

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

На правах рукописи

ВАРАКИН
Андрей Николаевич

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

02.00.13 – Нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н. Никульшин П.А.

САМАРА – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	14
1.1 Биотоплива и процессы их получения.....	14
1.1.1 Классификация и характеристики биотоплив	15
1.1.2 Промышленные процессы гидродеоксигенации растительного углеводородного сырья.....	20
1.1.3 Гидродеоксигенация растительного сырья: роль катализаторов.....	21
1.2 Со-переработка растительного и нефтяного сырья на MoS ₂ - содержащих катализаторах как перспективный процесс получения топлив.....	32
1.2.1 Состав и структура активной фазы MoS ₂ -содержащих катализаторов гидроочистки.....	33
1.2.2 Активные центры MoS ₂ и Ni(Co)MoS ₂ катализаторов и механизмы реакций гидродесульфуризации и гидродеоксигенации.....	34
1.2.3 Пакетная загрузка катализаторов для глубокой совместной гидропереработки растительного и нефтяного углеводородного сырья.....	46
1.3 Высокоактивные катализаторы гидроочистки на основе массивных сульфидов переходных металлов.....	51
1.3.1 Преимущества массивных сульфидных катализаторов гидроочистки.....	53
1.3.2 Способы приготовления массивных катализаторов.....	55
1.4 Заключение к обзору литературы.....	59
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	61
2.1 Приготовление массивных и нанесенных катализаторов.....	61
2.2 Определение физико-химических свойств синтезированных катализаторов.....	65

2.3	Методы исследования каталитических свойств.....	68
2.3.1.	Определение ингибирующего влияния кислородсодержащих соединений на протекание реакции гидродесульфуризации дибензотиофена и гидрирования нафталина.....	68
2.3.2	Каталитические свойства в модельных реакциях гидрирования и гидрогенолиза сера-, кислородсодержащих соединений.....	72
2.3.3	Гидроочистка смеси дизельной фракции и отработанного растительного масла.....	77
2.4	Методы исследования сырья и продуктов.....	81
ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ГИДРОГЕНОЛИЗА КИСЛОРОД- И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ МАССИВНЫХ И НАНЕСЕННЫХ СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ		83
3.1	Физико-химические свойства полученных катализаторов.....	83
3.2	Изучение реакций гидрогенолиза кислород- и серосодержащих соединений в присутствии массивных катализаторов.....	96
3.2.1	Влияние кислородсодержащих соединений на глубину и селективность гидропревращений дибензотиофена и нафталина на массивных и нанесенных $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}_2$ катализаторах.....	96
3.2.2	Исследование реакции гидродесульфуризации дибензотиофена	102
3.2.3	Гидродеоксигенация олеиновой кислоты.....	106
ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОЙ ГИДРООЧИСТКИ ПРЯМОГОННОЙ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ И ОТРАБОТАННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА В ПРИСУТСТВИИ МАССИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.....		112
4.1	Влияние концентрации отработанного растительного масла на глубину реакций гидрообессеривания в процессе совместной гидроочистки.....	112
4.2	Сравнительное исследование каталитических свойств индивидуальных и пакетных систем из массивного и нанесенных промотированных катализаторов в процессе	

совместной гидроочистки смеси прямогонной дизельной фракции и отработанного растительного масла.....	118
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	125
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	127

СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

ДБТ	дибензотиофен
ДЕК	декарбонилирование или декарбоксилирование
ДМДС	диметилдисульфид
ДТА-ТГА	совмещенный дифференциально-термический и термогравиметрический анализы
ГГ	гидрогенизат
ГДА	гидродеазотирование
ГДО	гидродеоксигенация
ГДС	гидродесульфуризация
ГИД	гидрирование
ОК	олеиновая кислота
ОРМ	отработанное растительное масло
ОСПС	объемная скорость подачи сырья
ПДФ	прямогонная дизельная фракция
ПЭМ ВР	просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
РМ	растительное масло
РФА	рентгенофазовый анализ
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
ТГР	триглицериды
ТТМА	тетратиомолибдат аммония
ТПВ	термопрограммируемое восстановление
ЦЧ	цетановое число
ШПВ	ширина пика на половине высоты
С	концентрация

k	константа скорости
$K_{\text{Инг}}$	кажущаяся константа адсорбции ингибитора
n	порядок реакции по реагенту
P	давление
T	температура
$S_{\text{Гид/(Гид+ГДС)}}$	селективность маршрута предварительного гидрирования дибензотиофена по отношению к прямой десульфуризации
x	конверсия

ВВЕДЕНИЕ

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

ГДО проводят на катализаторах, содержащих как благородные металлы, так и сульфиды переходных металлов. Благородные металлы характеризуются высокой активностью, но дороги, и их прямое использование невозможно на существующих установках нефтепереработки, т.к. они могут быть отравлены даже следовыми количествами серы. Сульфидные катализаторы проявляют высокую активность в начальный период, но с течением времени их активность существенно падает из-за закоксовывания и обмена атомов серы в сульфидах на кислород из растительного сырья. Предотвратить дезактивацию можно с помощью добавления сульфидирующих агентов или путем организации совместной гидроочистки с нефтяными фракциями на нефтеперерабатывающих заводах,

что также снизит капитальные расходы при организации промышленного производства. ГДО триглицеридов жирных кислот в ходе совместной гидроочистки с нефтяными фракциями протекает с высокой скоростью по двум основным маршрутам: гидрирование (ГИД) с выделением H_2O , декарбонилирование или декарбоксилирование (ДЕК) с образованием CO или CO_2 . Селективность по каждому из маршрутов зависит от условий процесса и состава катализатора. Кроме того, образующиеся CO/ CO_2 адсорбируются на активных центрах и препятствуют протеканию целевых реакций гидроочистки (прежде всего, гидродесульфуризации (ГДС) и гидродеазотированию) и ГИД ненасыщенных углеводородов. Таким образом, разработка катализаторов, обладающих высокой ГИД/ДЕК селективностью в ГДО и активностью в гидропревращениях соединений нефти, является актуальной задачей.

В связи с вышеизложенным была сформулирована цель работы.

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

Для достижения поставленной цели решались следующие **основные задачи**:

- исследование влияния метода синтеза, состава прекурсора и условий активации на морфологию и каталитические свойства массивных MoS_2 -содержащих катализаторов;
- изучение конкурентного ингибирующего влияния гваякола и додекановой кислоты на ГДС ДБТ и гидрирование нафталина в присутствии массивного катализатора;
- исследование закономерностей протекания ГДС ДБТ и ГДО ОК в присутствии массивных сульфидных катализаторов и изучение влияния метода синтеза на состав катализатора и его каталитические свойства;

- исследование процесса совместной гидроочистки смеси ПДФ и ОРМ на различных типах загрузки нанесенных и массивных MoS₂-содержащих катализаторов.

Научная новизна работы.

Впервые исследовано влияние метода синтеза, состава прекурсоров и условий активации массивных MoS₂-содержащих катализаторов на их физико-химические характеристики, морфологию частиц наноразмерной активной фазы и каталитические свойства в реакциях ГДС дибензотиофена (ДБТ) и ГДО олеиновой кислоты (ОК).

Впервые показаны преимущества массивных MoS₂ катализаторов, полученных путем вытравливания носителя из нанесенных сульфидированных катализаторов гидроочистки, в т.ч. отработанных в промышленных условиях, и обладающих развитой площадью поверхности, высокой ГДО и ГДС активностью и высокой гидрирующей селективностью.

Впервые обнаружено, что массивные катализаторы обладают меньшей чувствительностью к присутствию кислородсодержащих соединений в процессе совместного протекания реакций ГДО, ГИД и ГДС по сравнению с нанесенными промотированными каталитическими системами.

Впервые показано, что использование массивных непромотированных MoS₂ катализаторов, полученных вытравливанием Al₂O₃ носителя, в качестве верхнего слоя пакетной загрузки обеспечивает глубокое протекание целевых реакций в процессе совместной гидропереработки ОРМ и прямогонной дизельной фракции (ПДФ) и позволяет получить ультрачистый базовый компонент дизельного топлива класса К5.

Теоретическая и практическая значимость работы. Установленные в работе зависимости каталитических свойств MoS₂-содержащих катализаторов от состава и морфологии частиц активной фазы могут быть использованы при разработке промышленной технологии производства катализаторов совместной гидропереработки смесового углеводородного сырья. Предложены состав и способ синтеза катализатора совместной

гидроочистки ПДФ и ОРМ для получения компонента дизельного топлива (RU 2017146465 А). Предложенная схема послойной загрузки массивного и нанесенного катализатора может найти применение при разработке исходных данных для проектирования установки совместной гидроочистки ПДФ и сырья растительного происхождения.

Разработан метод получения массивного сульфидного катализатора совместной гидроочистки кислородсодержащего растительного сырья и нефтяных фракций. Полученные закономерности превращения серо- и кислородсодержащих соединений на массивных сульфидных катализаторах, синтезированных различными методами на основе тетратиомолибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ (ТТМА), могут быть использованы при разработке массивных катализаторов для различных гидрогенизационных процессов нефтепереработки и нефтехимии. Установленные зависимости каталитических свойств от метода синтеза, состава и морфологии частиц MoS_2 -содержащей активной фазы могут быть использованы при дальнейшем совершенствовании массивных сульфидных катализаторов ГДО и совместной гидроочистки сырья растительного происхождения и нефтяных фракций.

Методология и методы исследования. Синтезированные катализаторы в оксидном или сульфидном состояниях исследовали различными физико-химическими методами: низкотемпературной адсорбцией азота для определения текстурных характеристик; термопрограммируемого восстановления (ТПВ) для определения прочности связи «металл-сера»; просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) для расчета геометрических характеристик частиц активной фазы; рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для определения поверхностной концентрации элементов и электронного состояния металлов. Каталитические свойства в присутствии массивных и/или нанесенных катализаторов исследовали в реакциях гидрогенолиза модельных гетероатомных соединений: ГДС ДБТ и ГДО ОК, а также в проточной

установке с микрореактором в совместно протекающих реакциях ГДО гваякола или додекановой кислоты, ГДС ДБТ и ГИД нафталина. Лучшие катализаторы тестировали в гидроочистке ПДФ и совместной гидроочистке смеси ПДФ и свежего или отработанного подсолнечного масла (до 25 % мас.) в условиях лабораторной проточной установки.

Положения, выносимые на защиту

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

Степень достоверности и апробация результатов

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

Основные результаты диссертационной работы были представлены на 6-м, 7-м и 8-м международных симпозиумах по молекулярным аспектам катализа сульфидами «MACS-6» (Франция, Сатилье, 2013), «MACS-7» (Нидерланды,

Дорн, 2016), «MACS-8» (Франция, Кабур, 2019); на 2-м (Самара, 2014) и 3-м (Нижний Новгород, 2017) российских конгрессах по катализу «РОСКАТАЛИЗ»; научно-технологическом симпозиуме «Нефтепереработка: Катализаторы и Гидропроцессы» (Санкт-Петербург, 2014); Европейском конгрессе по катализу «EuroCat XII» (Казань, 2015); на всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения (Левинтерские чтения)» (Самара, 2016); на XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019).

Личный вклад соискателя

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

Публикации

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

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 152 страницах, включает 23 таблицы и 47 рисунков. Список литературы содержит 210 наименований.

В **первой главе** диссертации приведен обзор литературных данных, посвященный особенностям гидроочистки растительного сырья и типам получаемых из него биотоплив, составу, структуре и методам синтеза

массивных сульфидных катализаторов гидроочистки. Рассматривается влияние носителя и промотора (Co или Ni) на активность, селективность и механизмы протекания реакций ГДО и ГДС. Описаны основные методы синтеза массивных сульфидных катализаторов. Сформулирована цель работы. Во **второй главе** приведены сведения об объектах и методах исследования. **Третья глава**, состоящая из двух разделов, посвящена изучению реакций гидрогенолиза кислород- и серосодержащих соединений в присутствии массивных и нанесенных сульфидных катализаторов. В первом разделе описаны составы и физико-химические свойства синтезированных образцов катализаторов. Во втором разделе приводятся результаты изучения реакций гидрогенолиза кислород- и серосодержащих соединений в присутствии массивных и нанесенных непротитированных катализаторов. **Четвертая глава** посвящена изучению процесса совместной гидроочистки ПДФ и ОРМ в присутствии массивных катализаторов и состоит из двух разделов. В первом разделе исследуется влияние концентрации ОРМ на глубину реакций ГИД и ГДС в процессе совместной гидроочистки. В разделе 4.2 приводятся основные условия процесса совместной гидроочистки прямогонной дизельной фракции и отработанного растительного масла на различных типах загрузки реактора массивными и/или нанесенными сульфидными катализаторами. В **заключении** приведены основные выводы по работе и условия получения ультрачистого дизельного топлива из смесового углеводородного сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования, проект 14.574.21.0139 (идентификационный номер RFMEFI57417X0139).

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Биотоплива и процессы их получения

Увеличивающиеся экологические проблемы и истощение запасов ископаемых видов топлива являются основными факторами, вызывающими потребность в поиске источников возобновляемых видов топлива. Объем ресурсной базы биологического сырья на Земле во много раз превышает запасы ископаемого топлива [1, 2]. По некоторым оценкам, общее количество растительной и животной биомассы оценивается в 800 млрд. тонн при ежегодном приросте 200 млрд. тонн. Объем разведанных месторождений нефти оценивается в 200 млрд. тонн, каменного угля в 500 млрд. тонн, газа – в 100 млрд. тонн [1]. Рост цен на ископаемые топлива также способствовал развитию программ обеспечения энергетической безопасности с учетом всех типов энергоресурсов, в том числе и растительного происхождения. Для производства биотоплив может быть использовано практически любое сырьё биологического происхождения – от диких и домашних животных и растений, а также продуктов их жизнедеятельности, до пищевых отходов и городских сточных вод.

Биомасса – это возобновляемый источник сырья, который после необходимой обработки может использоваться в качестве моторного топлива совместно или вместо топлива на основе нефти [3, 4]. В планах Европейского Союза к 2020 году вовлекать 10% возобновляемых источников энергии в производство топлив [5].

1.1.1 Классификация и характеристики биотоплив

Жидкие биотоплива различают по типу используемого для его производства растительного сырья и методу его переработки [6].

Биотоплива первого поколения получают путем переработки пищевых сельскохозяйственных культур [7, 8, 9, 10]. Так, например, этанол производится путем ферментации сахаро- или крахмалсодержащих растений (зерновые, сахарный тростник) и используется как добавка к бензину (от 5 до 10 мас. %). За 2018 год в Евросоюзе было произведено 5468 млн. л. биоэтанола [11]. В 2017 году использование в виде топлива бензина с 10 % добавкой этанола от общего количества бензина достигло 13.4% в Германии, 38.8 во Франции, 68.0 % в Финляндии и 78.5 % в Бельгии [12]. Недостатком данного типа топлив является вывод из сегмента производства продуктов питания значительных объемов зерна и сахарного тростника, что приводит к росту цен на продукты питания и необходимости увеличения площади посевов [13]. К биотопливам первого поколения также относится биодизель, получаемый переэтерификацией растительных или животных жиров (рисунок 1.1) [14, 15, 16] с образованием метиловых или этиловых эфиров жирных кислот. В 2019 году только за май в США было произведено около 600 млн л биодизеля и это количество ежемесячно увеличивается [17].

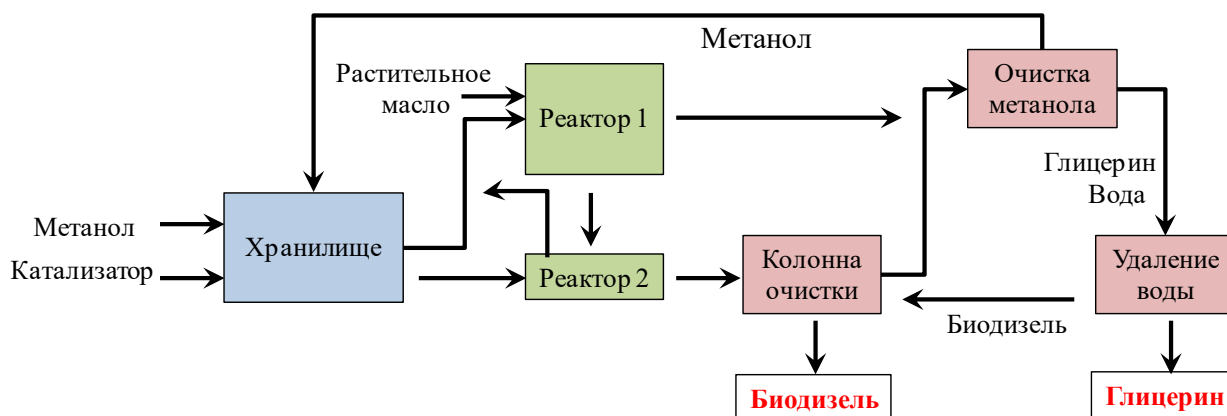


Рисунок 1.1 – Схема получения биодизеля [18].

Биодизель стал первым в мире биотопливом, используемым в смесях с дизельным топливом. Его производство относительно простое за счет переэтерификации триглицеридов со спиртами, в большинстве случаев с метанолом. К основным достоинствам технологии производства биодизеля относят большую скорость и мягкие условия ведения процесса. Полученные метиловые эфиры жирных кислот можно смешивать с традиционным дизелем до 20 мас. % и использовать в адаптированных двигателях. Использование биодизеля меньше загрязняет окружающую среду из-за отсутствия в составе серы [19, 20]. Биодизель хорошо смешивается с углеводородами и нетоксичен; также он обладает смазочными свойствами, что может увеличить срок службы дизельного двигателя [21]. Но наряду с достоинствами, биодизель обладает рядом недостатков: неудовлетворительные низкотемпературные свойства [21, 22], склонность к полимеризации при длительном хранении, низкая окислительная стабильность, низкая степень смешивания с дизельным топливом, и т. д. [14, 15]. Кроме того, необходимость разделения продуктов реакции и гомогенного катализатора, а также удаления получаемого в ходе переэтерификации глицерина, приводит к увеличению стоимости производства [6].

