

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Самарский государственный технический университет»

На правах рукописи

ТИМОШКИНА
Виктория Владимировна

**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ГИДРОДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ И
ГИДРОГЕНОЛИЗА КОМПОНЕНТОВ СРЕДНИХ ДИСТИЛЛЯТОВ НА
МОДИФИЦИРОВАННЫХ СУЛЬФИДНЫХ $CoMo/Al_2O_3$
КАТАЛИЗАТОРАХ**

1.4.12. Нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
к.х.н. Пимерзин А.А.

САМАРА – 2023

Содержание

Введение	6
Глава 1. Литературный обзор	13
1.1 Роль гидроочистки в производстве нефтяных топлив	13
1.1.1 Современное состояние процесса и пути его интенсификации	13
1.1.2 Химические реакции, протекающие в процессе гидроочистки дизельных фракций	16
1.2 Катализаторы гидроочистки: состав, структура, свойства	22
1.2.1 Активная фаза катализаторов гидроочистки	23
1.3 Современные способы синтеза катализаторов гидроочистки	26
1.3.1 Носители катализаторов	26
1.3.2 Неорганические модифицирующие добавки	27
1.3.3 Оксидные предшественники катализаторов гидроочистки	31
1.3.4 Модифицирование катализаторов органическими комплексообразователями	34
Глава 2. Объекты и методы исследования	37
2.1 Приготовление катализаторов	37
2.1.1 Синтез прекурсоров активной фазы катализаторов	37
2.1.2 Синтез катализаторов	41
2.2 Исследование физико-химических свойств катализаторов	42
2.3 Исследование каталитических свойств катализаторов	44
2.3.1 Исследование каталитических свойств в реакциях гидрогенолиза модельных соединений	44
2.3.2 Исследование каталитических свойств в процессе гидроочистки нефтяных фракций	47
Глава 3. Изучение гидрокаталитических превращений дибензотиофена и нафталина в присутствии V-содержащих катализаторов.	51
3.1 Исследование реакций гидрогенолиза дибензотиофена и гидрирования нафталина в присутствии PVMo катализаторов	51
3.1.1 Физико-химические свойства $PV_xMo_{12-x}/\gamma-Al_2O_3$ катализаторов	51
3.1.2 Каталитическая активность $PV_xMo_{12-x}/\gamma-Al_2O_3$ катализаторов	54
3.2 Исследование реакций гидрогенолиза дибензотиофена и гидрирования нафталина в присутствии промотированных CoPVMo катализаторов	57

3.2.1 Физико-химические свойства $\text{CoPV}_x\text{Mo}_{12-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x=1-3$) катализаторов	57
3.2.2 Каталитическая активность $\text{Co-PV}_x\text{Mo}_{12-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x=1-3$) катализаторов	60
Выводы к главе 3	62
Глава 4. Изучение гидрокаталитических превращений дибензотиофена и нафталина в присутствии Nb-содержащих катализаторов.	64
4.1 Исследование реакций гидрогенолиза дибензотиофена и гидрирования нафталина в присутствии PNbMo катализаторов.....	64
4.1.1 Физико-химические свойства $\text{PNb}_x\text{Mo}_{12-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов	64
4.1.2 Каталитическая активность $\text{PNb}_x\text{Mo}_{12-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов	73
4.2 Исследование реакций гидрогенолиза дибензотиофена и гидрирования нафталина в присутствии CoPNbMo катализаторов	78
4.2.1 Физико-химические свойства $\text{CoPNb}_x\text{Mo}_{12-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов	78
4.2.2 Каталитическая активность $\text{CoPNb}_x\text{Mo}_{12-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов..	85
Выводы к главе 4.....	88
Глава 5. Гидроочистка нефтяных фракций в присутствии Nb-модифицированных катализаторов.	90
Выводы к главе 5.....	96
Заключение	97
Список использованных источников	98

Список сокращений и обозначений

Сокращения

4,6-ДМДБТ	4,6-диметилдибензотиофен
АУВ	ароматические углеводороды
БАУ	бициклические ароматические углеводороды
БФ	бифенил
ГИД	гидрирование
ГДС	гидродесульфуризация
ГПК	гетерополикислота
ГПС	гетерополисоединение
ДБТ	дибензотиофен
ДМДС	диметилдисульфид
ДЦГ	дициклогексил
ЛГКК	легкий газойль каталитического крекинга
ЛГЗК	легкий газойль замедленного коксования
ЛК	лимонная кислота
МАУ	моноциклические ароматические углеводороды
НПЗ	нефтеперерабатывающий завод
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
ТГДБТ	тетрагидродибензотиофен
ТПВ	термопрограммируемое восстановление
ЦГБ	циклогексилбензол

Обозначения

C	концентрация
D	дисперсность активной фазы
k	константа скорости
\bar{L}	средняя длина частиц активной фазы на поверхности катализаторов
\bar{N}	среднее число слоев MoS_2 в кристаллитах активной фазы
$D_{\text{макс}}$	максимальный диаметр пор на кривой распределения пор по размерам
$Sel_{\text{HYD}/\text{DDS}}$	коэффициент относительной селективности маршрута реакции ГДС
$S_{\text{уд}}$	удельная площадь поверхности
t	температура
TOF	частота оборотов
$V_{\text{уд}}$	удельный объем пор
x	конверсия

Введение

Процессы переработки нефти и облагораживания нефтяных фракций претерпевают сегодня существенные изменения. Ежегодный рост объемов производства связан с увеличением потребления топлива в мире. Так, например, в 2021 году потребление бензина увеличилось на 1%, а дизельного топлива со сверхнизким содержанием серы на 2%. Нефтяные топлива по-прежнему остаются самым востребованным источником энергии, поскольку отличаются низкой стоимостью [1]. Чтобы удовлетворить растущий спрос на топлива, нефтеперерабатывающая отрасль должна расширить сырьевую базу и производить топлива из более тяжелых нефтяных фракций плохого качества. Однако, переработка тяжелого сырья является сложной задачей, поскольку, для полного удаления серы и достижения заданного качества товарного продукта необходимо существенное ужесточение технологических условий, повышения давления и температуры. Основной проблемой использования углеводородного топлива является образование парниковых газов, а также выбросы оксидов серы (SO_x), образующиеся при его сгорании. На сегодняшний день экологические требования к нефтяным топливам находятся на минимальном историческом уровне [2].

Основная проблема существующей нефтеперерабатывающей промышленности заключается в том, что большая часть функционирующих заводских установок разрабатывалась для переработки прямогонных светлых дистиллятов. Но, растущий спрос на углеводороды предполагает переработку фракций вторичного происхождения, в том числе из высокосернистых нефтей. Сложившаяся ситуация приводит к тому, что роль гидрокаталитических процессов в структуре современных НПЗ ежегодно возрастает. Основным процессом, позволяющим производить экологически чистые моторные топлива из прямогонных и вторичных нефтяных фракций с большим содержанием нежелательных компонентов (азота, серы), является процесс гидроочистки. Одним из способов, позволяющих достичь показателей

качества, предъявляемых к современным топливам, является ужесточение условий на существующих промышленных установках. Тем не менее усовершенствование применяемых катализаторов гидроочистки и разработка новых – наиболее перспективное направление для исследований, позволяющее обеспечить необходимое качество товарных нефтепродуктов без значительных капитальных затрат на реконструкции существующих установок [3, 4].

Жесткие экологические требования к топливам предполагают разработку более активных и селективных катализаторов гидрооблагораживания [5, 6]. Среди большого количества исследований можно выделить различные научные подходы к увеличению гидрообессеривающей активности нанесенных катализаторов: тип носителя, вид и содержание основного активного компонента, наличие промоторов и модификаторов, хелатирующие добавки, способ активации и другие, часть из которых будет представлена в данном исследовании. В данной работе представлена литература, посвященная исследованиям процесса каталитического гидрооблагораживания светлых нефтяных дистиллятов за последние 20 лет.

Цель работы

Основной целью данного научного исследования является исследование гидрокаталитических превращений серосодержащих и ароматических углеводородов средних нефтяных фракций в присутствии нанесенных VMo (Co-VMo) и NbMo (Co-NbMo) сульфидных катализаторов, а также изучение влияния состава, способа приготовления и физико-химических свойств активных центров катализаторов на их каталитическую активность.

Задачи работы

1. Изучение закономерностей протекания реакций ГДС дибензотиофена и ГИД нафталина в присутствии нанесённых $PV_xMo_{12-x}/\gamma-Al_2O_3$ ($x=0-6$)

(CoPV_xMo_{12-x}/γ-Al₂O₃) катализаторов, приготовленных с использованием гетерополикислот Кеггина H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO₄₀ (x=0-6), и определение взаимосвязи их состава и физико-химических характеристик на каталитические свойства в целевых реакциях.

2. Исследование закономерностей протекания реакций ГДС дибензотиофена и ГИД нафталина в присутствии нанесённых PNb_xMo_{12-x}/γ-Al₂O₃ (x=0,1,3,6) (CoPNb_xMo_{12-x}/γ-Al₂O₃) катализаторов и определение взаимосвязи их состава, физико-химических характеристик наноструктурированной активной фазы на каталитические свойства в целевых реакциях.

3. Изучение закономерностей превращений компонентов средних нефтяных дистиллятов в процессе гидроочистки в присутствии Nb-модифицированных CoPMo/γ-Al₂O₃ катализаторов.

Научная новизна

На основании исследования кинетики реакций ГДС ДБТ и ГИД нафталина в присутствии нанесённых PV_xMo_{12-x}/γ-Al₂O₃ (x=0-6) катализаторов, приготовленных с использованием гетерополикислот Кеггина H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO₄₀ (x=0-6), впервые показано, что с увеличением содержания ванадия в составе непротированных образцов катализаторов возрастают удельные константы скоростей целевых реакций, что, вероятно, является следствием роста количества активных центров на основе сульфида молибдена. Впервые установлено также, что добавка ванадия в состав образцов приводит к изменению соотношения активных центров гидрирования и обессеривания.

На основании исследования реакций ГДС ДБТ и ГИД нафталина впервые показано, что модифицирование катализаторов ниобием приводит к повышению активности реакционных центров MoS₂ фазы нанесённых PNb_xMo_{12-x}/γ-Al₂O₃ (x=0,1,3,6) катализаторов. Частота оборотов в реакции ГДС ДБТ увеличивалась более чем на 200 отн. % по сравнению с

немодифицированным образцом. Модифицирование также приводит к росту относительной скорости протекания реакции ГДС ДБТ по маршруту прямого удаления атома серы.

Также впервые показано, что модифицирование промотированных $\text{CoPMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ванадием и ниобием увеличивает подвижность атомов серы в сульфидной активной фазе.

Модифицированные ниобием катализаторы впервые исследованы в процессе гидроочистки дистиллятов КК и ЗК в смеси с ПДФ. Показано, что Nb-содержащие катализаторы проявляют большую ГДС-активность при переходе на смесевое сырье.

Практическая значимость

Новый состав и способ получения катализатора гидроочистки с улучшенными каталитическими свойствами могут быть использованы при разработке катализаторов для гидрооблагораживания топливных нефтяных фракций с целью получения товарных топлив, соответствующих современным экологическим требованиям. Закономерности превращения гетероатомных и ароматических соединений на катализаторах с повышенным синергетическим эффектом, обусловленным новым способом синтеза и составом активной фазы, могут быть использованы при разработке катализаторов для многих гидрогенизационных процессов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности России, в том числе и в Самарской области. Разработанные способы синтеза модифицированных катализаторов могут быть основой технологии производства новых высокоактивных катализаторов нового поколения для гидропереработки нефтяных фракций на отечественных заводах катализаторов.

Методология и методы исследования

В работе применялись следующие методы синтеза и анализа:

1. Синтезированы прекурсоры активной фазы катализаторов, имеющие заданный химический состав.
2. Методами ИК-, КР-спектроскопии, а также рентгенофазового анализа (РФА) подтверждено строение синтезированных прекурсоров;
3. Катализаторы приготовлены методом пропитки активными компонентами по влагоемкости с последующей сушкой и активацией;
4. Методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) подтвержден химический состав синтезированных прекурсоров;
5. Методом атомно эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой (МП АЭС) исследован элементный состав приготовленных катализаторов;
6. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) применялась с целью идентификации состояния атомов на поверхности синтезированных катализаторов (степень окисления, энергии связей).
7. Определены текстурные характеристики катализаторов (удельной поверхности и распределения размеров пор по радиусам) по методу низкотемпературной адсорбции N_2 .
8. Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) определены морфологические характеристики активной фазы на поверхности сульфидированных катализаторов;
9. Методом термопрограммированного восстановления (ТПВ) катализаторов в оксидной и сульфидной форме оценена реакционная способность катализатора в восстановительных условиях;
10. Определение каталитической активности на лабораторной проточной установке, с непрерывным хроматографическим анализом продуктов, в реакциях ГДС ДБТ и ГИД нафталина, а также в процессе гидроочистки реального сырья.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности способа приготовления и влияния модифицирования ванадием $\text{PMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoPMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, на их физико-химические свойства и каталитическое поведение в совместно протекающих реакциях ГДС ДБТ и ГИД нафталина.

2. Закономерности влияния модифицирования ниобием $\text{PMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co-PMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, на их физико-химические свойства и каталитическое поведение в совместно протекающих реакциях ГДС ДБТ и ГИД нафталина.

3. Результаты исследования реакций гидрогенолиза гетероциклических соединений в процессе гидроочистки нефтяного сырья в присутствии $\text{CoPMo}_{12-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_x$ ($x=0,1,3$) катализаторов гидроочистки.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены на Всероссийском научном симпозиуме-школе с международным участием «Современные вызовы, стоящие перед химией, нефтехимией и нефтепереработкой» (Самара, 2019), Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2021». Секция "Химия". (Москва, 2021), 6th International School- Conference on Catalysis for Young Scientists. Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level (Новосибирск, 2021), XII Региональной научно-технической конференции молодых специалистов ПАО "НК "Роснефть" (Самара, 2021), XXV Региональной научно-технической конференции молодых специалистов АО "НК НПЗ" (Новокуйбышевск, 2021), XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера «Химия и химическая технология 2022» (Томск, 2022), международной конференции студентов, аспирантов и молодых

ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2023». Секция "Химия". (Москва, 2023).

Личный вклад соискателя

Диссертант лично выполнял синтезы носителя и катализаторов; определял физико-химические и каталитические свойства, обрабатывал полученные результаты, принимал участие в интерпретации и обработке данных физико-химических методов анализа. По результатам проекта подготовлены тезисы и доклады на профильные всероссийские и международные конференции, а также подготовлены статьи в научные журналы, индексируемые в базах Scopus и Web of Science.

Публикации

По теме диссертации имеются 5 статей (в журналах из перечня ВАК), 12 тезисов докладов.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Роль гидроочистки в производстве нефтяных топлив

Гидроочистка – один из важнейших процессов очистки в структуре современного НПЗ. Данный процесс позволяет повысить качество нефтяных фракций путем удаления серы, азота, кислорода, смолистых соединений, гидрирования непредельных углеводородов. Процесс гидроочистки как правило осуществляется в присутствии гетерогенных катализаторов при высокой температуре (270–400 °С) и высоком давлении водорода (3–5 МПа) [7, 8].

1.1.1 Современное состояние процесса и пути его интенсификации

Сера является самым распространенным химическим элементом в нефти, после углерода и водорода. Сернистые соединения нефти могут быть представлены меркаптанами, сульфидами и дисульфидами, тиофеном, бензотиофеном, дибензотиофеном и их производными. Содержание серы в нефти может достигать 5-7 мас. %. Основная масса серы, азота, кислорода и металлов концентрируется в тяжелой части нефти, выкипающей при температурах выше 350 °С. Полученные из тяжелых нефтяных дистиллятов светлые нефтяные фракции вторичного происхождения также характеризуются высоким содержанием гетероорганических соединений [9, 10].

Нефти, подготовленные нефтедобывающими предприятиями к транспортированию по магистральным нефтепроводам, наливным транспортом для поставки потребителям Российской Федерации и для экспорта, подразделяют на классы, типы, группы и виды (ГОСТ Р 51858-2002). В зависимости от содержания серы нефти подразделяют на малосернистые, сернистые, высокосернистые и особ высокосернистые, а по плотности, выходу фракций и содержанию парафина – на особолёгкие, лёгкие, средние, тяжелые и

битуминозные. Как правило, нефти с более высокой плотностью содержат больше сернистых соединений, что сказывается также на содержании серы в дистиллятных фракциях.

Мировой спрос на нефтяные топлива постоянно увеличивается, и как следствие растут и объемы добываемой нефти. В **таблице 1.1** показан объем добычи тяжелой и битуминозной нефти в 10 ведущих странах. Показано, что уровень добычи нефти в большинстве стран увеличивается с 2000 по 2019 год. Также увеличился и общий объем добытой нефти (с 42212 баррелей в 2000 г. до 68152 баррелей ежедневно в 2019 г.) [11].

Таблица 1.1 Добыча тяжелой и битуминозной нефти в 10 ведущих странах, баррелей/день.

Страна	2000	2005	2010	2015	2016	2017	2018	2019
США	8005	1077	4458	13016	12501	13289	15537	17211
Саудовская Аравия	9349	10927	9971	12045	12344	11876	12,345	11,828
Россия	6527	9636	10390	11084	11328	11321	11494	11,582
Канада	2722	3125	3458	4615	4615	4990	5408	5548
Ирак	2582	1833	2430	4503	4503	4563	4663	4812
ОАЭ	2622	2994	2831	3848	3848	3740	3801	4009
Китай	3217	3597	4031	3955	3955	3860	3811	3881
Иран	3760	4200	4215	4422	4422	4762	4632	3397
Кувейт	2161	2548	2498	3194	3194	3014	3050	2987
Бразилия	1268	1708	215	2628	2628	2755	2713	2897
Итого	42212	47645	49734	62029	63338	64170	67454	68152

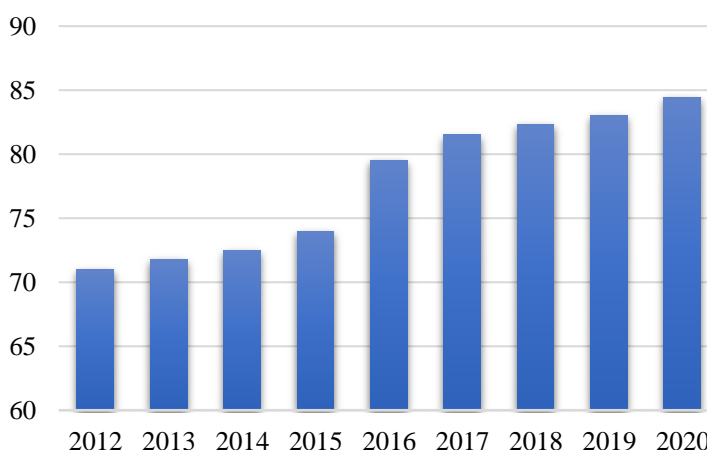


Рисунок 1.1 Изменение глубины переработки нефти в России в период с 2012 по 2020 г., отн. %.

Сегодня Россия занимает третье место в мире, после США и Китая, по мощностям и объему переработки нефти. Увеличение объемов переработки нефти обусловлено, прежде всего, ростом спроса на моторные топлива. Несмотря на ускоренный рост производства бензина и авиационного керосина, глубина переработки нефти в России остается на уровне 80-85% (рисунок 1.1), что ниже уровня многих развитых стран (90-95%). В структуре выпуска нефтепродуктов в России существенную долю продолжает занимать производство тяжелых и средних фракций, прежде всего мазута и дизельного топлива.

России в 2020 году увеличилось производство автомобильного бензина (+0,9 млн т) и дизельного топлива (+0,9 млн т). Однако объемы производства топочного мазута падают на протяжении пяти лет, и в 2020 году снизились на 1,9 млн т по сравнению с 2019 годом, что напрямую связано с увеличением глубины переработки нефти путем переработки остаточных фракций и производства дополнительных количеств светлых нефтепродуктов. Еще одним важным вопросом, который стоит перед нефтепереработчиками, является постоянное ужесточение экологических требований, предъявляемых к товарным нефтепродуктам, в частности моторным топливам.

Таблица 1.2 Требования технического регламента к характеристикам дизельного топлива

Характеристики дизельного топлива	Нормы в отношении экологического класса			
	К2	К3	К4	К5
Массовая доля серы, не более, мг/кг	500	350	50	10
Массовая доля полициклических ароматических углеводородов, не более, %	-	11	11	8
Цетановое число для летнего дизельного топлива, не менее	45	51	51	51
Цетановое число для зимнего и арктического дизельного топлива, не менее	-	47	47	47

Согласно требованиям Технического регламента Таможенного Союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» содержание общей серы в дизельном топливе и автобензине не

должно превышать 10 мг/кг (**таблица 1.2**) [12]. Также, в ближайшие десятилетия планируется регламентировать отсутствие оксидов серы и азота в топливных выбросах в мире. Сложившаяся ситуация приводит к тому, что роль гидрокаталитических процессов в структуре современных НПЗ ежегодно возрастает. Основным процессом, позволяющим производить экологически чистые моторные топлива из прямогонных и вторичных нефтяных фракций с большим содержанием нежелательных компонентов (азота, серы), является процесс гидроочистки [13]. Одним из способов, позволяющих достичь показателей качества, предъявляемых к современным топливам, является ужесточение условий на существующих промышленных установках. Тем не менее усовершенствование применяемых катализаторов гидроочистки и разработка новых – наиболее перспективное направление для исследований, позволяющее обеспечить необходимое качество товарных нефтепродуктов без значительных затрат на реконструкции существующих установок [14].

1.1.2 Химические реакции, протекающие в процессе гидроочистки дизельных фракций

Дизельная фракция представляет собой сложную смесь углеводородов разных классов, включающую в том числе и гетероорганические соединения. Для производства дизельного топлива, соответствующего последним экологическим требованиям, необходимо изучение химического состава, оценка реакционной способности нежелательных углеводородов, механизмов протекания целевых реакций (гидрирование и гидродесульфурзации) а также факторов, влияющих на их протекание.

Степень активности соединений серы в реакциях гидрогенолиза различна и убывает в ряду: меркаптаны > сульфиды > тиофены > бензотиофены > дибензотиофены [15, 16]. При этом наиболее трудногидрируемые соединения тиофенового ряда сконцентрированы преимущественно в тяжелых фракциях, выкипающих выше 330 °С. В

исследовании [17] приводится наглядная иллюстрация соотношения между строением серосодержащих компонентов, содержащихся в топливе, и их реакционной способностью в процессе гидроочистки (**рисунок 1.2**).

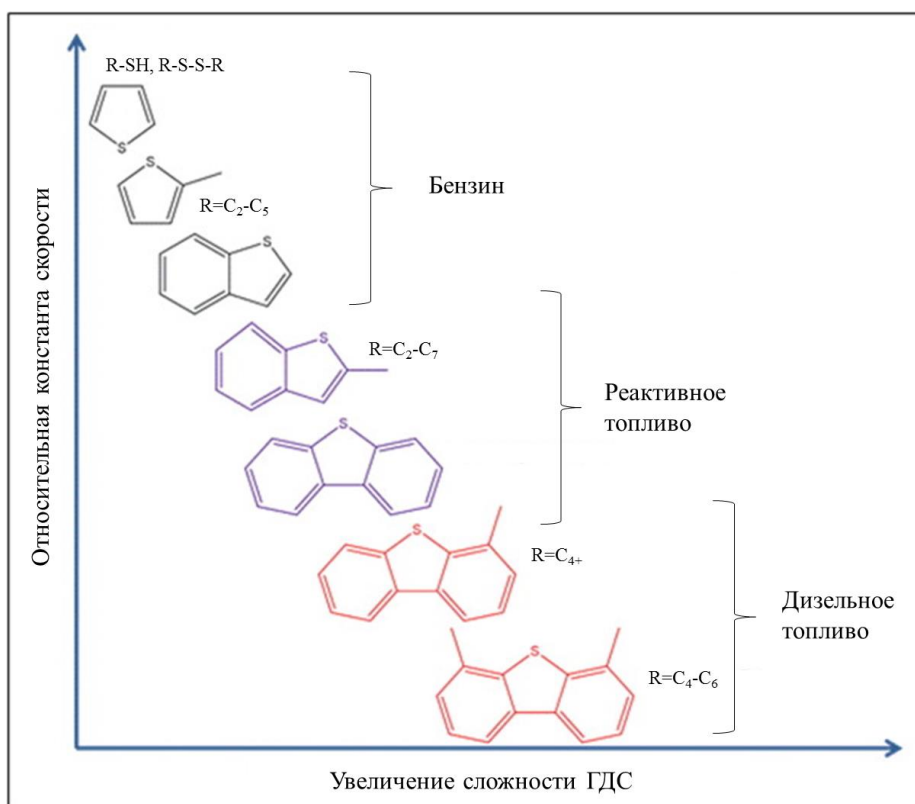


Рисунок. 1.2 Реакционная способность различных сераорганических соединений в процессе ГДС в зависимости от размера молекулы и от позиций алкильных заместителей.

Среди многочисленных реакций, протекающих при ГДС, самые медленные – реакции гидрогенолиза ДБТ и его производных (**рисунок 1.3**). Хотя тиофен распадается легче, чем бензо- и дибензотиофены, прочность связи C-S-C в нем выше, поэтому он часто используется в исследованиях в качестве тестового реагента [18, 19].

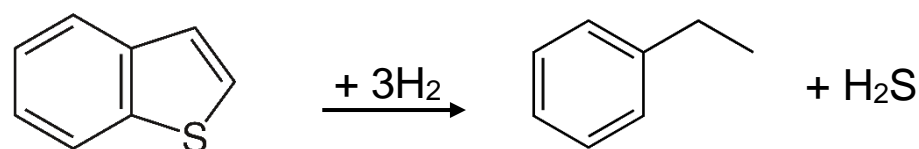
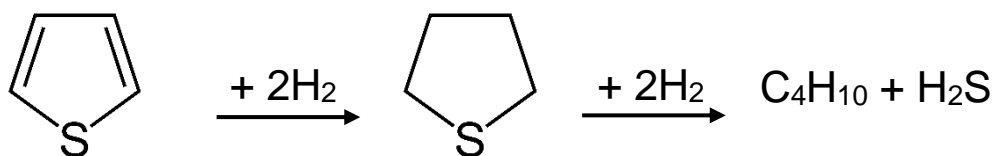
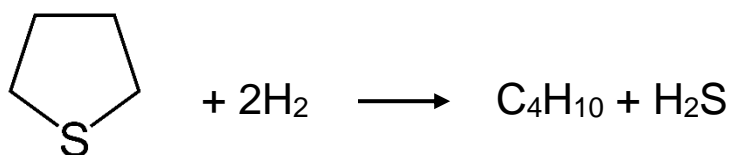
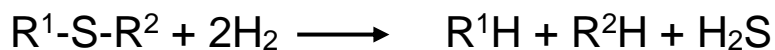
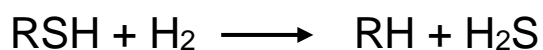


Рисунок 1.3 Направления реакций гидрообессеривания компонентов топлив.

В настоящее время широко известно, что реакция ГДС ДБТ включает два параллельных пути реакции (**рисунок 1.4**). Первый путь – маршрут прямой гидродесульфуризации (DDS), продуктом которого является бифенил. Другой путь заключается в том, чтобы сначала подвергнуть бензольное кольцо ДБТ гидрированию (HYD) с образованием тетрагидродибензотиофена, а затем провести дальнейшую десульфуризацию с образованием циклогексилбензола. Путь DDS является наиболее предпочтительным, поскольку способствует экономии водорода [20].

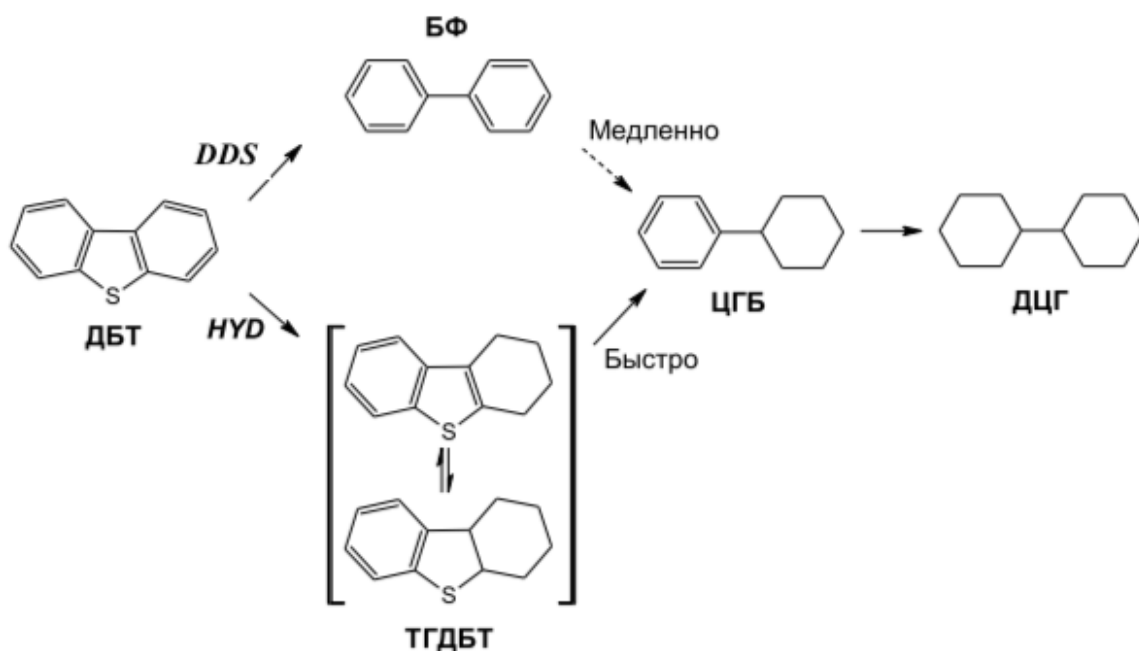


Рисунок 1.4 Схема ГДС дибензотиофена, где: ДБТ – дибензотиофен; ТГДБТ – тетрагидродибензотиофен; БФ – бифенил; ЦГБ – циклогексилбензол; ДЦГ – дициклогексил.

Однако реакция ГДС алкилзамещенного ДБТ имеет более сложный характер. Наличие алкильных заместителей приводит к снижению реакционной способности ДБТ и изменением соотношения двух путей реакции. Так, например, общая реакционная способность 4,6-ДМДБТ значительно ниже чем у ДБТ, при этом маршрут предварительного гидрирования становится основным путем протекания реакции. Это связано со стерическими затруднениями, вызванными метильными заместителями, которые препятствуют адсорбции молекулы атома серы на активном центре катализатора [21].

Глубокое обессеривание дизельного топлива обычно подразумевает удаления более 99% серосодержащих углеводородов. Однако процесс обессеривания может ингибироваться сероводородом, азотсодержащими и ароматическими соединениями. Механизм действия ингибиторов различен, и требует индивидуального подхода к его пониманию [22-24].

Дизельные фракции содержат большое количество ароматических и нафтеноароматических компонентов, содержание которых обычно варьируется

в диапазоне от 25% до 75% в зависимости от происхождения топлива. Например, содержание ароматики в прямогонной фракции обычно составляет 25–30%, а в крекинг-дистиллятах – до 50–70%. Ароматические соединения в дизельном топливе можно в основном разделить на моно-, би- и полициклические ароматические углеводороды. Гидрирование сложных ароматических соединений протекает последовательно, от кольца к кольцу (рисунок 1.5) [25, 26].

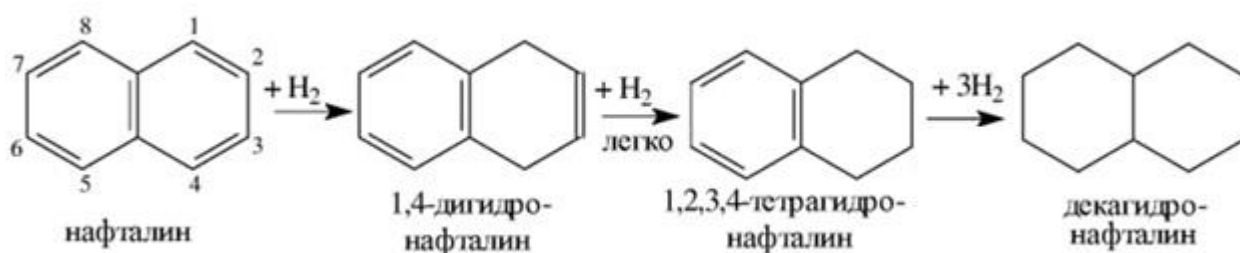


Рисунок 1.5 Последовательное гидрирование нафталина.

Реакции гидрирования АУВ являются конкурирующими с реакциями ГДС. Снижение степени превращения ДБТ и его производных связано с адсорбцией АУВ на каталитически-активных центрах. Многие исследователи изучали влияние ароматических углеводородов на ГДС компонентов дизельного топлива. Например, в исследовании [27] показано, что избыток нафталина в одинаковой степени ингибировал протекание реакций ГДС ДБТ и 4,6-ДМДБТ по маршруту прямой десульфуризации и предварительного гидрирования (рисунок 1.6). Вероятно, гидрирование нафталина происходит как на центрах обессеривания, так и на ГИД-центрах. Стоит также отметить, что ДБТ и 4,6-ДМДБТ в одинаковой степени подавляли гидрирование нафталина в рамках исследования.

