

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

На правах рукописи

МОИСЕЕВ

Алексей Вячеславович

**ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЕ ПРЯМОГОННЫХ И ВТОРИЧНЫХ
ВАКУУМНЫХ ГАЗОЙЛЕЙ НА $Ni_6PMo_nW_{(12-n)}/Al_2O_3$ КАТАЛИЗАТОРАХ**

02.00.13 – Нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
к.х.н., доцент Максимов Н.М.

САМАРА – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	17
1.1 Химический состав тяжелых нефтяных фракций и превращения их компонентов в реакциях гидрогенолиза и гидрирования.....	17
1.1.1 Сераорганические соединения тяжелых нефтяных фракций, реакционная способность, механизмы реакций.....	22
1.1.2 Азоторганические соединения тяжелых нефтяных фракций, реакционная способность, механизмы реакций.....	30
1.1.3 Асфальто-смолистые и металлорганические соединения тяжелых нефтяных фракций, реакционная способность, механизмы реакций.....	38
1.1.4 Непредельные соединения тяжелых нефтяных фракций, реакционная способность, механизмы реакций.....	46
1.2 Межмолекулярный перенос водорода и его использование при гидрооблагораживании углеводородных фракций.....	50
1.3 Катализаторы гидрооблагораживания тяжелых нефтяных фракций.....	52
1.3.1 Состав и структура активной фазы.....	52
1.3.2 Носители и модифицирующие добавки.....	56
1.4 Способы увеличения каталитической активности катализаторов гидрооблагораживания тяжелых нефтяных фракций.....	58
1.4.1 Использование гетерополикислот.....	58
1.4.2 Использование комплексонов.....	60
1.4.3 Приготовление смешаннофазных катализаторов	62
1.5 Заключение к обзору литературы.....	67
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	68
2.1 Объекты исследования.....	68
2.2 Синтез носителя.....	68
2.3 Синтез катализаторов.....	69

2.3.1 Способы синтеза оксидных катализаторов.....	69
2.3.2 Сульфидирование оксидных катализаторов гидроочистки.....	69
2.4 Определение физико-химических характеристик носителя и оксидных катализаторов.....	70
2.4.1 Определение химического состава оксидных катализаторов.....	70
2.4.2 Определение текстурных характеристик носителя и оксидных катализаторов.....	70
2.4.3 Определение кислотности и восстанавливаемости носителя и оксидных катализаторов.....	71
2.4.4 Исследование морфологии сульфидных катализаторов.....	72
2.4.5 Исследование катализаторов методом дифференциального термического - термогравиметрического анализа (ДТА-ТГА).....	73
2.5 Методики исследования каталитических свойств синтезированных катализаторов в реакциях ГДС, ГДА, ГИД модельных соединений.....	73
2.6 Методики исследования каталитических свойств синтезированных катализаторов в гидроочистке промышленного смесового сырья установки каталитического крекинга.....	75
2.7 Методики исследования физико-химических свойств нефтяных фракций и гидрогенизатов.....	77
ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ГИДРОГЕНОЛИЗА И ГИДРИРОВАНИЯ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ $Ni_6PMo_nW_{(12-n)}/Al_2O_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	79
3.1 Роль носителя в реакциях гидрирования хинолина и нафталина.....	80
3.2 Роль носителя, хинолина, нафталина, а также продуктов их гидрирования в изменении активности сульфидной фазы.....	83
3.3 Взаимное влияние ДБТ, нафталина и хинолина в реакциях гидрооблагораживания на нанесенных катализаторах.....	87
3.4 Роль носителя в межмолекулярном переносе водорода.....	95

Выводы по главе 3.....	97
ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ В СМЕСИ С ДЕАСФАЛЬТИЗАТОМ И ТЯЖЕЛЫМ ГАЗОЙЛЕМ КОКСОВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ $Ni_6PMo_nW_{(12-n)}/Al_2O_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	99
4.1 Кинетические исследования реакций гидродесульфуризации.....	99
4.2 Кинетические исследования реакций гидродеазотирования.....	104
4.3 Исследования закономерностей реакций гидрирования ароматических углеводородов.....	108
4.4 Исследования физико-химических характеристик катализаторов и их взаимосвязь с закономерностями превращения соединений тяжелых нефтяных фракций.....	112
Выводы по главе 4.....	121
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	123
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	125

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, ПРИНЯТЫХ В ДИССЕРТАЦИИ

Сокращения:

ВНН	модель Баррета-Джойнера-Халенда
DFT	теория функционала плотности
FCC	каталитический крекинг флюид
2-МТ	2-метилтиофен
АКМ	алюмокобальтмолибденовый катализатор
АНВ	алюмоникельвольфрамный катализатор
АНМ	алюмоникельмолибденовый катализатор
АНМВ	алюмоникельмолибденвольфрамный катализатор
БАУ	бициклические ароматические углеводороды
ВГ	вакуумный газойль
ВСГ	водородсодержащий газ
ГДА	гидродеазотирование
ГДС	гидродесульфуризация
ГДМ	гидродеметаллизация
ГИДА	гидрирование ароматических углеводородов
ГК	гидрокрекинг
ГО	гидроочистка
ГПС	гетерополисоединение
ГПК	гетерополикислота
ДА	деасфальтизат
ДБТ	дибензотиофен
ДМДБТ	диметилдибензотиофен
ДМДС	диметилдисульфид
ДТА-ТГА	совмещенный дифференциально-термический и термогравиметрический анализы

ЛГКК	легкий газойль каталитического крекинга
ЛК	лимонная кислота
МАУ	моноциклические ароматические углеводороды
ОСПС	объемная скорость подачи сырья
ПАУ	полициклические ароматические углеводороды
ПДФ	прямогонная дизельная фракция
ПЭМ ВР	просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
РФА	рентгенофазовый анализ
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
ТГК	тяжелый газойль коксования
ТПВ	термопрограммированное восстановление
ФХМА	физико-химические методы анализа
ЭДТА	этилендиаминтетрауксусная кислота

Обозначения:

C	концентрация
k	константа скорости реакции
L	длина слоев сульфидной фазы
n	порядок реакции
N	число упаковок в кластере сульфидной фазы
P	давление
T	температура

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелая нефть и битум по сравнению с обычной характеризуются высокой вязкостью и плотностью. Имеются очень большие запасы тяжелой нефти, сверхтяжелой нефти и битума, месторождения которых хорошо известны. Международное энергетическое агентство подсчитало, что существует 6 трлн. баррелей такого типа нефтей по всему миру: $2,5 \cdot 10^{12}$ баррелей в западной Канаде, $1,5 \cdot 10^{12}$ баррелей в Венесуэле, $1 \cdot 10^{12}$ баррелей в России $100\text{--}180 \cdot 10^9$ баррелей в США. Большинство из этих ресурсов в настоящее время не используются в промышленном масштабе [1], однако имеют существенный потенциал в перспективе.

На рис. 1 показана динамика доказанных запасов тяжелых нефтей в каждом регионе, большая часть мировых запасов нефти находится на Ближнем Востоке [2].

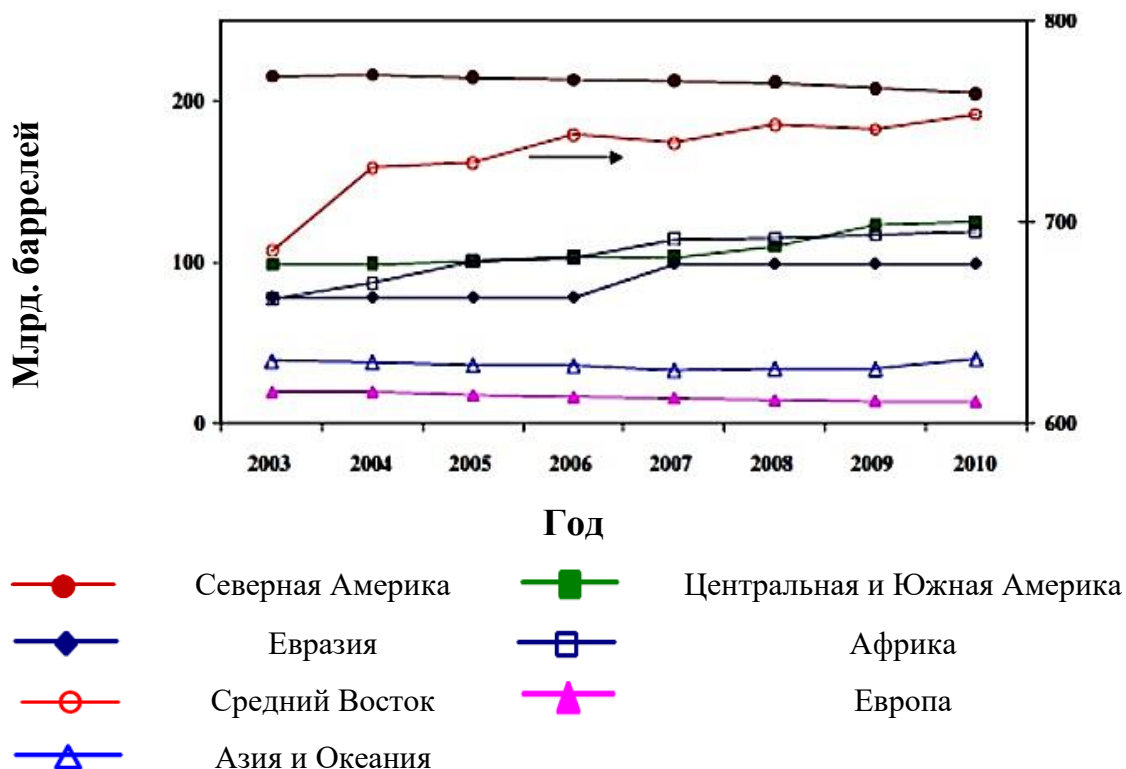


Рисунок 1 – Динамика доказанных мировых запасов нефти по регионам

Суммарный объем доказанных запасов тяжелых и битуминозных нефтей постоянно увеличивается, так, в 2003 году общий объем составлял 1213 млрд.

баррелей, а к 2010 году он уже составил 1354 млрд. баррелей. Примечательно, что основной вклад в этот объем вносят страны Среднего Востока, типичным видом нефтей для которых традиционно являлось легкое нефтяное сырье, таким образом вероятным является постепенный переход по мере истощения источников «легкой» нефти в данном регионе к тяжелым низкопотенциальным нефтям.

Основные проблемы, которые представляет тяжелая сырая нефть – это трудная и дорогостоящая транспортировка из-за низкой перекачиваемости, трудности при переработке на НПЗ. Технологические решения первой проблемы известны, хотя имеют недостатки с экологической и экономической точек зрения. Решения второй проблемы сопряжены с наличием на НПЗ деструктивных процессов и процессов гидрооблагораживания. Деструктивные процессы в большинстве своем основаны на диспропорционировании водорода между молекулами сырья. Процессы гидрооблагораживания представлены гидроочисткой и гидрокрекингом тяжелого нефтяного сырья. В таблице 1 приведена сводка коммерческих технологий, используемых для переработки тяжелой нефти и остатков.

Наиболее широко распространенными среди термических процессов являются процессы коксования, среди деструктивных – каталитический крекинг с предварительной гидроочисткой, так же при переработке тяжелых нефтей в качестве процесса для подготовки сырья используют процесс деасфальтизации. Среди гидрогенизационных процессов наибольшее распространение имеют процессы гидроочистки на стационарном слое, процессы гидрокрекинга по общему объему перерабатываемого сырья в 4,7 раза уступают процессу гидроочистки.

Наиболее актуальны для переработки тяжелых нефтей схемы, реализующие комплексный подход при выборе процессов. Авторы [2] на основе проведенного анализа считают, что наиболее перспективными являются схемы, сочетающие процессы деасфальтизации растворителем, висбрекинга, замедленного коксования, газификации, гидрокрекинга и гидроочистки. Ниже рассмотрены некоторые варианты сочетаний данных процессов.

Таблица 1 – Коммерческие технологии, используемые для переработки тяжёлой нефти и остатков, (млрд баррелей/год)

Технология	США	Европа	Канада/ Мексика/ Венесуэла	Япония	Остальной мир	Всего в мире	% от общего объема
<i>Термические процессы</i>							
Крекинг/ висбрекинг	44	2260	331	24	1635	4293	25,85
Коксование	2245	673	951	66	1169	5104	30,73
Всего	2289	2933	1282	90	2804	9397	56,58
<i>Гидрогенизационные процессы</i>							
ГО в стационарном слое	499	149	30	591	1042	2312	13,92
ГК в кипящем слое	102	79	244	23	49	497	2,99
ГК в псевдооживленном слое	–	–	4	–	–	4	0,02
КК с предварительной ГО остатков	831	681	281	318	1832	3942	23,73
Всего	1432	909	559	932	2923	6755	40,66
<i>Другие процессы</i>							
Деасфальтизация	283	46	39	16	75	458	2,76
Всего	4002	3889	1879	1037	5801	16609	100,00

Деасфальтизация – газификация. Результатом использования технологии является то, что высокая вязкость сырья, обусловленная наличием асфальтенов, устранена. Использование в качестве растворителя в деасфальтизации пентана дает более высокий выход деасфальтизата и увеличивает производство на НПЗ дизельного топлива [3]. Сочетание деасфальтизации и газификации имеет еще ряд преимуществ: производство водорода для гидрооблагораживания деасфальтизата, увеличение гибкости технологических цепочек НПЗ.

Замедленное коксование – газификация. Как и в предыдущей комбинированной схеме, проблема остатков решается путем газификации, но в рассматриваемом варианте газификации подвергается высокосернистый кокс

процесса замедленного коксования, что позволяет получить дополнительное количество светлых нефтепродуктов (бензин, легкий и тяжелый газойли коксования), которые требуют глубокой гидроочистки.

Деасфальтизация – замедленное коксование. Деасфальтизация растворителем и замедленное коксование могут быть объединены в технологические цепочки, такие как технология, предложенная FosterWheeler (ASCOT-процесс [4]). Данная схема имеет следующие преимущества: на коксование направляется концентрат асфальтенов, что сокращает загрузку установок коксования и увеличивает производство светлых.

Во всех случаях авторы отмечают, что интересным с экономической точки зрения является использование процесса гидроочистки на стационарном слое катализатора сырья, предварительно подготовленного в процессах деасфальтизации или коксования с целью удаления асфальтенов, приводящих к быстрой дезактивации катализатора гидроочистки [2]. При этом последующая переработка продуктов коксования может включать их гидроочистку и каталитический крекинг. Авторы [5] и [6] пришли к заключению, что деасфальтизация является одним из наиболее предпочтительных способов подготовки остатков к процессам гидроочистки и гидрокрекинга.

Российская Федерация не является исключением в отношении тенденций увеличения объемов потребления продукции каталитического крекинга. В этой связи становится крайне актуальным расширение сырьевой базы, связанное как с утяжелением вакуумного газойля, так и с поиском альтернативных видов сырья для процесса каталитического крекинга [7], которыми, как следует из вышеприведенного анализа, могут являться процессы коксования и деасфальтизации.

Таким образом, наиболее предпочтительным процессом переработки тяжелых нефтяных фракций является процесс каталитического крекинга с предварительной гидроочисткой смесового сырья, компонентами которого являются вакуумный газойль, тяжелый газойль коксования и деасфальтизиат.

Эти продукты отличаются высоким содержанием соединений азота, которые являются ингибиторами реакций гидродесульфуризации и гидрирования, кроме того, сами по себе соединения азота подавляют активность катализаторов каталитического крекинга и должны быть максимально полно удалены из него в процессе предварительной гидроочистки.

Обычные и даже высокоактивные катализаторы гидроочистки не всегда решают задачи глубокой гидроочистки смесового сырья процесса каталитического крекинга обычных и тем более тяжелых нефтей, следовательно, актуальна разработка катализаторов для глубокой гидродесульфуризации, гидродеазотирования и гидрирования сырья процесса каталитического крекинга.

На основании проведенного анализа, можно сформулировать **цель работы**.

Целью работы является исследование особенностей протекания реакций гидрогенолиза сера- и азотсодержащих компонентов и гидрирования ненасыщенных соединений смеси вакуумного газойля с деасфальтизатом и тяжелым газойлем коксования в присутствии $Ni_6PMo_nW_{(12-n)}/Al_2O_3$ катализаторов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить ряд **задач**:

- исследовать взаимное влияние модельных соединений в реакциях гидродесульфуризации и гидрирования в присутствии $Ni_6PMo_nW_{(12-n)}/Al_2O_3$ катализаторов;
- исследовать превращения азоторганических соединений в зависимости от параметров процесса и наличия сераорганических и ароматических соединений;
- исследовать процесс гидроочистки смесовой нефтяной фракции в практически реализуемом интервале параметров процесса;
- определить кинетические характеристики реакций гидродесульфуризации (ГДС), гидродеазотирования (ГДА) в присутствии $Ni_6PMo_nW_{(12-n)}/Al_2O_3$ катализаторов;
- оценить активность лучших образцов и образца сравнения в реакциях гидрирования (ГИДА) процесса гидроочистки.

Научная новизна работы.

Впервые показано, что изменение константы скорости реакции гидрогенолиза дибензтиофена в присутствии хинолина носит немонотонный характер: при низкой температуре (260 °С) – хинолин промотирует гидродесульфуризацию дибензотиофена (ДБТ), при более высокой (280 °С) наблюдаемый эффект ослабляется. Введение нафталина в реакционную смесь, включающую дибензотиофен, приводит к аналогичным, но менее выраженным закономерностям поведения системы.

Впервые показано, что реакции гидрирования азоторганических соединений (хинолин, акридин) могут протекать на поверхности носителя катализатора гидроочистки.

Впервые показано, что гидрированные формы азоторганических соединений (хинолин) могут выступать в качестве доноров водорода в процессе гидроочистки.

Впервые исследованы кинетические закономерности реакций ГДС и ГДА компонентов смесового сырья (вакуумный газойль – деасфальтизат– тяжелый газойль коксования) на $Ni_6PMo_nW_{(12-n)}/Al_2O_3$ катализаторах. Показано, что процесс гидродесульфуризации и гидродеазотирования компонентов смесового сырья удовлетворительно описывается степенными кинетическими моделями псевдвторого и псевдопервого порядка соответственно.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные данные могут быть использованы при разработке катализаторов и технологий процессов гидроочистки вакуумного газойля в смеси с деасфальтизатом и тяжелым газойлем коксования, при проектировании установок гидроочистки. Обнаруженные эффекты, проявляемые азоторганическими соединениями, в процессе гидроочистки могут стать основой для дальнейших исследований и перспективных разработок с целью снижения температур процесса гидроочистки и повышения селективности реакций гидрогенолиза.

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач использовались:

– методы химического синтеза (синтез носителя, катализаторов, активация катализаторов),

– физико-химические методы анализа (рентгенофлуоресцентный анализ, порометрия, термопрограммируемое восстановление, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, дифференциальный термический и термогравиметрический методы анализа, определение содержания азота по методу Кьельдаля, содержания АУВ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, содержания продуктов реакции методами ГЖХ, ГХ-МС),

– методы лабораторных испытаний в условиях микропроточной и проточной установок под давлением водорода,

– методы математической и статистической обработки экспериментальных данных (интегральные методы определения кинетической модели реакции, статистическое определение критериев Пирсона и Фишера, расчет средних значений и распределения геометрических характеристик активной фазы).

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности реакций модельных соединений (ДБТ, хинолин, нафталин) и их смесей на $\text{Ni}_6\text{PMo}_n\text{W}_{(12-n)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах;
2. Закономерности гидрирования азоторганических соединений на $\text{Ni}_6\text{PMo}_n\text{W}_{(12-n)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах и их носители;
3. Схема превращения хинолина и нафталина и их участие в межмолекулярном переносе водорода;
4. Кинетические закономерности реакций ГДС и ГДА компонентов смесевое сырьё на $\text{Ni}_6\text{PMo}_n\text{W}_{(12-n)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах;
5. Зависимости концентраций продуктов реакций ГИДА смесевое сырьё на $\text{Ni}_6\text{PMo}_n\text{W}_{(12-n)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах от температуры.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов обусловлена надежностью использованных экспериментальных и инструментальных методов исследования, воспроизводимостью полученных данных, корректной обработкой результатов и широкой апробацией полученных результатов.

Основные результаты диссертационной работы были представлены на 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII (Казань, 2015), VI Всероссийской молодежной научно-технической конференции "Наукоемкие химические технологии" (Москва, 2015), Международной научно-практической конференция «Нефтегазопереработка – 2016» (Уфа, 2016), XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Перспективы развития фундаментальных наук" (Томск, 2016), Международной конференции-школе по химической технологии «ХТ'16» (Волгоград, 2016), «International symposium on «Feed and processes for the production of clean fuels 2017» (Mexico, 2017), IX научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы» (Москва, 2018), III Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Иваново, 2018), VIIIth International Symposium on Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides (Cabourg, Normandy, France, 2019).

Личный вклад соискателя

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

Публикации

По теме диссертации имеются 5 статей (в журналах из перечня ВАК), 2 патента, 27 тезисов докладов. Общий объем публикаций составляет 6,45 п.л., из них авторский объем публикаций составляет 1,30 а.п.л.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, приложения и списка литературы. Общее число страниц диссертации – 152. Работа содержит 238 ссылок, 35 таблиц и 36 рисунков.

В **первой главе** представлены литературные данные о химическом составе нефти и нефтяных фракций, использующихся в качестве компонентов сырья

процесса гидроочистки тяжелых нефтяных фракций с целью его подготовки для процесса каталитического крекинга. Рассмотрены кинетические особенности и механизмы реакций гидрогенолиза сера-, азотсодержащих, металлоорганических соединений и гидрирования ароматических углеводородов нефтяных фракций на сульфидных $Ni_6PMo_nW_{(12-n)}/Al_2O_3$ катализаторах. Проанализирована роль соединений-доноров водорода в процессах гидроочистки. Подробно рассмотрены структура и свойства активной фазы и активных центров этих катализаторов, соединения Mo(W) и Ni – предшественники активной фазы, и способы ее формирования. Рассмотрены пути повышения каталитической активности катализаторов гидроочистки. Основное внимание уделено носителям, модифицирующим добавкам, гетерополисоединениям и применению смешанных фаз, как перспективным приемам увеличения каталитической активности сульфидной фазы. Литературный обзор заканчивается разделом «Постановка задачи».

Во **второй** главе приведены сведения об объектах и методах исследования.

Третья глава состоит из четырех разделов и выводов. В *первом* разделе исследована роль носителя в гидрировании хинолина, акридина и нафталина в условиях реакции.

Во *втором* разделе исследовано влияние основных параметров процесса и концентрации сероводорода в реакционной системе на глубину превращения хинолина в тетрагидрохинолин.

В *третьем* разделе проведено исследование активности катализаторов в реакциях модельных соединений ДБТ, хинолина, нафталина, ДМДС.

В *четвертом* разделе исследована роль носителя в межмолекулярном переносе водорода.

Четвертая глава состоит из четырех разделов и выводов. В *первом* разделе представлены результаты кинетических исследований реакции ГДС тяжелого нефтяного сырья. Во *втором* разделе представлены результаты кинетических исследований реакции ГДА тяжелого нефтяного сырья. В *третьем* разделе представлены результаты исследований реакций гидрирования полициклических

ароматических углеводов. В *четвертом* разделе представлены результаты физико-химических исследований оксидной, сульфидной и отработанной форм синтезированных катализаторов методами ПЭМ ВР, ТПД, ТПВ и ДТА-ТГА.

В **заключении** приведены основные выводы по работе.

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

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Химический состав тяжелых нефтяных фракций и превращения их компонентов в реакциях гидрогенолиза и гидрирования

Химический состав смеси нефтяных фракций, используемых в качестве сырья процесса гидроочистки, может достаточно сильно варьироваться в зависимости от качества перерабатываемой нефти и набора технологических установок, используемых при деструктивной переработке. Обобщенные данные по качеству прямогонных нефтяных фракций представлены в таблице 1.1 [8].

Таблица 1.1 – Усредненные данные по качеству прямогонных нефтяных фракций

Характеристика	Атмосферный остаток	Вакуумный газойль	Вакуумный остаток
Пределы выкипания, °С	343+	343-500	500+
Состав, % масс.	30% - алканы + нафтены 65% - АУВ 5%-асфальтены	40% - алканы + нафтены 60% - АУВ	≈15% - асфальтены
Содержание серы, % масс.	2,5-5,0	1,5-3,0	3,0-6,0
Содержание азота, % масс.	0,2-0,5	0,05-0,30	0,3-0,6
Содержание ванадия, ppm	20-1000	-	50-1500
Содержание никеля, ppm	5-200	-	10-1400
Н/С	≈1,6	≈1,7	≈1,4

Увеличение температуры кипения нефтяной фракции приводит к росту содержания серы и азота, уменьшению содержания водорода в составе соединений фракции. Атмосферный и вакуумный остатки отличаются от вакуумного газойля наличием асфальтенов и металлоорганических соединений ванадия и никеля.

Более детальный групповой состав нефтяных фракций, отбираемых под вакуумом, представлен в таблице 1.2 [9].

Таблица 1.2 – Групповой состав нефтяных фракций, отбираемых под вакуумом

Тип соединения	Содержание в вакуумных фракциях нефтей, % масс.				
	Кулишовская	Кудиновская	Жирновская	Волгоградская	Оклахома
н-алканы	-	-	-	-	13,7
изоалканы	-	-	18,7	13,7	8,7
нафтены	60,7	60,8	43,2	58,0	44,8
нафтено-ароматические	-	-	15,7	13,0	25,6
ароматические	25,0	26,2	20,6	13,3	-
смолы и сернистые соединения	14,3	13,0	5,5	2,2	8,0

В составе углеводородов преобладают нафтеносодержащие углеводороды (до 60,8 % масс.), при этом доля ароматических углеводородов может достигать до 26,2 % масс. Следует обратить внимание на существенное количество гибридных углеводородных (нафтено-ароматические до 25,6 % масс.) и гетероатомных структур (смолы и сернистые соединения до 14,3 % масс.).

Исследование различных видов остатков, проведенное авторами [10], выявило различия как в химическом, групповом составе, так и в реакционной способности исследованных остатков. Основные физико-химические характеристики остатков представлены в таблице 1.3, а свойства гидрогенизаторов приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.3 – Основные физико-химические характеристики остатков

Остаток	Асфальтены (% масс.)	S (% масс.)	Ni (wppm)	V (wppm)	Плотность при 15 °C (г/см ³)	API	Средняя t отгона 5% масс. (°C)
Djeno	3.9	0.45	85	10	0.9890	11.7	485
Ural	5.2	2.72	50	170	1.0030	9.6	496
Arabian Light	9.5	4.22	27.5	97	1.0218	7	505
Buzurgan	11.8	5.61	58	183	1.0370	5	468

Остаток Djeno содержит наименьшее количество асфальтенов, серы и ванадия, обладает наименьшей плотностью, средней температурой отгона 5% масс. методом имитированной дистилляции. При этом данный остаток содержит наибольшее количество никеля. Наибольшее количество асфальтенов содержалось в образце Vuzurgan, в нем присутствовало наибольшее содержание серы и ванадия, так же он обладал наибольшей плотностью и наименьшей температурой отгона 5% масс., определенного методом имитированной дистилляции.

Таблица 1.4 – Содержание серы после гидроочистки вакуумных остатков

Параметр	Vuzurgan	Arabian Light	Ural	Djeno
Общая ОСПС, ч ⁻¹	Основная/2*	Основная/2	Основная/2	Основная/2
Содержание серы в сырье, % масс.	5,6	4,22	2,72	0,45
Общая ГДС, %	50,5	50,1	53,9	57,4
<i>Секция ГДМ</i>				
ОСПС, ч ⁻¹	Основная	Основная	Основная	Основная
ГДС, %	19,5	13,3	23,9	38,8
Содержание серы после секции ГДМ, %масс.	4,49	3,66	2,14	0,28
<i>Секция ГДС</i>				
ОСПС, ч ⁻¹	Основная	Основная	Основная	Основная
ГДС, %	38,3	40,4	46,7	32,1
Содержание серы после секций ГДМ и ГДС, %масс.	2,77	2,18	1,22	0,19

*-авторы не раскрывают фактического значения ОСПС

Остаток Vuzurgan хуже всего подвергнулся гидродесульфуризации, легче всего десульфуризации подвергнулся остаток Djeno, при этом, основная часть серы подвергалась удалению на стадии гидродеметаллизации. Авторы объясняют это как конкурирующим характером адсорбции асфальтенов и серасодержащих соединений, так и диффузионными эффектами, связанными с размерами агрегатов асфальтенов и содержанием в сырье диспергатора – ароматических соединений,

которые могут изменять размеры агрегатов. Диффузионные эффекты в свою очередь способны ограничивать превращения серы, входящей в структуру асфальтенов, для чисто серасодержащих соединений диффузионные ограничения не наблюдались.

В работе [11] авторами показано, что наибольшее количество «твердого» кокса отлагается при гидроочистке сырья, содержащего наибольшее количество асфальтенов.

В исследовании [12] отмечается, что гидрокрекинг деасфальтированной нефтяной фракции протекает легче, чем соответствующего вакуумного остатка. Гидрокрекинг асфальтенов очень трудно протекает при низких температурах, например, при 410 °С. Однако этой температуры достаточно для образования кокса по свободно радикальному механизму. Также наблюдается, что деасфальтированные фракции также образуют кокс, хотя и в меньших количествах, несмотря на то что сырье не содержит асфальтены. Это говорит о том, что смолы и ароматические углеводороды вносят вклад в формирование микроуглеродных частиц и, в конечном итоге, приводят к образованию кокса. Согласно наблюдениям авторов, кокс, проанализированный на отработанных катализаторах, имеет сходные свойства независимо от происхождения. Данные наблюдения согласуются с результатами исследования [13] (Таблица 1.5).

Таблица 1.5 – Результаты деасфальтизации грозненской парафинистой нефти

Сырье	Свойства деасфальтизата		Свойства асфальто-смолистых веществ	
	вязкость при 100 °С, мм ² /с	коксуемость, % масс.	пенетрация при 25 °С	температура размягчения, °С
Мазут (выше 350 °С)	6,2	1,90	3	63
Концентрат (выше 450 °С)	23,6	1,48	4	62
Гудрон (выше 550 °С)	31,6	1,23	6	61
Битум БН-3	46,3	0,81	7	61

В процессе деасфальтизации существенно снижается коксуемость сырья за счет удаления асфальтенов, что критично для срока эксплуатации катализатора

гидроочистки. Следует отметить, что с утяжелением фракционного состава сырья эффективность деасфальтизации увеличивается: если для мазута коксуемость удалось снизить до 1,90 % масс., то для гудрона она уже составляет 1,23, а для окисленного битума БН-3, где асфальтены подверглись частичному агрегированию за счет термической обработки и частичной поликонденсации – 0,81 % масс.

Качество получаемого деасфальтизата существенно зависит от условий получения сырья процесса деасфальтизации и числа ступеней самого процесса деасфальтизации [13] (Таблица 1.6).

Таблица 1.6 – Качество деасфальтизата в зависимости от сырья и числа ступеней процесса деасфальтизации

Характеристика получаемых продуктов	Сырье		
	мазут	концентрат	крекинг-остаток
Первый деасфальтизат			
Плотность при 20°C, г/см ³	0,903	0,913	0,917
Коксуемость, % масс.	1,36	1,30	0,82
Второй деасфальтизат			
Плотность при 20°C, г/см ³	0,888	0,899	0,903
Коксуемость, % масс.	0,75	0,220	0,08
Суммарный деасфальтизат			
Плотность при 20°C, г/см ³	0,900	0,912	-
Коксуемость, % масс.	1,24	1,23	-
Остаток			
Плотность при 20°C, г/см ³	-	1,005	1,023
Коксуемость, % масс.	-	17,5	20,46

Анализ данных таблицы показывает, что повторная деасфальтизация позволяет улучшить качество получаемого продукта по показателю коксуемости. Коксуемость получаемых деасфальтизатов закономерно снижается с увеличением пределов выкипания фракции сырья.

Качество тяжелого газойля коксования по усредненным данным [14] следующее: плотность 980,3 кг/м³, молекулярная масса – 346, содержание серы 2,52, азота – 0,45 % масс., температура застывания – + 25°С, коксуемость по Конрадсону – 2,1 %, содержание никеля 0,5 млн⁻¹, содержание ванадия 0,5 млн⁻¹. Как следует из приведенной характеристики, ТГК имеет более низкое качество, чем прямогонный вакуумный газойль и деасфальтизат.

1.1.1 Сераорганические соединения тяжелых нефтяных фракций, реакционная способность, механизмы реакций

Анализ распределения сераорганических по фракционному и химическому составу показывает, что наибольшее содержание серы обнаруживается в наиболее высококипящих нефтяных фракциях, преимущественно ароматической природы [13] (Таблица 1.7).

Таблица 1.7 – Состав вакуумных дистиллятов различных нефтей

Фракция	Содержание серы в нефти, % масс.		
	балаханской масляной	балаханской тяжелой	туймазинской 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	-

Сераорганические соединения в составе тяжелого нефтяного сырья представлены преимущественно тиацикланами и производными дибензотиофена, что иллюстрируется их распределением в составе нефтяных фракций с пределами выкипания 370-535 °С [15] (Таблица 1.8).

Таблица 1.8 – Групповой состав сернистых соединений фракций 370-535°С различных нефтей

Группы соединений	Содержание (нормировано на сумму серасодержащих соединений фракции), %					Число насыщенных циклов в молекуле
	Прадхо Бей	Гач Саран	Суон Хилз	Уолмингтон	Риклюз*	
Алкиларил-сульфиды	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,	1,3	2,9	1,4	0,5	1-7
Тиофены	-	-	-	2,2	-	0-2
Бензотиофены	29,2	25,0	17,9	18,6	11,8	0-7
Дибензо- и нафтотиофены	14,6	15,8	11,1	11,5	19,5	0-6
Прочие полиаренотиофены	8,6	3,5	41,7	11,9	16,4	-
Сумма серасодержащих соединений на фракцию нефти	10,09	19,29	3,08	16,61	1,48	-

* – фракция 370-530°С

Количество тиацикланов может варьироваться от 21,7 до 45,5 % масс., содержание гомологов БТ меняется от 11,8 до 29,2, ДБТ меняется от 11,1 до 19,5. Кроме перечисленных сераорганических соединений в составе нефтяных фракций представлены сульфиды и полиаренотиофены.