Биотоплива второго поколения получают путем переработки (пиролиза или ферментации) непищевой растительной биомассы с образованием

бионефти или этанола. Основными источниками сырья для пиролиза служат отходы деревообрабатывающей или сельскохозяйственной промышленности. Мгновенный пиролиз биомассы преобразует биоорганические материалы в биотопливо, которое может стать будущим альтернативным возобновляемым топливом. Пиролизное масло, также называемое биомаслом или «бионефтью», содержит сотни органических соединений, включая углеводороды и кислородсодержащие соединения, такие как органические кислоты, альдегиды, кетоны и фенолы, которые приводят к тому, что биомасло обладает низкой теплотворной способностью и низкой стабильностью. Таким образом, предварительная обработка посредством каталитической гидроочистки для уменьшения содержания кислородсодержащих соединений является ключевым процессом для улучшения свойств и стабильности топлива [23]. Одним из перспективных способов переработки биомассы является каталитическая ГДО. Процесс заключается в обработке «бионефти» при давлении водорода до 30 МПа и температурах 250-450 °С в присутствии гетерогенных катализаторов, так что кислород, содержащийся в органических соединениях удаляется в виде воды или оксидов углерода [24].

Биотоплива третьего поколения получают путем переработки микроводорослей. Из-за ограниченного количества пахотных земель, возможность выращивать водоросли в естественных и рукотворных открытых водоемах является неоспоримым преимуществом использования микроводорослей в качестве источника сырья для производства топлив [25]. По количеству произведенного масла с одного гектара в год водоросли в десятки раз превосходят все известные сельскохозяйственные культуры [26, 27]. Активно развиваются промышленные процессы переработки микроводорослей в различные виды биотоплив. Так, компанией Algenol запатентована технология производства этанола и других видов топлива из водорослей. Их технология включает производство четырех основных видов топлива, таких как биоэтанол, бензин, реактивное и дизельное топливо из

биомассы водорослей [28]. ExxonMobil анонсировала к 2025 году производство 10 тыс. баррелей биотоплив в день из микроводорослей.

Для устранения недостатков (таблица 1.1), присущим биотопливам всех трех поколений, внимание исследователей переключилось на каталитические процессы (процессы ГДО), при которых кислород удаляется либо в виде H_2O или CO_x . Таким образом, те же триглицериды могут быть преобразованы путем ГДО в грин-дизель, состоящий в основном из углеводородов с длиной цепи в диапазоне $C_{14}-C_{20}$.

Таблица 1.1 – Преимущества и ограничения биотоплив [29]

Биотоплива I-го поколения	Биотоплива II-го поколения	Биотоплива III-го поколения
Источник сырья		
Пищевые растительные масла, сахарный тростник, кукуруза	Непищевые масличные культуры (ятрофа), твердые бытовые отходы и отходы переработки древесины	Водоросли (морские водоросли и микроводоросли)
Достоинства		
Экологически чистое сырье, простые реакции, получения (ферментация и перееэтерификации)	Не конкурирует с продовольственными культурами, более низкая стоимость биомассы, чем у масличных культур, разнообразие биотоплив (биоэтанол, биоуголь, бионефть, синтез-газ)	Более высокая производительность биомассы и содержание масла, использование сточных вод и CO_2 для выращивания, господдержка использования и производства
Недостатки		
Конкурирование с продовольственным сектором, возможность получения только биоэтанола и биодизеля	Использование пахотных земель, сложные реакции преобразования в биотоплива	Высокое потребление энергии, технические трудности выращивания биомассы

После проведения ГДО метиловых эфиров жирных кислот получают грин-дизель, имеющий высокое цетановое число, низкую плотность, хорошие низкотемпературные свойства и отличную стабильность при хранении [6, 30, 31, 32] (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Сравнение свойств дизельного топлива, грин-дизеля и биодизеля 1-го поколения

Показатель качества	Биодизель 1-го поколения	Грин-дизель (ГДО)	Дизельное топливо (EN 590)
Содержание кислорода, 19 масс. %	11	0	0
Содержание серы, масс. %	<10	<10	<10
Содержание ароматики, масс. %	0	0	~30
Плотность, г/см ³	0.88	0.78	0.84
Теплотворная способность, МДж/кг	38	44	43
Цетановое число	50-65	80-90	~53
Фракционный состав (°С)	340-355	265-320	180-360
Побочные продукты	глицерин	СО, СО ₂ , Н ₂ О пропан, СН ₄	СН ₄ , NH ₃ , Н ₂ S

Разработка подобных процессов позволяет смягчить требования к исходному сырью [33] и получить в виде продукта смесь алканов нормального и изо- строения, максимально близких по своим свойствам к моторным топливам. Поэтому, с экономической точки зрения получение биотоплив путем ГДО растительного сырья является перспективным для промышленного использования, что и было реализовано некоторыми зарубежными компаниями.

1.1.2 Промышленные процессы гидродеоксигенации растительного углеводородного сырья

Получение грин-дизеля путем ГДО триглицеридов растительного и животного происхождения к настоящему моменту занимаются многие международные компании (таблица 1.3) [34-46].

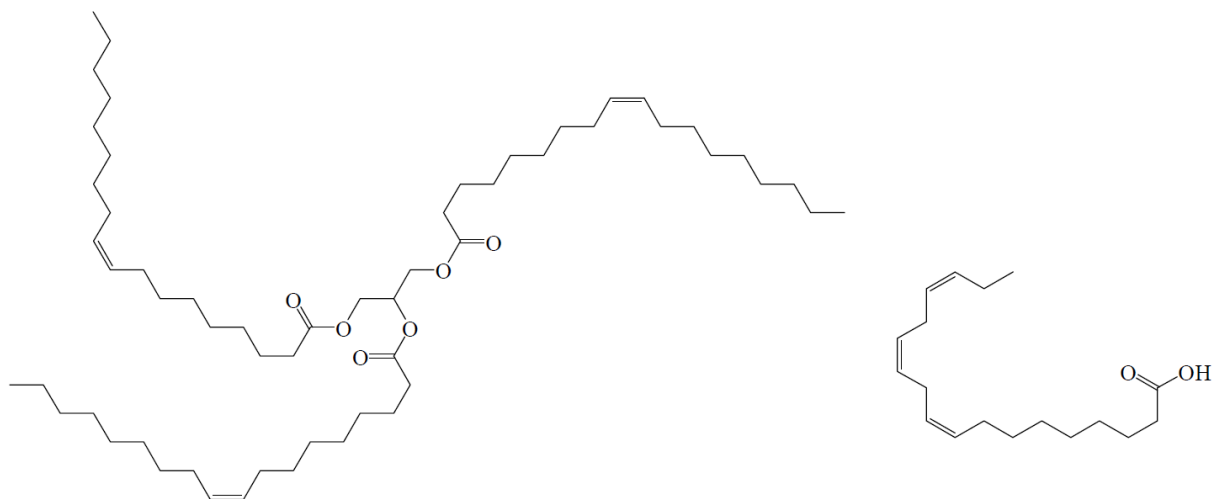
Таблица 1.3 – Промышленные процессы производства дизельного топлива методом ГДО сырья растительного и животного происхождения.

Компания	Процесс	Производительность, тыс. т/г	Год запуска	Страна
Neste Oil	NexBTL™	190	2007	Финляндия
		190	2009	Сингапур
		800	2010	Нидерланды
Honeywell UOP	Honeywell Green Diesel™	500	2013	США
Energy Group Inc (REG)	Bio-Synfining™	1000	2014	США
UOP/Eni	Ecofining™	400	2008	Италия
Petrobrass	H-Bio™	1600	2008	Бразилия, Португалия
Axens IFP	Vegan™	500	2015	Франция
Alt Air Fuels	UOP Renewable Jet Fuel Process™	100	2014	США
Haldor Topsoe	Hydroflex™	200	2016	Швеция
UPM	UPM BioVerno™	100	2015	Финляндия

Получение возобновляемого дизельного топлива обычно включает в себя три стадии – обработка сырья для удаления примесей, способных привести к отравлению катализаторов (фосфолипидов, каротиноидов, хлорофиллов, соединений свинца, мышьяка, железа), ГДО при повышенном давлении и температуре в присутствии катализаторов и изомеризация/депарафинизация для улучшения низкотемпературных свойств. Однако, минусом данных процессов ГДО триглицеридов растительного и животного происхождения является ряд технологические трудностей. Так, например, необходимость добавлять серосодержащие добавки для поддержания активности сульфидных катализаторов гидроочистки, может привести к отравлению катализаторов изомеризации, в состав которых входят благородные металлы. Также высокая экзотермичность реакций гидрирования ненасыщенных связей и ГДО триглицеридов может привести к локальному перегреву верхних слоев катализатора.

1.1.3 Гидродеоксигенация растительного сырья: роль катализаторов

Триглицериды жирных кислот входят в состав всех растительных масел и жиров (рисунок 1.2) [47]. В основном они состоят из эфиров длинноцепочечных насыщенных и ненасыщенных жирных кислот.



Триглицерид жирных кислот

Линоленовая кислота

Рисунок 1.2 – Структура триглицеридов и жирных кислот, обычно присутствующих в жирах и растительных маслах. Адаптировано из [47].

ГДО триглицеридов жирных кислот в ходе ГДО протекает с высокой скоростью по двум основным маршрутам: гидрирование с выделением H_2O , декарбонилирование или декарбоксилирование с образованием CO или CO_2 [47] (рисунок 1.3).

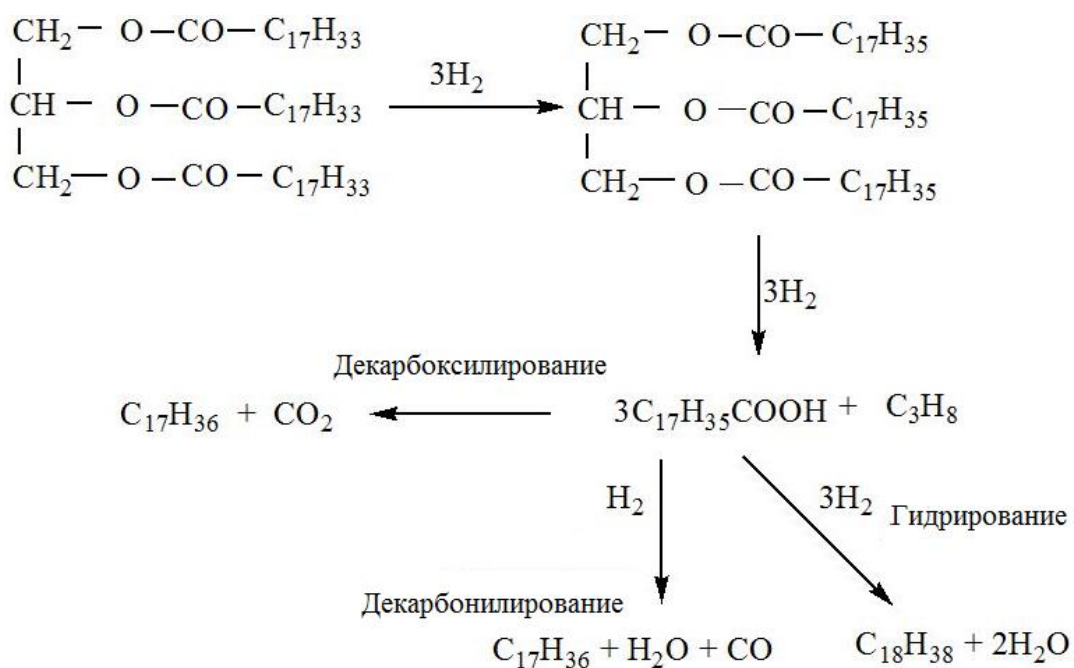


Рисунок 1.3 – Реакции гидрирования, декарбоксилирования и декарбонилирования триглицерида. Адаптировано из [47].

Селективность по каждому из маршрутов зависит от условий процесса и состава катализатора. Различные типы катализаторов (таблица 1.4) активно исследовались в реакции ГДО, такие как благородные металлы [48, 49, 50, 51, 52], традиционные сульфидные Co/NiMo катализаторы [53, 54, 55, 56], фосфиды [57, 58], нитриды [59, 60], карбиды [61, 62], а также оксидные катализаторы [48]. Среди наиболее доступных, CoMo и NiMo используются чаще всего [63].

Таблица 1.4 – Влияние типа катализатора на селективность по маршруту гидрирования.

Реактант	Катализатор	T (°C)	Конверсия (%)	Доля маршрута ГИД в ГДО	Ссылка
Метилгептаноат	CoMoS/Al ₂ O ₃ NiMoS/Al ₂ O ₃	250	100	0.63-0.67	[64]
Стеариновая кислота	Pd(5)/C	300	100	0.05	[65]
Метилстеарат	NiMoS/Al ₂ O ₃ NiMoS/SAPO-11 NiMoS/SBA-15	300	100	0.71 0.62 0.74	[66]
Стеариновая кислота	Pd(5)/C	300	100	0.00	[67]
Рапсовое масло	NiMoS/Al ₂ O ₃	360	100	0.68	[68]
ОК	Pt(5)-Re/C	300	92	0.63	[69]
Этилгептаноат	MoS ₂	250	20	0.98	[70]
	0.1NiMoS ₂		21	0.88	
	0.2NiMoS ₂		16	0.66	
	0.43NiMoS ₂		22	0.36	
	Ni ₃ S ₂		23	0.23	
PM	NiMoS/Al ₂ O ₃	300	100	0.5-0.7	[71]
Масло ятрофы	Pd(5)/C	340	100	0.00	[72]
Масло ятрофы	NiMoS/SAPO-11	380	94	0.38	[73]

	NiMoS/Al ₂ O ₃		100	0.63	
ОК	Ni(20)/MgO-Al ₂ O ₃	350	68	0.88	[74]
ОРМ	CoMoS/B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ NiMoS/B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	350	100	0.6-0.75 0.6-0.8	[75]
Стеариновая кислота	Pd(5)/AC	300	62	0.10	[52]
ОК	Co _{0.5} Mo _{0.5}	300	88	0.79	[76]
ОК	NiWC/Al-SBA-15	400	97	0.95	[77]
Стеариновая кислота	Pd/C	360	15	0.05	[65]
Каприловая кислота	9Mo2.5Ni(P,Si)	360	68	0.91	[48]
	10Mo3.3Ni (P)		70	0.65	
	11Mo3.0Ni		37	0.77	
	3PdC		48	0.07	
	5PdC		59	0.04	
ОК	NiMoS/Al ₂ O ₃	260	25	0.70	[78]
Рапсовое масло	NiMoS/Al ₂ O ₃	260	56	0.70	[79]
	NiMoS/TiO ₂		62	0.80	
	NiMoS/SiO ₂		53	0.30	
ОК	Pd/C	300	100	0.16	[80]
Стеариновая кислота	W/Pt(1,6)/TiO ₂	300	86	0.36	[81]
Масло ятрофы		360	90	0.10	

Катализаторы на основе благородных металлов и оксидов переходных металлов. Катализаторы на основе благородных металлов (например, Pd, Pt, Rh и Ru), нанесенные на активированный уголь [82] могут использоваться в реакциях ГДО. Как было показано, эти катализаторы активны при более низких температурах и, следовательно, они могут быть способными ингибировать вторичные термические реакции, приводящими к образованию кокса и дезактивации. Было обнаружено, что они являются

достаточно активными и селективными в ГДО. Изомеризация углеводородов также происходит, если благородный металл нанесен на цеолит.

Тем не менее, катализаторы на основе благородных металлов являются дорогостоящими, необходимо большее потребление водорода, чтобы получить высокую селективность по отношению реакции гидрирования. Кроме того, эти катализаторы быстро отравляются небольшими количествами соединений серы в сырье. Адсорбция низкокипящих соединений на активных центрах катализаторов на основе благородных металлов ведет к их дезактивации.

Кон и др. [83] синтезировали серию катализаторов «благородный металл- $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$ » и исследовали их каталитическую активность в реакции ГДО додекановой кислоты при давлении 0.8 МПа и 180 °С в течение 3 ч в автоклаве. $\text{Pt-MoO}_x/\text{TiO}_2$ показал самое высокое превращение додекановой кислоты (100%) и самый высокий выход н-додекана (86%). Была изучена роль MoO_x на протекание реакции. Было обнаружено, что сила кислотных центров Льюиса на $\text{Pt-MoO}_x/\text{TiO}_2$ выше, чем у Pt/TiO_2 и $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$, что позволяет более эффективно разрывать связь С-О.

Катализаторы на основе фосфидов переходных металлов. В последние годы изучались фосфиды переходных металлов в качестве нового типа катализаторов ГДО. Фосфиды металлов привлекают все больше внимания благодаря их высокой каталитической активности по сравнению с традиционными сульфидами переходных металлов, используемых в гидроочистке (таблица 1.4).

Многочисленные исследования и работы показывают, что фосфиды переходных металлов имеют превосходные свойства в процессе гидроочистки нефтяного сырья, особенно в ГДС и ГДА. Особенно Ni_2P обладает наибольшей активностью среди других фосфидов. ТПВ-метод и разложение гипофосфитного предшественника являются двумя основными методами, используемыми для получения Ni_2P катализатора [84].

Отношение P/Ni оказывает существенное влияние на эффективность деоксигенации. Среди никелевых фосфидов (Ni_3P , Ni_{12}P_5 и Ni_2P), Ni_2P показал наибольшую активность в ГДО эфиров жирных кислот. Присутствие фазы Ni_3P уменьшает активность, в то время как фаза Ni_{12}P_5 не оказывает отрицательного влияния. Термическое разложение гипофосфита является простым способом получения фосфида металла.

Как катализатор деоксигенирования катализатор Ni_2P намного дешевле, чем благородные металлы. Кроме того, в отличие от металлического Ni, Ni_2P обладает очень низкой активностью для гидрогенолиза C-C-связи и декарбонилирования, а также метанирования. Однако высокотемпературная активация фосфидных катализаторов ограничивает их промышленное внедрение.

Катализаторы на основе карбидов переходных металлов. Многообещающие результаты были получены при использовании карбидов вольфрама и молибдена в качестве катализаторов ГДО. Их активность изучалась в ГДО триглицеридов и жирных кислот с получением линейных алканов или алкенов. На нанесенном карбиде молибдена, как сообщалось, можно получать алканы из жирных кислот с высокими выходами, но при этом необходимы либо высокие температуры процесса, либо время, либо использование в качестве реакционной среды сверхкритического растворителя. Карбиды вольфрама являются высокоселективными для получения алкенов из жирных кислот. Однако их активность была несколько ниже, чем у нанесенного карбида молибдена, к тому же карбиды вольфрама дополнительно подвергаются дезактивации вследствие окисления активной фазы карбида.

Катализаторы на основе сульфидов переходных металлов. На рисунке 1.4 представлены основные маршруты реакции ГДО декановой кислоты на сульфидных MoS_2 -содержащих катализаторах [85].

