarroel, M. Phosphorus effect on Co//Mo and Ni//Mo synergism in hydrodesulphurization catalysts. / M. Villarroel, P. Baeza, F. Gracia, et. al. // Appl.Catal. A. 2009. V. 364. P. 75–79.

- 424 Zepeda, T.A. Competitive HDS and HDN reactions over NiMoS/HMS-Al catalysts:Diminishing of the inhibition of HDS reaction by support modification with P. / T.A. Zepeda, B. Pawelec, R. Obeso-Estrella, et. al. // Appl. Catal., B. 2016. V. 180. P. 569 579.
- 425 Maity, S.K. Effect of preparation methods and content of phosphorus on hydrotreating activity. / S.K. Maity, G.A. Flores, J. Ancheyta, et. al. // Catal. Today. – 2008. – V. 130. – P. 374–381.
- 426 Nadeina, K.A. The influence of B and P in the impregnating solution on the properties of NiMo/ γ - δ -Al₂O₃ catalysts for VGO hydrotreating. / K.A. Nadeina, M.O. Kazakov, I.G. Danilova, et. al. // Catal. Today. 2019. V. 329. P. 2–12.
- 427 Cabello, C.I. Anderson type heteropolyoxomolybdates in catalysis: 1. $(NH_4)_3[CoMo_6O_{24}H_6]\cdot 7H_2O/\gamma Al_2O_3$ as alternative of Co-Mo/ γ -Al₂O₃ hydrotreating catalysts. / C.I. Cabello, I.L. Botto, H.J. Thomas // Appl. Catal. -2000. V. 197. P. 79-86.
- 428 Pettiti, I. Anderson-type heteropolyoxomolybdates in Catalysis. 2. EXAFS study on γ-Al₂O₃-supported Mo, Co and Ni sulfided phases as HDS catalysts. / I. Pettiti, I.L. Botto, C.I. Cabello, et. al. // Appl.Catal. 2001. V. 220. P. 113–121.
- Demirel, B. Transformation of phosphomolybdates into an active catalyst with potential application in hydroconversion processes. / B. Demirel, Sh. Fang, E.N. Givens // Appl. Catal. 2000. V. 201. P. 177–190.
- 430 Shafi, R. Heteropoly acid precursor to a catalyst for dibenzothiophene hydrodesulfurization. / R. Shafi, M.R.H. Siddiqui, G.J. Hutchings, et. al. // Appl. Catal. 2000. V. 204. P. 251–256.
- 431 Griboval, A. Characterization and catalytic performances of hydrotreatment catalysts prepared with silicium heteropolymolybdates: comparison with phosphorus doped catalysts. / A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, et. al. // Appl. Catal.- 2001. V. 217. P. 173–183.
- 432 Blanchard, P. New insight in the preparation of alumina supported hydrotreatment oxidic precursors: A molecular approach. / P. Blanchard, C. Lamonier, A. Griboval, et. al. // Appl. Catal. 2007. V. 322. P. 33–45.
- 433 Soogund, D. New Mo–V based oxidic precursor for the hydrotreatment of residues. / D. Soogund, Ph. Lecoura, A. Daudina // Appl. Catal. 2010. V. 98. P. 39–48.
- 434 Demirel, B. Hydroconversion of resids with dispersed molybdenum catalysts derived from phosphomolybdates. / B. Demirel, E.N. Givens // Fuel. 2000. V. 79. P. 1975–1980.
- 435 Cabello, C.I. Decamolybdodicobaltate(III) heteropolyanion: structural, spectroscopical, thermal and hydrotreating catalytic properties. / C.I. Cabello, F.M. Cabrerizo, A. Alvarez, et. al. // J. Mol. Catal. 2002. V. 186. P. 89–100.
- 436 Munoz, M. Synthesis and spectroscopic ²⁷Al NMR and Raman characterization of new materials based on the assembly of Al isopolycation and Co–Cr and Anderson heteropolyanions. / M. Munoz, C.I. Cabello, I.L.

Botto, et. al. // J. Mol. Struct. – 2007. – V. 841. – P. 96–103.

- 437 Cabello, C.I. The role of Rh on a substituted Al Anderson heteropolymolybdate: Thermal and hydrotreating catalytic behavior. / C.I. Cabello, M. Munoz, I.L. Botto, et. al. // Thermochim. Acta. 2006. V. 447. P. 22–29.
- 438 Breysse, M.Recent studies on the preparation, activation and design of active phases and supports of hydrotreating catalysts. / M.Breysse, Ch.Geantet, P.Afanasiev, et. al. // Catal. Today. 2008. V. 130. P. 3–13.
- 439 Okamoto, Y. 12-Molybdophosphoric acid as starting material for Ni-Mo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts. / Y. Okamoto, T. Gomi, Y. Mori, et. al. // React. Kinet., Mech. Catal. 1983. V. 22. № 3-4. P. 417 420.
- 440 Томина, Н.Н. Закономерности превращения сернистых соединений и ненасыщенных углеводородов нефтяных фракций в присутствии катализаторов на основе гетерополисоединений Мо(W). Дисс. ... д.х.н. / Н.Н. Томина Самара, СамГТУ, 2009.
- 441 Spojakina, A. Thiophene conversion and ethanol oxidation on SiO₂-supported 12-PMoV-mixed heteropoly compounds. / A. Spojakina, N. Kostova, B. Sowb, et. al. //Catal. Today. 2001. V. 65. P. 315 321.
- 442 Спожакина, А.Вольфрам-алюмооксидные катализаторы: влияние катиона при H₃PW₁₂O₄₀ на свойства поверхности и активность в гидрообессеривании. / А.Спожакина, К.Иратова, Н.Костова и др. // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 6. С. 886 892.
- 443 Палчева, Р.Влияние добавок никеля на состояние компонентов в нанесенных на оксид алюминия гетерополивольфраматах и на их гидрообессеривающую активность. / Р.Палчева, А.Спожакина, Г.Тюлиев и др. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. С. 905 911.
- 444 Максимов, Н.М.Активность сульфидных катализаторов приготовленных на основе некоторых ГПК 12 ряда в гидроочистке дизельной фракции. / Н.М.Максимов, Н.Н.Томина, А.А.Пимерзин // Изв. ВУЗов. 2010. Т. 53. № 11. С. 73-76.
- 445 Lizama, L. Highly active deep HDS catalysts prepared using Mo and W heteropolyacids supported on SBA-15. / L. Lizama, T. Klimova // Appl. Catal. - 2008. - V. 82. - P. 139–150.
- 446 Никульшин, П.А.Влияние природы предшественников алюмоникельмолибденовых катализаторов на их активность в гидродесульфурировании. / П.А.Никульшин, Ю.В.Еремина, Н.Н.Томина, и др. // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 5. С. 371-376.
- 447 Томина, Н.Н.Влияние гетерополисоединений типа Андерсона и Кеггина, как предшественников оксидных фаз катализаторов гидроочистки, на их активность. / Н.Н.Томина, П.А.Никульшин, А.А.Пимерзин // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 2. С. 92-99.
- 448 Томина, Н.Н.Активность катализаторов XMo₆(S)/γ-Al₂O₃ и Ni-XMo₆(S)/γ-Al₂O₃ (X = Al, Ga, In, Fe, Co, Ni) в гидрообессериваении тиофена и гидроочистке дизельной фракции. / Н.Н.Томина, П.А.Никульшин,
В.С.Цветков и др. // Кинетика и катализ. – 2009. – Т. 50. – № 2. – С. 233-241.