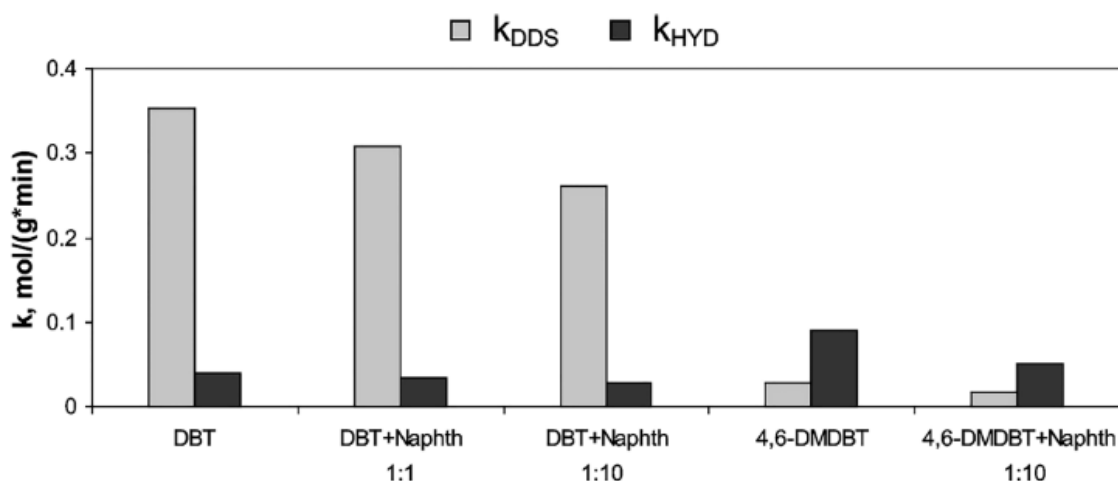


Рисунок 1.6 Константы скорости путей DDS и HYD в реакции ГДС ДБТ и 4,6-ДМДБТ в присутствии нафталина [27].

Высокое содержание АУВ в дистиллятах вторичного происхождения требует особого внимания к проблеме ингибирования реакций ГДС. Для того, чтобы скомпенсировать этот ингибирующий эффект, необходимо использовать катализатор с увеличенной гидрирующей активностью. В то же время необходимо учитывать влияние процесса гидрирования на потребление водорода.

При увеличении температуры проведения процесса возрастает степень гидрирования сернистых и непредельных соединений, увеличивается дегидрогенизация нафтенов, однако при значениях выше 420 °С эффективность целевых реакций заметно снижается по причине перехода процесса в диффузионную зону, зато повышается скорость реакций крекинга, провоцирующих образование кокса, а сам катализатор начинает спекаться с разрушением пористой структуры.

Помимо перечисленных эффектов, ПАУ способны вступать в реакции поликонденсации, которые ведут к образованию кокса на поверхности катализатора. Закоксовывание катализатора – одна из основных причин снижения его активности – частично можно компенсировать повышением температуры процесса, однако, при этом возрастает роль нежелательных

превращений таких, как крекинг и деалкилирование, также ухудшаются термодинамические условия для реакций гидрирования.

Благодаря своей распространенности в дизельных фракциях ДБТ и нафталин широко применяются в качестве модельных соединений для определения каталитических свойств катализаторов гидроочистки

1.2 Катализаторы гидроочистки: состав, структура, свойства

Катализаторы гидроочистки представляют собой материалы с большой площадью поверхности, состоящие из активного компонента и промотора, который равномерно распределен по носителю. Носитель катализатора обычно подбирается таким образом, чтобы обеспечить большую площадь поверхности и подходящую структуру пор для эффективного контакта с реагентами. Активным компонентом обычно является сульфид молибдена, хотя вольфрамосодержащие катализаторы также используются (хотя редко, и как правило, в специфических случаях, таких как переработка смазочных масел).



Рисунок 1.7 Схема синтеза высокоэффективного катализатора

Выбор катализатора зависит от условий процесса и требуемых характеристик очистки. Различные катализаторы могут иметь разные степени эффективности при различных условиях работы. Например, CoMo катализаторы имеют низкую активность в гидрировании, поэтому характеризуются наименьшим потреблением водорода в процессе удаления серы. Они также имеют самую низкую чувствительность потребления H_2 к изменениям рабочего давления. В целом, такие катализаторы имеют самые высокие характеристики обессеривания при низких рабочих давлениях (менее 4 МПа) [28, 29].

1.2.1 Активная фаза катализаторов гидроочистки

Активная фаза непромотированных и промотированных катализаторов гидроочистки на основе сульфида молибдена достаточно изучена и описана в ряде обзоров. Для непромотированных Mo(W) катализаторов было предложено, что активными центрами гидрирования и гидродесульфуризации являются координационно-ненасыщенные атомы Mo, и ионы с вакансией S на ребрах и углах кристаллитов MoS_2 . При этом атомы базальной плоскости являются неактивными в адсорбции молекул и, очевидно, неважны в реакциях гидроочистки. Но, активность таких катализаторов обычно не очень высока. Добавление переходных металлов, таких как Co и Ni, к монометаллическому катализатору позволяет улучшить его эффективность [30, 31].

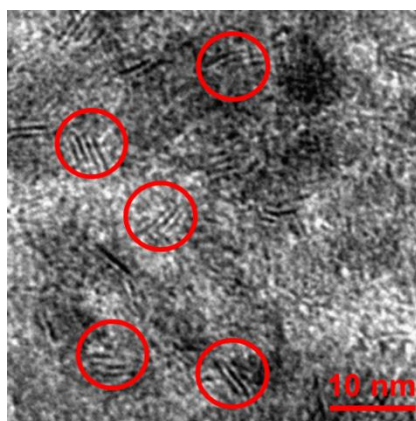


Рисунок 1.8 ПЭМ снимок кристаллитов активной фазы MoS_2 на поверхности катализатора

Структура активной фазы катализаторов гидроочистки была предметом интенсивных исследований в течение более 40 лет, особенно в отношении расположения в структуре фазы промоторов Co или Ni. Для биметаллических Co/Ni-Mo катализаторов гидрирования исследователи предлагали различные структурные модели, чтобы объяснить их каталитическую активность, например, интеркаляционная модель, модель контактной синергии и другие. Однако начале 80-х годов в качестве эталонного описания промотированных сульфидных катализаторов была принята так называемая модель «CoMoS», созданная группой Топсе. Согласно этой модели, активная фаза (так называемая смешанная фаза) состоит из гексагональных пластин MoS₂ (длиной 3–6 нм и количество слоев 1–3), декорированных кобальтом по краям (рисунок 1.8, 1.9) [32].

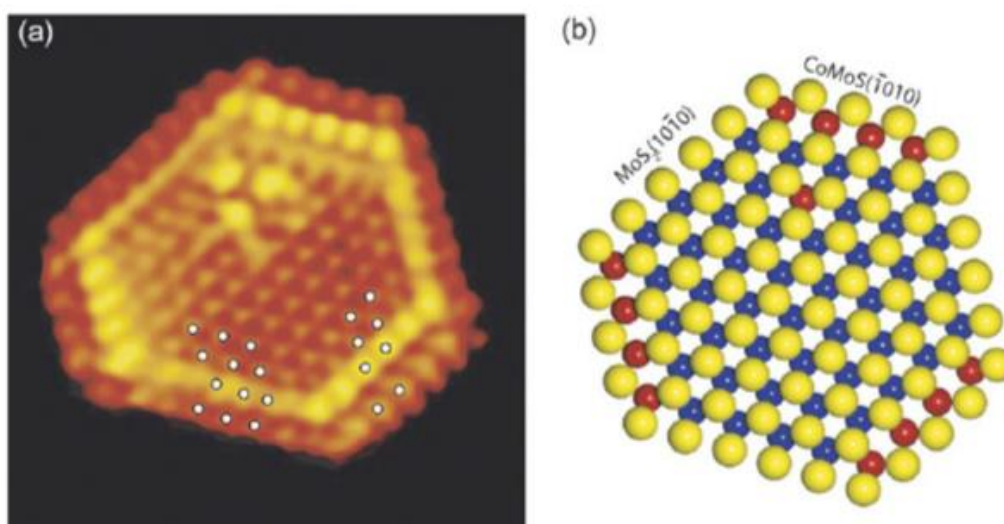


Рисунок 1.9 а - СТМ изображения CoMoS кристаллита, полученные с помощью сканирующей туннельной микроскопии; б - шаровая модель того же кристаллита (S: желтый, Mo: синий, Co: красный) [33].

По уровню активности ее можно разделить на два типа: тип I Co(Ni)MoS фазы отсульфидирован не полностью, а между активным компонентом и носителем все еще остаются связи Mo-O-Al. Co(Ni)MoS фаза II типа характеризуется меньшим взаимодействием с носителем и более полным сульфидированием нанесенных прекурсоров активной фазы. Это приводит к

увеличению среднего числа слоев сульфида молибдена в кристаллитах CoMoS фазы и уменьшению формирования отдельных сульфидов и шпинели [34].

Для объяснения синергетического эффекта Co(Ni) и Mo было предложено множество теорий. Было обнаружено, что существует линейная зависимость между прочностью связи металл-сера и активностью катализатора. Чем ниже прочность связи, тем выше ГДС-активность. Вероятно, перенос электронов между Co(Ni) и Mo в составе CoMoS фазы способствует ослаблению прочности связи Mo-S и оптимизирует ГДС-активность [35].

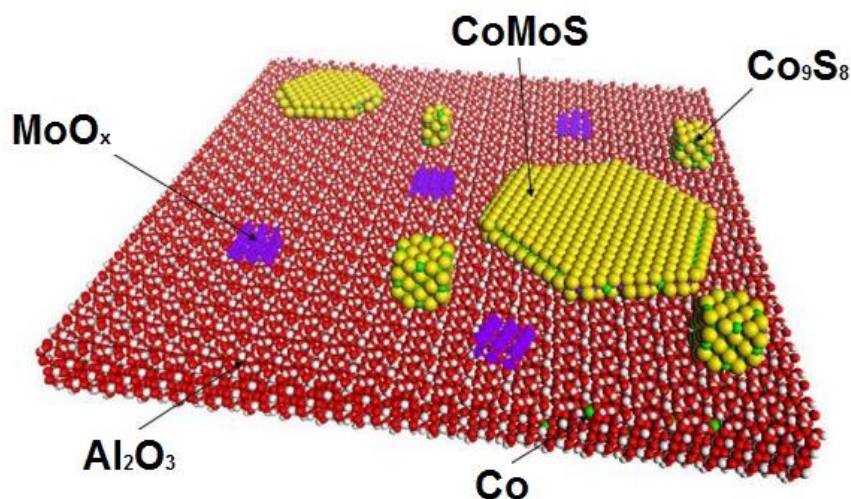


Рисунок 1.10 Состав поверхности CoMoS/Al₂O₃ катализаторов.

Помимо биметаллического сульфида - фазы CoMoS, на поверхности промотированного CoMoS/Al₂O₃ катализатора металлы находятся в разной форме: Co присутствует в составе носителя, в виде Co₉S₈ (неактивный сульфид Co). Mo присутствует в оксидной (MoO₃), оксисульфидной (MoO_xS_y) и сульфидной (MoS₂) формах (**рисунок 1.10**) [36].

1.3 Современные способы синтеза катализаторов гидроочистки

1.3.1 Носители катализаторов

Первостепенными задачами, которые ставятся перед разработчиками катализаторов, является увеличение их активности и снижение стоимости производства. Поэтому подбор носителя, обладающего оптимальными текстурными свойствами является важным вопросом. Носители катализаторов процесса гидроочистки должны обладать следующими свойствами: высокая механическая прочность, позволяющая снизить потери катализатора при эксплуатации, оптимальная площадь поверхности, позволяющая максимизировать контакт сероорганического сырья с активной фазой, подходящей кислотностью для улучшения дисперсии активных металлов, слабое взаимодействие с активной фазой, позволяющее легко сульфидировать активные металлы. Носитель катализаторов играет важную роль при оптимизации каталитических характеристик и стабильности при эксплуатации [37].

В литературе известно применение различных пористых материалов в качестве носителей катализаторов гидроочистки: Al_2O_3 [38], TiO_2 [39-41], SiO_2 [42], ZrO_2 [43], Nb_2O_5 [44], цеолиты [45] и углеродные материалы [46]. В некоторых исследованиях изучалось сочетание различных видов носителей для синтеза композита с оптимальными физико-химическими характеристиками: площадью поверхности, объема и размера пор, а также поверхностной кислотности. Примерами таких композиций могут быть TiO_2 - Al_2O_3 [47, 48], ZrO_2 - Al_2O_3 [49], Al_2O_3 - SiO_2 [50], углерод- Al_2O_3 [51, 52], Nb_2O_5 - Al_2O_3 [53, 54], Nb_2O_5 - SiO_2 [42] и все такие носители демонстрировали лучшие характеристики поверхности и кислотную природу, чем один носитель.

Кислотность носителя – одна из важнейших характеристик, определяющая эффективность его применения. Например, цеолитный носитель обладает высокой Бренстедеской кислотностью, однако его

применение в качестве носителя может быть лимитировано ограниченным размером пор и трудностью пропитки активными металлами [55-57].

В последнее время набирают популярность исследования, посвященные применению новых природных материалов для синтеза новых носителей. В частности, было показано, что добавление в состав носителя галлузитных алюмосиликатных нанотрубок в состав носителя положительно сказывается на прочностных и текстурных свойствах носителя [58, 59]. Галлуазит — природный алюмосиликат семейства каолинов в виде скрученных нанотрубок. Преимуществом этого материала является его экологичность, большой объем и широкий размер пор (20-50 нм).

Тем не менее $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ является наиболее распространенным носителем для катализаторов гидроочистки ввиду его подходящих механических, кислотно-основных и текстурных характеристик [60]. На основе литературных данных можно сделать вывод о том, что применение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с $S_{уд.}$ от 240 до 340 м²/г и $\sum V_{пор}$ от 0,55 до 0,80 см³/г, позволяет обеспечить уровень десульфуризации сырья более 95 отн. %.

1.3.2 Неорганические модифицирующие добавки

Известно, что модифицирование поверхности носителей F, Mg, В, Р или Ga устраняет явление миграции атомов промотора (Ni или Co) при образовании поверхностных шпинелей, а также способно снизить взаимодействие между активной фазой и носителем [61, 62]. Однако, избыток модифицирующей добавки может существенно влиять на активность и селективность, поэтому важно найти оптимальное соотношение элементов.

Как правило, значение кислотной функции носителя зависит от природы модификатора. Например, добавки F, Mg, В и Ga изменяют кислотность по Бренстеду, приводя к изменениям электронных свойств активных центров MoS₂ и CoMoS, а также оказывают влияние морфологию сульфидной фазы [63, 64]. Например, Ga, используемый в качестве модификатора

алюмооксидного носителя, может изменять общую морфологию пластин WS_2 , в том числе влиять на значение дисперсности. Благодаря добавке Ga увеличивается степень промотирования активной фазы Ni почти до максимально возможного значения. Авторы установили, что образование $GaAl_2O_4$ на поверхности оксида алюминия способно подавлять явление миграции Ni и образование малоактивных шпинелей [65].

Оксиды и сульфиды переходных металлов, нанесенные на поверхность $\gamma-Al_2O_3$, оказывают влияние как на его физико-химические характеристики, так и на каталитические свойства нанесенных катализаторов, приготовленных на его основе [66]. С этой точки зрения практический интерес представляют оксиды и сульфиды Nb и V [67-70]. Количество работ, посвященных исследованиям Nb и V-модифицированных ГДС и ГИД катализаторов не так велико [71, 72]. Несмотря на то, что V и Nb проявляют сходство физических свойств и химического поведения, являясь элементами 5 группы, механизм действия таких добавок неоднозначен и требует подробного рассмотрения в каждом конкретном случае.

Например, в работе [73] исследовали влияние Nb в составе промышленного NiMo-катализатора на активность в реакциях ГИД тетралина и ГДС ДБТ. Авторы установили, что каталитическая активность увеличивается и достигает максимума при содержании Nb около 5 мас. %, Слои NbS_2 , хорошо диспергировались на носителе и обеспечивали увеличение кислотности, влияя тем самым на селективность катализатора и состав продуктов ГДС ДБТ.

Тем не менее, исследований влияния Nb в составе катализаторов гидроочистки на их свойства в литературе последних лет представлено не много, а систематические исследования в этой области отсутствуют. Известно, что Nb может использоваться в качестве основного активного компонента, модификатора или носителя. В **таблице 1.3** представлены примеры применения Nb в области исследований катализаторов гидроочистки.

Таблица 1.3 Примеры применения Nb в катализаторах гидроочистки

Каталитическая система	Реактант	Механизм действия	Источник
Mo/Nb-MCM-41 CoMo/Nb-MCM-41 NiMo/Nb-MCM-41	ДБТ	Добавка Nb в MCM-41 способствует повышению активности Mo- и NiMo-катализаторов в реакции ГДС ДБТ, способствуя увеличению поверхностной кислотности и снижению температуры восстановления.	Mendez et al. [45, 57, 73]
NiMo/Nb-Al ₂ O ₃	4,6-ДМДБТ	Показано, что добавка Nb улучшает морфологию фазы NiMoS, а умеренное количество модификатора в составе катализатора повышает ГДС-активность.	Ding et al. [74]
NiMo/Nb-Al ₂ O ₃ Mo/Nb-Al ₂ O ₃	ДБТ, тетралин	Добавка Nb приводит к изменению кислотности носителя, что сказывается на селективности реакции ГДС ДБТ.	Gaborit et al. [75, 76]
Mo(NiMo)/Al ₂ O ₃ Mo(NiMo)/Nb ₂ O ₅ Mo(NiMo)/Al ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅	Тиофен, 2,6-диметиланилин	Катализатор на основе Nb ₂ O ₅ характеризуется повышенной Бренстедовской кислотностью, а Ni и Mo отличаются увеличенным взаимодействием с носителем.	Rocha et al. [53, 77]
MoS/Al ₂ O ₃ NbS/Al ₂ O ₃	Бифенил, тиофен, пиридин, н-пентил-амин, изооктан, толуол	Катализаторы на основе сульфида Nb проявляют увеличенную активность в реакциях гидроочистки и характеризуются повышенной кислотностью.	Danot et al. [71, 78]
NbS(NiNbS)/Al ₂ O ₃ NbS(NiNbS)/углерод	Тиофен	Активность смешанных сульфидов NiNb/Al ₂ O ₃ превосходит активность Mo-катализатора, однако активность ниобиевых образцов на основе углерода уступает референсному образцу.	Allali et al. [79, 80]
Mo/TiO ₂ Mo/Nb/TiO ₂ Nb/TiO ₂	Тиофен	Внедрение Nb на поверхность TiO ₂ методом соосаждения увеличивает активность фазы MoO ₃ .	Caero et al. [81]
Mo/Nb ₂ O ₅ -SiO ₂	-	Сильное взаимодействие между атомами Nb и SiO ₂ приводит к образованию кислотных центров Льюиса, а дисперсность фазы на основе Mo увеличивается.	Damyanova et al. [82]
CoMo/Nb ₂ O ₅ CoMo/Al ₂ O ₃	Тиофен	CoMo катализатор на основе Nb ₂ O ₅ , синтезированный с использованием нитрилоуксусной кислоты, показал большую удельную активность по сравнению с промышленным аналогом.	Kaluža et al. [83]
Ni/Nb ₂ O ₅ Mo/Nb ₂ O ₅ NiMo/Nb ₂ O ₅	Тиофен, кумол	Активность образцов в реакции ГДС тиофена, нанесенных на Nb ₂ O ₅ , была ниже чем катализаторов на основе Al ₂ O ₃ . Однако Nb-содержащие образцы показали увеличенную крекирующую функцию.	Faro et al. [84]

Синтезированные NiMo и V-NiMo катализаторы в исследовании [85] показали хорошие результаты в гидроочистке легкого газойля венесуэльской нефти. Установлено, что присутствие V незначительно повлияло на морфологию MoS₂, однако значительно повысило активность NiMo/Al₂O₃ катализаторов. Оптимальное содержание V составило для 1 мас. %. Возможно, в катализаторах V-NiMo образуется общая активная фаза, которая обладает оптимальными электронными свойствами для протекания ГДС-реакций.

В таблице 1.4 представлены немногочисленные примеры применения V в области исследований катализаторов гидроочистки.

Таблица 1.4 Примеры применения V в катализаторах гидроочистки

Каталитическая система	Реактант	Механизм действия	Источник
V/Al ₂ O ₃ , V/SiO ₂	Тиофен, ванадил-порфирин	Ванадиевый катализатор на основе Al ₂ O ₃ показал большую активность в процессе ГДС тиофена и гидродеметаллизации ванадил-тетрафенилпорфирина, поскольку характеризовался повышенной дисперсностью частиц VS ₂	Janssens et al. [60]
Mo _x V _{12-x} /Al ₂ O ₃ (x=0,1,3,6); NiMo _x V _{12-x} /Al ₂ O ₃ (x=0,1,3,6);	Толуол, циклогексан, остаток перегонки нефти (Саффания, Саудовская Аравия)	V-содержащие катализаторы проявляют большую способность к гидрированию и изомеризации за счет увеличенной дисперсности. В процессе гидроочистки реального сырья V катализаторы показали большую степень деметаллизации и удаления асфальтенов, чем образец на основе Mo.	Soogund et al. [67]
NiMoV/Al ₂ O ₃	ПДФ, ЛГЗК	Увеличение ГИД и ГДС активности алюмоникельмолибденовых катализаторов за счет образования VMo-ГПС в процессе синтеза.	Томина и др. [86-88]
MoS ₂ , NiVS, NiS	Тиофен, пиридин, толуол, ванадил-порфирин	Катализаторы на основе V показали большую ГИД-, но меньшую ГДС-активность. Гидрирующие свойства смешанных сульфидов связаны с синергетическим эффектом Ni и V.	Betancourt et al. [89]
NiBMo ₁₂ /Al ₂ O ₃ , NiSnMo ₁₂ /Al ₂ O ₃ , NiVMo ₁₂ /Al ₂ O ₃ , NiZnMo ₁₂ /Al ₂ O ₃ , NiMo/Al ₂ O ₃	Тиофен	По величине активности катализаторов в зависимости от применяемого прекурсора выстраивается следующий ряд: ZnMo ₁₂ -ГПС < VMo ₁₂ -ГПС < SnMo ₁₂ -ГПС < SiMo ₁₂ -ГПК ≈ PMo ₁₂ -ГПК < BMo ₁₂ -ГПС	Никульшин и др. [90, 91]

V/углерод, NiMo/Al ₂ O ₃	Тиофен	Катализатор V/C показал большую активность в процессе ГДС тиофена при атмосферном давлении.	Pinto et al. [92]
CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ , CoMo/(V ₂ O ₅ / γ -Al ₂ O ₃), CoMo/TiO ₂ -ZrO ₂ , CoMo/(V ₂ O ₅ /TiO ₂ -ZrO ₂)	ДБТ; 4,6-ДМДБТ	При нанесении V на используемый носитель увеличивается селективность реакции ГДС ДБТ и 4,6-ДМДБТ по пути ГИД, а общая реакционная способность выше у катализаторов на основе γ -Al ₂ O ₃ .	Wang et al. [70]
NiMo/Al ₂ O ₃ , NiMoV/Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃	ДБТ, нафталин	Добавка V и Ga приводит к улучшению морфологических и текстурных характеристик катализаторов, способствует росту числа активных центров.	Puello-Polo et al. [93]

Систематические исследования в области исследований влияния модифицирования V и Nb катализаторов гидроочистки на их свойства изучены недостаточно хорошо и представляют научный интерес, поэтому данная тема является актуальной для изучения.

1.3.3 Оксидные предшественники катализаторов гидроочистки

Традиционным источником Mo является парамолибдат аммония (NH₄)₆[Mo₇O₂₄] \times 4H₂O (ПМА), источниками Co и Ni – их нитраты и карбонаты, которые, как правило, наносят на поверхность носителя из водных растворов. Состав и структура образующихся частиц на поверхности носителей не являются постоянными и определяются способом введения, pH пропиточного раствора, а также природой носителя [94-96].

Применение ПМА имеет ряд недостатков, например, наличие нежелательных противоионов в растворе (NH₄⁺, NO₃⁻), неоднородность распределения металлов по поверхности носителя и, как следствие, образование неоднородной активной фазы с низкой дисперсностью. Также недостатком может являться образование низкоактивных индивидуальных сульфидов Co и Ni и шпинелей вследствие неравномерного распределения солей на поверхности носителя. Однако, в зависимости от pH и концентраций P и Mo такие растворы для пропитки могут содержать PMo-

гетерополианионы, такие как $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$, $P_2Mo_9O_{31}(OH)_3^{6-}$, $P_2Mo_{11}O_{39}^{7-}$, $P_2Mo_{12}O_{40}^{3-}$ и $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$. Неоднократно показано, что замена традиционных прекурсоров на Mo(W)-содержащие гетерополисоединения улучшает каталитические характеристики катализаторов гидроочистки [97-99].

Гетерополисоединения (ГПС) представляют собой класс неорганических комплексных соединений анионного типа, содержащих во внутренней координационной сфере в качестве лигандов анионы неорганических поликислот - молибденовых, вольфрамовых, реже ванадиевых, ниобиевых и др. [100]. ГПС обладают разнообразием молекулярной структуры и широким диапазоном свойств [101, 102]. Поэтому они находят свое применение в различных областях науки - химии, биологии, медицине, материаловедении, а также используются в катализе [103-106]. Многочисленные исследования посвящены изучению окислительно-восстановительных и кислотных свойств ГПС, которые напрямую связаны с их составом. Наибольшее распространение вследствие своей стабильности и простоты получения получили ГПС структуры Кеггина, которые на протяжении нескольких десятилетий активно используются в качестве предшественников активной фазы катализаторов гидроочистки [108, 109].

В состав молекулы ГПС могут одновременно входить атомы основных активных элементов (Mo или W) в виде лигандов, промоторов (Co или Ni) в виде внешнесферных катионов или комплексообразователей, модификаторов (P, Si, In, B, V, Sn, Zn, Ga и др.) в виде лигандов, внешнесферных катионов или комплексообразователей (**рисунок 1.11**) [110]. Это дает возможность проводить синтез катализаторов на основе устойчивого химического соединения заданного состава, исключая химические превращения предшественников активной фазы и их взаимодействие с носителем. При этом пропитка носителя активными компонентами осуществляется одностадийно, что упрощает технологию.

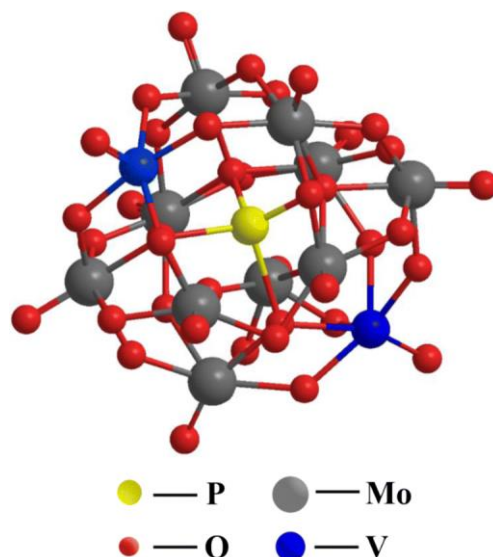


Рисунок 1.11 Гетерополиокислота структуры Кеггина $\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ [111].

Благодаря хорошей растворимости большинства гетерополиокислот (ГПК) и ГПС, становится возможным синтез катализаторов гидроочистки с высоким содержанием активного компонента, обеспечивается точное регулирование соотношения активных элементов и их распределения на поверхности носителя. При адсорбции на поверхности носителя ГПС Mo и W сохраняют исходную химическую структуру [112, 113].

Примеры использования ГПС смешанного состава широко известны в литературе. Например, серия авторских работ посвящена исследованию применения смешанных $\text{H}_4[\text{SiMo}_n\text{W}_{n-12}\text{O}_{40}]$ гетерополиокислот типа Кеггина в процессах гидродесульфуризации и гидрирования [114, 115]. Авторы установили, что использование смешанных ГПК позволило улучшить морфологию кристаллитов активной фазы, увеличить степень сульфидирования металлов и число активных центров. Был сделан вывод, что использование смешанных предшественников приводит к образованию смешанной активной фазы $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$, обладающей более высоким синергетическим эффектом между двумя металлами и, следовательно, более высокой каталитической активностью.

1.3.4 Модифицирование катализаторов органическими комплексообразователями

Как было описано ранее, пропиточный раствор для приготовления катализаторов гидрообессеривания должен включать прекурсоры активных металлов, Mo или W, прекурсоры промоторов, Co или Ni, а также различные добавки. Конечный состав и структура активной фазы имеет первостепенное значение и должен быть предельно оптимизирован для достижения максимально возможной активности. С этой точки зрения использование хелатирующих агентов является результативным подходом для получения высокоактивных ГДС и ГИД катализаторов. Действие хелатирующих агентов основано на следующих эффектах:

1. Хелатирующие агенты могут образовывать комплексы с предшественниками Co, Ni, Mo или W, которые изменяют координационную сферу этих металлов и позволяют избежать последующего образования изолированных ионов на поверхности носителя, увеличивая участие ионов промотора в нестехиометрическом строении фазы $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})\text{S}$.

2. Молекулы хелатона связывают в прочный комплекс ионы промоторов, температура разрушения такого комплекса сравнима с температурой сульфидирования Mo(W). Добавка хелатона в данном случае позволяет избежать образования термодинамически стабильных сульфидов Co или Ni (Co_9S_8 или Ni_3S_2) [116, 117].

Известно, что сульфидирование оксида кобальта происходит при гораздо более низкой температуре, чем оксида Mo(W). Авторы работы [118] показали, что температура 473 К является достаточной температурой для получения большого количества стабильного Co_9S_8 . Однако, также было показано что, сульфид никеля Ni_3S_2 при температуре сульфидирования W способен повторно диспергироваться с образованием фазы NiWS. Но сульфид кобальта Co_9S_8 в тех же условиях не участвует в образовании фазы CoWS. Некоторые авторы предположили, что использование хелатирующих агентов могло бы решить эту проблему.

В исследовании приведен пример добавки циклогександиаминтетрауксусной кислоты (ЦГДА) и этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) в пропиточный раствор для синтеза CoW катализаторов. Установлено, что использование хелатирующих агентов увеличивает каталитическую активность образцов более чем в 2,4 раза. Однако, CoW катализаторы проявляли более низкую активность чем NiW, NiMo и CoMo системы [119].

Встречающиеся в литературе примеры применения в качестве хелатирующей добавки нитрилотриуксусной кислоты (НТА), этилендиамина (ЭД), ЭДТА показывают эффективность их применения [23, 120]. Однако, ранее было показано, что катализаторы, приготовленные с использованием карбоновых кислот проявляют более высокую активность, чем катализаторы, приготовленные с использованием полиаминокарбоновых кислот. Среди них широкое распространение получила лимонная кислота (ЛК) ввиду ее низкой стоимости и хорошей растворимости [121]. Установлено, что ЛК может улучшить дисперсность Mo(W) на поверхности носителя, изменить морфологию кристаллитов MoS₂, снизить избыточное взаимодействие активных металлов с носителем и замедлить процесс сульфидирования оксидов Co(Ni). Также считается, что ЛК увеличивает вероятность участия атомов промотора в образовании смешанной фазы Co(Ni)Mo(W)S.

Показатель pH пропиточного раствора также может определять морфологию частиц активной фазы. В исследованиях изучалось влияние различных значений pH пропиточного раствора, содержащего ЛК, для синтеза NiMo-катализаторов [122, 123]. Авторы подтвердили, что pH пропиточного раствора является определяющим фактором активности. Также авторы сообщили, что увеличение количества ЛК во время синтеза способствовало увеличению относительной селективности NiMo-катализаторов в отношении протекания реакции по пути прямого гидрообессеривания. Позднее авторы работы сообщили, что добавка ЛК в пропиточный раствор изменяет морфологию кристаллитов MoS₂ и приводит к увеличению числа Mo-S

активных центров на S – ребрах кристаллитов. Аналогичные результаты были опубликованы в работе, которые с помощью ИК-спектроскопии установили, что применение ЛК способствовало увеличению длины S-ребер кристаллитов MoS_2 . Форма кристаллитов постепенно изменялась от усеченного треугольника с преобладающей длиной M-ребер к шестиугольнику с одинаковым соотношением размеров M-ребер и S-ребер. В исследовании показали, что ЛК может способствовать изоляции нанесенных прекурсоров, избегая чрезмерного взаимодействия активных металлов с носителем и замедляя сульфидирование никеля при низких температурах. Авторы также обнаружили, что добавление ЛК предотвращает образование нерастворимых соединений Ni в пропиточном растворе, а вместо них образуется растворимый цитрат Ni. Изучив результаты РФЭС, авторы предположили, что увеличение каталитической активности напрямую связано увеличением участия Ni в формировании нестехиометрической фазы NiWS.