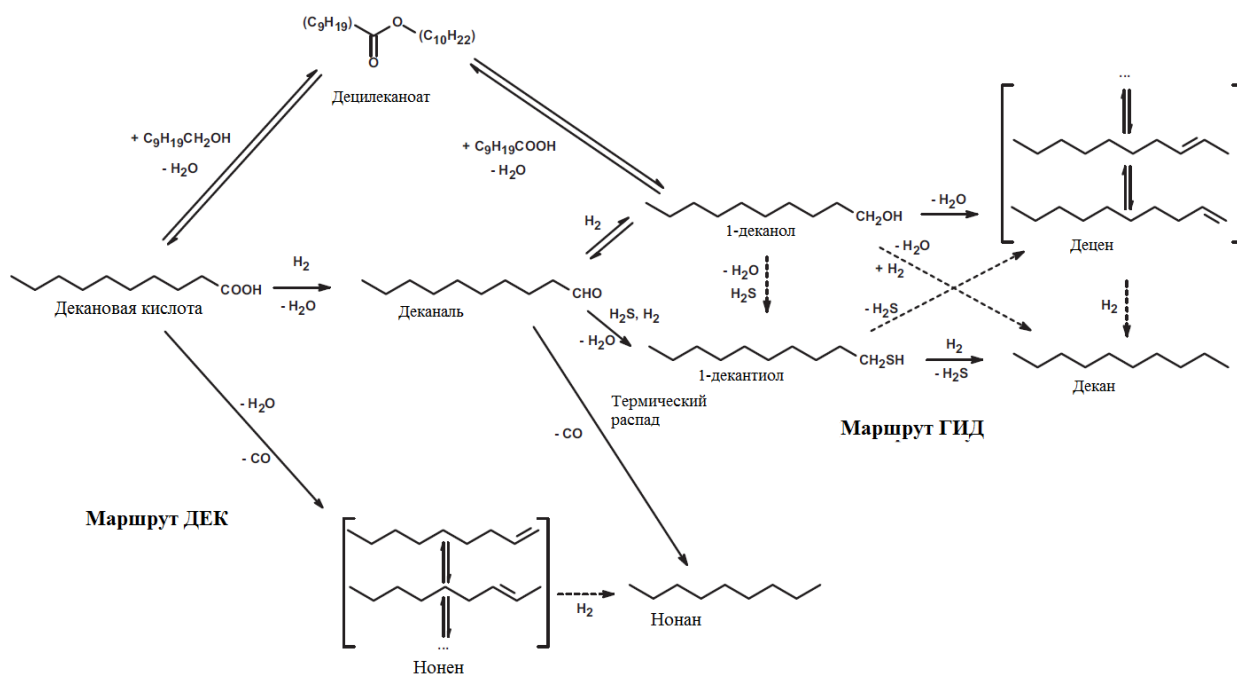


Рисунок 1.4 – Превращение декановой кислоты на сульфидных катализаторах.

Декановая кислота на сульфидных катализаторах сначала гидрируется до деканала, затем вступает в реакции декарбонилирования с образованием нонана (реакция декарбонилирования) или гидрирования до первичного спирта. В условиях процесса возможно протекание реакции этерификации с образованием децилового эфира декановой кислоты. Эта реакция является нежелательной, так как при этом увеличивается расход сырья, содержание кислорода в целевом продукте, снижается стабильность продукта при хранении. В результате реакции дегидратации деканола-1 образуется целевой продукт – декан. В работе [86] в продуктах также обнаружены и серосодержащие соединения, которые образовались в результате взаимодействия с сероводородом, который образовывался из диметилдисульфида (ДМДС), подаваемым в сырье в качестве сульфидирующего агента для поддержания активности сульфидных катализаторов. Механизм превращения метиловых эфиров жирных кислот на различных катализаторах широко изучен в работах [84, 87].

Промышленные катализаторы на основе сульфида Мо (CoMo или NiMo) обычно нанесены на какой-либо носитель (чаще всего $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Поэтому на протекание реакций ГДО может оказывать влияние не только активный компонент, но и носитель. В частности, чистый $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладает некоторой активностью в ГДО за счет Льюисовских кислотных центров [88]. Данный факт также был подтвержден Centeno и др. при исследовании влияния различных носителей на маршрут и распределение продуктов ГДО. Согласно их результатам, кислотность носителя может влиять на процесс образования активных центров катализатора, на которых проходят реакции гидрирования и декарбонилирования [89]. Исходя из всего вышперечисленного, для изучения активности самой активной фазы и исключения влияния носителя, представляют интерес массивные (ненанесенные) MoS_2 катализаторы.

Первыми каталитическими системами были уже используемые в существующих промышленных процессах гидродесульфуризации (ГДС), а именно Co-MoS₂ и Ni-MoS₂, нанесенные на оксид алюминия. Многие коммерческие катализаторы гидроочистки, такие как катализаторы CoMoS/Al₂O₃ или NiMoS/Al₂O₃ для ГДС, также пригодны для процесса ГДО. Сообщалось об изучении катализаторов на основе сульфида молибдена для ГДО биомассы с использованием нетрадиционных носителей или массивных катализаторов MoS₂. В этих системах, сульфидные анионные вакансии или координационно-ненасыщенные вакансии, расположенные на краях MoS₂, были предложены в качестве активных центров для процессов ГДС и ГДО.

Однако из-за замещения серы атомами кислорода реакция замедляется, сульфидный катализатор дезактивируется (т.е. обладает невысокой стабильностью). Для того чтобы поддержать стабильность и активность этих катализаторов, необходимо добавление серосодержащих соединений (например, H₂S и CS₂), которые вступают в реакцию сульфидирования. Таким образом, использование этих реагентов приводит к загрязнению серой конечных продуктов.

Кроме того, наличие кислотных центров на поверхности таких носителей как оксид алюминия (наиболее часто используемый) способствует дезактивации катализатора вследствие отложения кокса. Чтобы избежать эту проблему, в качестве носителя был предложен активированный уголь. Такие катализаторы имеют более высокую селективность по отношению к деоксигенированным продуктам, но невысокую конверсию исходного сырья. Другой вариант предотвратить образование кокса – нанесение MoS_2 на менее кислые оксиды металлов, такие как диоксид циркония и оксид титана [90, 91]. Было обнаружено, что эти материалы не только снижают коксообразование, но и способствуют образованию мелких кристаллитов MoS_2 , что приводит к лучшему распределению частиц активной фазы.

Тип носителя на сульфидных катализаторах влияет на селективность ГДО. Общая кислотность катализатора положительно влияет на протекание реакций декарбонилирования и декарбоксилирования. В частности, присутствие сильных кислотных центров благоприятствует реакции декарбонилирования и декарбоксилирования. Хотя были изучены многие носители, характер влияния носителя на реакцию деоксигенации до конца не ясен. Chen [92] и др. провели серию испытаний сульфидных катализаторов на двух разных носителях: $\text{NiMo}/\text{SAPO-11}$ и $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (4 мас. % Ni и 12 мас. % Mo). В качестве сырья было использовано масло ятрофы. Отношение $\text{C}_{17}/\text{C}_{18}$ использовали для оценки селективности деоксигенации (таблица 1.4). Для катализатора $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ отношение $\text{C}_{17}/\text{C}_{18}$ было приблизительно 0,6, что указывает на то, что основной реакцией ГДО масла ятрофы является ГДО (62,5%) при более высоком расходе водорода. Напротив, продукты, полученные с использованием катализатора на основе SAPO-11, показали более высокое отношение $\text{C}_{17}/\text{C}_{18}$ (1,8), что указывает на более низкую селективность к ГДО (37,7%) и более высокую селективность к ДЕК (62,3%) [92].

Brimont и др. [70] была проведена серия экспериментов на массивных сульфидных катализаторах MoS_2 , Ni_3S_2 и Ni-промотированном MoS_2 . В

качестве сырья была использована гептановая кислота. В условиях гидроочистки (250 °С, 1,5 МПа) наблюдались деоксигенированные продукты, а именно углеводороды C₆ и C₇. Однако их количество сильно зависело от использования непротитированных (MoS₂) или протитированных (Ni-MoS₂) катализаторов. Действительно, массивный катализатор на основе MoS₂ способствовал образованию C₇-углеводородов (главным образом гептана). Напротив, гексен был основным продуктом ГДО на NiMoS-катализаторе, что указывает на значительное влияние присутствия никеля на селективность сульфидированных катализаторов. Эти результаты показывают, что реакции декарбонилирования и декарбоксилирования протекают быстрее на Ni-протитированных катализаторах. Следует отметить, что авторы добавляли ДМДС в качестве предшественника H₂S в жидкое сырье [70].

Brillouet и др. [85] был изучен процесс ГДО декановой кислоты на Mo/Al₂O₃ и протитированных NiMo/Al₂O₃ и CoMo/Al₂O₃ катализаторах в условиях, близких к промышленному процессу гидроочистки (реактор с неподвижным слоем, 4 МПа, 340°С). Экспериментальные результаты, полученные для различных катализаторов (протитированных и не протитированных), позволили предложить механизмы реакций, а также роль промоторов (Co и Ni). Все каталитические эксперименты проводились в присутствии ДМДС, подаваемого в жидкое сырье, чтобы сохранить активность сульфидного катализатора. Исследование показало, что сульфидированные катализаторы CoMo и NiMo являются эффективными катализаторами деоксигенации декановой кислоты. Маршрут ГИД был основным направлением превращения декановой кислоты на сульфидированном Mo/Al₂O₃ катализаторе. Было предложено существование общего промежуточного соединения между двумя путями деоксигенации (ГИД и ДЕК). Таким промежуточным соединением может быть карбокатион, адсорбированный на сульфидных вакансиях, которые можно рассматривать как активный центр. В настоящее время признано, что наиболее устойчивое положение атомов Co или Ni заключается в замещении Mo на краях

сульфидированной фазы, что приводит к образованию частиц $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo-S}$. Было предложено, что Co и Ni позволяют увеличить электронную плотность на атомах серы, соседствующих с промоторами, таким образом, стимулируя стадию элиминирования.

В таблице 1.4 показано влияние типа катализатора на селективность протекания реакции ГДО по маршруту ГИД. Использование катализаторов, содержащих благородные металлы, приводит к протеканию реакции ГДО практически полностью по маршруту декарбонилирования или декарбоксилирования, а селективность по маршруту гидрирования варьируется от 0 до 0.16. Нанесенные промотированные $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы также обеспечивают достаточно низкую ГИД/ДЕК селективность около 0.5-0.7. В свою очередь, непромотированный MoS_2 показывает высокую ГИД/(ГИД+ДЕК) селективность, близкую к 1.

Катализаторы ГДО на основе карбидов, фосфидов, нитридов переходных металлов не находят широко распространения и промышленного внедрения из-за многостадийного процесса их синтеза, связанного с активацией при высоких температурах. Кроме того, в условиях протекания гидроочистки смесового сырья, поверхность этих материалов не стабильна и частично сульфидируется с образованием поверхностных $-\text{SH}$ групп [93, 94]. Использование катализаторов ГДО с благородными металлами нецелесообразно из-за достаточно быстрой дезактивации, вызванной наличием разнообразных гетероатомных соединений в сырье. Поэтому основным типом катализаторов для гидропереработки растительного сырья остаются сульфиды переходных металлов.

1.2 Со-переработка растительного и нефтяного сырья на MoS₂-содержащих катализаторах как перспективный процесс получения топлив

С учетом недостатков индивидуальной гидроочистки растительного сырья, более выгодным является получение моторных топлив с помощью совместной переработки нефтяных фракций и растительного сырья [95]. Интегрирование процесса совместной гидроочистки в структуру уже существующих нефтеперерабатывающих предприятий позволит снизить капитальные расходы. Однако в случае использования в качестве возобновляемого сырья триглицеридов и эфиров жирных кислот, процесс ГДО на промотированных сульфидных катализаторах протекает преимущественно по пути декарбонилирования или декарбоксилирования и образующие при этом газы (СО или СО₂) оказывают ингибирующий эффект на ГДС превращения серосодержащих соединений и гидрирования полициклической ароматики в нефтяных фракциях. Также происходит ускоренная дезактивация катализатора из-за закоксовывания, вызванного адсорбцией на кислотных центрах носителя ненасыщенных кислородсодержащих соединений. Поэтому особенно важным является наличие высокой селективности катализатора ГДО к маршруту гидрирования, которая определяется составом и дисперсностью частиц активной фазы MoS₂-содержащих катализаторов, типом промотора и носителя.

1.2.1 Состав и структура активной фазы MoS₂-содержащих катализаторов гидроочистки

Чаще всего в качестве катализаторов гидроочистки в промышленности применяют промотированные кобальтом или никелем сульфиды молибдена, нанесенные на различные носители. MoS₂ представляет собой кристаллиты слоистой структуры, плиты дисульфида молибдена в котором связаны между собой слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами. Внутри слоя каждый атом Mo(IV) связан с шестью атомами серы и образует тригональную призму, а каждый атом серы образует связи с тремя атомами молибдена, как показано на рисунке 1.5 [96]. Необходимо отметить, что центры на краях плит не идентичны друг другу. На Mo ребре каждый атом Mo связан с двумя атомами серы, в то время как на S-ребре атомы молибдена связаны с 4 атомами серы.

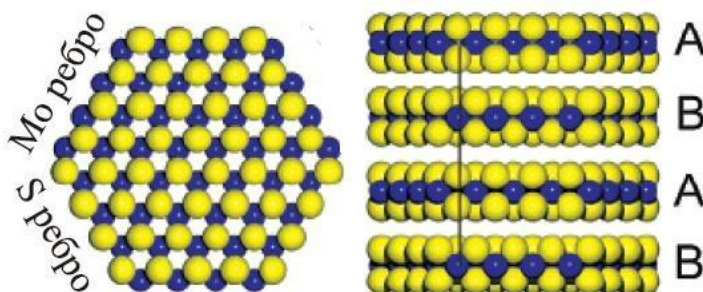


Рисунок 1.5 – Структура кристаллитов MoS₂. Адаптировано из [96].

Синий – молибден; желтый – сера.

Строение частиц активной фазы промотированных Ni(Co)MoS₂ катализаторов было установлено с помощью EXAFS, Мёссбауэровской спектроскопии, DFT расчетов и впервые визуально было подтверждено путем сканирующей туннельной микроскопии частиц, нанесённых на Au подложку [97, 98] (рисунок 1.6).

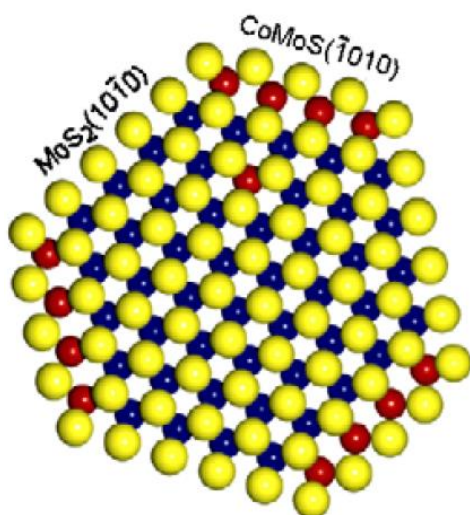
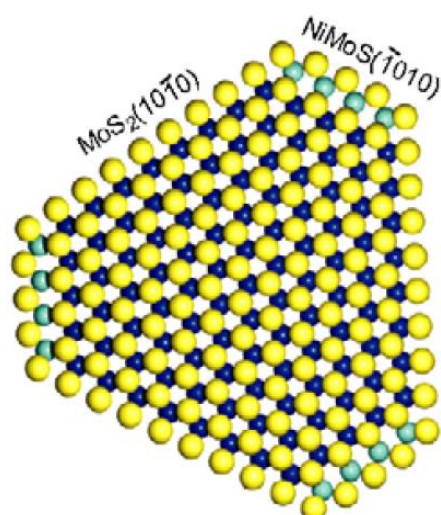
CoMoS₂ кристаллитNiMoS₂ кристаллит

Рисунок 1.6 – Модели частиц активной фазы промотированных Ni(Co)MoS₂ катализаторов [97] (красные шары – атомы Co, желтые шары – атомы S, зеленые шары – атомы Ni, синие шары – атомы Mo).

Точное определение положения атомов промотора достаточно затруднительно, однако, суммируя экспериментальные данные и результаты DFT расчетов, предполагается, что Ni и Co могут располагаться как на Mo, так и на S-ребрах кристаллитов MoS₂, однако согласно [99] атомы Co преимущественно располагаются на S-ребрах.

1.2.2 Активные центры MoS₂ и Ni(Co)MoS₂ катализаторов и механизмы реакций гидродесульфуризации и гидродеоксигенации

Каталитическая активность MoS₂ тесно взаимосвязана с его кристаллической структурой. Общепринято, что каталитические реакции протекают на координационно-ненасыщенных атомах молибдена,

расположенных на внешней поверхности кристаллита. Подобные центры могут быть образованы из-за внутренних дефектов кристаллита или при удалении одного или нескольких атомов серы. Как показали исследования, для протекания реакции ГДС необходимо наличие S-вакансии, или так называемого «активного центра» [100, 101, 102] (рисунок 1.7).

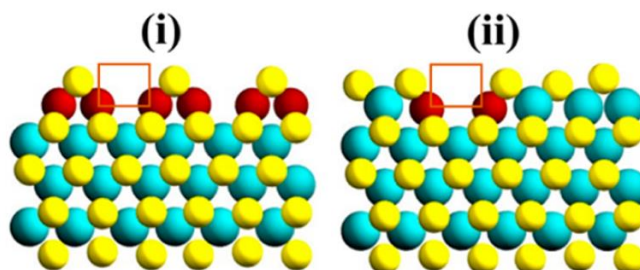


Рисунок 1.7 – Полностью (i) и (ii) частично промотированное S-ребро NiMoS кристаллита. Оранжевый прямоугольник указывает на координационно-ненасыщенный центр [103]. Сиреневые шары – атомы молибдена, желтые – серы, красные – никеля.

Согласно наиболее распространенной теории базальная плоскость кристаллита каталитически инертна, из-за полной координации атомов молибдена атомами серы. Каталитическая активность связана с количеством координационно-ненасыщенных атомов молибдена на краях кристаллита, т.е. совсем небольшое количество атомов Mo вовлечены в протекание каталитических реакций [104].