Бензтиофены и их замещенные гомологи реагируют с водородом на поверхности катализатора по схеме:

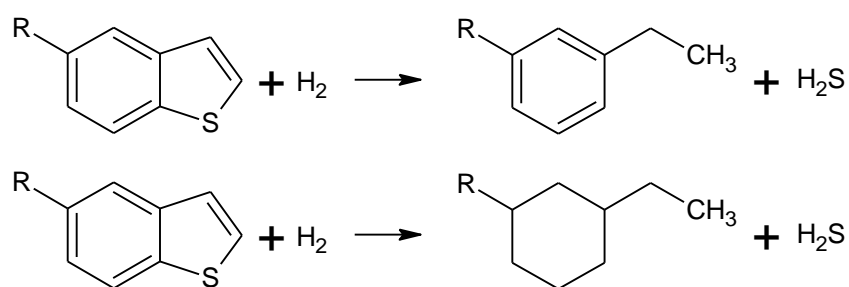


Рисунок 1.1 – Взаимодействие бензтиофенов на поверхности катализатора

Дибензтиофены превращаются согласно нижеприведенной схеме реакций [16]:

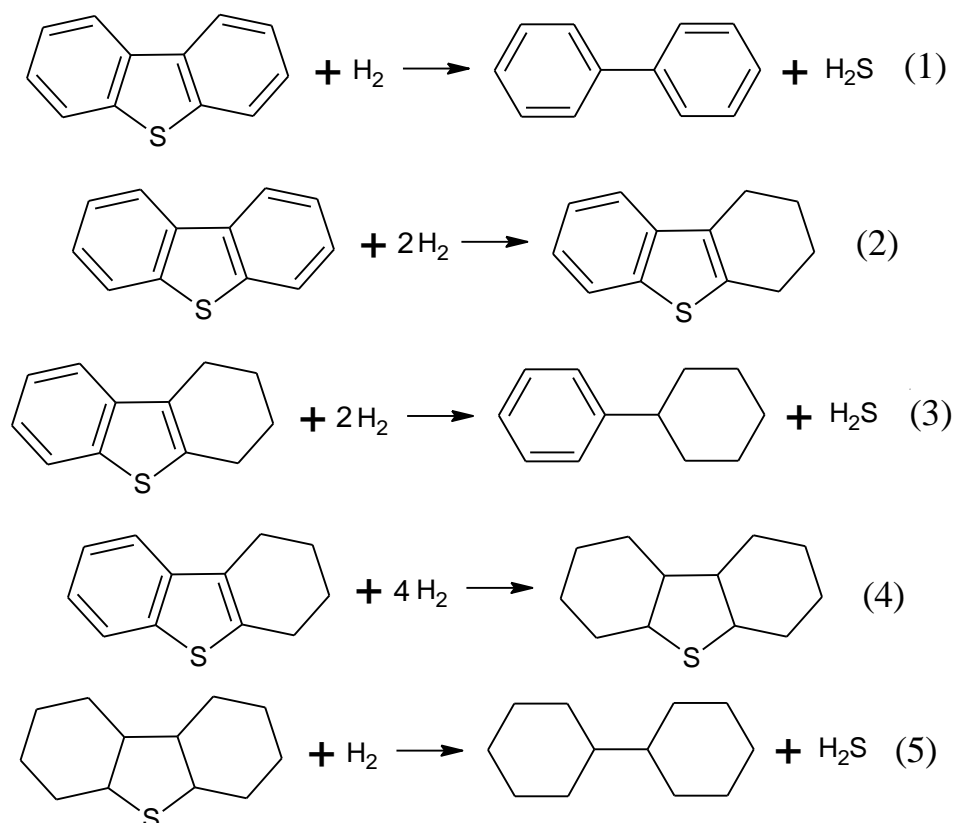


Рисунок 1.2 – Взаимодействие дибензотиофенов на поверхности катализатора

Для вакуумных фракций наиболее вероятно присутствие в составе алкилзамещенных дибензотиофенов, поэтому наиболее предпочтительным будет являться маршрут предварительного гидрирования. Гидрогенолиз производных ДБТ через стадии гидрирования ароматического кольца (реакции 2 и 4) доминирует в случае наличия стерических затруднений для стадии прямого гидрогенолиза [17]. Для маршрута прямой гидродесульфуризации (ГДС) ДБТ критична температура. При низкой температуре предпочтителен путь гидрирования, при высокой –

прямой ГДС. 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 индукционному эффекту, благоприятно влияющему на реакционную способность соединения [18]. Катализаторы, имеющие на своей поверхности Бренстедовские кислотные центры, способны к реакциям трансалкилирования дибензтиофенов, кроме того, как следует из [19], для катализаторов, модифицированных фосфором, возможны реакции деалкилирования.

Исследование индивидуальных соединений серы в работе [20] показывает, что ключевым фактором реакционной способности сераорганических соединений в реакции гидродесульфуризации является их сродство к протону, т.е. с одной стороны более активной будет являться электрондефицитная активная фаза, а с другой – сераорганические соединения с высокой электронной плотностью на атоме серы. Данное положение иллюстрируют следующие зависимости на рисунке 1.3:

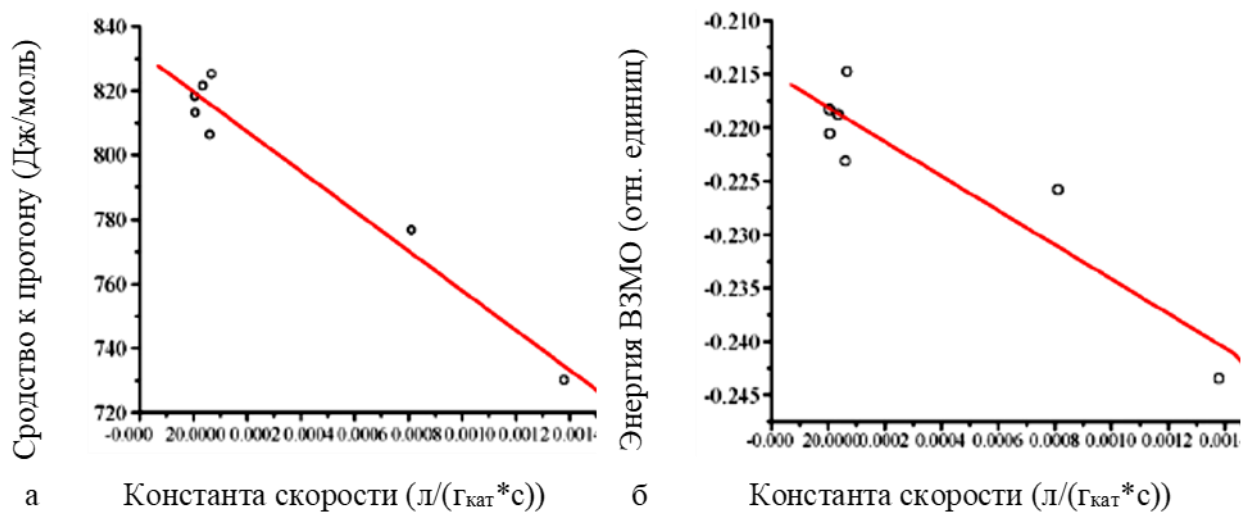


Рисунок 1.3 – Линейная зависимость константы скорости от сродства к протону (а), константа скорости от энергии ВЗМО (б) [20]

В исследовании [21] авторы изучали реакции гидродесульфуризации 4,6-диметилдибензотиофена, гидродеазотирования карбазола, гидрирования нафталина на NiMo катализаторах, нанесенных 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 атомами алюминия в тетраэдрической координации, что обусловило формирование сульфидной фазы с большим числом слоев в упаковке. Полислоенная сульфидная фаза имеет более высокую активность в реакциях ГДС, ГДА, ГИДА, таким образом добавление SiO_2 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-триметилдобензотиофена и 2,4,6,8-тетраметилдобензотиофена немного более реакционноспособны, что может быть связано с положительным эффектом введения метильной группы в отношении гидрирования ароматического кольца.

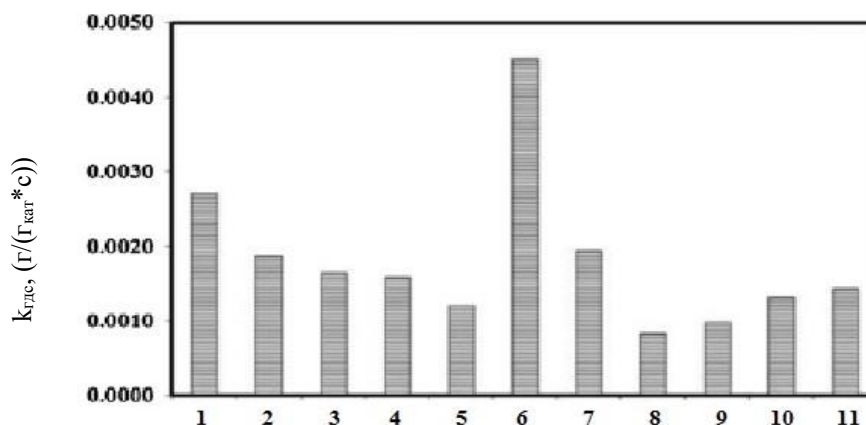


Рисунок 1.4 – Наблюдаемые константы скорости реакции ДБТ и его гомологов, полученные при 613 К на $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе [22]

1 – метил-ДБТ, 2 – диметил-ДБТ, 3 – триметил-ДБТ, 4 – тетраметил-ДБТ, 5 – пентаметил-ДБТ, 6 – ДБТ, 7 – 4-метил-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 гидродесульфурзации 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 [23] 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 Кам [24], 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 [25]. Показано, что процесс удовлетворительно описывается уравнением Ленгмюра-Хиншельвуда в форме

$$r_{\text{ГДС}} = k \cdot \frac{(C_S^S)^{m_1} (C_{H_2}^S)^{m_2}}{(1 + K_{H_2S} C_{H_2S})^2},$$

где m_1 -порядок реакции по концентрации серы в гидрогенизате, а m_2 – порядок реакции по водороду, принимаемый в отдельных работах фиксированным и равным 0,5 [26-27], степень знаменателя принята равной 2, поскольку диссоциативная адсорбция сероводорода, по мнению авторов, протекает на двух активных центрах катализатора.

Авторами [28] был получен порядок реакции, равный 2, однако авторы отмечали, что константа скорости реакции номинально изменялась (уменьшалась) при увеличении ОСПС, что ими на основании данных [25, 29-30] было интерпретировано как явление, обусловленное изменением полноты смачивания катализатора при увеличении линейных скоростей и критерия Рейнольдса.

В исследовании [31] авторами получен псевдопервый порядок гидродесульфуризации.

Авторами [32] 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 [33] 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 r^2 (0,7–0,93) для большинства видов сырья привело прогнозирование полиномом для расчета плотности API 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.

Для гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья в работе [34] 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 [35] 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 (Таблица 1.9).

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 сераорганическим соединениям позволяет сделать следующие выводы: сераорганические 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.

Таблица 1.9 – Порядки реакции и наблюдаемые энергии активации реакций гидродесульфуризации и гидродеазотирования тяжелых нефтяных фракций на различных катализаторах

Фракционный состав (К)	Кинетическая модель	Порядокреакции		Энергия 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	–

P-L-степенной кинетический закон, L-H-кинетический закон Ленгмюра-Хиншельвуда,

M-P-многопараметрическая модель

1.1.2 Азоторганические соединения тяжелых нефтяных фракций, реакционная способность, механизмы реакций

Детальный групповой состав азоторганических соединений нефтяных фракций, отбираемых под вакуумом, представлен в Таблице 1.10 [9].

С увеличением пределов выкипания фракции растет содержание производных пиррола, при этом, если для фракций 371-454 °С и 454-538 °С их содержание сравнимо с азотистыми основаниями, то при переходе к фракции 538-

704 °С содержание производных пиррола превышает содержание азотистых оснований практически в 2 раза.

Таблица 1.10 – Групповой состав азоторганических соединений фракций калифорнийской нефти

	Пределы выкипания, °С			
	205-371	371-454	454-538	538-704
	Содержание фракции на нефть, %			
	25,7	16,5	13,7	17,9
	Содержание азота, % на нефть			
Азоторганические соединения	0,06	0,45	0,55	-
Производные пиррола	0,35	4,49	6,01	15,2
в т.ч. индолы	0,07	0,59	0,75	-
в т.ч. карбазолы	0,28	3,40	4,06	-
в т.ч. бензокарбазолы	0,00	0,50	1,28	-
Азотистые основания	0,59	2,66	4,9	8,2
в т.ч. пиридины	0,35	0,66	1,3	-
в т.ч. хинолины	0,21	1,74	2,0	-
в т.ч. бензохинолины	0,03	0,26	1,6	-
Соединения с двумя атомами азота	0,0	0,1	0,4	-
Азотистые соединения с одним атомом кислорода	0,2	1,2	2,0	9,3
Дигидроксихинолины и другие соединения с двумя атомами кислорода	0,003	0,02	следы	8,1
Азотистые соединения с атомами серы	0,0	0,0	0,4	-
Общее содержание азотистых соединений во фракции	1,14	8,46	13,71	40,8
Общее содержание азотистых и кислородсодержащих соединений	3,0	13,2	21,0	52,1

Напротив, результаты исследований, представленные в [15], показывают, что преимущественными соединениями высококипящих фракций являются азотистые основания, преимущественно хинолины (Таблица 1.11).

Таблица 1.11 – Соотношение основных соединений в ряде нефтей и продуктов ректификации

Месторождение	Продукт, пределы кипения фракции, °С	Доля, % отн.		
		Пиридинов	Хинолинов	Более конденсированных
Уилмингтон (Калифорния)	200-370	60	35	5
	370-455	25	65	10
	455-538	26	41	33
Кувейт	290-310	72	21	7
	370-535	17	35	48

Согласно [36] содержание азота может характеризовать относительную скорость ГДА сырья. Для азоторганических соединений предполагается наличие эффекта самоингибирования, который может проявляться по-разному. Например, порядки реакции ГДА для хинолина, акридина, карбазолов и тетрагидрохинолина меньше, чем для их суммы [37], что предполагает эффект самоингибирования. Вторым примером является то, что самоингибирование может быть следствием конкуренции между соединениями азота за активные центры. Например, акридин ингибирует ГДА 1,4-диметилкарбазола [38], что объясняется тем, что акридин является шестичленным N-гетероциклом и, следовательно, имеет более высокую основность. Третий пример состоит в том, что некоторые частично гидрированные N-гетероциклы (интермедиаты реакции), являются в большей степени ингибиторами, чем их предшественники. Некоторыми известными примерами являются 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридин и акридин [38], диметилтетрагидрокарбазолы и 1,4-диметилкарбазол [38], тетрагидрохинолин и хинолин [39], индолин и индол [39]. Кроме того, было показано, что на сульфидном $CoMo/Al_2O_3$ катализаторе ингибирование ГДС смесью хинолина, индола и карбазола является более сильным, чем любым из отдельных соединений при одинаковой концентрации азота [40].

Авторами [36] показано, что в первом приближении существует корреляция между $k_{ГДА}$ и содержанием азота в сырье. Реакционная способность

азоторганических соединений зависит так же от пределов выкипания сырья. В гидрировании многоядерных ароматических соединений, константа адсорбционного равновесия является линейной возрастающей функцией числа ароматических колец и длины боковой алкильной цепи [41]. На гетерогенных кислотных катализаторах ингибирующая способность азоторганических соединений зачастую в большей степени зависит от молекулярной массы адсорбата, чем от его основности [42].

Гидродеазотирование пиридина согласно [43], является многостадийным и содержит этапы гидрирования пиридина и диспропорционирования пиперидина.

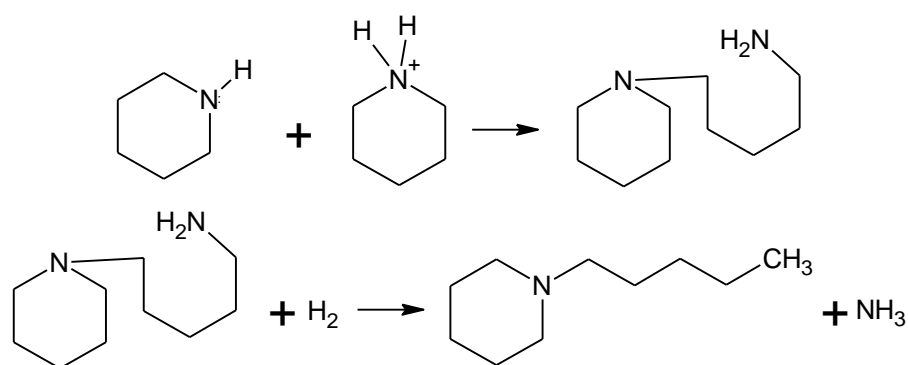


Рисунок 1.5 – Реакционная схема гидродеазотирования пиридина

ГДА пиридина протекает [44] через насыщение гетероциклического кольца с образованием пиперидина с последующим раскрытием кольца пиперидина с образованием пентиламина, а затем происходит последующее удаление азота с образованием пентана и аммиака. Некоторые авторы отмечают, что пентиламин может реагировать с пиперидином в *n*-пентилпиперидин [45], данное наблюдение согласуется с наличием на поверхности катализатора катионов и анионов водорода, а также сульфогидрильных групп, при этом авторы [46] отмечают, что удаление азота из молекулы происходит по механизму замещения сульфогидрильной группой.

В исследовании [47] показана возможность превращения хинолина по двум маршрутам реакции: через деазотирование и по маршруту гидрирования (рис. 1.6). Стадией, лимитирующей скорость превращения по маршруту деазотирования, является раскрытие кольца при разрыве связи C(sp³)-N в декагидрохинолине, для

другого маршрута превращения лимитирующей стадией является раскрытие кольца 1,4-тетрагидрохинолина и гидрирование о-пропиланилина. Стадия раскрытия кольца происходит по механизму перегруппировки Гофмана на бифункциональном центре, который включает SH-группы с умеренной кислотностью на краях сульфидных плит (образованные при реакции водорода с S^{2-}) и соответствующие основные ионы S^{2-} . Адсорбция декагидрохинолина и 1,4-тетрагидрохинолина включает взаимодействие –NH–фрагментов с SH-группами. Предполагается, что ДБТ стабилизирует поверхность сульфидной фазы, преобразуя координационно ненасыщенные центры (неактивные для раскрытия кольца) в лабильные ионы S^{2-} , активные для образования SH-групп. H_2S как соединение серы имеет более сильный ингибирующий и более слабый промотирующий эффект в деазотировании о-пропиланилина и раскрытии кольца декагидрохинолина, соответственно, чем ДБТ. Никель в качестве промотора способствует диссоциации H_2 , увеличивает концентрацию лабильных ионов S^{2-} и обеспечивает больше активных SH-групп. Никель также увеличивает электронную плотность сульфид-анионов, увеличивая, таким образом, основность ионов S^{2-} , облегчая удаление атома водорода в β -положении.

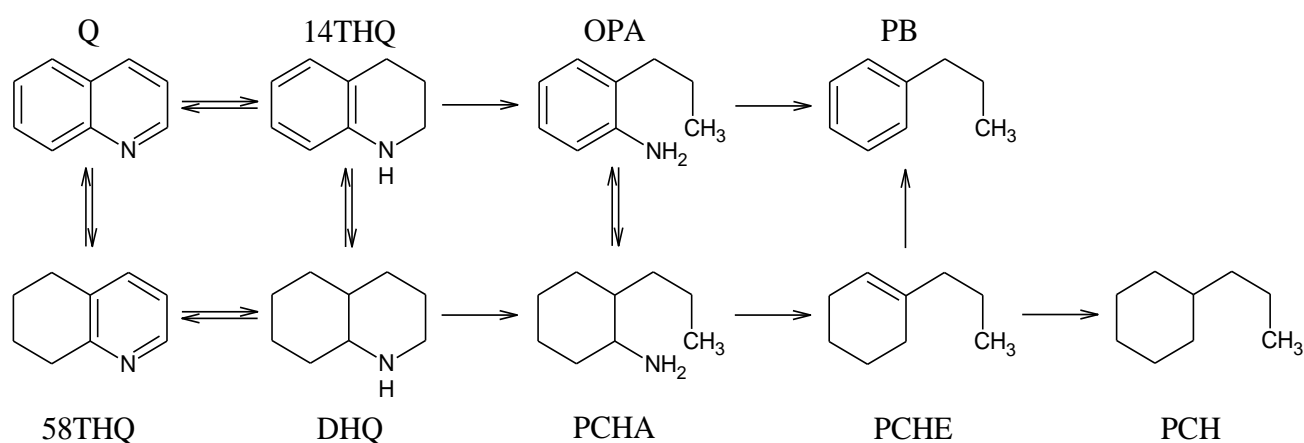


Рисунок 1.6 – Упрощенная схема гидродеазотирования хинолина (Q) и декагидрохинолина (DHQ)

14THQ - 1,2,3,4-тетрагидрохинолин; PCNA – о-пропилциклогексиламин; 58THQ - 5,6,7,8-тетрагидрохинолин; PB - пропилбензол; DHQ - декагидрохинолин; PCHE- пропилциклогексен; OPA - о-пропиланилин; PCH–пропилциклогексан [47].

Результаты исследования [48] показали, что хинолин гораздо легче гидрировать, но сложнее деазотировать по сравнению с индолом. Хинолин показал более сильное ингибирующее действие на ГДС отдельных соединений серы в ПДФ, чем индол. Уравнения скорости реакции типа Ленгмюра – Хиншельвуда были использованы для сравнения эффектов ингибирования азота. Влияние ингибирующего эффекта азота на эти соединения серы тиофенового ряда уменьшались в порядке 4,6-ДМДБТ (4,6-диметил-добензотиофен) > 4-МДБТ > С₁-ДБТ > ДБТ > С₂-С₃-ДБТ. ГДС соединений типа С₂-С₃-ДБТ с заместителями в положениях, отличных от 4 и 6 в меньшей степени подавлялось соединениями азота благодаря меньшим стерическим затруднениям при адсорбции.

Реакционная схема гидродеазотирования карбазола представлена на рисунке 1.7 [49]. Карбазолы являются наиболее трудно деазотируемыми соединения среди пятичленных соединений азота. Реакционная способность алкилкарбазолов уменьшается с числом метильных заместителей [50].

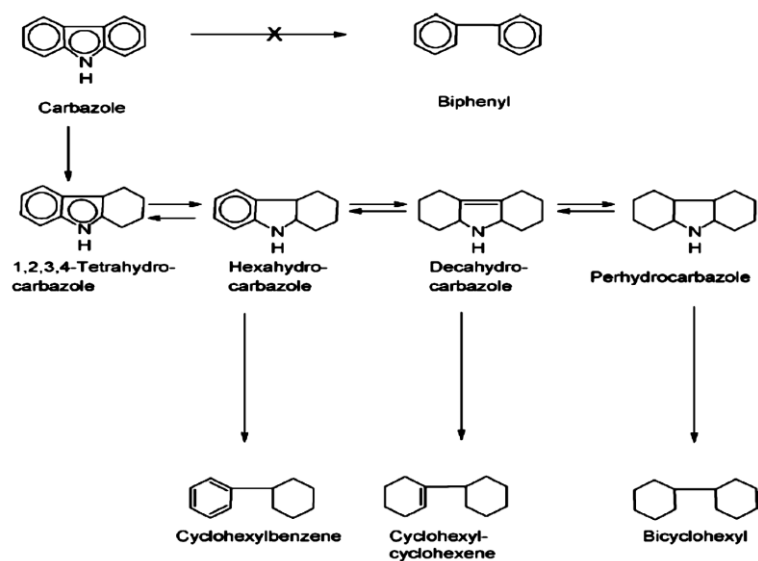


Рисунок 1.7 – Реакционная схема гидродеазотирования карбазола

Для описания кинетики реакций гидродеазотирования использовались как простые степенные законы первого порядка реакции, так и уравнения Ленгмюра-Хиншельвуда [51-54]. Некоторые исследования оценивали константы скорости и константы адсорбции только при одной температуре и, следовательно, без наблюдаемых энергии и теплоты активации адсорбции. Другие авторы сообщили

об энергии активации в диапазоне от 55 до 134 кДж/моль для превращения пиридина, но не обсуждали состав продуктов [55].

Авторы предполагают, что реакции гидрирования и гидрогенолиза по C-N связи протекают на различных активных центрах [56-61].

Как показано в исследовании гидроочистки газойля [62], 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 реакции. С увеличением соотношения H_2 /сырье конверсии основных и нейтральных соединений азота первоначально увеличивались, а 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 [63] на Ni-промотированных катализаторах MoS_2 , нанесенных либо на $\gamma-Al_2O_3$, 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 пути реакции, чем NiMo(P)/ Al_2O_3 . Данные характеристики с помощью инфракрасной спектроскопии CO показывают, что этот результат может быть связан с модификацией электронных свойств фазы промотированных PNiMoS катализаторов из-за более высокой кислотности ASA. Однако более сильный эффект самоингибирования из-за сильной адсорбции соединений азота наблюдался на NiMo(P)/ASA, что приводило к уменьшению общей каталитической активности.

Авторами исследования [64] 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 [65] 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 NH_3 из о-пропиланилина (маршрут прямого деазотирования), который катализируется доступными катионами Mo. Наличие катионов Ni приводит к снижению скорости реакции по этому маршруту. Второй путь реакции, гидрирование ароматического кольца с последующим удалением NH_3 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 сераорганических соединений усиливает это явление существенным образом.

Таблица 1.12 – Исследования ГДА тяжелых нефтяных фракций в присутствии различных катализаторов

Параметры	Сырье, °API	Катализатор	Порядок реакции ГДА (энергия активации, ккал/моль)
375-415°C, 10-15 МПа, 0,25 – 7,1 ч ⁻¹ , 1781 нм ³ /м ³	18,15	NiMo/γ-Al ₂ O ₃	0,5 (39,3)
375-415°C, 10-15 МПа, 0,25 – 7,1 ч ⁻¹ , 1781 нм ³ /м ³	18,15	NiMo/γ-Al ₂ O ₃	0,5 (43,3)
360-420°C, 12 МПа, 0,5 – 4 ч ⁻¹ , время работы - 120 ч, 570 нм ³ /м ³	12,27	Катализаторы ГДС и ГДС/ГДА	1,0 – 1,5 (20,2 – 31)
360-420°C, 9,81 МПа, 0,25 – 1 ч ⁻¹ , 891 нм ³ /м ³	5,4	Катализаторы ГДМ, ГДМ/ГДС	2 (22,5)

Анализ данных по азоторганическим соединениям [66] позволяет сделать следующие выводы: азоторганические 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 кинетическому описанию процесса гидродеазотирования разноречивы и предполагают использование степенных кинетических закономерностей, с порядком реакции гидродеазотирования, лежащим в интервале от 0,5 до 2,0.

1.1.3 Асфальто-смолистые и металлоорганические соединения тяжелых нефтяных фракций, реакционная способность, механизмы реакций

Основную часть гибридных гетероциклических структур представляют асфальто-смолистые вещества: смолы и асфальтены. Смолы и асфальтены близки по химическому составу, однако смолы содержат на 1-2 % больше водорода, чем асфальтены. Элементный состав смол изучен в [67] и представлен в таблице 1.13.

Таблица 1.13 – Физико-химические характеристики смол некоторых нефтей

Нефть	М	ρ_4^{20}	Элементный состав, % масс.					Н:С (атомное)
			С	Н	S	N	O	
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

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 [68] исследованы компоненты смол, входящие в состав вакуумного газойля. Исследование проводилось методами циклотрон-резонансной масс-спектрометрии и двумерной газовой хроматографии. Результаты представлены на рис. 1.8.

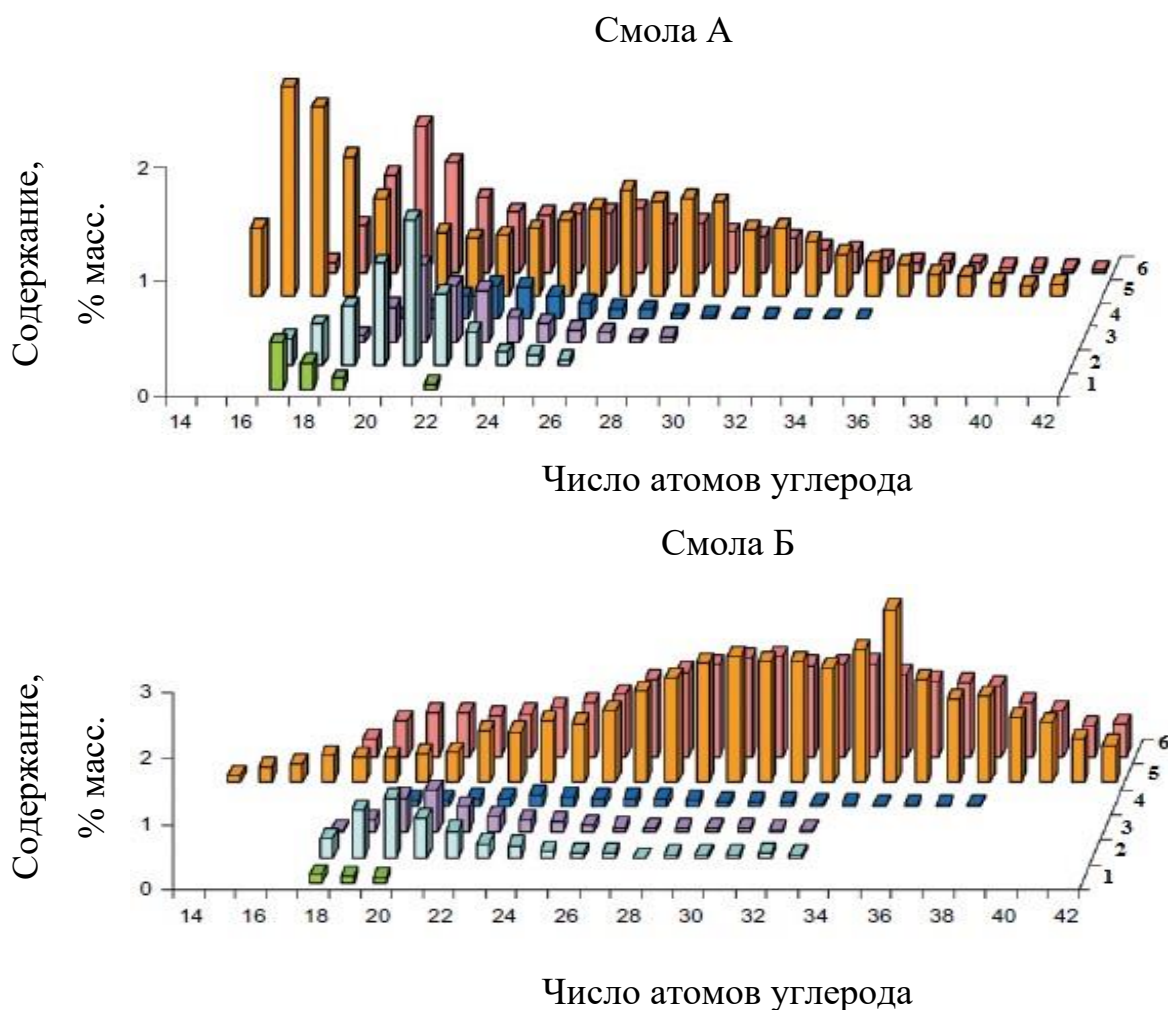


Рисунок 1.8 – Сравнение нормализованного распределения фрагментов нефтяных смол

1 – фенантрены, 2 – пирены, 3 – хризены, 4 – бензопирены, 5 – карбазолы, 6 - бензокарбазолы

Гипотетические формулы молекул смолы представлены на рис. 1.9 [69].

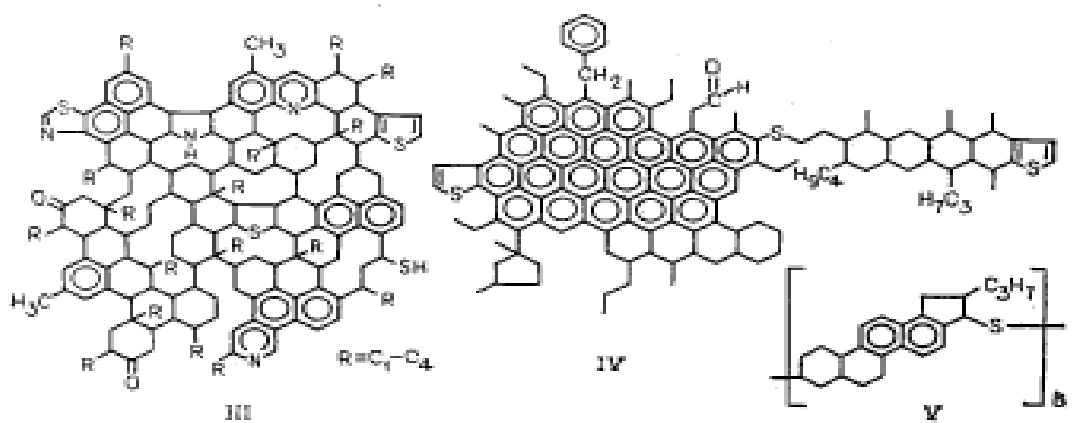


Рисунок 1.9 – Гипотетические формулы молекул нефтяных смол

Элементный состав асфальтенов изучен в [67] и представлен в таблице 1.14.

Таблица 1.14 – Элементный состав нативных асфальтенов некоторых нефтей

Нефть	Содержание в нефти, % масс.	Элементный состав, % масс.					Н:С (атомное)
		С	Н	S	N	O	
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

Асфальтены могут присутствовать в нефти в количествах 1,4-3,9 % масс., по сравнению со смолами они более конденсированные, что отражается на соотношении Н/С, асфальтены по сравнению со смолами содержат большее количество гетероатомных фрагментов. Содержание серы в асфальтенах может достигать до 4,52 % масс., азота – до 1,69 % масс., кислорода – до 4,62 % масс.

Термические превращения асфальтенов изучены в работе [70]. 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 Н/С) с повышением глубины крекинга. Отношение Н/С 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) [71] 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 dealкилированных асфальтенов и их последующему превращению в кокс. Схемы превращения вакуумного остатка в процессе каталитического и термического гидрокрекинга представлены на рис. 1.10.

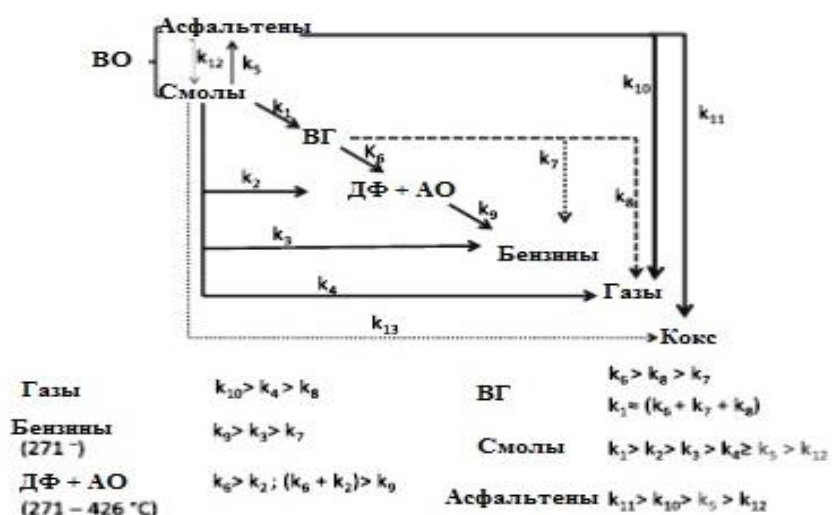


Рисунок 1.10 – Предполагаемые маршруты реакций каталитического и некаталитического превращения остатка нефти Мая. Качественная оценка значимости реакций

Деактивация катализатора в процессе гидроочистки тяжелой нефтью, имеющей высокую концентрацию АСПО, предполагает их участие в образовании кокса при гидроочистке в рамках свободнорадикального механизма полимеризации [11]. Кокс, поступающий из АСПО, покрывает, в основном, активные центры; но не осажается в виде плотного кокса. Образование плотного кокса в процессе реакции гидроочистки наблюдается при работе с сырьем, имеющим высокую концентрацию асфальтенов.

В работе [71] 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), по-видимому, 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, по-видимому, 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 так же могут увеличивать скорость протекания, т.о., для увеличения глубины превращения вакуумных остатков необходимо увеличивать кислотность катализатора.

Использование NiMo-катализаторов, нанесенных на алюмосиликат, приводит к удалению большего количества металлов, чем в случае NiMo-катализатора, нанесенного на алюмооксидный носитель [72]. 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 удаления асфальтенов в процессе гидроочистки исследованы в [73]. 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.

Преобразования 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. 1.11).

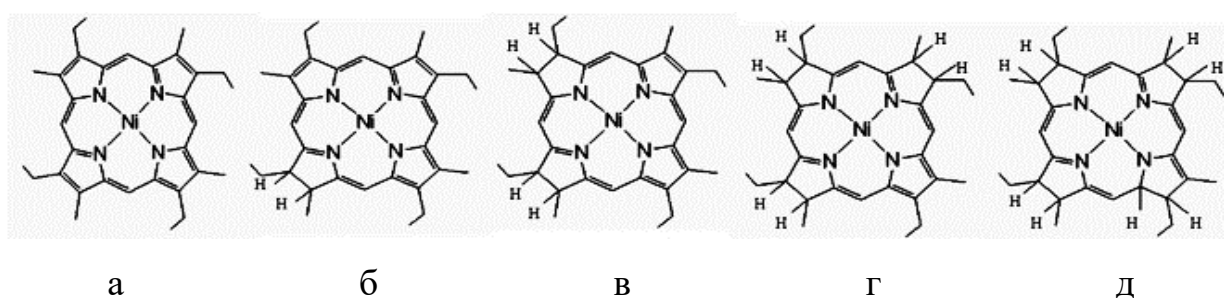


Рисунок 1.11 – Молекулярная структура этиопорфирина никеля и его гидрированных производных (а-никельэтиопорфирин, б-никельэтиохлорин, в-никельэтиобактериохлорин, г-никельэтиогексагидропорфирин, д-никельэтиобактериохлорин) [74]

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 [75].