- Tayeb, K.B.Study of the active phase of NiW hydrocracking sulfided catalysts obtained from an innovative heteropolyanion based preparation. / K.B.Tayeb, C.Lamonier, Ch.Lancelot, et. al. //Catal. Today. 2010. V. 150. P. 207–212.
- 450 Tayeb, K.B.Active phase genesis of NiW hydrocracking catalysts based on nickel saltheteropolytungstate: Comparison with reference catalyst. / K.B.Tayeb, C.Lamonier, Ch.Lancelot, et. al. // Appl. Catal., B. 2012. V. 126. P. 55–63.
- 451 Alsalme, A. Efficient Ni–Mo hydrodesulfurization catalyst prepared throughKeggin polyoxometalate. / A. Alsalme, N. Alzaqria, A. Alsaleh, et. al. // Appl. Catal., B.– 2016. V. 182. P. 102–108.
- 452 Nikulshin, P.Hydroprocessing catalysts based on transition metal sulfides prepared from Anderson and dimeric Co₂Mo₁₀-heteropolyanions. A review. / P.Nikulshin, A.Mozhaev, Ch.Lancelot, et. al. // C. R. Chimie 2016. V. 19. P. 1276-1285.
- 453 Magarelli, M. Synthesis, characterisation and HDN activity of iron–vanadium sulphide prepared with the use of a chelating agent. / M. Magarelli, C.E. Scott, D. Moronta, et. al. // Catal.Today. 2003. V. 78. P. 339–344.
- 454 Sun, M. The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis. / M. Sun, D. Nicosia, R. Prins // Catal. Today. 2003. V. 86. P. 173-189.
- 455 Trejo, F. CoMo/MgO–Al₂O₃ supported catalysts: An alternative approach to prepare HDS catalysts. / F. Trejo, M.S. Rana, J. Ancheyta // Catal. Today. 2008. V. 130. P. 327–336.
- 456 Lerlias, M.A. Effect of EDTA addition on the structure and activity of the active phase of cobalt–molybdenum sulfide hydrotreatment catalysts. / M.A. Lerlias, E. le Guludec, L. Mariey, et. al. // Catal. Today. 2010. V. 150. P. 179–185.
- 457 Kishan, G. Sulfidation and Thiophene Hydrodesulfurization Activity of Nickel Tungsten Sulfide Model Catalysts, Prepared without and with Chelating Agents. / G. Kishan, L. Coulier, V.H.J. de Beer, et. al. // J. Catal. – 2000. – V. 196. – P. 180–189.
- 458 Lelias, M.A. Effect of NTA addition on the formation, structure and activity of the active phase of cobalt–molybdenum sulfide hydrotreating catalysts. / M.A. Lelias, J. van Gestel, F. Mauge, et. al. // Catal.Today. – 2008. – V. 130. – P. 109–116.
- 459 Escobar, J. Effect of chelating ligands on Ni–Mo impregnation over wide-pore ZrO₂–TiO₂ / J. Escobar, M.C. Barrera, J.A. de los Reyes, et. al. // J. Mol. Catal. 2008. V. 287. P. 33-40.
- 460 Mazoyer, P.Role of chelating agent on the oxidic state of hydrotreating catalysts. / P. Mazoyer, C. Geantet, F. Diehl, et. al. // Catal. Today. 2008. V. 130. P. 75–79.

- Klimov, O.V. Bimetallic Co–Mo complexes: A starting material for high active hydrodesulfurization catalysts. / O.V. Klimov, A.V. Pashigreva, G.A. Bukhtiyarova, et. al. // Catal. Today. 2010. V. 150. P. 196–206.
- 462 Costa, V. New insights into the role of glycol-based additives in the improvement of hydrotreatment catalyst performances. / V. Costa, K. Marchand, M. Digne, et. al. // Catal. Today. – 2008. – V. 130. – P. 69–74.
- 463 Klimova, T.E. Behavior of NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid in simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6dimethyldibenzothiophene. / T.E. Klimova, D. Valencia, J.A. Mendoza-Nieto, et. al. // J. Catal. – 2013. – V. 304. – P. 29–46.
- 464 Badoga, S. Beneficial influence of EDTA on the structure and catalytic properties of sulfide NiMo/SBA-15 catalysts for hydrotreating of light gas oil. / S. Badoga, K.Ch. Mouli, K.K. Soni, et. al. //Appl. Catal., B.- 2012. V. 125. P. 67-84.
- 465 Nguyena, Th.S. Effect of glycol on the formation of active species and sulfidation mechanism of CoMoP/Al₂O₃ hydrotreating catalysts. / Th.S. Nguyena, S. Loridant, L. Chantal, et. al. // Appl. Catal., B. 2011. V. 107. P. 59 67.
- 466 Gutiérrez-Alejandre A. On the role of triethylene glycol in the preparation of highly activeNi-Mo/Al2O3hydrodesulfurization catalysts: A spectroscopic study. / A. Gutiérrez-Alejandre, G. Laurrabaquio-Rosas, J. Ramírez, et.al. // Appl. Catal., B. – 2015. – V. 166–167. – P. 560–567.
- Valencia, D. Citric acid loading for MoS₂-based catalysts supported on SBA-15. New catalytic materials with high hydrogenolysis ability in hydrodesulfurization. / D. Valencia, T. Klimova // Appl. Catal., B. –2013. – V. 129. – P. 137–145.
- 468 Pena, L. CoMo/SBA-15 catalysts prepared with EDTA and citric acid and their performance in hydrodesulfurization of dibenzothiophene. / L. Pena, D. Valencia, T. Klimova // Appl. Catal., B. – 2014. – V.147. – P. 879 – 887.
- Li, H. Essential role of citric acid in preparation of efficient NiW/Al₂O₃ HDS catalysts. / H. Li, M. Li, Y. Chu // Appl. Catal., A. 2011. V. 403. –P. 75 82.
- 470 Fan, Y. Citric acid-assisted hydrothermal method for preparing NiW/USY– Al₂O₃ ultra deep hydrodesulfurization catalysts. / Y. Fan, H. Xiao, G. Shi, et. al. // J. Catal. – 2011. – V. 279. – P. 27–35.
- Woolfolk, L.G. Solvent effect over the promoter addition for a supported NiWS hydrotreating catalyst. / L.G. Woolfolk, Ch. Geantet, L. Massin, et. al. // Appl. Catal., B. 2017. V. 201. P. 331–338.
- 472 Blanchard, P. Improvement of HDS catalysts through the modification of the oxidic precursor with 1,5-pentanediol: Gas phase sulfidation and thiophene conversion. / P. Blanchard, N. Frizi, S. Mary, et. al. // C.R. Chimie. 2016. V. 19. Iss. 10. P. 1286-1302.
- 473 Oliviero, L. Organic additives for hydrotreating catalysts: A review of main families and action mechanisms. / L. Oliviero, F. Mauge, P. Afanasiev, et. al. //

Catal. Today. - 2021. - V. 377. - P. 3-16.