Daage и Chianelli развили теорию активных центров и предложили реберно-обручевую модель [105]. Согласно этой модели (рисунок 1.8), краевые центры разделены на две группы, центры на крае базальной плоскости – обручевые центры, а на ребрах кристаллитов – реберные центры. Данная модель предназначена для объяснения взаимосвязи между морфологией кристаллита и ГИД/ГДС селективностью в ГДС реакциях. Центры, расположенные на двух внешних плитах, отвечают одновременно и за прямое гидрообессеривание, и гидрирование, а центры на ребрах – только за прямое гидрообессеривание.

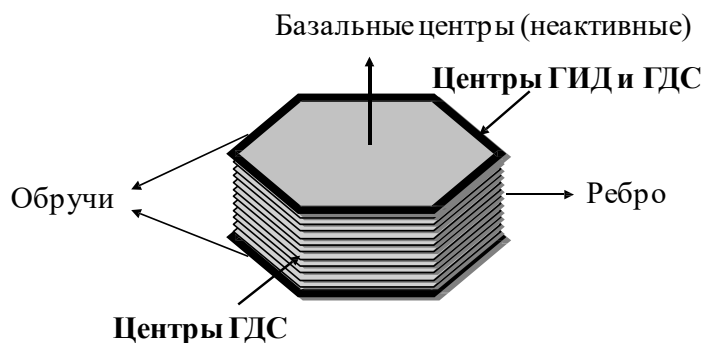


Рисунок 1.8 – Реберно-обручевая модель кристаллита MoS₂.
Адаптировано из [105].

Внедрение атомов никеля или кобальта в структуру кристаллита MoS₂ значительно влияет на каталитические свойства. Промоторы замещают атомы молибдена на ребрах кристаллитов, что приводит к изменению энергии связи с атомами серы. Отщепление серы от подобного промотированного кобальтом ребра является экзотермическим процессом, в отличие от эндотермического процесса отщепления серы в случае непромотированного центра [106, 107]. Другими словами, замена молибдена кобальтом приводит к уменьшению энергии связи атомов серы с ребром кристаллита и, соответственно, снижению энергии образования активных центров. Высокая каталитическая активность промотированных Ni(Co)MoS₂ может быть объяснена тем, что степень покрытия серой на поверхности ребер увеличивается с уменьшением числа вакансий в ряду NiMoS₂ < CoMoS₂ < MoS₂ [106]. Атом промотора способствует оптимизации энергии связи Mo-S (рисунки 1.9 и 1.10) [108].



Рисунок 1.9 – Влияние промотора (M) на электронную плотность на разрыхляющей орбитали Mo в сульфидных катализаторах гидроочистки: (а) M – промотор, увеличивает; (б) M – уменьшает электронную плотность.
Воспроизведено и адаптировано из [108].

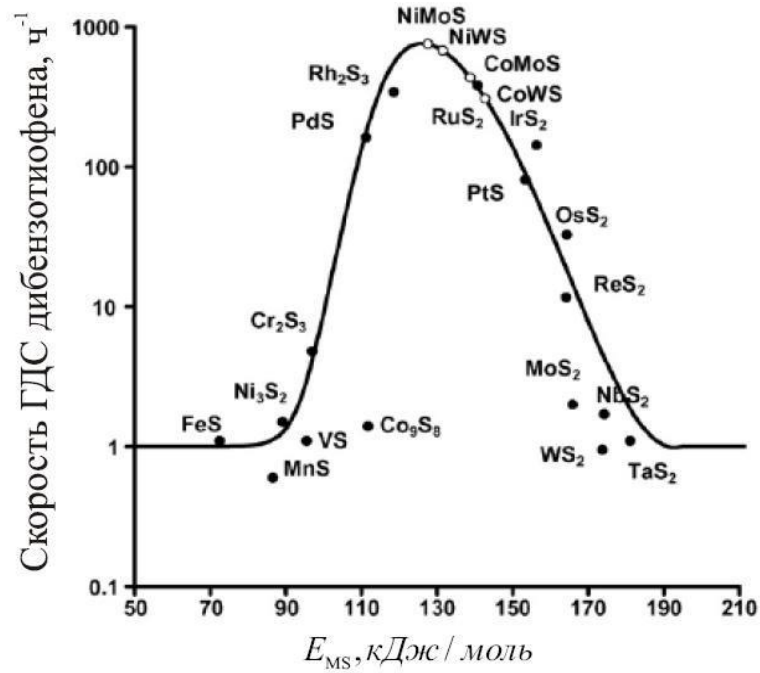


Рисунок 1.10 – Зависимость скорости ГДС дибензотиофена от энергии связи металл – сера [109].

На примере реакции ГДС дибензотиофена была определена зависимость каталитической активности сульфидов переходных металлов от рассчитанной энергии связи M-S (рисунок 1.10) [109]. Как видно из рисунка 1.10, данная зависимость имеет вид вулканообразной кривой, что вызвано тем, что для максимальной скорости протекания реакции ГДС ДБТ необходимо оптимальное значение энергии связи M-S для достижения необходимой силы адсорбции сероорганического соединения, а также дальнейшей десорбции продуктов реакции в виде H_2S .

Дизельное топливо, получаемое при смешивании легкого газойля и прямогонной дизельной фракции [110, 111], характеризуется высоким содержанием серы, ароматических углеводородов и азота, низким цетановым числом [112]. Серосодержащие соединения, присутствующие в дизельной фракции, подразделяют на легкоудаляемые – тиофен и бензотиофен, и трудноудаляемые – дибензотиофен (ДБТ) и его алкил-производные (рисунок 1.11) [113].


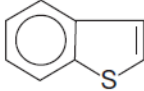
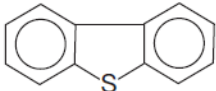
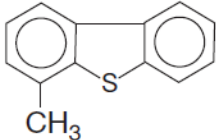
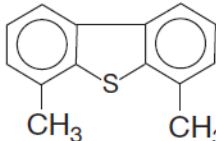
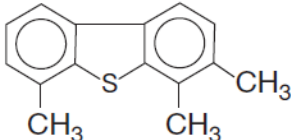
	<u>Соединение</u>	<u>Относительная скорость ГДС</u>
	Тиофен	100
	Бензотиофен	50
	Дибензотиофен	30
	Метилдибензотиофен	5
	Диметилдибензотиофен	1
	Триметилдибензотиофен	1

Рисунок 1.11 – Наиболее распространенные серосодержащие соединения ПДФ.

Среди алкил-замещенных производных ДБТ наиболее трудноудаляемыми являются соединения с заместителями в β положении по отношению к атому серы, т.е. 4-МДБТ, 4,6-ДМДБТ [114]. Реакционная способность 4,6-ДМДБТ на нанесенных СоМо и NiМо катализаторах в 4-10 раз ниже по сравнению с ДБТ из-за стерических затруднений, вызванных заместителями [115] (рисунок 1.12).

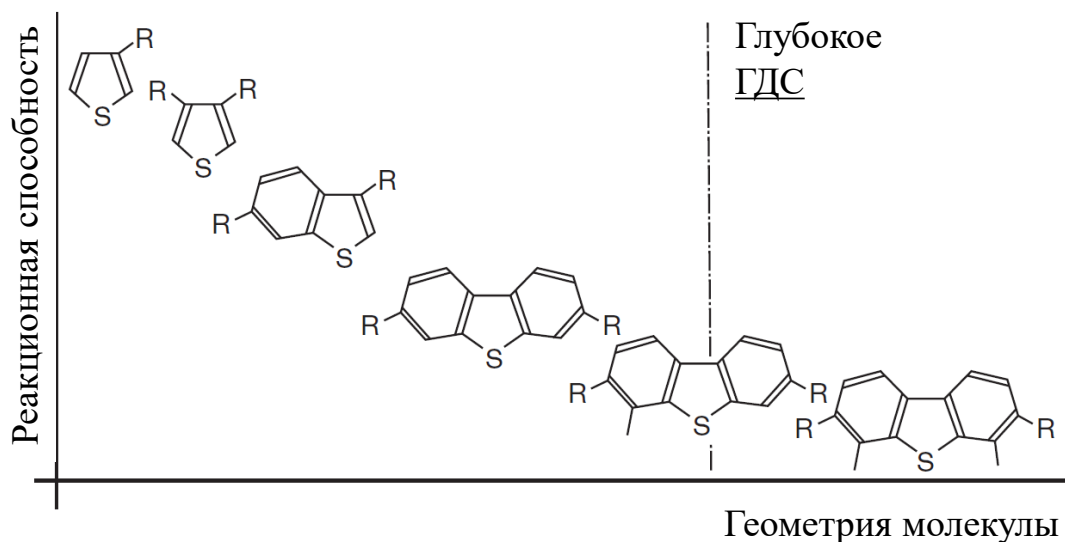


Рисунок 1.12 – Реакционная способность серосодержащих соединений в зависимости от геометрии молекулы.

Реакция ГДС ДБТ и его производных может протекать по двум маршрутам: предварительное гидрирование одного из ароматических колец ДБТ с образованием промежуточного соединения тетрагидродибензотиофена (ТГДБТ), его десорбция с образованием гексагидродибензотиофена с последующим гидрогенолизом связи C-S на координационно- ненасыщенном центре и образованием циклогексилбензола или же по маршруту прямого ГДС с первоначальной адсорбцией ДБТ атомом серы на координационно- ненасыщенном центре с гидрогенолизом связей C-S-C и образованием бифенила (БФ). Однако, маршрут прямого ГДС является преобладающим для реакции ГДС ДБТ (рисунок 1.13).

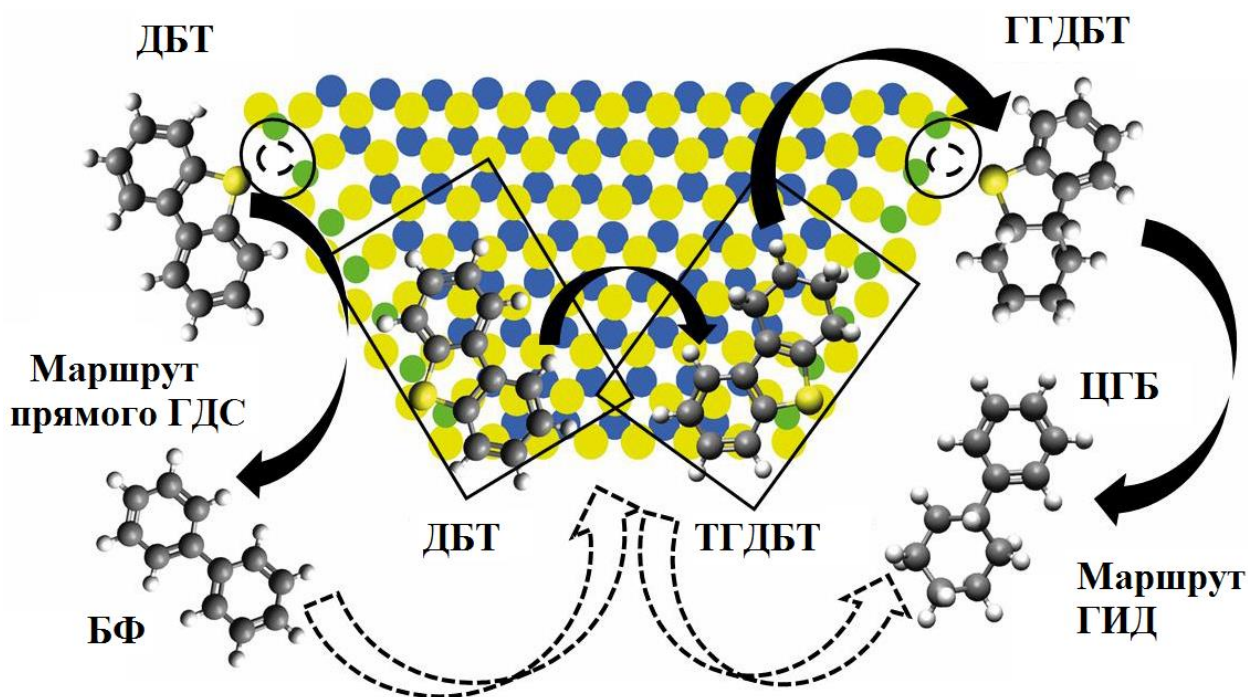


Рисунок 1.13 – Маршруты протекания ГДС ДБТ на $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе. Овалами отмечены области с КНЦ. Зеленые шары – никель; синий – молибден; желтый – сера [116].

Основная трудность в гидроочистке ПДФ заключается в ГДС трудноудаляемых серосодержащих соединений, поэтому в большинстве исследований в качестве модельных соединений используют ДБТ и 4,6-ДМДБТ. ГДС 4,6-ДМДБТ протекает по тем же маршрутам, что и ГДС ДБТ, но из-за стерических затруднений маршрут ГИД для него наиболее предпочтителен. Из чего следует вывод, что для ГДС 4,6-ДМДБТ наиболее предпочтительны катализаторы, обладающие значительной гидрирующей активностью.

Наиболее распространенным возобновляемым источником сырья для проведения процесса совместной гидроочистки являются различные жиры или масла, представляющие собой триглицериды жирных кислот. На первом этапе конверсии триглицерида происходит гидрирование ненасыщенных жирных кислот, входящих в состав триглицеридов. Далее протекает ступенчатый гидролиз с образованием моно- и диглицеридов и свободных жирных кислот. Кислоты подвергаются реакции ГДО по маршрутам гидрирования, декарбонилирования или декарбоксилирования (рисунок 1.14).

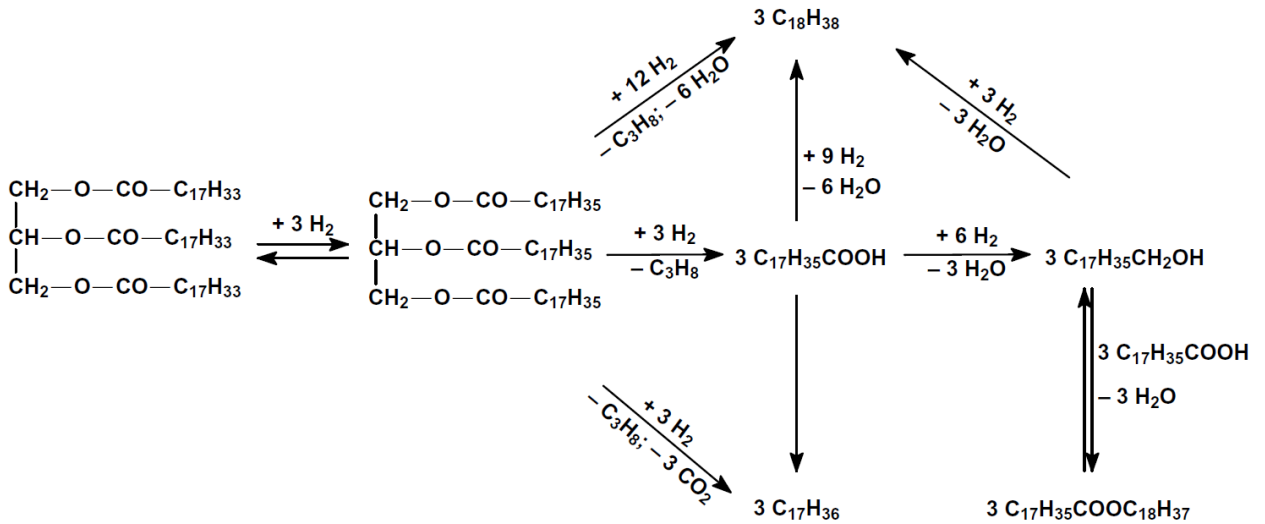


Рисунок 1.14 – Маршруты реакции превращения триглицеридов в углеводороды [117]

Основной механизм реакции ГДО жирных кислот на ненасыщенном металлическом центре NiMoS предложен на рисунке 1.15.

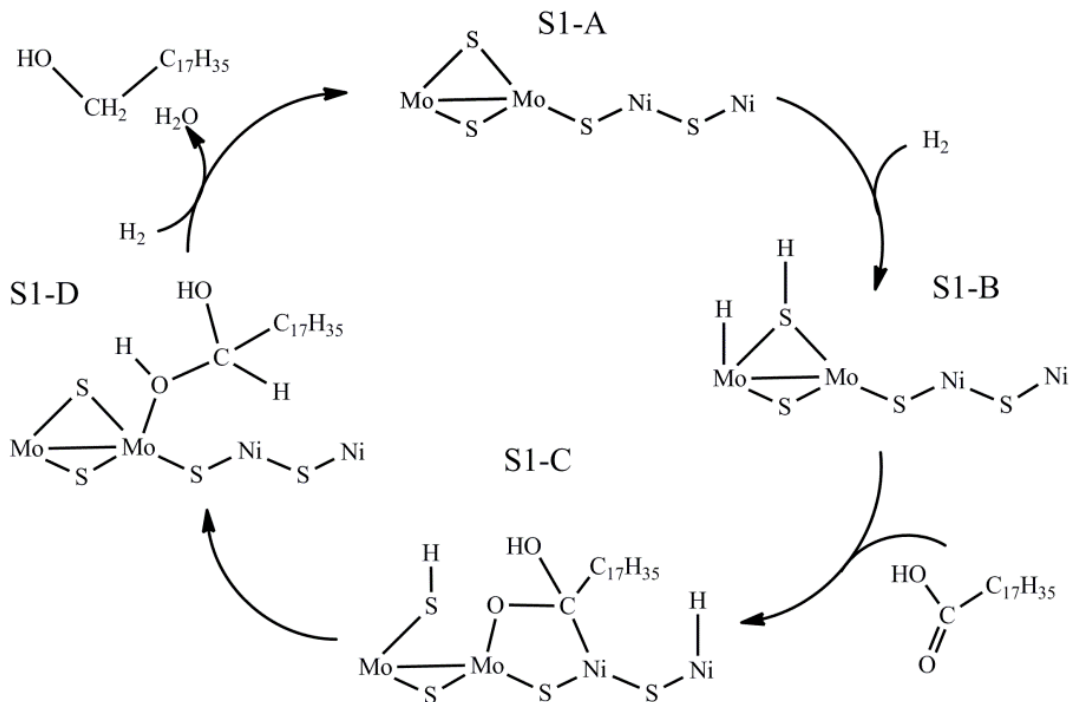


Рисунок 1.15 – Основной механизм реакции ГДО жирных кислот рапсового масла на ненасыщенном металлическом центре NiMoS₂ [118].