Срок службы катализатора в промышленной установке гидроочистки зависит от условий эксплуатации и качества сырья. Катализаторы гидроочистки подвержены дезактивации по причине закоксовывания, спекания или отравления металлами. Известно, что некоторые кислородсодержащие соединения могут оказывать редиспергирующее действие на активные металлы при регенерации закоксованного катализатора. Многообещающие результаты были достигнуты после использования хелатирующих агентов в процессе регенерации отработанных катализаторов. Так, например, в работе использовали малеиновую кислоту для регенерации CoMo катализаторов. По результатам исследования установлено, что хелатирующий агент способен взаимодействовать с Co в составе CoMoO_4 и образовывать комплекс малеата Co. Этот комплекс разрушается при температуре 300 °C и выше, высвобождая Co, способствуя обновлению кристаллитов MoS_2 и повышая активность регенерированных катализаторов. В литературе также известны примеры применения лимонной кислоты, этиленгликоля (ЭГ), диметилсульфоксида (ДМСО), тиогликолевой кислоты [124, 125].

Глава 2. Объекты и методы исследования

2.1 Приготовление катализаторов

2.1.1 Синтез прекурсоров активной фазы катализаторов

В качестве исходных соединений использовали РМoV-гетерополикислоты состава $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ (где $x=1,2,3,4,5,6$) структуры Кеггина были синтезированы по методике [126-128]. На первом этапе растворяют V_2O_5 в охлажденном растворе H_2O_2 с получением пероксованадиевых соединений, которые затем самопроизвольно разлагаются с образованием раствора $H_6V_{10}O_{28}$. Последний стабилизируют добавлением H_3PO_4 , получая раствор $H_9PV_{14}O_{42}$. Этот раствор вводят в кипящую водную суспензию $H_3PO_4 + MoO_3$, при упаривании которой MoO_3 постепенно растворяется, образуя раствор РМoV-ГПК. Далее полученный 0.2М раствор концентрировали путем упаривания и из полученного концентрата готовили пропиточный раствор. Для синтеза использовались следующие реактивы: V_2O_5 ($\geq 99,6\%$), H_2O_2 (37%), H_3PO_4 (85%), MoO_3 ($\geq 99\%$). Элементный состав ГПК определяли используя энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр EDX800HS Shimadzu.

Структуру синтезированных ГПК подтверждали методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием. Рентгенофазовый анализ проводили с помощью прибора Rigaku SmartLab с использованием излучения $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, скорость сканирования 2 град/мин). Дифрактограммы регистрировали в диапазоне 2θ от 5 до 70 градусов.

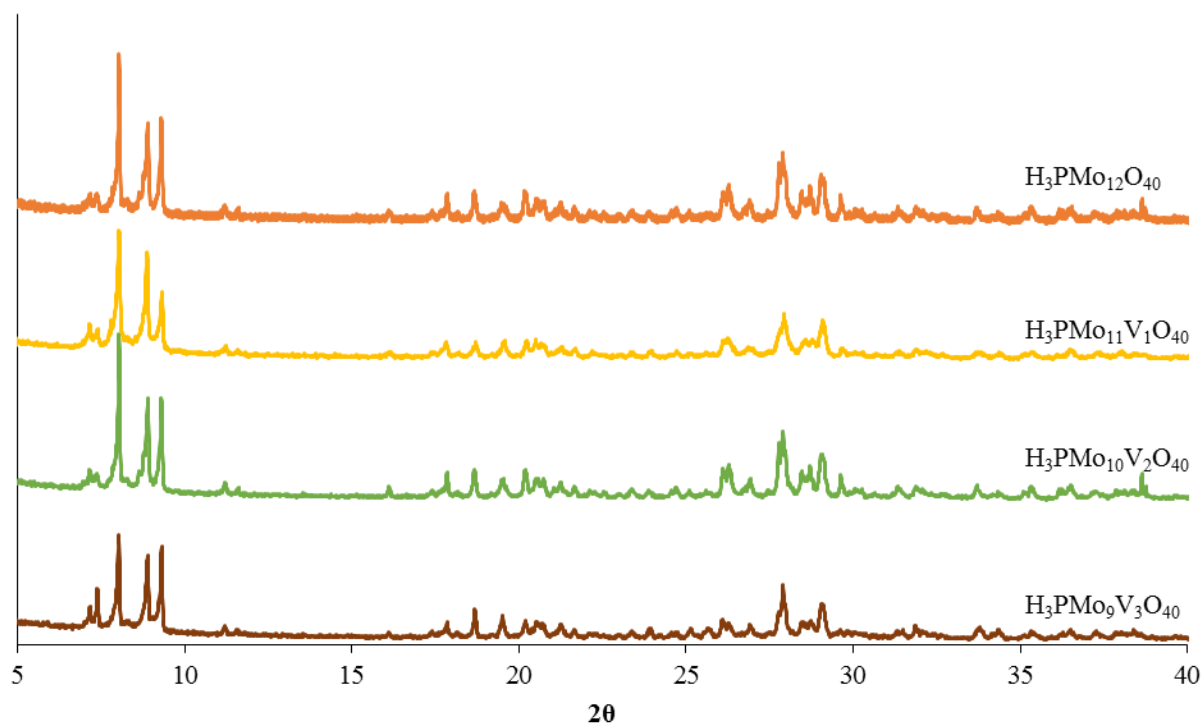


Рисунок 2.1 Рентгенограммы синтезированных ГПК

На **рисунке 2.1** показаны рентгенограммы некоторых из синтезированных гетерополиокислот состава $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ ($x=1,2,3$). Наиболее значимые пики PVMo-ГПК обозначены в диапазоне значений 2θ 7.0–10.0; 18.0–23.0 и 25.0–30.0. Добавка ванадия сохраняет кристалличность и основные дифракционные пики в диапазоне 2θ от 5 до 35°. Согласно литературным данным, на рентгеновских дифрактограммах фосфорномолибденовой кислоты присутствуют четко определенные пики, это позволяет предположить, что структура аниона Кеггина осталась практически неизменной после включения одного или нескольких атомов V [129].

ИК-спектры образцов ГПК записывали в диапазоне 400–4000 cm^{-1} на приборе IRTracer-100 (Shimadzu) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения.

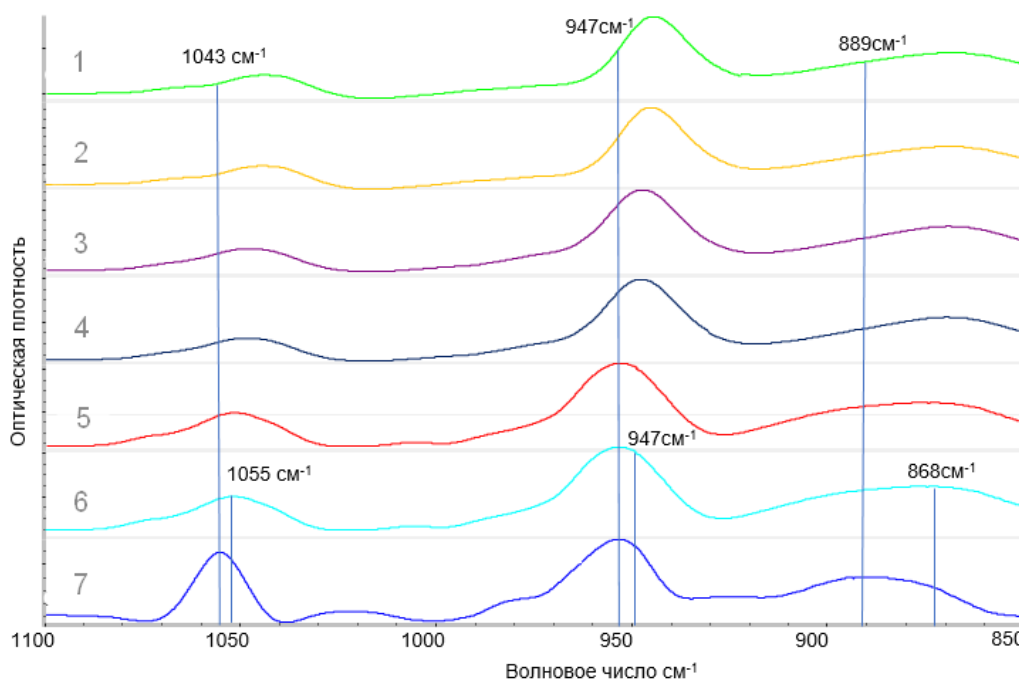


Рисунок 2.2 ИК-спектры синтезированных ГПК: 1, 2, 3, 4, 5, 6 - $\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ ($x=1-6$); 7 - $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

Формирование гетерополианионов можно идентифицировать по характерным ИК-полосам в диапазоне $850 - 1100 \text{ см}^{-1}$, которые наблюдались в серии ванадийсодержащих ГПК. Полосы поглощения, расположенные в диапазоне $1043 - 1055 \text{ см}^{-1}$, соответствуют колебаниям P – O связей, а полосы в диапазоне $947 - 955 \text{ см}^{-1}$ – связям $\text{M}(\text{Mo}, \text{V}) = \text{O}$. Также в диапазоне $868 - 889 \text{ см}^{-1}$ расположены полосы мостиковых колебаний $\text{M} - \text{O} - \text{M}$ связей. Из **рисунка 2.2** видно, что каждая ИК-полоса в серии полученных ГПК при увеличении числа атомов ванадия в молекуле $\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ смещалась в сторону меньших значений волнового числа, что согласуется с литературными данными [130, 131].

Исследования методом КР-спектроскопии было выполнено в режиме обратного рассеяния на микро-КР спектрометре Renishaw InVia, оснащённом детектором с зарядовой связью, аргоновым лазером ($\lambda = 532 \text{ нм}$) и решёткой 1800 штрихов/мм со спектральным разрешением 1 см^{-1} . Источник возбуждения фокусировался в пятно размером 2 мкм с мощностью лазера от 1 до 5 мВт. Все спектры КР регистрировались при комнатной температуре в

диапазоне от 100 до 3300 см^{-1} . Однако из-за интенсивного фонового сигнала алюмооксидных носителей представлен только спектральный диапазон 600 – 1200 см^{-1} , характерный для моды валентных колебаний Mo–O.

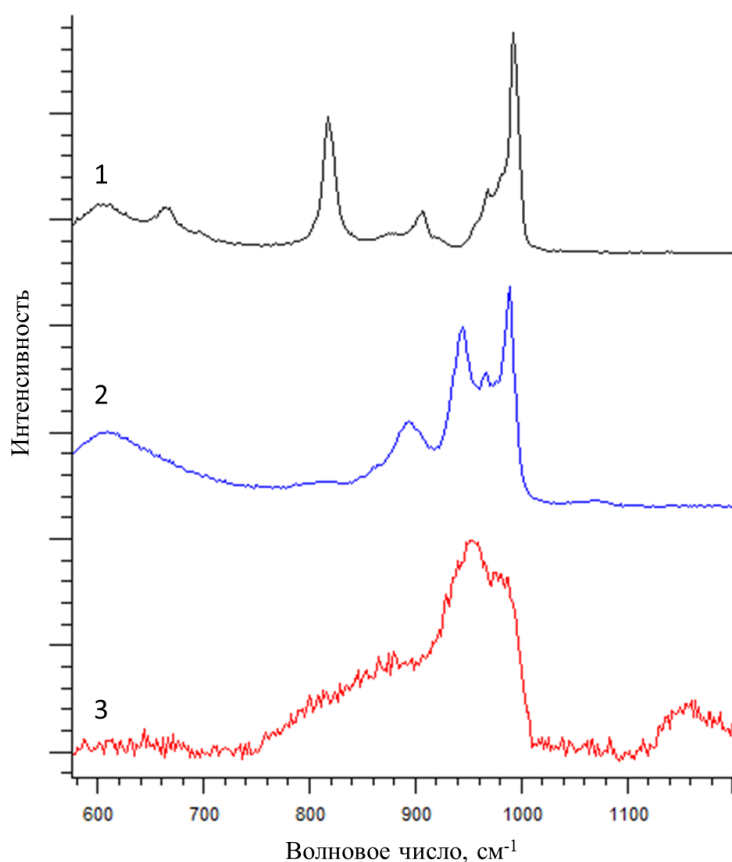


Рисунок 2.3 КР-спектры: 1 – раствор $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$; 2 – пропиточный раствор, содержащий $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$, CoCO_3 и лимонную кислоту; 3 – катализатор $\text{CoPV}_2\text{Mo}_{10}$.

На всех представленных КР-спектрах наблюдается четкий сигнал при 995 см^{-1} относящегося к исходному гетерополианиону Кеггина (это может быть как $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, так и V-замещенные структуры), что указывает на сохранение комплексов как в пропиточном растворе, так и на поверхности носителя (**рисунок 2.3**) [132, 133].

2.1.2 Синтез катализаторов

В качестве носителя катализаторов использовался промышленный γ - Al_2O_3 (Alumac 3, Alumac Construct) (удельная площадь поверхности $309 \text{ м}^2/\text{г}$, удельный объем пор $0,83 \text{ см}^3/\text{г}$, средний диаметр пор $10,7 \text{ нм}$).

В качестве прекурсоров активной фазы использовали PMoV -гетерополикислоты состава $\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ (где $x=1,2,3,4,5,6$), 12-молибдофосфорная гетерополикислота $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ (х.ч.), метаванадат аммония NH_4VO_3 (х.ч.), аммоний ниобат (V) оксалат гидрат $\text{C}_4\text{H}_4\text{NNbO}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99%), кобальт (II) углекислый основной водный $\text{CoCO}_3 \cdot m\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98\%$), лимонной кислоты моногидрат (98%). Лимонную кислоту применяли как органический комплексообразователь при синтезе промотированного CoMo катализатора.

Катализаторы готовили методом однократной пропитки носителя по влагоемкости совместным водным раствором прекурсоров. Объем пропиточного раствора рассчитывался следующим образом:

$$V = V_{\text{уд}} \cdot m \quad (2.1)$$

где V – объем пор навески носителя, см^3 ;

$V_{\text{уд}}$ – влагоемкость носителя, $\text{см}^3/\text{г}$;

m – масса навески носителя, г.

После пропитки образцы сушили при температурах $60, 80^\circ\text{C}$ по 2 ч и 120°C 6 ч. Количество металлов в синтезированных катализаторах контролировали, используя атомно-эмиссионный спектрометр с микроволновой плазмой Agilent 4210.

Полученные в оксидной форме катализаторы подвергали сульфидированию. Катализаторы сульфидировали газофазно при 400°C и 1 МПа в атмосфере $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (10/90 об. %) в течение 2.5 ч.

2.2 Исследование физико-химических свойств катализаторов

Содержание металлов в синтезированных катализаторах контролировали на атомно-эмиссионный спектрометре с микроволновой плазмой Agilent 4210.

Текстурные характеристики приготовленных катализаторов были определены методом низкотемпературной адсорбции азота на порозиметре Quantachrome Autosorb-1. Удельную площадь поверхности катализаторов определяли с помощью модели Брунауэра – Эммита – Теллера при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.05-0.3$, общий объём пор и распределение пор по диаметрам рассчитывали с помощью модели Баррета – Джойнера – Халенды.

Исследование методом термопрограммируемого восстановления сульфидных и оксидных образцов осуществлялось на приборе TPDRO 1100 (Thermo Scientific) при следующих условиях: температура от комнатной до 1000 °C (600 °C), скорость нагрева 10 °C/мин, объемный расход аргонно-водородной смеси 30 мл/мин, концентрация водорода в аргонно-водородной смеси 5 об. %.

Морфологию частиц активной фазы сульфидированных катализаторов определяли методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) на ПЭМ JEOL JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для расчета средних значений линейного размера (\bar{L}) и числа слоев MoS₂ в упаковке (\bar{N}) было охарактеризовано более 500 частиц, произвольно отобранных на 10-15 участках поверхности катализатора.

Дисперсность активной фазы (D) рассчитывали на основе найденных линейных характеристик частиц CoMoS (MoS) фазы, с учетом предположения, что кристаллиты MoS₂ являются правильными шестиугольными призмами. Дисперсность CoMoS (MoS) фазы определяли как отношение числа атомов Mo на краевых гранях (Mo_c), в том числе угловые атомы (Mo_c), к общему количеству атомов Mo (Mo_T) в кристаллите активной фазы с размерами \bar{L} и \bar{N} ,

т.е. величина D для катализаторов гидроочистки показывает степень доступности атомов Mo в частицах активной фазы. Такой подход ранее был использован для описания активной $Co(Ni)MoS$ фазы в [134-137]. Для наглядности и удобства расчета, все формулы, использованные для определения морфологических характеристик приведены в **таблице 2.1**.

Таблица 2.1 Формулы определения морфологических характеристик активной фазы

Формула	Определение	
$\bar{L} = \frac{\sum_{1...t} l_i}{n}$	Средняя длина частиц активной фазы на поверхности катализаторов, нм. (l_i – длина i -го кристаллита; n – общее число кристаллитов)	(2.2)
$\bar{N} = \frac{\sum_{1...t} n_i N_i}{\sum_{1...t} n_i}$	Среднее число слоев MoS_2 в кристаллитах активной фазы. (n_i – число частиц активной фазы с N_i слоев)	(2.3)
$a_i = \frac{10 \cdot \bar{L} / 3.2 + 1}{2}$	Число атомов молибдена на ребре «среднего» кристаллита активной фазы	(2.4)
$Mo_e = (6a - 12)\bar{N}$	Число атомов Mo на ребрах кристаллита MoS_2	(2.5)
$Mo_c = 6\bar{N}$	Число угловых атомов Mo в кристаллите	(2.6)
$Mo_T = (3a^2 - 3a + 1)\bar{N}$	Общее число атомов Mo в кристаллите	(2.7)
$D = \frac{Mo_e + Mo_c}{Mo_T} = \frac{\sum_{1...t} 6n_i - 6}{\sum_{1...t} 3n_i^2 - 3n_i + 1}$	Дисперсность частиц активной фазы	(2.8)
$f_e = 100 \cdot \frac{M_e}{M_T}$	Доля атомов Mo в реберных центрах	(2.9)
$f_c = 100 \cdot \frac{M_c}{M_T}$	Доля атомов Mo в угловых центрах	(2.10)

Исследование катализаторов методом РФЭС проводили на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS (Германия) с использованием излучения $AlK\alpha$ ($h\nu = 1486.6$ эВ). Шкала энергий связи ($E_{св}$) была предварительно откалибрована по положению пиков остовных уровней $Au4f_{7/2}$ (84.0 эВ) и $Cu2p_{3/2}$ (932.67 эВ). Образцы наносились на двухсторонний проводящий скотч. Эффект подзарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии электронов, минимизировался с помощью облучения поверхности образца медленными электронами с помощью специального источника (flood gun). Для калибровки использовалась линия $C1s$ (284.8 эВ) от

углерода присутствующего на поверхности катализатора. Шаг по энергии – 1 эВ для обзорного спектра, 0.1 эВ для отдельных линий C1s, Al2p, Ni2p, Co2p, S2p, Mo3d. Атомные концентрации элементов определяли по содержанию алюминия с учетом коэффициентов атомной чувствительности.

2.3 Исследование каталитических свойств катализаторов

2.3.1 Исследование каталитических свойств в реакциях гидрогенолиза модельных соединений.

Каталитические свойства смешанных катализаторов изучали на лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора (рисунок 2.4). В реактор загружали 0,9 см³ частиц катализатора размером 0,25–0,50 мм. Катализаторы сульфидировали газофазно при 400°C и 1 МПа в атмосфере H₂S/H₂ (10/90 об. %) в течение 2,5 ч. В качестве сырья при исследовании каталитических свойств использовали модельную смесь ДБТ (0,86 мас. %), нафталина (3,0 мас. %) в толуоле с добавлением внутреннего стандарта – н-гексадекана (1,0 мас. %). Каталитическую активность исследовали при следующих условиях: температурный интервал 300–360°C, давление водорода в системе 3.0 МПа. объемная скорость подачи сырья (ОСПС) 4,5–9 ч⁻¹ (20-40 ч⁻¹) и объемное отношение H₂ к сырью 600 нл/л.

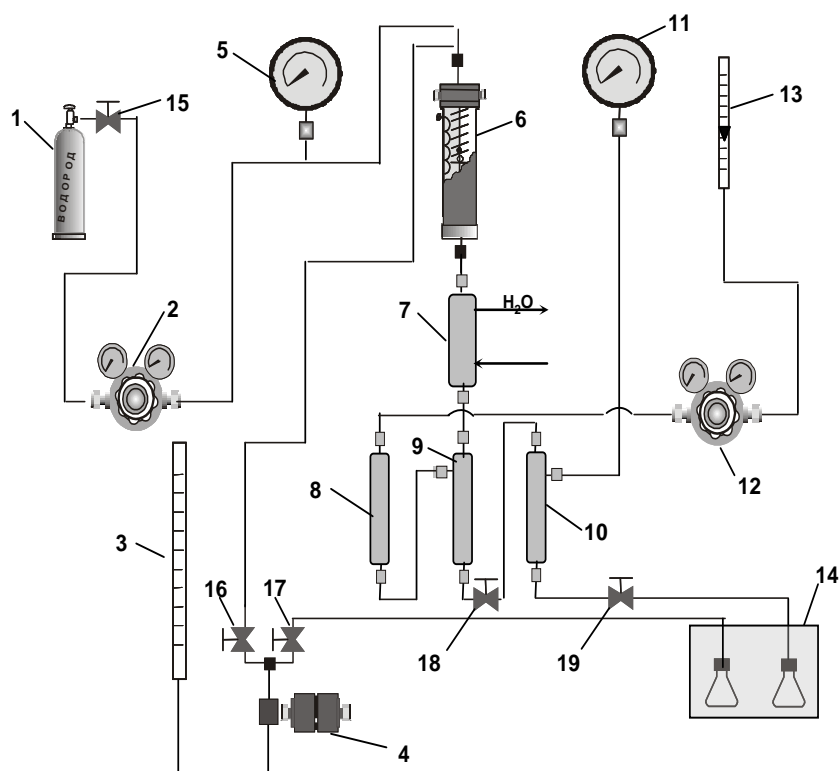


Рисунок 2.4 Схема лабораторной проточной установки с микрореактором для исследования реакций гидрогенолиза модельных гетероатомных соединений: 1 – баллон с водородом; 2, 12 – редукторы (после себя); 3 – бюретка с сырьем; 4 – насос высокого давления; 5, 11 – манометры; 6 – реактор; 7 – водяной холодильник; 8 – фильтр; 9 – сепаратор высокого давления; 10 – сепаратор низкого давления; 13 – ротаметр; 14 – пробоприемник; 15, 16, 17, 18, 19 – вентили.

Состав жидких продуктов, отобранных каждые 1 ч, определяли с помощью газового хроматографа Кристалл-5000, снабженного пламенно-ионизационным детектором и неполярной колонкой OV-101 (30 м × 0,5 мм × 0,5 мкм, неподвижная фаза – диметилполисилоксан). Процесс гидроконверсии проводили не менее 8 часов после получения стабильной степени превращения реагента.

Активность катализатора в реакциях гидрообессеривания и гидрирования оценивали по величине наблюдаемой константы скорости реакции, рассчитанной по уравнению псевдопервого порядка [138, 139]:

$$k = -\frac{F}{W} \ln(1 - x), \quad (2.11)$$

где F – расход реагента (ДБТ, нафталина), моль/ч;

W – масса MoO_3 , г;

x – конверсия реагента, %.

Кроме того, оценивали относительную селективность протекания реакции ГДС ДБТ по маршрутам прямого удаления серы и предварительного гидрирования [140-142]. Величину относительной селективности (Sel) рассчитывали как отношение суммарной концентрации продуктов, полученных по маршруту “прямого гидрирования”, т.е. тетрагидродибензотиофена (ТГДБТ), дициклогексила (ДЦГ), циклогексилбензола (ЦГБ), к концентрации бифенила (БФ) – продукта, получаемого по маршруту прямого удаления серы из молекулы ДБТ:

$$Sel_{\text{Гид/ГДС}} = \frac{C_{\text{ЦГБ}} + C_{\text{ДЦГ}} + C_{\text{ТГДБТ}}}{C_{\text{БФ}}}, \quad (2.12)$$

где $C_{\text{ЦГБ}}$, $C_{\text{ДЦГ}}$, $C_{\text{ТГДБТ}}$, $C_{\text{БФ}}$ – концентрации ЦГБ, ДЦГ, ТГДБТ и БФ, соответственно.

Величину кажущейся энергии активации E_A оценивали по экспериментальной зависимости $\ln k$ от температуры.

Одной из величин, позволяющих адекватно оценивать активность каталитических центров и, как следствие, надежно сравнивать катализаторы между собой, является частота оборотов активных центров (TOF, s^{-1}) [143-145]. Для катализаторов, содержащих ниобий, были определены значения частоты оборотов активных центров в реакциях ГДС и ГДА по формуле:

$$TOF = \frac{F \cdot x \cdot Mr_{Mo}}{W \cdot [Mo]_{MoS_2} \cdot D}, \quad (2.13)$$

где F – мольный расход реактанта (моль/с);

x – конверсия реактанта (%);

Mr_{Mo} – молярная масса Mo ;

W – навеска катализатора (г);

$[Mo]_{MoS_2}$ – эффективное содержание Mo в MoS_2 (мас. %).

2.3.2 Исследование каталитических свойств в процессе гидроочистки нефтяных фракций.

Методика приготовления катализаторов для испытаний на реальном сырье имеет некоторые отличия. Катализаторы готовили методом двукратной пропитки носителя по влагоемкости растворами прекурсоров. Сначала носитель пропитывался раствором Nb-оксидов. После пропитки образцы сушили при стандартных температурах сушки. Затем следовала повторная пропитка совместным раствором $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ и CoCO_3 и повторная сушка. Такая технология приготовления связана с неустойчивостью совместных пропиточных растворов, содержащих высокие концентрации прекурсора Nb. Количество металлов в синтезированных катализаторах контролировали, используя атомно-эмиссионный спектрометр с микроволновой плазмой Agilent 4210.

Жидкофазное сульфидирование с использованием смеси диметилдисульфида (ДМДС) и гидроочищенной дизельной фракции проводили в две стадии на проточной установке (**рисунок 2.5**): на первой стадии (низкотемпературной) катализатор сульфидировали при $230\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 ч, на второй – при $340\text{ }^\circ\text{C}$ (высокотемпературной) в течение 8 ч (общее время сульфидирования – 36 ч).

Определение каталитической активности синтезированных образцов в процессе гидроочистки дизельной фракции проводили на лабораторной проточной установке, состоящей из блока подготовки сырья и водорода, реакторного блока и блока стабилизации (**рисунок 2.5**). Испытания проводили при следующих условиях: температура $340, 350, 360\text{ }^\circ\text{C}$; давление водорода $4,0\text{ МПа}$; ОСПС $2\text{-}3\text{ ч}^{-1}$; соотношение водород/сырье 500 нл/л ; объем катализатора 8 см^3 .

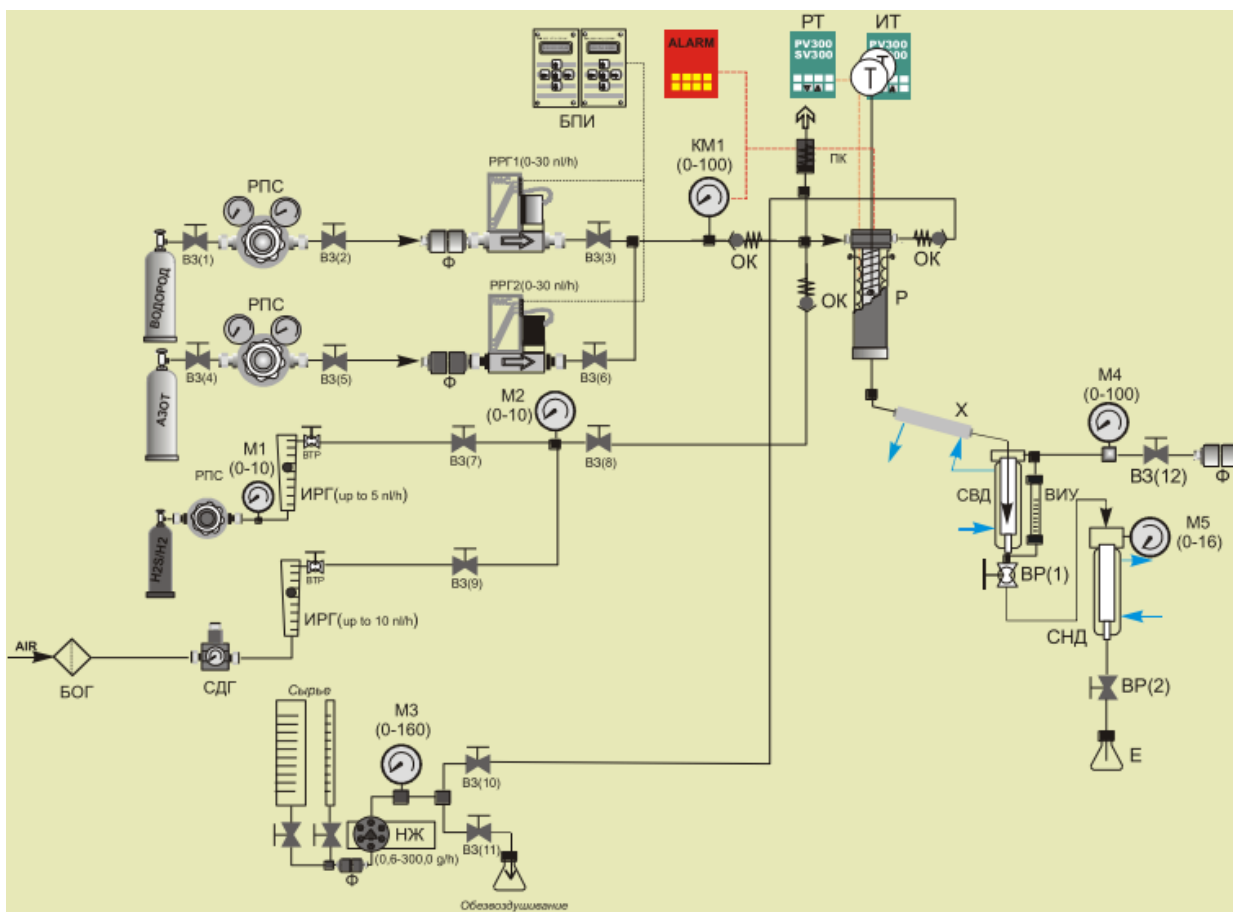


Рисунок 2.5 Схема лабораторной проточной установки гидроочистки дизельных фракций

В качестве сырья процесса гидроочистки в лабораторных условиях применялось 2 вида дистиллятов: прямогонная дизельная фракция (ПДФ) и смесь ПДФ и легких газойлей коксования и каталитического крекинга (ЛГЗК, ЛГКК) (80:20 об. %). Соотношение дистиллятов и качество сырья было выбрано на основе заводских данных. Свойства сырья представлены в **таблице 2.1**.

Остаточное содержание S и N в стабильных гидрогенизатах определяли на элементном анализаторе Multi EA 5000 (Analytik Jena) методом некаталитического сжигания с последующим детектированием на УФ-флуоресцентном и хемилюминесцентном детекторах (ASTM D 5453 и 4629).

Таблица 2.1 Характеристика сырья процесса гидроочистки

Показатель качества	ПДФ	Смесевое сырье (80% ПДФ + 20% ЛГЗК, ЛГКК)
Содержание компонента, об. %	80	100
Плотность при 20 ⁰ С, г/см ³	0,854	0,869
Содержание азота, мг/кг	181	275
Содержание общей серы, мас. %	0,271	0,321
Т. вспышки, ⁰ С	59	63
Состав ароматических углеводородов:		
МАУ	24,6	24,0
БАУ	8,9	16,6
ПАУ	10,8	18,5
Фракционный состав по ГОСТ 2177:		
-t _{нк}	173	178
-10%	250	246
-50%	300	293
-90%	336	330
-95%	343	338
- t _{кк}	352	350

Активность катализаторов в ГДС оценивали по степени гидрообессеривания, рассчитанной по формуле:

$$\text{ГДС} = \frac{S_C - S_{\text{ГГ}}}{S_C} \quad (2.14)$$

где: S_C , $S_{\text{ГГ}}$ – содержание серы в сырье и стабильном гидрогенизате (мас. %), соответственно.

Активность катализаторов в ГДА оценивали по степени удаления азота, рассчитанной по формуле:

$$\text{ГДА} = \frac{N_C - N_{\text{ГГ}}}{N_C} \quad (2.15)$$

где N_C и $N_{\text{ГГ}}$ – содержание азота в сырье и стабильном гидрогенизате (мас. %), соответственно.

Групповой состав ароматических углеводородов определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на приборе LC 20 Prominence (Schimadzu).

Плотность нефтяных фракций и гидрогенизатов определяли по ГОСТ 3900-85. Фракционный состав сырья определяли на приборе АРНС-9 согласно ГОСТ 2177-99.

**Глава 3. Изучение гидрокаталитических превращений
дибензотиофена и нафталина в присутствии V-содержащих
катализаторов.**

**3.1 Исследование реакций гидрогенолиза дибензотиофена и
гидрирования нафталина в присутствии PVMo катализаторов**

**3.1.1 Физико-химические свойства $PV_xMo_{12-x}/\gamma-Al_2O_3$
катализаторов**

Состав и текстурные характеристики синтезированных катализаторов в оксидной форме приведены в **таблице 3.1**, а изотермы адсорбции-десорбции и кривые распределения пор по размерам представлены на **рисунках 3.1, 3.2**.