- 474 Rashidi, F. Ultra deep hydrodesulfurization of diesel fuels using highly efficient nanoalumina-supported catalysts: Impact of support, phosphorus, and/or boron on the structure and catalytic activity. / F. Rashidi, T. Sasaki, A.M. Rashidi, et. al. // J. Catal. 2013. V. 299. P. 321–335.
- 475 Yu, G. A novel method for preparing well dispersed and highly sulfide NiW hydrodenitrogenation catalyst. / G. Yu, Y. Zhou, Q. Wei, et. al. // Catal. Commun. 2012. V. 23. P. 48–53.
- 476 de Bont, P.W. Molybdenum-sulfide particles inside NaY zeolite as a hydrotreating catalyst prepared by adsorption of Mo(CO)₆ / P.W. de Bont, M.J. Vissenberg, V.H.J. de Beer, et. al. // Appl. Catal. 2000. V. 202. P. 99-116.
- 477 Lee, J.J. Performance of fluorine-added CoMoS/Al₂O₃ prepared by sonochemical and chemical vapor deposition methods in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene.
 / J.J. Lee, H. Kim, J.H. Koh, et. al. // Appl. Catal. 2005. V. 61. P. 274–280.
- 478 Segawa, K. Development of new catalysts for deep hydrodesulfurization of gas oil. / K. Segawa, K. Takahashi, Sh. Satoh // Catal.Today. 2000. V. 63. P. 123–131.
- 479 Chen, J. Vapor-liquid equilibrium study in trickle-bed reactors. / J. Chen, N. Wang, F. Mederos, et. al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. P. 1096–1106.
- 480 Киперман, С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. / С.Л.Киперман М.: Химия, 1979. 352 с.
- 481 Ioan, B. On the kinetic and structure sensitivity of lean reduction of NO with C_3H_6 over nanodispersed Pt crystals. / B. Ioan, A. Miyazaki // Appl. Catal., B. -2005. V.59. P.72-73.
- 482 Tsamatsoulis, D. The effect of particle dilution on wetting efficiency and liquid film thickness in small trickle beds. / D. Tsamatsoulis, M.H. Al-Dahhan, F. Larachi, et. al. // Chem. Eng. Commun. – 2001. – V. 185. – P. 61– 77.
- Bej, Sh.K. Effect of diluent size on the performance of a micro-scale fixed bed multiphase reactor in up flow and down flow modes of operation. / Sh.K. Bej, A.K. Dalai, S.K. Maity // Catal. Today. 2001. V. 64. P. 333–345.
- 484 Аэров, М.Э.Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем. / М.Э.Аэров, О.М.Тодес Л.: Химия, 1968. 512 с.
- 485 ГОСТ 3900-85. «Методы определения плотности». М.: МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ: Издательство стандартов, 1991. – 36 с.
- 486 ГОСТ 2070-82. «Нефтепродукты светлые. Методы определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов». М.: МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ: Издательство стандартов,

1983. – 6 c.

- 487 Белянин, Б.В. Технический анализ нефтепродуктов и газа. / Б.В. Белянин, В.Н. Эрих, В.Г. Корсаков Л.: Химия, 1986. 184 с.
- 488 ГОСТ 2177-99. «Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава». – Минск: МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1999. – 25 с.
- 489 Рыбак, Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. / Б.М. Рыбак М.: Гостоптехиздат, 1962. 888 с.
- 490 Методика № 40. Выполнение измерения массовой доли азота в нефти и нефтепродуктах. Новокуйбышевск: СвНИИНП, 2006.
- 491 Сирюк, А.Г. Количественное определение некоторых ароматических углеводородов по ультрафиолетовым спектрам поглощения / А.Г. Сирюк, К.И. Зимина // ХТТМ. 1963. № 2. С. 52-56.
- 492 ГОСТ 3122-67. «Топлива дизельные. Метод определения цетанового числа». М.: ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР: ИПК Издательство стандартов, 1998. 12 с.
- 493 ГОСТ 32332-2013. «Нефтепродукты. Определение коксового остатка по Рамсботтому». – Минск: МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ: Издательство стандартов, 2015. – 29 с.
- 494 Вязков, В.А. Катализатор гидроочистки нефтяного сырья и способ его приготовления. / В.А.Вязков, О.В.Левин, В.Г.Власов и др. // Патент РФ № 2137541, опубл. 20.09.99, Б.И. № 26.
- 495 Никитина, Е.А. Гетерополисоединения. / Е.А.Никитина М.: Госхимиздат, 1962. 326 с.
- 496 Ключников, Н.Г. Руководство по неорганическому синтезу. / Н.Г.Ключников - М.: Химия, 1965. – 390 с.
- 497 Моросанова, С.А.Комплексообразование в системе олово(IV) молибден(VI). / С.А.Моросанова, В.Н.Музыкантова, Л.А.Шкатова, и др. // Известия АН СССР. Сер. хим. 1975. № 9. С. 1919-1922.
- 498 Himeno, S. Preparation and voltammetric characterization of Keggin-type tungsovanadate $[VW_{12}O_{40}]^{3-}$ and $[V(VW)_{11}O_{40}]^{4-}$ complexes. / S. Himeno, M. Takamoto, A. Higuchi, et. al. // Inorg. Chim. Acta. 2003. V. 348. P. 57-62.
- 499 Quan-Zheng, Zh. Synthesis and structure of two Keggin-type heteropolyanions: $[VMo_{12}O_{40}]^{3n-n}$ and $[H_3PMo^{5+}Mo^{6+}_{11}O_{40}]$. / Zh. Quan-Zheng, L. Can-Zhong, Y. Wen-Bin, et al. // J. Cluster Sci. 2003. V. 3. P. 381 390.
- 500 Поп, М.С.Гетерополи- и изополиоксометаллаты. / М.С.Поп // Новосибирск: Наука, 1990. 345с.
- 501 Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир, 1986. Т. 6. 360 с.
- 502 Powder diffraction file (PDF-2). International centre for diffraction data. Release 2008. (Pennsylvania, USA)

- 503 Логвиненко, В.А. Термический анализ координационных соединений и клатратовю / В.А. Логвиненко // Новосибирск: Наука, 1982. 128 с.
- 504 Лещев, Н.П.Способ получения катализатора для гидроочистки нефтяного сырья. / Лещев Н.П., Фомичев Ю.В., Логинова А.Н.и др.// А.С. СССР № 1214196, опубл. 28.02.86, Бюл. № 8.
- 505 Дырин, В.Г.Гидроочистка дизельного топлива на алюмокобальтмолибденовом катализаторе. / Дырин В.Г., Логинова А.Н., Шарихина М.А., и др. // ХТТМ. 1989. № 12. С. 39–42.
- 506 Фомичев, Ю.В.Способ приготовления катализатора для гидроочистки нефтяного сырья. / Фомичев Ю.В., Шарихина М.А., Логинова А.Н.и др. // А.С. СССР № 1397077, опубл. 23.05.88, Бюл. № 19.
- 507 Антонов, С.А. Влияние степени сульфидирования на активность Al-Ni-Мо катализаторов гидроочистки дизельного топлива. / С.А.Антонов, Н.Н.Томина, В.С.Цветков, и др. // Матер. междунар. конф. «Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых» (ХПГИ-2006). 12-15.09.2006 С.-Птб. – С.170.
- 508 Галимов, Ж.Ф.Методы анализа катализаторов нефтепереработки. / Ж.Ф.Галимов, Г.Г.Дубинина, Р.М.Масагутов М.: Химия, 1973. 191 с.
- 509 Pope, M.T. Isopolyanions and heteropolyanions. / M.T. Pope // Comprehensive coordination chemistry: Pergamon press, Oxford, 1987. – V. 3.
- 510 Кожевников, И.В. Успехи в области катализа гетерополикислотами. / И.В. Кожевников // Успехи. химии. 1987. Т. 56. № 9. С. 1417 1443.
- 511 Кожевников, И.В. Катализ гетерополисоединениями. / И.В. Кожевников М.: Знание, 1985. 210 с.
- 512 Казанский, Л.П. Структурные принципы в химии гетерополисоединений / Л.П. Казанский, Е.А. Торченкова, В.И. Спицын // Успехи. химии.– 1975. Т. XLII. № 7. Р. 1137-1159.
- 513 Гликина, Ф.Б.Химия комплексных соединений. / Ф.Б.Гликина, Н.Г.Ключников - М.: Просвещение, 1967. – С. 45.
- 514 Rocchiccioli-Deltcheff, C. Vibrational investigations of polyoxometalates. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum (V1) and tungsten(V1) compounds related to the Keggin structure. / C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, et. al. // Inorg. Chem. – 1983. – V. 22. – P. 207-216.
- 515 Ding, Y. A spectroscopic study on the 12-heteropolyacids of molybdenum and tungsten $(H_3PMo_{12-n}W_nO_{40})$ combined with cetylpyridinium bromide in the epoxidation of cyclopentene. / Y. Ding, B. Ma, Q. Gao, et. al. // J. Mol. Catal. -2005. V. 230. P. 121-128.
- 516 Thouvenot, R. Vibrational Investigations of polyoxometalates. Isomerism in molybdenum (V1) and tungsten (V1) compounds related to the Keggin structure. / R. Thouvenot, M. Fournier, R. Franck, et al. // Inorg. Chem. – 1984. – V. 23. – P. 598-605.
- 517 Kholdeeva, O.A. Polyoxometalate-based heterogeneous catalysts for liquid phase selective oxidations: Comparison of different strategies. Review Article.