На первой стадии H₂ диссоциирует и адсорбируется на ненасыщенном Mo атоме и атоме S, образуя S-H и Mo-H вакансии (S1-B). Формирование пары Mo-H и S-H является экзотермической и требует минимальной энергии диссоциации [119]. Высокая электрофильность атома Mo способствует

адсорбции атома O в группе C=O, поскольку O является более нуклеофильным в C=O, чем в C-O-C. Введение Ni способствует уменьшению энергетического барьера [120] и расщеплению π -связи на O=C и образованию группы Mo-O-C-Ni- (S1-C). Стадия S1-C является определяющей для реализации промотирующего эффекта Ni на MoS₂ катализаторах. При участии адсорбированного в непосредственной близости атома H происходит расщепление Ni-C связи. Диссоциированный H₂ преимущественно взаимодействует с атомами углерода и кислорода с образованием связей C-H и O-H (S1-D) [70, 119]. В окружении достаточного количества диссоциированного водорода на атомах Mo и S происходит расщепление связи C-O с образованием спирта и воды в качестве продуктов. Спирт в дальнейшем подвергнется следующему CO-расщеплению с образованием *n*-октадекана или *n*-октадецена. Образование спирта имеет важное значение для образования C₁₈ и определяет протекание реакции ГДО.

Основной механизм реакции ГДО на Co-промотированном MoS₂ центре продемонстрирован на рисунке 1.16. Высокое потребление водорода частицами CoMoS фазы в ходе H₂ ТПВ указывает на то, что кобальт может способствовать адсорбции водорода на атомах серы с образованием стабильных связей H-S (S2-B). Это явление согласуется с опубликованными расчетами DFT, которые говорят о том, что (Co-)SH группа является наиболее стабильной формой водорода на Co промотированной S-границе [121, 122]. Слабая связь между атомами S и Co приводит к сильному взаимодействию между концевыми атомами S и H [121, 122]. Образующиеся группы HS являются высоко нуклеофильными и привлекательными для электрофильных α - или β -атомов углерода (S2-C).

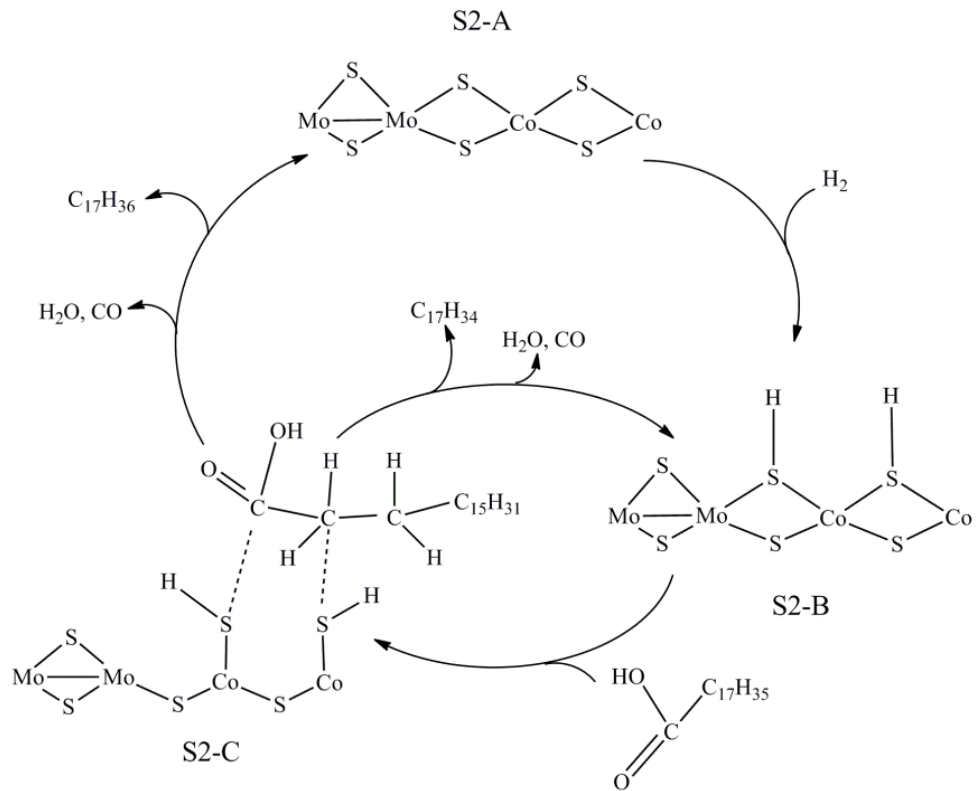


Рисунок 1.16 – Основной механизм реакции ГДО жирных кислот рапсового масла на ненасыщенном металлическом центре CoMoS₂ [118].

Последующее расщепление ослабленной связи C-C сопровождается образованием *n*-гептадекана или *n*-гептадецена и побочного продукта в виде муравьиной кислоты, которая может легко разлагаться до CO и H₂O [123, 124]. Отмечено, что дефектные центры, ненасыщенные серой, являются центрами для адсорбции атомов углерода и существенно способствуют протеканию реакции ГДО по маршруту декарбонилирования.

Основной механизм реакции ГДО додекановой кислоты на непрототированном MoS₂ центре продемонстрирован на рисунке 1.17.

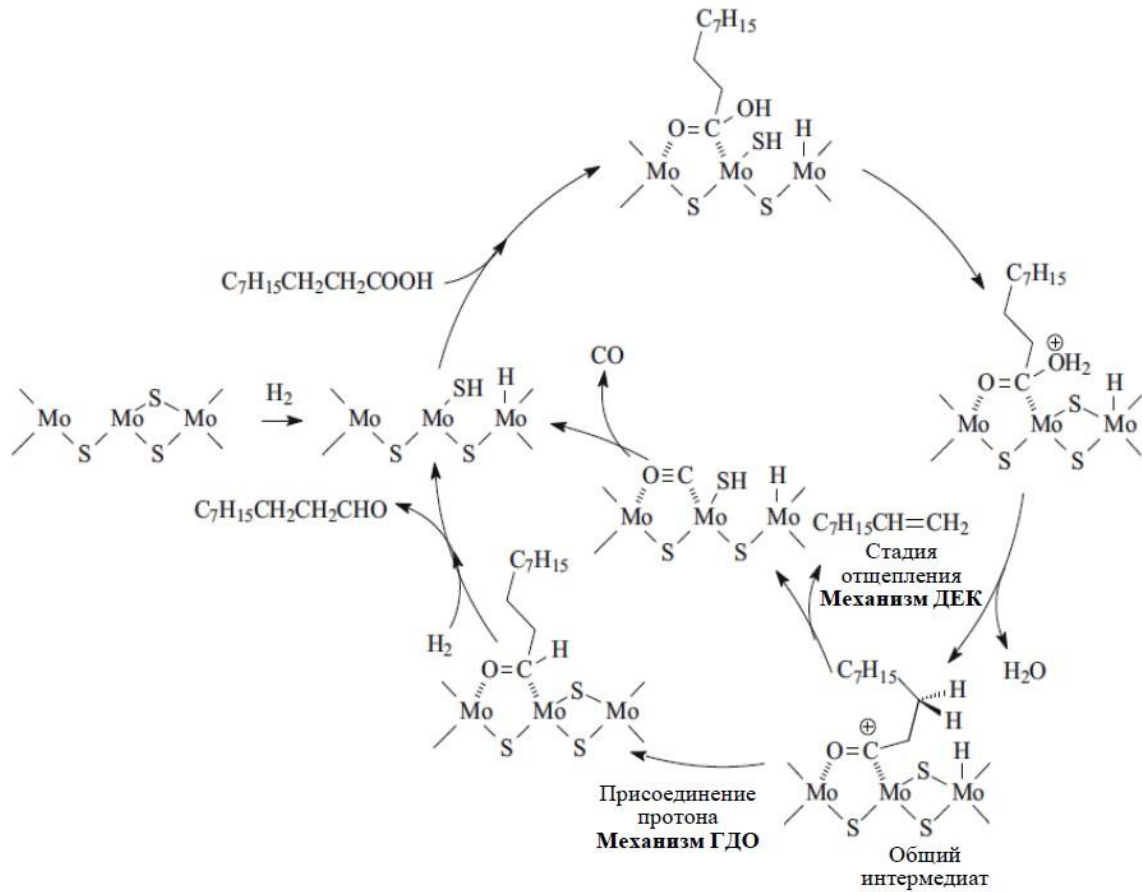


Рисунок 1.17 – Основной механизм реакции ГДО додекановой кислоты на ненасыщенном металлическом центре MoS₂ [85].

Объяснить зависимость ГИД селективности от наличия или отсутствия промотора можно, опираясь на работу [85].

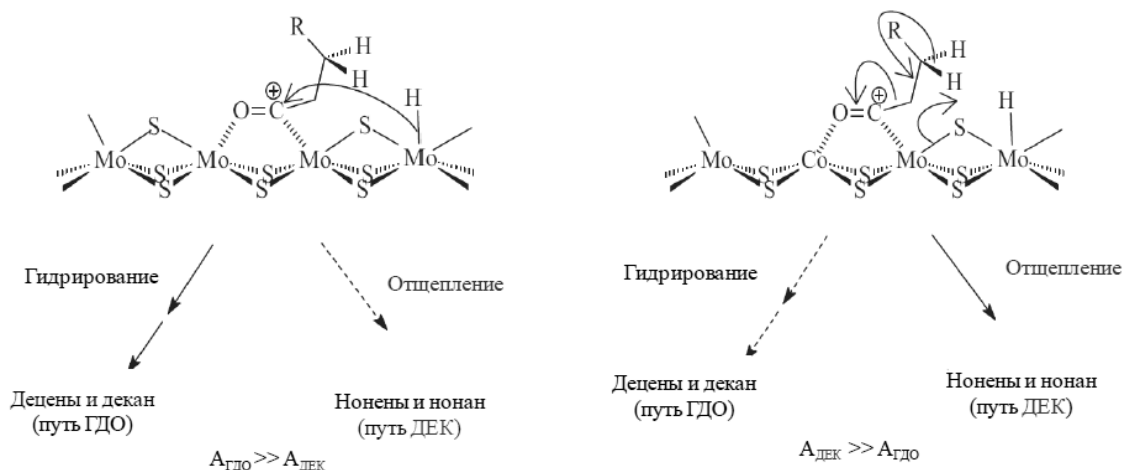


Рисунок 1.18 – Предполагаемые механизмы реакций ГДО декановой кислоты на непротированном и протированном кобальтом активных центрах. Адаптировано из [85].

Согласно общепринятой модели активные центры на гранях MoS_2 представляют собой сульфидные вакансии S^{2-} (рисунок 1.18). Первым этапом предполагаемого механизма является гетеролитическая диссоциация молекулы водорода H_2 на гидрид металла (Mo-H) и SH -группу [125]. После чего происходит адсорбция декановой кислоты через карбонильную группу на анионную вакансию [120] с последующим протонированием ОК кислотной SH -группой и дальнейшим отщеплением молекулы воды с образованием карбокатиона. В зависимости от типа катализатора реакция может пойти по маршруту гидрирования или декарбонилирования. В случае непротонированного катализатора наиболее вероятно взаимодействие гидрид-иона Mo-H и карбокатиона с образованием октадеканала и его последующего гидрирования до октадекана. Атом промотора Ni на NiMoS_2 фазе увеличивает электронную плотность на атомах серы [126, 127], из-за чего соседствующие с Ni атомы серы обладают более основными свойствами по сравнению с непротонированными в MoS_2 , поэтому разрыв связи C-C может протекать после основной атаки на атом водорода у углерода в β -положении относительно атома углерода карбонильной группы.

Кислородсодержащие соединения в процессе совместной гидроочистки растительного сырья и нефтяных фракций способны конкурировать с основными серосодержащими и ароматическими реактантами, проявляя тем самым ингибирующее влияние. Brunet с сотр. [128] показали, что кислородсодержащие соединения, в независимости от их природы (кислоты, фенолы или CO) ингибируют протекание реакций ГДС 4,6- ДМДБТ и ДБТ на $\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе. При этом ингибирующий эффект меняется для разных молекул гетероатомных соединений (рисунок 1.19).

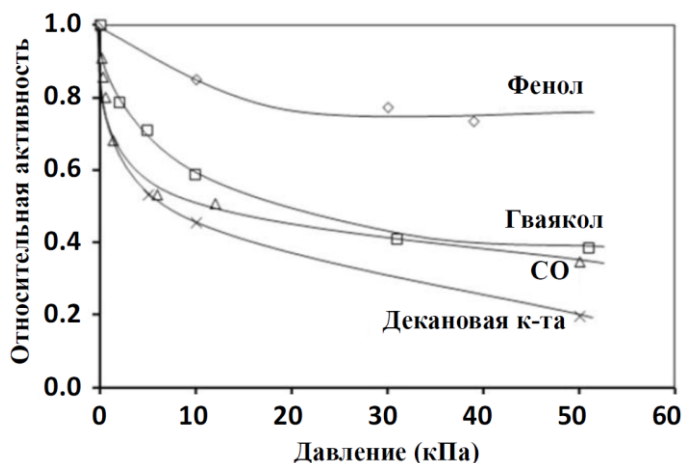


Рисунок 1.19 – ГДС ДБТ в присутствии кислородсодержащих соединений различной природы на $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе [129].

Из представленных кислородсодержащих соединений декановая кислота оказалась наиболее сильным ингибитором в силу более прочной адсорбции. Этот эффект основан на конкурирующей адсорбции серо- и кислородсодержащих соединений на активных центрах катализатора. Кислородсодержащие соединения оказывают влияние как на маршрут предварительного гидрирования ДБТ, так на маршрут прямого гидрообессеривания. Большой ингибирующий эффект декановая кислота и СО оказывают на маршрут прямой ГДС ДБТ [129].

1.2.3 Пакетная загрузка катализаторов для глубокой совместной гидропереработки растительного и нефтяного углеводородного сырья

Для проведения глубокой гидродесульфуризации серосодержащих соединений смесового сырья процесс совместной гидроочистки необходимо проводить в присутствии промотированных CoMoS_2 или NiMoS_2

катализаторов, обладающих наибольшей ГДС и ГДС активностью. Однако использование подобных каталитических систем с низкой ГИД селективностью в ходе ГДО растительного сырья приведет к образованию СО и СО₂, которые, в свою очередь, будут ингибировать целевые реакции ГДС по ходу движения газо-продуктовой смеси в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора. Невозможность использования непромотированных MoS₂, способных гидрировать карбоксильные группы жирных кислот без образования ингибирующих веществ, обусловлена их низкой каталитической активностью в реакциях ГДС. Возможным вариантом решения данного противоречия может стать использование послойной загрузки промотированных и непромотированных катализаторов, при этом на верхнем слое необходимо использовать непромотированные сульфиды молибдена для селективного ГДО растительного компонента смесового сырья, а вторым слоем использовать промотированные катализаторы для глубокой ГДС нефтяного углеводородного компонента.

Создание многослойных каталитических систем направлено на обеспечение лучших результатов гидрооблагораживания нефтяных фракций, при этом каждый слой выполняет свою определенную функцию [130]. Как было показано ранее, серосодержащие соединения различных групп подвергаются реакции ГДС с разными скоростями. Производные ДБТ из-за влияния стерических затруднений относятся к наиболее трудноудаляемым соединениям. Катализаторы в многослойных системах располагают так, чтобы их активность увеличивалась от верхнего к нижнему слою (рисунок 1.20, таблица 1.5) [131].

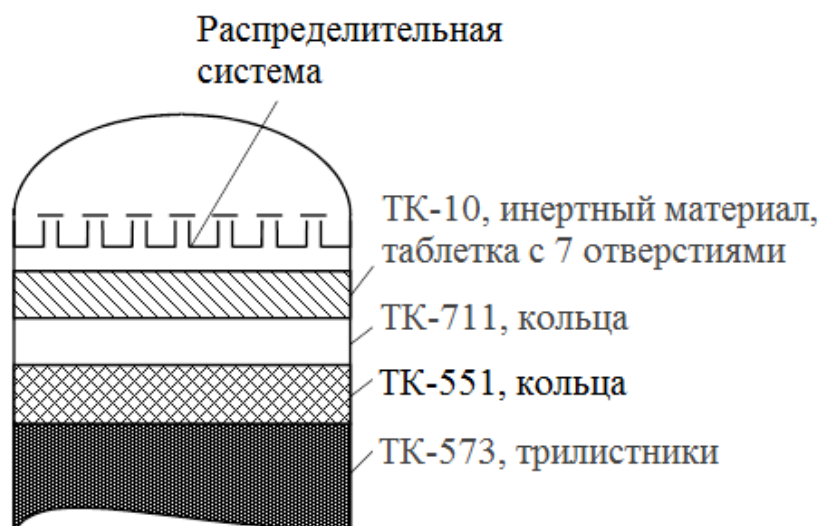


Рисунок 1.20 – Ранжированная загрузка верхней части катализаторного слоя [131].

Таблица 1.5 – Пример послойной загрузки верхней части катализаторного слоя (компания Haldor Topsøe) [131].

№	Катализатор	Свободный объем, %	Активность	Размер частиц, дюймы
1	ТК-10, инертный материал, таблетка с 7 отверстиями	55	нет	5/8
2	ТК-711, кольца	53	низкая	3/16
3	ТК-551, кольца	53	средняя	1/8
4	ТК-573, трилистники	45	высокая	1/20

Низкая активность верхнего слоя обусловлена тем, что при высокой активности катализатора могут протекать нежелательные реакции образования кокса и смол, полимеризации различных соединений, входящих в состав исходного сырья (олефины и меркаптаны). Иногда слои высокоактивных катализаторов гидроочистки разделяют межслойными зонами охлаждения для снижения риска протекания побочных реакций крекинга и увеличения межрегенерационный пробега катализатора [132].

Обычно в качестве верхнего слоя используют $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы, имеющие высокую активность в ГДС относительно легко удаляемых соединений, таких как тиофен и ДБТ. Для ГДС трудноудаляемых производных ДБТ рекомендуется использовать $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы, обладающие более высокой гидрирующей способностью при повышенном давлении водорода [133, 134]. Еще одним вариантом может быть загрузка на верхний слой $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора, а на нижний – $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора с добавкой цеолита NaY с редкоземельными элементами. Для предотвращения закоксовывания катализатора непредельными соединениями необходимо, в первую очередь, провести их гидрирование, и только после этого ГДС. Для получения ультрачистых дизельных топлив может быть использована система с $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатором, над и под которым располагается $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор – сверху для гидрирования ненасыщенных соединений, а снизу для превращения ароматических соединений и производных ДБТ.