Порядки реакций удаления Ni и V, найденные в работе [28], составили 1,3 и 2,3 соответственно, тогда как энергии активации 31,2 и 37,1 ккал/г·моль, соответственно. Аналогичные значения энергий активации и порядков реакции представлены в [76]. Хотя в литературе сообщается, что для отдельных соединений, подвергающихся гидродеметаллизации, порядок реакции близок к 1, однако наблюдаемый общий порядок реакции претерпевает увеличение. В исследовании [31] 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 [77] 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) [78], при этом доля углерода в отложениях может достигать до 20-30 %.

Исследование [11] 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 [79] 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 [72] 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 [80] изучалось влияние пористой структуры Ni-Mo/Al₂O₃ катализаторов на активность в реакциях гидродеметаллизации (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 с 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.

1.1.4 Ароматические соединения тяжелых нефтяных фракций, реакционная способность, механизмы реакций

Содержание ароматических углеводородов в ряде вакуумных фракций различных нефтей приведено в Таблице 1.15 [13].

Таблица 1.15 – Содержание ароматических углеводородов в ряде вакуумных фракций различных нефтей

Нефть	Содержание АУВ во фракциях, % масс.		
	350-400°C	400-450°C	450-500°C
Доссорская (юрский горизонт)	15	16	16
Туймазинская (девонская)	30	35	40
Ромашкинская	38	42	46
Сангачалы-море	26	29	33
Усть-балыкская (тюменская)	35	43	55
Узеньская (мангышлакская)	13	13	17

Анализ данных таблицы показывает, что увеличение температур отбора вакуумных фракций на 100 °С приводит к росту содержания ароматических углеводородов в среднем на 7-57 % отн., абсолютное содержание ароматических углеводородов в вакуумных фракциях может варьироваться от 13 до 55 % масс.

Гидрирование полициклических ароматических соединений важно не только с точки зрения превращения их самих, но и с точки зрения превращения конденсированных компонентов вакуумных газойлей, деасфальтизатов и тяжелого газойля коксования – смол и асфальтенов, поскольку интермедиатами их реакций с водородом являются ПАУ, которые при высоких температурах являются коксогенами.

Гидрирование полициклических ароматических углеводородов протекает ступенчато. Примерами реакций гидрирования ПАУ могут служить реакции гидрирования метилнафталина [81] и фенантрена [82]:

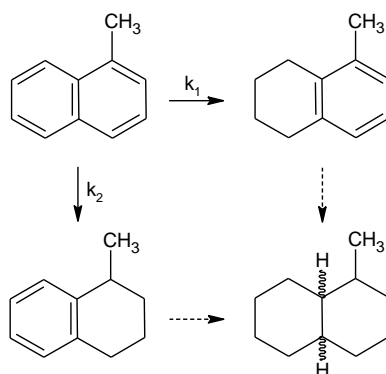


Рисунок 1.12 – Маршруты реакции гидрирования нафталина

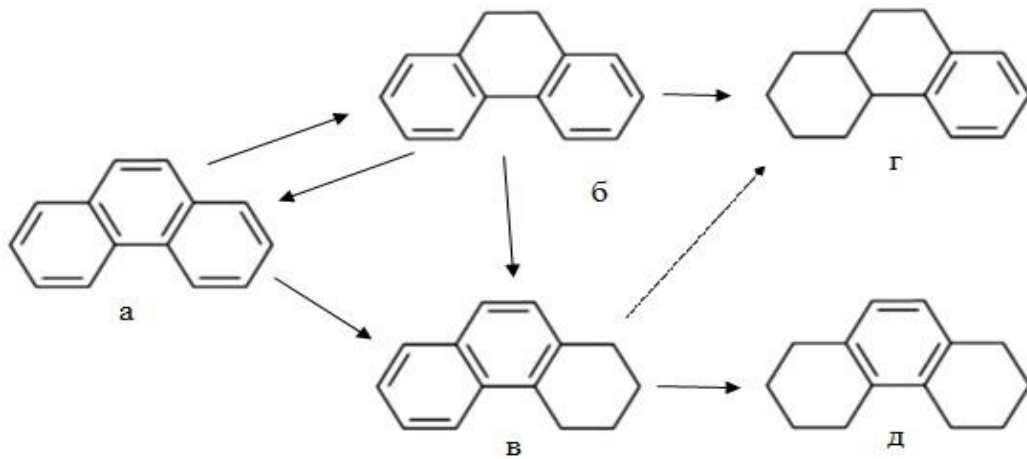


Рисунок 1.13 – Маршруты реакции гидрирования фенантрена и дигидрофенантрена

а – фенантрен, б – дигидрофенантрен, в – тетрагидрофенантрен, г – 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидрофенантрен, д – 1,2,3,4,4а, 9,10,10 – октагидрофенантрен [82]

Превращение более конденсированных и замещенных АУВ так же протекает ступенчато [13]:

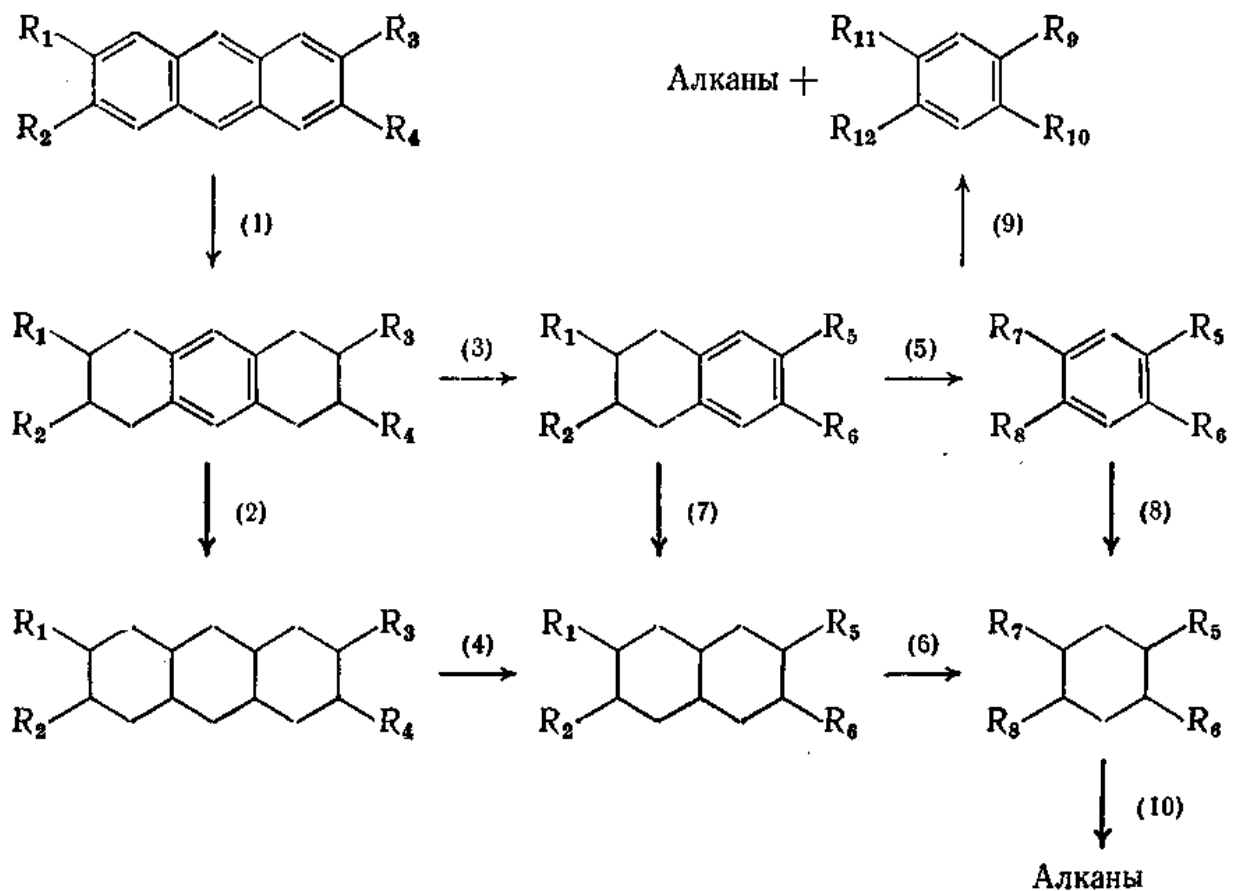


Рисунок 1.14 – Маршруты реакции гидрирования АУВ

Использование Ni в качестве промотора MoS₂ приводит к более быстрому гидрированию адсорбированного АУВ, что обусловлено более низкими энергиями активации присоединения водорода и лучшей стабилизацией частично гидрогенизированных интермедиатов [82]. В этой связи Ni-содержащие центры на краях MoS₂ имеют высокую собственную гидрирующую активность и селективность в отношении глубоко гидрированных продуктов. Скорость реакции гидрирования так же растет за счет увеличения концентрации активного водорода на поверхности фазы (SH-группы) и увеличения дисперсности активной фазы. Последнее также связано с включением Ni в края MoS₂. Все перечисленные особенности вызывают следующие эффекты: для гидрирования фенантрена наблюдается сдвиг селективности от гидрирования двойной связи C₉-C₁₀ к полицентровому гидрированию бокового ароматического кольца, наблюдается повышение скорости гидрирования по обоим маршрутам и глубокое гидрирование первичных продуктов. Введение в катализатор Ni, однако, не изменяет элементарные стадии гидрирования фенантрена, которые описываются кинетикой Ленгмюра-Хиншельвуда, в которой предполагается, что адсорбция и десорбция реагентов и продуктов квазиравновесна.

Исследования реакций гидрирования нафталина при температурах 140-240°C, выполненные в [83], показали, что гидрирование нафталина при температуре порядка 200 °C и давлении 3,0 МПа может быть проведено до уровня 99,9 %, при этом отмечается, что ненанесенные катализаторы (NiMo, NiMoW, NiW) были существенно более активными своих нанесенных на Al₂O₃ аналогов (конверсии 99,0-99,9 % против 49,6-50,0 %). Модели реакции гидрирования нафталина, использующие уравнение Ленгмюра-Хиншельвуда, были разработаны в [84]. Результаты показали, что скорость реакции контролировалась диссоциацией молекулярного водорода на поверхности катализатора. Водород и нафталин адсорбируются на одном и том же типе каталитических центров предварительно сульфидированного NiMo/Al₂O₃ катализатора, при этом было показано, что адсорбция этих двух реагентов происходит на разных участках Ni/Al₂O₃ и Ru/Al₂O₃

катализаторов. С химической точки зрения атомарная адсорбция водорода не может быть полностью исключена.

Авторами [85] показано, что раскрытие колец в нафтено-ароматических углеводородах происходит под действием Бренстедовских центров катализаторов гидроочистки, при условии, что они обладают достаточной кислотностью, при этом изменение кислотности может быть достигнуто путем введения оксида кремния, бора или фтора, введение фосфора и использование лимонной кислоты не приводит к существенному увеличению кислотности катализатора. Роль сульфидной фазы заключалась, в основном, в активации водорода для предотвращения отложения кокса, формирование которого существенно усиливается при увеличении кислотности катализатора.

1.2 Межмолекулярный перенос водорода и его использование при гидрооблагораживании углеводородных фракций

В исследовании [86] изучено проведение процесса гидродесульфуризации и гидрирования на модельных соединениях 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°C и давлениях 3-5 МПа.

Авторами работы [87] показано, что селективность серии катализаторов, модифицированных калием, проходит через максимум при 280 °С, т.е. при данной температуре соотношение гидродесульфуризирующей и гидрирующей активностей максимально. Следует отметить, что традиционно для катализаторов гидроочистки наблюдается рост ГДС и уменьшение ГИД при увеличении температуры, так как реакции гидрирования экзотермичны. В проведенных исследованиях авторы не достигали термодинамических ограничений, присущих ГДС тиофеновых соединений [88], 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 [89], в гидродеоксигенации масел растительного происхождения [90].

В исследовании [91] авторами показана возможность переноса водорода от 2-метилпропанола к фурфуралу в процессе гидрирования на Ru/C катализаторах. Аналогичные свойства 2-пропанола были обнаружены в работе [92] при проведении реакции гидродеоксигенации модельного соединения лигнина.

Авторами [93] в качестве носителей водорода изучались метилтетрагидротиофены. В присутствии сульфидных катализаторов происходят их превращения. Основным продуктом был 2-метилтиофен; пентены, пентан и C₅-тиолы практически не наблюдались.

В работе [94] в качестве доноров водорода в процессе гидродеоксигенации при умеренной и высокой температуре (250–460 °С) и давлении (150–320 бар) выступали спирты, глицерин, тетралин и декалин. Использование доноров водорода обеспечивает альтернативу газообразному водороду в качестве реагента. Преимущество использования водорододонорного 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 [95].

В исследовании [96] было проведено тринадцать испытаний прямого ожижения угля, семь каталитических и шесть некаталитических. В качестве доноров водорода использовались тетралин, 1-метилнафталин, ЛГКК, гидроочищенный ЛГКК, фракция C₉₊ 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.

1.3 Катализаторы гидрооблагораживания тяжелых нефтяных фракций

1.3.1 Состав и структура активной фазы

Наиболее широко распространенной моделью сульфидной фазы является модель «Co-Mo-S» [8]. В описании этой модели фаза представлена треугольными пластинами дисульфида молибдена, собранными в пачки по несколько штук (рис. 1.15).

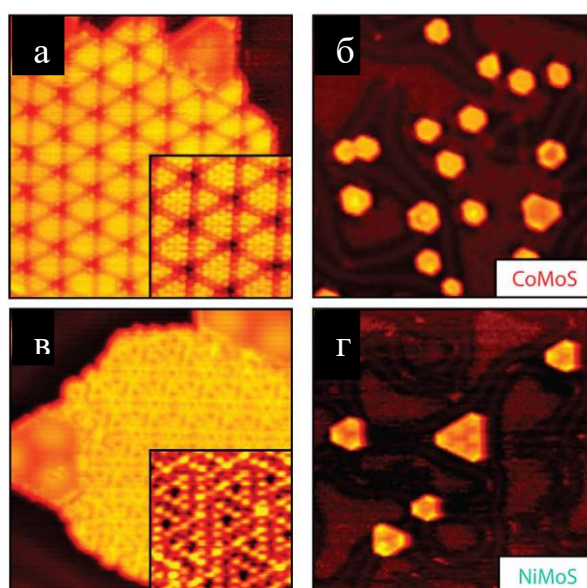


Рисунок 1.15 – Изображение СТМ для фаз дисульфида молибдена, промотированного кобальтом (а, б) и никелем (в, г) [97].

В случае, если катализатор промотирован, то происходит усечение углов и образуются шестиугольные пластины, так же собранные в пачки.

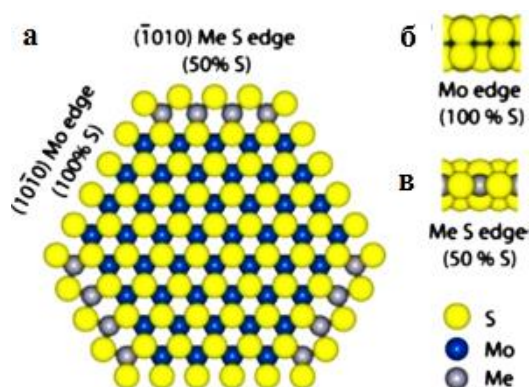


Рисунок 1.16 – Шаровая модель промотированного нанокластера MoS_2 (а), вид сбоку плоскости (1010) Мо-ребра (б), вид сбоку плоскости (1010) S-ребра (в) [97].

В зависимости от промотора и условий активации катализаторы могут иметь сульфидную фазу с различной морфологией. Существенным для формирования высокоактивных катализаторов является отсутствие связей с носителем и, как показано в [98], достаточно полное сульфидирование предшественников активной фазы. Активными центрами сульфидной фазы являются бренстедовские центры (сульфгидрильные группы) и льюисовские центры (анионные вакансии), расположенные на S- и M-ребрах активной фазы. Окончательно соотношения двух данных типов центров не установлены, однако определена возможность их трансформации, а так же способность к образованию переходных комплексов, приводящих как к продуктам гидрогенолиза, так и к продуктам гидрирования в зависимости от конфигурации центра в процессе адсорбции [99]. Прочность адсорбции и выходы продуктов по различным маршрутам реакции зависят от прочности связей «металл-сера», определяемой химической природой как реагентов, так и сульфида переходного металла [100].

В исследовании [101] показано, что соотношение активностей гидрирующих и гидродесульфурирующих центров CoMoS катализатора селективной гидроочистки бензина каталитического крекинга в значительной степени зависит от соотношения S/Mo: чем меньше серы в катализаторе, тем меньше его каталитическая активность, но выше селективность, аналогичная зависимость была найдена в работе [102]. В другой работе [103] этим же коллективом авторов отмечается влияние морфологии частиц сульфидной фазы на селективность процесса гидроочистки: чем длиннее плиты сульфидной фазы, тем выше селективность в гидродесульфуризации, существенное влияние на активность оказывает форма частиц, более изогнутые частицы обладают активностью в изомеризации олефинов.

В работе [104] показано, что внутренние свойства активной фазы MoS₂ зависят, прежде всего, от атмосферы и температуры активации, и не зависят от добавления лимонной кислоты. Авторы так же отмечают, что параметры длины и числа упаковок в плитах сульфидной фазы являются коррелированными, что формально запрещает статистический анализ их распределения. Если пропитанный

катализатор сушат при температуре выше 120 °С (до 150 °С), лимонная кислота позволяет умеренно улучшить морфологию MoS₂. Однако удельная активность реберных центров нанесенного сульфида остается неизменной. Авторы так же показывают, что природа и свойства S-ребер аналогичны таковым M-ребер, что вступает в противоречия с ранее полученными результатами других авторов.

В работе [105] было показано, что в присутствии H₂S центры гидродесульфуризации обладают способностью превращаться в центры гидрирования/изомеризации. Данный переход был более легким благодаря диссоциации H₂S, что обуславливало разницу в энергии связи для каждой молекулы и изменение степени окисления соседнего атома Mo при диссоциации сероводорода. Аналогичные результаты были получены в исследовании [99], однако авторами работы сделано предположение, что и гидрирование и прямое гидрообессеривание могут происходить в одном и том же процессе адсорбции, но в разных конфигурациях центра адсорбции.

В исследовании [106] авторы рассмотрели варианты газофазного сульфидирования MoS₂/Al₂O₃ катализаторов. Показано, что увеличение давления сульфидирования приводит к более усеченной форме тригональных структур, при этом растет отношение S-края к M-краю, при этом растет активность полученного катализатора в реакции ГДС тиафена. Исследования, выполненные методом адсорбции CO, напротив, показывают, что адсорбция CO уменьшается для катализаторов, сульфидированных при повышенном давлении, что свидетельствует об уменьшении числа анионных вакансий, т.о. совпадение двух этих фактов приводит к необходимости переосмыслить роль насыщенных (бренстедовских) кислотных центров в реакциях ГДС и ГДА: возможно они способны реализовывать оба типа реакций.

В исследовании [107] авторами показано, что краевые энергии нанокристаллитов Co(Ni)MoS с различным содержанием промотора зависят от двух ключевых параметров: химического потенциала серы, определяемого составом восстановительной газовой фазы и параметрами восстановления, а также от числа и распределения атомов промотора на краях фазы. Высокие значения

химического потенциала серы, соответствующие условиям глубокого сульфидирования, стабилизируют края, полностью декорированные промотором. При очень низких значениях химического потенциала серы, т.е. в сильно восстановительной среде, смешанная активная $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ фаза дестабилизируется по отношению к MoS_2 из-за полной сегрегации атомов промотора на краях. Для промежуточного химического потенциала серы (например, в условиях промышленного процесса ГДС) обнаружено, что М-край частично декорирован Co и Ni , и что S-край частично декорирован Ni . Таким образом, существование смешанных краевых центров Co-Mo или Ni-Mo является термодинамически возможным.

Авторами исследования [105] методами DFT и гидрогенолиза ДБТ изучено влияние различных типов покрытия серой ребер MoS_2 . Для исследования использовали MoS_2 без добавления и MoS_2 с добавлением частиц гематита в качестве поглотителя сероводорода. MoS_2 показал высокую активность в реакции ГДС по маршруту гидрирования. Добавление гематита приводило к смещению реакции к маршруту прямой десульфурзации, при этом бифенил являлся основным продуктом реакции (до 79%), селективность изомеризации при этом снижалась. Расчеты DFT показали, что в присутствии гематита края дисульфида молибдена покрыты серой только на 25%. Было установлено, что на этом уровне покрытия Мо-край становится неактивным в диссоциации водорода, и он может быть реактивирован только путем σ -адсорбции ДБТ на координационно-ненасыщенном центре. При этом возможно гидрирование σ -адсорбтива на соседнем S-крае. Таким образом, показана возможность перехода центров гидродесульфурзации в центры гидрирования и изомеризации. Результаты показали, что формирование кислотных центров было более легким благодаря диссоциации H_2S . Это было обусловлено изменением степени окисления соседних атомов Mo при диссоциации водорода.

Еще одним свидетельством возможности такого механизма работы каталитически активных центров является исследование [108]. Авторами исследования показано, что при введении CO и воды в систему, состоящую из

сульфидного АКМ катализатора, водорода, 2-метилтиофена и 2,3-диметилбутадиена-2, наблюдалось ингибирующее действие на реакции ГДС и ГИДА преимущественно со стороны СО. Однако, независимо от того в каких соотношениях вводились ингибиторы, никакого влияния на селективность в гидродесульфуризации и гидрировании не наблюдается, что, по-видимому, характеризует соотношение каталитически активных центров в реакциях ГДС и ГИД постоянным для данных условий для катализатора и не зависящим от наличия в системе ингибиторов. Аналогичное заключение было сделано в исследовании [109]: авторы не смогли отдать предпочтение катализатору по его селективности в отношении реакций гидродесульфуризации и гидрирования в зависимости от типа использованного промотора, при этом авторы отмечают, что в случае Со наблюдается более прочная адсорбция СО, что обуславливает его более выраженное ингибирующее действие в случае промотирования катализатора Со.

1.3.2 Носители и модифицирующие добавки

В качестве носителей катализаторов гидроочистки использовались термостойкие оксиды и их смеси, цеолиты и углеродные материалы.

– оксид алюминия. Показано, что его морфология оказывает влияние на сульфидируемость предшественника и активность фазы [110]. Предложено новое направление – селективное формирование алюмооксидной фазы с заданной морфологией;

– смесь оксида алюминия с оксидами переходных элементов. Активность катализаторов удавалось улучшить за счет введения оксида циркония [111], оксида титана [112], цеолита и оксида титана [113], оксида кремния [114];

– смеси оксида циркония и оксида титана [112];

– оксид магния [115];

– цеолит [116];

– мезопористые материалы в ионзамещенной форме HMS-Ti [117];

– наноллисты графена [118], нановолокна и нанотрубки [119-120].

Выявлено особое взаимодействие между вводимым оксидным компонентом и активными центрами сульфидной фазы, подтверждающее передачу электронов и формирование новых Бренстедовских кислотных центров. Высокая кислотность носителя оказывает положительный эффект на гидрогенолиз связи C-S, но чрезмерная кислотность подавляет гидрирование и дезактивирует катализатор. Использование цеолитов приводило к параллельному изменению кислотности носителя и электронных свойств сульфидной фазы. Показано, что носители на основе углерода уступают оксиду алюминия в качестве носителей для катализаторов гидроочистки тяжелого нефтяного сырья, так как более прочно адсорбируют полициклические ароматические соединения, что приводит к подавлению реакций ГДА.

В качестве модификаторов носителей катализаторов гидроочистки использовались различные элементы: фтор [121-122], магний [123], цинк [124], бор [125-127], фосфор [128-134], ванадий [135] и благородные металлы [136].

Наибольшее количество публикаций касалось использования в качестве модификатора фосфора. Было показано, что использование электроотрицательных добавок (фтор, бор, фосфор) в носитель увеличивает электронное влияние бренстедовских кислотных центров носителя на каталитически активные центры соседних с ними плит MoS_2 , при этом изменяется кислотность бренстедовских кислотных центров, существенного влияния на морфологию активной фазы при этом выявлено не было. При использовании Zn была показана возможность его участия в катализе в качестве сопромотора. Введение бора в пасту носителя приводило к существенному изменению морфологии носителя. Более эффективным было модифицирование носителя пропиткой, так как бор в массиве носителя не оказывал никакого влияния на каталитическую активность образцов. В исследованиях фосфора в качестве модификатора авторы отмечают, что изменение морфологии активной фазы не происходит, однако при этом увеличивается концентрация CoMoS-фазы и число OH-групп, связанных с модификатором на поверхности носителя, что приводит к адсорбции

азоторганических соединений на них с последующей миграцией интермедиата к сульфидной фазе катализатора.

1.4 Способы увеличения каталитической активности катализаторов гидрооблагораживания тяжелых нефтяных фракций

1.4.1 Использование гетерополикислот

Авторы [137] полагают, что гетерополисоединения являются эффективными предшественниками активной фазы II типа, при этом второй металл (гетероатом) в катализаторах способствует оптимизации электронной плотности на антисвязывающей d-орбитали Mo в активной смешанной сульфидной фазе и, тем самым, способствует повышению производительности активных центров как в ГДС, так и ГИДА реакциях.

В исследовании [138] было продемонстрировано, что катализатор NiMo/SiO₂ (Ni/Mo = 0,25 моль/моль), полученный с использованием фосфорномолибденовой гетерополикислоты структуры Кеггина, обладает высокой активностью в ГДС тиофена. По сравнению с промышленным NiMo/Al₂O₃ катализатором с аналогичным количеством Mo и более высоким отношением Ni/Mo = 0,62, новый катализатор подвергается более быстрому сульфидированию и показывает более высокую конверсию тиофена и более высокую селективность по бутену. Этот катализатор обладает потенциалом снижения потребления водорода в процессе ГДС. Описанный способ приготовления полиоксометаллатного катализатора является методологией повышения активности катализаторов ГДС.

В работе [139] авторы исследовали в качестве предшественника активной фазы гетерополисоединения со структурой Страндберга (Ni(NH₄)₂P₂Mo₅-ГПС). Было показано, что их применение в качестве предшественников активной фазы приводит к формированию катализаторов с более высокой каталитической активностью по сравнению с образцами сравнения, приготовленными на основе

обычных предшественников, показано, что предшественники обладают более высокой восстанавливаемостью и сульфидируемостью в процессе синтеза.

В исследовании [140] авторы показали эффективность использования в качестве предшественника активной фазы NiPW/Ti-HMS катализаторов PW₁₂-гетерополикислоты со структурой Кеггина. В процессе гидроочистки легкого газойля коксования образцы на основе ГПК проявили более высокую активность в реакциях гидродесульфуризации и гидродеазотирования по сравнению с образцами сравнения. Авторы объясняют это увеличением концентрации координационно-ненасыщенных центров, отвечающих за гидрирование.

Авторами [141] показана высокая эффективность использования в качестве предшественников катализаторов гидроочистки PMo₁₂-ГПК. В исследовании показано, что при нанесении ГПК на носитель сохраняется ее первоначальная структура, которая трансформируется в сульфидную фазу в процессе сульфидирования, при этом она утрачивает свою кислотность. Наблюдалась тенденция повышения активности в реакции ГДС при использовании ряда носителей: SiO₂<TiO₂<γ-Al₂O₃.

В работе [138] получены аналогичные результаты, показано, что использование мольного соотношения Ni/Mo = 0,25 позволяет достичь более высокой активности катализатора, чем в случае промышленного образца (Ni/Mo = 0,62).

Аналогичные результаты получены в работе [142] для лакунарной ГПК Ni₄SiW₁₁O₃₉, использованной при приготовлении катализатора гидрокрекинга. Авторы отмечают, ГПК-предшественник сульфида вольфрама сульфидируется лучше, чем традиционный метавольфрамат аммония, однако трудность формирования активной фазы связана с существенным расхождением по температурам условий сульфидирования W и Ni: последний сульфидируется при существенно более низкой температуре.

Использование PMo₁₂ и PW₁₂ гетерополикислот структуры Кеггина для приготовления катализаторов гидродесульфуризации тиофена было изучено в [143], показано, что их применение приводит к повышению каталитической

активности в реакциях гидродесульфуризации тиофена по сравнению с традиционными предшественниками.

1.4.2 Использование комплексонов

В качестве комплексообразователей при приготовлении катализаторов гидроочистки использовались:

– ЭДТА [144-148]. Для ЭДТА показана возможность управления соотношением $\text{CoMoS}/\text{MoS}_2$ фаз в катализаторе, их дисперсностью, высокая активность получаемых катализаторов в реакциях гидродеазотирования, ЭДТА способна извлекать ионы кобальта из CoMoO_4 , при этом образующиеся комплексы имеют достаточно высокую температуру разложения, что позволяет селективно декорировать уже сформировавшуюся фазу сульфида молибдена или вольфрама. В работе [148] авторами были найдены оптимальные соотношения для промотора и комплексообразователя: для ЭДТА оптимальные соотношения $\text{Ni}/\text{ЭДТА} = 1/1$, а для ЛК оптимальные соотношения $\text{Ni}/\text{ЛК} = 1/2$. Увеличение количества хелатона сверх оптимального приводило к снижению каталитической активности образцов, что авторы объясняют замедлением сульфидирования Mo , так же способного образовывать достаточно прочный комплекс с комплексообразователями, что усложняло формирование активной фазы.

– НТА [149]. Обеспечивает большую степень промотирования Co , высвобождаемого при более высокой температуре при разложении комплекса НТА в области 463–493 К и выше 553 К, что позволяет промотору закрепляться на уже сформированной MoS_2 фазе, НТА влияет на концентрацию промотированных центров без существенного изменения их природы.

– 1,2-циклогексендиамин- $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -тетрауксусная кислота [150]. Показано, что использование хелатирующего агента приводило к облегчению сульфидирования молибдена, отсутствию в прокаленных катализаторах фаз CoMoO_4 и Co_3O_4 .

– щавелевая кислота [151-152]. Роль щавелевой кислоты заключалась с одной стороны в стабилизации частиц H_2WO_4 и предупреждении их агрегирования, с другой во взаимодействии с поверхностью носителя Al_2O_3 с целью предупреждения прочного связывания осажденных частиц с носителем.

– гликоли [153-154]. По сравнению с гликолем, при пропитке оксида алюминия лимонная кислота более эффективно предотвращает разрушение ГПК из-за взаимодействия с носителем в порах гетерополианионов – предшественников активных фаз. В работе [154], напротив, найдено, что гликоли обеспечивают лучшую защиту PMo_{12} -ГПК от разрушения посредством взаимодействия с алюмооксидным носителем, чем лимонная кислота.

– тиогликолевая кислота [155-157]. Показано, что одновременное нанесение предшественников активной фазы с использованием тиогликолевой кислоты существенно увеличивает каталитическую ГДС активность образцов катализаторов, что авторы объясняют возможностью одновременного сульфидирования промотора и основного компонента активной фазы.

– лимонная кислота [148, 158-165]. Показано благоприятное влияние использования лимонной кислоты при нанесении предшественников активной фазы в процессе приготовления $\text{Ni-W/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов. Применение лимонной кислоты позволило увеличить активность приготовленных образцов в отношении реакций ГДС стерически затрудненных соединений серы и гидрирования ароматических соединений. Использование лимонной кислоты при повышенном давлении сульфидирования приводило к образованию активной фазы с большим соотношением числа S-краев к M-краям, что обусловлено ослаблением связей с носителем. Лимонная кислота не выполняет функции хелатона в случае, когда в качестве предшественника активной фазы в растворе используется нитрат никеля, однако она формирует углеродистые отложения, которые изменяют морфологию сульфидов и, изолируя их от носителя, предотвращают сильное взаимодействие с ОН-группами [160]. Авторы [161] определили оптимальное количество лимонной кислоты в катализаторах гидроочистки, оно должно соответствовать мольному отношению ЛК/Мо = 1/1. В работе [162] авторами изучался порядок введения

лимонной кислоты. Рассмотрены модифицирование $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора после его прокаливания при $400\text{ }^\circ\text{C}$, модифицирование поверхности носителя лимонной кислотой до пропитки растворами компонентов и использование ее в составе совместного раствора. Показано, что наилучшие результаты могут быть достигнуты при модифицировании поверхности носителя до пропитки предшественниками Ni и Mo. В исследовании [163] описан комплекс, полученный из лимонной кислоты, Co и Mo, и свойства катализаторов на его основе, показано, что комплекс применим в качестве предшественника активной фазы для приготовления высокоактивных катализаторов гидроочистки, оптимальная температура термообработки катализаторов на его основе составляет $110\text{-}220\text{ }^\circ\text{C}$ [164], при более высокой температуре ($220\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$) начинается разложение цитратных лигандов, однако для $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора найдено, что максимальной активности в ГДС ДБТ, ГДА хинолина и ГИД нафталина он достигает при температуре термообработки $300\text{ }^\circ\text{C}$ [165]. В исследовании [166] определено оптимальное значение pH пропиточного раствора, включающего ионы Ni^{2+} и предшественника вольфрама: 3-кратное увеличение каталитической активности в реакции ГДС наблюдалось при проведении пропитки при $\text{pH} = 5$. Авторы объясняют это явление оптимальным соотношением поверхностных OH-групп носителя и Al-Ni-Cit-групп на поверхности, которые, с одной стороны, предотвращали сильное взаимодействие предшественника вольфрама и носителя, а с другой – приводили к сульфидированию никеля при более высоких температурах, когда формирование фазы WS_2 близко к завершению, что обуславливает ее эффективное декорирование атомами промотора и формирование большего количества Ni-W-S фазы.

1.4.3 Приготовление смешаннофазных катализаторов

Авторами [102] показано, что катализатор, приготовленный на основе смешаннофазной системы Ni-Mo-W проявил более высокую активность, чем Co-Mo-W катализатор и промышленный Co-Mo образец сравнения. Аналогичные

результаты получены авторами [167] в гидроочистке среднестиллятного сырья, содержащего в качестве газойлей вторичного происхождения легкие газойли каталитического крекинга и замедленного коксования на высокопроцентных Ni-Mo-W и Ni-Mo катализаторах и промышленном Ni-Mo образце. При получении гидроочищенного газойля с содержанием серы менее 10 млн^{-1} единственными оставшимися в гидрогенизате серасодержащими соединениями были 4,6-ДМДБТ и 2,4,6-ТМДБТ, что было обусловлено стерическими затруднениями при гидродесульфурзации экранированного атома серы метильными группами в положениях 4 и 6 ДБТ.

В исследовании [168] показано, что большей по сравнению с Co-Mo-W катализаторами активностью в гидродесульфурзации дибензотиофена обладали Ni-Mo-W катализаторы. Активация образцов проводилась при 798 К. Авторы объясняют наблюдаемые закономерности формированием более дефектной фазы, чем в случае биметаллических образцов. Аналогичные результаты получены в [169-170], авторы подробно исследовали дефекты смешаннофазных нанесенных катализаторов и установили, что к увеличению каталитической активности в реакциях гидродесульфурзации могут приводить: смешаннофазные упаковки сульфидов, сращение аксиально- и базально-расположенных плит сульфидов, искривления поверхности кристаллитов, дефекты включения.

Исследование влияния соотношения $\text{Mo}/(\text{Mo}+\text{W})$ на каталитическую активность образцов, модифицированных и немодифицированных фосфором, рассмотрено в работе [128]. Показано, что максимальной каталитической активностью обладают образцы катализаторов при отношении $\text{Mo}/(\text{Mo}+\text{W}) = 0,4$ и $0,6$. Соотношение $\text{Ni}/(\text{Mo}+\text{W})$ исследовано в работе [171], показано, что наибольшей активностью обладает катализатор состава $\text{Ni}_{0,5}\text{MoW}$, а минимальной – $\text{Ni}_{1,5}\text{MoW}$.

В работе [172] была приготовлена серия триметаллических CoMoW катализаторов на носителе из $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ с целью изучения влияния замещения Mo на W на активность катализатора в реакции глубокой гидродесульфурации (ГДС). Было обнаружено, что частичное замещение Mo на W приводит к усилению

каталитического действия и кислотных функций катализатора. Катализатор с атомным отношением $W/Mo = 1,2$ показал наиболее высокую каталитическую активность (в 2,5 раза выше, чем образец сравнения) и большую селективность по отношению к продуктам маршрута гидрирования. Предположительно это связано с комбинированным эффектом более высокой дисперсности оксидов металлов, повышением кислотности катализатора, снижением числа слоев в упаковке $Mo(W)S_2$ и образованием смешанной фазы «Co – Mo (W) –S». Для всех катализаторов реакция ГДС протекает преимущественно по маршруту прямой гидродесульфурзации.