/ O.A. Kholdeeva, N.V. Maksimchuk, G.M. Maksimov // Catal. Today. – 2010. – V. 157. – P. 107-113.

- 518 Максимовская, Р.И. О термическом поведении массивной и нанесенной РW₁₂-гетерополикислоты по данным ЯМР ³¹Р. / Р.И.Максимовская //Кинетика и катализ. – 1995. – Т. 36. – №6. – С. 910-917.
- 519 Тимофеева, М.Н.Исследование кислотных свойств гетерополикислот различных структур и составов в уксусной кислоте. / Тимофеева М.Н., Матросова М.М., Максимов Г.М. и др. //Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. №6. С. 862-867.
- 520 Guevara, A. Solvent effect in gas-liquid hydrotreatment reactions. / A. Guevara, R. Bacaud, M. Vrinat // Appl. Catal. 2003. V. 253. P. 515–526.
- 521 Laredo, G.C. Kinetics of hydrodesulfurization of dimethyldibenzothiophenes in a gas oil narrow-cut fraction and solvent effects. / G.C. Laredo, C.M. Cortes // Appl. Catal. – 2003. – V. 252. – P. 295–304.
- 522 Farag, H. Autocatalysis-like behavior of hydrogen sulfide on hydrodesulfurization of polyaromatic thiophenes over a synthesized molybdenum sulfide catalyst. / H. Farag, K. Sakanishi, T. Sakae, et. al. // Appl. Catal. 2006. V. 314. P. 114–122.
- 523 Guernalec, N. Influence of H_2S on the hydrogenation activity of relevant transition metal sulfides. / N. Guernalec, T. Cseri, P. Raybaud, et. al. // Catal. Today. 2004. V. 98. P. 61–66.
- 524 Томина, Н.Н.Катализатор глубокой гидроочистки нефтяных фракций и способ его приготовления. / Н.Н.Томина, А.А.Пимерзин, В.С.Цветкови др. // Патент РФ. № 2386476. БИ 20.01.2010.
- 525 Solmanov, P.S. 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 / P.S. Solmanov, N.M. Maksimov, N.N. Tomina, et. al. // RKMC. 2020. V. 129. P. 253–264.
- 526 Болдушевский, Р.Э.Влияние текстуры и кислотности цеолитсодержащего носителя на активность и селективность NiMoS-катализаторов в реакциях гидрирования и гидрокрекинга / Р.Э. Болдушевский, А.В. Можаев, А.В. Юсовский // Наногетерогенный катализ. 2019. Т. 4. № 1. С. 30-36.
- 527 Han, W. Effects of the support Brønsted acidity on the hydrodesulfurization and hydrodenitrogention activity of sulfide NiMo/Al₂O₃ catalysts / W. Han, H. Nie, X. Long, et. al. // Catal. Today. 2017. V. 292. P. 58–66.
- 528 Han, W. Preparation of F-doped MoS_2/Al_2O_3 catalysts as a way to understandthe electronic effects of the support Brønsted acidity on HDN activity. / W. Han, H. Nie, X. Long // J. Catal. 2016. 339. P. 135–142.
- 529 Li, G. Effects of rehydration of alumina on its structural properties, surface acidity, and HDN activity of quinoline. / G. Li, Y. Liu, Zh. Tang, et. al. // Appl. Catal., A. – 2012. – V. 437–438. – P. 79–89.
- 530 Liu, X. Preparation of electron-rich Fe-based catalyst via electronic structureregulation and its promotion to hydrodesulfurization of

dibenzothiophene. / X. Liu, J. Liu, L. Li, et. al. // Appl.Catal., B. – 2020. – V. 269. – P. 118779.

- 531 Варакин А.Н. Совместная гидродеоксигенация-гидроочистка растительных масел и дизельных фракций на пакетной системе массивных и нанесенных MoS₂-содержащих катализаторов. Дисс. ... канд. хим. наук. 02.00.13 / Варакин Андрей Николаевич. Самара:СамГТУ, 2020. 153 с.
- 532 Popov, A.IR study of the interaction of phenol with oxides and sulfided CoMo catalysts for bio-fuel hydrodeoxygenation. / A.Popov, E.Kondratieva, J.-P.Gilson, et. al. // Catal. Today. 2011.– V. 172. P. 132 135.
- 533 Максимов Н.М. Гидрогенолиз и гидрирование компонентов средних нефтяных дистиллятов в присутствии Co(Ni)6-XMo12/γ-Al2O3 катализаторов. Дисс. ... канд. хим. наук. 02.00.13 / Максимов Николай Михайлович. – Самара: СамГТУ, 2011. – 160 с.
- 534 Ройтер, В.А. Каталитические свойства веществ. / В.А. Ройтер. Киев: Наукова Думка. 1968. 1464 с.
- 535 Cocchetto, J.F. Chemical equilibria among quinoline and its reaction products in hydrodenitrogenation / J.F. Cocchetto, Ch.N. Satterfleld // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. – 1981. – V. 20. – P. 49–53.
- 536 Киселев, А.В.Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. / А.В. Киселев, В.И. Лыгин. М.: Наука, 1972. 459 с.
- Brunet, S. Effect of hydrogen sulfide on the catalytic hydrodenitrogenation of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline. comparison of NiMo/Al₂O₃ and CoMo/Al₂O₃ / S. Brunet, G. Perot // React. Kinet., Mech. Catal. 1985. V. 29. P. 15-20.
- 538 Jian, M. Determination of the nature of distinct catalytic sites in hydrodenitrogenation by competitive adsorption / M. Jian, R. Prins // Catal. Lett. 1998. V. 50. P. 9-13
- 539 Ueda, T. ³¹P NMR and Raman spectroscopic and voltammetric studies on the formation and conversion processes of Keggin-type molybdotungstophosphate(V) and arsenate(V) complexes in aqueous-organic solvents / T. Ueda, T. Toya, M. Hojo // Inorg. Chim. Acta. 2004. V. 357. P. 59–65.
- 540 Nikulshina, M. Enhancing the hydrodesulfurization of 4,6dimethyldibenzothiophene through the use of mixed MoWS₂ phase evidenced by HAADF / M. Nikulshina, A. Mozhaev, C. Lancelot, et. al. // Catal. Today. - 2019. – V. 329. – P. 24–34.
- 541 Сальников, В.А. Каталитические свойства сульфидов переходных металлов, полученных из гетерополисоединений типа Андерсона, в реакциях гидрирования, гидрообессеривания и гидродеазотирования / В.А. Сальников, П.А. Никульшин, А.А. Пимерзин // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53. – № 4. – С. 267–279.
- 542 Патент JP 2002134141 Япония. Hydrogen storage and supply system, and liquid organic hydrogen storage and supply body / Fukuoka A., Ichikawa M. –