Таблица 3.1 Характеристика носителя и серии катализаторов

Катализатор	Содержание, мас. %		Текстурные характеристики		
	MoO ₃	V ₂ O ₅	S _{ВЕТ} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D _{макс} *, нм
Al ₂ O ₃	-	-	309	0,83	7,3/13,0
PМо ₁₂	13,0	-	249	0,64	6,3/11,4
PV ₁ Мо ₁₁	13,2	0,9	252	0,62	6,0/11,7
PV ₂ Мо ₁₀	14,8	2,1	234	0,62	5,2/11,7
PV ₃ Мо ₉	13,4	2,8	267	0,66	6,0/11,6
PV ₄ Мо ₈	10,6	3,6	270	0,70	6,5/11,7
PV ₅ Мо ₇	8,8	4,4	277	0,71	5,2/11,6
PV ₆ Мо ₆	8,5	7,8	267	0,68	5,2/11,6
PV ₁₂	-	21,6	255	0,60	5,6/12,3

* - максимум на кривой распределения пор по размеру (**рисунок 3.2**)

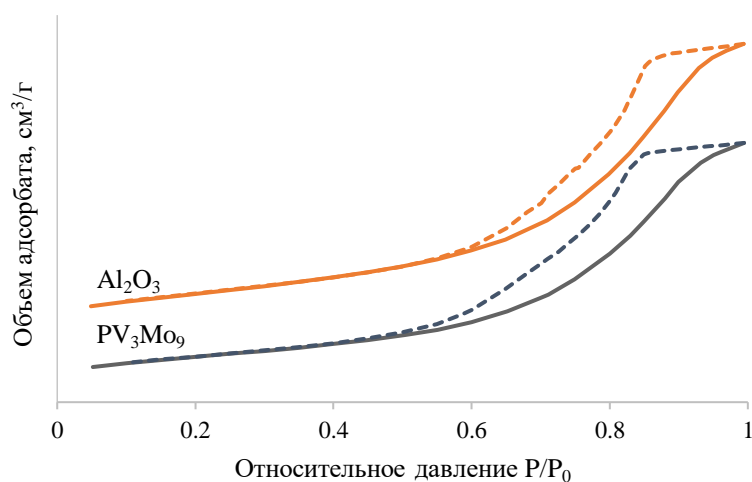


Рисунок 3.1 Кривые адсорбции–десорбции азота при 77 К для носителя и катализаторов.

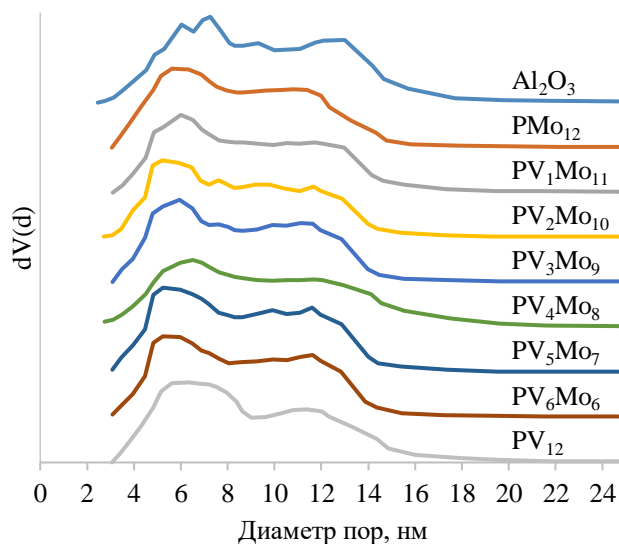


Рисунок 3.2 Кривые распределения пор по размеру для носителя и катализаторов.

Пропитка носителя раствором ГПК приводит к снижению удельной площади поверхности (с 309 до 249-277 м²/г) и объема пор (с 0.83 до 0.60-0.71 см³/г), при этом, характер распределения пор по размерам сохраняется (рисунок 3.2). Кривые адсорбции – десорбции азота для носителя и образцов катализаторов имеют характерный вид изотерм IV типа, типичный для мезопористых материалов (рисунок 3.1).

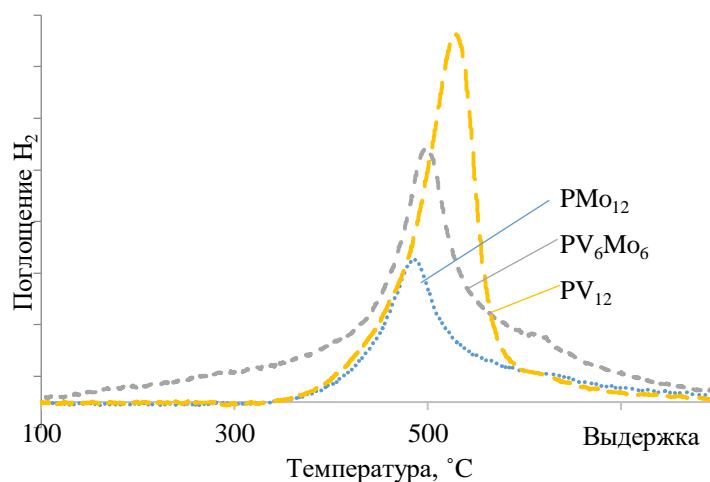


Рисунок 3.3 Кривые термопрограммируемого восстановления образцов катализаторов в оксидной форме

Количество V в составе катализатора влияет на характер кривых ТПВ оксидных образцов катализаторов (**рисунок 3.3**). Восстановление всех исследуемых образцов в оксидной форме начинается при температуре 400-420 °С, интенсивность пика температуры восстановления катализаторов увеличивается в ряду PMo_{12} - PV_6Mo_6 - PV_{12} в пределах температурного интервала 490-550 °С. Кроме того, с увеличением количества ванадия, нанесенного на катализатор, увеличивается количество водорода, поглощенного в восстановительных условиях.

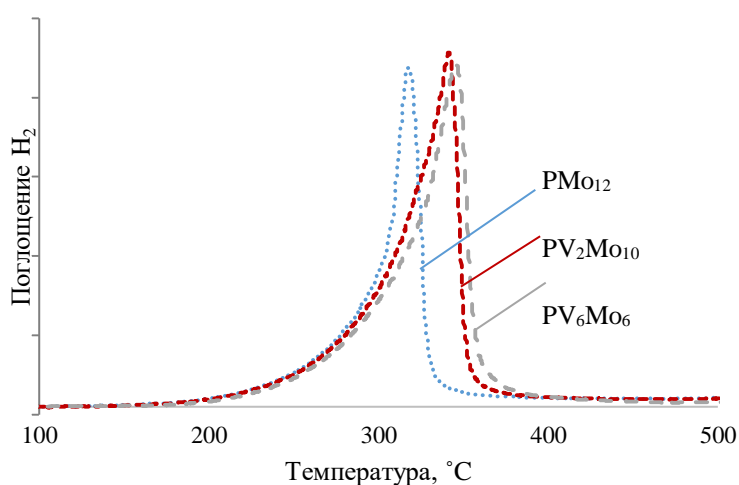


Рисунок 3.4 Кривые термопрограммируемого восстановления образцов катализаторов в сульфидной форме

Введение V в составе катализатора значительно влияет на характер кривых ТПВ (**рисунок 3.4**) сульфидных катализаторов. Восстановление сульфидов всех исследуемых образцов начинается при температуре 200-220 °С. Добавка ванадия сдвигает пик температуры восстановления катализаторов в ряду PMo_{12} - $\text{PV}_2\text{Mo}_{10}$ - PV_6Mo_6 в пределах температурного интервала 320-350 °С в сторону больших значений температуры, причем количество V в катализаторе незначительно влияет на окончательную температуру. Также, при добавлении V в состав катализаторов, увеличивается и площадь пика восстановления, что, вероятно, говорит об увеличении количества активных центров на основе сульфидов металлов.

3.1.2 Каталитическая активность $PV_xMo_{12-x}/\gamma-Al_2O_3$ катализаторов

Изменение каталитической активности образцов в реакции гидрогенолиза дибензотиофена и гидрирования нафталина представлено на рисунках 3.5, 3.6.

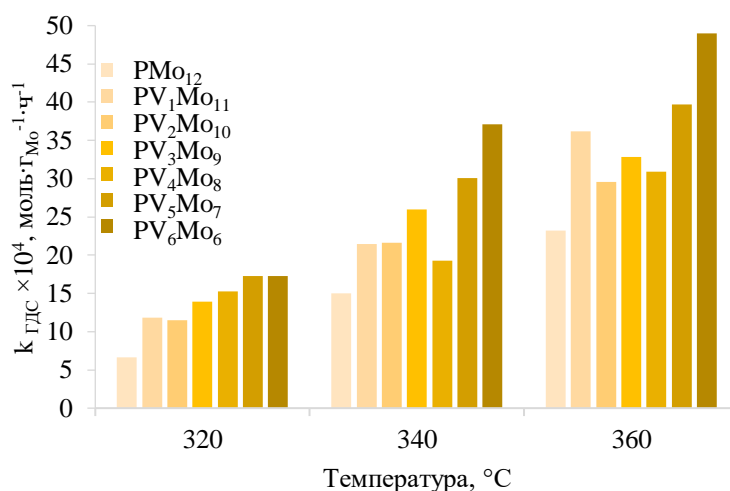


Рисунок 3.5 Константа скорости реакции ГДС ДБТ при $T=320, 340, 360$ °C, нормированная на массу MoO_3

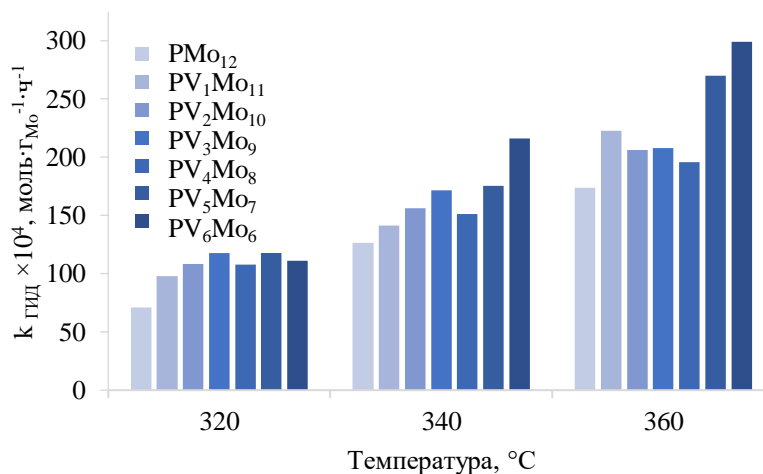


Рисунок 3.6 Константа скорости реакции ГИД нафталина при $T=320, 340, 360$ °C, нормированная на массу MoO_3

С увеличением содержания V в составе образцов наблюдаемые энергии активации ГДС и ГИД снижаются. Для реакции гидрогенолиза ДБТ при

температуре 320 °С константа скорости реакции увеличивается в интервале 6,7–17,3 моль·г_{МоО3}⁻¹·ч⁻¹; при температуре 340 °С увеличение происходит в интервале 15,0–37,1 моль·г_{МоО3}⁻¹·ч⁻¹; при температуре 360 °С – от 23,2 до 49,0 моль·г_{МоО3}⁻¹·ч⁻¹. Для реакции гидрирования нафталина при температуре 320 °С константа скорости реакции увеличивается в интервале 70,9–127,0 моль·г_{МоО3}⁻¹·ч⁻¹; при температуре 340 °С увеличение происходит в интервале 126,7–216,0 моль·г_{МоО3}⁻¹·ч⁻¹; при температуре 360 °С – от 173,6 до 299,1 моль·г_{МоО3}⁻¹·ч⁻¹. Следует отметить, что с увеличением температуры характер увеличения значений констант скоростей реакций становится более выраженным. Катализатор сравнения PV₁₂ показал крайне низкую каталитическую активность.

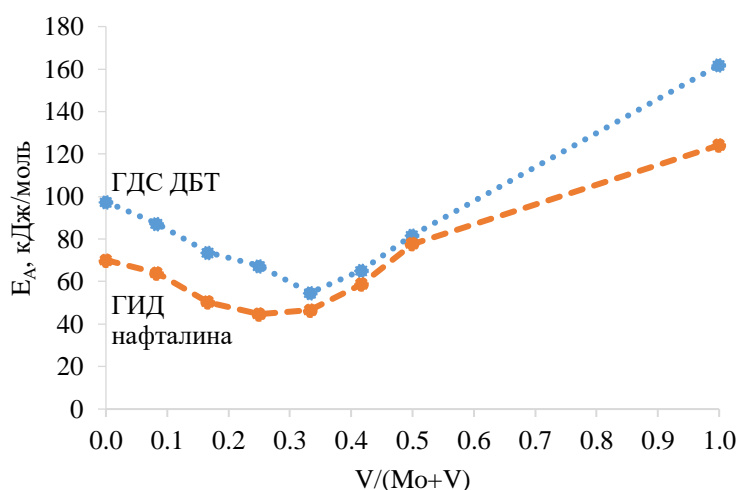


Рисунок 3.7 Энергии активации для катализаторов

Изменения E_A для Мо-содержащих катализаторов происходят в узком диапазоне значений (54,7 – 97,5 кДж/моль для реакции ГДС ДБТ; 44,7 – 77,6 кДж/моль для реакции ГИД нафталина) (рисунок 3.7). С увеличением содержания ванадия в составе образцов наблюдаемые энергии активации ГДС и ГИД снижаются. Вероятно, активные центры на модифицированных образцах катализаторов более энергетически выгодны для протекания модельных реакций. Наименьшими значениями E_A в реакции ГДС ДБТ обладают катализаторы, имеющие от 3 до 5 атомов ванадия, в реакции ГИД

нафталина - имеющие от 2 до 4 атомов ванадия. Образец катализатора на основе ванадия (не содержащий MoO_3) показал значительно большее значение E_A , что, возможно, связано с различием в механизмах протекания реакций.

Таблица 3.2 Зависимость показателя $\text{Sel}_{\text{ГидГДС}}$ от содержания V

Катализатор	$\text{Sel}_{\text{ГидГДС}}$		
	320°C	340°C	360°C
PMo_{12}	2,66	2,35	1,59
$\text{PV}_1\text{Mo}_{11}$	2,27	1,84	-
$\text{PV}_2\text{Mo}_{10}$	2,47	1,89	1,38
PV_3Mo_9	1,73	1,99	0,88
PV_4Mo_8	1,43	1,12	0,77
PV_5Mo_7	1,53	1,25	0,84
PV_6Mo_6	1,16	1,31	0,83
PV_{12}	-	0,84	0,57

Введение ванадия в состав катализатора меняет селективность маршрута протекания реакции ГДС ДБТ (таблица 3.2). При возрастании доли V в катализаторе увеличивается относительная скорость протекания реакции по маршруту прямого удаления атома серы, значение показателя $\text{Sel}_{\text{ГидГДС}}$ снижается с 2.66 для PMo_{12} до 1.16 для PV_6Mo_6 катализатора при температуре 320°C, с 2.35 до 1.31 при температуре 340°C, с 1.59 до 0.83 при температуре 360°C. Изменение селективности маршрута протекания реакции свидетельствует об изменении каталитических свойств активной фазы (количества и соотношения центров гидрирования и обессеривания) катализаторов при введении в их состав V. Следует отметить, что катализатор на основе V обладает низкой селективностью по сравнению с MoV-аналогами.

Таким образом, с точки зрения оценки каталитических свойств, оптимальным элементным составом обладал образец PV_3Mo_9 , показавший значительный прирост значений констант скоростей ГДС и ГИД и максимальное снижение значения E_A в целевых реакциях.

3.2 Исследование реакций гидрогенолиза дибензотиофена и гидрирования нафталина в присутствии промотированных CoPVMo катализаторов

Известно, что промотированные каталитические системы являются более активными в исследуемых реакциях превращения ДБТ и нафталина. Поэтому для проверки установленных эффектов были исследованы каталитические системы состава $\text{CoPV}_x\text{Mo}_{12-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (где, $x=1-6$).

3.2.1 Физико-химические свойства $\text{CoPV}_x\text{Mo}_{12-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x=1-3$) катализаторов

Состав и текстурные характеристики носителя и синтезированных на его основе катализаторов приведены в **таблице 3.3**, а изотермы адсорбции-десорбции азота и кривые распределения пор по размерам представлены на **рисунках 3.8 и 3.9**.

Таблица 3.3 Состав и текстурные характеристики носителя и серии катализаторов.

Катализатор	Содержание, мас. %			Co (Mo + V)	Текстурные характеристики		
	MoO ₃	V ₂ O ₅	CoO		S _{уд.} , м ² /Г	V _{уд.} , см ³ /Г	D _{макс.} , нм*
Al ₂ O ₃	-	-	-	-	309	0,83	7,3/13,0
CoPMo ₁₂	9,5	-	2,7	0,54	240	0,57	6,0/12,1
CoPV ₁ Mo ₁₁	8,2	0,5	2,7	0,59	260	0,62	6,0/11,7
CoPV ₂ Mo ₁₀	9,7	1,2	3,5	0,57	241	0,57	6,0/11,1
CoPV ₃ Mo ₉	8,8	1,9	3,4	0,56	247	0,58	6,0/11,1

* - максимумы на кривой распределения пор по размерам (**рисунок 3.9**)

Количество оксида молибдена в образцах варьируется в диапазоне 8-10 мас. %, оксида ванадия 0,5-2 мас. %, оксида кобальта 2,6 – 3,4 мас. %. Пропитка носителя совместным раствором Co и ГПК приводит к снижению удельной площади поверхности, объема и диаметра пор по сравнению с исходным носителем, однако характер распределения пор по размерам сохраняется (**рисунок 3.9**), что указывает на равномерное распределение

оксидных предшественников на поверхности носителя. Все полученные материалы обладают изотермами IV типа по классификации ИЮПАК, характерными для мезопористых материалов. Петли гистерезиса относятся к III типу, что характерно для щелевидных пор и типично для материалов на основе γ -оксида алюминия (рисунок 3.8).

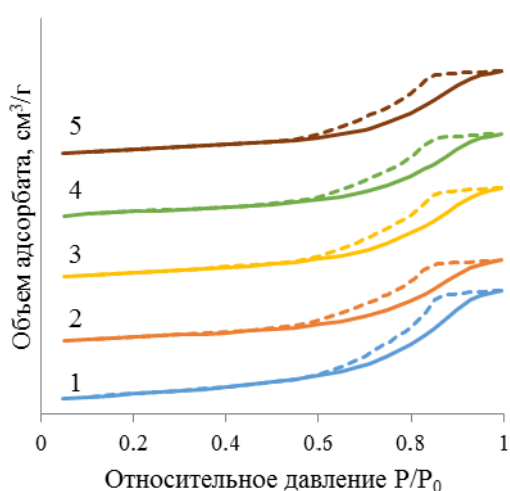


Рисунок 3.8 Изотермы адсорбции– десорбции азота при 77 К для носителя и катализаторов: 1- Al_2O_3 ; 2- CoPMo_{12} ; 3- $\text{CoPV}_1\text{Mo}_{11}$; 4- $\text{CoPV}_2\text{Mo}_{10}$; 5- CoPV_3Mo_9

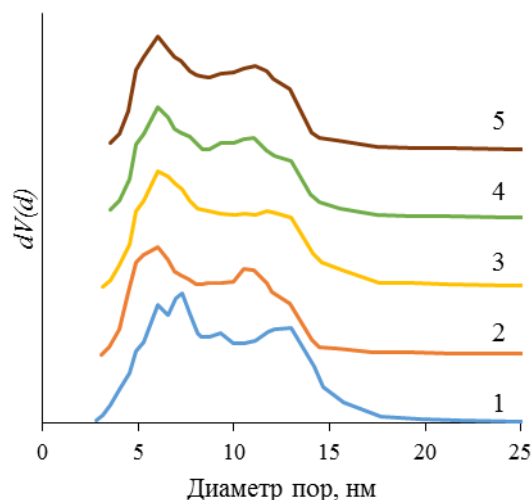


Рисунок 3.9 Кривые распределения пор по размерам для носителя и катализаторов: 1- Al_2O_3 ; 2- CoPMo_{12} ; 3- $\text{CoPV}_1\text{Mo}_{11}$; 4- $\text{CoPV}_2\text{Mo}_{10}$; 5- CoPV_3Mo_9

С целью определения влияния добавки V на свойства активной сульфидной фазы и её предшественников было проведено исследование методом ТПВ образцов катализаторов в оксидной и сульфидной формах (рисунок 3.10, 3.11, таблица 3.4).

Таблица 3.4 Количество водорода, поглощенного в условиях ТПВ образцов катализаторов в оксидной и сульфидной формах

Катализатор	Количество поглощенного H_2 , мкмоль/г				
	Оксидная форма				Сульфидная форма
	Пик 1	Пик 2	Пик 3	Сумма	Сумма
CoPMo_{12}	45	-	798	843	1488
$\text{CoPV}_1\text{Mo}_{11}$	30	312	862	1 204	1588
$\text{CoPV}_2\text{Mo}_{10}$	52	309	995	1 256	1476
CoPV_3Mo_9	38	265	877	1 180	1101

Кривая ТПВ для образца CoPMo_{12} (рисунок 3.10) характеризуется наличием максимума при $390\text{ }^{\circ}\text{C}$, относящегося к восстановлению оксида Co до металлической формы. Пик с максимумом при $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ относится к восстановлению смешанного оксида Co и Mo . Введение небольших количеств ванадия ($0,47\text{ мас. \%}$ в пересчете на оксид) в состав катализатора не оказывает влияния на положение максимума пика, относящегося к восстановлению оксида кобальта, в то время как для образцов $\text{CoPV}_2\text{Mo}_{10}$ и CoPV_3Mo_9 с содержанием оксида ванадия $1,23$ и $1,86\text{ мас. \%}$, температура восстановления кобальта из его оксида возрастает до 413 и $428\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно (стандартная температура сульфидирования оксидных предшественников $400\text{ }^{\circ}\text{C}$). Аналогичная закономерность наблюдается и в случае смешанных оксидов кобальта и молибдена: максимум на кривой поглощения водорода смещается в сторону более высоких температур, до $900\text{-}905\text{ }^{\circ}\text{C}$, в то время как для образца CoPMo_{12} наблюдается пик при $870\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для модифицированных ванадием образцов в интервале температур $450\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ появляется пик восстановления оксида ванадия, а количество поглощенного водорода в условиях анализа увеличивается (таблица 3.4).

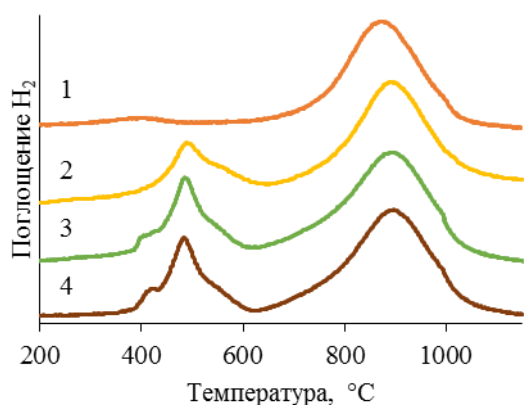


Рисунок 3.10 Кривые ТПВ промотированных катализаторов в оксидной форме: 1- CoPMo_{12} ; 2- $\text{CoPV}_1\text{Mo}_{11}$; 3- $\text{CoPV}_2\text{Mo}_{10}$; 4- CoPV_3Mo_9

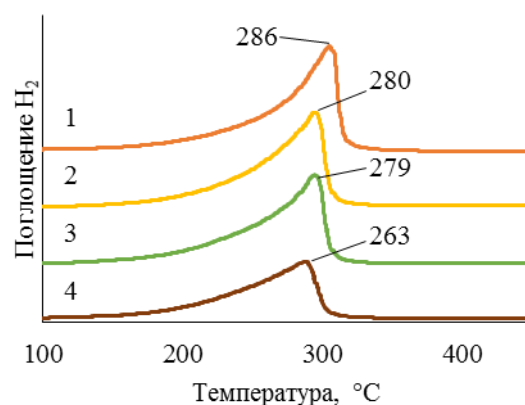


Рисунок 3.11 Кривые ТПВ промотированных катализаторов в сульфидной форме: 1- CoPMo_{12} ; 2- $\text{CoPV}_1\text{Mo}_{11}$; 3- $\text{CoPV}_2\text{Mo}_{10}$; 4- CoPV_3Mo_9

Для кривых ТПВ сульфидных катализаторов (**рисунок 3.11**) характерно наличие одного пика поглощения водорода в интервале температур 263-286°C, что обусловлено восстановлением атомов серы на координационно-ненасыщенных краевых и угловых участках частиц CoMoS, являющихся каталитически активными центрами. Модифицирование катализатора ванадием приводит к увеличению количества поглощенного водорода (**таблица 3.4**), а, значит, и росту числа каталитически активных центров. С увеличением содержания V в катализаторах положение пика смещается в сторону более низких температур, что свидетельствует о большей подвижности атомов серы в сульфидной активной фазе.

3.2.2 Каталитическая активность Co-PV_xMo_{12-x}/γ-Al₂O₃ (x=1-3) катализаторов

Зависимость константы скорости реакции ГДС ДБТ и ГИД нафталина от температуры при различных ОСПС для модифицированных ванадием катализаторов и образца сравнения представлена на **рисунках 3.12, 3.13**. Установлено, что добавление небольших количеств ванадия в состав катализаторов приводит к увеличению каталитической активности при низких температурах (300 и 320 °C). Максимальными значениями констант скоростей реакций ГДС ДБТ и ГИД нафталина обладает образец состава CoPV₁Mo₁₁. Дальнейшее увеличение содержания ванадия отрицательно сказывается на активности катализаторов.

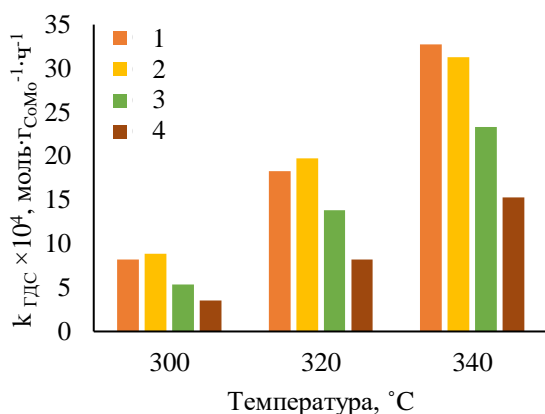


Рисунок 3.12 Константа скорости реакции ГДС ДБТ при T=300, 320, 340 °C для катализаторов: 1- CoPMo₁₂; 2- CoPV₁Mo₁₁; 3- CoPV₂Mo₁₀; 4- CoPV₃Mo₁₁;

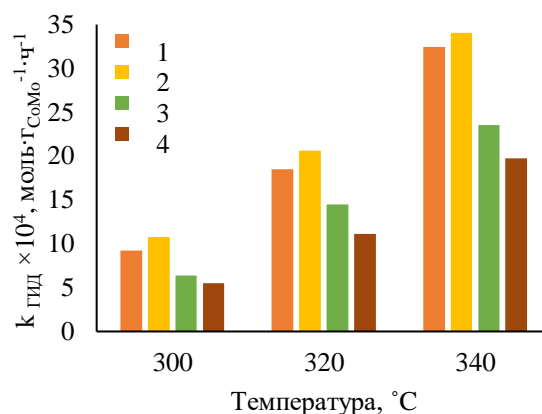


Рисунок 3.13 Константа скорости реакции ГИД нафталина при T=300, 320, 340 °C для катализаторов: 1- CoPMo₁₂; 2- CoPV₁Mo₁₁; 3- CoPV₂Mo₁₀; 4- CoPV₃Mo₁₁;

Для реакции гидрогенолиза ДБТ при температуре 300 °C константа скорости реакции находится в интервале 3,5 – 8,0 моль·ГCoMo⁻¹·ч⁻¹; при температуре 320 °C в интервале 8,2–18,1 моль·ГCoMo⁻¹·ч⁻¹; при температуре 340 °C в интервале 15,3–33,0 моль·ГCoMo⁻¹·ч⁻¹. Для реакции гидрирования нафталина при температуре 300 °C константа скорости реакции составляет 5,5–9,1 моль·ГCoMo⁻¹·ч⁻¹; при температуре 320 °C находится в интервале 11,1–18,3 моль·ГCoMo⁻¹·ч⁻¹; при температуре 340 °C в интервале 19,7–32,9 моль·ГCoMo⁻¹·ч⁻¹.

Изменение характера зависимости константы скорости реакции ГДС ДБТ при температуре 340 °C может быть следствием изменения механизма протекания реакции при повышении температуры.

Зависимости селективности протекания реакции ГДС ДБТ по маршруту предварительного гидрирования, а также энергии активации реакций ГДС ДБТ и ГИД нафталина от количества V, содержащегося в катализаторах представлено в **таблице 3.5**.

Таблица 3.5 Зависимость $Se_{Гид/ГДС}$ и $E_{акт}$ реакций ГДС ДБТ и ГИД нафталина от содержания V.

Катализатор	$Se_{Гид/ГДС}$			$E_{акт}, \text{кДж/моль}$	
	300°C	320°C	340°C	ГДС ДБТ	ГИД Нафталина
CoPMo ₁₂	0,15	0,16	0,15	99,3	74,9
CoPV ₁ Mo ₁₁	0,18	0,16	0,18	95,1	84,0
CoPV ₂ Mo ₁₀	0,20	0,22	0,19	107,3	95,9
CoPV ₃ Mo ₉	0,23	0,24	0,18	107,0	93,6

Увеличение содержания ванадия в составе промотированных катализаторов приводит к увеличению показателя относительной селективности протекания реакции ГДС ДБТ по маршрутам прямого удаления серы и предварительного гидрирования, что свидетельствует об увеличении гидрирующей способности модифицированных катализаторов.

С увеличением содержания ванадия в катализаторах кажущиеся энергии активации реакций ГДС ДБТ и ГИД нафталина увеличиваются, что свидетельствует об изменении концентрации обоих типов активных центров. Наименьшие значения $E_{акт}$ для реакций ГДС ДБТ и ГИД нафталина рассчитаны для катализаторов CoPMo₁₂ (99.3 и 74.9 кДж/моль) и CoPVMo₁₁ (95.1 и 84.0 кДж/моль).

Выводы к главе 3

1. Установлено, что модифицирование катализаторов сульфидом ванадия оказывает влияние на физико-химические и каталитические свойства нанесенных Mo и CoMo катализаторов, полученных на основе $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ гетерополикислот.

2. Показано, что с увеличением содержания ванадия в составе непромотированных образцов катализаторов возрастают удельные константы скоростей реакций как ГДС ДБТ, так и ГИД нафталина. Добавка ванадия в состав образцов также приводит к снижению наблюдаемых энергий активации целевых реакций и изменению соотношения центров гидрирования и обессеривания (увеличивается относительная скорость протекания реакции ГДС ДБТ по маршруту прямого удаления атома серы).

3. Показано, что модифицирование промотированных образцов катализаторов ванадием приводит к росту числа каталитически активных центров, а также к увеличению подвижности атомов серы в сульфидной активной фазе. Добавление небольших количеств ванадия в состав катализаторов приводит к увеличению каталитической активности катализаторов в реакциях ГДС ДБТ и ГИД нафталина при низких температурах процесса.

Глава 4. Изучение гидрокаталитических превращений дибензотиофена и нафталина в присутствии Nb-содержащих катализаторов.

4.1 Исследование реакций гидрогенолиза дибензотиофена и гидрирования нафталина в присутствии PNbMo катализаторов

Модифицированные катализаторы состава $\text{PNb}_x\text{Mo}_{12-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x=0,1,3,6$) готовили методом однократной пропитки промышленного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по влагоемкости совместным водным раствором $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ – ГПК и оксалата ниобата аммония с добавлением перекиси водорода. После пропитки образцы сушили при температурах 60, 80°C по 2 ч и 120°C 6 ч. Полученные в оксидной форме катализаторы подвергали газофазному сульфидированию при 400°C и 1 МПа в атмосфере $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (10/90 об. %) в течение 2.5 ч (**рисунок 4.1**)

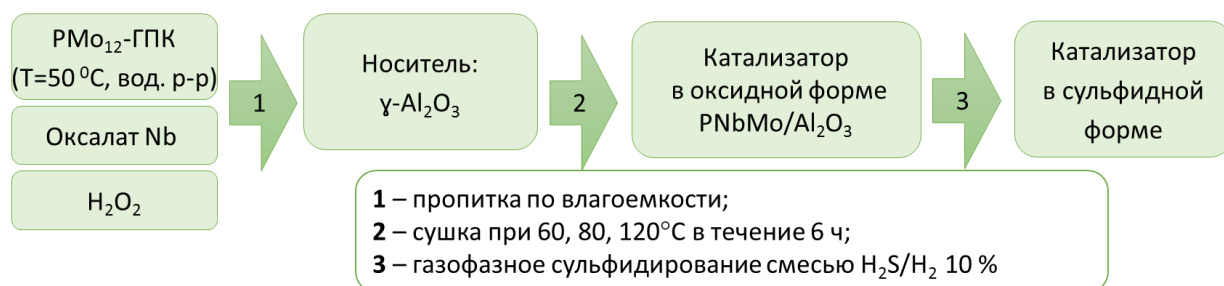


Рисунок 4.1 Схема синтеза Nb-модифицированных катализаторов

4.1.1 Физико-химические свойства $\text{PNb}_x\text{Mo}_{12-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов

Состав и текстурные характеристики носителя и синтезированных на его основе катализаторов приведены в **таблице 4.1**, а изотермы адсорбции-десорбции азота и кривые распределения пор по размерам представлены на **рисунках 4.2, 4.3**.