В исследованиях [173-174] сравнивается активность в процессе гидроочистки триметаллического $CoNiMo/\gamma-Al_2O_3$ и биметаллических $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ и $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ катализаторов. Показано, что пропитка Ni до Co приводит к более высокой дисперсности молибдена. Синтезированный триметаллический катализатор $CoNiMo/\gamma-Al_2O_3$ продемонстрировал на 8 и 38% более высокую активность в гидродесульфурзации и гидродеазотировании (ГДА) по сравнению с биметаллическими катализаторами. Более высокая активность, проявляемая триметаллическим $CoNiMo$ катализатором, объясняется двойным промотирующим действием Co и Ni и образованием трех типов активных фаз $NiMoS$, $CoMoS$ и $NiCoMoS$.

Авторами [175] были приготовлены смешанные ненанесенные сульфиды, в качестве предшественников которых использовались $(NH_4)Ni_2OH(H_2O)(MoO_4)_2$ и $(NH_4)_6W_{12}O_{39} \cdot 4H_2O$. Показано, что активность синтезированных образцов коррелировала с температурой сульфидирования, т.е. фактически со степенью сульфидирования.

В работе [176] найдено, что оптимальной температурой сульфидирования ненанесенных Ni-Mo-W систем является температура 320 °C при времени сульфидирования 10 часов.

В исследовании [177] авторами показано, что использование вместо ненанесенных биметаллических сульфидных систем $FeMo$ и $CrMo$ триметаллической $FeCrMo$ системы приводит к увеличению активности

сульфидного ненасыщенного катализатора, полученного на ее основе в реакциях гидродеазотирования. В качестве одной из версий авторы рассматривают подавление сегрегации в процессе сульфидирования фаз сульфидов Fe и Mo, что выражается в образовании более активной триметаллической фазы.

В работе [178] авторами исследования показано значительное увеличение каталитической активности в реакциях гидродесульфуризации и гидрирования массивных катализаторов, включающих сульфиды Ni, Zn, Mo, W по сравнению с промышленным $\text{CoNiMoW/Al}_2\text{O}_3$, авторы отмечают при этом, что активность катализатора на основе сульфидов Ni, Zn, Mo, W была существенно выше, чем ZnMoW аналога. Наблюдаемые свойства авторы объясняют специфической слоистой морфологией активной фазы.

Авторами [179] изучались NiMoW триметаллические катализаторы, приготовленные с использованием в качестве носителя мезопористого материала SBA-16 и модификатора фосфора, введенного в носитель. Методом РФА показано, что при введении фосфора в количествах 1,0 и 1,6 % масс. наблюдается формирование кристаллических фаз $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$ и NiMoO_4 на поверхности оксидного предшественника катализатора. Катализатор NiMoW/SBA-16, содержащий оптимизированное количество фосфора (1,0 % масс.) показал более высокую каталитическую активность, чем образец сравнения без фосфора. Показано, что при модифицировании носителя фосфором увеличивалась скорость реакций гидродесульфуризации, протекающих по маршруту гидрирования, вследствие меньшего подавления активности координационно-ненасыщенных центров из-за конкурентной адсорбции продуктов (в основном H_2S). Модифицирование носителя с помощью фосфора приводило к изменению электронных свойств носителя (SBA-16), при этом наблюдалось уменьшение ширины запрещенной зоны при увеличении содержания фосфора.

В исследовании [180] рассмотрено использование NiMoW/SBA-15 катализаторов, полученных совместной пропиткой предшественниками активной фазы и механическим смешением предшественников (NiMo-NiW). Было установлено, что триметаллический катализатор NiMoW/SBA-15, полученный

путем совместной пропитки, показал самую высокую каталитическую активность в реакциях ГДС ДБТ и 4,6-ДМДБТ. С помощью ФХМА такое поведение можно объяснить различием характеристик соединений Mo и W в триметаллическом катализаторе и в соответствующих биметаллических аналогах NiMo/SBA-15 и NiW/SBA-15. Для триметаллического катализатора, полученного совместной пропиткой, наблюдалась большая дисперсность предшественников активной фазы, чем для биметаллических образцов.

В работе [181] были изучены ненанесенные катализаторы на основе сульфидной NiCuMo системы. Показано, что из-за сходства параметров решетки и ионных радиусов никеля и меди, никель/медь могут замещать друг друга, формируя биметаллические и триметаллические фазы сульфидов с варьируемым составом. Результаты исследования сульфидированных катализаторов показали, что размеры частиц нанокластеров MoS₂ и сульфидированных никельсодержащих частиц менялись после введения меди. Результаты ТПВ сульфидированных катализаторов показали, что после введения меди в никель-молибденовые катализаторы, восстановление сульфида никеля из активной фазы Ni – Mo – S происходит в области более низких температур.

Авторы [128] изучали свойства CoMoWP/SBA-16 катализаторов в зависимости от содержания фосфора и соотношения $r = \text{Mo}/(\text{Mo} + \text{W})$. Показано, что отклик системы на изменение содержания фосфора незначительный, максимальной каталитической активностью обладают образцы с $r = 0,4$ и $0,6$. Данное явление объясняется за счет изменения морфологии активной фазы и существенного облегчения сульфидирования W в присутствии промотора.

1.5 Заключение к обзору литературы

Анализ литературных данных позволил заключить, что в перспективе при переработке тяжелых и битуминозных нефтей востребованной будет являться гидроочистка нефтяных фракций, полученных в термодеструктивных процессах и процессах сольвентной подготовки сырья. В качестве таковых наиболее интересны процессы замедленного коксования и деасфальтизации. Для проведения глубокого гидрооблагораживания продуктов этих процессов в смеси с вакуумными газойлями целесообразно применение высокоактивных катализаторов, которые могут быть получены при модифицировании активной фазы катализаторов соединениями фосфора, использовании в качестве предшественников и комплексообразователей PMo_{12} - и PW_{12} -гетерополикислот и лимонной кислоты и создании катализаторов, имеющих в своем составе смешанные сульфидные фазы (сульфиды Mo и W).

Исследования превращений как модельных соединений или их смесей, так и нефтяных фракций крайне редки и не носят систематического характера для катализаторов такого состава. Кинетические исследования для смесового сырья, содержащего вакуумный газойль, деасфальтизат и тяжелый газойль замедленного коксования, не проведены, а для отдельных компонентов полученные данные противоречивы, как в части используемых моделей реакций, так и в части значений параметров кинетических зависимостей.

Таким образом, намеченные исследования являются актуальными.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

При проведении исследования процесса гидроочистки смесового сырья установки каталитического крекинга использовались следующие объекты: вакуумный газойль, тяжелый газойль коксования, деасфальтизат, гидрогенизаты смеси данных фракций, полученные в ходе исследования, синтезированные оксидные катализаторы гидроочистки на основе Ni, Mo, W на носителе – оксиде алюминия, промышленный катализатор гидроочистки.

2.2 Синтез носителя

Носитель для синтеза катализаторов гидроочистки готовили на основе переосажденной гидроокиси алюминия $Al(OH)_3$, в которую добавляли азотную кислоту до тех пор, пока pH среды не достигнет 3. Затем на гидротермальной стадии синтеза носителя добавляли 30% триэтиленгликоля для регулирования пористой структуры. Полученный псевдозоль гидроокиси алюминия формовали методом экструзии. Полученные экструдаты сушили на воздухе при температурах 60, 80, 110 °C в течение двух часов, далее проводили нагрев со скоростью 1°C/мин до 550 °C и прокаливали в течение двух часов. Пористая структура носителя и катализаторов определена в модели BET методом низкотемпературной адсорбции N_2 (Quntochrome Autosorb-1). Носитель характеризовался следующей пористой структурой: удельная площадь поверхности 345 м²/г, объем пор 0,52 см³/г, эффективный радиус пор 45Å. После прокаливания экструдаты измельчали и отбирали фракцию 0,5 – 0,25 мм.

2.3 Синтез катализаторов

2.3.1 Способы синтеза оксидных катализаторов

Синтез оксидных катализаторов гидроочистки проводили методом однократной пропитки носителя по влагоемкости, который заключается в пропитке совместным водным раствором соединений-предшественников активных компонентов: молибдена, вольфрама и никеля. В качестве предшественника молибдена была использована химически чистая фосфорномолибденовая кислота $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 17\text{H}_2\text{O}$, предшественника вольфрама – фосфорновольфрамовая кислота $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 29\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), предшественника никеля – карбонат никеля (ч.д.а.). Комплексообразователем в синтезе оксидных катализаторов гидроочистки служила лимонная кислота. Суммарное мольное количество оксида молибдена (VI) и оксида вольфрама (VI) принималось постоянным. Сушку полученных катализаторов проводили при температурах 60, 80, 110 °С в течение двух часов на каждой температуре.

Для определения количества активных компонентов на поверхности катализатора и показателя пористой структуры, часть полученных оксидных катализаторов прокаливали при температуре 550 °С в течение двух часов.

2.3.2 Сульфидирование оксидных катализаторов гидроочистки

Сульфидирование оксидных катализаторов проводили в газофазной среде смеси сероводорода и водорода при соотношениях 70/30 % об. непосредственно в реакторе гидрогенизационной микропроточной установки. Процесс сульфидирования проводили под давлением 0,11 МПа при температуре 500 °С в течение двух часов.

2.4 Определение физико-химических характеристик носителя и оксидных катализаторов

2.4.1 Определение химического состава оксидных катализаторов

Содержание активных компонентов: оксидов никеля, молибдена (VI) и вольфрама (VI) в полученных оксидных катализаторах определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора Shimadzu EDX-800HS по предварительно построенным калибровочным зависимостям (Таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Результаты исследований физико-химических характеристик оксидной формы синтезированных и промышленного катализаторов

Катализатор*	Содержание, % масс.			Катализатор*	Содержание, % масс.		
	NiO	MoO ₃	WO ₃		NiO	MoO ₃	WO ₃
Ni ₆ PW ₁₂	2.6	-	20.0	Ni ₆ PMo ₈ W ₄	2.6	8.3	6.7
Ni ₆ PMo ₂ W ₁₀	2.7	2.1	16.7	Ni ₆ PMo ₁₀ W ₂	2.8	10.3	3.3
Ni ₆ PMo ₄ W ₈	2.8	4.1	13.3	Ni ₆ PMo ₁₂	2.6	12.4	-
Ni ₆ PMo ₆ W ₆	2.7	6.2	9.9	Промышленный образец	3.8	19.0	-

*- в дальнейшем описании для сокращенной формы записи носитель в названии катализатора опущен.

Для корректного сравнения катализаторов постоянство мольного содержания металлов-предшественников сульфидной фазы (Mo и W) было выдержано для синтезированных образцов, содержание промотора варьировалось в узких пределах от 2,6 до 2,8 % масс. в расчете на NiO. Содержание металлов в образце сравнения было выше на 35-46 % отн. по NiO и на 53 % отн. по MoO₃.

2.4.2 Определение текстурных характеристик носителя и оксидных катализаторов

Текстурные характеристики носителя и оксидных катализаторов процесса гидроочистки определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции

азота при температуре 77 К на адсорбционном порозиметре Quantochrome Autosorb – 1. Удельную площадь поверхности носителя и катализатора рассчитывали с помощью уравнения Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) при относительном давлении $p/p_0 = 0,2$. Общий объем пор и распределение пор по радиусам рассчитывали по десорбционной ветви изотермы с использованием модели Баррета – Джойленда – Халенды (ВН). По результатам порометрии прокаленных при 550°C катализаторов, все исследованные образцы имели сравнимые значения площади поверхности, варьирующиеся от 185 до 246 м²/г, эффективный радиус пор варьировался от 44 до 45 Å, удельный объем пор от 0,305 до 0,492.

2.4.3 Определение кислотности и восстанавливаемости носителя и оксидных катализаторов

Кислотность полученных оксидных катализаторов гидроочистки определяли методом термопрограммируемой десорбции аммиака на анализаторе TPDRO 1100. Адсорбцию аммиака проводили в токе газов аммиака и азота в соотношении 1:1 об., предварительно очищенных на колонке с гидроксидом натрия. Через 30 минут исследуемый образец оксидного катализатора полностью насыщается аммиаком. Анализ проводили в диапазоне температур 25-1000 °С. Нагревали до определенной температуры в токе гелия при его расходе 30 мл/мин со скоростью 8 °С в минуту.

Восстанавливаемость синтезированных катализаторов определяли методом термопрограммируемого восстановления (ТПВ) на анализаторе TPDRO 1100. ТПВ проводили в токе смеси водорода (5 % об.) и аргона при постоянном расходе газа 30 мл/мин. Температура нагрева повышалась с комнатной температуры до 850 °С со скоростью 10 °С в минуту. Предварительно исследуемые образцы прокаливали при 300 °С в течение часа. Для поглощения выделяющейся воды в процессе восстановления полученных катализаторов использовали гранулированную гидроокись натрия.

2.4.4 Исследование морфологии сульфидных катализаторов

Синтезированные оксидные катализаторы гидроочистки после сульфидирования анализировали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (JEM-100СХ, JEM-2010). Для расчета длины слоев сульфидной фазы (L) и числа упаковок (N) были взяты 20 микрофотографий каждого катализатора и были измерены более 400 слоев сульфидной фазы на поверхности каждого из катализаторов. На основании электронно-микроскопических изображений рассчитывали основные геометрические характеристики активной фазы катализаторов [182]. Формулы, необходимые для расчета количества центров различной локализации на слоях дисульфида молибдена, приведены ниже:

$$\bar{L} = \frac{\sum l_i}{n}$$

\bar{L} - средняя длина слоя MoS_2 ;

n - общее число слоев;

$$\bar{N} = \frac{\sum n_i N_i}{n}$$

l_i - длина i -того слоя;

\bar{N} - среднее число слоев в упаковке $(\text{Co})\text{MoS}_2$;

$$n'_i = \frac{10 \times \frac{\bar{L}}{3.2} + 1}{2}$$

n_i - число слоев в N_i упаковке;

n'_i : число атомов Мо на одной стороне слоя $(\text{Co})\text{MoS}_2$;

$$M_e = (6n'_i - 12)\bar{N}$$

M_e - число реберных атомов Мо (реберных центров);

$$M_c = 6\bar{N}$$

M_c - число угловых атомов Мо (угловых центров);

$$M_T = (3n_i'^2 - 3n'_i + 1)\bar{N}$$

M_T - общее число атомов Мо в слое;

$$f_e, \% = 100 \times \frac{M_e}{M_T}$$

f_e - доля атомов Мо в реберных центрах;

$$f_c, \% = 100 \times \frac{M_c}{M_T}$$

f_c - доля атомов Мо в угловых центрах;

f - отношение f_e к f_c ;

$$f = \frac{f_e}{f_c}$$

D – дисперсность частиц активной фазы.

$$D = \frac{M_e + M_c}{M_T}$$

2.4.5 Исследование катализаторов методом дифференциального термического-термогравиметрического анализа (ДТА-ТГА)

Термоаналитические исследования синтезированных оксидных катализаторов гидроочистки проводили методом дифференциального термического-термогравиметрического анализа на дериватографе Netzsch STA 449F3 в температурном диапазоне 30-800 °С и при скорости нагрева 10 °С в минуту, в среде воздуха.

2.5 Методики исследования каталитических свойств синтезированных катализаторов в реакциях ГДС, ГДА, ГИД модельных соединений

Исследования проводили на проточной установке, которая состоит из блока подготовки сырья и водорода, реакторного блока и блока стабилизации. Технологическая схема установки представлена на рисунке 2.1.

Сырье подается насосом 4 из бюретки 3 и перед реактором в смесителе смешивается с водородом, который поступает из баллона 1. Давление на входе в реактор регулируется редуктором 2 и контролируется манометром 5. После смешения газосырьевая смесь поступает в реактор 6. Затем из реактора 6 поступает в водяной холодильник 7 и охлаждается. После этого охлажденная газопродуктовая смесь поступает в сепаратор высокого давления 9 для отделения реакционных газов, которые затем проходят через фильтр 8, редуктор 12, и после нейтрализации 15 %-ным раствором щелочи сбрасывались в атмосферу. Измерение расхода газов проводится ротаметром 13. Изменение расхода водорода проводится редуктором 12. Отбор проб проводится 1 раз в час. Контроль процесса отбора проб осуществлялся манометром 11.

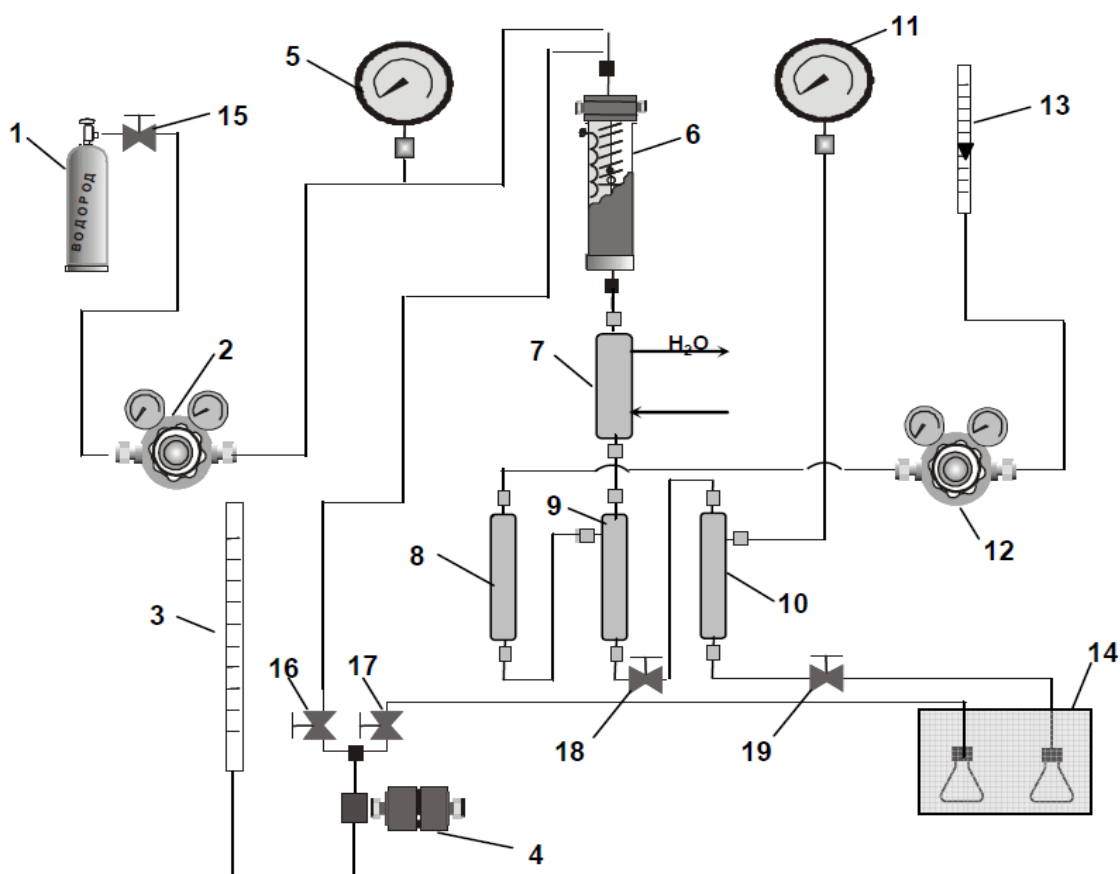


Рисунок 2.1 – Схема лабораторной микропроточной установки исследования каталитических свойств катализаторов:

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 входа водорода; 16 – вентиль подачи сырья; 17 – вентиль для промывки насоса; 18 – вентиль выгрузки из сепаратора ВД; 19 – вентиль выгрузки из сепаратора НД.

В среднюю часть реактора загружали фракцию катализатора (0,5 – 0,25 мм) в количестве 0,200 г в смеси с карборундом. Испытания проводились в следующих условиях: давление водорода – 3,0 МПа, температура – 260 – 300 °С, скорость подачи сырья – 6 см³/ч, расход водорода – 3 л/ч.

В качестве сырья использовали модельные смеси, содержащие дибензтиофен (1500 ppm S), хинолин (400 ppm N), нафталин (4 % мас.) в разной смеси друг с другом. В качестве растворителя во всех случаях использовался толуол.

Отобранные пробы анализировали на газо-жидкостном хроматографе Кристалл-5000.1. Разделение продуктов проводили на кварцевой капиллярной хроматографической колонке ZB-1, длиной 30 м. Идентификацию продуктов превращения проводили с использованием газовой хроматомасс-спектрометрии на масс-спектрометре «GCMS-QP2010 Ultra». Калибровка хроматографа осуществлялась методом внутреннего стандарта по исходным соединениям.

2.6 Методики исследования каталитических свойств синтезированных катализаторов в гидроочистке промышленного смесового сырья установки каталитического крекинга

Гидроочистку смесового сырья установки каталитического крекинга проводили на лабораторной проточной установке, которая представлена на рисунке 2.2. В силу того, что сырье имеет высокую вязкость и температуру застывания, все сырьевые и продуктовые линии подогревали и температуру поддерживали на уровне 50 °С. В качестве сырья использовали смесь: вакуумный газойль (АО «НкНПЗ») – 85 % масс., тяжелый газойль коксования (АО «НкНПЗ») – 10 % масс., деасфальтизат (АО «НкНПЗ») – 5 % масс.

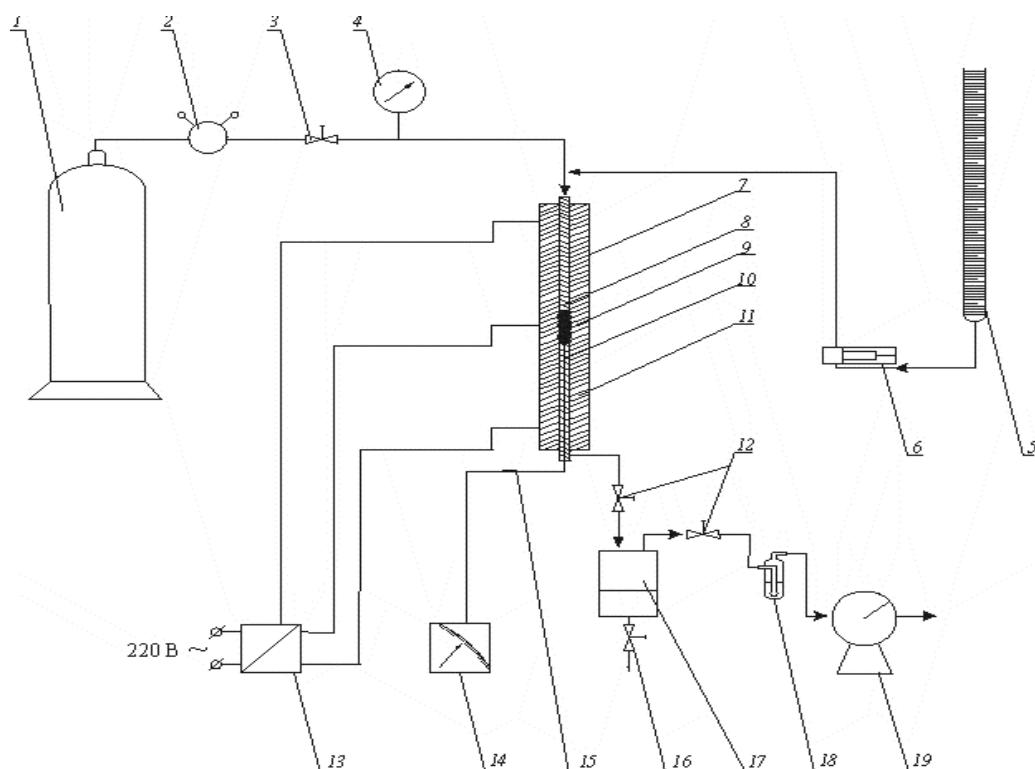


Рисунок 2.2 –Принципиальная технологическая схема лабораторной проточной установки гидроочистки смесового сырья

1 – баллон с водородом; 2 – редуктор; 3, 12, 16 – вентили; 4 – манометр; 5 – емкость подачи сырья; 6 – насос высокого давления; 7 – реактор; 8, 10 – слой инертного материала (фарфора); 9 – катализатор; 11 – обмотка реактора; 13 – терристорный блок; 14 – регулятор температуры «Термодат»; 15 – контролирующая термопара; 17 – сепаратор; 18 – поглотитель сероводорода; 19 – газовый счетчик

В конструкции испарителя предусмотрены специальные каналы, которые обеспечивают увеличение поверхности теплообмена для испарения, подогрева и перемешивания исходных компонентов. В верхней части реактора расположен слой инертного материала, который обеспечивает дальнейшее испарение сырья и смешение его паров с водородом. Катализатор расположен в средней зоне реактора. Разделение продуктов реакции протекает в блоке разделения, который состоит из прямооточного холодильника, сепаратора высокого давления.

После разделения продуктов в сепараторе высокого давления гидрогенизат периодически отбирается через вентиль 16 для анализа. Газовые продукты выходят из сепаратора высокого давления СВД через боковой штуцер – вентиль 12 и

поступают в абсорбер, газовый счетчик для контроля выходящего газа и, далее, в вытяжную вентиляцию. Абсорбер заполнен 15%-ным раствором NaOH.

Загрузка оксидного катализатора в реактор осуществлялась послойно. Максимальный объем частиц катализатора размером 0,50-0,25 мм составлял 15 см³. Сначала загружалось 3 см³ оксидного катализатора в реактор, потом 3 см³ инертного материала (карбида кремния), который имеет размер частиц 0,50-0,25 мм, затем опять загружалось 3 см³ катализатора и т.д. Приведенная методика загрузки оксидного катализатора в реактор применялась для того, чтобы обеспечить равномерное распределение инертного материала и зерен катализатора, обладающих значительными различиями в плотности. Испытание одного образца катализатора проводится в течение 130-140 ч.

Параметры технологического режима испытания в процессе гидроочистки указаны в разделе 4. Точность поддержания параметров ведения процесса (не более): температуры ± 1 °С, давления $\pm 0,1$ МПа, расхода сырья ± 1 см³/ч, расхода водорода $\pm 0,3$ л/ч.

Полученные гидрогенизаты отбирали с периодичностью 1 ч в течение 15-25 ч при одних и тех же параметрах ведения процесса (этапа). Отобранные пробы гидрогенизатов продували азотом в течение 30 мин при 70 °С для удаления растворенного сероводорода.

2.7 Методики исследования физико-химических свойств нефтяных фракций и гидрогенизатов

Плотность нефтяных фракций и гидрогенизатов определяли в соответствии с [183], фракционный состав по [184], определение коксуемости проводили по методу Рамсботтома [185]. Определение содержания общей серы проводили с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора Shimadzu EDX800HS. Количественное содержание серы проводили по предварительно полученным калибровочным зависимостям [186].

Содержание азота в гидрогенизатах определяли на элементном анализаторе Multi EA 5000, AnalytikJena методом некаталитического сжигания с последующим

детектированием на УФ-флуоресцентном и хемилюминесцентном детекторах [187-188].

Коэффициент рефракции определяли при температуре 70 °С на рефрактометре ИРФ-454 [189].

Количественное определение ароматических углеводородов (АУВ) проводили с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) в изотермическом режиме на жидкостном хроматографе “Prominence” (Shimadzu, Япония), снабженный полупрепаративным градиентным насосом “LC-20AD”, дегазатором подвижной фазы “DGU-20A3”, спектрофотометрическим детектором с термостатируемой ячейкой “SPD-20A” и термостатом колонок “СТО-20А”. Детектирование элюата проводили при длине волны 280 нм. Для разделения смесей использовали хроматографическую колонку 2.0×50 мм, заполненную пористым графитированным углеродом с размерами частиц 5 мкм. Температуру колонки устанавливали на уровне 35 °С. Элюирование осуществляли в изократическом режиме чистым н-гексаном марки HPLC-grade. Объемная скорость 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 элюента с помощью инжектора “Rheodyne”. Количественное определение ароматических углеводородов проводили методом внешнего стандарта. Коэффициент детерминации градуировочных зависимостей был не менее 0.999.

Из предварительных испытаний известно [190], что с уменьшением размера гранул оксидного катализатора с 3 мм до 0,25-0,5 мм происходит снижение содержания серы в гидрогенизате. Дальнейшее уменьшение размера гранул не приводит к снижению содержания серы в гидрогенизате. Таким образом, были подобраны оптимальные условия проведения испытаний, обеспечивающие протекание процесса гидроочистки в кинетической области.

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ГИДРОГЕНОЛИЗА И ГИДРИРОВАНИЯ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ $\text{Ni}_6\text{PMo}_n\text{W}_{(12-n)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ

Анализ литературных данных показывает, что в активности катализаторов гидроочистки в реакциях гидродесульфуризации существенную роль играет носитель и модифицирующие добавки. Так добавка фосфора в носитель приводит к изменению прочности связи групп S^{2-} в составе сульфидной фазы [191], введение цеолита в состав катализатора способствует увеличению кислотности SH-групп сульфидной фазы [192], способных участвовать в реакциях гидрирования ароматических соединений [121], напротив введение натрия или калия [193, 194] приводит к снижению как гидродесульфурирующей, так и гидрирующей активности катализатора гидроочистки, но при этом активность в реакциях гидрирования снижается в большей степени. Авторами [192] отмечается взаимосвязь между площадью поверхности мезопор (т.е. пор, доступных в данной работе для адсорбции реагентов) и активностью катализатора гидроочистки, при этом в исследовании [195] автором показано, что отсутствие носителя в нанесенных каталитических системах приводит к уменьшению эффектов ингибирования реакций гидродесульфуризации продуктами гидродеоксигенации. т.е. эффекты ингибирования обусловлены 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 также 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 таблице 3.1.

Выбор модельных соединений и их концентраций обоснован ранее [196].

Таблица 3.1 – Состав модельных смесей

Модельная смесь	Растворитель	Содержание гетероэлементов (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

3.1 Роль носителя в реакциях гидрирования хинолина и нафталина

Принципиальная возможность гидрирования (дегидрирования) ароматических соединений на поверхности оксида алюминия показана в [197], сведения о гидрировании азоторганических 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 фосфором представлены на рис 3.1 и в таблицах 3.2 – 3.3.

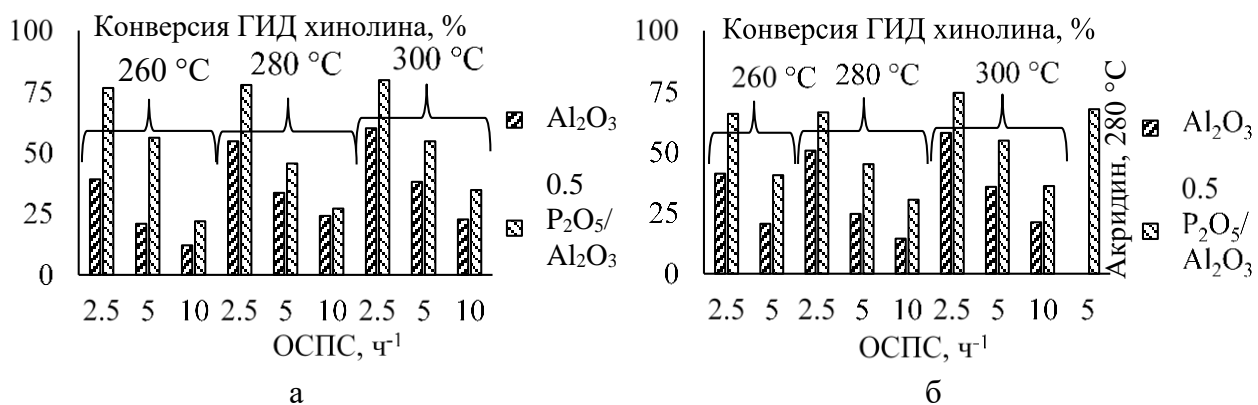


Рисунок 3.1 – Гидрирование хинолина и акридина на алюмооксидном носителе и носителе, модифицированном 0,5 % масс. P_2O_5 : а – модельная смесь «ДМДС+хинолин», б – модельная смесь «ДБТ+хинолин» (давление 3,0 МПа)

Таблица 3.2 – конверсия гидрирования хинолина на алюмооксидном носителе и носителе, модифицированном 0,5 % масс. P_2O_5 (модельная смесь «ДМДС+хинолин», $P = 3,0$ МПа)

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_2O_3		42,4	29,3	12,1	54,7	40,4	24,2	66,0	45,9	32,9
0.5 % P_2O_5/Al_2O_3		76,5	45,6	21,9	77,7	51,2	27,1	80,7	56,8	34,7

Таблица 3.3 – конверсия гидрирования хинолина на алюмооксидном носителе и носителе, модифицированном 0,5 % масс. P_2O_5 (модельная смесь «ДБТ+хинолин» («ДБТ+акридин»), $P = 3.0$ МПа)

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_2O_3		44,1	23,3	-	58,3	34,4	14,4	-	63,0	44,8	21,2
0.5 % P_2O_5/Al_2O_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 12,1 до 66,0 % в зависимости от температуры, ОСПС и используемого типа носителя. Для носителя, модифицированного фосфором, 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 на уровне от 14,4 до 63,0 % в зависимости от температуры, ОСПС и используемого типа носителя. Для носителя, модифицированного фосфором, конверсия хинолина в присутствии ДБТ выше в среднем на 10-15 %. Роль фосфора, по-видимому, состоит в увеличении кислотности носителя, что приводит к росту кислотности SH-групп как носителя, так и сульфидной фазы. Как показано в [121], SH-группы способны участвовать в формировании центров гидрирования, т.е. введение фосфора увеличивает количество центров гидрирования. Повышение температуры уменьшает данную разницу, по-видимому, 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 хинолина на носителе по сравнению с ДМДС, что, по-видимому, обусловлено его более выраженной по сравнению с сероводородом конкуренцией с хинолином за 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, прокалённым оксидом алюминия

(550 °С, 2 часа) и сульфидированным оксидом алюминия (500 °С, 2 часа). При ОСПС = 2 ч⁻¹ и температуре 260 °С 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 превращаться в льюисовские кислотные центры в результате термического воздействия.

3.2 Роль носителя, хинолина, нафталина, а также 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 (рисунок 3.2, таблицы 3.4 – 3.6).