заявл. 23.10.2000; опубл. 10.05.2002

- 543 Klimov, O.V. CoMo/Al₂O₃hydrotreating catalysts of diesel fuel with improved hydrodenitrogenation activity / O.V. Klimov, K.A. Nadeina, Yu.V. Vatutina, et. al. // Catal. Today. 2018. V. 307. P. 73–83.
- 544 Сафронова Т.Н. Гидродесульфуризация и гидрирование компонентов масляных фракций на Ni(Co)Mo(W)/Al₂O₃ катализаторах. Дисс. ... канд. хим. наук. 02.00.13 / Сафронова Татьяна Николаевна. Самара:СамГТУ, 2014. 165 с.
- 545 Солманов П.С. Влияние содержания фосфора в носителе четырехкомпонентных NiMoW/P–Al₂O₃-катализаторов гидроочистки на их гидродесульфуризующую и гидрирующую активности / П.С. Солманов, Н.М. Максимов, В.В. Тимошкинаи др. // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 2. С. 194–199.
- 546 Солманов, П.С. NiMoW/P-Al₂O₃ катализаторы гидроочистки: влияние соотношения Мо/W на гидродесульфуризующую и гидрирующую активности / П.С. Солманов, Н.М. Максимов, Н.Н. Томина и др. // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. С. 1180-1187.
- 547 Geburtig, D. Chemical utilization of hydrogen from fluctuating energy sources

 Catalytic transfer hydrogenation from charged Liquid Organic Hydrogen
 Carrier systems / D. Geburtig, P. Preuster, A. Bosmann, et. al. // Int. J.
 Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 1010–1017.
- 548 Kim, K.L. A study of hydrodenitrogenation of pyridine catalyzed by sulfided Ni-Mo/γ-Al₂O₃ / K.L. Kim, N.H. Chung, K.S. Choi // Korean J. Chem. Eng. – 1987. – V. 4. – P. 61-65.
- 549 Ouafi, D. IR study of adsorbed piperidine dehydrogenation on oxidic or sulfided Ni-W/Al₂O₃ catalysts / D. Ouafi, F. Mauge, J.C. Duchet, et. al. // React. Kinet., Mech. Catal. 1989. V. 38. P. 95–101.
- 550 Valdevenito, F. Ni//Mo synergism via hydrogen spillover, in pyridine hydrodenitrogenation. / F. Valdevenito, R. García, N. Escalona, et. al. // Catal. Commun. 2010. V. 11. P. 1154–1156.
- 551 Egorova, M. The role of Ni and Co promoters in the simultaneous HDS of dibenzothiophene and HDN of amines over Mo/γ-Al₂O₃ catalysts. / M. Egorova, R. Prins // J. Catal. – 2006. – V. 241. – P. 162–172.
- 552 He, T. Liquid organic hydrogen carriers. / T. He, Q. Pei, P. Chen // J. Energy Chem. 2015. V. 24. Iss. 5. P. 587-594.
- 553 Томина, Н.Н. Гидроочистка нефтяного сырья на Ni₆-PMo_nW_(12-n)(S)/Al₂O₃ катализаторах. / Томина Н.Н., Солманов П.С., Максимов Н.М. и др. // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. № 3. С. 36-42.
- Wen, X. Hydrogen adsorption on a Mo₂₇S₅₄ cluster: A density functional theory study. / X.Wen, T.Zeng, B.Teng, et. al. // J.Mol.Catal. 2006. V. 249. P. 191-200.
- 555 Гаммет, Л. Основы физической органической химии. Скорости, равновесия и механизмы реакций. / Л.Гаммет. М.: Мир, 1972. 534 с.
- 556 Никульшин, П.А. «Молекулярный дизайн катализаторов гидроочистки

на основе гетерополисоединений, хелатонов и зауглероженных носителей»./ Никульшин Павел Анатольевич – Дисс. док.. хим. наук. ИОХ РАН. Москва; 2015. – 476 с.

- 557 Томина, Н.Н. Гидроочистка вакуумного газойля на модифицированных Ni-Mo/Al₂O₃катализаторах. / Н.Н. Томина, Н.М. Максимов, П.С. Солманов и др. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 5. С. 527-534.
- Sigurdson, S.Phosphorus promoted trimetallic NiMoW/Al₂O₃ sulfide catalysts in gas oil hydrotreating. / S. Sigurdson, V. Sundaramurthy, A.K. Dalai, et. al. // J. Mol. Catal. A. 2008. V. 291. P. 30–37.
- 559 Albersberger, S. On the enhanced catalytic activity of acid-treated, trimetallic Ni-Mo-W sulfides for quinoline hydrodenitrogenation. / S.Albersberger, H.Shi, M.Wagenhofer, et. al. //J. Catal. – 2019. – V. 380. – P. 332–342.
- 560 Linares, C.F. Study of the Individual Reactions of Hydrodesulphurization of Dibenzothiophene and Hydrogenation of 2-Methylnaphthalene on ZnNiMo/γ-Alumina Catalysts. / C.F. Linares, M. Fernandez // Catal. Lett. – 2008. – V. 126. – P. 341 – 345.
- 561 Coulier, L. Correlation between Hydrodesulfurization Activity and Order of Ni and Mo Sulfidation in Planar Silica-Supported NiMo Catalysts: The Influence of Chelating Agents. / L. Coulier, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, et. al. // J. Catal. – 2001. – V. 197. – Iss. 1 – P. 26-33.
- 562 Okamoto, Y. Preparation of Co–Mo/Al₂O₃ model sulfide catalysts for hydrodesulfurization and their application to the study of the effects of catalyst preparation / Y. Okamoto, I. Shinya, M. Kawano, et. al. // J. Catal. – 2003. – V. 217. – P. 12 – 22.
- 563 Davidov, A. Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces. / A. Davidov – Willey, 2003. – 668 p.
- 564 Li, M. The relation between morphology of (Co)MoS₂ phases and selective hydrodesulfurization for CoMo catalysts. / M. Li, H. Li, F. Jiang, et. al. // Catal. Today. – 2010. – V. 149. – P. 35 – 39.
- 565 de Leon, J.N.D. Effect of gallium as an additive in hydrodesulfurization WS_2/γ -Al₂O₃ catalysts / J.N.D. de Leon, M. Picquart, M. Villarroel, et. al. // J. Mol. Catal. 2010. V. 323. P. 1 6.
- 566 Nikulshin, P.A. Effect of the second metal of Anderson type heteropolycompounds on hydrogenation and hydrodesulphurization properties of XMo₆(S)/Al₂O₃ and Ni₃-XMo₆(S)/Al₂O₃ catalysts./ Nikulshin P.A., Tomina N.N., Pimerzin A.A., et. al. // Appl. Catal. A. 2011. V. 393. P. 146 152.
- 567 Liu, H. Preparation of highly active unsupported nickel-zincmolybdenumcatalysts for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. / H. Liu, Ch. Liu, Ch. Yin, et. al. // Appl. Catal., B. – 2015. – V. 174–175. – P. 264 – 276.
- 568 Большаков, Г.Ф. Инфракрасные спектры аренов. / Г.Ф.Большаков Новосибирск: Наука, 1989. 230 с.
- 569 Петров, Ал.А. Углеводороды нефти. / Ал.А.Петров М.: Наука, 1984. 264 с.