Для защиты от закоксовывания, загрязнений и гидродинамического воздействия сырьевого потока используют катализаторы защитного слоя [135, 136]. Также как и внутренние устройства, они служат для равномерного распределения сырья по сечению реактора. Ранее применяли фарфоровые шары для защиты катализатора от ударного воздействия, но небольшой объём свободного пространства в слое шаров приводил к быстрому накоплению механических примесей и росту гидравлического сопротивления [137]. Увеличение гидравлического сопротивления внутри слоя шаров может происходить из-за накопления кокса, образованного за счет разложения неустойчивых соединений или полимеризации и конденсации ненасыщенных углеводородов. На смену фарфоровым шарам пришли керамические насадки различных форм с большим свободным объёмом внутри слоя. Защитный слой позволяет отфильтровывать частицы механических примесей, также обеспечивает частичную демеетализацию и гидрирует наиболее реакционноспособные олефины и меркаптаны.

В работе [138] для процесса совместной гидроочистки смеси ПДФ и 10-45 мас. % рапсового масла была предложена двухслойная каталитическая система из нанесенных катализаторов $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Процесс ГДО рапсового масла происходит в слое $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора по маршруту гидрирования, с пониженным образованием CO и CO_2 , а ГДС серосодержащих соединений в слое $\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора. Как следствие, низкие концентрации CO и CO_2 , в продуктах реакции позволяют достичь более глубокого ГДС дизельной фракции, а также избежать ряда технологических проблем, связанных с очисткой водородсодержащего газа и расхода водорода на конверсию CO и CO_2 в метан. Использование данной ранжированной системы катализаторов позволяет увеличить выход дизельного топлива и снизить образование оксидов углерода, по сравнению с традиционными $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторами [138].

Компанией Haldor Topsøe [139] разработана серия катализаторов, применяемых в качестве верхнего слоя ранжированной загрузки на установках гидроочистки дизельного топлива, перерабатывающих смеси дизельного и растительного углеводородного сырья. Так, например, катализатор ТК-339 характеризуется высокой активностью в реакциях ГДО кислородсодержащего возобновляемого компонента смесевое сырьё, но относительно низкой активностью в реакциях ГДС, гидродеазотирования и гидрирования, для уменьшения конкурирования с ГДО и возможного закоксовывания. Изучение различных механизмов гидропереработки биоресурсов позволило исследователям компании Haldor Topsøe разработать технологии контролируемые экзотермические эффекты, предотвращающие отравление катализаторов, а также снижающие степень их ингибирования выделяющимся CO и CO_2 .

1.3 Высокоактивные катализаторы гидроочистки на основе массивных сульфидов переходных металлов

К концу XX века основные способы повышения активности каталитических систем, состоящих из нанесенных на Al_2O_3 сульфидов переходных металлов, промотированных Co или Ni, подошли к очередному пределу своих возможностей (по разным представлениям насчитывается 4-5 различных поколений катализаторов гидроочистки). Решением данной проблемы стало создание технологий производства катализаторов, в которых большинство частиц активной фазы относятся к типу II (STARS[®] - Super Type II Active Reaction Sites компании Albemarle), рисунок 1.21. Преимуществом частиц активной фазы II типа, по сравнению с I типом, является меньшее взаимодействие с носителем из-за низкого количества связей O-Al-Mo, что позволяет достичь более высокой степени сульфидирования [140, 141], и как следствие обладать большей активностью по сравнению с активной фазой I типа.

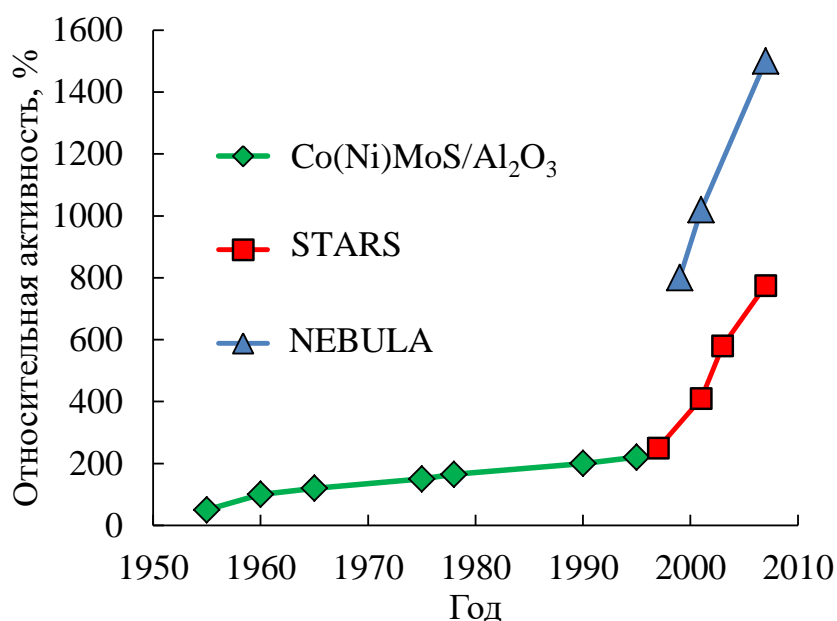


Рисунок 1.21 – Сравнительный анализ развития катализаторов гидроочистки компанией Albemarle (адаптировано из [142]).

Следующим логичным шагом стало создание каталитических систем, лишенных носителя, т.е. полностью состоящих из активной фазы. Наибольшую известность получили полиметаллические (CoMo, NiMo или NiMoW) массивные высокодисперсные катализаторы серии NEBULA[®], получаемые путем соосаждения соответствующих солей-предшественников. Следует отметить, что в СССР подобными работами занимались, начиная с 70-х годов во ВНИИНП: катализатор гидрокрекинга ГКМ-21М по настоящее время успешно эксплуатируется в АО «АНХК» [143]. В работе [144] показано, что подобные катализаторы показывают высокую эффективность во многих типах гидропроцессов, таких как гидрогенизация, гидродесульфуризация, гидроизомеризация, гидродеазотирования, гидродеметаллизация, гидрокрекинг, гидродеароматизация. Высокая активность массивных Co(Ni)-Mo-W сульфидных катализаторов может быть связана со строением их предшественников, являющимися слоистыми гидротальцитоподобными соединениями общей формулы $(\text{NH}_4)_a(\text{X})_b(\text{Mo})_c(\text{W})_d\text{O}_z$ [145, 146, 147].

Дизельное топливо обычно получают из смеси прямогонной дизельной фракции и других нефтяных фракций, например, легких газойлей каталитического крекинга и коксования [110, 111]. В последние десятилетия из-за уменьшения количества легкой нефти и увеличения спроса на дизельное топливо все чаще добавляются фракции с высоким содержанием серы [148]. В то же время регулирование выбросов оксидов серы стало более жестким и текущее содержание серы для дизельного топлива составляет 10 ppm [149] (введено с 2016 года). Подобное строгое ограничение требует глубокой очистки путем гидродесульфуризации трудноудаляемых алкил-замещенных производных дибензотиофена, что вызывает большой интерес в исследовательском сообществе [150]. Среди всех возможных кандидатов катализаторы на основе массивного сульфида молибдена показывают хорошие характеристики с точки зрения активности и термостабильности по сравнению с традиционными нанесенными

сульфидными катализаторами [147]. Один из таких катализаторов, NEBULA, успешно применяется на нефтеперерабатывающих заводах, проявляя активность в 3-4 раза выше, чем обычные катализаторы [151].

Еще одной причиной для изучения ненанесенных катализаторов является возможность их применение в облагораживании тяжелых нефтей и остатков [152, 153]. Гидроочистка тяжелых фракций и остатков на обычных нанесенных катализаторах в реакторах с неподвижным слоем легко дезактивируются из-за образования отложений кокса на поверхности [153, 154]. С другой стороны, ненанесенные катализаторы не обладают подобными проблемами с дезактивацией, поэтому они могут использоваться в качестве катализаторов в проточных реакторах. Кроме того, массивные катализаторы обладают более высокой каталитической активностью из-за высокой загрузки металлов и большой площади поверхности [155, 156]. Эти преимущества делают ненанесенные (массивные) катализаторы перспективными для использования в сларри процессах [157, 155].

1.3.1 Преимущества массивных сульфидных катализаторов гидроочистки

Массивные сульфиды переходных металлов привлекают большое внимание в последние годы в качестве новых катализаторов гидроочистки и уже показали более высокую ГДС активность по сравнению с традиционными $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторами [158]. Eijsbouts и др. показали, что каталитические свойства массивного CoMoS_2 катализатора значительно превосходят нанесенные $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторам в гидроочистке легкого газойля каталитического крекинга [151].

Массивный NiMoW катализатор используется в промышленности под названием NEBULA [142, 159]. Активность NEBULA как минимум в три раза выше, чем у более ранних катализаторов гидроочистки, что может быть связано с более количеством активных центров на единицу объема катализатора [160]. Катализатор NEBULA был успешно использован для гидропроцессов, включая получение дизельного топлива со сверхнизким содержанием серы [161] и дистиллятов гидрокрекинга [160]. Благодаря высокой активности катализатор NEBULA можно использовать на уже существующих установках без необходимости постройки дополнительных блоков или увеличения рабочих давлений установок гидрообессеривания.

Компании ExxonMobil и Albemarle недавно совместно разработали новый массивный катализатор Celestia, демонстрирующий значительный скачок активности в процессе гидроочистки и гидрокрекинга [162]. Активность катализатора Celestia позволяет проводить переработку тяжелых типов сырья с высоким концом кипения, высоким содержанием азота и серы. Дополнительным преимуществом нового катализатора является возможность получать дизельную фракцию из вакуумного газойля с последующим направлением остатка на каталитический крекинг. За последние три года ExxonMobil и Albemarle внедрили использование Celestia вместе с NEBULA и обычными катализаторами на производственных площадках ExxonMobil по всему миру.

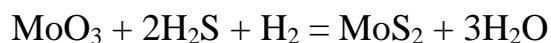
Показано, что каталитические свойства массивных MoS₂ катализаторов в реакциях ГДС и ГИД существенно зависят от способа приготовления катализаторов [163]. Основное отличие массивных катализаторов от нанесенных, как следует из их названия, заключается в отсутствии носителя, что приводит к тому, что вся поверхность представляет собой MoS₂ фазу. Однако, это же является и недостатком массивных катализаторов из-за того, что большая часть дисульфида молибдена находится в глубине фазы, а открытой для каталитических реакций остается относительно небольшая часть. Высокую площадь поверхности и большой объем пор можно

обеспечить путем синтеза массивного дисульфида молибдена, кристаллиты которого будут иметь высокую длину и число плит в кристаллите, но для максимальной каталитической активности необходимо оптимальное соотношение этих характеристик и высокая степень дисперсности. Поэтому необходимо провести обзор литературы для определения наиболее подходящего метода синтеза массивного катализатора с высокой площадью поверхности и хорошего соотношения морфологических характеристик.

1.3.2 Способы приготовления массивных катализаторов

Множество работ посвящено поиску методов синтеза массивных катализаторов с развитой поверхностью и значительным объемом пор.

Сульфидирование оксидов. Получение сульфидов молибдена сульфидированием соответствующих оксидов является наиболее изученным и простым. Сульфидирование можно провести как чистым сероводородом, так и его смесью с водородом или каким-либо инертным газом.



Однако недостатком данного подхода является невозможность контролировать морфологию образующего сульфида. Также, на поверхности частиц оксидов происходит образование слоя из сульфида и для дальнейшего сульфидирования необходимо значительно повышать температуру.

Синтез частиц MoS₂ в мицеллярных растворах. Частицы MoS₂ получают в неводных растворах внутри обратных мицелл [164]. Раствор

солей молибдена (IV) смешивают с раствором, содержащим обратные мицеллы и раствором мицелл с сульфидирующим агентом в неполярном растворителе. Размер частиц варьируют с помощью различных ПАВ и их концентраций.

Минусами такого метода синтеза является низкая механическая прочность полученного катализатора и использование дорогостоящих ПАВ.

Интеркаляция, расслоение и самосборка. Кристаллиты сульфида молибдена состоят из одного или нескольких связанных между собой лишь силой Ван-дер-Ваальсового взаимодействия слоев MoS_2 . Поэтому с помощью $n\text{-BuLi}$ (n -бутиллитий, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$) можно провести реакцию интеркаляции лития между слоями и после взаимодействия с водой получить раствор однослойного дисульфида молибдена. Далее после добавления различных коагулирующих органических агентов (положительно заряженных) происходит самосборка диспергированных однослойных плит дисульфида молибдена (отрицательно заряженных) [165, 166] (рисунок 1.22). Данный метод интересен возможностью получать новые материалы, варьируя тип частиц, интеркалированных между слоями дисульфида молибдена.

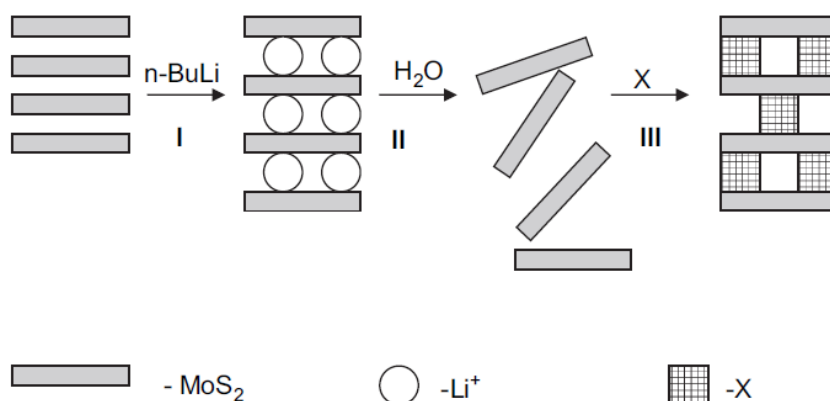
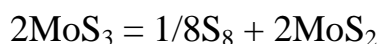


Рисунок 1.22 – Принципиальная схема процесса интеркаляция-расслоение-самосборка [165, 166].

Разложение прекурсоров. MoS₂ также может быть получено путем разложения прекурсоров, в состав которых уже входит сера и молибден, необходимые для образования целевой фазы.

Впервые MoS₂ путем разложения тетрамолибдата аммония (NH₄)₂MoS₄ был получен Берцелиусом [167]:



Однако и в наше время он является наиболее широко распространённым прекурсором для получения массивного дисульфида молибдена [168, 169]. Катализаторы, синтезированные путем термического разложения, обычно имеют 4-7 плит в кристаллите MoS₂ и длину около 5-8 нм. Дисперсность и каталитические свойства также лучше, чем у катализаторов, полученных газофазным сульфидированием оксидов. Эггерстени и Робертс [170] с помощью быстрого нагрева MoS₃ до 450°C получили дисульфид молибдена с поверхностью 158 м²/г в то время как медленное нагревание приводит к образованию систем с поверхностью порядка 10-15 м²/г.

Еще больше усовершенствовать массивные катализаторы можно, используя в качестве прекурсоров тиосоли с органическими лигандами [171, 172]. Согласно [157], разложение тетраалкиламмониевых солей (NR₄)₂MoS₄ в токе газовой смеси сероводород/водород позволяет получить высокодисперсный катализатор. Коксообразные включения играют важную роль в стабилизации структуры катализатора [173]. Однако у подобного метода синтеза есть существенные недостатки, такие как токсичность и высокая стоимость реагентов, что ограничивает применимость и возможность масштабирования [163].

Гидротермальный синтез. Синтез в гидротермальных условиях является наиболее продвинутым и эффективным методом приготовления массивных катализаторов [174, 175, 176]. Синтез в гидротермальных условиях позволяет получить высокодисперсные и высокочистые сульфиды

молибдена. Свойства полученных катализаторов зависят от большого числа параметров, таких как рН среды, температуры, давления, концентрации и природы прекурсоров, продолжительности синтеза, давления. Наиболее благоприятные условия для получения MoS_2 достигаются в слабокислой среде ($\text{pH} \approx 3$) [174]. В гидротермальном синтезе температура является ключевым фактором, определяющим образование центров кристаллизации и роста кристаллитов [174, 175].

Соосаждение солей-предшественников. Соли-предшественники растворяют в воде, затем добавляют органический растворитель, помещают в реактор и под давлением водорода проводят разложение при температуре 350-400°C. После выдержки синтезированные массивные катализаторы фильтруют и промывают [177, 147].

К недостаткам метода следует отнести использование большого количества воды и использование токсичного гидроксида аммония для регулирования уровня рН, что значительно осложняет технологическую схему синтеза из-за необходимости рекуперации и регенерации компонентов и растворителей, а также высокую длительность синтеза (около 36 ч).

Механохимическая активация. Заранее синтезированный порошок MoS_2 загружается в вибрмельницу и производится процесс механоактивацией в инертной среде, после чего катализатор высушивают, прокаливают и проводят повторное сульфидирование. Свойства полученного катализатора зависят от добавляемых полярных растворителей и режима механоактивации [178].

Основным недостатком данного метода синтеза массивного катализатора является наличие множества промежуточных стадий.

1.4 Заключение к обзору литературы

Повышение требований к экологической чистоте нефтепродуктов вместе с необходимостью снижения выбросов парниковых газов усилили интерес к новым технологиям получения топлив с вовлечением возобновляемого сырья. Использование биодизеля первого поколения, представляющего собой смесь метиловых или этиловых эфиров жирных кислот, осложняется низкими эксплуатационными показателями данного вида топлив, такими как высокое содержание кислорода, низкая окислительная стабильность и низкий цетановый индекс. Одним из способов устранения этих недостатков является проведение реакций гидродеоксигенации и гидрирования биодизеля первого поколения с получением смеси нормальных алканов под названием гриндизель. Однако использование традиционных катализаторов гидроочистки на основе нанесенных сульфидов переходных металлов $\text{Co(Ni)MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ может сопровождаться дезактивацией активной фазы и закоксовыванием, что приводит к потере каталитической активности. Решением данной проблемы может стать совместная гидроочистка нефтяного и растительного сырья на существующих установках НПЗ, но выделяющиеся в процессе сопереработки CO и CO_2 приводят к ингибированию реакций гидродесульфуризации, вследствие чего разработка новых каталитических систем, селективных к пониженному образованию CO и CO_2 , является перспективным направлением.

Массивные катализаторы обладают значительно более высокой активностью в реакциях ГДС и ГИД на единицу массы катализатора. Высокая гидрирующая активность массивных сульфидов молибдена делает их потенциально интересными для проведения процессов ГДО с высокой селективностью к образованию углеводородов без выделения CO и CO_2 и сопереработки смесового нефтяного и возобновляемого сырья.