Таблица 3.4 – конверсия хинолина в реакции гидрирования в зависимости от температуры (P = 1 МПа, ОСПС = 10 ч⁻¹)

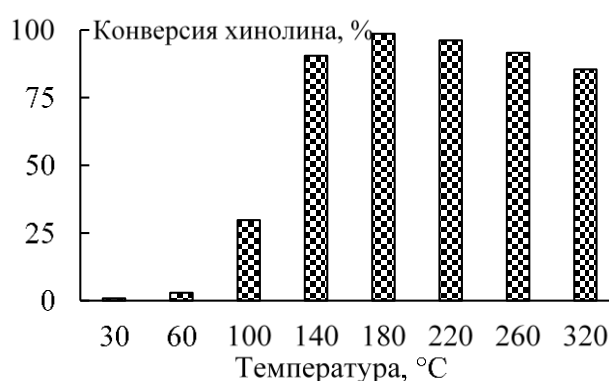
Катализатор/ температура	30 °С	60 °С	100 °С	140 °С	180 °С	220 °С	260 °С	320 °С
Ni ₆ PMo ₆ W ₆	0,8	2,9	29,8	90,5	98,6	96,2	91,5	85,5
Ni ₆ PMo ₄ W ₈	-	-	-	31,7	58,9	96,3	52,6	-

Таблица 3.5 – конверсия хинолина в реакции гидрирования в зависимости от ОСПС (P = 1 МПа, t = 100 °С)

Катализатор/ОСПС, ч ⁻¹	2	5	10	20
Ni ₆ PMo ₆ W ₆	92,9	81,4	29,6	14,9

Таблица 3.6 – конверсия гидрирования хинолина в зависимости от содержания серы в модельной смеси ($P = 1$ МПа, $ОСПС = 10$ ч⁻¹, $t = 320$ °С)

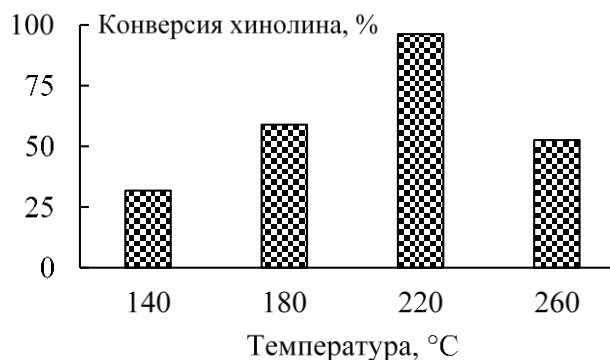
Катализатор/содержание серы	100 млн ⁻¹	400 млн ⁻¹	1500 млн ⁻¹	6400 млн ⁻¹	20000 млн ⁻¹
Ni ₆ PМо ₆ W ₆	87,2	84,7	85,1	85,4	78,9



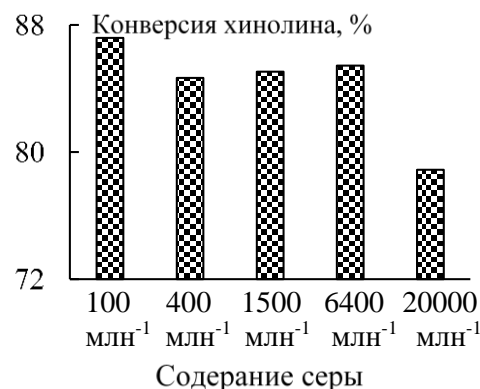
а



б



в



г

Рисунок 3.2 – Зависимость конверсии хинолина от: а – температуры (Ni₆PМо₆W₆, $P = 1$ МПа, $ОСПС = 10$ ч⁻¹), б – объемной скорости подачи сырья (Ni₆PМо₆W₆, $P = 1$ МПа, $t = 100$ °С), в – температуры (Ni₆PМо₄W₈, $P = 1$ МПа, $ОСПС = 10$ ч⁻¹), г – содержания серы (из ДМДС) в модельной смеси (Ni₆PМо₆W₆, $P = 1$ МПа, $ОСПС = 10$ ч⁻¹, $t = 320$ °С).

Исследование зависимости конверсии хинолина на Ni₆PМо₆W₆ катализаторе 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 температуре 180 °С достигает максимума, после которого происходит некоторое снижение конверсии (рис. 2, а). Сравнение результатов, полученных при более низких температурах и более высоком давлении, с [198], позволяет заключить, что снижение конверсии не обусловлено достижением термодинамического равновесия реакцией гидрирования. Аналогичная, но более выраженная, закономерность конверсии хинолина от температуры наблюдалась для $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ катализатора (рис. 3.2, в). Как следует из диаграмм, хинолин способен гидрироваться на выбранных каталитических системах, 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 гидрированной форме, что потенциально позволяет им выступать аккумуляторами и поставщиками водорода в реакционной системе.

Влияние увеличения ОСПС на глубину превращения хинолина представлено на рис. 3.2, 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 представлена на рис. 3.2, 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 [199]. Максимальная концентрация серы в сырье процесса выбиралась, исходя из содержания серы в типичном вакуумном газойле, и принята на уровне 2,0 % масс. ($2 \cdot 10^4$ млн⁻¹). Остальные значения концентрации серы найдены как члены геометрической прогрессии типа R5.

Как следует из представленной диаграммы, при температуре 320 °С глубина гидрирования хинолина практически не зависела от концентрации серы в сырье в реакционной системе до уровня $2 \cdot 10^4$ млн⁻¹. Данное наблюдение частично

согласуется с результатами работ [200, 201]. 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 CoMo 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 [202], 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 гидрирования азоторганических соединений, центры гидрогенолиза азоторганических соединений и центры гидрогенолиза сераорганических соединений являются различными – гидрирование хинолина протекает достаточно легко, при этом отсутствует гидрогенолиз. Данные предположения согласуются с результатами работы [203], в которой идентифицировано несколько каталитически активных центров, участвующих в реакции гидродеазотирования на катализаторах NiMo(P)/Al₂O₃. Из различий в константах адсорбции авторы делают вывод, что существует, по крайней мере, четыре отдельных каталитически активных центра, участвующих в элементарных стадиях гидродеазотирования. Каталитический центр для расщепления алифатических связей C(sp³)-N является кислым и, скорее всего, представляет собой SH-группы на поверхности Mo или Ni. Последний вывод авторов согласуется с изменением кислотности SH-групп при адсорбции тетрагидрохинолина на координационно ненасыщенных центрах носителя: как следует из [121], снижение кислотности носителя приводит к уменьшению кислотности SH-групп 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 на 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 брэнстедовских 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.

3.3 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 3.3 и табл. 3.7.

Таблица 3.7 – Константы скорости реакций гидродесульфуризации ДБТ в модельных системах. $t = 260$ и 280 °С, ОСПС = 20 ч^{-1} , $P = 3,0$ МПа

Модельная смесь	ДБТ-толуол		ДБТ-хинолин-толуол		ДБТ-нафталин-толуол		ДБТ-хинолин-нафталин-толуол	
	260 °С	280 °С	260 °С	280 °С	260 °С	280 °С	260 °С	280 °С
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 W ₄	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	16,6±0,6	28,1±1,2	23,1±0,9	31,4±1,2	28,2±0,9	45,9±1,8	16,8±0,4	23,2±0,7
Ni ₆ PMo ₁₂	23,9±0,8	41,8±1,6	31,3±1,4	32,8±1,3	24,0±0,7	62,9±2,4	16,5±0,4	32,9±1,0

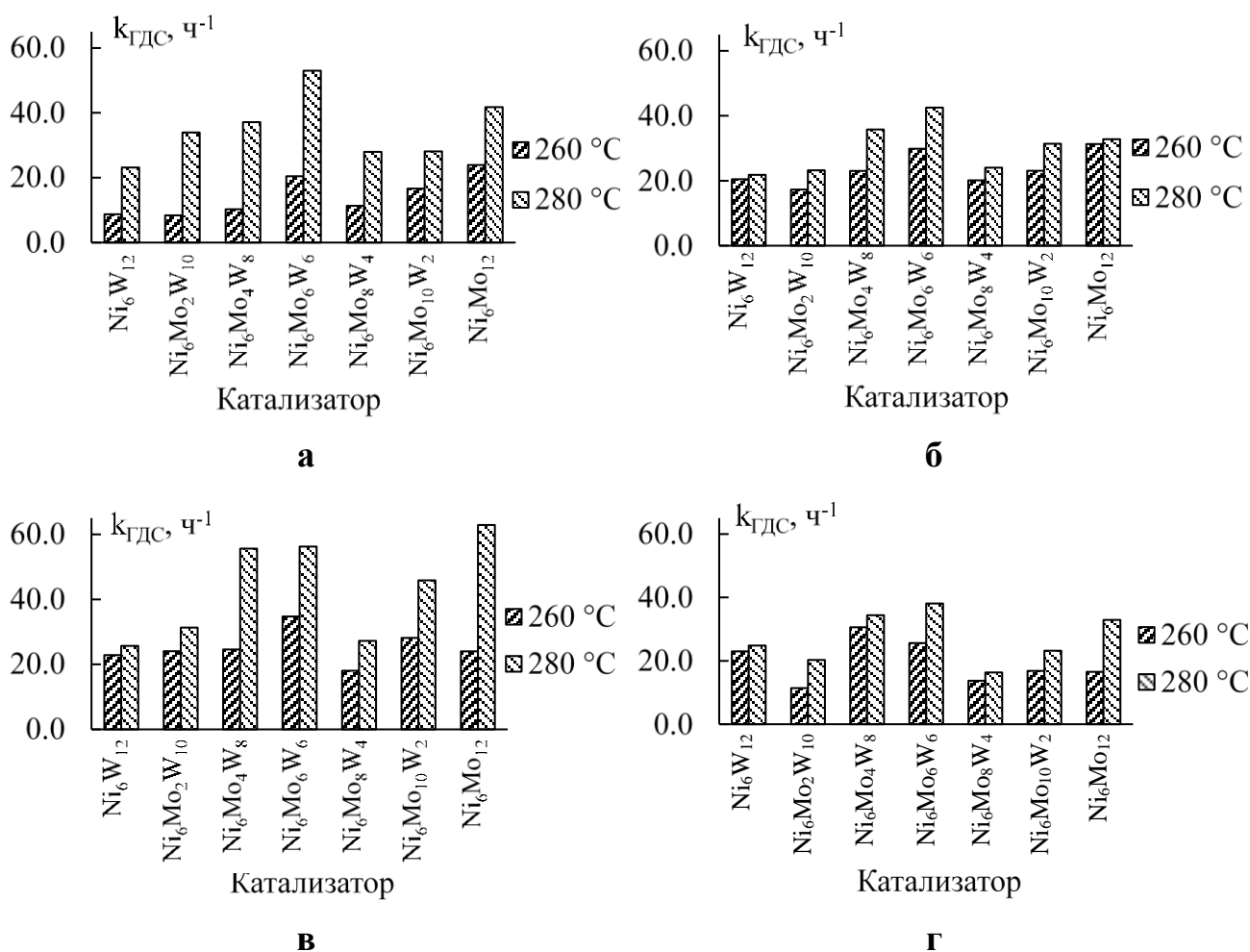


Рисунок 3.3 – Константы скорости реакций гидродесульфуризации ДБТ в модельных системах: а - «ДБТ-толуол», б – «ДБТ-хинолин-толуол», в – «ДБТ-нафталин-толуол», г – «ДБТ-хинолин-нафталин-толуол». Температуры процесса 260 и 280 °C, ОСПС = 20 ч⁻¹, P = 3,0 МПа.

Как следует из диаграммы а на рис. 3.3 (ДБТ в толуоле), наиболее высокой активностью в реакциях ГДС ДБТ обладали образцы Ni₆PMo₆W₆ и Ni₆PMo₁₂, для всего массива данных наблюдается увеличение скорости реакции ГДС ДБТ при увеличении температуры. Следует отметить 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 как свидетельство образования смешанных, либо

взаимодействия Mo-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 [204], так и при сульфидировании [205], учитывая подвижность сульфидов [8].

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 °С и некоторое снижение активности в реакции ГДС ДБТ при 280 °С.

Полученные данные согласуются с результатами, представленными в работе [206], 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 снижения активности катализаторов в реакции ГДС ДБТ при температуре 280 °С. Учитывая, что нафталин адсорбируется на координационно ненасыщенных центрах, менее прочно чем ДБТ, хинолин и тетрагидрохинолин, можно предположить, что увеличение числа координационно насыщенных центров, происходящее при увеличении температуры процесса, как для носителя, так и для сульфидной фазы, не приводит к существенному росту концентрации адсорбированных форм 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 [207], что может

обуславливать 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 может быть объяснено 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 люисовских 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 люисовских 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 [208]. Учитывая, что электронные эффекты на сульфидных фазах способны проявляться при модифицировании носителя [191, 194], 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 [40, 209-211], что азоторганические 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 Al_2O_3 , следовательно, нафталин не переходит в гидрированную форму. Таким образом, единственной гидрированной формой, способной переносить водород становится тетрагидрохиолин. Перенос водорода в виде богатой водородом формы азоторганического соединения рассматривается, как гипотетически возможная, в [132].

Из литературных данных известно, что для азоторганических соединений проявляются эффекты сильного ингибирования и самоингибирования при следующих концентрациях: индол (менее $22-28 \text{ млн}^{-1}$ на азот) [40, 211], карбазол (до 50 млн^{-1} на азот) [212], акридин (до 20 млн^{-1} на азот) [213]. Наблюдаемые эффекты, по-видимому, необходимо интерпретировать следующим образом: начальные концентрации азоторганического 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 азоторганических соединений приводят к меньшему снижению кислотности носителя и снижению активности катализатора. Кроме этого, возможен перенос водорода гидрированными формами азоторганических соединений. Данное положение согласуется с эффектом, обнаруженным для акридина в [213]: 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 льюисовских кислотных центров, которые способны прочно адсорбировать основные азоторганические 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 [214].

Величины конверсии хинолина в зависимости от системы представлены на рис 3.4 и в табл. 3.8.

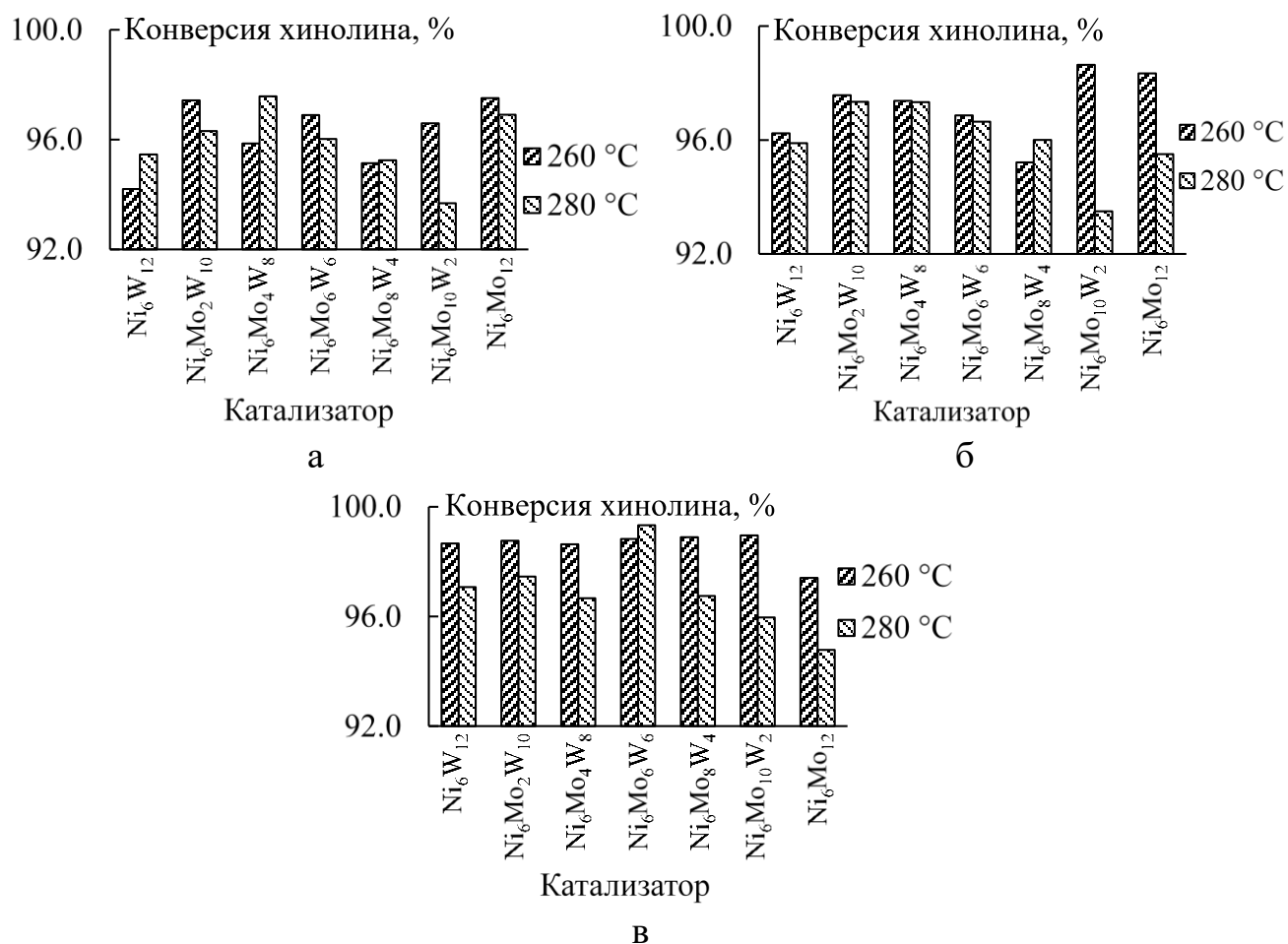


Рисунок 3.4 – Конверсия гидрирования хинолина в модельных системах: а - «ДМДС-хинолин-толуол», б – «ДБТ-хинолин-толуол», в – «ДБТ-хинолин-нафталин-толуол». Температуры процесса 260 и 280 °С, ОСПС = 20 ч⁻¹, Р = 3,0 МПа.

Как следует из данных рисунка 3.4, конверсия хинолина в результате гидрирования в различных системах практически не изменялась и лежала в пределах 96 ± 3 % хинолина.

Таблица 3.8 – Конверсия гидрирования хинолина в модельных системах.

Температуры процесса 260 и 280 °С, ОСПС = 20 ч⁻¹, Р = 3,0 МПа.

Модельная смесь	ДМДС-хинолин-толуол		ДБТ-хинолин-толуол		ДБТ-хинолин-нафталин-толуол	
	260 °С	280 °С	260 °С	280 °С	260 °С	280 °С
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 W ₄ 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	92,5	99,0	96,0
Ni ₆ PMo ₁₂	97,5	96,9	98,3	95,5	97,4	94,8

Зависимости константы гидрирования нафталина от системы и катализатора представлены на рис 3.5 и в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Константы скорости реакций гидрирования нафталина в модельных системах. Температуры процесса 260 и 280 °С, ОСПС = 20 ч⁻¹, Р = 3,0 МПа.

Модельная смесь	ДМДС-нафталин-толуол		ДБТ-нафталин-толуол		ДБТ-хинолин-нафталин-толуол	
	260 °С	280 °С	260 °С	280 °С	260 °С	280 °С
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 W ₄ 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

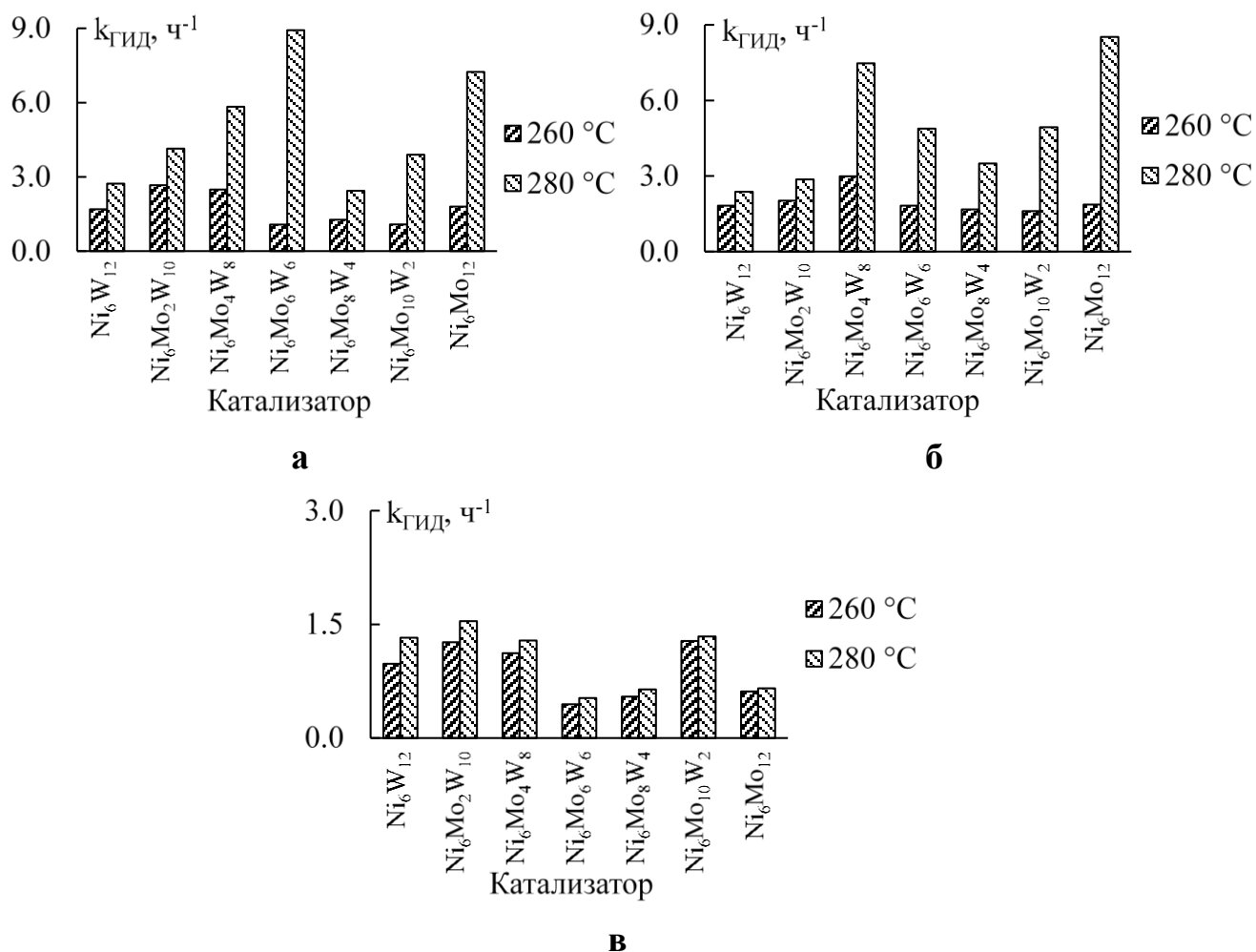


Рисунок 3.5 – Константы скорости реакций гидрирования нафталина в модельных системах: а – «ДМДС-нафталин-толуол», б – «ДБТ-нафталин-толуол», в – «ДБТ-хинолин-нафталин-толуол». Температуры процесса 260 и 280 °C, ОСПС = 20 ч⁻¹, P=3,0 МПа.

Характер изменения каталитической активности в системах «ДМДС-нафталин-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 [215] было показано, что существуют линейные корреляции для констант скорости реакций гидрогенолиза ДБТ и гидрирования нафталина на таких катализаторах, что свидетельствует о вовлечении в реакционный механизм одних и тех же центров, либо центров

близкой природы сульфидной фазы [216]. Аналогичные зависимости наблюдаются и для системы «ДБТ-нафталин-толуол». Для системы «ДБТ-хинолин-нафталин-толуол» следует отметить снижение констант скорости реакции гидрирования нафталина по сравнению с системой «ДБТ-нафталин-толуол». Сравнение ГДС и ГИДА активностей катализаторов данных систем позволяет 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 гидрирования, не изменяя соотношение центров ГИДА/ГДС, если полагать, что они различны. Наибольшую активность проявили катализаторы $\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$, $\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$, $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$.

3.4 Роль носителя в межмолекулярном переносе водорода

Анализ литературных данных показал, что азоторганические соединения, как и ароматические соединения, способны выступать в качестве аккумуляторов водорода в условиях реакции и средствами его транспорта в реакционной зоне. Так, в исследовании [217] показано, что богатая водородом форма системы ЛОНС дибензилтолуол/пергидродибензилтолуол может быть непосредственно применена как источник водорода в модельной реакции пергидродибензилтолуола с толуолом. Равновесие системы пергидродибензилтолуол и толуол 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 [218], 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, что наблюдаемый порядок реакции в отношении пиридина был псевдопервым и энергия активации составляет 13,75 ккал/моль. Напротив, в исследовании [219], 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 отсутствие водорода и в присутствии сульфидного катализатора гидроочистки и раствора ДБТ и тетрагидрохинолина в толуоле. Для полученных гидрогенизатов был проведен анализ продуктов методом ГХ-МС (Рис. 3.6).

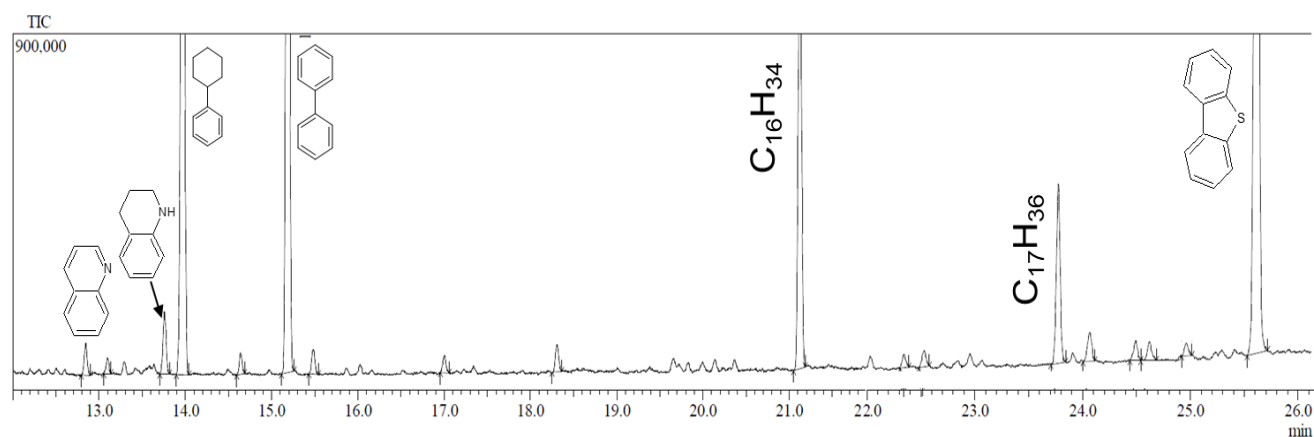


Рисунок 3.6 – Состав продуктов реакции системы ДБТ-тетрагидрохинолин на $\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$ катализаторе, $t = 260\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 0,1\text{ МПа}$, $\text{ОСПС} = 20\text{ ч}^{-1}$.

Было показано, что в результате реакции тетрагидрохинолина с активной фазой катализаторов происходит его дегидрирование и перенос водорода к ДБТ, что приводит к образованию набора продуктов гидрирования и гидрогенолиза ДБТ.

Данное наблюдение является прямым доказательством возможности реакций ММПВ в случае использования в качестве донора водорода тетрагидрохинолина.

Выводы по главе 3

1. Исследовано взаимное влияние модельных соединений в реакциях гидродесульфуризации и гидрирования в присутствии $\text{Ni}_6\text{PMo}_n\text{W}_{(12-n)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов. Показано, что влияние хинолина на ГДС ДБТ определяется температурой проведения процесса: при низкой температуре процесса хинолин промотирует ГДС ДБТ, а при высокой – ингибирует.

2. 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 реагентами. Показано, что хинолин в своей гидрированной форме способен осуществлять межмолекулярный перенос водорода.

3. Для дальнейших испытаний в гидрооблагораживании нефтяного сырья выбраны $\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$ и $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ катализаторы как наиболее активные в реакциях гидрогенолиза ДБТ и гидрирования нафталина.

4. На выбранных образцах дополнительно исследовано превращение хинолина при температурах 260 и 280 °С. Найдено, что конверсия хинолина в реакции гидрирования экстремально зависит от температуры, с привлечением литературных данных показано, что данное явление в исследованном температурном диапазоне не является следствием термодинамических ограничений реакции гидрирования.

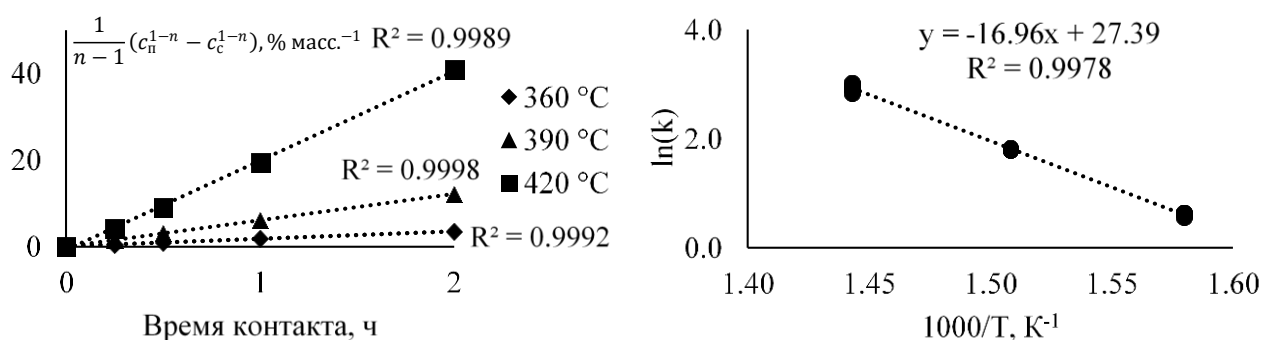
5. Показано, что только высокая концентрация сероводорода в системе влияет на скорость гидрирования хинолина, сделано предположение о разном типе активных центров, участвующих в гидрировании хинолина, гидрогенолизе хинолина и гидрогенолизе ДБТ. Для выбранных катализаторов найдено минимальное значение температуры, при котором возможно существенное протекание реакции гидрирования хинолина (60 °С);

6. На алюмооксидном носителе и носителе, модифицированном 0,5% масс. P_2O_5 , 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 в межмолекулярном переносе водорода и гидрогенолизе ДБТ. Показано, что для реализации реакции гидрирования хинолина носитель должен обладать льюисовскими кислотными центрами.

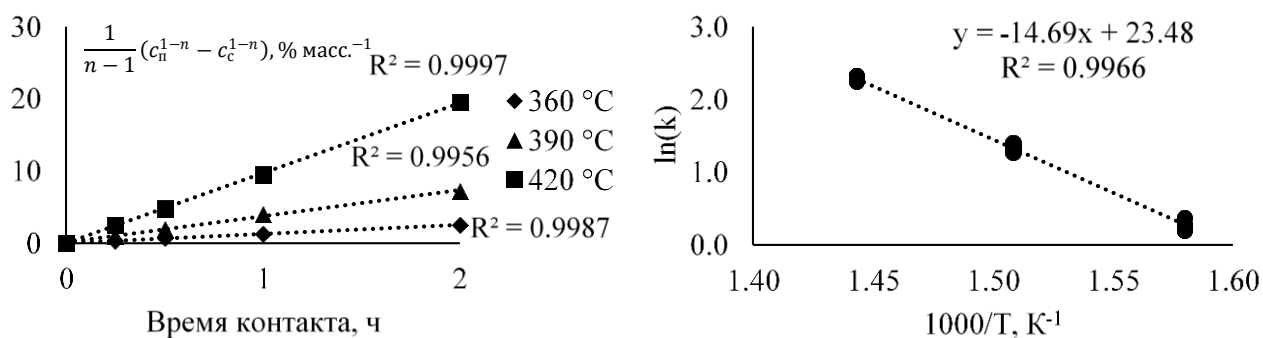
**ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ
ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ В СМЕСИ С ДЕАСФАЛЬТИЗАТОМ И
ТЯЖЕЛЫМ ГАЗОЙЛЕМ КОКСОВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ
Ni₆Pm₀nW_(12-n)/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРОВ**

4.1 Кинетические исследования реакций гидродесульфурзации

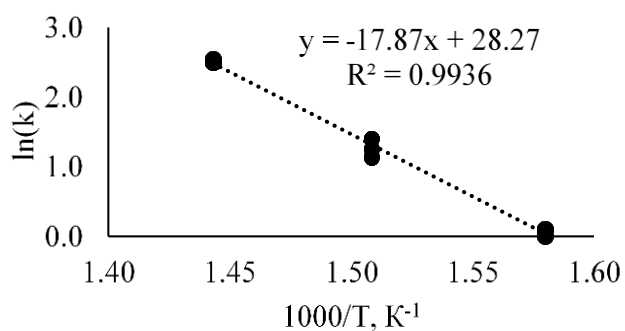
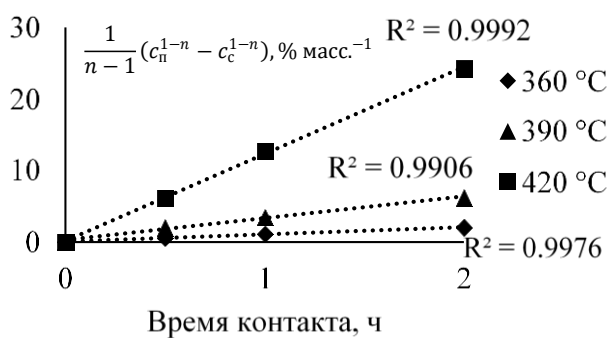
Превращение сераорганических соединений удовлетворительно описывается моделью псевдвторого порядка. Линеаризации полученных данных в координатах « $\frac{1}{n-1}(c_{\text{п}}^{1-n} - c_{\text{с}}^{1-n})$ -время контакта», а также в аррениусовых координатах представлены на рис. 4.1. Корректность данного вывода подтверждена путем расчета критерия Фишера [220] для исследованной системы (табл. 4.1). Для исследованных систем рассчитаны константы скорости реакций гидродесульфурзации (рис.4.2, таблица 4.2).



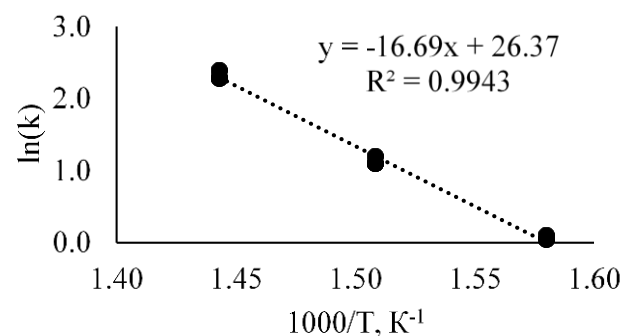
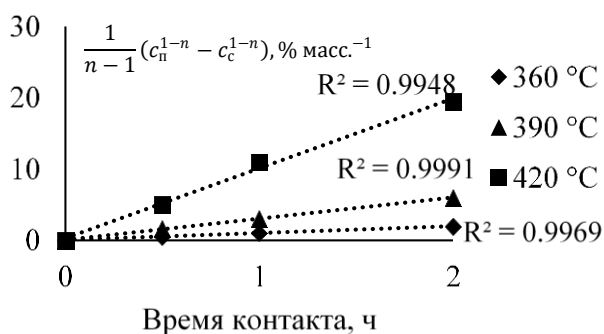
а



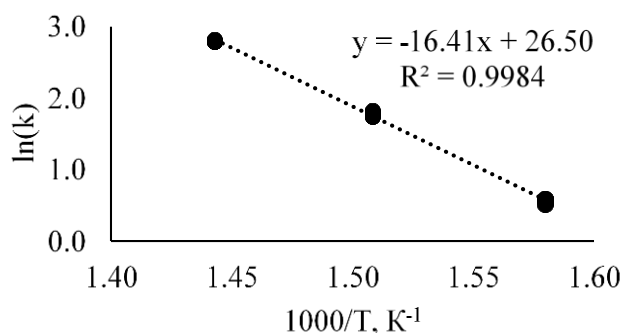
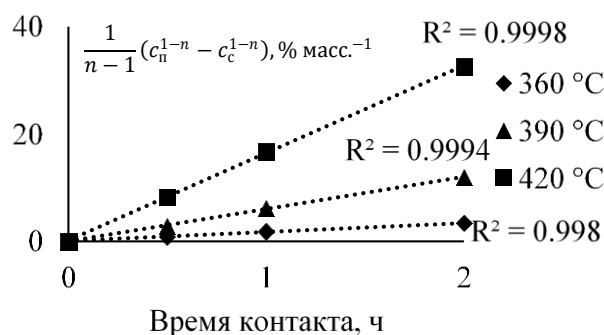
б



В



Г



Д

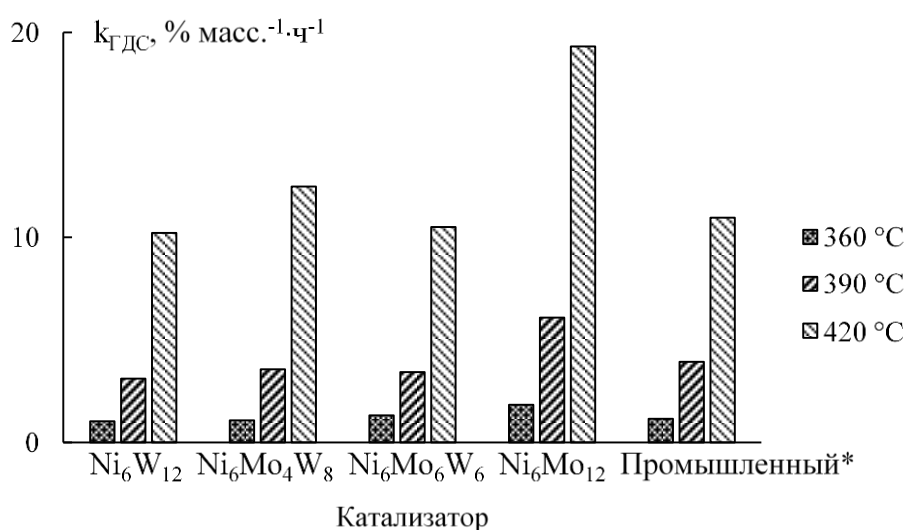
Рисунок 4.1 – Линеаризация кинетических данных реакций ГДС в степенной модели 2,0-порядка, полученных в процессе гидроочистки для: а – $\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$ катализатора, б – $\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$ катализатора, в – $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ катализатора, г – $\text{Ni}_6\text{PW}_{12}$ катализатора, д – промышленного катализатора: в зависимости от условного времени контакта в Аррениусовских координатах. Условия эксперимента: проточный реактор, $t = 360, 390, 420$ °С, $P = 5.0$ МПа, $\text{ОСПС} = 0.5; 1.0; 2.0; 4.0$ ч⁻¹, соотношение $\text{H}_2/\text{сырье} = 1000$ нм³/м³ сырья.