- 570 Гринвуд, Н.Н.Химия элементов. в 2-х томах. / Н.Н.Гринвуд, А.Эрншо М.: «Бином», 2008. 1267 с.
- 571 Алесковский, В.Б. Химия твердых веществ. / В.Б.Алесковский М.: Высшая школа, 1978. 256 с.
- 572 Корчак, В.Н.Кинетика парциального окисления метилакролеина в метакриловую кислоту на модифицированном фосфорномолибденовом катализаторе. І Изучение процессов активации и разложения катализатора. / В.Н. Корчак, М.Ю.Кутырев, И.Н.Староверова и др. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 6. С. 1420-1423.
- 573 Mingfeng, L. The relation between morphology of (Co)MoS₂ phases and selective hydrodesulfurization for CoMo catalysts. / L. Mingfeng, L. Huifeng, J. Feng, et. al. // Catal. Today. 2010. V. 149. P. 35–39.
- 574 Chianelli, R.R. Fundamental Studies of Transition-Metal Sulfide Catalytic Materials. / R.R. Chianelli, M. Daage, M.J. Ledoux // Adv. Catal. – 1994. – V. 40. – P. 177 – 232.
- 575 Адамсон, А. Физическая химия поверхности. / А.Адамсон // М. Мир, 1979. 567 с.
- 576 Некоторые вопросы теории подбора катализаторов. Проблемы физической химии. // Вып. 1:Труды НИФХИ им. Л.Я. Карпова. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1958. С. 101-110.
- 577 Ramirez-Corredores, M.M. A new concept for the application of linear free energy relationships in Catalysis. / M.M. Ramirez-Corredores, I. Machin, M.E. Grillo // J. Mol. Catal. – 2000. – V. 151. – P. 271–278.
- 578 Давыдов, А.А.Применение ИК-спектроскопии для исследования катализаторов на основе гетерополимолибденовых соединений, нанесенных на оксиды. / А.А.Давыдов, О.И.Гончарова //Успехи. химии. 1993. Т. 62. № 2. С. 118-134.
- 579 Самсонов, М.В. Влияние количества легкого газойля каталитического крекинга в смешанном сырье гидроочистки на содержание серы и цетановое число. / М.В. Самсонов, А.А. Роганов, А.В. Моисеев и др. // Материалы XIII Международной научно-практической конференции «Ашировские чтения» (Туапсе, 2016 г.). С. 252-254.
- HydrotreatingofoilfractionsonNi₆-PMo_nW_(12-n)(S)/Al₂O₃ 580 Томина, H.H. ТоминаН.Н., catalysts. / МоисеевА.В., СолмановП.С. идр. // 12thEuropeanCongressonCatalysis EuropaCat-XII, Russia _ Kazan, -Novosibirsk: BoreskovInstituteofCatalysis. - 2015. - P. 902-903.
- 581 Самсонов, М.В. Сравнительная каталитическая активность Ni-W/Al₂O₃ и Co-Mo/Al₂O₃ катализаторов в гидроочистке легкого газойля каталитического крекинга. / Самсонов М.В., Роганов А.А., Моисеев А.В. и др. // Материалы XIII Международной научно-практической конференции «Ашировские чтения» (Туапсе, 2016 г.). С. 255-258.
- 582 Томина, Н.Н. Гидрогенолиз дибензотиофена на модифицированных цинком Ni-MoW/Al₂O₃ катализаторах гидроочистки. / Томина Н.Н., Антонов С.А., Максимов Н.М. и др. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 5.

– C. 434-440.

- 583 Курочкин, А.К. Углубление переработки нефти доступными процессами. / А.К. Курочкин // Топливный рынок. 2010. № 05-06. –С.22 25.
- 584 Кузора, И.Е. Выход продуктов при коксовании нефтяных остатков различного происхождения. / Кузора И.Е., Елшин А.И., Сливкин Л.Г. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 2. С. 20 24.
- 585 Микишев, В.А. Гидроочистка бензина коксования. / Микишев В.А., Сливкин Л.Г., Иванова А.В. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2003. № 8. С. 15 18.
- 586 Fahim, M.A.Fundamentals of Petroleum Refining. / M.A.Fahim, T.A. Al-Sahhaf, A. Elkilani. // Elsevier, 2010. – 485 p.
- 587 Хавкин, В.А. Гидрогенизационные процессы на НПЗ России. / Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Виноградова Н.Я. и др. // Мир нефтепродуктов. 2010. № 3. –С. 15 21.
- 588 Радченко, Е.Д. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. / Е.Д. Радченко, Б.К. Нефедов, Р.Р. Алиев М.: Химия, 1987. 224 с.
- 589 Отчет о научно-исследовательской работе «Разработка технологии переработки продуктов установки коксования с целью расширения ресурсов для получения дизельного топлива и высокооктанового бензина». Самара.: СамГТУ, 1998. 72 с.
- 590 Domínguez-Crespo, M.A. Study to improve the quality of a Mexican straight run gasoil over NiMo/γ-Al₂O₃ catalysts. / M.A.Domínguez-Crespo, L.Díaz-García, E.M.Arce-Estrada, et. al. // Appl. Surf. Sci. –2006. –V.253. –P.1205– 1214.
- 591 Okamoto, Y. Effect of support in hydrotreating catalysis for ultra clean fuels. / Y. Okamoto, M. Breysse, G.M. Dhar, et. al. // Catal. Today. – 2003. – V. 86. – P. 1–3.
- 592 Gary, J.H. Petroleum Refining. / J.H. Gary, G.E. Handwerk, M.J. Kaiser 5th Ed., 2004. 442 p.
- 593 Leyva, C. Activity and surface properties of NiMo/SiO₂-Al₂O₃ catalysts for hydroprocessing of heavy oils. / C. Leyva, J. Ancheta, A. Travert, et. al. // Appl. Catal. A. - 2012. - V. 425 - 426. - P.1 - 12.
- Vogelaar, B.M. Hydroprocessing catalyst deactivation in commercial practice.
 / B.M. Vogelaar, S. Eijsbouts, J.A. Bergwerff, et. al. // Catal. Today. 2010. –
 V. 154. P. 256–263.
- 595 Алиев, Р.Р. Катализаторы и процессы переработки нефти. / Р.Р.Алиев М.: ОАО «ВНИИНП», 2010. 389 с.
- Klimova, T. Ni and Mo interaction with Al-containing MCM-41 support and its effect on the catalytic behavior in DBT hydrodesulfurization. / T. Klimova, M. Calderon, J. Ramirez // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V.240. P.29–40.
- 597 Dhar, G.M. Physico-chemical characterization and catalysis on SBA-15 supported molybdenum hydrotreating catalysts. / G.M. Dhar, G.M. Kumarana, M. Kumara, et. al. // Catal. Today. – 2005. – V. 99. – P. 309 – 314.