Таблица 4.1. Состав и текстурные характеристики носителя и серии катализаторов.

Катализатор	Содержание, мас. %		Текстурные характеристики			Количество поглощенного H ₂ , мкмоль/г	
	MoO ₃	Nb ₂ O ₅	S _{уд.} , м ² /г	V _{уд.} , см ³ /г	D _{макс.} , нм*	Оксидная форма	Сульфидная форма
Al ₂ O ₃	-	-	309	0,83	7.3/13.0	-	-
PMo ₁₂	10,1	-	249	0,64	5,6/11,4	1163	770
PNb ₁ Mo ₁₁	8,5	0,6	246	0,62	5,6/10,8	751	-
PNb ₃ Mo ₉	7,0	1,6	241	0,63	5,6/11,4	547	627
PNb ₆ Mo ₆	4,8	3,7	242	0,64	5,6/11,4	342	569

* - максимумы на кривой распределения пор по размерам (**рисунок 4.2**)

Количество металлов и их мольное соотношение было выбрано на основе предыдущих исследований. С целью создания модифицированной активной фазы, мольное содержание металлов на поверхности образцов было постоянным, однако изменялось соотношение Mo:Nb (12:0, 11:1, 9:3, 6:6), поэтому количество MoO₃ в образцах варьируется в диапазоне 4,8-10,1 мас. %, Nb₂O₅ 0,6-3,7 мас. %. Пропитка носителя совместным раствором прекурсоров приводит к снижению удельной площади поверхности, объема и диаметра пор по сравнению с исходным носителем, однако характер распределения пор по размерам сохраняется (**рисунок 4.2**), что указывает на равномерное распределение оксидных предшественников на поверхности носителя. Катализаторы с разным содержанием Nb имеют незначительную разницу в площади поверхности и общем объеме пор, что свидетельствует об отсутствии явного влияния Nb на текстурные свойства катализаторов. Все полученные образцы обладают изотермами IV типа по классификации ИЮПАК, характерными для мезопористых материалов. Петли гистерезиса относятся к III типу и характеризуются резким увеличением количества адсорбированного азота в интервале $0,65 < P/P_0 < 0,95$, что типично для щелевидных пор и материалов на основе γ -оксида алюминия (**рисунок 4.3**).

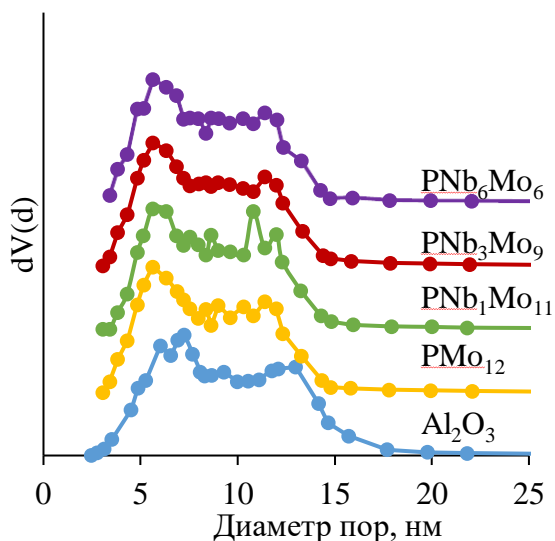


Рисунок 4.2. Кривые распределения пор по размерам для носителя и катализаторов

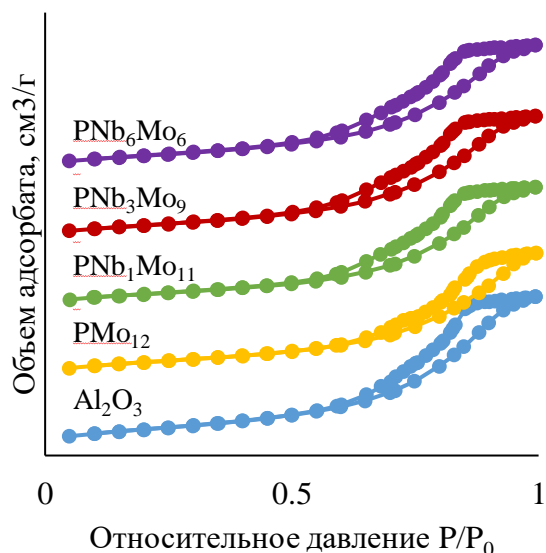


Рисунок 4.3. Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К для носителя и катализаторов.

С целью определения влияния добавки Nb на свойства активной сульфидной фазы и её предшественников было проведено исследование методом ТПВ образцов катализаторов в оксидной и сульфидной формах (рисунки 4.4, 4.5, таблица 4.1).

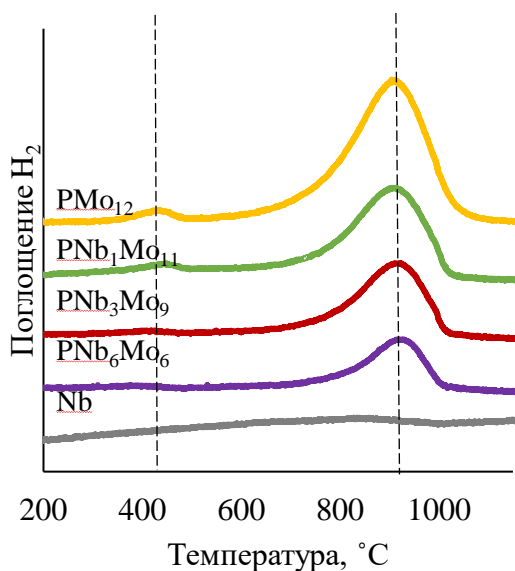


Рисунок 4.4 Кривые ТПВ оксидной формы катализаторов.

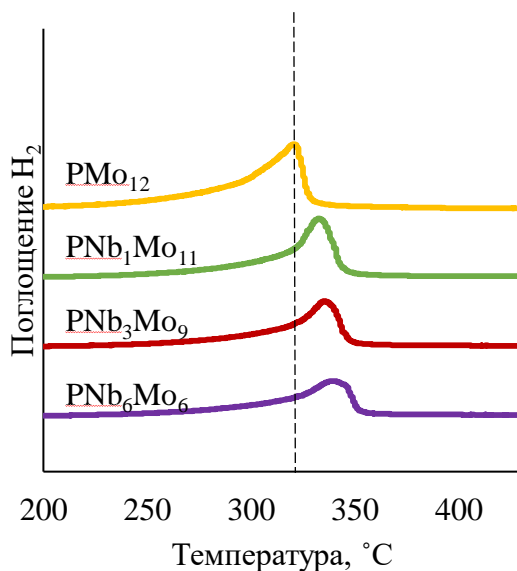


Рисунок 4.5 Кривые ТПВ сульфидной формы катализаторов.

Кривые восстановления оксидных образцов характеризуются двумя основными пиками восстановления при температурах около 450 и 920 °С (**рисунок 4.4**). Первый пик в области низких температур связан с частичным восстановлением октаэдрических частиц Mo^{6+} до Mo^{4+} , а второй пик в области высоких температур связан с восстановлением тетраэдрических частиц Mo^{6+} и дальнейшим восстановлением MoO_2 из от Mo^{4+} до Mo^0 . Количество водорода, поглощенного в восстановительных условиях, коррелирует с содержанием MoO_3 в составе катализаторах, а на кривой восстановления образца, содержащего только Nb, не обнаружено пиков поглощения водорода. Вероятно, Nb обладает крайне низкой реакционной способностью в восстановительных условиях ТПВ. Данный факт также подтверждается литературными данными, согласно которым, для восстановления Nb_2O_5 требуется более высокая температура [146, 147].

Для кривых ТПВ сульфидных катализаторов (**рисунок 4.5**) характерно наличие одного пика поглощения водорода в интервале температур 290-350 °С, что обусловлено восстановлением атомов серы на координационно-ненасыщенных краевых и угловых участках частиц MoS, являющихся каталитически активными центрами. С увеличением содержания Nb в катализаторах положение пика смещается в сторону более высоких температур (с 324 °С для PMo_{12} до 343 °С для PNb_6Mo_6). Смещение пика в сторону более высоких температур свидетельствует о снижении подвижности атомов серы в сульфидной фазе и увеличении взаимодействия активной фазы с носителем. Модифицирование катализатора ниобием приводит к снижению количества поглощенного водорода (**таблица 4.1**), а, значит, и снижению числа каталитически активных центров. Вероятно, образование сульфида ниобия в условиях сульфидирования не происходит, так как для его образования требуются более жесткие условия.

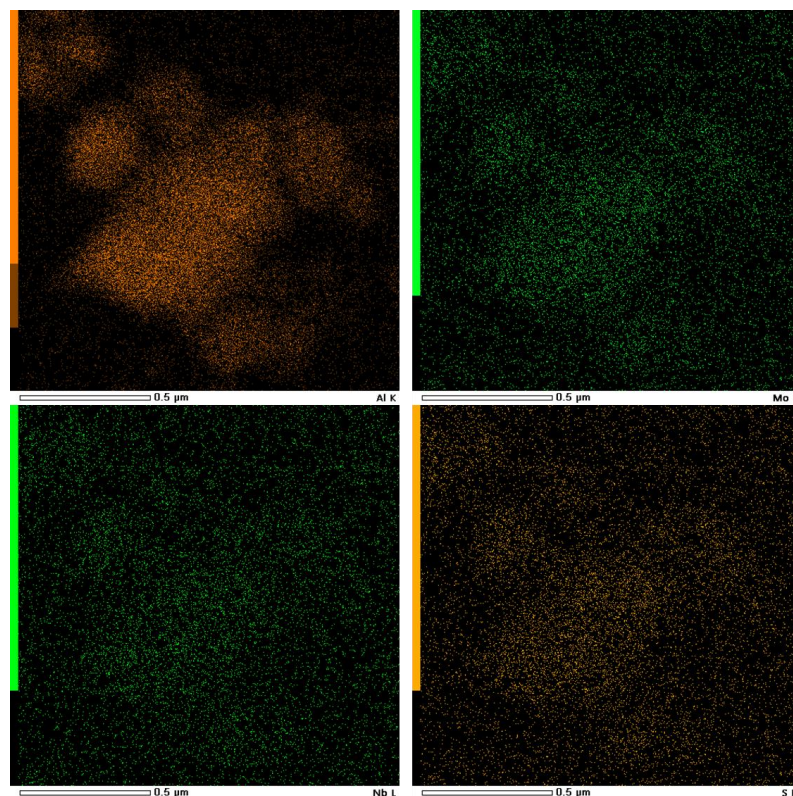


Рисунок 4.6. Карты распределения химических элементов (Al, Mo, Nb, S) на поверхности $\text{PNb}_1\text{Mo}_{11}$ катализатора.

Химический состав поверхности приготовленных катализаторов определяли методом сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализатором. Результаты картирования элементов (Al, Mo, Nb и S) для катализаторов представлены на **рисунке 4.6**. Результаты картирования показали, как и ожидалось, однородное распределение Mo, Nb и S в разных зонах поверхности носителя. Для всех образцов катализаторов карты распределения элементов на поверхности носителя показывают, что элементы равномерно распределены по поверхности и находятся в дисперсной форме.

Сульфидированные катализаторы были охарактеризованы с помощью ПЭМ ВР (**рисунке 4.7**). Для образцов был проведен статистический анализ длины частиц активной фазы, среднего количества слоев и соотношения краевых и угловых активных центров. Морфологические характеристики активной фазы MoS_2 катализаторов были статистически оценены по более чем 300 кристаллитам MoS_2 , наблюдаемым на нескольких изображениях ПЭМ ВР.

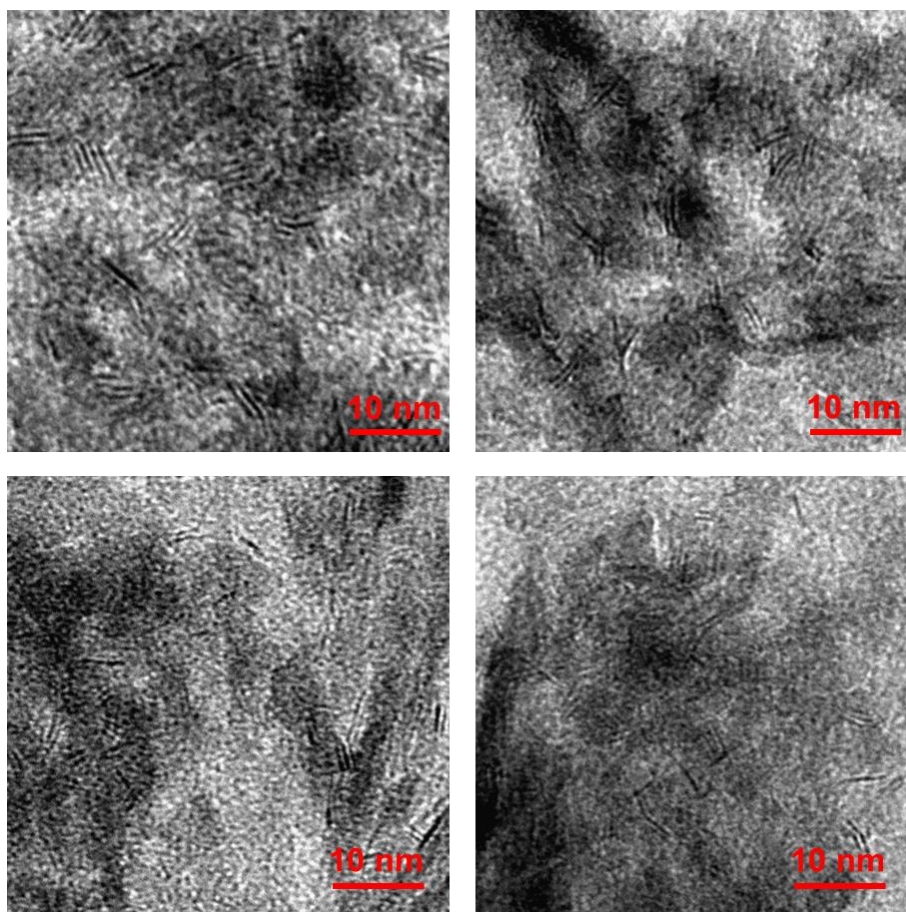


Рисунок 4.7 ПЭМ-снимки сульфидированных катализаторов: а - PMo_{12} ; б - $\text{PNb}_1\text{Mo}_{11}$; в - PNb_3Mo_9 ; г - PNb_6Mo_6 .

Черные нитевидные полосы соответствуют слоям кристаллитов MoS_2 . Для синтезированных катализаторов наиболее характерными были одно- и двухслойные частицы. В результате статистической обработки полученных данных были рассчитаны основные геометрические характеристики активной фазы (таблица 4.2).

Таблица 4.2 Морфология активной фазы синтезированных катализаторов

Катализатор	L	N	D	(f/f_c)	Распределение по длине частиц, отн. %				Распределение по числу слоев, отн. %			
					<2 нм	2..4 нм	4..6 нм	>6 нм	1	2	3	>3
PMo_{12}	4,19	2,02	0,28	7,1	2	51	37	10	58	26	12	4
$\text{PNb}_1\text{Mo}_{11}$	3,65	1,80	0,32	6,2	7	63	25	5	31	52	13	4
PNb_3Mo_9	3,48	1,78	0,33	5,9	12	68	20	0	31	58	11	0
PNb_6Mo_6	3,29	1,61	0,35	5,6	10	69	19	2	49	44	5	2

Было обнаружено, что введение Nb в Mo-катализаторы улучшает морфологию активной фазы MoS₂. Модифицирование катализаторов Nb приводило к увеличению доли мультислойных частиц активной фазы с 42 до 69 отн. % от общего их числа в случае PNb₁Mo₁₁ и PNb₃Mo₉ катализаторов, и с 42 до 51 отн. % в случае PNb₆Mo₆ катализатора. Как средняя длина пластины, так и среднее число уложенных друг на друга кристаллитов MoS₂ были меньше в катализаторах, модифицированных ниобием. С увеличением количества ниобия в составе катализаторов средняя длина уменьшается с 4,2 до 3,3 нм. Сокращение линейных размеров кристаллитов, вероятно, может быть связано с частичным увеличением взаимодействия между кристаллитами активной фазы и носителем. Среднее число слоев уменьшается с 2,0 до 1,6. По средней длине частицы определяли дисперсность атомов Mo, находящихся на краевой поверхности частиц MoS₂, предполагая, что кристаллиты MoS₂ представляют собой правильные шестиугольники. Показано, что с увеличением содержания Nb в катализаторах значение показателя дисперсности (*D*) увеличивается с 0,28 до 0,35. Также интересно, что при этом уменьшается соотношение краевых и угловых активных центров. Добавка Nb в состав Mo-катализаторов приводит к снижению показателя f_e/f_c на 20 отн. % (в случае PNb₆Mo₆ катализатора).

Химический состав частиц на поверхности сульфидных катализаторов оценивали методом РФЭС. Для определения относительных концентраций частиц Mo на поверхности сульфидных катализаторов была выполнена деконволюция РФЭ-спектров с помощью программного обеспечения CasaXPS с использованием опубликованных рекомендаций. На **рисунках 4.8, 4.9** показаны примеры разложения фотоэлектронного спектра сульфидированного PNb₁Mo₁₁ катализатора.

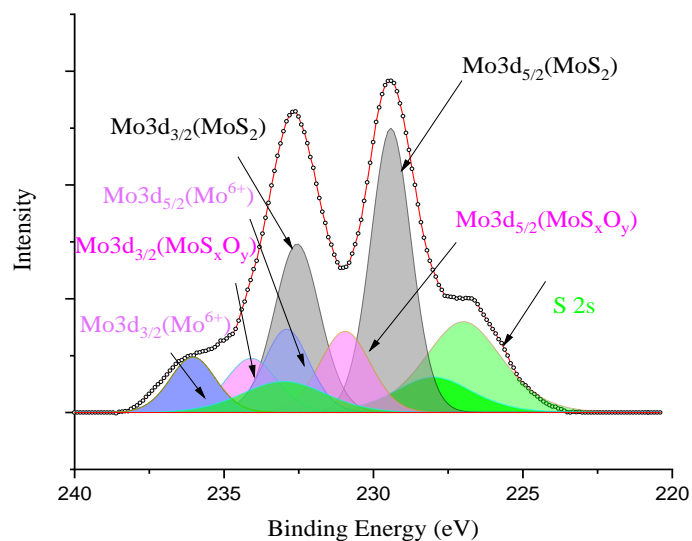


Рисунок 4.8 РФЭ-спектр Mo 3d уровня (фиолетовые пики – Mo⁶⁺, серые – MoS₂, розовые – MoS_xO_y, зеленый – S 2s) сульфидированного PNb₁Mo₁₁ катализатора.

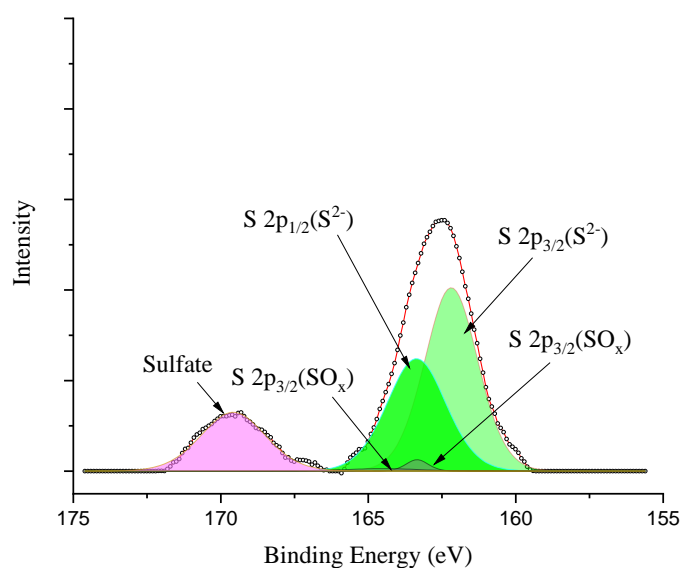


Рисунок 4.9 РФЭ-спектр S 2p уровня (серые пики – SO_x, розовые – SO₄²⁻, зеленый – S²⁻) сульфидированного PNb₁Mo₁₁ катализатора.

Таблица 4.3 Энергии связей, измеренные методом РФЭС для частиц на поверхности образцов, эВ

Катализатор	Mo 3d _{5/2}			S 2p _{3/2}			Nb 3d _{5/2}
	MoS ₂	Mo ⁵⁺	MoO ₃	S ²⁻	SO _x	SO ₄ ²⁻	Nb ⁵⁺
PMo ₁₂	228,9	230,4	232,0	161,8	163,0	-	-
PNb ₁ Mo ₁₁	228,8	230,2	231,8	161,8	163,0	168,8	207,4
PNb ₃ Mo ₉	228,7	230,3	231,7	161,6	163,0	168,6	207,4
PNb ₆ Mo ₆	228,6	230,3	231,8	161,5	163,0	168,8	207,4

Спектры, записанные в регионе Mo 3d, представляют собой суперпозицию нескольких дублетов, принадлежащих MoS₂ (энергии связи электрона 228,5-228,9 эВ), Mo⁵⁺ (230,2-230,4 эВ) и MoO₃ (231,7-232,0 эВ). Полученные значения энергий связи для перечисленных химических состояний молибдена находятся в согласии с литературными данными (таблица 4.3) [32]. Наряду с линиями Mo 3d в регионе, отображенном на рисунке 4.8, присутствует линия S2s с энергией связи электрона 226,5 эВ. Процентные содержания каждого из состояний, рассчитанные из РФЭ спектров, приведены в таблице 4.4 [148, 149].

Во всех исследованных образцах сера содержится преимущественно в виде сульфидов (S²⁻), которым отвечает дублетная линия с энергией связи электрона 161,5-161,8 эВ. В составе образцов присутствуют также анионы SO₄²⁻, которые характеризуются энергией связи электрона 163,0 эВ. В образцах (за исключением PMo₁₂) обнаруживается линия с энергией связи 168,6-168,8 эВ, которую следует отнести сульфатам. Значительные количества сульфатов (~20%) содержатся в образцах, содержащих ниобий. Процентные содержания состояний S²⁻, S₂²⁻ и SO₄²⁻, рассчитанные из РФЭ спектров, приведены в таблице 4.4.

Все спектры, записанные в регионе Nb3d, представлены одной дублетной линией с величиной энергии связи Nb3d_{5/2} компонента 207,4 эВ, отвечающей оксиду Nb₂O₅ [150, 151].

Таблица 4.4. Состав катализаторов в сульфидном состоянии, оцененный методом РФЭС

Катализатор	Распределение Mo по частицам, отн. %			Распределение S по частицам, отн. %		
	MoS ₂	Mo ⁵⁺	MoO ₃	S ²⁻	SO _x	SO ₄ ²⁻
PMo ₁₂	59	21	20	87	13	-
PNb ₁ Mo ₁₁	48	25	27	73	7	20
PNb ₃ Mo ₉	47	28	24	59	21	20
PNb ₆ Mo ₆	44	34	22	62	19	19

Полученные данные указывают на то, что степень сульфидирования Mo была ниже для Nb-модифицированных образцов – концентрация MoS₂

снизилась с 59 отн. % (в случае PMo_{12}) до 44 отн. % (в случае PNb_6Mo_6). Одновременно со снижением количества MoS_2 , Nb-модифицированные образцы характеризовались увеличением содержания Mo^{5+} (MoS_xO_y) с 21 до 34 отн. % Содержание MoO_3 было сравнимым и варьировалось в пределах 20-27%.

4.1.2 Каталитическая активность $\text{PNb}_x\text{Mo}_{12-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов

Результаты исследования глубины протекания реакций ГДС ДБТ и гидрирования нафталина в присутствии синтезированных катализаторов представлены в **таблице 4.5**.

Таблица 4.5 Значения конверсий реакций ГДС ДБТ и ГИД нафталина в присутствии синтезированных катализаторов

Катализатор	ОСПС, ч ⁻¹	Конверсия ДБТ, %			Конверсия нафталина, %		
		320°С	340°С	360°С	320°С	340°С	360°С
PMo_{12}	4,5	14,4	36,4	56,8	28,7	49,1	60,4
	9,0	8,8	21,6	35,0	19,1	33,6	45,6
PNbMo_{11}	4,5	17,3	36,8	54,5	34,0	50,6	61,0
	9,0	9,3	19,3	31,5	20,6	33,3	44,1
	13,5	-	-	20,7	-	-	33,5
PNb_3Mo_9	4,5	21,1	41,9	47,7	34,2	51,7	51,4
	9,0	8,6	20,4	30,2	18,5	31,4	38,1
	13,5	-	-	23,4	-	-	31,3
PNb_6Mo_6	4,5	10,5	22,2	41,7	18,1	29,1	44,3
	9,0	5,2	10,7	23,7	9,7	19,6	30,8
	13,5	-	-	16,3	-	-	23,2

Диапазон значений конверсий ДБТ и нафталина в условиях эксперимента представлен в **таблице 4.5**. Для серии образцов катализаторов конверсия ДБТ при температуре 320°С находится в интервале 5,2–21,1%, при температуре 340°С в интервале 10,7–41,9%, при температуре 360°С – от 16,3 до 56,8%. Конверсия нафталина при температуре 320°С составляет 9,7–34,2%, при температуре 340°С находится в интервале 19,6–51,7%, при температуре 360°С – от 23,2 до 61,0%.

Таблица 4.6 Активность образцов катализаторов в реакциях ГДС ДБТ и ГИД нафталина

Катализатор	Т, °С	к гдс ДБТ · 10 ⁴ , моль/Г·ч	к гид нафталина · 10 ⁴ , моль/Г·ч	Sel _{HYD/DDS}		
				ОСПС, ч ⁻¹		
				4,5	9	13,5
PMo ₁₂	320	5,4	57,7	2,23	1,41	-
	340	14,4	113,1	2,63	1,77	-
	360	27,5	160,6	2,05	1,67	-
PNbMo ₁₁	320	7,4	82,1	2,28	1,40	-
	340	17,4	141,5	2,36	1,79	-
	360	29,8	198,1	1,71	1,52	1,29
PNb ₃ Mo ₉	320	10,6	97,5	1,82	0,99	-
	340	24,5	171,6	1,98	1,33	-
	360	34,3	237,7	1,24	1,15	1,06
PNb ₆ Mo ₆	320	7,5	68,6	0,85	0,40	-
	340	16,9	122,9	1,15	0,78	-
	360	36,9	214,2	1,05	0,84	0,70

Введение ниобия в состав катализатора меняет относительную селективность маршрута протекания реакции ГДС ДБТ (таблица 4.6). При возрастании доли ниобия в катализаторе увеличивается относительная скорость протекания реакции по маршруту прямого удаления атома серы. Так, значение показателя Sel_{Гид/Гдс} снижается с 2,23 для PMo₁₂ до 0,85 для PNb₆Mo₆ катализатора при температуре 320°С, с 2,63 до 1,15 при температуре 340 °С, с 2,05 до 1,05 при температуре 360 °С (при ОСПС 4,5 ч⁻¹). Изменение селективности маршрута протекания реакции свидетельствует об изменении каталитических свойств активной фазы (количества и соотношения центров гидрирования и обессеривания) катализаторов при введении в их состав Nb. Очевидно, что добавка ниобия снижает гидрирующую функцию катализаторов на основе Мо. Данный факт также хорошо согласуется с результатами ПЭМ ВР, согласно которым, с увеличением содержания Nb в составе образцов, снижается средняя длина пластины MoS₂, и, как следствие, соотношение краевых активных центров к угловым (центров ГИД к центрам ГДС).

Замещение 1 и 3 атомов Мо на Nb в составе катализаторов приводит к увеличению их удельной каталитической активности - константы скоростей обеих реакций увеличиваются. Однако при замещении 6 атомов Мо на Nb

значения констант скоростей незначительно уменьшаются. Так, при температуре 320 °С значения константы скорости реакции ГДС ДБТ находятся в интервале 5,4 – 10,6 моль·г⁻¹·ч⁻¹; при температуре 340 °С - в пределах 14,4–24,5 моль·г⁻¹·ч⁻¹. Следует отметить, что при температуре 360 °С значения константы скорости реакции ГДС ДБТ монотонно увеличиваются с увеличением содержания ниобия в образцах (в диапазоне 27,5–36,9 моль·г⁻¹·ч⁻¹), что может быть связано с изменением механизма реакции при высокой температуре. Значения константы скорости реакции ГИД нафталина при температуре 320 °С находятся в интервале 57,7–97,5 моль·г⁻¹·ч⁻¹; при температуре 340 °С - в пределах 113,1–171,6 моль·г⁻¹·ч⁻¹; при температуре 360 °С - в пределах 160,6–237,7 моль·г⁻¹·ч⁻¹.

Одной из величин, позволяющих адекватно оценивать активность каталитических центров в составе активной фазы MoS₂ и, как следствие, надежно сравнивать катализаторы между собой, является частота оборотов активных центров (TOF, ч⁻¹). Для катализаторов были определены значения частоты оборотов активных центров в реакциях ГДС и ГИД. Рассчитанные значения TOF_{ГДС} представлены на **рисунке 4.10**, а TOF_{ГИД} на **рисунке 4.11**.

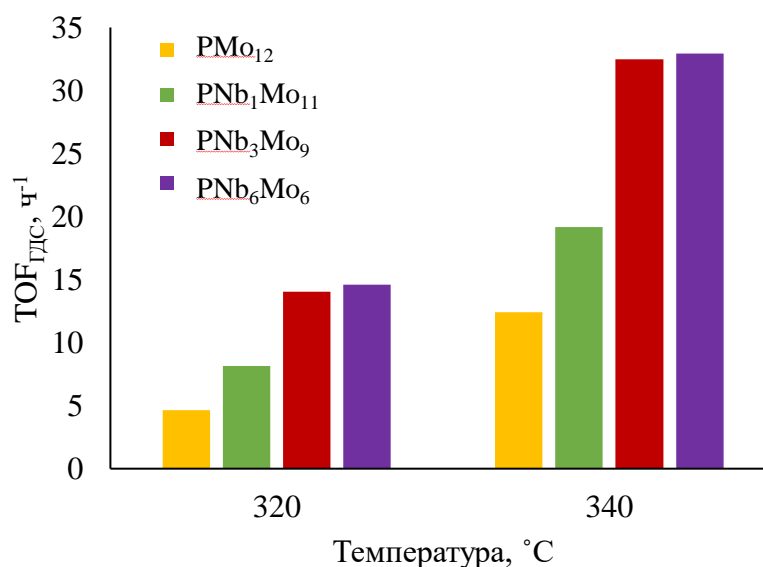


Рисунок 4.10 Частота оборотов активных центров в реакции ГДС ДБТ при T=320, 340 °С.

Модифицирование катализаторов Nb оказывает значительное влияние на частоту оборотов реакций на активных центрах $\text{PMo}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов. В реакции ГДС ДБТ для изученной серии образцов наблюдается рост величины TOF с 4,7 до 14,6 ч^{-1} при 320 °С и с 12,4 до 32,9 ч^{-1} при 340 °С. При этом при температуре 320 °С образец PNbMo_{11} показал прирост величины $\text{TOF}_{\text{ГДС}}$ 75 отн. %, образец PNb_3Mo_9 – 200 отн. %, образец PNb_6Mo_6 – 210 отн. % по сравнению с немодифицированным образцом сравнения. При температуре 340 °С образец PNbMo_{11} показал прирост величины $\text{TOF}_{\text{ГДС}}$ 54 отн. %, образец PNb_3Mo_9 – 160 отн. %, образец PNb_6Mo_6 – 165 отн. % по сравнению с немодифицированным образцом сравнения.

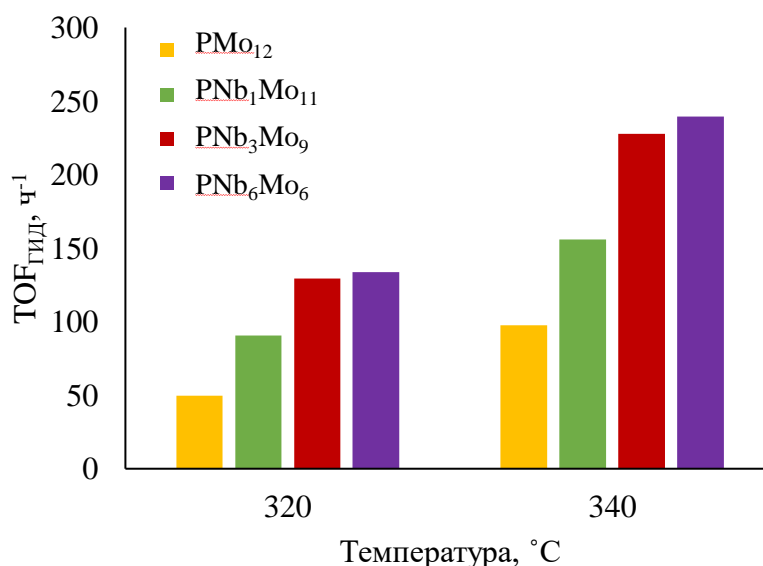


Рисунок 4.11 Частота оборотов активных центров в реакции ГИД нафталина при $T=320, 340$ °С.

Изменение частоты оборотов активных центров в реакции ГИД нафталина имеет аналогичный характер. В реакции ГИД для изученной серии образцов наблюдается рост величины TOF с 49,8 до 133,6 ч^{-1} при 320 °С и с 97,6 до 239,4 ч^{-1} при 340 °С.