Как следует из представленного рисунка, линеаризация, выполненная в координатах $\langle \frac{1}{n-1} (c_n^{1-n} - c_c^{1-n}) - \text{время контакта} \rangle$ для всех температур и времен контакта в проведенном исследовании демонстрирует высокую адекватность модели псевдвторого порядка с квадратом критерия Пирсона на уровне 0,9906-0,9998.

Таблица 4.1 – Опытные значения критерия Фишера

Температура/Катализатор	360°C	390°C	420°C
$\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,89	0,89	0,64
$\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,70	2,28	0,82
$\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8/\text{Al}_2\text{O}_3$	1,16	2,03	1,58
$\text{Ni}_6\text{PW}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1,02	0,91	0,90
Промышленный образец	1,00	0,92	0,75

Расчетные значения критерия Фишера, представленные в табл. 4.1 показывают работоспособность принятой кинетической модели реакций гидродесульфурзации. 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.



*-приведенные константы скорости

Рисунок 4.2 – Константы скорости реакций гидродесульфурзации

Поскольку все синтезированные образцы содержали одинаковое общее количество (моль) металлов, а образец сравнения содержал большее количество металлов, то для корректного сравнения активностей синтезированных образцов и образца сравнения были рассчитаны приведенные константы скорости реакции гидродесульфуризации для образца сравнения.

Таблица 4.2 – Константы скорости реакций гидродесульфуризации

Катализатор/температура	360 °С	390 °С	420 °С
$\text{Ni}_6\text{PW}_{12}$	1,04±0,08	3,12±0,19	10,22±0,33
$\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$	1,07±0,06	3,57±0,17	12,48±0,39
$\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$	1,32±0,10	3,44±0,22	10,51±0,45
$\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$	1,84±0,06	6,08±0,11	19,32±0,58
Промышленный образец*	1,16±0,07	3,94±0,24	10,96±0,23

*-приведенные константы скорости

Как следует из представленных диаграмм, наиболее высокой гидродесульфуризирующей активностью обладал $\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$ образец, по своей активности он превосходит промышленный образец при всех температурах испытания. Среди триметаллических образцов большую активность при высокой температуре проявил $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$. Для остальных температур образцы демонстрировали сравнимую активность. Полученные результаты согласуются с данными, полученными для систем «ДБТ-нафталин-толуол» и «ДБТ-хинолин-нафталин-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 гидродесульфуризирующую активность [20]. Возможность таких взаимодействий показана на примере модифицирования носителя фосфором [205]. 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 [221]), 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 перегруппировок «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 таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Наблюдаемая энергия активации реакций гидродесульфуризации

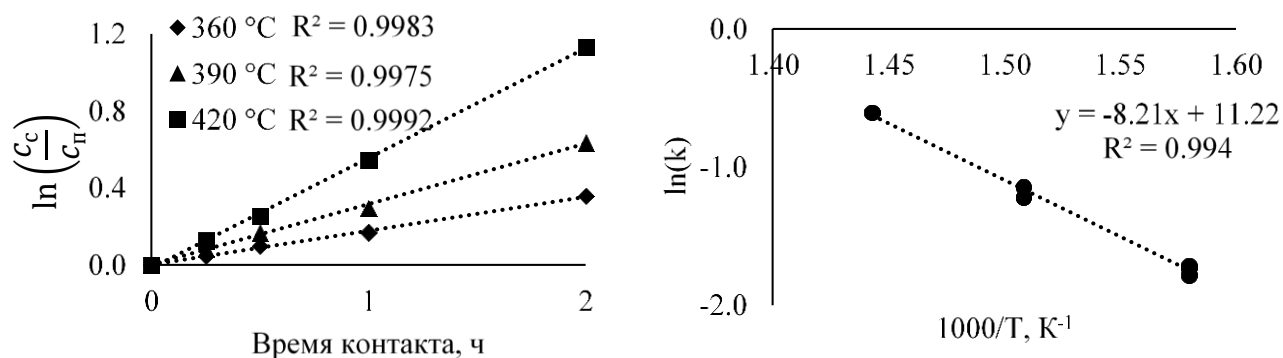
Катализатор	Наблюдаемая энергия активации, кДж/моль
$\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$	141,0
$\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$	122,1
$\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$	148,6
$\text{Ni}_6\text{PW}_{12}$	138,8
Промышленный образец	136,5

Как следует из представленной таблицы, максимальное значение наблюдаемой энергии активации определено для $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ катализатора, минимальное значение было найдено для $\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$. Сравнение полученных значений энергии активации с литературными данными [35] показывает достаточно хорошую согласованность. Так,

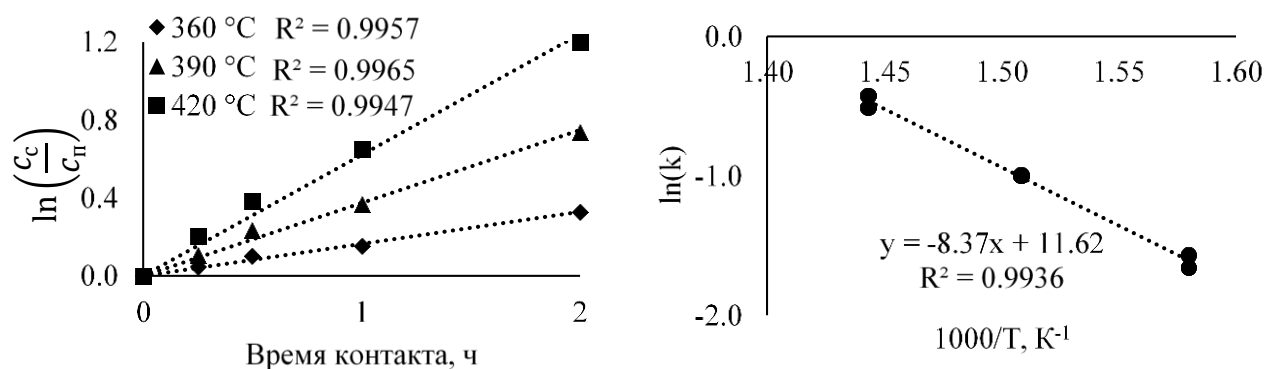
из литературных данных известно, что для модели реакции 2,0 порядка для гидродесульфуризации фракции 484-870 и 559-814 К получены значения энергии активации реакции ГДС 129,6 и 151,0 кДж/моль, а в работе [66] при обобщении литературных данных показано, что энергия активации ГДС может варьироваться от 29,0 до 45,1 ккал/моль (121,51-188,97 кДж/моль).

4.2 Кинетические исследования реакций гидродеазотирования

Преобразование азоторганических соединений удовлетворительно описывается моделью псевдопервого порядка. Линеаризации полученных данных в координатах « $\ln\left(\frac{c_c}{c_{\Pi}}\right)$ -время контакта», а также в аррениусовых координатах представлены на рис. 4.3. Корректность данного вывода подтверждена путем расчета критерия Фишера [220] для исследованной системы (табл. 4.4). Для исследованных систем рассчитаны константы скорости реакций гидродесульфуризации (рис.4.4, таблица 4.5).



а



б

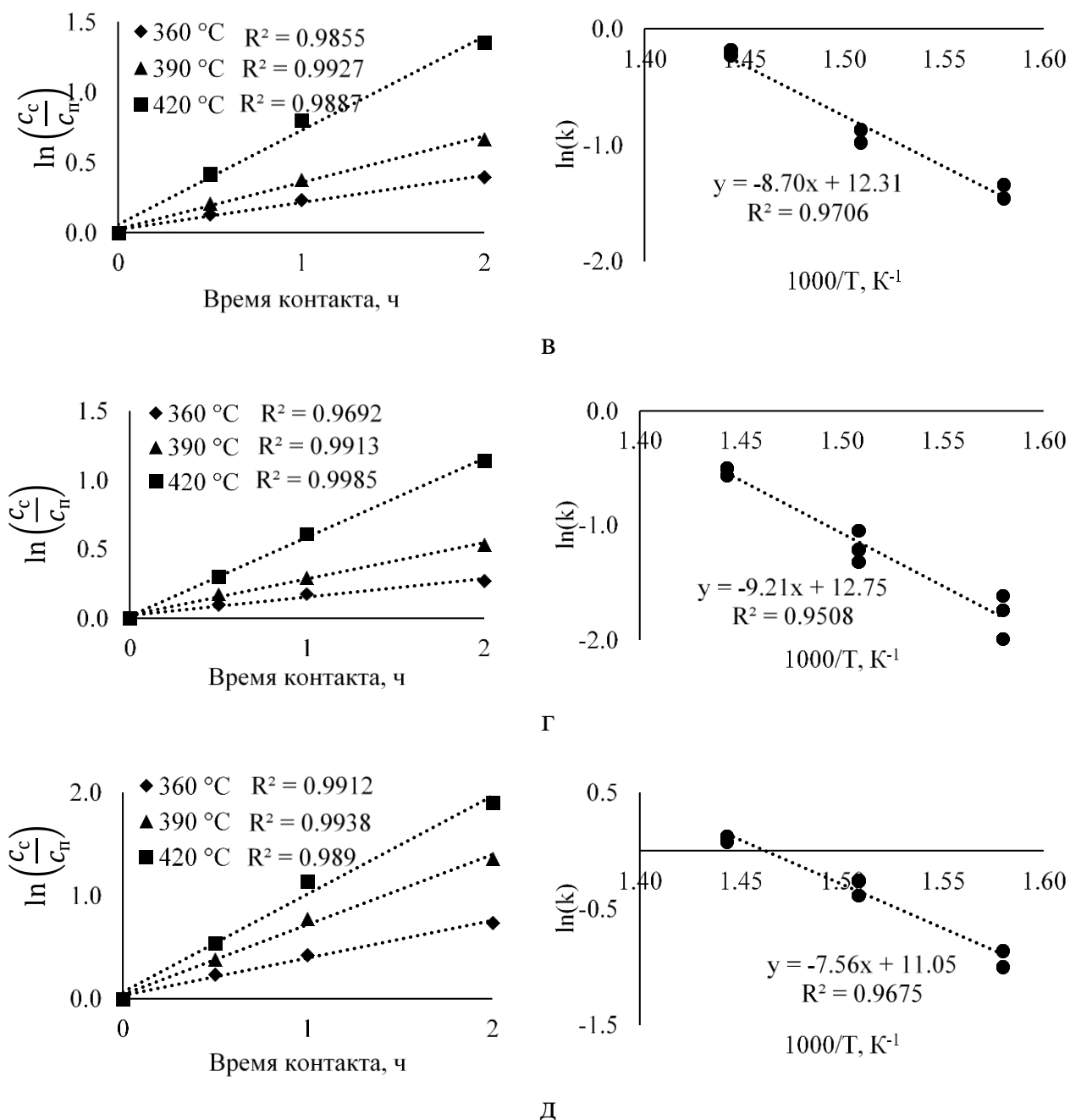


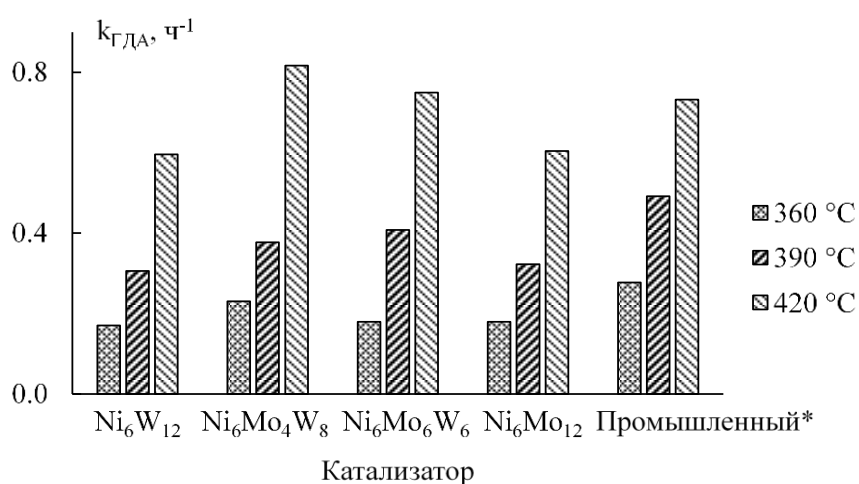
Рисунок 4.3 – Линейзация кинетических данных реакции ГДА в степенной модели 1,0-порядка, полученных в процессе гидроочистки для: а –Ni₆PМо₁₂ катализатора, б –Ni₆PМо₆W₆ катализатора, в –Ni₆PМо₄W₈ катализатора, г –Ni₆PW₁₂ катализатора, д – промышленного катализатора: в зависимости от условного времени контакта и в Аррениусовских координатах. Условия эксперимента: проточный реактор, $t = 360, 390, 420^\circ\text{C}$, $P = 5.0$ МПа, ОСПС = 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 ч⁻¹, соотношение Н₂/сырье = 1000 нм³/м³ сырья.

Как следует из представленного рисунка, линеаризация, выполненная в координатах « $\ln\left(\frac{c_c}{c_n}\right)$ –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 4.4 – Опытные значения критерия Фишера для ГДА

Температура/Катализатор	360°C	390°C	420°C
$\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1,01	1,25	2,05
$\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$	1,45	1,79	1,69
$\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8/\text{Al}_2\text{O}_3$	1,57	1,94	2,14
$\text{Ni}_6\text{PW}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$	2,39	1,68	1,42
Промышленный образец	2,26	1,86	2,35

Расчетные значения критерия Фишера, представленные в табл. 4.4 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.



*-приведенные константы скорости

Рисунок 4.4 – Константы скорости реакций гидродеазотирования

Поскольку все синтезированные образцы содержали одинаковое общее количество (моль) металлов, а образец сравнения содержал большее количество металлов, то для корректного сравнения активностей синтезированных образцов и образца сравнения были рассчитаны приведенные константы скорости реакции гидродеазотирования для образца сравнения.

Таблица 4.5 – Константы скорости реакций гидродеазотирования

Катализатор/температура	360 °С	390 °С	420 °С
$\text{Ni}_6\text{PW}_{12}$	0,17±0,01	0,31±0,02	0,60±0,02
$\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$	0,23±0,02	0,38±0,03	0,82±0,03
$\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$	0,18±0,01	0,41±0,03	0,75±0,04
$\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$	0,18±0,01	0,32±0,02	0,60±0,03
Промышленный образец*	0,28±0,02	0,49±0,03	0,73±0,04

*-приведенные константы скорости

Как следует из представленных диаграмм, наиболее высокой гидродеазотирующей активностью обладал $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ образец, по своей активности он сравним с промышленным образцом. Образцы триметаллических катализаторов проявили большую активность, чем биметаллические $\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$ и $\text{Ni}_6\text{PW}_{12}$ 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 азоторганических соединений, в котором первой стадией является гидрирование ароматического кольца с последующим деазотированием полученного интермедиата. Сравнение с системой «ДБТ-хинолин-нафталин-толуол» демонстрирует важность оптимального сочетания функций гидрогенолиза и гидрирования, реализуемой активной фазой в реакциях гидродеазотирования: ни наиболее активный в реакциях гидродесульфуризации $\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$, ни наиболее активный в реакциях гидрирования $\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$, в отличие от $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ не продемонстрировали высокой гидродеазотирующей активности в процессе гидрооблагораживания реального нефтяного сырья.

Значения наблюдаемой энергии активации реакций гидродеазотирования представлены в таблице 4.6

Таблица 4.6 – Наблюдаемая энергия активации реакций гидродеазотирования

Катализатор	Наблюдаемая энергия активации, кДж/моль
$\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$	68,2
$\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$	69,6
$\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$	73,2
$\text{Ni}_6\text{PW}_{12}$	76,6
Промышленный образец	62,9

Как следует из представленной таблицы, максимальное значение наблюдаемой энергии активации определено для $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ катализатора, минимальное значение было найдено для промышленного образца. Сравнение полученных значений энергии активации с литературными данными [35] показывает достаточно хорошую согласованность. Так, из литературных данных известно, что для модели реакции 1,0 порядка для гидродесульфуризации фракции 533-865 К получено значение энергии активации реакции ГДА 79,0 кДж/моль, а в работе [66] 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).

4.3 Исследования закономерностей реакций гидрирования ароматических углеводородов

Результаты исследования активности в реакциях гидрирования ПАУ синтезированных образцов катализаторов представлены на рис. 4.5.

Как следует из представленных диаграмм, $\text{Ni}_6\text{PW}_{12}$ 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 (смола, частично асфальтенов, асфальтогеновых кислот) с образованием дополнительного количества ПАУ [13]. Поэтому количество ПАУ, обнаруживаемое в катализаторах, будет являться результатом двух классов реакций – гидрирования и гидрогенолиза. В свою очередь результирующая будет определяться как ОСПС, так и температурой процесса.

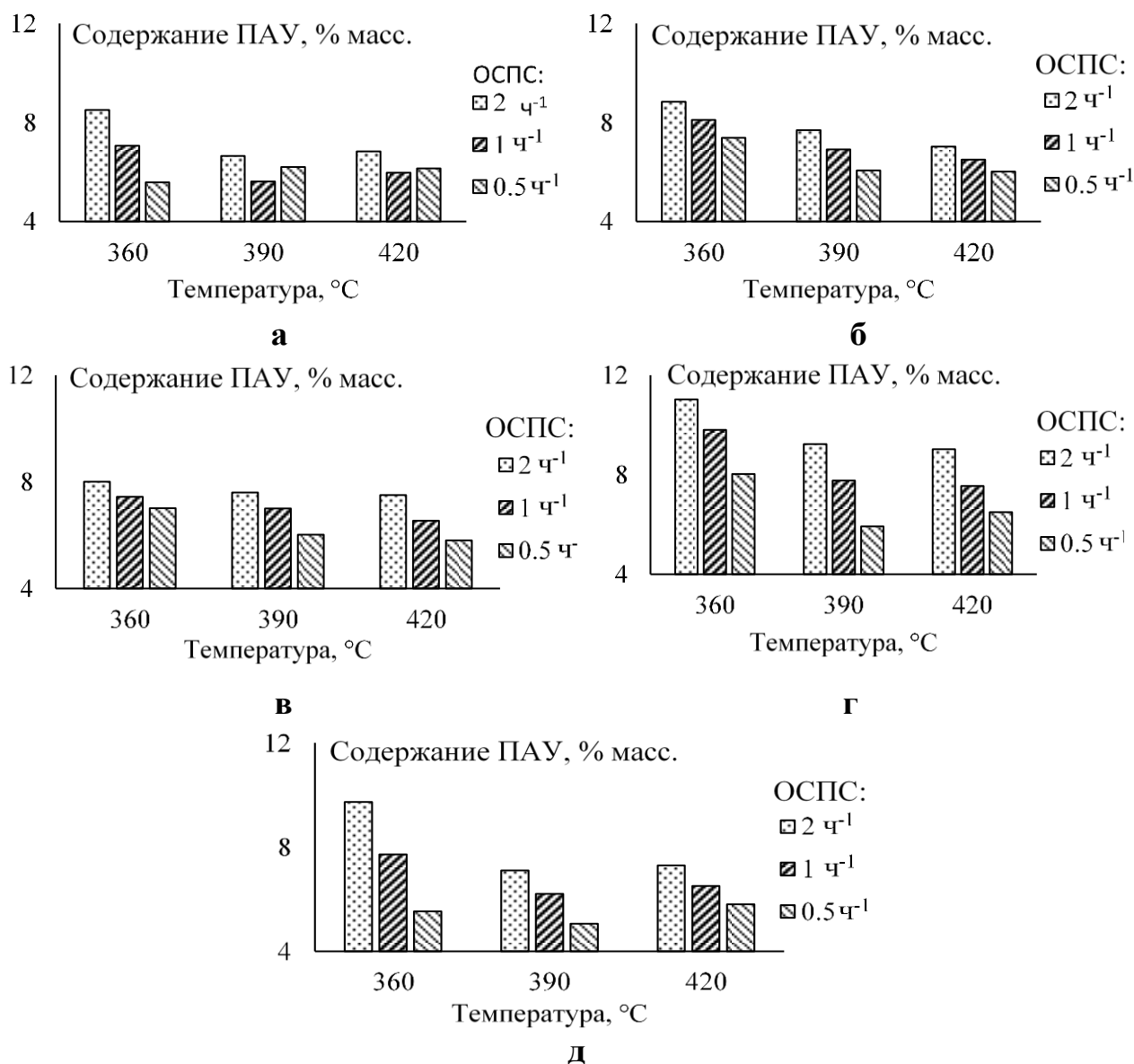


Рисунок 4.5 – Содержание ПАУ в гидрогенизатах, полученных в процессе гидроочистки для: а – Ni₆PMo₁₂, б – Ni₆PMo₆W₆, в – Ni₆PMo₄W₈, г – Ni₆PW₁₂ катализатора, д – промышленного катализатора. Условия эксперимента: проточный реактор, t = 360, 390, 420 °C, P=5.0 МПа, ОСПС = 0,5; 1,0; 2,0 ч⁻¹, соотношение H₂/сырье = 1000 нм³/м³ сырья.

Для $\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$ образца был выполнен анализ гидрогенизатов методами определения плотности и коэффициента преломления, по полученным значениям рассчитан интерцепт рефракции (таблица 4.7).

Таблица 4.7 – Интерцепт рефракции

Катализатор	Температура, °С	ОСПС, ч ⁻¹	Интерцепт
$\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$	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

Сравнение значения интерцепта рефракции с литературными данными [67] позволяет заключить, что преимущественно в составе полученных гидрогенизатов находятся нафтеновые и нафтенно-ароматические углеводороды. Очевидно, что в соответствии с температурами выкипания фракции, а также 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 [222].

Наибольшей гидрирующей активностью среди представленных образцов обладает $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ катализатор. Как следует из представленных диаграмм, 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. 4.6

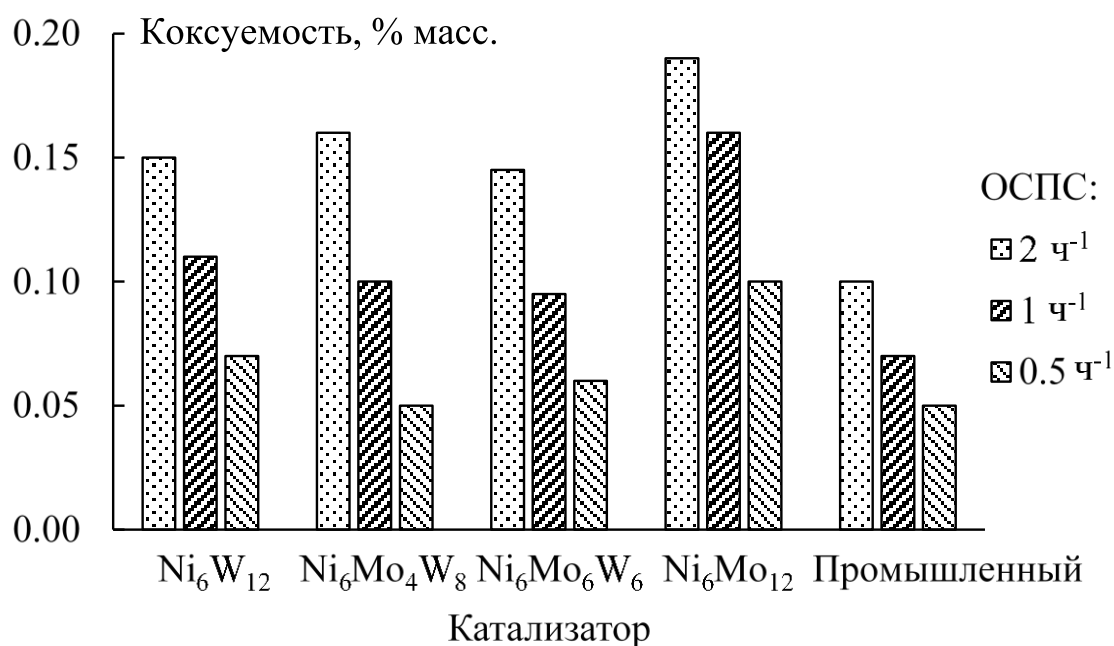


Рисунок 4.6 – Коксуемость гидрогенизаторов, полученных в процессе гидроочистки
 Условия эксперимента: проточный реактор, $t = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 5,0\text{ МПа}$, ОСПС = 0,5;
 1,0; 2,0 ч⁻¹, соотношение $\text{H}_2/\text{сырье} = 1000\text{ нм}^3/\text{м}^3\text{ сырья}$.

Для определения коксуемости отобраны гидрогенизаторы, полученные при температуре процесса гидроочистки $360\text{ }^{\circ}\text{C}$, что обусловлено предельным значением коксуемости (0,05 % масс.), определение которой возможно по методу Рамсботтома [185].

Как следует из представленной диаграммы, все образцы полученных гидрогенизаторов обладали сравнимой (в пределах погрешности определения метода) коксуемостью. Промышленный образец позволил получить гидрогенизатор с наименьшим значением коксуемости во всем интервале значений ОСПС. Учитывая промышленные требования к качеству сырья процесса каталитического крекинга по коксуемости, все гидрогенизаторы, полученные при ОСПС = 0,5ч⁻¹ (360°C) и при более высоких температурах, могут перерабатываться на установках [223-225].

4.4 Исследования физико-химических характеристик катализаторов и их взаимосвязь с закономерностями превращения соединений тяжелых нефтяных фракций

На рисунке 4.7, а показаны кривые адсорбции-десорбции азота на образцах катализаторов, использованных для испытаний на смесевом нефтяном сырье. Следует отметить наличие двух петель гистерезиса: при относительных давлениях 0,40-0,65 и 0,65-0,90, что предполагает наличие бимодального распределения размера пор носителя. Петли гистерезиса образца носителя и катализаторов относятся к наиболее характерному для оксида алюминия типу H4. Сравнение формы петель гистерезиса носителя и нанесенных образцов позволяет предположить, что петля в области относительных давлений 0,40-0,65 соответствует мезопорам, а при 0,65-0,90 – макропорам. Данное положение характеризуется уменьшением (исчезновением) петли гистерезиса при меньших относительных давлениях за счет частичного блокирования мезопор при нанесении предшественников активной фазы. Анализ формы и положения кривых распределения диаметров пор, представленный на рисунке 4.7, б подтверждает данное предположение. Максимумы дифференциальной кривой распределения объема пор зафиксированы для значений диаметра пор 3,6-3,8 нм (мезопоры) и 8-9 нм (макропоры). Нанесение предшественника активной фазы приводило к смещению максимумов размеров мезопор в область меньших диаметров при общем уменьшении объема пор (площадь под кривыми распределения размеров диаметра пор).

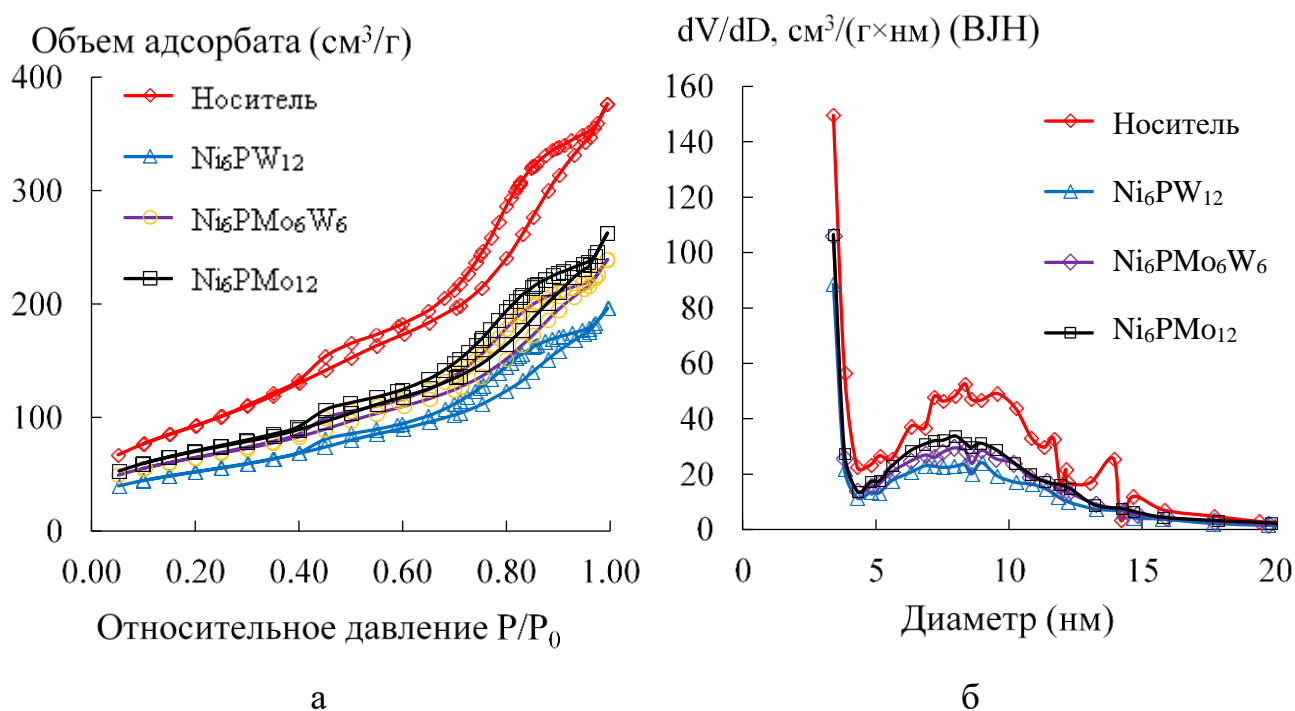


Рисунок 4.7 – Кривые адсорбции-десорбции азота при 77 К (а) и распределение пор по диаметру (б)

Учитывая важность текстурных характеристик катализаторов гидроочистки тяжелого нефтяного сырья, для носителя и части исследованных катализаторов определены численные значения удельной площади поверхности, эффективного радиуса, удельного объема пор и его распределения по микро-, мезо- и макропорам (Таблица 4.8).

Таблица 4.8 – Текстурные характеристики носителя и катализаторов

Катализатор (носитель)	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Эффективный радиус, Å	Удельный объем пор, см ³ /г	Объем пор, имеющих диаметр, %			
				< 20Å	20-40Å	40-200Å	>200Å
Носитель	345	55	0.52	0	17	70	13
Ni ₆ PW ₁₂	185	44	0.27	0	18	67	15
Ni ₆ PMo ₆ W ₆	226	45	0.32	0	16	68	16
Ni ₆ PMo ₁₂	246	45	0.36	0	16	68	16

Как следует из данных таблицы, все образцы исследованных катализаторов имели сравнимые значения площади поверхности, варьирующиеся от 185 до 246 м²/г, что является типичными значениями площади поверхности для катализаторов гидроочистки вакуумных газойлей [224], эффективный радиус пор варьировался в интервале 44-45 Å, удельный объем пор от 0,27 до 0,36. Наибольший объем пор приходился на макропоры (67-70%).

Изменение пористой структуры в серии носило закономерный характер. При нанесении активных компонентов происходило уменьшение площади поверхности, эффективного радиуса и удельного объема пор, что обусловлено блокированием активным компонентом части порового пространства [225]. Характер изменения удельной площади поверхности носил немонотонный характер. Наибольшая потеря площади поверхности наблюдалась для образца Ni₆W₁₂, она составила практически 54 %, наименьшая потеря площади поверхности наблюдается для образцов Ni₆Mo₁₂ – 29 %. Эффективный радиус пор при нанесении для всех образцов серии уменьшался с 55 до 44-45Å. Объем пор изменялся немонотонно. Максимальная потеря объема пор наблюдалась для Ni₆W₁₂ образца, минимальная – для Ni₆Mo₁₂ образца.

Катализаторы в оксидной форме исследовали методами ТПД и ТПВ (рис. 4.8, 4.9).

При исследовании оксидных образцов катализаторов было найдено три типа кислотных центров, отличающихся интервалами температур десорбции аммиака: максимуму десорбции при 180-250 °С согласно [226] соответствуют льюисовские кислотные центры, предположительно принадлежащие носителю [227], при температурах порядка 400-500 °С (плечо) наблюдается десорбция аммиака с бренstedовских кислотных центров [228] и при температурах 600-800 °С с кислотных центров, принадлежащих предшественникам активной фазы катализатора [229].

Введение W приводит к увеличению силы льюисовских кислотных центров (смещение низкотемпературного пика при 200 °С в более высокотемпературную область), что согласуется с данными по кислотности ГПК [230] и может

свидетельствовать о взаимодействии ГПК с гидроксильными группами носителя, приводящему к изменению кислотных свойств всей поверхности носителя [231].

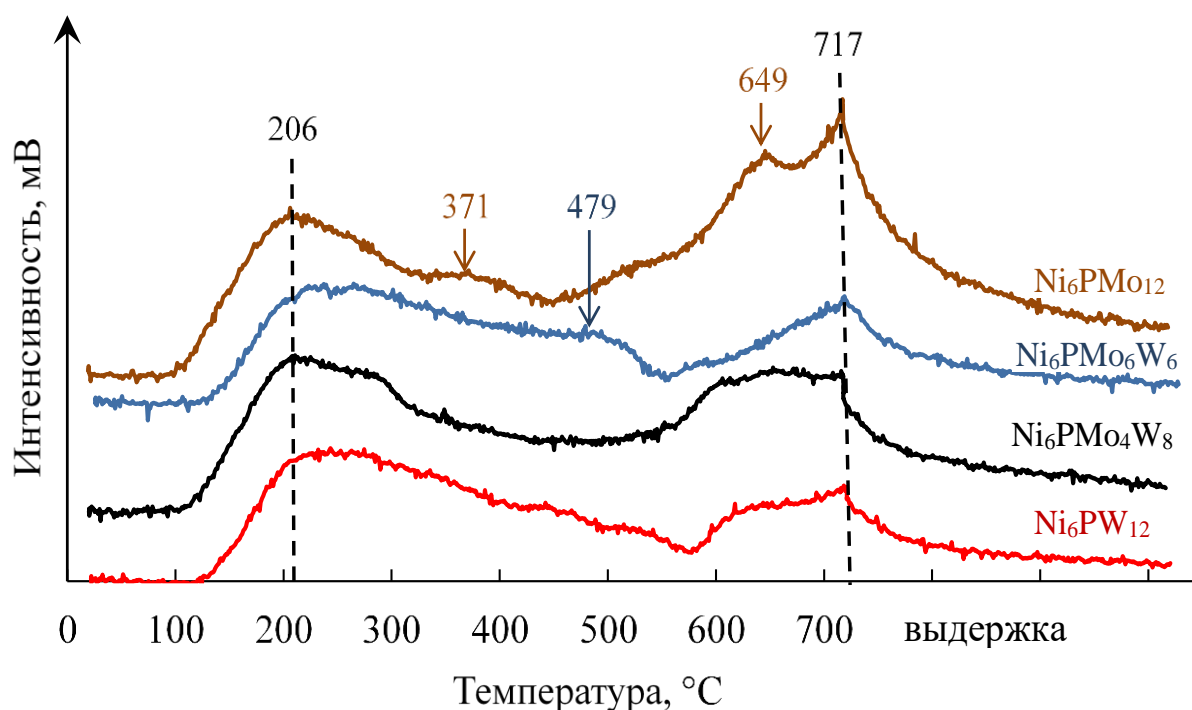


Рисунок 4.8 – ТПД-кривые исследуемых образцов

Анализ кривых процесса десорбции в области 620-630 °С для исследованных образцов показывает, что для $\text{Ni}_6\text{PW}_{12}$, $\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$, $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ катализаторов в отличие от $\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$ 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. 4.9) наблюдаются три пика восстановления при 320-500, 540-650 и 800-1100 °С, что соответствует восстановлению октаэдрически координированных соединений Мо; октаэдрически координированных соединений W и тетраэдрически координированных соединений Мо; тетраэдрически координированных соединений W соответственно [232-236]. Для всех образцов наблюдается переход ТПВ-кривой в отрицательную область, что может объясняться выделением газа при разложении органического комплекса в области температур 480-550 °С.