- Ancheyta, J. Hydroprocessing of Maya heavy crude oil in two reaction stages.
 / J. Ancheyta, G. Betancourt, G. Marroquin, et. al. // Appl. Catal. A: General.
 2002. V. 233. P. 159 170.
- 599 Roussi, L. Coal-derived liquid asphaltenes diffusion and adsorption in supported hydrotreating catalysts. / L. Roussi, J. Stihle, C. Geantet, et. al. // Fuel. - 2013. - V. 109. - P. 167 - 177.
- 600 Parlevliet, F. Research on sulfidic catalysts: Match between academia and industry. / F. Parlevliet, S. Eijsbouts // Catal. Today. 2008. V. 130. P. 254 264.
- 601 Leliveld, R.G. How a 70-year-old catalytic refinery process is still ever dependent on innovation. / R.G. Leliveld, S.E. Eijsbouts // Catal. Today. 2008. V. 130. P. 183 189.
- Zheng, L. Solution synthesis of unsupported Ni-W-S hydrotreating catalysts. /
 L. Zheng, P. Afanasiev, L. Dadong, et. al. // Catal. Commun. 2007. V. 8. –
 P. 2232 2237.
- 603 Zou, D. Acid-base properties of NiW/Al₂O₃ sulfied catalysts: relationship with hydrogenation, izomerization and hydrodesulfurization reactions. / D. Zou, D. Li, H. Nie, et. al. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2004. V. 211. P. 179 189.
- 604 Zheng, J. The ethylbenzene hydrogenation over $Ni-H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ in the presence of thiophene. / J. Zheng, Z. Wu, Z. Yan, et. al. // Fuel. 2013. V. 104. P. 547 552.
- 605 Hensen, E.J.M. Insight into the formation of the active phases in supported NiW hydrotreating catalysts. / E.J.M. Hensen, Y. van der Meer, J.A.R. van Veen, et. al. // Appl. Catal., A. 2007. V. 322. P. 16 32.
- Van der Meer, Y. Characterization and thiophene hydrodesulfurization activity of amorphous-silica-alumina-supported NiW catalysts. / Y.van der Meer, E.J.M.Hensen, J.A.R.van Veen, et. al. // J. Catal. 2004. V. 228. P. 433 446.
- 607 Spojakina, A.A. Synthesis and properties of hydrodesulfurization catalysts. IV. Thiophene hydrodesulfurization on molybdenum catalysts containing heteropoly compounds. / A.A. Spojakina, B. Gigov, D.M. Shopov // React. Kinet., Mech. Catal. 1982. V. 19. № 1 2. P. 11 14.
- 608 Okamoto, Y. Effect of sulfidation temperature on the intrinsic activity of Co-MoS₂ and CoWS₂ hydrodesulfurization catalysts. / Y. Okamoto, A. Kato, Usman, et. al. // J. Catal. – 2009. – V. 265. – P. 216 – 228.
- 609 Camacho-Bragado, G.A. Structure and catalytic properties of nanostructured molybdenum sulfides. / G.A. Camacho-Bragado, J.L. Elechiguerra, A. Olivas, et. al. // J. Catal. 2005. V. 234. P. 182–190.
- 610 Carlsson, A. Morphology of WS2 nanoclusters in WS2/C hydrodesulfurization catalysts revealed by high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) imaging. / A. Carlsson, M. Brorson, H. Topsøe // J. Catal. – 2004. – V. 227. – P. 530 – 536.
- 611 Cervantes-Gaxiola, M.E. Synthesis, characterization and catalytic activity during hydrodesulphurization of dibenzothiophene of NiMoW catalysts

supported on AlTi mixed oxides modified with MgO. / M.E. Cervantes-Gaxiola, M. Arroyo-Albiter, R. Maya-Yescas, et. al. // Fuel. -2012. -V. 100. -P. 57 -65.

- 612 Zhang, B.S. Electron microscopy investigation of the microstructure of unsupported Ni–Mo–W sulfide. / B.S. Zhang, Y.J. Yi, W. Zhang, et. al. // Mat. Character. 2011. V. 62. P. 684 690.
- 613 Лебедев, Н.Н.Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. / Н.Н. Лебедев, М.Н. Манаков, В.Ф. Швец. – М.: Химия, 1984. – 376 с.
- 614 Сергиенко, С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти. / С.Р. Сергиенко. М.: Химия, 1964. 542 с.
- 615 Li, D. Activity and Structure of Hydrotreating Ni, Mo, and Ni–Mo Sulfide Catalysts Supported on γ-Al₂O₃–USY Zeolite / D. Li, A. Nishijima, D.E. Morris, G.D. Guthrie // J. Catal. – 1999. – V. 188. – P. 111–124.
- 616 Callant, M. Effect of the H₂S and H₂ partial pressure on the hydrodenitrogenation (HDN) of aniline and indole over a NiMoP-γAl₂O₃ / M. Callant, K.A. Holder, P. Grange, et. al. // Bull. Soc. Chim. Belg. – 1995. – V. 104. – Iss. 4–5. – P. 245–252.
- 617 Xu, Y.D. Interaction between ammonium heptamolybdate and NH₄ZSM-5 zeolite: the location of Mo species and the acidity of Mo/HZSM-5 / Y.D. Xu, Y.Y. Shu, S.T. Liu, et. al. // Catal. Lett. 1995. V. 35. P. 233–243.
- 618 Zhang, X. Aromatic fuel production from phenolics by catalytic hydrodeoxygenation over novel Mo-based catalyst / X. Zhang, Q. Liu, Q. Zhang, et. al. // Energy Procedia. 2019. V. 158. P. 984-990.
- 619 Guo, X-M. Effect of fluoride promoter on the catalytic activity of NiWF/Al₂O₃ for hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization of coal tar / X-M. Guo, M-N. Song, X. Zhao, et. al. // J. Fuel Chem. Technol. 2016. V. 44. P. 1326-1333.
- 620 Yang, J-K. Catalytic performance of NiMo/Al₂O₃-USY in the hydrocracking of low-temperature coal tar / J-K. Yang, T-J. Zuo, Y-Y. Lu, et. al. // J. Fuel Chem. Technol. 2019. V. 47. P. 1053-1066.
- Mangnus, P.J. Structure of phosphorus containing CoO-MoO₃/Al₂O₃ catalysts
 / P.J. Mangnus, J.A.R. Van Veen, S. Eijsbouts, et. al. // Appl. Catal. 1990. –
 V. 61. P. 99–122.
- Yang, X.-L. Characterization and catalytic behavior of highly active tungstendoped SBA-15 catalyst in the synthesis of glutaraldehyde using an anhydrous approach / X.-L. Yang, W.-L. Dai, R. Gao, et. al. // J. Catal. – 2007. – V. 249. – P. 278–288.
- 623 Shi, L. Effect of phosphorus modification on the catalytic properties of Mo-Ni/Al₂O₃ in the hydrodenitrogenation of coal tar / L. Shi, Z.-H. Zhang, Z.-G. Qiu, et. al. // J. Fuel Chem. Technol. – 2015. – V. 43. – P. 74–80.
- 624 Damyanova, S. Effect of mixed titania-alumina supports on the phase composition of NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts / S. Damyanova, A. Spojakina, K. Jiratova // Appl. Catal. A. 1995. V. 125. P. 257-269.