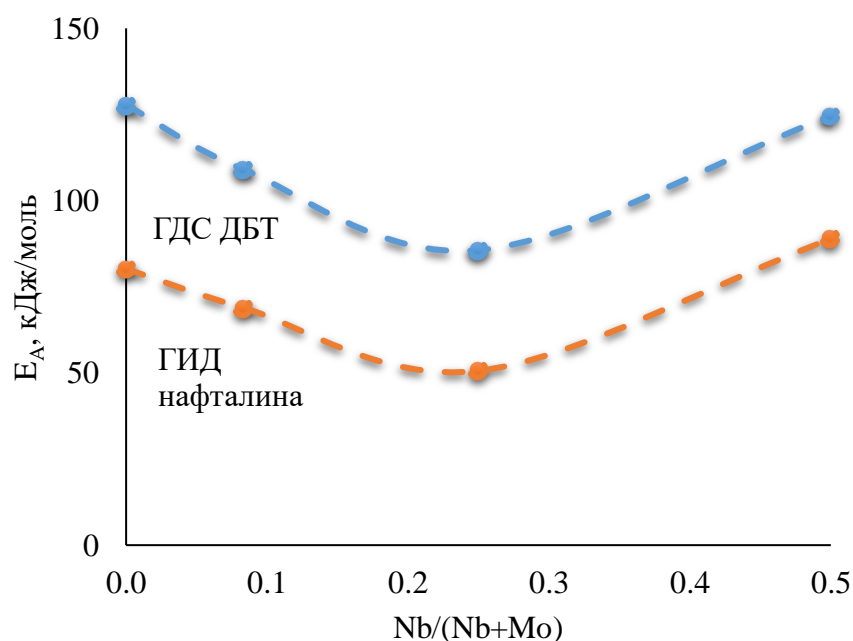


Рисунок 4.12 Наблюдаемые энергии активации реакций ГДС ДБТ и ГИД нафталина в присутствии катализаторов

Изменения энергии активации целевых реакций в присутствии серии Mo-содержащих катализаторов происходят в следующих пределах значений: 85,6 – 127,8 кДж/моль для реакции ГДС ДБТ; 50,6 – 88,9 кДж/моль для реакции ГИД нафталина (**рисунок 4.12**). При добавлении Nb в состав образцов наблюдаемые энергии активации обеих реакций снижаются. Уменьшение E_A указывает на то, что активные центры на образцах катализаторов, модифицированных Nb, более энергетически выгодны для протекания модельных реакций. Но избыточное количество Nb в составе катализаторов приводит к обратному увеличению E_A (образец PNb_6Mo_6). Применение катализатора состава PNb_3Mo_9 показало максимальное снижение значения E_A в реакциях ГДС ДБТ и ГИД нафталина (до 85,6 и 50,6 кДж/моль соответственно).

Таким образом, с точки зрения оценки каталитических свойств, оптимальным элементным составом обладал образец PNb_3Mo_9 , показавший как максимальный прирост значений констант скоростей ГДС и ГИД, так и максимальное снижение значения E_A в целевых реакциях.

4.2 Исследование реакций гидронолиза дибензотиофена и гидрирования нафталина в присутствии CoPNbMo катализаторов

Промотированные каталитические системы являются более активными в исследуемых реакциях превращения ДБТ и нафталина. Поэтому для проверки установленных эффектов были исследованы каталитические системы состава Co-PNb_xMo_{12-x}/γ-Al₂O₃ (x=0,1,3,6).

Модифицированные катализаторы состава CoPNb_xMo_{12-x}/γ-Al₂O₃ (x=0,1,3,6) готовили методом однократной пропитки промышленного γ-Al₂O₃ по влагоемкости совместным водным раствором H₃[PMo₁₂O₄₀] – ГПК, оксалата ниобата аммония, CoCO₃ и лимонной кислоты с добавлением перекиси водорода. После пропитки образцы сушили при температурах 60, 80°C по 2 ч и 120°C 6 ч. Полученные в оксидной форме катализаторы подвергали газовозному сульфидированию при 400°C и 1 МПа в атмосфере H₂S/H₂ (10/90 об. %) в течение 2.5 ч (**рисунок 4.13**)

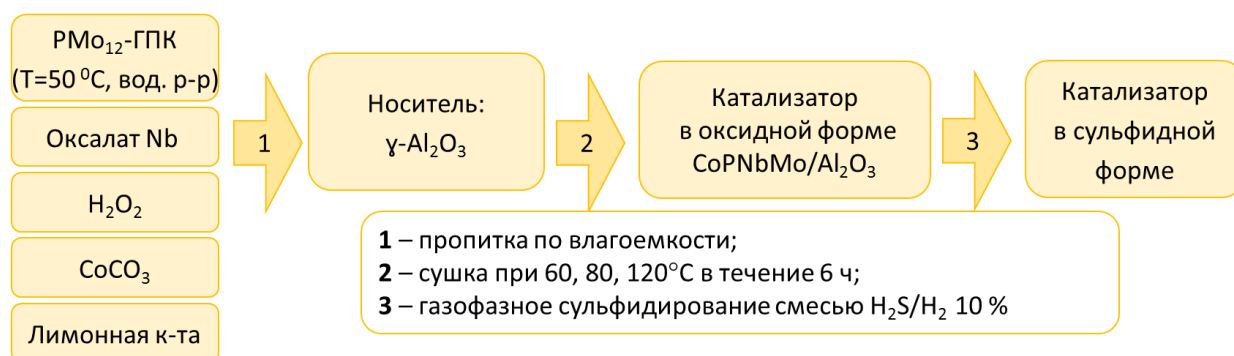


Рисунок 4.13 Схема синтеза Nb-модифицированных CoMo катализаторов

4.2.1 Физико-химические свойства CoPNb_xMo_{12-x}/γ-Al₂O₃ катализаторов

Состав и текстурные характеристики носителя и синтезированных на его основе катализаторов приведены в **таблице 4.7**, а изотермы адсорбции-десорбции азота и кривые распределения пор по размерам представлены на **рисунках 4.14, 4.15**.

Таблица 4.7. Состав и текстурные характеристики носителя и серии катализаторов.

Катализатор	Содержание, мас. %			Текстурные характеристики			Количество поглощенного H ₂ в сульфидной форме, мкмоль/г
	MoO ₃	Nb ₂ O ₅	CoO	S _{уд} , м ² /г	V _{уд} , см ³ /г	D _{макс} , нм*	
Al ₂ O ₃	-	-	-	309	0,83	7,3/13,0	-
CoPMo ₁₂	10,1	-	4,1	220	0,57	5,6/11,4	2230
CoPNb ₁ Mo ₁₁	8,5	0,6	4,1	223	0,57	5,6/11,4	1297
CoPNb ₃ Mo ₉	7,0	1,6	4,0	224	0,57	5,6/10,8	1203
CoPNb ₆ Mo ₆	4,8	3,7	4,1	227	0,59	5,6/11,4	694

* - максимумы на кривой распределения пор по размерам (**рисунок 4.14**)

Количество металлов и их мольное соотношение было выбрано на основе предыдущих исследований. Количество MoO₃ в образцах варьируется в диапазоне 4,8-10,1 мас. %, Nb₂O₅ 0,6-3,7 мас. %, CoO 4,0-4,1 мас. %. Пропитка носителя совместным раствором прекурсоров приводит к снижению удельной площади поверхности, объема и диаметра пор по сравнению с исходным носителем, однако характер распределения пор по размерам сохраняется (**рисунок 4.14**), что указывает на равномерное распределение оксидных предшественников на поверхности носителя. Катализаторы с разным содержанием Nb имеют незначительную разницу в площади поверхности и общем объеме пор, что свидетельствует об отсутствии явного влияния Nb на текстурные свойства катализаторов. Все полученные образцы обладают изотермами IV типа по классификации ИЮПАК, характерными для мезопористых материалов. Петли гистерезиса относятся к III типу и характеризуются резким увеличением количества адсорбированного азота в интервале $0,65 < P/P_0 < 0,95$, что типично для щелевидных пор и материалов на основе γ -оксида алюминия (**рисунок 4.15**).

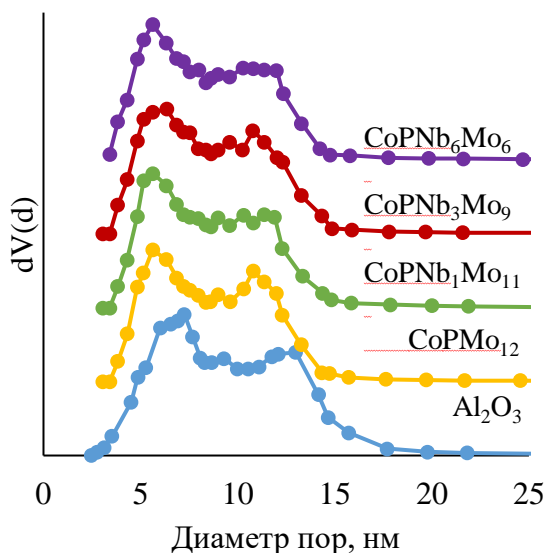


Рисунок 4.14 Кривые распределения пор по размерам для носителя и катализаторов

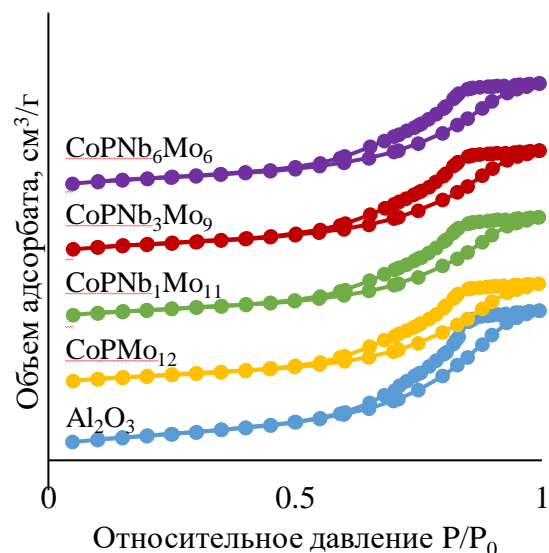


Рисунок 4.15 Изотермы адсорбции–десорбции азота при 77 К для носителя и катализаторов

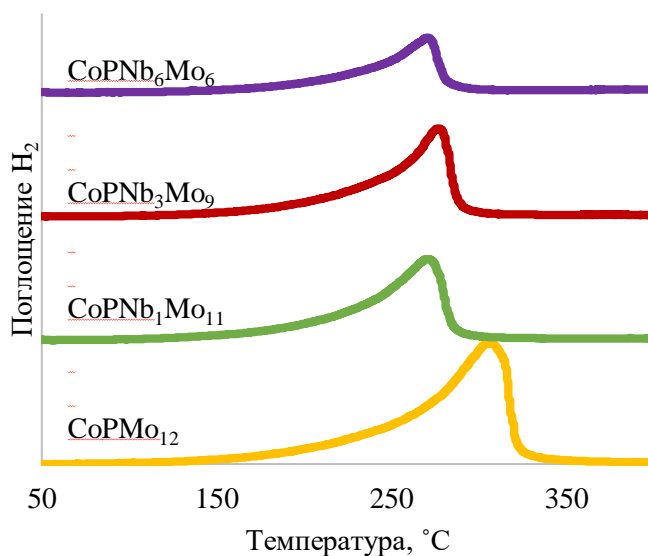


Рисунок 4.16 Кривые ТПВ сульфидной формы катализаторов.

Для кривых ТПВ сульфидных катализаторов (**рисунок 4.16**) характерно наличие одного пика поглощения водорода в интервале температур 200-350 °С, что обусловлено восстановлением атомов серы на координационно-ненасыщенных краевых и угловых участках частиц MoS, являющихся каталитически активными центрами. С увеличением содержания Nb в

катализаторах положение пика смещается в сторону более низких температур (с 308 °С для CoPMo_{12} до 273 °С для $\text{CoPNb}_6\text{Mo}_6$). Смещение пика в сторону более низких температур свидетельствует об увеличении подвижности атомов серы в сульфидной фазе и снижении взаимодействия активной фазы с носителем. Модифицирование катализатора Nb приводит к снижению количества поглощенного водорода (таблица 4.7), а, значит, и снижению числа каталитически активных центров. Согласно ранее полученным данным, образование сульфида ниобия в условиях сульфидирования не происходит, так как для его образования требуются более жесткие условия.

Сульфидированные катализаторы были охарактеризованы с помощью метода ПЭМ ВР (рисунок 4.17).

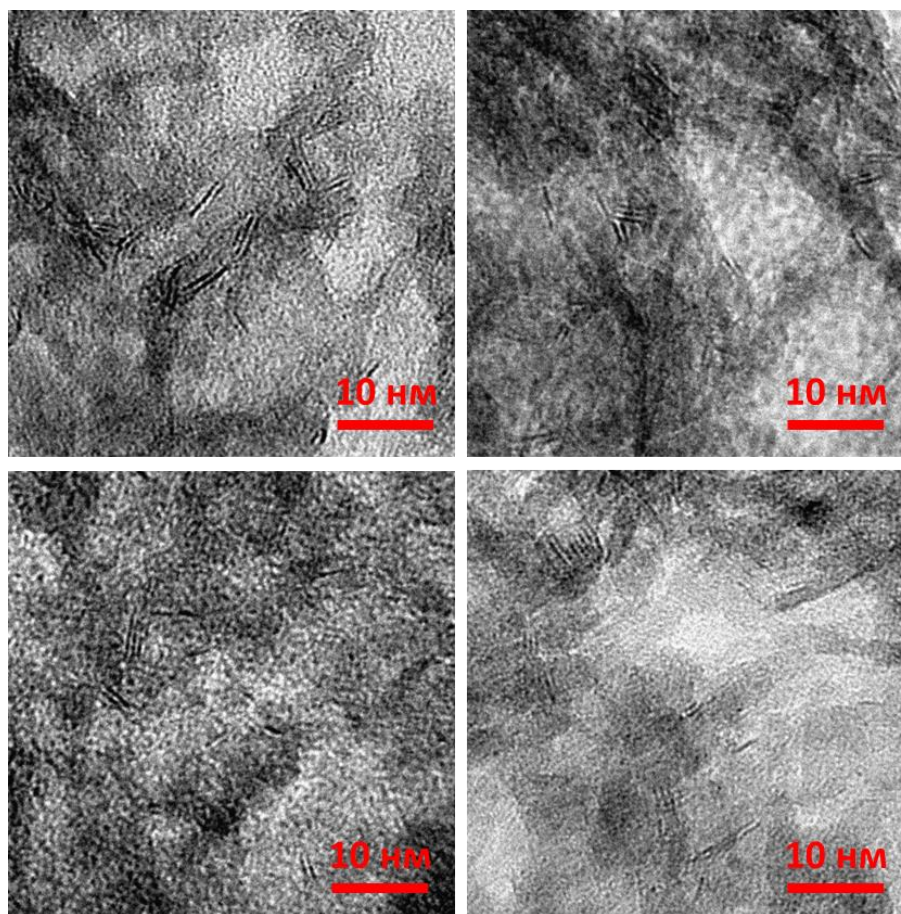


Рисунок 4.17 ПЭМ-снимки сульфидированных катализаторов: а – Co-PMo_{12} ; б – $\text{Co-PNb}_1\text{Mo}_{11}$; в – $\text{Co-PNb}_3\text{Mo}_9$; г – $\text{Co-PNb}_6\text{Mo}_6$.

Черные нитевидные полосы соответствуют слоям кристаллитов CoMoS. Для синтезированных катализаторов наиболее характерными были одно- и двух- и трехслойные частицы. В результате статистической обработки полученных данных были рассчитаны основные геометрические характеристики активной фазы (таблица 4.8).

Таблица 4.8 Морфология активной фазы синтезированных катализаторов

Катализатор	<i>L</i>	<i>N</i>	<i>D</i>	<i>(f_e/f_c)</i>	Распределение по длине частиц, отн. %				Распределение по числу слоев, отн. %			
					<2 нм	2..4 нм	4..6 нм	>6 нм	1	2	3	>3
CoPMo ₁₂	3,39	2,34	0,34	5,8	7	68	24	1	13	52	26	9
CoPNb ₁ Mo ₁₁	3,03	1,96	0,38	5,2	15	67	17	1	35	44	18	3
CoPNb ₃ Mo ₉	2,87	1,87	0,39	5,0	23	63	13	1	35	39	22	4
CoPNb ₆ Mo ₆	3,03	1,80	0,38	5,2	15	66	16	3	43	37	19	1

Было обнаружено, что введение Nb в CoMo-катализаторы изменяет морфологию активной фазы. Модифицирование катализаторов Nb приводило к снижению доли мультислойных частиц активной фазы с 87 до 65 отн. % от общего их числа в случае PNb₁Mo₁₁ и PNb₃Mo₉ катализаторов, и с 87 до 57 отн. % в случае PNb₆Mo₆ катализатора. Как и в случае непромотированной серии катализаторов, средняя длина пластины и число уложенных друг на друга кристаллитов MoS₂ были меньше в катализаторах, модифицированных Nb. С увеличением количества Nb в составе катализаторов средняя длина уменьшается с 3,4 (в случае CoPMo₁₂) до 2,9 (в случае CoPNb₃Mo₉) нм. Сокращение линейных размеров кристаллитов, вероятно, может быть связано с частичным увеличением взаимодействия между кристаллитами активной фазы и носителем. Среднее число слоев уменьшается с 2,3 до 1,8. По средней длине частицы определяли дисперсность атомов Mo, находящихся на краевой поверхности частиц MoS₂, предполагая, что кристаллиты MoS₂ представляют собой правильные шестиугольники. Показано, что с увеличением содержания Nb в катализаторах значение *D* увеличивается с 0,34 (в случае CoPMo₁₂) до 0,39 (в случае CoPNb₃Mo₉). При этом также уменьшается соотношение краевых и угловых активных центров, однако в меньшей степени, чем в случае

непромотированных катализаторов. Добавка Nb приводит к снижению показателя f_e/f_c на 14 отн. % (в случае PNb_6Mo_6 катализатора).

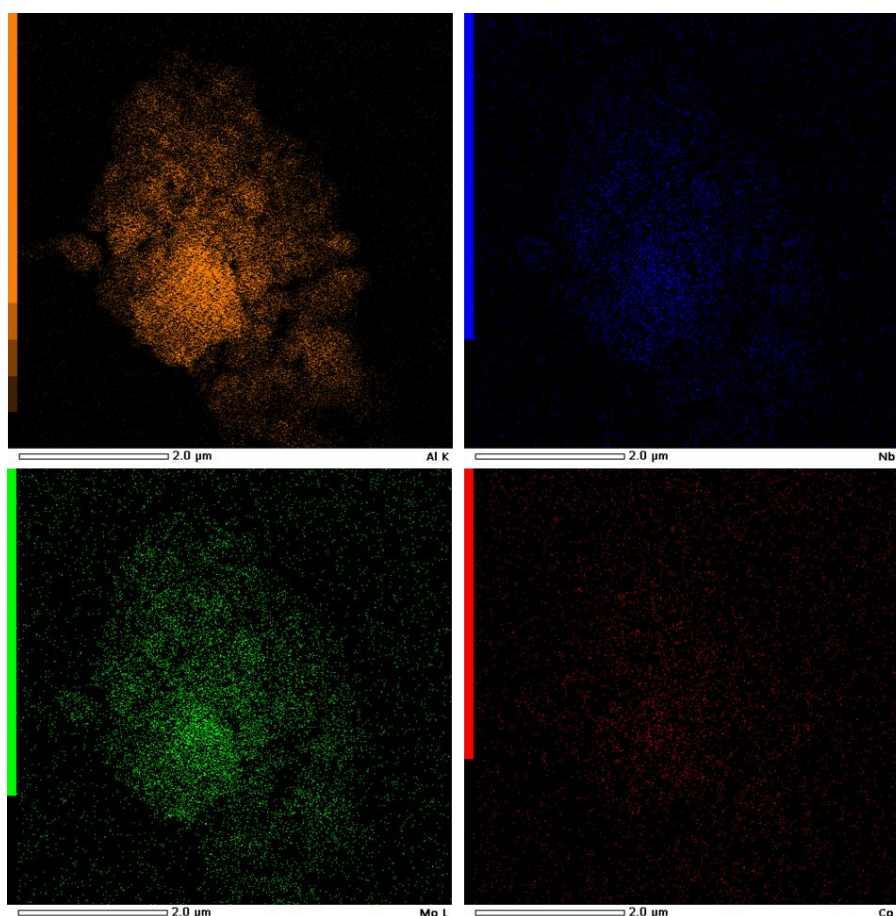


Рисунок 4.18 Карты распределения химических элементов (Al, Mo, Nb, Co) на поверхности $\text{CoPNb}_1\text{Mo}_{11}$ катализатора.

Химический состав поверхности приготовленных катализаторов определяли методом сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализатором. Результаты картирования элементов (Al, Mo, Nb и Co) для катализаторов представлены на **рисунке 4.18** Результаты картирования показали, как и ожидалось, однородное распределение Mo, Nb и Co в разных зонах поверхности носителя. Для всех образцов катализаторов карты распределения элементов на поверхности носителя показывают, что элементы равномерно распределены по поверхности и находятся в дисперсной форме.

Химический состав частиц на поверхности сульфидных катализаторов оценивали методом РФЭС. Результаты исследований представлены в **таблице 4.9**.

Таблица 4.9 Состав катализаторов в сульфидном состоянии, а также энергии связей электрона, измеренные методом РФЭС для молибденовых и сульфидных частиц на поверхности образцов

Катализатор	Распределение Mo по частицам, отн. %			Mo 3d _{5/2}			Co 2p _{3/2}	S 2p _{3/2}	Nb 3d _{5/2}
	MoS ₂	Mo ⁵⁺	MoO ₃	MoS ₂	Mo ⁵⁺	MoO ₃	-	S ²⁻	Nb ⁵⁺
CoPMo ₁₂	61	22	18	228,7	230,2	231,5	777,4	161,5	-
CoPNb ₁ Mo ₁₁	51	32	17	228,6	230,2	231,7	777,8	161,4	207,4
CoPNb ₃ Mo ₉	54	33	13	228,6	230,1	231,7	778,1	161,4	207,4
CoPNb ₆ Mo ₆	52	46	2	228,5	230,0	231,5	778,8	161,1	207,5

Установлено, что степень сульфидирования Mo была ниже для Nb-модифицированных образцов – концентрация MoS₂ снизилась с 61 отн. % (в случае Co-PMo₁₂) до 52 отн. % (в случае Co-PNb₆Mo₆). Одновременно со снижением количества MoS₂ Nb-модифицированные образцы характеризовались увеличением содержания Mo⁵⁺ (MoS_xO_y) с 22 до 46 отн. % Наименьшим содержанием MoO₃ (2 отн. %) отличался образец Co-PNb₆Mo₆.

Все спектры, записанные в регионе Nb3d, также представлены одной дублетной линией с величиной энергии связи Nb3d_{5/2} компонента 207,4-207,5 эВ, отвечающей оксиду Nb₂O₅.

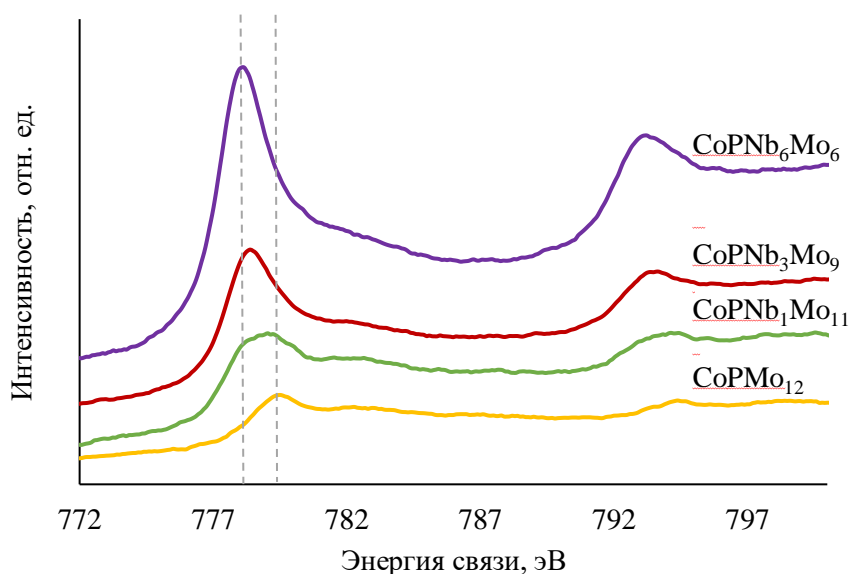


Рисунок 4.18 РФЭС спектры сульфидных катализаторов в регионе Co 2p.

Анализ спектров Co 2p осложнен тем, что при использовании излучения AlK_{α} на фотоэмиссионные линии Co 2p накладываются Оже-линии самого кобальта. В этой связи было проведено только качественное описание спектров без деконволюции на отдельные компоненты (**рисунок 4.18**). Судя по форме спектральной линии в области регистрации компонента $Co2p_{3/2}$ в образцах присутствует кобальт в двух состояниях, которым соответствуют значения энергии связи электрона 777,4 и 778,8 эВ. В образце $CoPMo_{12}$ в основном присутствует первое состояние, в образце $CoPNb_6Mo_6$ – в основном второе, однако точную количественную оценку сделать затруднительно. В двух других образцах с промежуточной величиной концентрации кобальта спектр региона представляет собой суперпозицию вкладов от двух этих крайних состояний. Согласно литературным данным, состояние, характеризуемое энергией связи электрона 778,8 эВ, скорее всего, принадлежит кобальту в составе активной $CoMoS$ фазы, а сигнал 777,4 – отдельным сульфидам CoS_x [152, 153].

4.2.2 Каталитическая активность $CoPNb_xMo_{12-x}/\gamma-Al_2O_3$ катализаторов

Результаты исследования глубины протекания реакций ГДС ДБТ и гидрирования нафталина в присутствии синтезированных катализаторов представлены в **таблице 4.10**. Для серии образцов катализаторов конверсия ДБТ при температуре 300°C находится в интервале 7,2–65,3%, при температуре 320°C в интервале 19,2–87,3%, при температуре 340°C – от 35,1 до 87,1%. Конверсия нафталина при температуре 300°C составляет 6,0–19,5%, при температуре 320°C находится в интервале 5,3–32,5%, при температуре 340°C – от 7,5 до 42,5%.

Таблица 4.10 Значения конверсий реакций ГДС ДБТ и ГИД нафталина в присутствии синтезированных катализаторов

Катализатор	ОСПС, ч ⁻¹	Конверсия ДБТ, %			Конверсия нафталина, %		
		300°C	320°C	340°C	300°C	320°C	340°C
CoPMo ₁₂	20	65,3	81,6	>90	19,5	29,8	42,5
	40	35,1	55,9	86,2	8,5	15,3	25,7
	60	22,8	44,9	73,1	5,6	9,9	17,8
	80	16,9	33,8	60,2	<5	7,2	13,5
CoPNbMo ₁₁	20	43,4	87,3	-	15,0	32,5	-
	40	33,4	64,6	87,1	8,9	17,5	28,4
	60	-	-	71,8	-	-	19,3
	80	18,6	38,1	60,4	<5	8,6	-
CoPNb ₃ Mo ₉	20	36,6	63,9	-	14,1	21,9	-
	40	16,7	37,6	61,5	6,0	11,5	18,7
	60	-	-	46,2	-	-	12,7
	80	8,0	20,1	34,3	<5	5,3	9,1
CoPNb ₆ Mo ₆	20	20,9	36,4	-	8,6	14,1	22,5
	40	7,2	19,2	61,5	<5	6,6	11,7
	60	-	23,2	35,1	-	-	7,5

Изменение каталитической активности образцов в реакции гидрогенолиза дибензотиофена и гидрирования нафталина представлено в таблице 4.11 и на рисунках 4.19, 4.20.

Таблица 4.11 Каталитическая активность образцов катализаторов в реакциях ГДС ДБТ и ГИД нафталина

Катализатор	T, °C	Sel _{HYD/DDS}				E _a ГДС ДБТ, кДж/моль	E _a ГИД нафт, кДж/моль
		ОСПС, ч ⁻¹					
		20	40	60	80		
CoPMo ₁₂	300	0,15	0,13	0,12	0,09	126,3	76,3
	320	0,16	0,14	0,11	0,10		
	340	0,15	0,12	0,11	0,11		
CoPNbMo ₁₁	300	0,17	0,13	-	0,09	95,0	83,2
	320	0,16	0,13	-	0,11		
	340	-	0,13	0,12	0,11		
CoPNb ₃ Mo ₉	300	0,20	0,13	-	0,08	99,8	80,4
	320	0,18	0,16	-	0,11		
	340	-	0,15	0,14	0,12		
CoPNb ₆ Mo ₆	300	0,17	-	-	-	109,8	74,5
	320	0,18	0,13	0,12	-		
	340	-	0,19	0,15	-		

Увеличение содержания Nb в составе промотированных катализаторов приводит к незначительному увеличению показателя относительной

селективности протекания реакции ГДС ДБТ по маршрутам прямого удаления серы и предварительного гидрирования, что свидетельствует об увеличении гидрирующей способности модифицированных катализаторов. (таблица 4.11).

С увеличением содержания Nb в катализаторах кажущиеся энергии активации реакций ГДС ДБТ снижается, ГИД нафталина увеличивается, что свидетельствует об изменении концентрации обоих типов активных центров. Наименьшие значения $E_{акт}$ для реакции ГДС ДБТ рассчитаны для катализаторов Co-PNbMo₁₁ (95,0 кДж/моль) и Co-PNb₃Mo₉ (99,8 кДж/моль). Наименьшие значения $E_{акт}$ для реакции ГИД нафталина рассчитаны для катализаторов Co-PMo₁₂ (76,3 кДж/моль) и Co-PNb₆Mo₆ (74,5 кДж/моль).

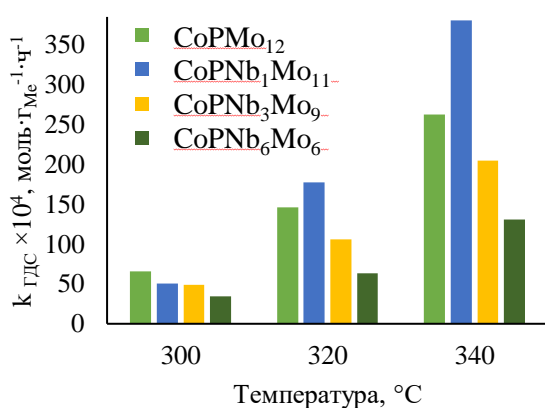


Рисунок 4.19 Константа скорости реакции ГДС ДБТ при T=300, 320, 340 °C, нормированная на массу активных металлов

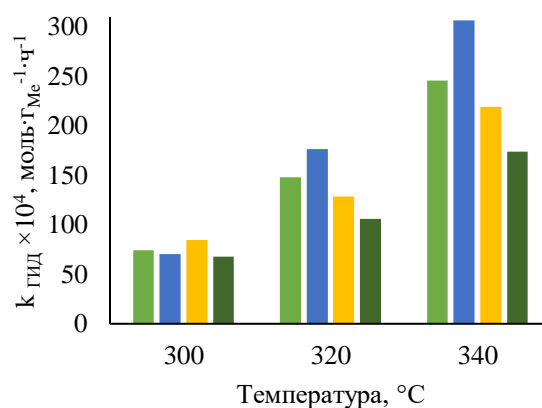


Рисунок 4.20 Константа скорости реакции ГИД нафталина при T=300, 320, 340 °C, нормированная на массу активных металлов

Замещение 1 атома Mo на Nb в составе промотированного катализатора приводит к увеличению их удельной каталитической активности - константы скорости обеих реакций при температурах 320 °C и 340 °C увеличиваются (рисунки 4.19, 4.20). Однако при замещении 3 и 6 атомов Mo на Nb значения констант скоростей значительно снижаются. Так, при температуре 320 °C значения константы скорости реакции ГДС ДБТ находятся в интервале 63,1 –

177,1 моль·г⁻¹·ч⁻¹; при температуре 340 °С - в пределах 130,6–380,5 моль·г⁻¹·ч⁻¹. Следует отметить, что при температуре 300 °С не происходит значительных изменений в значениях константы скорости реакции ГДС ДБТ и ГИД нафталина с увеличением содержания Nb в образцах. Значения константы скорости реакции ГИД нафталина при температуре 320 °С находятся в интервале 106,1–176,5 моль·г⁻¹·ч⁻¹; при температуре 340 °С - в пределах 173,6–307,6 моль·г⁻¹·ч⁻¹.

Таким образом, с точки зрения оценки каталитических свойств, оптимальным элементным составом обладал образец CoPNb₁Mo₁₁, показавший как максимальный прирост значений констант скоростей ГДС и ГИД, так и максимальное снижение значения E_A в реакции ГДС ДБТ.

Выводы к главе 4

1. Установлено, что модифицирование катализаторов оксидом ниобия оказывает влияние на физико-химические и каталитические свойства нанесенных Mo и CoMo катализаторов.