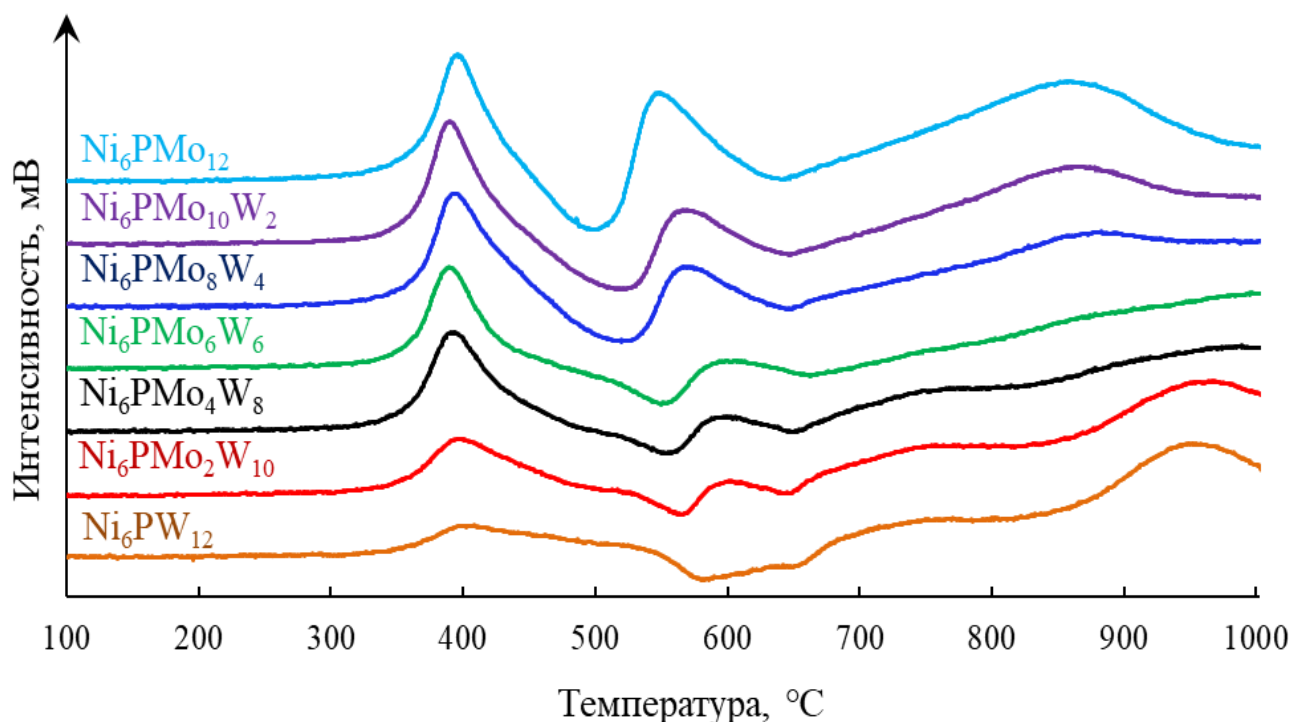


Рисунок 4.9 – ТПВ-кривые исследуемых образцов

Для образцов $\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$ и $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ наблюдается снижение на 20°C температуры восстановления катализатора в низкотемпературной области (соответствует восстановлению полимолибдатов 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 о формировании новых более устойчивых предшественников Mo и W [237].

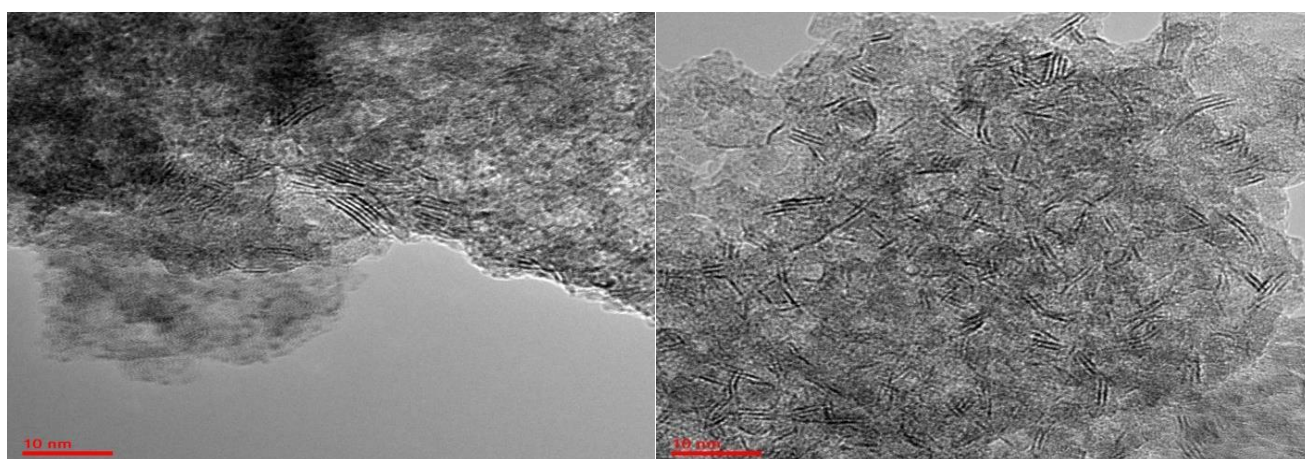
Полное восстановление $\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$ образца происходит быстрее (с максимумом при 859°C), чем $\text{Ni}_6\text{PW}_{12}$ (с максимумом при 949°C), что согласуется с

литературными данными по термической стабильности и восстанавливаемости [230].

Общее количество поглощенного водорода в экспериментах ТПВ для наиболее активных образцов катализаторов составило: $\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$ – 1001, $\text{Ni}_6\text{PW}_{12}$ – 1076, $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ – 1554, $\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$ – 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 сераорганических соединений и диссоциативной адсорбции водорода [8].

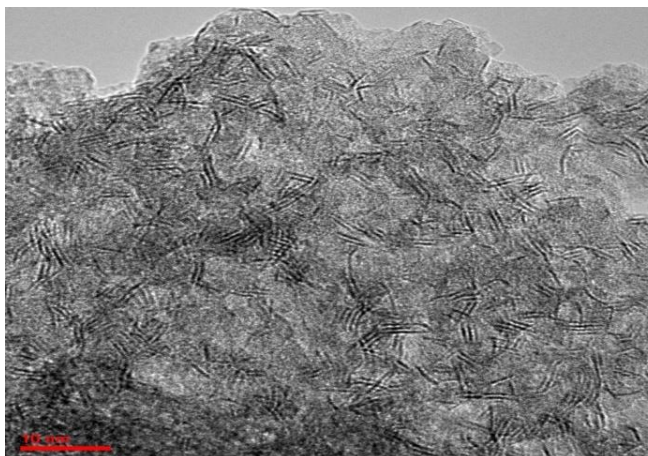
Катализаторы в оксидной форме подвергались сульфидированию в реакторе по разработанной и использованной ранее методике. Было показано, что методика сульфидирования для выбранного типа и количеств предшественников, а также носителя позволяет получать образцы катализаторов с активной фазой в полностью сульфидной форме [190].

Катализаторы в сульфидной форме были проанализированы методом ПЭМ ВР, изображения представлены на рис. 4.10, расчет геометрических характеристик – в таблице 4.9.

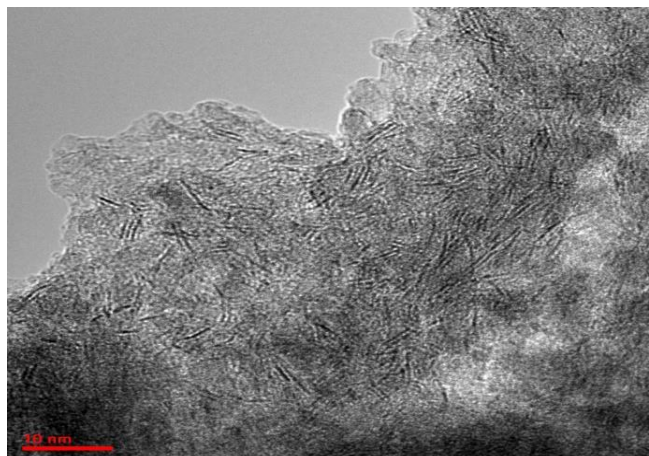


а

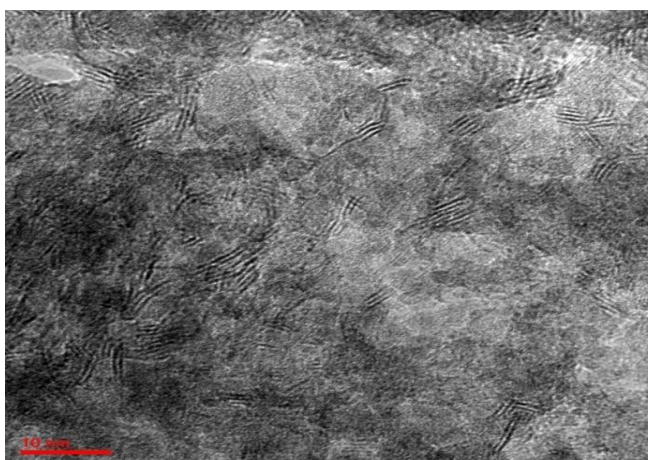
б



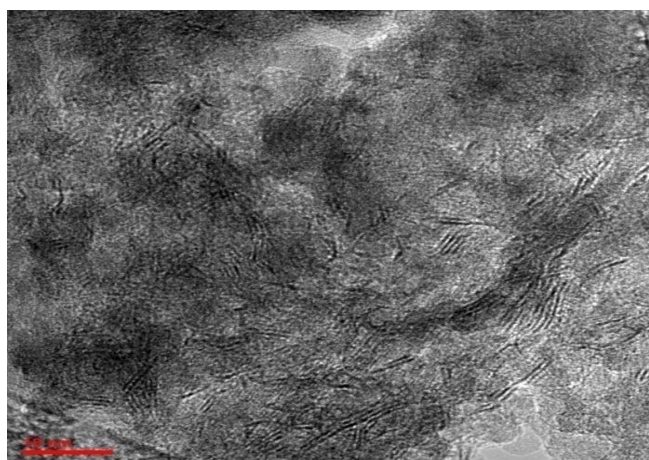
В



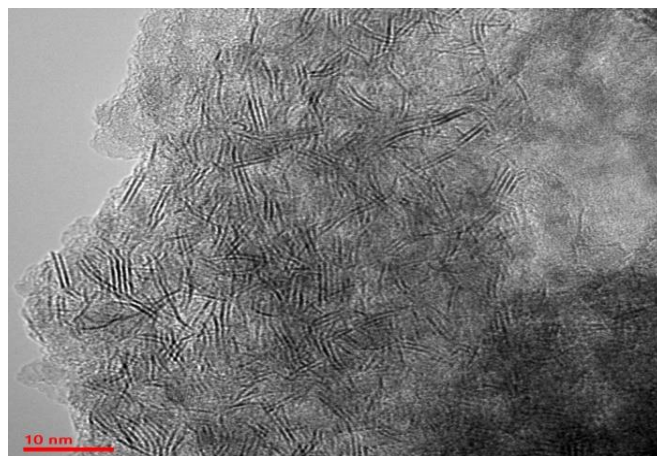
Г



Д



е



Ж

Рисунок 4.10 – ПЭМ ВР -снимки синтезированных катализаторов:

а – $\text{Ni}_6\text{PW}_{12}$; б – $\text{Ni}_6\text{PMo}_2\text{W}_{10}$; в – $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$; г – $\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$; д – $\text{Ni}_6\text{PMo}_8\text{W}_4$;

е – $\text{Ni}_6\text{PMo}_{10}\text{W}_2$; ж – $\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$

Таблица 4.9 – Геометрические характеристики сульфидной фазы катализаторов

Катализатор	Средняя длина слоев \bar{L} , нм	Среднее число слоев в кристаллите \bar{N}	f_e	f_c	f	Дисперсность D
Ni_6PW_{12}	3.1	2.8	28.2	8.3	3.4	0.37
$Ni_6PMo_2W_{10}$	2.4	2.3	31.7	13.9	2.3	0.46
$Ni_6PMo_4W_8$	2.5	2.2	31.6	13.5	2.3	0.45
$Ni_6PMo_6W_6$	2.6	1.8	30.8	11.9	2.6	0.43
$Ni_6PMo_8W_4$	2.8	2.3	30.0	10.6	2.8	0.41
$Ni_6PMo_{10}W_2$	2.8	2.3	30.0	10.6	2.8	0.41
Ni_6PMo_{12}	3.4	2.5	26.7	6.9	3.9	0.34

Средняя длина слоев активной фазы изменяется от 2,4 нм для $Ni_6PMo_2W_{10}$ катализатора до 3,4 нм для Ni_6PMo_{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_6PW_{12} катализатора. Доля реберных центров приблизительно постоянна для образцов и составляет 26,7-31,7 %, доля угловых центров меняется более существенно – от 6,9% для Ni_6PMo_{12} 13,9 % для $Ni_6PMo_2W_{10}$ катализатора. 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 Mo или только W. Сравнение значений f и дисперсности D для Ni_6PMo_{12} , Ni_6PW_{12} катализаторов и триметаллических систем позволяет заключить, что существует взаимное влияние PMo_{12} , PW_{12} -ГПК в процессе синтеза. Дисперсность частиц активной фазы увеличилась для смешанных $Ni_6PMo_nW_{12-n}$ катализаторов по сравнению с Ni_6PMo_{12} и Ni_6PW_{12} катализаторов.

Катализаторы в после испытаний исследовали методами ДТА-ТГА (рис. 4.11).

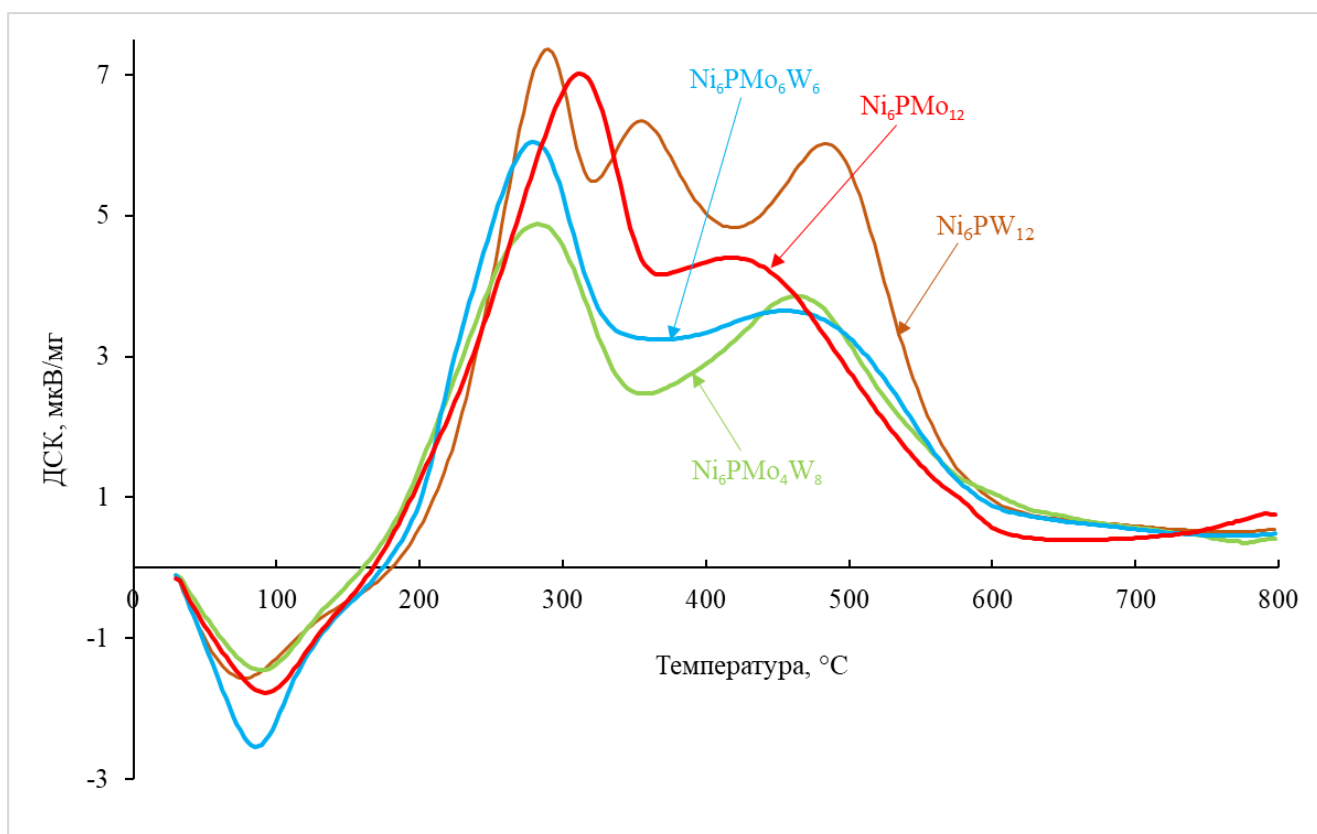


Рисунок 4.11 – Результаты исследования отработанных образцов методом ДТА-ТГА.

Как следует из представленных графиков, максимумы экзопиков окисления серы для образцов $\text{Ni}_6\text{PW}_{12}$, $\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$, $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ лежат в области 290-295 °С, а для $\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$ правее – при температуре 310-320 °С, что свидетельствует о менее подвижной сульфидной сере и большей активности данного катализатора в реакциях гидродесульфуризации при более высоких температурах [204]. Данное наблюдение согласуется с результатами, полученными на модельных соединениях и нефтяной фракции.

Максимумы экзопиков окисления коксовых отложений для катализаторов располагаются в области температур 470-495 °С. Наибольшее значение температуры максимума экзопика окисления коксовых отложений наблюдается для $\text{Ni}_6\text{PW}_{12}$ катализатора (495 °С), наименьшее – для образца катализатора $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ (470 °С), для образцов $\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$ и $\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$ положения пиков были приблизительно одинаковы (480-485 °С). Считается [238], 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 $Ni_6PMo_4W_8$ катализатора отложились наименее конденсированные коксовые структуры, а на Ni_6PW_{12} – 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_6PW_{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.

Выводы по главе 4

1. Исследованы кинетические особенности процесса гидроочистки высококипящего смесового нефтяного сырья в широком интервале параметров (температуры 360-420 °С, ОСПС = 4,0, 2,0, 1,0, 0,5 ч⁻¹) на Ni_6PMo_{12} , $Ni_6PMo_4W_8$, $Ni_6PMo_6W_6$, Ni_6PW_{12} катализаторах, а также на промышленном образце сравнения.

2. На основе проведенного математического анализа, показано, что кинетическими моделями, адекватно описывающими протекание реакций ГДС и ГДА процесса, являются модели псевдвторого порядка для процесса гидродесульфуризации и псевдопервого порядка для процесса гидродеазотирования.

3. Выбраны и экспериментально подтверждены кинетические модели реакций ГДС и ГДА. 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 $\text{Ni}_6\text{PMo}_{12}$, а в реакции ГДА – $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ катализатор.

4. Исследована активность образцов катализаторов в реакциях ГИДА. Показано, что наиболее активным образцом является $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$. Полученные данные ГИДА активности полностью согласуются с результатами определения коксуемости гидрогенизаторов, ТПД-анализа и ДТА-ТГА.

5. По итогам исследований найдено, что активность $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ катализатора в реакциях ГДС и ГИДА не уступает промышленному образцу, а в реакциях ГДА превосходит его. Полученные на $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ катализаторе гидрогенизаты отвечают требованиям, предъявляемым к качеству сырья установок каталитического крекинга.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследовано взаимное влияние модельных соединений в реакциях гидродесульфуризации и гидрирования в присутствии $\text{Ni}_6\text{PMo}_n\text{W}_{(12-n)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов. Показано, что влияние хинолина на ГДС ДБТ определяется температурой проведения процесса. Выдвинута гипотеза о роли хинолина в процессе ГДС ДБТ, с точки зрения его взаимодействия с бренстедовскими и льюисовскими кислотными центрами, предложена схема его взаимодействия с носителем и другими реагентами. Показано, что хинолин в своей гидрированной форме способен осуществлять межмолекулярный перенос водорода. Для дальнейших испытаний в гидрооблагораживании нефтяного сырья выбраны $\text{Ni}_6\text{PMo}_6\text{W}_6$ и $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ катализаторы как наиболее активные в реакциях гидрогенолиза ДБТ и гидрирования нафталина.

2. 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. 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 катализатора в межмолекулярном переносе водорода и гидрогенолизе ДБТ.

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

4. По итогам исследований установлено, что активность $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ катализатора в реакциях ГДС и ГИДА не уступает промышленному NiMo образцу, а в реакциях ГДА превосходит его. Полученные на $\text{Ni}_6\text{PMo}_4\text{W}_8$ катализаторе гидрогенизаты отвечают требованиям, предъявляемым к качеству сырья установок каталитического крекинга.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Vartivarian, D. Delayed coking schemes are most economical for heavy-oil upgrading / D. Vartivarian, H. Andrawis // *Oil Gas J.* – 2006. – V. 104. – I. 6. – P. 52–60
- 2 Castañeda, L.C. Combined process schemes for upgrading of heavy petroleum / L.C. Castañeda, J.A.D. Muñoz, J. Ancheyta // *Fuel* – 2012. – V.100. – P. 110–127
- 3 Shell Soaker Visbreaking. Technical sheet. URL: <http://www.cbi.com>.
- 4 Elliott, J.D. Cost effective conversion of heavy residues / J.D. Elliott, M.J. McGrath // *Hydrocarb. Eng.* – 2009. – I. 3. – P. 51–58
- 5 Sheng, Q. Pilot-scale evaluation of hydrotreating inferior coker gas oil prior to its fluid catalytic cracking / Q. Sheng, G. Wang, Y. Liu, M. Husein, C. Gao, J. Gao // *Fuel* – 2018. – V. 226. – P. 27–34
- 6 Samano, V. A batch reactor study of the effect of deasphalting on hydrotreating of heavy oil / V. Samano, F. Guerrero, J. Ancheyta, F. Trejo, J. Dias // *Catal. Today.* – 2010. – V.150. – P. 264–271
- 7 Ершов, Д.С. Современное состояние и тенденции развития процесса каталитического крекинга / Д.С. Ершов, А.Р. Хафизов, И.А. Мустафин // *Фундаментальные исследования.* – 2017. – № 12. – С. 282–286.
- 8 Topsøe, H. Hydrotreating catalysis. Science and technology / H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth // *Catal. Sci. Technol.* – 1996. – V. 11. – P. 269
- 9 Покровская, С.В. Химия нефти и газа. Часть 1. / С.В. Покровская. – Новополюк: ИПК УО ПГУ, 2003. – 47 с
- 10 Ferreira, C. Hydrodesulfurization and hydrodemetallization of different origin vacuum residues: Characterization and reactivity / C. Ferreira, M. Tayakout-Fayolle, I. Guibard, F.V. Lemos // *Fuel.* – 2012. – V. 98. – P. 218–228
- 11 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, M. Sau, B.K. Sharma // *Fuel.* – 2016. – V.175. – P 264–273

- 12 Prajapati, R. Coking propensity during hydroprocessing of vacuum residues, deasphalted oils, and asphaltenes / R. Prajapati, K. Kohli, S.K. Maity, M.O. Garg // *Fuel*. – 2017. – V.203. – P. 514–521
- 13 Казакова Л.И., Крейн С.Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел / Л.И. Казакова, С.Э. Крейн. – М.: Химия, 1978. – 320 с.
- 14 Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты / Э.Ф. Каминский, В.А. Хавкин. – М.: Техника, 2001. – 384 с
- 15 Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И. Гетероатомные компоненты нефти / В.Ф. Камьянов, В.С. Аксенов, В.И. Титов. – Новосибирск: Наука, 1983. – 238 с.
- 16 Ирисова, К.Н. Проблемы производства малосернистых дизельных топлив / К.Н. Ирисова, Е.Л., Талисман, В.К. Смирнов // *Хим. Технол. Топл. Масел*. – 2003. – № 1–2. – С. 21–24
- 17 Шифлет, У.К. Совершенствование катализаторов для производства сверхмалосернистых топлив / У.К. Шифлет, Л.Д. Кренцке // *Нефтегаз. Технол.* – 2002. – № 3. – С. 105–106
- 18 Bataille, F. Sulfided Mo and CoMo supported on zeolite as hydrodesulfurization catalysts: transformation of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene / F. Bataille, J.L. Lemberon, G. Perot, T. Cseri, G. Marchal, S. Kasztelan // *Appl. Catal. A*. – 2001. – V. 220. – P. 191–205
- 19 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, T.A. Zepeda // *Appl. Catal. B*. – 2008. – V. 80. – P. 1–14.
- 20 Garcia-Cruz, I. Proton affinity of S-containing aromatic compounds: implications for crude oil hydrodesulfurization / I. Garcia-Cruz, D. Valencia, T. Klimova, R. Olliedo-Roa // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2008. – V. 281. – P. 79–84
- 21 Sanchez-Minero, F. Analysis of the HDS of 4,6-DMDBT in the presence of naphthalene and carbazole over NiMo/Al₂O₃-SiO₂(x) catalysts / F. Sanchez-

- Minero, J. Ramirez, A. Gutierrez-Alejandre // *Catal. Today.* – 2008. – V. 133–135. – P. 267–276
- 22 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
- 23 Ozaki H, Satomi Y, Hisamitsi T. The kinetics and economics of hydrodesulphurising residual fuel oils. PD 18(4) Removal of sulfur from petroleum oils and gases, including natural gas / *World Petroleum Congress.* - 1975. – P. 97–105
- 24 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. – I. 3. – P 594–601
- 25 Korsten, H. Three-phase reactor model for hydrotreating in pilot trickle-bed reactors / H. Korsten, U. Hoffmann // *AIChE J.* – 1996. – V. 42. – I. 5. – P. 1350–1360
- 26 Ross, L.D. Performance of trickle bed reactors // *Chem. Eng. Prog.* – 1965. – V. 61. – P. 77–82
- 27 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. – I. 5. – P. 5691–5700
- 28 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
- 29 Satterfield, C.N. Trickle-bed reactors // *AIChE J.* – 1975. – V. 21. – P. 209–218
- 30 Sylvester, N.D. Effect of catalyst wetting on conversion in atrickle-bed reactor / N.D. Sylvester, P. Pitayagulsarn // *Can. J. Chem. Eng.* – 1974. – V.52. – P. 539–540

- 31 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
- 32 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
- 33 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
- 34 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
- 35 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, J. Adjaye // *Catal. Today*. – 2013. – V. 207. – P. 101– 111
- 36 Ho, T.C. Hydrodenitrogenation property–reactivity correlation // *Appl. Catal. A*. – 2010. – V. 378. – I. 1. – P. 52–58
- 37 Furimsky, E. Deactivation of hydroprocessing catalysts / E. Furimsky, F.E. Massoth // *Catal. Today*. – 1999. – V. 52. – P. 381–495
- 38 Rabarihoela-Rakotovao, V. Deep HDS of diesel fuel: inhibiting effect of nitrogen compounds on the transformation of the refractory 4,6-dimethyldibenzothiophene over a NiMoP/Al₂O₃ catalyst / V. Rabarihoela-Rakotovao, F. Diehl, S. Brunet // *Catal. Lett.* – 2009. – V. 129. – P. 50–60
- 39 Beltramone, A.R. Inhibition of the Hydrogenation and Hydrodesulfurization Reactions by Nitrogen Compounds over NiMo/Al₂O₃ / A.R. Beltramone, S. Crossley, D.E. Resasco, W.E. Alvarez, T.V. Choudhary // *Catal. Lett.* – 2008. – V. 123. – P. 181–185

- 40 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. A.* – 2003. – V. 242. – P. 311–320
- 41 Korre, S.C. Hydrogenation of polynuclear aromatic hydrocarbons. 2. quantitative structure/reactivity correlations / S.C. Korre, M. Neurock, M.T. Klein, R.J. Quann // *Chem. Eng. Sci.* – 1994. – V. 49. – P. 4191–4210
- 42 Ho, T.C. Effect of nitrogen compounds on cracking catalysts / T.C. Ho, A.R. Katritzky, S.J. Cato // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1992. – V. 31. – P. 1589–1597
- 43 Ding, L. Effect of fluorine and boron modification on the HDS, HDN and HDA activity of hydrotreating catalysts / L. Ding, Z. Zhang, Y. Zheng, Z. Ring, J. Chen // *Appl. Catal. A.* – 2006. – V. 301. – I. 2. – P. 241–250
- 44 Furimsky, E. Hydrodenitrogenation of Petroleum / E. Furimsky, F.E. Massoth // *Catal. Rev.: Sci. Eng.* – 2005. – V. 47. – P. 297–489
- 45 Wang, H. On the Formation of Pentylpiperidine in the Hydrodenitrogenation of Pyridine / H. Wang, R. Prins // *Catal. Lett.* – 2008. – V. 126. – P. 1–9
- 46 Raghuvver, C.S. Pyridine hydrodenitrogenation kinetics over a sulphided NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst / C.S. Raghuvver, J.W. Thybaut, G.B. Marin // *Fuel.* – 2016. – V. 171. – P. 253–262
- 47 Gutiérrez, O.Y. Ring opening of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline and decahydroquinoline on MoS₂/ γ -Al₂O₃ and Ni–MoS₂/ γ -Al₂O₃ / O.Y. Gutiérrez, A. Hrabar, J. Hein, Y. Yu, J. Han, J.A. Lercher // *J. Catal.* – 2012. – V. 295. – P. 155–168
- 48 Tao, X. Inhibiting effects of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of straight-run gas oil over a NiW/Al₂O₃ catalyst / X. Tao, Y. Zhou, Q. Wei // *Fuel.* – 2017. – V. 188. – P. 401–407
- 49 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.

- 50 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
- 51 McIlvried, H.G. Kinetics of the Hydrodenitrication of Pyridine / H.G. McIlvried // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* – 1971. – V. 10. – P. 125–130
- 52 Hanlon, R.T. Effects of P_{H_2S} , P_{H_2} , and P_{H_2S}/P_{H_2} on the hydrodenitrogenation of pyridine / R.T. Hanlon // *Energy Fuels*. – 1987. – V. 1. – P. 424–430
- 53 Anabtawi, J.A. Hydrogenation of pyridine over NiW/ Al_2O_3 / J.A. Anabtawi, R.S. Mann, K.C. Khulbe // *J. Catal.* – 1980. – V. 63. – P. 456–462
- 54 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
- 55 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
- 56 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
- 57 Jian, M. Preparation of uniformly dispersed MoP/ Al_2O_3 / M. Jian, R. Prins // *Bull. Soc. Chim. Belg.* – 1995. – V. 104. – I. 4–5. – P. 225–230
- 58 Jian, M. Kinetic modelling of HDN reaction over (Ni)Mo(P)/ Al_2O_3 / M. Jian, R. Prins // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1997. – V. 106. – P. 415–420.
- 59 Jian, M. Existence of different catalytic sites in HDN catalysts / M. Jian, R. Prins // *Catal. Today*. – 1996. – V. 30. – P. 127–134
- 60 Jian M. Reaction Kinetics of the hydrodenitrogenation of decahydroquinoline over NiMo(P)/ Al_2O_3 catalysts / M. Jian, R. Prins // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1996. – V. 101. – P. 87–96

- 61 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
- 62 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
- 63 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, G. Pirngruber // *Appl. Catal. A.* – 2017. – V. 530. – P. 132–144
- 64 Lélias, M.A. Effect of NTA addition on the structure and activity of the active phase of cobalt-molybdenum sulfide hydrotreating catalysts / M.A. Lélias, P.J. Kooyman, L. Mariey, L. Oliviero, A. Travert, J. van Gestel, J.A.R. van Veen, F. Maugé // *J. Catal.* – 2009. – V. 267. – I. 1. – P. 14–23
- 65 Hrabar, A. Selective poisoning of the direct denitrogenation route in o-propylaniline HDN by DBT on Mo and NiMo/ γ -Al₂O₃ sulfide catalysts / A. Hrabar, J. Hein, O.Y. Gutiérrez, J. Lercher // *J. Catal.* – 2011. – V. 281. – P. 325–338
- 66 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
- 67 Проскуряков В.А. Химия нефти и газа. / В.А. Проскуряков. – Спб.: Химия, 1995. – 448 с.
- 68 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
- 69 Валявин, Г.Г. Место процесса замеленного коксования в схемах современных нефтеперерабатывающих заводов / Г.Г. Валявин, Е.А. Хухрин, К.Г. Валявин // *Хим. Технол. Топл. Масел.* – 2007. – Т. 3. – С. 15–18

- 70 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
- 71 Magendie, G. Effect of acidity, hydrogenating phases and texture properties of catalysts on the evolution of asphaltenes structures during residue hydroconversion / G. Magendie, B. Guichard, D. Espinat // *Catal. Today*. – 2015. – V. 258. – P. 304–318.
- 72 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
- 73 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
- 74 Mandal, P.Ch. Nickel removal from nickel etioporphyrin (Ni-EP) using supercritical water in the absence of catalyst / P.Ch. Mandal, Wahyudiono, M. Sasaki, M. Goto // *Fuel Process. Technol.* – 2012. – V. 104. – P. 67–72
- 75 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
- 76 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.
- 77 Elizalde, I. Modeling the deactivation by metal deposition of heavy oil hydrotreating catalyst / I. Elizalde, J. Ancheyta // *Catal. Today*. – 2014. – V. 220–222. – P. 221–227
- 78 Ranaa, M.S. Carbon and metal deposition during the hydroprocessing of Maya crude oil / M.S. Ranaa, J. Ancheyta, S.K. Sahoo // *Catal. Today*. – 2014. – V. 220–222. – P. 97–105

- 79 Maity, S.K. Study of accelerated deactivation of hydrotreating catalysts by vanadium impregnation method / S.K. Maity, J. Ancheyta, F. Alonso, J.A. Vázquez // *Catal. Today*. – 2008. – V. 130. – P. 405–410
- 80 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
- 81 Elazarifia, N. Hydroprocessing of dibenzothiophene, 1-methylnaphthalene and quinoline over sulfided NiMo-hydroxyapatite-supported catalysts / N. Elazarifia, M.A. Chaouia, A.E. Ouassoulia // *Catal. Today*. – 2004. – V. 98. – P. 161–170
- 82 Schachtl, E. Impact of Ni promotion on the hydrogenation pathways of phenanthrene on MoS₂/γ-Al₂O₃ / E. Schachtl, J.S. Yoo, O.Y. Gutiérrez // *J. Catal.* – 2017. – V. 352. – P. 171–181
- 83 Liu, H. Low temperature catalytic hydrogenation naphthalene to decalin over highly-loaded NiMo, NiW and NiMoW catalysts / H. Liu, Ch. Liu, Ch. Yin // *Catal. Today*. – 2016. – V. 276. – P. 46–54
- 84 Monteiro-Gezork, A.C.A. Hydrogenation of naphthalene on NiMo- Ni- and Ru/Al₂O₃ catalysts: Langmuir–Hinshelwood kinetic modelling / A.C.A. Monteiro-Gezork, R. Natividad, J.M. Winterbottom // *Catal. Today*. – 2008. – V. 130. – P. 471–485
- 85 Felice, L.D. Decalin ring opening over NiWS/SiO₂-Al₂O₃ catalysts in the presence of H₂S / L.D. Felice, N. Catherin, L. Piccolo // *Appl. Catal. A*. – 2016. – V. 512. – P. 43–51
- 86 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
- 87 Nikulshin, P. Pimerzin et. al. Selective hydrotreating of FCC gasoline over KCoMoP/Al₂O₃ catalysts prepared with H₃PMo₁₂O₄₀: Effect of metal loading / P.