- 625 Масагутов, Р.М. Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии / Р.М.Масагутов, Б.Ф.Морозов, Б.И.Кутепов. М.: Химия. 1987. 144 с.
- 626 Guzmán, M.A.Removal of refractory S-containing compounds from liquid fuels over P-loadedNiMoW/SBA-16 sulfide catalysts. / M.A. Guzmán, R. Huirache-Acuña, C.V. Loricera, et. al. // Fuel. 2013. V. 103. P. 321 333.
- 627 Chianelli, R.R. Periodic Trends Transition Metal Sulfide Catalysis: Intuition and Theory. / R.R. Chianelli // Oil Gas Sci. Technol. 2006. V. 61(4). P. 503 513.
- Breysse, M. New aspects of catalytic functions on sulfide catalysts. / M. Breysse, G. Berhault, S. Kasztelan, et. al. // Catal. Today. 2001. V. 66. P. 15 22.
- 629 Thomazeau, C. Predictive approach for the design of improved HDT catalysts: g-Alumina supported (Ni, Co) promoted $Mo_{1-x}W_xS_2$ active phases. / C. Thomazeau, C. Geantet, M. Lacroix, et. al. // App.Catal. A. 2007. V. 322. P. 92 97.
- Gheek, P. Carbon black composites—supports of HDS catalysts. / P. Gheek,
 S. Suppan, J. Trawczynski, et. al. // Catal. Today. 2007. V. 119. P. 19 22.
- Maity, S.K.Studies on physico-chemical characterization and catalysis on high surface area titania supported molybdenum hydrotreating catalysts. / S.K.Maity, M.S.Rana, S.K.Bej, et. al. // Appl.Catal. A. 2001. V. 205. P. 215–225.
- 632 Ledesma, B.C. HDN of indole over Ir-modified Ti-SBA-15. / B.C. Ledesma, O.A. Anunziata, A.R. Beltramone // Appl.Catal. B. 2016. V. 192. P. 220–233.
- 633 Liu, J. Promotional effect of TiO₂ on quinoline hydrodenitrogenation activity over Pt/Al₂O₃ catalysts. / J. Liu, W. Li, J. Feng, et. al. // Chem. Eng. Sci. – 2019. – V. 207. – P. 1085 – 1095.
- Olivas, A. Transition-metal influence (Fe, Co, Ni, Cu) on the MoWS catalyst for biphenyl hydrogenation. / A. Olivas, E. Gaxiola, J. Cruz-Reyes, et. al. // Fuel Process. Technol. 2020. V. 204. P. 106410.
- 635 Huirache-Acuña, R. Dibenzothiophene hydrodesulfurization over ternary metallic NiMoW/Ti-HMS mesoporous catalysts. / R. Huirache-Acuña, E. Pérez-Ayala, M.E. Cervantes-Gaxiola, et. al. // Catal. Commun. – 2021. – V. 148. – P. 106162.
- 636 Sangnikul, P.Role of copper- or cerium-promoters on NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts inhydrodeoxygenation of guaiacol and bio-oil. / P.Sangnikul, Ch.Phanpa, R.Xiao, et. al. // Appl. Catal. A. 2019. V. 574. P. 151 160.
- 637 Mitchell, P.C.H. Hydrodemetallisation of crude petroleum: fundamental studies. / P.C.H. Mitchell // Catal. Today. 1990. V. 7. P. 439-445.
- 638 Hédoire, C.-E. Support effect in hydrotreating catalysts: hydrogenation properties of molybdenum sulfide supported on β -zeolites of various acidities.

/ C.-E. Hédoire, C. Louis, A. Davidson, et. al. // J. Catal. – 2003. – V. 220. – P. 433 – 441.

- 639 Vrinat, M.New trends in the concept of catalytic sites over sulfide catalysts. / M.Vrinat, R.Bacaud, D.Laurenti, et. al. // Catal. Today. 2005. V. 107–108. P. 570 577.
- 640 Brunet, S. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review. / S. Brunet, D. Mey, G. Pero, et. al. // Appl. Catal., A. 2005. V. 278. P. 143 172.
- 641 Lu, J.An exploration into potassium (K) containing MoS₂ active phases and itstransformation process over MoS2 based materials for producingmethanethiol. / J.Lu, Y.Luo, D.He, et. al. // Catal. Today. 2020. V. 339. P. 93 104.
- 642 Dorokhov, V.S. Experimental and computational study of syngas and ethanol conversion mechanisms over K-modified transition metal sulfide catalysts. / V.S. Dorokhov, E.A. Permyakov, P.A. Nikulshin, et. al. // J. Catal. 2016. V. 344. P. 841 853.
- 643 Chen, W. Effect of modification of the alumina acidity on the properties of supported Mo and CoMo sulfide catalysts. / W. Chen, F. Maugé, J. van Gestel, et. al. // J. Catal. 2013. V. 304. P. 47 62.
- 644 Vatutina, Yu.V.Influence of boron addition to alumina support by kneading onmorphology and activity of HDS catalysts. / Yu.V.Vatutina, O.V.Klimov, K.A.Nadeina, et. al. // Appl. Catal., B. 2016. V. 199. P. 23 32.
- 645 Li,L.Electron-donating-accepting behavior between nitrogen-doped carbonmaterials and Fe species and its promotion for DBT hydrodesulfurization. / L. Li, M. Wang, L. Huang, et. al. // Appl. Catal., B. -2019. – V. 254. – P. 360 – 370.
- 646 Киселев, В.Ф. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках. / В.Ф.Киселев, О.В.Крылов. М.: Наука, 1978. 236 с.
- 647 Моррисон, С. Химическая физика поверхности твердого тела. / С.Моррисон. М. Мир, 1980. 488 с.
- Maugé, F. Influence of the support acidity on the sulfide phase properties. / Maugé F., Crépeau G., Travert A., et. al. // Fuel Chem. Div. Prep. – 2003. – V. 48. – P. 131 – 132.
- Álvarez-Ramírez, F. Nickel promoter effect on hydrotreating catalysts structures by means of density functional theory (DFT). / F. Álvarez-Ramírez, D. Valencia, T. Klimova, et. al. // Fuel. 2013. V. 110. P. 212 218.
- 650 Antunes, F.P.N. Vacancy formation in MoS₂supported on MgO: Electronic andenergetic analysis. / F.P.N. Antunes, V.S.Vaiss, S.R.Tavares, et. al. // Chem. Phys. Lett. 2015. V. 626. P. 55 62.
- 651 Chen, W. Effect of Mg addition on the structure and performance of sulfide Mo/Al₂O₃ in HDS and HDN reaction. / W.Chen, H.Nie,D.Li, et. al. // J. Catal. - 2016. - V. 344. - P. 420 - 433.
- 652 Nadeina,K.A.Guard bed catalysts for silicon removal during hydrotreating of middledistillates. / K.A.Nadeina, M.O.Kazakov, A.A.Kovalskayaa, et. al. //

Catal. Today. - 2019. - V. 329. - P. 53 - 62.

- 653 Wang, T.Adsorption behavior of thiophene on MoS₂ under a microwave electric field via DFT and MD studies. / T.Wang, H.Shang, Q.Zhang// Chem. Eng. Sci. 2020. V. 228. P. 115950.
- 654 Zhang, Q.The influence of microwave electric field on the sulfur vacancy formation over MoS₂ clusters and the corresponding properties: A DFT study. / Q.Zhang, H.Shang, W.Zhang, et. al. // Chem. Eng. Sci. 2021. V. 234. P. 116441.