Использование массивных катализаторов в ГДО и совместной гидроочистке растительного и нефтяного углеводородного сырья системно не исследовалось, хотя многие методы синтеза каталитических систем на основе MoS_2 с различной пористостью и размерами кристаллитов предложены. Поэтому значительный интерес представляет определение влияния морфологии наноразмерных частиц MoS_2 на гидрокаталитические превращения гетероатомных и ароматических углеводородов в ГДО, ГДС и ГИД, а также совместное протекание указанных реакций. Также необходимо определить возможность создания ранжированной (послойной) пакетной каталитической системы из массивных и нанесенных MoS_2 -содержащих катализаторов для обеспечения наиболее полного протекания процесса совместной гидродеоксигенации-гидроочистки смесового углеводородного сырья.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Приготовление массивных и нанесенных катализаторов

В работе были использованы образцы массивных и нанесенных катализаторов, синтезированные в соответствии с описанными ниже методиками.

Синтез нанесенных катализаторов.

Носитель γ - Al_2O_3 готовили путем пептизации порошка псевдобемита AlOOH ТН60 (Германия, Sasol) азотной кислотой и формования гранул в форме цилиндров методом экструзии. Экструдаты высушивали в муфельной печи при 80, 100 и 110°C в течение 2 ч и прокачивали со скоростью нагрева 1 °/мин до 550°C в течение 2 ч [179]. Носитель с углеродным покрытием $\text{C}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ синтезировали путем пиролиза смеси этиленгликоля и лимонной кислоты («х.ч.», Вектон, Россия) на оксиде алюминия в лабораторном проточном реакторе при 600°C в потоке N_2 в течение 2 ч [179]. Содержание углерода было задано на уровне 2 мас. % и контролировалось методом СТА-ТГА на приборе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter (корундовый тигель с крышкой, поток воздуха 100 мл/мин, нагрев со скоростью 10 °C/мин до 600 °C), а также CHNS анализаторе.

Катализаторы $\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMoS}_2/\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ готовили методом однократной пропитки Al_2O_3 или $\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ носителя по влагоемкости пропиточным раствором, содержащим рассчитанные количества 12-молибдофосфорной гетерополикислоты $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\times 5\text{H}_2\text{O}$ («ч.д.а», Вектон, Россия) и цитрата кобальта («ч.д.а», Вектон, Россия) или

никеля («ч.д.а», Вектон, Россия), соответственно. Расчетное содержание молибдена в катализаторах в пересчете на MoO_3 составляло 12 мас. % для $\text{NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Также были синтезированы непротитированные катализаторы с содержанием молибдена в пересчете на MoO_3 12, 19 (**12-MoS₂/Al₂O₃** и **19-MoS₂/Al₂O₃**) и 26 мас. % для **MoS₂/Al₂O₃** и **MoS₂/C/Al₂O₃**. После пропитки все синтезированные катализаторы сушили при температурах 80, 100 и 110°C по 2 ч. Содержание металлов в готовых катализаторах определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора EDX800HS. Для дальнейшего определения физико-химических свойств, катализаторы сульфидировали в токе смеси $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (10 % об. H_2S) при температуре 400°C в течение 4 ч.

Синтез массивных катализаторов.

Серия массивных катализаторов была синтезирована с применением различных методов и условий активации. Основным прекурсором служил тетрамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ (**ТТМА**), полученный пропусканием сероводорода через раствор парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$ (**ПМА**, «ч.д.а», Вектон, Россия) в течение 5 ч при комнатной температуре [180]. Выпавшие темно-красные кристаллы были отфильтрованы, промыты этанолом и хранились в холодильнике. Состав и структура полученных кристаллов были подтверждены элементным и РФА анализами. Разложение ТТМА проводили в кварцевом реакторе, помещенном горизонтальную печь, при температуре 400° С в течение 5 ч. В токе газовой смеси $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$. Полученный черный порошок после активации был обозначен как **Ref-MoS₂** катализатор и использовался в качестве образца сравнения массивного MoS_2 катализатора, синтезированного без каких-либо добавок [181].

Для синтеза массивных катализаторов был использован метод удаления матрицы носителя из нанесенных образцов с помощью плавиковой кислоты. Перед синтезом массивных катализаторов образцы нанесенных катализаторов активировали сульфидированием в потоке газа 60 мл / мин 15 об. % $\text{H}_2\text{S} / \text{H}_2$ и при температуре 400°C в течение 4 ч. Процесс травления HF («х.ч.», Вектон,

Россия) проводился следующим образом [182]: 10 г сульфидированного катализатора $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ или $\text{MoS}_2/\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 193 г HF (45 мас. %) и 474 мл деионизированной воды помещали в пластиковую бутылку. Раствор перемешивался в течение 4 ч при 40°C с образованием черной суспензии, после чего твердые частицы отделяли фильтрованием. Твердый остаток промывали деионизированной водой и ацетоном. Полученные катализаторы были обозначены как **Et-MoS₂** и **Et-MoS₂/C**, соответственно. Аналогичным способом был приготовлен массивный катализатор **Et-MoS₂-Ind** из отработанного промышленного $\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора гидроочистки дизельных фракций, содержащего 7 % масс. углерода (рисунок 2.1).

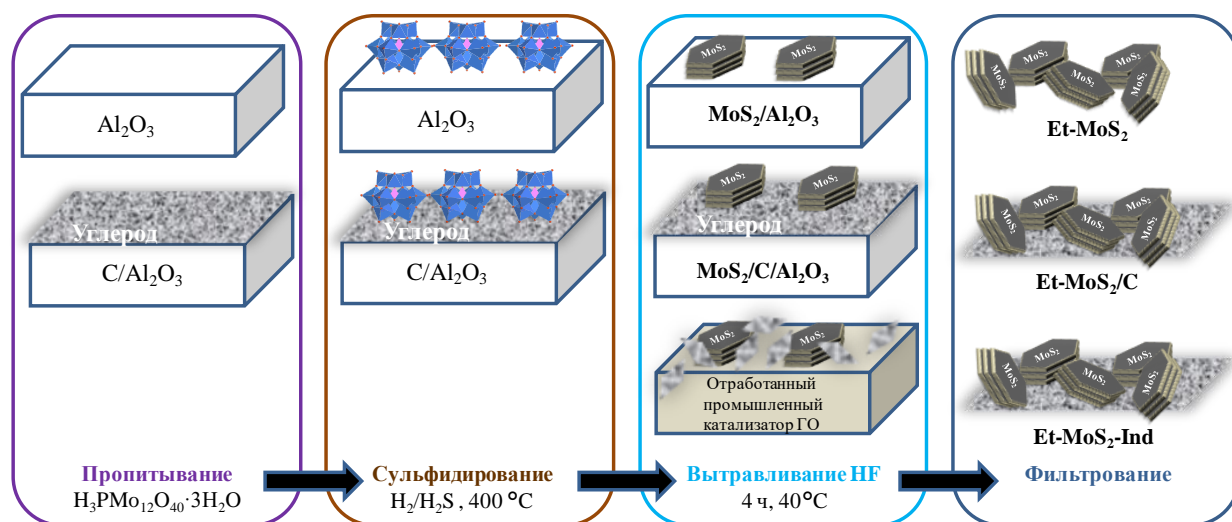


Рисунок 2.1 – Синтез массивных катализаторов методом удаления матрицы носителя с помощью плавиковой кислоты

В автоклав из нержавеющей стали объемом 300 мл помещали ТТМА (2,5 г), 50 мл гексадекана («ч.д.а», Вектон, Россия) и 150 мл воды. Затем автоклав был герметично закрыт и выдерживался при 350°C и при 4 или 14 МПа водорода в течение 1 часа при интенсивном перемешивании. После нагревания автоклав охлаждали естественным путем. Полученные черные порошки отфильтровывали и промывали водой и ацетоном. Полученные образцы были обозначены как **4-MoS₂** и **14-MoS₂**, соответственно.

Несколько различных ПАВ были опробованы в качестве текстурных агентов. К 50 мл деионизированной воды, содержащей 6 г ТТМА (0.023 моль), добавляли раствору 11.17 г неионогенного поверхностно-активного вещества Triton X114 («Sigma-Aldrich», не менее 99 масс.%) и 14.91 г гексадециламина $C_{16}H_{36}N$ («Sigma-Aldrich», не менее 99 масс.%) [183, 184]. Полученный раствор переносили в автоклав и продували H_2 , чтобы удалить возможные следы кислорода. Затем в автоклаве повышали давление водорода до 3.1 МПа, и нагревали до 350 °С со скоростью 10 °С/мин и перемешивании 300 об/мин и выдерживали в течение 1 ч. Полученный темный осадок отделяли фильтрованием и промывали ацетоном. Катализатор был обозначен как **Trit-MoS₂**. Подобный синтез был повторен с хитозаном («Sigma-Aldrich», не менее 99 масс.%), и полученный катализатор был обозначен как **Chit-MoS₂**.

Для приготовления «FeS» зерен для синтеза массивного **MoS₂/FeS** катализатора по методу ядро-оболочка к раствору $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ («ч.», Вектон, Россия) добавили 50 мл сульфида аммония (20 мас. % $(NH_4)_2S$ в гидроксиде аммония) и 50 мл этиленгликоля. Отдельно растворили 3.2 г элементарной серы в 50 мл этиленгликоля. Смесь нагревали до 196 °С при перемешивании в течение 1 ч. Затем раствор 1.75 г гептамолибдата аммония в 50 мл этиленгликоля и суспензию с зёрнами «FeS» нагревали до 180 °С и быстро добавляли к раствору элементарной серы. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 1 часа и охлаждали до комнатной температуры. Черный порошок отделяли фильтрованием и промывали теплым ацетоном для удаления непрореагировавшей серы. Предшественник катализатора **MoS₂/FeS** активировали по стандартной методике.

Все полученные образцы массивных катализаторов хранили в герметичных емкостях в холодильнике для предотвращения окисления. Перед определением физико-химических свойств и каталитической активности образцы активировали в одинаковых условиях H_2S/H_2 при 400 °С.

2.2 Определение физико-химических свойств синтезированных катализаторов

Содержание углерода, водорода, азота и серы в полученных нанесенных и массивных катализаторах определяли с помощью элементного анализатора PE 2400-II Perkin Elmer методом объемного элементного анализа (CHNS) в соответствии с ASTM D 5373.

Содержание металлов в синтезированных нанесенных и массивных катализаторах контролировали на рентгено-флуоресцентном анализаторе EDX800HS¹ Shimadzu (Япония).

Текстурные характеристики полученных катализаторов были определены методом низкотемпературной адсорбции N₂ на адсорбционном порозиметре² Quantochrome Autosorb-1. Удельная площадь поверхности рассчитывалась при относительном парциальном давлении P/P₀ 0.05 – 0.3 по модели Брунауэра-Эммета-Тэллера (БЭТ). Распределение пор по размерам и общий объем пор рассчитывали по десорбционной кривой с использованием модели Баррета-Джойнера-Халенды (ВН).

Определение фазового состава синтезированных катализаторов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ARLX'TRA (CuK_α, λ = 1.54 Å, 38 мА, скорость сканирования 2 град/мин, 43 кВ). На основании полученных дифрактограмм с использованием уравнения Дебая-Шеррера были рассчитаны значения длин кристаллитов и числа плит в кристаллите.

$$D = \frac{k * \lambda}{\beta * \cos \theta} \quad (2.1)$$

где D – размер частиц, Å; λ – длина волны рентгеновского излучения;

¹ Автор благодарит м.н.с. А.В. Моисеева (СамГТУ) за анализ образцов катализаторов на рентгено-флуоресцентном анализаторе.

² Автор благодарит н.с., к.х.н. А.В. Можяева (СамГТУ) за анализ образцов катализаторов методом низкотемпературной адсорбции азота и ТПВ

θ – дифракционный угол; β – угловая длина; k – фактор формы. Значение D_{110} перпендикулярно базальной оси соответствует длине кристаллита \bar{L} . На основании размера частиц вдоль оси D_{002} и межплоскостного расстояния, равного 6.17 Å, было рассчитано среднее значение числа плит MoS₂ в кристаллите \bar{N} :

$$\bar{N} = \frac{D_{002}}{6.17} \quad (2.2)$$

С помощью фотоэлектронного спектрометра Axis Ultra DLD³ (AIK_α, $h\nu=1486.6$ эВ, Kratos) проводили исследование катализаторов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. По положению пиков основных уровней Au4f_{7/2} (84.0 эВ) и Cu2p_{3/2} (932.67 эВ) была откалибрована шкала энергий связи (E_{cb}). Для закрепления образцы наносились на двухсторонний проводящий скотч. Возникающий в процессе фотоэмиссии электронов эффект подзарядки минимизировался путем облучения поверхности образца медленными электронами специальным источником. Линия C1s (284.8 эВ) от углерода, присутствующего на поверхности катализатора, использовалась для калибровки. Для обзорного спектра шаг по энергии составлял 1 эВ, а для отдельных линий C1s, Al2p, Co2p, S2p, Mo3d использовался шаг в 0.1 эВ. Методом РФЭС также был определен состав частиц на поверхности катализаторов. Деконволюцию РФЭС-спектров для расчета содержания Mo и других частиц проводили с использованием программы CasaXPS. Фотоэлектронный спектр каждого металла раскладывали на главный пик и сателлиты с учетом параметров, установленных ранее в работах [185, 186], и анализов отдельных сульфидных и оксидных монометаллических катализаторов [187], при этом относительная площадь, энергия связи и ширина пика на половине высоты математически связаны с соответствующими характеристиками главного пика.

ТПВ проводили на приборе TPDRO 1100, оснащенном детектором по теплопроводности. Перед проведением анализа образец катализатора прокаливали в токе аргона при 300°C в течение 1 ч, образующаяся вода

³ Автор благодарит в.н.с., к.х.н. К.И. Маслакова (Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) за анализ образцов катализаторов методом РФЭС

поглощалась гранулированным NaOH. Анализ проводили при следующих параметрах: смесь 5 % об. Водорода в аргоне с объемной скоростью потока 30 мл/мин, температура от 25 до 850°C, скорость нагрева 100°C/мин.

Катализаторы анализировали методом ПЭМ ВР на приборе Теснаі G2 20 с LaB6 катодом при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы катализаторов наносили на углеродную пленку, расположенную на медной сетке. Снимки ПЭМ ВР получали при увеличении около 200000 в условиях недофокусировки без объективной апертуры (фазовый контраст). 10-15 репрезентативных ПЭМ снимков каждого катализатора с примерно 500 кристаллитами MoS₂ были визуальнo изучены для определения усредненных морфологических характеристик частиц активной фазы, а также, основываясь на гексагональной модели MoS₂ [188], была рассчитана дисперсность D с использованием формул, представленных в таблице. 2.1.

Таблица 2.1 – Формулы и определения для расчета геометрических характеристик частиц активной MoS фазы [188, 189]

Обозначение	Определение	Формула для расчета	
\bar{L}	Средняя длина частиц активной фазы (l_i - длина i -ого кристаллита; n – общее число кристаллитов)	$\bar{L} = \frac{\sum l_i}{n}$	(2.3)
\bar{N}	Среднее число слоев в кристаллите MoS ₂ (n_i - число частиц с N_i слоев)	$\bar{N} = \frac{\sum n_i N_i}{n}$	(2.4)
n_i	Число атомов Мо вдоль одной стороны кристаллита	$n_i = \frac{10 \cdot \bar{L} / 3,2 + 1}{2}$	(2.5)
Mo_e	Число атомов Мо на ребрах среднего кристаллита MoS ₂	$Mo_e = (6n_i - 12)\bar{N}$	(2.6)
Mo_c	Число атомов молибдена на	$Mo_c = 6\bar{N}$	(2.7)

	углах кристаллита MoS ₂		
Mo_T	Общее число атомов Mo в частице активной фазы	$Mo_T = (3n_i^2 - 3n_i + 1)\bar{N}$	(2.8)
D	Дисперсность частиц активной фазы	$D = \frac{Mo_e + Mo_c}{Mo_T}$	(2.9)

2.3 Методы исследования каталитических свойств

Каталитические свойства массивных и нанесенных катализаторов исследовали следующим образом:

- в гидродесульфуризации ДБТ и гидрировании нафталина;
- в гидродеоксигенации ОК;
- в модельных реакциях гидрогенолиза кислород- и серосодержащих соединений и их смесей;
- в процессе совместной гидроочистки ПДФ и ОРМ;

2.3.1 Определение ингибирующего влияния кислородсодержащих соединений на протекание реакции гидродесульфуризации дибензотиофена и гидрирования нафталина

Каталитические испытания проводили в проточной установке с микрореактором под давлением водорода (рисунок 2.2).