2. Показано, что модифицирование катализаторов приводит к улучшению физико-химических свойств непрототированных катализаторов, в том числе увеличению дисперсности активной фазы. С увеличением содержания ниобия в составе образцов катализаторов возрастают удельные константы скоростей реакций как ГДС ДБТ, так и ГИД нафталина. Добавка ниобия в состав образцов также приводит к снижению наблюдаемых энергий активации целевых реакций и изменению соотношения центров гидрирования и обессеривания (увеличивается относительная скорость протекания реакции ГДС ДБТ по маршруту прямого удаления атома серы). По результатам оценки физико-химических и каталитических свойств оптимальным элементным составом обладал образец PNb₃Mo₉.

3. Показано, что модифицирование прототированных образцов катализаторов ниобием приводит к росту их каталитической активности при

температуре 320, 340°C, а также к увеличению подвижности атомов серы в сульфидной активной фазе и увеличению ее дисперсности. По результатам оценки физико-химических и каталитических свойств оптимальным элементарным составом обладал образец $\text{CoPNb}_1\text{Mo}_{11}$.

Глава 5. Гидроочистка нефтяных фракций в присутствии Nb-модифицированных катализаторов.

С целью создания высокоактивного катализатора гидроочистки, Nb-модифицированные катализаторы, показавшие лучшие результаты в процессе гидроочистки модельных соединений, а также катализатор сравнения, были испытаны в процессе гидроочистки реального сырья. Мольное соотношение Mo к Nb (0:12, 1:11, 3:9) было выбрано на основе предыдущих исследований, представленных в главе 4, а массовое содержание активных металлов было выбрано на основе практических данных. Методика приготовления катализаторов для испытаний на реальном сырье имеет некоторые отличия (рисунок 5.1).



Рисунок 5.1 Схема синтеза Nb-модифицированных катализаторов гидроочистки дизельной фракции

Катализаторы готовили методом двукратной пропитки носителя по влагоемкости растворами прекурсоров. Сначала носитель пропитывался раствором оксалата ниобата аммония. После пропитки образцы сушили при стандартных температурах сушки. Затем следовала повторная пропитка совместным раствором $H_3[PMo_{12}O_{40}]$, $CoCO_3$ и лимонной кислоты, затем повторная сушка. Такая технология приготовления связана с неустойчивостью совместных пропиточных растворов, содержащих высокие концентрации прекурсора ниобия. Жидкофазное сульфидирование с использованием смеси диметилдисульфида (ДМДС) и гидроочищенной дизельной фракции

проводили в две стадии при 230 °С в течение 10 ч, при 340 °С в течение 8 ч (общее время сульфидирования – 36 ч).

Состав и текстурные характеристики носителя и синтезированных на его основе катализаторов приведены в **таблице 5.1**, а изотермы адсорбции-десорбции азота и кривые распределения пор по размерам представлены на **рисунках 5.2, 5.3**.

Таблица 5.1. Состав и текстурные характеристики носителя и серии катализаторов.

Образец	Содержание, % мас.			Текстурные характеристики		
	MoO ₃	CoO	Nb ₂ O ₅	S _{ВЕТ} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D _{ср} , нм
Al ₂ O ₃	-	-	-	309	0,83	10,7
Co ₆ Mo ₁₂ /Al ₂ O ₃	20,0	5,2	0	262	0,46	3,1
Co ₆ Mo ₁₁ /Nb ₁ -Al ₂ O ₃	18,3	5,2	1,5	206	0,34	3,4
Co ₆ Mo ₉ /Nb ₃ -Al ₂ O ₃	15,0	5,2	4,6	276	0,45	3,4

Количество MoO₃ в образцах варьируется в диапазоне 15,0-20,0 мас. %, Nb₂O₅ 1,5-4,6 мас. %, CoO на уровне 5,2 мас. %. Пропитка носителя растворами прекурсоров приводит к значительному снижению удельной площади поверхности, объема и среднего диаметра пор по сравнению с исходным носителем (**рисунок 5.2**). Все полученные образцы обладают изотермами IV типа по классификации ИЮПАК, характерными для мезопористых материалов. Петли гистерезиса относятся к III типу и характеризуются резким увеличением количества адсорбированного азота в интервале $0,65 < P/P_0 < 0,95$, что типично для щелевидных пор и материалов на основе γ -оксида алюминия (**рисунок 5.3**).

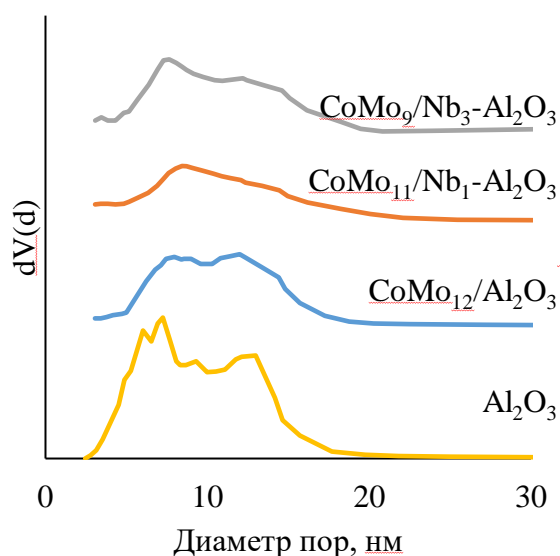


Рисунок 5.2 Кривые распределения пор по размерам для носителя и катализаторов

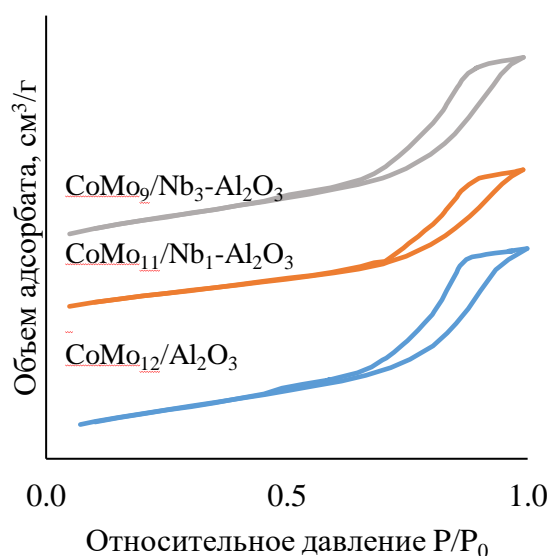


Рисунок 5.3 Изотермы адсорбции–десорбции азота при 77 К для катализаторов

Каталитические испытания синтезированных катализаторов проводили в процессе гидроочистки ПДФ и смесового нефтяного сырья (ПДФ (80 об. %) + ЛГКК и ЛГЗК (20 об. %)) при: $T = 340, 350, 360$ °С, $P(H_2) = 4.0$ МПа, $ОСПС = 2$ ч⁻¹, $H_2/сырье = 500$ нл/л. Для сырья и полученных продуктов были определены основные показатели качества (**таблица 5.2**): плотность, содержание S и N, групповой состав ароматических углеводородов, фракционный состав.

Таблица 5.2 Показатели качества сырья и продуктов в процессе гидроочистки ПДФ при различных температурах ($ОСПС = 2$ ч⁻¹)

Образец	T, °С	ρ , г/см ³	Содержание АУВ, мас. %				Содержание N, мг/кг
			МАУ	ДАУ	ПАУ	Сумм	
Сырье	-	0,854	24,6	8,9	10,8	44,3	18100
Катализат Co_6Mo_{12}/Al_2O_3	340	0,846	27,9	2,8	0,7	31,4	10
	350	0,847	27,8	3,2	0,8	31,9	13
Катализат $Co_6Mo_{11}/Nb_1-Al_2O_3$	340	0,850	27,5	2,9	0,8	31,2	14
	350	0,847	28,3	3,5	1,1	32,9	24
Катализат $Co_6Mo_9/Nb_3-Al_2O_3$	340	0,811	26,9	3,4	1,0	31,4	22
	350	0,850	27,8	3,7	1,2	32,7	24

Установлено, что в продуктах гидроочистки снижается общее содержание ароматических углеводородов (с 44,3 до 31,2-32,9 мас. %). Добавка и увеличение содержания ниобия в образцах приводит к относительному увеличению содержания би- и полициклической ароматики, что, однако, также может быть связано с уменьшением содержания активного металла – молибдена, и снижением общего количества активной фазы. Уровень ПАУ в гидрогенизатах составлял 0,7-0,8 мас. % в случае $\text{CoMo}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора, 0,8-1,1 мас. % в случае образца $\text{CoMo}_{11}/\text{Nb}_1\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 1,0-1,2 мас. % в случае $\text{CoMo}_9/\text{Nb}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Однако во всех гидрогенизатах уровень ПАУ соответствовал установленным требованиям и не превышал 8 мас. % .

К дизельным топливам не предъявляется требований по содержанию азота, однако его влияние нельзя игнорировать, поскольку азоторганические соединения являются ингибиторами реакций гидродесульфуризации. Все исследуемые образцы показали высокий уровень деазотирования, степень удаления азота во всех случаях превышала 99,9 отн. %.

Фракционный состав всех продуктов по сравнению с исходным сырьем изменился незначительно. Плотность гидрогенизатов была ниже, чем плотность сырья, что в первую очередь связано со снижением содержания ароматики. Значение плотности снижалось на 0,5-0,9 отн. %.

ЛГКК и ЛГЗК подвергаются гидрогенизационной переработке труднее прямогонных фракций из-за наличия в нем большого количества непредельных углеводородов (ароматических, олефиновых, диолефиновых и т.д.), смолистых веществ, азоторганических соединений, являющихся ингибиторами реакций гидродесульфуризации. Тем не менее, газойли вторичного происхождения в количестве до 20 мас. % смешивают с ПДФ для последующей гидроочистки с целью получения дизельного топлива. Повышение глубины переработки нефти и переработка тяжелых нефтей потребует использования больших количеств вторичных дистиллятов в смеси с ПДФ. Поэтому были поведены также исследования каталитической

активности Nb-модифицированных катализаторов в процессе гидроочистки смесового сырья. Результаты процесса представлены в **таблице 5.3**.

Таблица 5.3 Показатели качества сырья и продуктов в процессе гидроочистки смесового сырья при различных температурах (ОСПС=2ч⁻¹)

Образец	Т, °С	ρ, г/см ³	Содержание АУВ, мас. %				Срдержани N, мг/кг
			МАУ	ДАУ	ПАУ	Сумм	
Сырье	-	0,869	24,0	16,6	18,5	59,1	27500
Катализат Co ₆ Mo ₁₂ /Al ₂ O ₃	340	0,861	38,8	5,3	1,2	45,3	27
	350	0,859	38,0	5,6	1,1	44,8	20
	360	0,858	32,6	5,7	1,1	39,4	27
Катализат Co ₆ Mo ₁₁ /Nb ₁ -Al ₂ O ₃	340	0,864	39,3	6,5	1,9	47,7	33
	350	0,862	37,6	5,8	1,3	44,7	33
	360	0,864	37,3	6,8	1,4	45,5	26
Катализат Co ₆ Mo ₉ /Nb ₃ -Al ₂ O ₃	340	0,821	32,4	6,3	1,6	40,3	37
	350	0,860	36,6	7,2	1,6	45,4	36
	360	0,861	37,7	7,3	1,5	46,5	27

В продуктах гидроочистки снижается общее содержание ароматических углеводородов (с 59,1 до 39,4-47,7 мас. %). В процессе гидроочистки смесового сырья добавка и увеличение содержания ниобия в образцах также приводит к относительному увеличению содержания би- и полициклической ароматики. Уровень ПАУ в гидрогенизатах составлял 1,1-1,2 мас. % в случае CoMo₁₂/Al₂O₃ катализатора, 1,3-1,9 мас. % в случае образца CoMo₁₁/Nb₁-Al₂O₃ и 1,5-1,6 мас. % в случае CoMo₉/Nb₃-Al₂O₃. Уровень ПАУ также соответствовал установленным требованиям и не превышал 8 мас. %

Фракционный состав всех продуктов по сравнению с исходным сырьем изменился незначительно. Плотность гидрогенизатов была ниже, чем плотность сырья, значение плотности снижалось на 0,6-1,3 отн. %

Нефтяные дистилляты каталитического крекинга и коксования отличаются большим содержанием азота, что напрямую связано с его повышенным содержанием в нефтяных остатках (>350 °С). Но все исследуемые образцы также показали высокий уровень деазотирования смесового сырья, а степень удаления азота также превышала 99,9 отн. %

Поскольку требованиями Технического регламента Таможенного Союза ТР ТС 013/2011 жестко ограничивается содержание общей серы в дизельном топливе К5 и не должно превышать 10 мг/кг, данный показатель качества представляет наибольший интерес. Результаты обессеривания сырья в процессе гидроочистки в присутствии различных катализаторов представлено в **таблице 5.4**.

Таблица 5.4 Результаты обессеривания сырья в процессе гидроочистки при различных температурах (ОСПС=2ч⁻¹)

Катализатор	Т, °С	ОСПС	Гидроочистка ПДФ (Содержание S в сырье 0,271 мас. %)		Гидроочистка смесового сырья (Содержание S в сырье 0,321 мас. %)	
			Содержание S, мг/кг	ГДС, отн. %	Содержание S, мг/кг	ГДС, отн. %
Co ₆ Mo ₁₂ /Al ₂ O ₃	340	2,0	41	98,5	60	98,1
	350	2,0	24	99,1	32	99,0
	360	1,5	8*	99,8*	-	-
	360	1,0	-	-	9*	99,8
Co ₆ Mo ₁₁ /Nb ₁ -Al ₂ O ₃	340	2,0	65	97,6	64	98,0
	350	2,0	45	98,3	50	98,4
	360	1,5	15*	99,4*	-	-
	360	1,0	9*	99,7*	13*	99,6*
Co ₆ Mo ₉ /Nb ₃ -Al ₂ O ₃	340	2,0	160	94,1	160	95,0
	350	2,0	97	96,4	114	96,4
	360	1,5	32*	98,8*	-	-
	360	1,0	19*	99,3*	25*	99,2*

* - прогнозируемая величина.

По данным **таблицы 5.4** установлено, что замена части молибдена на ниобий приводит к увеличению содержания серы в гидрогенизатах. Данный факт объясняется тем, что каталитическую активность проявляет только сульфид молибдена, а его содержание в серии катализаторов снижается. Содержание серы колеблется в интервале 24-160 мг/кг в случае гидроочистки ПДФ, и в интервале 32-160 мг/кг в случае переработки смесового сырья. Однако, при переходе с прямогонного сырья на смесовое, степень гидрообессеривания изменяется как для CoMo-катализатора, так и для Nb-модифицированных образцов. Но если в случае CoMo/Al₂O₃ при температуре

340 °С степень ГДС снижается с 98,5 до 98,1 отн. %, то в случае CoMo/Nb₁-Al₂O₃ и CoMo/Nb₃-Al₂O₃ увеличивается с 97,6 до 98,0 отн. % и с 94,1 до 95,0 отн. % соответственно. При температуре процесса 350 °С степень ГДС катализаторов изменяется незначительно. Поскольку Nb-модифицированные образцы катализаторов показывают большую степень гидрообессеривания смесового сырья, они являются более предпочтительными при переработке вторичных фракций.

Поскольку требованиями Технического регламента ограничивается содержание общей серы на уровне 10 мг/кг было предложено спрогнозировать технологический режим, позволяющий обеспечить необходимый уровень обессеривания. Расчётная температура получения гидрогенизата с содержанием серы менее 10 мг/кг на образце Co₆Mo₁₁/Nb₁-Al₂O₃ составляет 365°С при ОСПС=1,5 ч⁻¹, что на 5 °С выше чем для образца сравнения Co₆Mo₁₂/Al₂O₃, однако, согласно полученным ранее данным расчета селективности, для модифицированных ниобием катализаторов характерна повышенная ГИД активность, что может положительно влиять на стабильность работы катализатора в промышленных условиях, обеспечивая повышенную стабильность в реакциях коксообразования и длительный межрегенерационный период.

Выводы к главе 5

По результатам исследований модифицированных Nb катализаторов в процессе гидроочистки реального сырья было установлено, что модифицированные образцы катализаторов показывают большую степень гидрообессеривания смесового сырья за счет увеличенной гидрирующей способности и являются более предпочтительными при переработке вторичных фракций.

Заключение

1. Модифицирование катализаторов сульфидом ванадия оказывает влияние на физико-химические и каталитические свойства нанесенных Mo и CoMo катализаторов, полученных на основе $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ ГПК. Добавка V в составе катализаторов способствует росту удельных констант скоростей реакций как ГДС ДБТ, так и ГИД нафталина. Добавка ванадия в состав образцов также приводит к снижению наблюдаемых энергий активации целевых реакций и изменению соотношения центров гидрирования и обессеривания.

2. Модифицирование поверхности алюмооксидного носителя катализаторов оксидом ниобия способствует увеличению дисперсности активной фазы на основе MoS_2 (CoMoS) и, как следствие, увеличению удельной каталитической активности. Изменение геометрических характеристик активной фазы обуславливает увеличение относительной скорости протекания реакции ГДС ДБТ по маршруту прямого удаления атома серы. С точки зрения оценки каталитических свойств, оптимальным элементарным соотношением обладали модифицированные образцы PNb_3Mo_9 и $CoPNb_1Mo_{11}$, показавшие максимальное увеличение значений констант скоростей ГДС и ГИД и максимальное снижение значения наблюдаемой энергии активации в реакции ГДС ДБТ.

3. Условия получения гидроочищенного дизельного топлива с остаточным содержанием серы менее 10 мг/кг из смесового сырья, содержащего газойли вторичного происхождения, на образце $Co_6Mo_{11}/Nb_1-Al_2O_3$ составляют $365^\circ C$ при $ОСПС=1,5 \text{ ч}^{-1}$ (давление 4,0 МПа). Для модифицированных ниобием катализаторов характерна повышенная ГИД активность, что положительно влияет на стабильность в процессе гидроочистки за счет замедления реакций коксообразования и обеспечивает более длительный межрегенерационный период при работе в промышленных условиях.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Statistical Review of World Energy [Электронный ресурс] // British Petroleum. – 2022. URL: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf> (дата обращения: 13.05.2023).
2. Gooneh-farahani S., Anbia M. A review of advanced methods for ultra-deep desulfurization under mild conditions and the absence of hydrogen // J. Environ. Chem. Eng. – 2023. – V. 11. – № 1. – P. 108997. Doi: 10.1016/j.jece.2022.108997.
3. Alabdullah M.A., Gomez A.R., Vittenet J., Bendjeriou-Sedjerari A., Xu W., Abba I.A., Gascon J. A Viewpoint on the Refinery of the Future: Catalyst and Process Challenges // ACS Catal. – 2020. – V. 10. – № 15. – P. 8131–8140. Doi: 10.1021/acscatal.0c02209.
4. de León J.N., Kumar C.R., Antúnez-García J., Fuentes-Moyado S. Recent insights in transition metal sulfide hydrodesulfurization catalysts for the production of ultra low sulfur diesel // Catalysts. – 2019. – V. 9. – № 1. – P. 1–26. Doi: 10.3390/catal9010087.
5. Tanimu A., Alhooshani K. Advanced Hydrodesulfurization Catalysts: A Review of Design and Synthesis // Energy and Fuels. – 2019. – V. 33, – № 4. – P. 2810–2838. Doi: 10.1021/acs.energyfuels.9b00354.
6. Haruna A., Merican Z., Merican A., Gani S. Sulfur removal technologies from fuel oil for safe and sustainable environment // Fuel. – 2022. – V. 329. – P. 125370. Doi: 10.1016/j.fuel.2022.125370.
7. Bouchy C., Diehl F., Brunet S., Mey D., Pe G. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline : a review // Appl. Catal. A Gen. – 2005. – V. 278. – P. 143–172. Doi: 10.1016/j.apcata.2004.10.012.
8. Speight G. James. Heavy Oil Recovery and Upgrading / G.J. Speight. – Elsevier Reference Monographs., 2019. – 839 p.
9. Файрузов Д.Х., Файрузов Р.Х., Ситдикова А.В., Баулин О.А. Производство сверхмалосернистого дизельного топлива // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – Т. 7. – С. 12–18.
10. Saleh T.A. Global trends in technologies and nanomaterials for removal of sulfur organic compounds : Clean energy and green environment // J. Mol. Liq. – 2022. – V. 359. – P. 119340. Doi: 10.1016/j.molliq.2022.119340.

11. World Oil Review [Электронный ресурс] // Eni S.p.A – 2020. URL: <https://www.eni.com/assets/documents/eng/scenari-energetici/WORLD-OIL-REVIEW-2020-vol1.pdf> (дата обращения: 19.05.2023).
12. Технический Регламент Таможенного Союза ТР ТС 013/2011 О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту.
13. Рахимов Т. Х., Абдульминев К. Г. Варианты извлечения сернистых соединений из углеводородного сырья // Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ. – 2020. – Т. 27. – № 2. – С. 73–76. Doi: 10.17122/bcj.
14. Коноплин Р.Р., Кондрашева Н.К. К вопросу о технологии производства отечественных катализаторов гидроочистки // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2020. – Т. 79. – № 53. – С. 35–43. Doi: 10.36807/1998-9849-2020-53-79-35-43.
15. Кривцова Н.И., Иванчина Э.Д., Занин И.В., Ландль Ю.И., Татаурщиков А.А. Кинетические закономерности превращения серосодержащих соединений в процессе гидроочистки дизельной фракций нефти // Известия ТПУ. – 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 83–86.
16. Wu G., Yin Y., Chen W., Xin F., Lu Y., Qin K., Zhang L., Song Y., Li M. Catalytic kinetics for ultra-deep hydrodesulfurization of diesel // Chem. Eng. Sci. – 2020. – V. 214. – P. 115446. Doi: 10.1016/j.ces.2019.115446.
17. Афанасьева Ю.И., Кривцова Н.И., Иванчина Э.Д., Занин И.К., Татаурщиков А.А. Разработка кинетической модели процесса гидроочистки дизельного топлива // Известия ТПУ. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 121–125.
18. Zheng P., Xiao C., Cao Z., Shi Y., Wang G., Duan A., Xu C. DFT insights into the hydrodesulfurization mechanisms of different sulfur-containing compounds over CoMoS active phase: Effect of the brim and CUS sites // Chem. Eng. Sci. – 2021. – V. 231. – P. 116311. Doi: 10.1016/j.ces.2020.116311.
19. Мазгаров А.М. Сернистые соединения углеводородного сырья / А.М. Мазгаров, О.М. Корнетова. – Казань: Казан. ун-т, 2015. – 36 с.
20. Семенович А.А., Александрович М.М., Александровна Ф.Т., Александрович У.М., Петрович Ж.С. Гидродесульфирование дибензотиофена в присутствии массивных сульфидных катализаторов. Механизм реакций. // Известия ТПУ. – 2015. – Т. 326. – № 4. – С. 91–98.
21. Кадиев Х.М., Гюльмалиев А.М., Кадиева М.Х., Ран А.В. О механизме удаления серы при гидроконверсии в присутствии катализатора

MoS₂ // Журн. Прикл. Хим. – 2021. – Т. 94. – № 4. – С. 525–534. Doi: 10.31857/s0044461821040125.

22. Liu X., Fan X., Wang L., Sun J., Wei Q., Zhou Y., Huang W. Competitive adsorption between sulfur- and nitrogen-containing compounds over NiMoS nanocluster: The correlations of electronegativity, morphology and molecular orbital with adsorption strength // Chem. Eng. Sci. – 2021. – V. 231. – P. 116313. Doi: 10.1016/j.ces.2020.116313.

23. Rana M.S., Al-Barood A., Brouesli R., Al-Hendi A.W., Mustafa N. Effect of organic nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of middle distillate // Fuel Process. Technol. – 2018. – V. 177. – P. 170–178. Doi: 10.1016/j.fuproc.2018.04.014.

24. Morales-Valencia E.M., Vargas-Montañez O.J., Monroy-García P.A., Avendaño-Barón L.G., Quintero-Quintero E.A., Elder-Bueno C., Santiago-Guerrero A.Y., Baldovino-Medrano V.G. Conditions for increasing the hydrodesulfurization of dibenzothiophene when co-feeding naphthalene, quinoline, and indole // J. Catal. – 2021. – V. 404. – P. 204–209. Doi: 10.1016/j.jcat.2021.09.021.

25. Сизова И.А., Максимов А.Л. Сульфидные Ni–Mo катализаторы гидрирования нафталина, полученные in situ разложением маслорастворимых прекурсоров // Наногетерогенный Катализ. – 2017. – Т. 2. – № 1. – С. 50–54. Doi: 10.1134/s2414215817010099.

26. Каленчук А.Н., Коклин А.Е., Богдан В.И., Лунин В.В. Гидрирование антрацена и дегидрирование пергидроантрацена на Pt/C-катализаторах // Журн. Физ. Хим. – 2018. – Т. 92. – № 4. – С. 560–566. Doi: 10.7868/s0044453718040076.

27. Egorova M., Prins R. Competitive hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene, hydrodenitrogenation of 2-methylpyridine, and hydrogenation of naphthalene over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃ // J. Catal. 2004. – V. 224. – № 2. – P. 278–287. Doi: 10.1016/j.jcat.2004.03.005.

28. Eijsbouts S., Anderson G.H., Bergwerff J.A., Jacobi S. General Economic and technical impacts of replacing Co and Ni promotion in hydrotreating catalysts // Appl. Catal. A Gen. – 2013. – V. 458. – P. 169–182. Doi: 10.1016/j.apcata.2013.03.043.

29. Okamoto Y. A novel preparation-characterization technique of hydrodesulfurization catalysts for cleaner fuels // Catal. Today. 2008. – V. 132. – P. 9–17. Doi: 10.1016/j.cattod.2007.12.030.

30. Sharifvaghefi S., Yang B., Zheng Y. New insights on the role of H₂S and sulfur vacancies on dibenzothiophene hydrodesulfurization over MoS₂ edges //

Appl. Catal. A Gen. – 2018. – V. 566. – P. 164–173. Doi: 10.1016/j.apcata.2018.05.033.

31. Pakharukova V.P., Yatsenko D.A., Gerasimov E.Y., Vlasova E.N., Bukhtiyarova G.A., Tsybulya S. V. Application of pair distribution function analysis to structural investigation of alumina supported MoS₂ catalysts // Colloids Interface Sci. Commun. – 2021. – V. 43. – P. 100454. Doi: 10.1016/j.colcom.2021.100454.

32. Gandubert A.D., Krebs E., Legens C., Costa D., Guillaume D., Raybaud P. Optimal promoter edge decoration of CoMoS catalysts: A combined theoretical and experimental study // Catal. Today. – 2008. – V. 130. – № 1. – P. 149–159. Doi: 10.1016/j.cattod.2007.06.041.

33. Salazar N., Rangarajan S., Rodríguez-Fernández J., Mavrikakis M., Lauritsen J. V. Site-dependent reactivity of MoS₂ nanoparticles in hydrodesulfurization of thiophene // Nat. Commun. – 2020. – V. 11. – № 1. – P. 1–9. Doi: 10.1038/s41467-020-18183-4.

34. Domínguez-Esquivel J.M. Advanced Catalytic Materials : Current Status and Future Progress / J.M. Domínguez-Esquivel, M. Ramos. – Springer, 2019. – 232 p.

35. Grønberg S.S., Salazar N., Bruix A., Rodríguez-fernández J., Hammer B., Lauritsen J. V, Thomsen S.D. Visualizing hydrogen-induced reshaping and edge activation in MoS₂ and Co-promoted MoS₂ catalyst clusters // Nat. Commun. – 2018. – V. 2211. – № 9. Doi: 10.1038/s41467-018-04615-9.

36. Bara C., Devers E., Digne M., Lamic-Humblot A.F., Pirngruber G.D., Carrier X. Surface science approaches for the preparation of alumina-supported hydrotreating catalysts // ChemCatChem. – 2015. – V. 7. – № 21. – P. 3422–3440. Doi: 10.1002/cctc.201500436.

37. Hanafi S.A., Elmelawy M.S., Sultan E.S. The support effect on hydrogenolysis of thiophene and gas-oil // Pet. Sci. Technol. – 2011. – V. 29. – № 11. – P. 1122–1132. Doi: 10.1080/10916460903530507.

38. Mazurelle J., Lamonier C., Lancelot C., Payen E., Pichon C., Guillaume D. Use of the cobalt salt of the heteropolyanion [Co₂Mo₁₀O₃₈H₄]⁶⁻ for the preparation of CoMo HDS catalysts supported on Al₂O₃, TiO₂ and ZrO₂ // Catal. Today. – 2008. – V. 130. – № 1. – P. 41–49. Doi: 10.1016/j.cattod.2007.07.008.

39. Roy T., Rousseau J., Daudin A., Pirngruber G., Lebeau B., Blin J.L., Brunet S. Deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over CoMoS/TiO₂ catalysts: Impact of the TiO₂ treatment // Catal. Today. – 2021. – V. 377. – P. 17–25. Doi: 10.1016/j.cattod.2020.05.052.

40. Castillo-Villalón P., Ramírez J., Cuevas R., Vázquez P., Castañeda R. Influence of the support on the catalytic performance of Mo, CoMo, and NiMo catalysts supported on Al₂O₃ and TiO₂ during the HDS of thiophene, dibenzothiophene, or 4,6-dimethyldibenzothiophene // *Catal. Today.* – 2016. – V. 259. – P. 140–149. Doi: 10.1016/j.cattod.2015.06.008.
41. Spojakina A., Krалеva E., Jiratova K., Petrov L. TiO₂-supported iron-molybdenum hydrodesulfurization catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* – 2005. – V. 288. – № 1–2. – P. 10–17. Doi: 10.1016/j.apcata.2005.02.034.
42. Pârvulescu V., Pârvulescu V.I., Grange P. Preparation, characterization and catalytic properties of Co-Nb₂O₅-SiO₂ catalysts // *Catal. Today.* – 2000. – V. 57. – № 3–4. – P. 193–199. Doi: 10.1016/S0920-5861(99)00326-0.
43. Zhang D., Duan A., Zhao Z., Wan G., Gao Z., Jiang G., Chi K., Chuang K.H. Preparation, characterization and hydrotreating performances of ZrO₂-Al₂O₃-supported NiMo catalysts // *Catal. Today.* – 2010. – V. 149. – № 1–2. – P. 62–68. Doi: 10.1016/j.cattod.2009.04.012.
44. Leal G.F., Barrett D.H., Carrer H., Figueroa S.J.A., Teixeira-Neto E., Curvelo A.A.S., Rodella C.B. Morphological, structural, and chemical properties of thermally stable Ni-Nb₂O₅ for catalytic applications // *J. Phys. Chem. C.* – 2019. – V. 123. – № 5. – P. 3130–3143. Doi: 10.1021/acs.jpcc.8b09177.
45. Méndez F.J., Bravo-Ascención G., González-Mota M., Puente-Lee I., Bokhimi X., Klimova T.E. NiMo catalysts supported on Al, Nb, Ti or Zr-containing MCM-41 for dibenzothiophene hydrodesulfurization // *Catal. Today.* – 2020. – V. 349. – 2017. – P. 217–227. Doi: 10.1016/j.cattod.2018.03.039.
46. Wang H., Liu S., Govindarajan R., Smith K.J. Preparation of Ni-Mo₂C/carbon catalysts and their stability in the HDS of dibenzothiophene // *Appl. Catal. A Gen.* – 2017. – V. 539. – P. 114–127. Doi: 10.1016/j.apcata.2017.04.008.
47. Zhang P., Mu F., Zhou Y., Long Y., Wei Q., Liu X., You Q., Shan Y., Zhou W. Synthesis of highly ordered TiO₂-Al₂O₃ and catalytic performance of its supported NiMo for HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene // *Catal. Today.* – 2020. – V. 423. – P. 1–11. Doi: 10.1016/j.cattod.2020.03.003.
48. Obeso-Estrella R., Fierro J.L.G., de León J.N.D., Fuentes S., Alonso-Núñez G., Lugo-Medina E., Pawelec B., Zepeda T.A. Effect of partial Mo substitution by W on HDS activity using sulfide CoMoW/Al₂O₃-TiO₂ catalysts // *Fuel.* – 2018. – V. 233. – P. 644–657. Doi: 10.1016/j.fuel.2018.06.078.
49. Sintarako P., Praserttham P., Thammongkol V., Pokacharoenwatjana B., Yuanglamyai W., Inthiwong C. The suppression of a basic nitrogen compound influence on hydrodesulfurization activity of dibenzothiophene in treated diesel over

Al₂O₃ supported CoMo catalysts by ZrO₂ as a secondary support // *Catal. Commun.* – 2015. – V. 62. – P. 89–94. Doi: 10.1016/j.catcom.2015.01.013.

50. Jahromi H., Agblevor F.A. Hydrotreating of guaiacol: A comparative study of Red mud-supported nickel and commercial Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* – 2018. – V. 558. – P. 109–121. Doi: 10.1016/j.apcata.2018.03.016.

51. Nikulshin P.A., Minaev P.P., Mozhaev A. V., Maslakov K.I., Kulikova M.S., Pimerzin A.A. Investigation of co-effect of 12-tungstophosphoric heteropolyacid, nickel citrate and carbon-coated alumina in preparation of NiW catalysts for HDS, HYD and HDN reactions // *Appl. Catal. B Environ.* – 2015. – V. 176–177. – P. 374–384. Doi: 10.1016/j.apcatb.2015.04.011.

52. Nikulshin P.A., Salnikov V.A., Mozhaev A. V., Minaev P.P., Kogan V.M., Pimerzin A.A. Relationship between active phase morphology and catalytic properties of the carbon-alumina-supported Co(Ni)Mo catalysts in HDS and HYD reactions // *J. Catal.* – 2014. – V. 309. – P. 386–396. Doi: 10.1016/j.jcat.2013.10.020.