- Nikulshin, D. Ishutenko, Yu. Anashkin, A. Mozhaev, A. Pimerzin // *Fuel*. – 2016. – V. 182. – P. 632–639
- 88 Жоров Ю.М. Расчеты и исследования химических процессов нефтепереработки. / Ю. М. Жоров. – М.: Химия, 1973. – 213 с.
- 89 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, K. Yoshikawa // *Fuel*. – 2017. – V. 206. – P. 628–637
- 90 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, J.-S. Han, K.-H. Lee, J.-S. Lee // *Fuel*. – 2016. – V. 174. – P. 107–113
- 91 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
- 92 Guo, T. Direct deoxygenation of lignin model compounds into aromatic hydrocarbons through hydrogen transfer reaction / T. Guo, Q. Xia, Y. Shao, X. Liu, Y. Wang // *Appl. Catal. A*. – 2017. – V. 547. – P. 30–36
- 93 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
- 94 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
- 95 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, Z. Wang, J. Li, T. Zhao, H. Lin, C. Chen // *Appl. Catal. A*. – 2018. – V. 566. – P. 146–154
- 96 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, L. Stevens // *Fuel*. – 2018. – V. 234. – P. 364–370
- 97 Kibsgaard, J. Comparative atomic-scale analysis of promotional effects by late 3d-transition metals in MoS₂hydrotreating catalysts / J. Kibsgaard, A. Tuxen, K.G. Knudsen, M. Brorson, H. Topsøe, E. Lægsgaard, J.V. Lauritsen, F. Besenbacher // *J. Catal.* – 2010. – V. 272. – P. 195–203
- 98 Olivas, A. Performance of unsupported Ni(Co,Fe)/MoS₂ catalysts in hydrotreating reactions / A. Olivas, T.A. Zepeda, I. Villalpando, S. Fuentes // *Catal. Commun.* – 2008. – V. 9. – P. 1317–1328
- 99 Grønborg, S.S. Atomic scale analysis of sterical effects in the adsorption of 4,6-dimethyldibenzothiophene on a CoMoS hydrotreating catalyst / S.S. Grønborg, M. Šaric, P.G. Moses, J. Rossmeisl, J.V. Lauritsen // *J. Catal.* – 2016. – V. 344. – P. 121–128
- 100 Daudin, A. Microkinetic interpretation of HDS/HYDO selectivity of the transformation of a model FCC gasoline over transition metal sulfides / A. Daudin, A.F. Lamic, G. Perot, S. Brunet, P. Raybaud, C. Bouchy // *Catal. Today*. – 2008. – V. 130. – P. 221–230
- 101 Li, P. Selective hydrodesulfurization of gasoline on Co/MoS₂ ± x catalyst: Effect of sulfur defects in MoS₂±x / P. Li, X. Liu, C. Zhang, Y. Chen, B. Huang, T. Liu, Z. Jiang, C. Li // *Appl. Catal. A*. – 2016. – V. 524. – P. 66–76
- 102 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, E.M. Rivera-Muñoz // *Appl. Catal. B*. – 2012. – V. 125. – P. 473 – 485.
- 103 Li, P. Highly selective hydrodesulfurization of gasoline on unsupported Co-Mo sulfide catalysts: Effect of MoS₂ morphology / P. Li, Y. Chen, C. Zhang, B. Huang, X. Liu, T. Liu, Z. Jiang, C. Li // *Appl. Catal. A*. – 2017. – V. 533. – P. 99–108

- 104 Afanasiev, P. Calculation of MoS₂ slabs morphology descriptors from transmission electron microscopy data revisited. Case study of the influence of citric acid and treatment conditions on the properties of MoS₂/Al₂O₃ / P. Afanasiev // *Appl. Catal. A.* – 2017. – V. 529. – P. 10–19
- 105 Sharifvaghefi, S. New insights on the role of H₂S and sulfur vacancies on dibenzothiophene hydrodesulfurization over MoS₂ edges / S. Sharifvaghefi, B. Yang, Y. Zheng // *Appl. Catal. A.* – 2018. – V. 566. – P. 164–173
- 106 Chen, J. Effect of high pressure sulfidation on the morphology and reactivity of MoS₂ slabs on MoS₂/Al₂O₃ catalyst prepared with citric acid / J. Chen, E.D. Garcia, E. Oliviero, L. Oliviero, F. Maugé // *J. Catal.* – 2016. – V. 339. – P. 153–162
- 107 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 // *Catal. Today.* – 2008. – V. 130. – P. 160–169
- 108 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, C. Dupont, P. Raybaud, S. Brunet // *Appl. Catal. B.* – 2016. – V. 183. – P. 317–327
- 109 Pelardy, F. Sensitivity of supported MoS₂-based catalysts to carbon monoxide for selective HDS of FCC gasoline: Effect of nickel or cobalt as promoter / F. Pelardy, A.S. dos Santos, A. Daudin, E. Devers, T. Belin, S. Brunet // *Appl. Catal. B.* – 2017. – V. 206. – P. 24–34
- 110 Bara, C. Surface-dependent sulfidation and orientation of MoS₂ slabs on alumina-supported model hydrodesulfurization catalysts / C. Bara, A.-F. Lamic-Humblot, E. Fonda, A.-L. Taleb, E. Devers, M. Digne, G.D. Pirngruber, X. Carrier // *J. Catal.* – 2016. – V. 344. – P. 591–605

- 111 Díaz-García, L. Electronic binding of sulfur sites into $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ supports for NiMoS configuration and their application for Hydrodesulfurization / L. Díaz-García, V. Santes, T. Viveros-García // *Catal. Today.* – 2016. – V. 282. – P. 230–239
- 112 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, T. Zepeda, D.H. Galván, J.A.L. Reyes, S. Fuentes // *Appl. Catal. B.* – 2018., V.238. – P. 480–490
- 113 Trejo, F. Influence of support and supported phases on catalytic functionalities of hydrotreating catalysts / F. Trejo, M.S. Rana, J. Ancheyta, S. Chávez // *Fuel.* – 2014. – V. 138. – P. 104–110
- 114 Leyva, C. Activity and surface properties of NiMo/SiO₂–Al₂O₃ catalysts for hydroprocessing of heavy oils / C. Leyva, J. Ancheyta, A. Travert, F. Maugé, L. Mariey // *Appl. Catal. A.* – 2012. – V. 425– 426. – P. 1– 12
- 115 Kaluza, L. High-activity MgO-supported CoMo hydrodesulfurization catalysts prepared by non-aqueous impregnation / L. Kaluza, D. Gulková, Z. Vít, M. Zdražil // *Appl. Catal. B.* – 2015. – V. 162. – P. 430–436
- 116 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, M. Breyse, F. Mauge, M. Vrinat // *J. Catal.* – 2003. – V. 220. – P. 433–441
- 117 Vázquez-Salas, P.J. Enhancement of dibenzothiophene hydrodesulphurization via hydrogenation route on NiMoW catalyst supported on HMS modified with Ti / P.J. Vázquez-Salas, R. Huirache-Acuña, T.A. Zepeda // *Catal. Today.* – 2018. – V. 305. – P. 65–74
- 118 Yang, L. Monolayer MoS₂ anchored on reduced graphene oxide nanosheets for efficient hydrodesulfurization / L. Yang, X. Wang, Y. Liu, Z. Yu, J. Liang, B. Chen, C. Shi, S. Tian, X. Li, J. Qiu // *Appl. Catal. B.* – 2017. – V. 200. – P. 211–221

- 119 Dugulan, A.I. On the structure and hydrotreating performance of carbon-supported 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
- 120 Pinilla, J.L. Carbon nanofibres coated with Ni decorated MoS₂ nanosheets as catalyst for vacuum residue hydroprocessing / J.L. Pinilla, H. Purón, D. Torres, S. Llobet, R. Moliner, I. Suelves, M. Millán // *Appl. Catal. B.* – 2014. – V. 148–149. – P. 357–365
- 121 Han, W. Effects of the support Brønsted acidity on the hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation activity of sulfide NiMo/Al₂O₃ catalysts / W. Han, H. Nie, X. Long, M.-f. Li, Q. Yang, D. Li // *Catal. Today.* – 2017. – V. 292. – P. 58–66
- 122 Han, W. Preparation of F-doped MoS₂/Al₂O₃ catalysts as a way to understand the electronic effects of the support Brønsted acidity on HDN activity / W. Han, H. Nie, X. Long, M.-f. Li, Q. Yang, D. Li // *J. Catal.* – 2016. – V. 339. – P. 135–142
- 123 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, X. Long, J. van Gestel, F. Maugé // *J. Catal.* – 2016. – V. 344. – P. 420–433
- 124 Chen, Y. Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT on multi-metallic bulk catalyst NiAlZnMoW: effect of Zn / Y. Chen, L. Wang, X. Liu, T. Liu, B. Huang, P. Li, Z. Jiang, C. Li // *Appl. Catal. A.* – 2015. – V. 504. – P. 319–327
- 125 Vatutina, Yu.V. Influence of boron addition to alumina support by kneading on morphology and activity of HDS catalysts / Yu.V. Vatutina, O.V. Klimov, K.A. Nadeina, I.G. Danilova, E. Yu. Gerasimov, I.P. Prosvirin, A.S. Noskov // *Appl. Catal. B.* – 2016. – V. 199. – P. 23–32
- 126 Klimov, O.V. CoMoB/Al₂O₃ catalysts for hydrotreating of diesel fuel. The effect of the way of the boron addition to a support or an impregnating solution / O.V. Klimov, Yu.V. Vatutina, K.A. Nadeina, M. Kazakov, E. Gerasimov, I. P. Prosvirin, T. Larina, A. Noskov // *Catal. Today.* – 2018. – V. 305. – P. 192–202

- 127 Chen, W. Effect of modification of the alumina acidity on the properties of supported Mo and CoMo sulfide catalysts / W. Chen, F. Maugé, J. Gestel, H. Nie, D. Li, X. Long // *J. Catal.* – 2013. – V. 304. – P. 47–62
- 128 Huirache-Acuña, R. Characterization and HDS activity of sulfided CoAMoAW/SBA-16 catalysts: Effects of P addition and Mo/(Mo +W) ratio / R. Huirache-Acuña, B. Pawelec, E.M. Rivera-Muñoz, R. Guil-López, L.G. Fierro José // *Fuel.* – 2017. – V. 198. – P. 145–158
- 129 Pawelec, B. Impact of preparation method and support modification on the activity of mesoporous hydrotreating CoMo catalysts / B. Pawelec, T. Halachev, A. Olivas, T.A. Zepeda // *Appl. Catal. A.* – 2008. – V. 348. – I. 1. – P. 30–41
- 130 Maity, S.K. Effect of preparation methods and content of phosphorus on hydrotreating activity / S.K. Maity, G.A. Flores, J. Ancheyta, M.S. Rana // *Catal. Today.* – 2008. – V. 130. – P. 374–381
- 131 Achchar, M. New apatite-based supports prepared by industrial phosphoric acid for HDS catalyst synthesis / M. Achchar, C. Lamonier, A. Ezzamarty, M. Lakhdar, J. Leglise, E. Payen // *C. R. Chim.* – 2009. – V. 12. – I. 6-7. – P. 677-682
- 132 Klimov, O.V. CoMo/Al₂O₃hydrotreating catalysts of diesel fuel with improved hydrodenitrogenation activity / O.V. Klimov, K.A. Nadeina, Yu. V. Vatutina, E.A. Stolyarova, I.G. Danilova, E. Yu. Gerasimov, I.P. Prosvirin, A.S. Noskov // *Catal. Today.* – 2018. – V. 307. – P. 73–83
- 133 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, R. Guil-Lopez, B. Pawelec. // *Fuel.* – 2011. – V. 90. – P. 2726–2737
- 134 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, J.N. Diaz de Leon // *Appl. Catal. B.* – 2016. – V. 180. – P. 569–579

- 135 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
- 136 Klimova, T. Development of new NiMo/ γ -alumina catalysts doped with noble metals for deep HDS / T. Klimova, P.M. Vara, I.P. Lee // *Catal. Today.* – 2010. – V. 150. – P. 171–178
- 137 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 / P.A. Nikulshin, N.N. Tomina, A.A. Pimerzin, I. S. Mashkovsky, A.Yu. Stakheev, V. Kogan // *Appl. Catal. A.* – 2011. – V. 393. – P. 146–152
- 138 Alsalmeh, A. Efficient Ni–Mo hydrodesulfurization catalyst prepared through Keggin polyoxometalate / A. Alsalmeh, N. Alzaqri, A. Alsalmeh, M.R.H. Siddiqui, A. Alotaibi, E.F. Kozhevnikova, I.V Kozhevnikov // *Appl. Catal. B.* – 2016. – V. 182. – P. 102–108
- 139 Liang, J. Efficient hydrodesulfurization catalysts derived from Strandberg PAMoANi polyoxometalates / J. Liang, M. Wu, P. Wei, J. Zhao, H. Huang, C.-F. Li, Y. Lu, Y. Liu, C. Liu // *J. Catal.* – 2018. – V. 358. – P. 155–167
- 140 Soni, K. Hydrotreating of coker light gas oil on Ti-HMS supported heteropolytungstic acid catalysts / K. Soni, P.E. Boahene, K. Ch. Mouli, A.K. Dalai, J. Adjaye // *Appl. Catal. A.* – 2011. – V. 398. – P. 27–36
- 141 North, J. Efficient hydrodesulfurization catalysts based on Keggin polyoxometalates / J. North, O. Poole, A. Alotaibi, H. Bayahia, E.F. Kozhevnikova, A. Alsalmeh, M.R.H. Siddiqui, I. Kozhevnikov // *Appl. Catal. A.* – 2015. – V. 508. – P. 16–24
- 142 Tayeb, K.B. Active phase genesis of NiW hydrocracking catalysts based on nickel salt heteropolytungstate: Comparison with reference catalyst / K.B. Tayeb, C. Lamonier, Ch. Lancelot, M. Fournier, A. Bonduelle-Skrzypczak, F. Bertoncini // *Appl. Catal. B.* – 2012. – V. 126. – P. 55– 63

- 143 Méndez, F.J. Mesoporous catalysts based on Keggin-type heteropolyacids supported on MCM-41 and their application in thiophene hydrodesulfurization / F.J. Méndez, A. Llanos, M. Echeverría, R. Jáuregui, Y. Villasana, Y. Díaz, G. Liendo-Polanco, M.A. Ramos-García, T. Zoltan, J.L. Brito // *Fuel*. – 2013. – V. 110. – P. 249–258
- 144 Huang, T. Effects of concentration and microstructure of active phases on the selective hydrodesulfurization performance of sulfided CoMo/Al₂O₃ catalysts / T. Huang, J. Xu, Y. Fan // *Appl. Catal. B*. – 2018. – V. 220. – P. 42–56
- 145 Yu, G. A novel method for preparing well dispersed and highly sulfide NiW hydrodenitrogenation catalyst / G. Yu, Y. Zhou, Q. Wei, X. Tao, Q. Cui A // *Catal. Commun.* – 2012. – V. 23. – P. 48–53
- 146 Mazoyer, P. Role of chelating agent on the oxidic state of hydrotreating catalysts / P. Mazoyer, C. Geantet, F. Diehl, S. Loridant, M. Lacroix // *Catal. Today*. – 2008. – V. 130. – P. 75–79
- 147 Al-Dalama, Kh. Temperature programmed reduction of SiO₂–Al₂O₃ supported Ni, Mo and NiMo catalysts prepared with EDTA / Kh. Al-Dalama, A. Stanislaus // *Thermochim. Acta*. – 2011. – V. 520. – P. 67–74
- 148 Escobar, J. Effect of chelating ligands on Ni–Mo impregnation over wide-pore ZrO₂–TiO₂ / J. Escobar, M.C. Barrera, J.A. Reyes, J. A. Toledo, V. Santés, J. A. Colín // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2008. – V. 287. – P. 33–40
- 149 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 Geste, F. Mauge, J.A.R.van Veen // *Catal. Today*. – 2008. – V. 130. – P. 109–116
- 150 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
- 151 Wang, H. Preparation of highly dispersed W/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts via a microwave hydrothermal method: Effect of oxalic acid / H. Wang, Zh. Liu,

- Y. Wu, Z. Yao, W. Zhao, W. Duan, K. Guo // *Arabian J. Chem.* – 2016. – V. 9. – P. 18–24
- 152 Wang, H. Preparation of hydrotreating catalysts via an oxalic acid-assisted hydrothermal deposition method / H. Wang, Y. Fan, G. Shi, H. Liu, X. Bao // *J. Catal.* – 2008. – V. 260. – P. 119–127
- 153 Yin, H.-l. Study on the structure of active phase in NiMoP impregnation solution using Laser Raman spectroscopy. II. Effect of organic additives / H.-l. Yin, T. Zhou, Y. Liu, Y. Chai, C. Liu // *J. Fuel Chem. Technol.* – 2011. – V. 39, I. 2. – P. 109-114
- 154 Pimerzin, Al. Comparison of citric acid and glycol effects on the state of active phase species and catalytic properties of CoPMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts / Al. Pimerzin, A. Mozhaev, A. Varakin, K. Maslakov, P. Nikulshin // *Appl. Catal. B.* – 2017. – V. 205. – P. 93–103
- 155 Palcheva, R. NiMo catalysts supported on the Nb modified mesoporous SBA-15 and HMS: Effect of thioglycolic acid addition on HDS / R. Palcheva, L. Kaluza, L. Dimitrov, G. Tyuliev. G. Avdeev. K. Jiráťová, A. Spojakina // *Appl. Catal. A.* – 2016. – V. 520. – P. 24–34
- 156 Frizi N., Blanchard P., Payen E. Genesis of new gas oil HDS catalysts: Study of their liquid phase sulfidation / N. Frizi, P. Blanchard, E. Payen, P. Baranek, C. Lancelot, M. Rebeilleau, C. Dupuy, J. P. Dath // *Catal. Today.* – 2008. – V. 130. – P. 32–40
- 157 Frizi, N. Genesis of new HDS catalysts through a careful control of the sulfidation of both Co and Mo atoms: Study of their activation under gas phase / N. Frizi, P. Blanchard, E. Payen, P. Baranek, M. Rebeilleau, C. Dupuy, J. P. Dath // *Catal. Today.* – 2008. – V. 130. – P. 272–282
- 158 Tao, X. Effect of morphology properties of NiW catalysts on hydrodesulfurization for individual sulfur compounds in fluid catalytic cracking diesel / X. Tao, Y. Zhou, Q. Wei, G. Yu, Q. Cui, J. Liu, T. Liu // *Fuel Process. Technol.* – 2014. – V. 118. – P. 200–207

- 159 Chen, J. Effect of high pressure sulfidation on the morphology and reactivity of MoS₂ slabs on MoS₂/Al₂O₃ catalyst prepared with citric acid / J. Chen, E.D. Garcia, E. Oliviero, L. Oliviero, F. Maugé // *J. Catal.* – 2016. – V. 339. – P. 153–162
- 160 Li, H. Essential role of citric acid in preparation of efficient NiW/Al₂O₃ HDS catalysts / H. Li, M. Li, Y. Chu, F. Liu, H. Nie // *Appl. Catal. A.* – 2011. – V. 403. – P. 75–82
- 161 Calderón-Magdaleno, M.Á. Effect of the amount of citric acid used in the preparation of NiMo/SBA-15 catalysts on their performance in HDS of dibenzothiophene-type compounds / M.Á. Calderón-Magdaleno, J.A. Mendoza-Nieto, T.E. Klimova // *Catal. Today.* – 2014. – V. 220–222. – P. 78–88
- 162 Escobar, J. Benzothiophene hydrodesulfurization over NiMo/alumina catalysts modified by citric acid. Effect of addition stage of organic modifier / J. Escobar, M.C. Barrera, A.W. Gutiérrez, J.E. Terrazas // *Fuel Process. Technol.* – 2017. – V. 156. – P. 33–42
- 163 Klimov, O.V. Bimetallic Co–Mo complexes: A starting material for high active hydrodesulfurization catalysts / O.V. Klimov, A.V. Pashigreva, G.A. Bukhtiyarova, S.V. Budukva, M.A. Fedotov, D.I. Kochubey, Y.A. Chesalov, V.I. Zaikovskii, A.S. Noskov // *Catal. Today.* – 2010. – V. 150. – P. 196–206
- 164 Pashigreva, A.V. Activity and sulfidation behavior of the CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalyst: The effect of drying conditions / A.V. Pashigreva, G.A. Bukhtiyarova, O.V. Klimov, Yu.A. Chesalov, G.S. Litvak, A.S. Noskov // *Catal. Today.* – 2010. – V. 149. – P. 19–27
- 165 Pereyma, V.Yu. Effect of thermal treatment on morphology and catalytic performance of NiW/Al₂O₃ catalysts prepared using citric acid as chelating agent / V.Yu. Pereyma, O.V. Klimov, I.P. Prosvirin, E. Yu. Gerasimov, S.A. Yashnik, A.S. Noskov // *Catal. Today.* – 2018. – V. 305. – P. 162–170
- 166 Suárez-Toriello, V.A. Influence of the solution pH in impregnation with citric acid and activity of Ni/W/Al₂O₃ catalysts / V.A. Suárez-Toriello, C.E. Santolalla-

- Vargas, J.A. de los Reyes, A. Vázquez-Zavala, M. Vrinat, C. Geantet // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2015. – V. 404–405. – P. 36–46
- 167 Yin, Ch. Liu Study for the production of ultra-low sulfur gas oils on a highly loaded NiMoW catalyst / Ch. Yin, H. Liu, L. Zhao, B. Liu, S. Xue, N. Shen, Y. Liu, Y. Li, C. Liu // *Catal. Today.* – 2016. – V. 259. – P. 409–416
- 168 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-Núñez, T.A. Zepeda, S. Fuentes, A. Echavarría // *Appl. Catal. B.* – 2014. – V. 148–149. – P. 221–230
- 169 Zhang, B.S. Electron microscopy investigation of the microstructure of unsupported Ni–Mo–W sulfide / B.S. Zhang, Y.J. Yi, W. Zhang, C.H. Liang, D.S. Su // *Mater. Charact.* – 2011. – V. 62. – P. 684 – 690
- 170 Nikulshina, M. MoW synergetic effect supported by HAADF for alumina-based catalysts prepared from mixed $\text{SiMo}_n\text{W}_{12-n}$ heteropolyacids / M. Nikulshina, A. Mozhaev, Ch. Lancelot, M. Marinova, P. Blanchard, E. Payen, C. Lamonier, P. Nikulshin // *Appl. Catal. B.* – 2018. – V. 224. – P. 951–959
- 171 Yi, Y. Unsupported NiMoW sulfide catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene by thermal decomposition of thiosalts / Y. Yi, B. Zhang, X. Jin, L. Wang, C. T. Williams, G. Xiong, D. Su, Ch. Liang // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2011. – V. 351. – P. 120–127
- 172 Obeso-Estrella, R. Effect of partial Mo substitution by W on HDS activity using sulfide CoMoW/ Al_2O_3 – TiO_2 catalysts / R. Obeso-Estrella, J.L.G. Fierro, J.N. Díaz de León, S. Fuentes, G. Alonso-Nuñez, E. Lugo-Medina, B. Pawelec, T.A. Zepeda // *Fuel.* – 2018. – V. 233. – P. 644–657
- 173 Klimov, O.V. CoNiMo/ Al_2O_3 catalysts for deep hydrotreatment of vacuum gasoil / O.V. Klimov, K.A. Nadeina, P.P. Dik, G.I. Koryakina, V.Yu. Pereyma, M.O. Kazakov, S.V. Budukva, E.Yu. Gerasimov, I.P. Prosvirin, D.I. Kochubey, A.S. Noskov // *Catal. Today.* – 2016. – V. 271. – P. 56–63

- 174 Badoga, S. Effect of synthesis technique on the activity of CoNiMo tri-metallic catalyst for hydrotreating of heavy gas oil / S. Badoga, A. Ganesan, A.K. Dalai, Sh. Chand // *Catal. Today*. – 2017. – V. 291. – P. 160–171
- 175 Amaya, S.L. Influence of the sulfidation temperature in a NiMoW catalyst derived from layered structure $(\text{NH}_4)\text{Ni}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})(\text{MoO}_4)_2$ / S.L. Amaya, G. Alonso-Núñez, J. Cruz-Reyes, S. Fuentes, A. Echavarría // *Fuel*. – 2015. – V. 139. – P. 575–583
- 176 Yin, Ch. Influence of sulfidation conditions on morphology and hydrotreating performance of unsupported Ni–Mo–W catalysts / Ch. Yin, Y. Wang, Sh. Xue, H. Liu, H. Li, Ch. Liu // *Fuel*. – 2016. – V. 175. – P. 13–19
- 177 Ho, T.C. Hydroprocessing on chromium-containing metal sulfide catalysts / T.C. Ho, W.H. Pan, A.J. Jacobson, R.R. Chianelli // *Appl. Catal. A*. – 2012. – V. 421–422. – P. 38–47
- 178 Chen, Y. A new multi-metallic bulk catalyst with high hydrodesulfurization activity of 4,6–DMDBT prepared using layered hydroxide salts as structural templates / Y. Chen, L. Wang, Y. Zhang, T. Liu, X. Liu, Z. Jiang, C. Li // *Appl. Catal. A*. – 2014. – V. 474. – P. 69–77
- 179 Guzmán, M.A. Removal of refractory S-containing compounds from liquid fuels over P-loaded NiMoW/SBA-16 sulfide catalysts / M.A. Guzmán, R. Huirache-Acuña, C.V. Loricera, J.R. Hernández, J.N. Díaz de León, J.A. de los Reyes, B. Pawelec // *Fuel*. – 2013. – V. 103. – P. 321–333
- 180 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, D. Solís-Casados, T. Klimova // *Fuel*. – 2013. – V. 110. – P. 268–277
- 181 Liu, H. Synthesis, characterization and hydrodesulfurization properties of nickel–copper–molybdenum catalysts for the production of ultra-low sulfur diesel / H. Liu, Ch. Yin, H. Li, B. Liu, X. Li, Y. Chai, Y. Li, Ch. Liu // *Fuel*. – 2014. – V. 129. – P. 138–146

- 182 Mingfeng, L. The relation between morphology of (Co)MoS₂ phases and selective hydrodesulfurization for CoMo catalysts / L. Mingfeng, L. Huifeng, J. Feng, Y. Chu, H. Nie // Catal. Today. –2010. – V. 149. – P. 35–39
- 183 ГОСТ 3900-85. «Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности». – Вед. 1985-12-20. – М.: МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ: Издательство стандартов, 1991. – 36 с.
- 184 ГОСТ 2177-99. «Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава». – Вед. 2001-01-01. – Минск: МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1999. – 25 с
- 185 ГОСТ 32332-2013. «Нефтепродукты. Определение коксового остатка по Рамсботтому». – Вед. 2015-01-01. – Минск: МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ: Издательство стандартов, 2015. – 29 с.
- 186 ASTM D-4249 (2005). Standard test method for enumeration of candida albicans in water
- 187 ASTM D-5453-19a. Standard test method for determination of total sulfur in light Hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel, and engine oil by ultraviolet fluorescence
- 188 ASTM D-4629-12 (2017). Standard test method for trace nitrogen in liquid petroleum hydrocarbons by syringe/inlet oxidative combustion and chemiluminescence detection
- 189 Белянин Б.В., Эрих В.Н., Корсаков В.Г. Технический анализ нефтепродуктов и газа. / Б.В. Белянин, В.Н. Эрих, В.Г. Копсаков. – Л.: Химия, 1986. – 184 с.
- 190 Солманов П.С. Совместная гидроочистка дистиллятов замедленного коксования с дизельной фракцией (вакуумным газойлем) на сульфидных Ni(Co)-Mo(W)/Al₂O₃ катализаторах. Дисс. ... канд. хим. наук. 02.00.13 / Солманов Павел Сергеевич. – Самара: СамГТУ, 2014. – 142 с.

- 191 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, I.I. Zanozina, A.A. Pimerzin, S.P. Verevkin // *React. Kinet., Mech. Catal.* – 2020. – V. 129. – P. 253–264
- 192 Boldushevskii, R.E. Effect of the Texture and Acidity of a Zeolite-Containing Support on the Activity and Selectivity of NiMoS Catalysts in Hydrogenation and Hydrocracking Reactions / R.E. Boldushevskii, A.V. Mozhaev, A.V. Yusovskii, V.S. Dorokhov, A.I. Guseva, P.A. Nikul'shin // *Pet. Chem.* – 2019. – V. 59. – I. 5. – P. 511–517
- 193 La Parola, V. CoMo catalysts supported on aluminosilicates: synergy between support and sodium effects / V. La Parola, G. Deganello, A.M. Venezia // *Appl. Catal. A.* – 2004. – V. 260. – P. 237–247
- 194 Mey, D. HDS of a model FCC gasoline over a sulfided CoMo/Al₂O₃ catalyst: Effect of the addition of potassium / D. Mey, S. Busnet, C. Canaff, F. Maugé, C. Bouchy, F. Diehl // *J. Catal.* – 2004. – V. 227. – P. 436–447
- 195 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.
- 196 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.
- 197 Ройтер В.А. Каталитические свойства веществ. / В.А. Ройтер. – Киев: Наукова Думка. – 1968. – 1464 с.
- 198 Cocchetto, J.F. Chemical equilibria among quinoline and its reaction products in hydrodenitrogenation / J.F. Cocchetto, Ch.N. Satterfield // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* – 1981 – V. 20. – P. 49–53

- 199 Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. / А.В. Киселев, В.И. Лыгин. – М.: Наука, 1972. – 340 с.
- 200 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. Catal. Lett.* – 1985. – V. 29. – P. 15-20
- 201 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, L. Chen-guang // *J. Fuel Chem. Technol.* – 2008. – V. 36. – P. 684–690
- 202 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. A.* – 2006. – V. 315. – P. 35–43
- 203 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
- 204 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
- 205 Nikulshina, M. Enhancing the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene through the use of mixed MoWS₂ phase evidenced by HAADF / M. Nikulshina, A. Mozhaev, C. Lancelot, P. Blanchard, M. Marinova, C. Lamonier, P. Nikulshin // *Catal. Today.* – 2019. – V. 329. – P. 24–34
- 206 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
- 207 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
- 208 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, N.N. Rozhdestvenskaya // Appl. Catal. – 2003. – V. 251. – P. 187–198
- 209 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. Ma, X. Song // Catal. Today. – 2003. – V. 86. – P. 265–275
- 210 Laredo, G.C. Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene / G.C. Laredo, J.A. De los Reyes, J.L. Cano, J.J. Castillo // Appl. Catal. A. – 2001. – V. 207. – P. 103–112
- 211 Laredo, G.C. Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene: Part 2 / G.C. Laredo, E. Altamirano, J.A. De los Reyes // Appl. Catal. A. – 2003. – V. 243. – P. 207–214
- 212 Laredo, G. C. Inhibition effects observed between dibenzothiophene and carbazole during the hydrotreating process / G.C. Laredo, A. Montesinos, J.A. De los Reyes // Appl. Catal. A. – 2004. – V. 265. – P. 171–183
- 213 Rabarihoela-Rakotovaо, V. Effect of acridine and of octahydroacridine on the HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene catalyzed by sulfided NiMoP/Al₂O₃ / V. Rabarihoela-Rakotovaо, S. Brunet, G. Berhault, G. Perot, F. Diehl // Appl. Catal. A. – 2004. – V. 267. – P. 17–25
- 214 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.

- 215 Солманов П.С. Влияние содержания фосфора в носителе четырехкомпонентных NiMoW/P–Al₂O₃-катализаторов гидроочистки на их гидродесульфуризирующую и гидрирующую активности / П.С. Солманов, Н.М. Максимов, В.В. Тимошкина, Н.Н. Томина, А.А. Пимерзин // Нефтехимия. – 2019. – Т. 59. – № 2. – С. 194–199
- 216 Солманов, П.С. NiMoW/P-Al₂O₃ катализаторы гидроочистки: влияние соотношения Mo/W на гидродесульфуризирующую и гидрирующую активности / П.С. Солманов, Н.М. Максимов, Н.Н. Томина, Ю.В. Еремина, В.В. Тимошкина, А.А. Пимерзин, С.П. Веревкин // Журн. прикл. Химии. – 2018. – Т. 91. – С. 1180-1187
- 217 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, K. Müller, P. Wasserscheid // Int. J. Hydrogen Energy. – 2016. – V. 41. – P. 1010–1017
- 218 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
- 219 Ouafi, D. IR study of adsorbed piperidine dehydrogenation on oxidic or sulfided Ni-W/Al₂O₃ catalysts / D. Ouafi, F. Mauge, J.C. Duchet, J.C. Lavalley // React. Kinet. Catal. Lett. – 1989. – V. 38. – P. 95–101
- 220 Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. / Н.Н. Лебедев, М.Н. Манаков, В.Ф. Швец. – М.: Химия, 1984. – 376 с.
- 221 Сергиенко С.Р. Высокмолекулярные соединения нефти. / С.Р. Сергиенко. – М.: Химия, 1964. – 542 с.
- 222 Томина Н.Н. Закономерности превращения сернистых соединений и ненасыщенных углеводородов нефтяных фракций в присутствии катализаторов на основе гетерополисоединений Mo(W). Дисс. ... докторская: 02.00.13 / Томина Наталья Николаевна. – Самара СамГТУ, 2009. – 351 с.

- 223 Мейерс Р.А. Основные процессы нефтепереработки. Справочник: пер. с англ. 3-го изд./ Р. А. Мейерс, под ред. О.Ф. Глаголевой, О.П. Лыкова. — СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. — 944 с.
- 224 Алиев Р.Р. Катализаторы и процессы переработки нефти. / Р.Р. Алиев. — М.: ВНИИ НП, 2010. — 304 с.
- 225 Радченко Е.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. / Е.Д. Радченко, Б.К. Нефедов, Р.Р. Алиев. — М.: Химия, 1987. — 224 с.
- 226 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
- 227 Callant, M. Effect of the H₂S and H₂ partial pressure on the hydrodenitrogenation (HDN) of aniline and indole over a NiMoP- γ Al₂O₃ / M. Callant, K.A. Holder, P. Grange, B. Delmon // *Bull. Soc. Chim. Belg.* – 1995. – V. 104. – I. 4–5. – P. 245–252
- 228 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, J.S. Huang, X.X. Guo // *Catal. Lett.* – 1995. – V. 35. – P. 233–243
- 229 Zhang, X. Aromatic fuel production from phenolics by catalytic hydrodeoxygenation over novel Mo-based catalyst / X. Zhang, Q. Liu, Q. Zhang, Q. Liu, L. Chen, Y. Li, C. Wang, L. Ma // *Energy Procedia.* – 2019. – V. 158. – P. 984-990
- 230 Никитина Е.А. Гетерополисоединения / Е.А. Никитина. — М.: Госхимиздат, 1962. — 326 с.
- 231 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, L-F. Zhao // *J. Fuel Chem. Technol.* – 2016. – V. 44. – P. 1326-1333

- 232 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, W-S. Zeng, J-Y. Lu // J. Fuel Chem. Technol. – 2019. – V. 47. – P. 1053-1066
- 233 Mangnus, P. J. Structure of phosphorus containing CoO-MoO₃/Al₂O₃ catalysts / P.J. Mangnus, J.A.R. Van Veen, S. Eijsbouts, V.H.J. de Beer, J.A. Moulijn // Appl. Catal. – 1990. – V. 61. – P. 99–122
- 234 Yang, X.-L. Characterization and catalytic behavior of highly active tungsten-doped SBA-15 catalyst in the synthesis of glutaraldehyde using an anhydrous approach / X.-L. Yang, W.-L. Dai, R. Gao, K. Fan // J. Catal. – 2007. – V. 249. – P. 278–288
- 235 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, F. Guo, W. Zhang, L.-F. Zhao // J. Fuel Chem. Technol. – 2015. – V. 43. – P. 74–80
- 236 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
- 237 Iwamoto, R. Influence of phosphorus on the properties of alumina-based hydrotreating catalysts // Adv. Catal. – 1999. – V. 44. – P. 417-503
- 238 Масагутов, Р.М. Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии / Р.М.Масагутов, Б.Ф.Морозов, Б.И.Кутепов. – М.: Химия. – 1987. – 144 с.

Автор выражает благодарность сотрудникам кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» за помощь в проведении круглосуточных испытаний.