53. Rocha A.S., Faro A.C., Oliviero L., Van Gestel J., Maugé F. Alumina-, niobia, and niobia/alumina-supported NiMoS catalysts: Surface properties and activities in the hydrodesulfurization of thiophene and hydrodenitrogenation of 2,6-dimethylaniline // *J. Catal.* – 2007. – V. 252. – № 2. – P. 321–334. Doi: 10.1016/j.jcat.2007.09.012.

54. Weissman J.G. Niobia-alumina supported hydroprocessing catalysts: Relationship between activity and support surface acidity // *Catal. Today.* – 1996. – V. 28. – № 1–2. – P. 159–166. Doi: 10.1016/0920-5861(95)00222-7.

55. López-Mendoza M.A., Nava R., Millán-Malo B., Peza-Ledesma C., Huirache-Acuña R., Morales-Ortuño J.C., Guevara-Martínez S.J., de León J.N.D., Rivera-Muñoz E.M. Catalytic performance of CoMoW Sulfide catalysts supported on hierarchically structured porous silicas for HDS reactions // *Chem. Eng. J. Adv.* – 2023. – V. 14. – P. 100454. Doi: 10.1016/j.cej.2023.100454.

56. Glotov A.P., Vutolkina A. V., Vinogradov N.A., Pimerzin A.A., Vinokurov V.A., Pimerzin A.A. Enhanced HDS and HYD activity of sulfide Co-PMo catalyst supported on alumina and structured mesoporous silica composite // *Catal. Today.* – 2021. – V. 377. – P. 82–91. Doi: 10.1016/j.cattod.2020.10.010.

57. Méndez F.J., Franco-López O.E., Bokhimi X., Solís-Casados D.A., Escobar-Alarcón L., Klimova T.E. Dibenzothiophene hydrodesulfurization with NiMo and CoMo catalysts supported on niobium-modified MCM-41 // *Appl. Catal. B Environ.* – 2017. – V. 219. – P. 479–491. Doi: 10.1016/j.apcatb.2017.07.079.

58. Ahmed W., Ahmed H.S., El-Sheshtawy H.S., Mohamed N.A., Zahran A.I. Egyptian heavy vacuum gas oil hydrotreating over Co-Mo/CNT and Co-Mo/γ-

Al₂O₃ catalysts // Journal Fuel Chem. Technol. – 2016. – V. 44. – № 7. – P. 853–861. Doi: 10.1016/s1872-5813(16)30039-1.

59. Pimerzin A.A., Vutolkina A. V., Vinogradov N.A., Vinokurov V.A., Lvov Y.M., Glotov A.P. Core-shell catalysts with CoMoS phase embedded in clay nanotubes for dibenzothiophene hydrodesulfurization // Catal. Today. – 2022. – V. 397–399. – P. 121–128. Doi: 10.1016/j.cattod.2021.11.019.

60. Janssens J., Langeveld A.D., Moulijn J.A. Characterisation of alumina- and silica-supported vanadium sulphide catalysts and their performance in hydrotreating reactions // Appl. Catal. A Gen. – 1999. – V. 179. – P. 229–239.

61. Солманов П.С., Максимов Н.М., Томина Н.Н., Еремина Ю.В., Тимошкина В.В., Пимерзин А.А., Веревкин С.П. NiMoW/P-Al₂O₃ катализаторы гидроочистки: влияние соотношения Mo/W на гидродесульфуризирующую и гидрирующую активности // Журн. прикл. хим. – 2018. – Т. 91. – № 8. – С. 1184–1191. Doi: 10.1134/s004446181808011x.

62. Ding L., Zhang Z., Zheng Y., Ring Z., Chen J. Effect of fluorine and boron modification on the HDS, HDN and HDA activity of hydrotreating catalysts // Appl. Catal. A Gen. – 2006. – V. 301. – № 2. – P. 241–250. Doi: 10.1016/j.apcata.2005.12.014.

63. Солманов П.С., Максимов Н.М., Тимошкина В.В., Томина Н.Н., Пимерзин А.А. Влияние содержания фосфора в носителе четырехкомпонентных NiMoW/P-Al₂O₃-катализаторов гидроочистки на их гидродесульфуризирующую и гидрирующую активности // Нефтехимия. – 2019. – Т. 59. – № 2. – С. 194–199. Doi: 10.1134/s0028242119020187.

64. Chen W., Nie H., Li D., Long X., van Gestel J., Maugé F. Effect of Mg addition on the structure and performance of sulfide Mo/Al₂O₃ in HDS and HDN reaction // J. Catal. – 2016. – V. 344. – P. 420–433. Doi: 10.1016/j.jcat.2016.08.025.

65. Jang J.G., Lee Y.K. Promotional effect of Ga for Ni₂P catalyst on hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT // Appl. Catal. B Environ. – 2019. – V. 250. – P. 181–188. Doi: 10.1016/j.apcatb.2019.01.087.

66. Ramfrez M.M. Agudelo L.G. The role of transition metal sulfides in hydrotreatment. catalytic activity // Appl. Catal. – 1987. – V. 31. – P. 1–12.

67. Soogund D., Lecour P., Daudin A., Guichard B., Legens C., Lamonier C., Payen E. New Mo-V based oxidic precursor for the hydrotreatment of residues // Appl. Catal. B Environ. – 2010. – V. 98. – № 1–2. – P. 39–48. Doi: 10.1016/j.apcatb.2010.04.024.

68. Ushikubo T. Recent topics of research and development of catalysis by niobium and tantalum oxides // *Catal. Today.* – 2000. – V. 57. – № 3–4. – P. 331–338. Doi: 10.1016/S0920-5861(99)00344-2.
69. Puello-Polo E., Marquez E., Brito J.L. One-pot synthesis of Nb-modified Al₂O₃ support for NiMo hydrodesulfurization catalysts // *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* – 2018. – V. 88. – № 1. – P. 90–99. Doi: 10.1007/s10971-018-4792-x.
70. Wang C.M., Tsai T.C., Wang I. Deep hydrodesulfurization over Co/Mo catalysts supported on oxides containing vanadium // *J. Catal.* – 2009. – V. 262. – № 2. – P. 206–214. Doi: 10.1016/j.jcat.2008.12.012.
71. Geantet C., Afonso J., Breysse M., Allali N., Danot M. Niobium sulfides as catalysts for hydrotreating reactions // *Catal. Today.* – 1996. – V. 28. – № 1–2. – P. 23–30. Doi: 10.1016/0920-5861(95)00215-4.
72. Mansouri A., Semagina N. Promotion of Niobium Oxide Sulfidation by Copper and Its Effects on Hydrodesulfurization Catalysis // *ACS Catal.* – 2018. – V. 8. – № 8. – P. 7621–7632. Doi: 10.1021/acscatal.8b01869.
73. Méndez F.J., Franco-López O.E., Díaz G., Gómez-Cortés A., Bokhimi X., Klimova T.E. On the role of niobium in nanostructured Mo/Nb-MCM-41 and NiMo/Nb-MCM-41 catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene // *Fuel.* – 2020. – V. 280. – P. 118550. Doi: 10.1016/j.fuel.2020.118550.
74. Ding S., Li A., Jiang S., Zhou Y., Wei Q., Zhou W. Niobium modification effects on hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT catalyzed on Ni-Mo-S active sites : A combination of experiments and theoretical study // *Fuel.* – 2019. – V. 237. – P. 429–441. Doi: 10.1016/j.fuel.2018.10.002.
75. Gaborit V., Allali N., Geantet C., Breysse M., Vrinat M., Danot M. Niobium sulfide as a dopant for hydrotreating NiMo catalysts // *Catal. Today.* – 2000. – V. 57. – № 3–4. – P. 267–273. Doi: 10.1016/S0920-5861(99)00336-3.
76. Gaborit V., Allali N., Danot M., Geantet C., Cattenot M., Breysse M., Diehl F. Hydrotreating properties of mixed Nb_xMo_{1-x}S₂ alumina supported catalysts // *Catal. Today.* – 2003. – V. 78. – № 1-4. – P. 499–505. Doi: 10.1016/S0920-5861(02)00336-X.
77. Rocha A.S., Faro A.C., Oliviero L., Lélías M.A., Travert A., Van Gestel J., Mauge F. Effect of the electronic properties of Mo sulfide phase on the hydrotreating activity of catalysts supported on Al₂O₃, Nb₂O₅ and Nb₂O₅/Al₂O₃ // *Catal. Letters.* – 2006. – V. 111. – № 1–2. – P. 27–34. Doi: 10.1007/s10562-006-0126-7.

78. Danot M., Afonso J., Portefaix J.L., Breysse M., des Courieres T. Catalytic properties of niobium sulphides in the conversion of nitrogen containing molecules // *Catal. Today*. – 1991. – V. 10. – № 4. – P. 629–643. Doi: 10.1016/0920-5861(91)80043-9.
79. Allali N., Marie A.-M., Danot M., Geantet C., Breysse M. Carbon supported and alumina supported niobium sulfide catalysts // *J. Catal.* – 1995. – P. 279–289. Doi: <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1255>.
80. Allali N., Leblanc A., Danot M., Geantet C., Vrinat M., Breysse M. Catalytic properties of pure and Ni doped niobium sulfide catalysts for hydrodesulfurization // *Catal. Today*. – 1996. – V. 27. – № 1–2. – P. 137–144. Doi: 10.1016/0920-5861(95)00181-6.
81. Cedeño L., Romero A.R., Ramirez J. Niobium sulfide as a dopant for Mo/TiO₂ catalysts // *Catal. Today*. – 2003. – V. 78. – P. 513–518.
82. Damyanova S., Dimitrov L., Petrov L., Grange P. Effect of niobium on the surface properties of Nb₂O₅-SiO₂-supported Mo catalysts // *Appl. Surf. Sci.* – 2003. – V. 214. – P. 68–74. Doi: 10.1016/S0169-4332(03)00347-7.
83. Kaluža L., Zdrzil M. Relative activity of Niobia-supported CoMo hydrodesulphurization catalyst prepared with NTA : A kinetic approach // *Catal. Commun.* – 2018. – V. 107. – P. 62–67. Doi: 10.1016/j.catcom.2018.01.020.
84. Faro A.C. Jr., dos Santos A.C. Cumene hydrocracking and thiophene HDS on niobia-supported Ni, Mo and Ni–Mo catalysts // *Catal. Today*. – 2006. – V. 118. – P. 402–409. Doi: 10.1016/j.cattod.2006.07.027.
85. Betancourt P., Marrero S., Pinto-Castilla S. VNiMo sulfide supported on Al₂O₃: Preparation, characterization and LCO hydrotreating // *Fuel Process. Technol.* – 2013. – V. 114. – P. 21–25. Doi: 10.1016/j.fuproc.2013.03.013.
86. Томина, Н.Н., Пимерзин. А.А., Логинова А.Н., Шарихина М.А., Жилкина Е.О. Еремина Ю.В. Каталитическое гидрооблагораживание нефтяных фракций на модифицированных алюмоникельмолибденовых катализаторах // *Нефтехимия*. – 2004. – Т. 44. – № 4. – С. 274–277.
87. Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Моисеев И.К. Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций // *Рос. хим. журн.* – 2008. – Т. 52. – № 4. – С. 41–52.
88. Томина Н.Н., Максимов Н.М., Моисеев А.В. Влияние введения ванадия на активность NiMo/Al₂O₃-катализаторов в гидроочистке дизельных фракций // *Нефтехимия*. – 2017. – Т. 57. – № 6. – С. 687–695. Doi: 10.7868/s0453881116040018.

89. Betancourt P., Rives A., Scott C.E., Hubaut R. Hydrotreating on mixed vanadium – nickel sulphides A study of the synergetic effect // *Catal. Today.* – 2000. – V. 57. – P. 201–207.

90. Никульшин П.А., Томина Н.Н., Ишутенко Д.И. Активность катализаторов гидроочистки на основе некоторых гетерополисоединений молибдена 12-го ряда в реакции гидрогенолиза тиофена // *Химия и химическая технология.* – 2008. – Т. 23. – С. 51–55.

91. Никульшин П.А., Томина Н.Н., Пимерзин А.А. Активность катализаторов гидродесульфирования на основе гетерополисоединений молибдена 6 ряда в реакции гидрогенолиза тиофена // *Химия и химическая технология.* – 2007. – Т. 40. – С. 2–6.

92. Pinto S., Ornelas L.D., Betancourt P. Applied Surface Science Synthesis and characterization of vanadium nanoparticles on activated carbon and their catalytic activity in thiophene hydrodesulphurization // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. – V. 254. – P. 5390–5393. Doi: 10.1016/j.apsusc.2008.02.100.

93. Puello-Polo E., Pájaro Y., Márquez E. Effect of the gallium and vanadium on the dibenzothiophene hydrodesulfurization and naphthalene hydrogenation activities using sulfided NiMo-V₂O₅/Al₂O₃-Ga₂O₃ // *Catalysts.* – 2020. – V. 10. – № 8. – P. 1–19. Doi: 10.3390/catal10080894.

94. Griboval A., Blanchard P., Payen E., Fournier M., Dubois J.L. Alumina supported HDS catalysts prepared by impregnation with new heteropolycompounds. Comparison with catalysts prepared by conventional Co-Mo-P coimpregnation // *Catal. Today.* – 1998. – V. 45. – № 1–4. – P. 277–283. Doi: 10.1016/S0920-5861(98)00230-2.

95. Alsalmeh A., Alzaqri N., Alsalmeh A., Siddiqui M.R.H., Alotaibi A., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I. V. Efficient Ni-Mo hydrodesulfurization catalyst prepared through Keggin polyoxometalate // *Appl. Catal. B Environ.* – 2016. – V. 182. – P. 102–108. Doi: 10.1016/j.apcatb.2015.09.018.

96. Liang J., Wu M., Wei P., Zhao J., Huang H., Li C., Lu Y., Liu Y., Liu C. Efficient hydrodesulfurization catalysts derived from Strandberg P–Mo–Ni polyoxometalates // *J. Catal.* – 2018. – V. 358. – P. 155–167. Doi: 10.1016/j.jcat.2017.11.026.

97. Palcheva R., Spojakina A., Dimitrov L., Jiratova K. 12-Tungstophosphoric heteropolyacid supported on modified SBA-15 as catalyst in HDS of thiophene // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2009. – V. 122. – № 1–3. – P. 128–134. Doi: 10.1016/j.micromeso.2009.02.026.

98. Huang T., He S., Chang J., Xu J., Fan Y. Preparation of a superior Co₄Mo₁₂/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalyst by the hydrothermal deposition of

heteropoly compounds on Al_2O_3 // *Catal. Commun.* – 2019. – V. 122. – № 1. – P. 68–72. Doi: 10.1016/j.catcom.2019.01.021.

99. Shafi R., Siddiqui M.R.H., Hutchings G.J., Derouane E.G., Kozhevnikov I. V. Heteropoly acid precursor to a catalyst for dibenzothiophene hydrodesulfurization // *Appl. Catal. A Gen.* – 2000. – V. 204. – № 2. – P. 251–256. Doi: 10.1016/S0926-860X(00)00530-5.

100. Mothé-Esteves P., Maciel Pereira M., Arichi J., Louis B. How Keggin-type polyoxometalates self-organize into crystals // *Cryst. Growth Des.* – 2010. – V. 10. – № 1. – P. 371–378. Doi: 10.1021/cg900984z.

101. Pope M.T. Polyoxo anions: synthesis and structure // *Ref. M. in Chem., Mol. Sci. and Chem. Eng.* – 2013. – № 3. – P. 1–38. Doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.01043-X

102. Pope M.T. Introduction to Polyoxometalate Chemistry // *Polyoxometalate Mol. Sci.* – 2003. – P. 3–31. Doi: 10.1007/978-94-010-0091-8_1.

103. Kozhevnikov I. V., Matveev K.I. Homogeneous catalysts based on heteropoly acids (review) // *Appl. Catal.* – 1983. – V. 5. – № 2. – P. 135–150. Doi: 10.1016/0166-9834(83)80128-6.

104. Shatalov A.A. Highly efficient hydrolysis of plant hemicelluloses by mixed-addenda Keggin-type (Mo-V-P)-heteropolyacids in diluted aqueous solution // *Carbohydr. Polym.* – 2019. – V. 206. – № 7 – 2018. – P. 80–85. Doi: 10.1016/j.carbpol.2018.10.106.

105. Marchal-Roch C., Millet J.M. Phosphomolybdic heteropolycompounds as oxidation catalysts. Effect of transition metals as counter-ions // *Comptes Rendus l'Academie des Sci.* – 2001. – V. 4. – № 5. – P. 321–329. Doi: 10.1016/S1387-1609(01)01249-X.

106. Taghiyar H., Yadollahi B. Keggin polyoxometalates encapsulated in molybdenum-iron-type Keplerate nanoball as efficient and cost-effective catalysts in the oxidative desulfurization of sulfides // *Sci. Total Environ.* – 2020. – V. 708. – P. 134860. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134860.

107. Lauinger S.M., Yin Q., Geletii Y. V., Hill C.L. Polyoxometalate Multielectron Catalysts in Solar Fuel Production // *Advances in Inorganic Chemistry.* – 2017. – V. 69. – P. 117–154.

108. North J., Poole O., Alotaibi A., Bayahia H., Kozhevnikova E.F., Alsalmé A., Siddiqui M.R.H., Kozhevnikov I. V. Efficient hydrodesulfurization catalysts based on Keggin polyoxometalates // *Appl. Catal. A Gen.* – 2015. – V. 508. – P. 16–24. Doi: 10.1016/j.apcata.2015.10.001.

109. Griboval A., Blanchard P., Gengembre L., Payen E., Fournier M., Dubois J.L., Bernard J.R. Hydrotreatment catalysts prepared with heteropolycompound: Characterisation of the oxidic precursors // *J. Catal.* – 1999. – V. 188. – № 1. – P. 102–110. Doi: 10.1006/jcat.1999.2633.
110. Briand L.E., Baronetti G.T., Thomas H.J. The state of the art on Wells-Dawson heteropoly-compounds: A review of their properties and applications // *Appl. Catal. A Gen.* – 2003. – V. 256. – № 1–2. – P. 37–50. Doi: 10.1016/S0926-860X(03)00387-9.
111. Zubrzycki R., Epping J.D., Ressler T. Role of vanadium and phosphorus in substituted Keggin-type heteropolyoxomolybdates supported on silica SBA-15 in selective propene oxidation // *ChemCatChem.* – 2015. – V. 7. – № 7. – P. 1112–1121. Doi: 10.1002/cctc.201402970.
112. Patel A., Narkhede N., Singh S., Pathan S. Keggin-type lacunary and transition metal substituted polyoxometalates as heterogeneous catalysts: A recent progress // *Catal. Rev.* – 2016. – V. 58. – № 3. – P. 337–370. Doi: 10.1080/01614940.2016.1171606.
113. Amini M., Sheykhi A., Naslhajian H., Bayrami A., Bagherzadeh M., Hołyńska M. A novel 12-molybdovanadate nanocluster: Synthesis, structure investigation and its application as an efficient heterogeneous sulfoxidation catalyst // *Inorg. Chem. Commun.* – 2017. – V. 83. – P. 103–108. Doi: 10.1016/j.inoche.2017.07.002.
114. Kokliukhin A., Nikulshina M., Mozhaev A., Lancelot C., Blanchard P., Mentré O., Marinova M., Lamonier C., Nikulshin P. The effect of the Mo/W ratio on the catalytic properties of alumina supported hydrotreating catalysts prepared from mixed SiMo_6W_6 and SiMo_9W_3 heteropolyacids // *Catal. Today.* – 2021. – V. 377. – № 7. – P. 100–113. Doi: 10.1016/j.cattod.2020.07.050.
115. Kokliukhin A., Nikulshina M., Mozhaev A., Lancelot C., Lamonier C., Nuns N., Blanchard P., Bugaev A., Nikulshin P. Bulk hydrotreating $\text{MoW}_{12-n}\text{S}_2$ catalysts based on $\text{SiMo}_n\text{W}_{12-n}$ heteropolyacids prepared by alumina elimination method // *Catal. Today.* – 2021. – V. 377. – № 7. – P. 26–37. Doi: 10.1016/j.cattod.2020.07.018.
116. Oliviero L., Maugé F., Afanasiev P., Pedraza-Parra C., Geantet C. Organic additives for hydrotreating catalysts: A review of main families and action mechanisms // *Catal. Today.* – 2021. – V. 377. – № 7. – P. 3–16. Doi: 10.1016/j.cattod.2020.09.008.
117. Atabak A., Javid S., Mahdi S., Bazmi M. Ultra-deep hydrodesulfurization of cracked and atmospheric gasoil blend: Direct and interactive impacts of support composition, chelating agent, metal and promoter

loadings // *Fuel Process. Technol.* – 2019. – V. 187. – № 1. – P. 36–51. Doi: 10.1016/j.fuproc.2019.01.007.

118. Coulier L., de Beer V.H.J., van Veen J.A.R., Niemantsverdriet J.W. Correlation between hydrodesulfurization activity and order of Ni and Mo sulfidation in planar silica-supported NiMo catalysts: the influence of chelating agents // *J. Catal.* – 2001. – V. 33. – № 197. – P. 26–33. Doi: 10.1006/jcat.2000.3068.

119. Santolalla-Vargas C.E., Santes V., Suarez-Toriello V.A., de los Reyes J.A., Pawelec B., Fierro J.L.G., Garcia E.D., Oliviero L., Maug F. Effect of sulfidation pressure on the structure and activity of Ni(CyDTA)W/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts // *Catal. Today.* – 2021. – V. 377. – P. 92–99. Doi: 10.1016/j.cattod.2020.07.015.

120. Rana M.S., Ramírez J., Gutiérrez-alejandro A., Ancheyta J., Cedeño L. Support effects in CoMo hydrodesulfurization catalysts prepared with EDTA as a chelating agent // *J. of Catalysis.* – 2007. – V. 246. – P. 100–108. Doi: 10.1016/j.jcat.2006.11.025.

121. Valencia D., Klimova T. Citric acid loading for MoS₂-based catalysts supported on SBA-15. New catalytic materials with high hydrogenolysis ability in hydrodesulfurization // *Appl. Catal. B Environ.* – 2013. – V. 129. – P. 137–145. Doi: 10.1016/j.apcatb.2012.09.006.

122. Rinaldi N., Kubota T., Okamoto Y. Effect of citric acid addition on the hydrodesulfurization activity of MoO₃/Al₂O₃ catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* – 2010. – V. 374. – P. 228–236. Doi: 10.1016/j.apcata.2009.12.015.

123. Rinaldi N., Al-dalama K., Kubota T., Okamoto Y. Preparation of Co–Mo/B₂O₃/Al₂O₃ catalysts for hydrodesulfurization: Effect of citric acid addition // *Appl. Catal. A Gen.* – 2009. – V. 360. – P. 130–136. Doi: 10.1016/j.apcata.2009.03.006.

124. Zhang Y., Han W., Long X., Nie H. Redispersion effects of citric acid on CoMo/γ-Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts // *CATCOM.* – 2016. – V. 82. – P. 20–23. Doi: 10.1016/j.catcom.2016.04.012.

125. Budukva S. V, Klimov O. V, Uvarkina D.D., Chesalov Y.A., Prosvirin I.P., Larina T. V, Noskov A.S. Effect of citric acid and triethylene glycol addition on the reactivation of CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts // *Catal. Today.* – 2019. – V. 349. – P. 35–43. Doi: 10.1016/j.cattod.2018.10.017.

126. Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Maksimovskaya R.I. Synthesis of molybdovanadophosphoric heteropoly acid solutions having modified composition // *Appl. Catal. A Gen.* – 2018. – V. 342. – № 1–2. – P. 126–130. Doi: 10.1016/j.apcata.2008.03.008.

127. Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Rodikova Y.A., Gogin L.L. Mo-V-phosphoric heteropoly acids and their salts: Aqueous solution preparation - challenges and perspectives // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2015. – V. 2015. – № 22. – P. 3618–3631. Doi: 10.1002/ejic.201500359.
128. Одяков В.Ф., Жижина Е.Г.. Новый способ синтеза водных растворов Мо-V-фосфорных гетерополикислот // *Журн. неорг. хим.* – 2009. – Т. 54. – № 3. – С. 409–414.
129. Roussel M., Bouchard M., Bordes-Richard E., Karim K., Al-Sayari S. Oxidation of ethane to ethylene and acetic acid by MoVNbO catalysts // *Catal. Today.* – 2005. – V. 99. – № 1–2. – P. 77–87. Doi: 10.1016/j.cattod.2004.09.026.
130. Lee J.K., Melsheimer J., Berndt S., Mestl G., Schlögl R., Köhler K. Transient responses of the local electronic and geometric structures of vanadomolybdo-phosphate catalysts $H_{3+n}PV_nMo_{12-n}O_{40}$ in selective oxidation // *Appl. Catal. A Gen.* – 2001. – V. 214. – № 1. – P. 125–148. Doi: 10.1016/S0926-860X(01)00485-9.
131. Park D.R., Kim H., Jung J.C., Lee S.H., Song I.K. Reduction potentials of $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ and $H_{6+x}P_2Mo_{18-x}V_xO_{62}$ heteropolyacid (HPA) catalysts and their catalytic activity for the vapor-phase oxidative dehydrogenation of isobutyric acid // *Catal. Commun.* – 2008. – V. 9. – № 2. – P. 293–298. Doi: 10.1016/j.catcom.2007.06.025.
132. Bajuk-Bogdanović D., Uskoković-Marković S., Hercigonja R., Popa A., Holclajtner-Antunović I. Study of the decomposition pathway of 12-molybdophosphoric acid in aqueous solutions by micro Raman spectroscopy // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2016. – V. 153. – P. 152–159. Doi: 10.1016/j.saa.2015.08.029.
133. Murata K., Ikeda S. Studies on yellow and colourless molybdophosphate complexes in the aqueous solution by laser raman spectroscopy // *Polyhedron.* – 1983. – V. 2. – № 10. – P. 1005–1008. Doi: 10.1016/S0277-5387(00)81445-X.
134. Tao X., Zhou Y., Wei Q., Yu G., Cui Q., Liu J., Liu T. Effect of morphology properties of NiW catalysts on hydrodesulfurization for individual sulfur compounds in fluid catalytic cracking diesel // *Fuel Process. Technol.* – 2014. – V. 118. – P. 200–207. Doi: 10.1016/j.fuproc.2013.08.023.
135. Vinogradov N. A., Glotov N.A., Savinov A. A., Vutolkina A.A., Vinokurov V. A., Pimerzin A.A. The mesoporous silicate - alumina composites application as supports for bifunctional sulfide catalysts for n-hexadecane hydroconversion // *J. Porous Mater.* – 2021. – V. 28. – P. 1449–1458. Doi: 10.1007/s10934-021-01097-x.

136. Pimerzin A., Savinov A., Vutolkina A., Makova A., Vinokurov V., Pimerzin A. Transition metal sulfides- and noble metal-based catalysts for n-hexadecane hydroisomerization : A study of poisons tolerance // *Catalysts*. – 2020. – V. 59. – № 10. – P. 1–16. Doi: 10.3390/catal10060594.

137. Nikulshin P.A., Tomina N.N., Pimerzin A.A., Stakheev A.Y., Mashkovsky I.S., Kogan V.M. Effect of the second metal of Anderson type heteropolycompounds on hydrogenation and hydrodesulphurization properties of $\text{XMo}_6(\text{S})/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ni}_3\text{-XMo}_6(\text{S})/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts // *Applied Catal. A Gen. Elsevier* – 2011. – V. 393. – № 1–2. – P. 146–152. Doi: 10.1016/j.apcata.2010.11.033.

138. Wang Y., Sun Z., Wang A., Ruan L., Lu M., Ren J., Li X., Li C., Hu Y., Yao P. Kinetics of hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided Co-Mo/MCM-41 // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2004. – V. 43. – № 10. – P. 2324–2329. Doi: 10.1021/ie030856n.

139. Espinoza-Armenta Y., Cruz-Reyes J., Paraguay-Delgado F., Del Valle M., Alonso G., Fuentes S., Romero-Rivera R. CoMoW sulfide nanocatalysts for the HDS of DBT from novel ammonium and alkyltrimethylammonium- thiomolybdate-thiotungstate-cobaltate (II) precursors // *Appl. Catal. A Gen.* – 2014. – V. 486. – P. 62–68. Doi: 10.1016/j.apcata.2014.08.017.

140. Nikulshin P.A., Mozhaev A.V, Pimerzin A.A., Konovalov V. V, Pimerzin A.A. CoMo/ Al_2O_3 catalysts prepared on the basis of $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ - heteropolyacid and cobalt citrate : Effect of Co/Mo ratio // *Fuel*. – 2012. – V. 100. – P. 24–33. Doi: 10.1016/j.fuel.2011.11.028.

141. Huirache-acuña R., Zepeda T.A., Rivera-muñoz E.M., Nava R., Loricera C. V, Pawelec B. Characterization and HDS performance of sulfided CoMoW catalysts supported on mesoporous Al-SBA-16 substrates // *Fuel*. – 2015. – V. 149. – P. 149–161. Doi: 10.1016/j.fuel.2014.08.045.

142. Huirache-Acuña R., Zepeda T.A., Vázquez P.J., Rivera-Muñoz E.M., Maya-Yescas R., Pawelec B., Alonso-Núñez G. The use of inorganic Al-HMS as a support for NiMoW sulfide HDS catalysts // *Inorganica Chim. Acta*. – 2021. – V. 524. – № 9. – P. 120450 Doi: 10.1016/j.ica.2021.120450.

143. Mozhaev A. V, Nikulshin P.A., Pimerzin A.A., Maslakov K.I., Pimerzin A.A. Investigation of co-promotion effect in NiCoMoS/ Al_2O_3 catalysts based on $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -heteropolyacid and nickel citrate // *Catal. Today*. – 2015. – V. 24. – P. 8–13. Doi: 10.1016/j.cattod.2015.11.002.

144. Gao D., Duan A., Zhang X., Zhao Z., Hong E., Li J., Wang H. Synthesis of NiMo catalysts supported on mesoporous Al-SBA-15 with different morphologies and their catalytic performance of DBT HDS // *Appl. Catal. B Environ.* – 2015. – V. 165. – P. 269–284. Doi: 10.1016/j.apcatb.2014.10.034.

145. Wu W., Liang S., Ding Z., Zheng H., Wu L. A new approach to the preparation of microcrystalline ZnNb_2O_6 photocatalysts via a water-soluble niobium-citrate-peroxo compound // *Solid State Sci.* – 2011. – V. 13. – № 11. – P. 2019–2023. Doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2011.08.032.
146. Simchi H., Walter T.N., Choudhury T.H., Kirkley L.Y., Redwing J.M., Mohny S.E. Sulfidation of 2D transition metals (Mo, W, Re, Nb, Ta): thermodynamics, processing, and characterization // *J. Mater. Sci.* – 2017. – V. 52. – № 17. – P. 10127–10139. Doi: 10.1007/s10853-017-1228-x.
147. Ziolk M., Nowak I. Characterization techniques employed in the study of niobium and tantalum-containing materials // *Catalysis Today.* – 2003. – V. 78. – № 1-4. – P. 543–553.
148. Bravo-Sanchez M., Romero-galarza A., Ramírez J., Gutiérrez-Alejandre A., Solís-casados D.A. Quantification of the sulfidation extent of Mo in CoMo HDS catalyst through XPS // *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – V. 493. – P. 587–592. Doi: 10.1016/j.apsusc.2019.07.012.
149. Fan J., Xiao Ch., Mei J., Liu C., Duan A., Li J., Zhang M. A hierarchical ZSM-22/PHTS composite material and its hydro-isomerization performance in hydro-upgrading of gasoline // *Catal. Sci. Technol.* – 2021. – V. 11. – P. 5448–5459. Doi: 10.1039/d1cy00400j.
150. Gnanasekar P., Ranjith K.S., Manivel P., Han Y.K., Kulandaivel J. Hierarchical $\text{NbS}_2/\text{MoS}_2$ -carbon nanofiber electrode for highly efficient and stable hydrogen evolution reaction at all ranges of pH // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2020. – V. 3. – № 7. – P. 6717–6725. Doi: 10.1021/acsaem.0c00856.
151. Goyal R., Srivastava A.K., Mishra M., Gupta G., Jha R. X-ray photoelectron spectroscopy, magnetotransport and magnetisation study of Nb_2PdS_5 Superconductor // *J. Supercond. Nov. Magn.* – 2018. – V. 31. – № 4. – P. 943–949. Doi: 10.1007/s10948-017-4415-8.
152. Liu B., Liu L., Chai Y., Zhao J., Li Y., Liu Y., Liu C. Highly active CoMoS / AlO catalysts ex-situ presulfided with ammonium sulphide for selective hydrodesulfurization of FCC gasoline // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. – V. 57. – № 6. P. 2041–2049. Doi: 10.1021/acs.iecr.7b04929.
153. Nikulshin P.A., Mozhaev A. V, Maslakov K.I., Pimerzin A.A., Kogan V.M. Genesis of HDT catalysts prepared with the use of $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ HPA and cobalt citrate : Study of their gas and liquid phase sulfidation // *Appl. Catal. B Environ.* – 2014. – V. 158–159. – № 10. – P. 161–174. Doi: 10.1016/j.apcatb.2014.04.013.