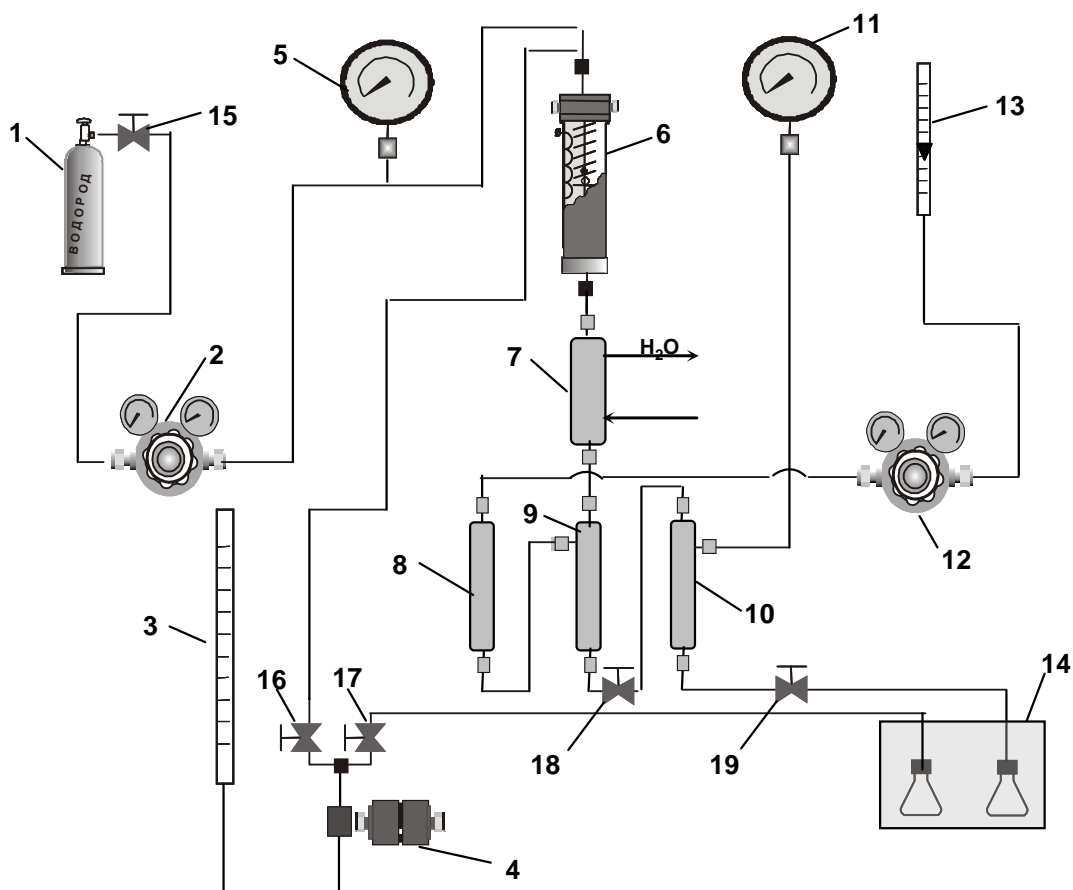


Рисунок 2.2 – Схема проточной установки с микрореактором

1 – баллон с H_2 ; 2 – редуктор регулировки давления после себя; 3 – бюретка с сырьем; 4 – насос высокого давления; 5 – манометр показывающий давление H_2 в системе; 6 – реактор; 7 – водяной холодильник; 8 – фильтр очистки газов; 9 – сепаратор высокого давления (СВД); 10 – сепаратор низкого давления (СНД); 11 – манометр для контроля выгрузки из сепаратора ВД; 12 – редуктор регулировки давления до себя; 13 – ротаметр; 14 – пробоприемник; 15 – вентиль для входа H_2 ; 16 – вентиль для подачи сырья; 17 – вентиль для промывки насоса; 18 – вентиль для выгрузки из СВД; 19 – вентиль для выгрузки из СНД.

В трубчатый реактор с внутренним диаметром 8 мм загружали 0.2 ± 0.0005 г катализатора (фракция 0.25–0.5 мм), разбавленного карбидом кремния в соотношении 1:2. Сырье подавалось насосом (4) из мерной бюретки (3) в реактор (6) и смешивалось с водород, подаваемым через редуктор (2) из баллона (1). Смесь жидких и газообразных продуктов охлаждалась водяным холодильником (7) и поступала в сепаратор высокого давления (9), после чего выгружалась из сепаратора низкого давления (10). Эксперименты выполняли при постоянном содержании ДБТ (2 масс. %),

нафталина (3 масс. %) и диметилдисульфида (1 масс. % серы), варьируя лишь концентрацию додекановой кислоты (0, 0.6, 1, 3 и 5 мас. %) или гваякола (0, 1, 3 и 5 мас. %). Условия гидроочистки: температура 340°C, давление 3.0 МПа, объемная скорость подачи сырья 17 ч⁻¹, соотношение Н₂:сырье = 700 нл/л. Отбор проб катализата из сепаратора низкого давления проводили в течение 10-12 ч для оценки дезактивации с интервалом в 1 ч. Анализ химического состава проводили на газовом хроматографе Кристалл-5000 (капиллярная колонка OV-101). Расчет составов выполняли методом внутренней нормализации с учетом суммы площадей образовавшихся продуктов, исходных веществ и внутреннего стандарта – *n*-гексадекана. Продукты реакции идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии на приборе GCMC-QP2010 Ultra (Shimadzu). Все исследованные каталитические системы показывали стационарные значения активности и селективности после 5 – 6 ч ведения процесса.

Селективность маршрутов декарбонилирования и декарбоксилирования по отношению к гидрированию в ГДО додекановой кислоты $S_{C_{11}/C_{12}}$ (рисунок 2.3 [190]) оценивали по формуле:

$$S_{C_{11}/C_{12}} = \frac{C_{\text{ундекан}} + C_{\text{ундецен}}}{C_{\text{додекан}}} \quad (2.10)$$

где $C_{\text{ундекан}}$, $C_{\text{ундецен}}$, $C_{\text{додекан}}$ – содержание ундекана, ундецена и додекана, соответственно, масс. %.

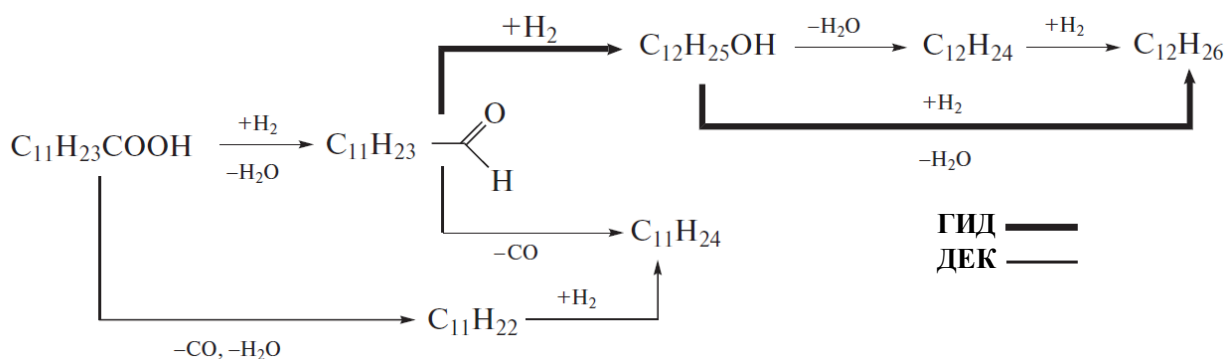


Рисунок 2.3 – Схема ГДО додекановой кислоты

Конверсию гваякола $x_{\text{Гва}}$ рассчитывали по формуле:

$$x_{\text{Гва}} = \frac{C_{\text{Гва}}^0 - C_{\text{Гва}}}{C_{\text{Гва}}^0} \cdot 100\%, \quad (2.11)$$

где $C_{\text{Гва}}^0$ – концентрация гваякола в модельной смеси, % масс.; $C_{\text{Гва}}$ – концентрация гваякола в продуктах реакции, % масс.

Степень удаления кислорода x_{HDO} оценивали как конверсию гваякола и кислородсодержащих продуктов реакции ГДО (рисунок 2.4) [191]:

$$x_{\text{HDO}} = \left(1 - \frac{(n_{\text{PhOH}} + n_{\text{Cre}} + n_{\text{Cyc}} + 2 \cdot (n_{\text{Gua}} + n_{\text{Cat}} + n_{\text{MeCat}}))}{2 \cdot n_{\text{Gua}}^0} \right) \cdot 100\%, \quad (2.12)$$

где $n_{\text{Гва}}^0$ и $n_{\text{Гва}}$ – количество гваякола в сырье и продуктах, моль; n_{PhOH} , n_{Cre} , n_{Cyc} , n_{Cat} , n_{MeCat} – количество фенола, крезолов, циклогексанола, пирокатехина и метилпирокатехина в продуктах, соответственно, моль.

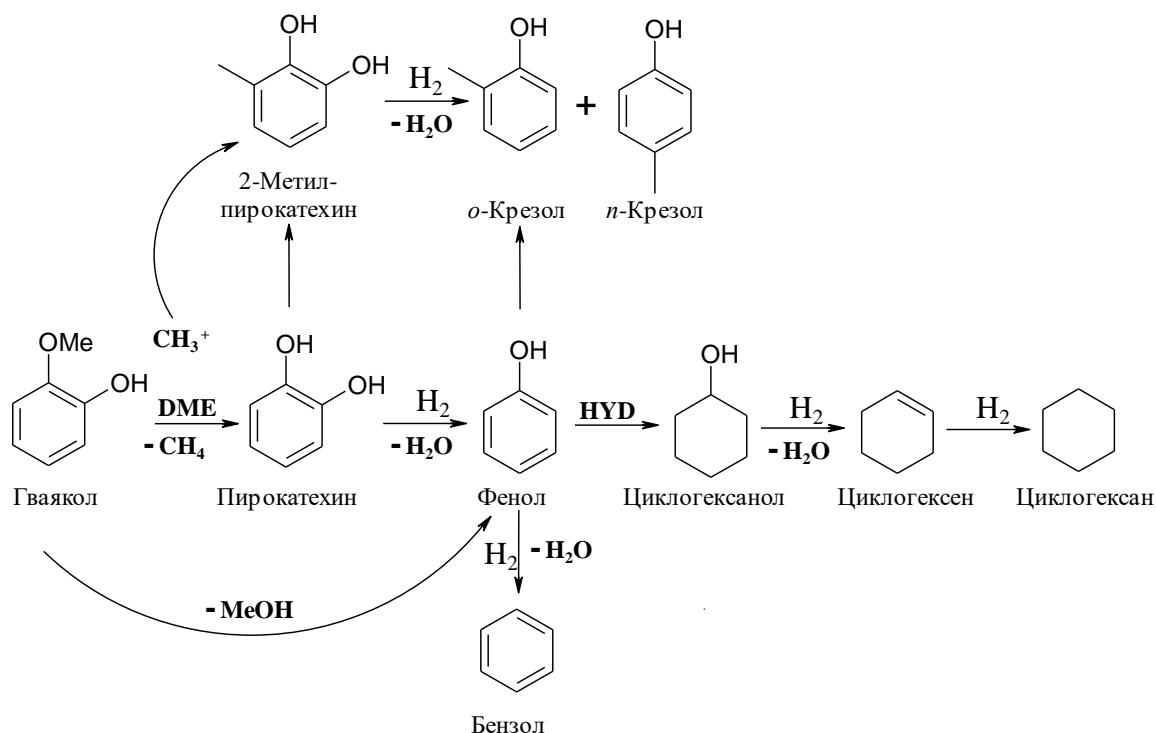


Рисунок 2.4 – Схема основных маршрутов реакции ГДО гваякола.

Селективность протекания реакций ГДО $S_{\text{Phe/Cat}}$ была рассчитана как отношение продуктов, образованных путем гидрогенолиза $\text{C}_{\text{аром}}\text{-O}$ связей

(фенол, крезолы, бензол, циклогексанол, циклогексен и циклогексан) к концентрации пирокатехина и его производных (рисунок 2.4) с использованием следующего уравнения [192]:

$$S_{\text{Phe/Cat}} = \frac{C_{\text{Phe}} + C_{\text{Cre}} + C_{\text{Cyc}} + C_{\text{H}}}{C_{\text{Cat}} + C_{\text{MeCat}}}, \quad (2.13)$$

где C_{Phe} , C_{Cre} , C_{Cyc} and C_{H} – концентрации (мол. %) фенола, крезолов, циклогексанола и продуктов, не содержащих кислород (бензол, циклогексен и циклогексан), соответственно; C_{Cat} , C_{MeCat} – концентрация (мол. %) пирокатехина и метилпирокатехина в гидрогенизате.

Константы скорости ГДС ДБТ, ГИД нафталина и ГДО гваякола и додекановой кислоты, рассчитывали по уравнению псевдопервого порядка, учитывая многократный избыток водорода [193]:

$$k = -\frac{F}{W} \ln(1 - x / 100), \quad (2.14)$$

где F – расход компонента (ДБТ, гваякол, нафталин, додекановая кислота), г/с; W – масса катализатора, г; x – конверсия компонента или степень ГДО, %.

2.3.2 Каталитические свойства в модельных реакциях гидрирования и гидрогенолиза сера-, кислородосодержащих соединений

Исследование каталитической активности синтезированных образцов массивных катализаторов на основе сульфидов переходных металлов проводили в автоклаве R-201(рисунок 2.5).



Рисунок 2.5 – Автоклав R-201 для исследования каталитической активности синтезированных образцов.

Реактор автоклава снабжен мешалкой с магнитной муфтой, предназначенной для работы во взрывопожароопасных и токсичных средах, а также при производстве материалов повышенной чистоты, поскольку отсутствует необходимость применять смазочные материалы внутри перемешивающего устройства. На крышке реактора размещены выпускные и впускные вентили, а также предохранительный клапан, манометр и электронный датчик давления.

Автоклав может быть использован для проведения различных химических процессов при температуре до 550°C и давлении до 220 бар. В зависимости от требуемых условий процесса, нужная температура внутри рубашки задается при помощи электрического нагревателя (максимально возможная температура 600°C), управление которым осуществляется с помощью специального блока контроля. Охлаждающий змеевик служит для быстрого охлаждения при переходе с одной рабочей температуры на другую,

а также для предотвращения перегрева системы в случае возникновения неполадок. Отбор жидких проб катализата осуществляется с помощью трубки пробоотборника с фильтром на конце для предотвращения попадания частиц катализатора в систему.

Каталитические свойства синтезированных образцов исследовали в реакциях гидрогенолиза модельных гетероатомных соединений: ГДС ДБТ и ГДО ОК. В автоклав загружали 0.25 г исследуемого образца катализатора и 150 мл модельной смеси. В качестве сырья использовали смесь ОК (5 мас. %), диметилдисульфида (1 мас. % серы) в толуоле, внутренним стандартом являлся изооктан (1 мас. %) или смесь ДБТ (0,86 мас. %) в толуоле, внутренним стандартом являлся гексадекан (1 мас. %). Сульфидирование образцов катализаторов проводили в отдельном проточном кварцевом реакторе газовой смесью $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (10 % об. H_2S) при 400°C в течение 4 ч, после чего катализатор выгружался в реакционную смесь в главбоксе без контакта с воздухом, после чего система продувалась 8 раз водородом для удаления следов кислорода. Каталитические испытания проводили при $T=300^\circ\text{C}$, $P=6.0\text{МПа}$ и скорости перемешивания 300 об/мин. Отбор жидких образцов катализата осуществляли каждый 1 ч в течение примерно 10 ч с последующей идентификацией их химического состава методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе «Кристалл-5000» (кварцевая капиллярная колонка с привитой фазой OV-101). Продукты реакции идентифицировали по временам удерживания коммерчески доступных соединений и методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra.

Константу скорости ГДС ДБТ рассчитывали по уравнению псевдопервого порядка, учитывая избыток H_2 :

$$k_{\text{ГДС}} = -\frac{m_{\text{ДБТ}}}{m_{\text{кат}} \cdot t} \cdot \ln(1 - x_{\text{ГДС}}/100), \quad (2.15)$$

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

Продуктами ГДС ДБТ были бифенил, образующийся по маршруту прямого обессеривания ДБТ, а также циклогексилбензол и дициклогексил, которые образуются по маршруту предварительного ГИД, как показано на рисунке 2.6.

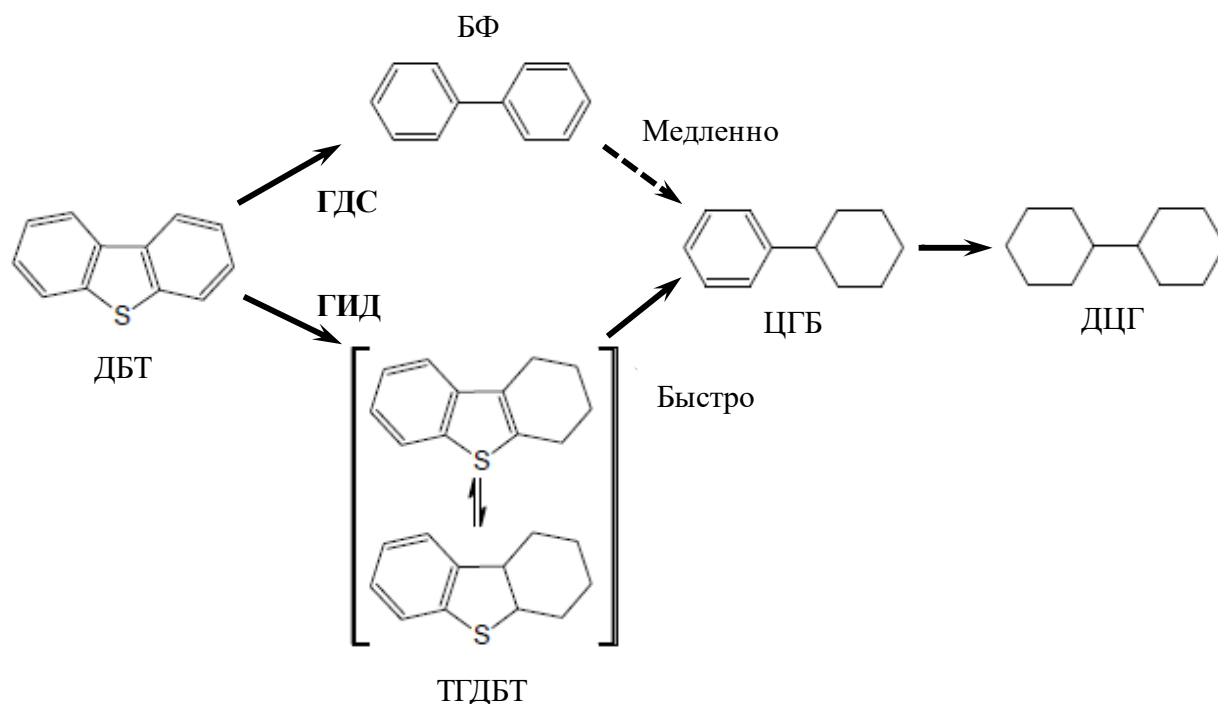


Рисунок 2.6 – Схема ГДС дибензотиофена (ДБТ – дибензотиофен; ТГДБТ – тетрагидродибензотиофен; БФ – бифенил; ЦГБ – циклогексилбензол; ДЦГ – дициклогексил).

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

$$S_{\text{гид}/(\text{гид}+\text{гдс})} = \frac{C_{\text{ЦГБ}} + C_{\text{ДЦГ}}}{C_{\text{БФ}} + C_{\text{ЦГБ}} + C_{\text{ДЦГ}}} \quad (2.16)$$

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

Частоту оборотов (ТОФ) (с^{-1}) в исследуемых реакциях на активных центрах катализаторов определяли по формуле:

$$\text{TOF}_{\text{ГДС}} = \frac{n_{\text{ДБТ}} \cdot x_{\text{ДБТ}}}{n_{\text{Mo}} \cdot t \cdot D} \quad (2.17)$$

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

В ГДО ОК селективность $S_{\text{ГИД}/(\text{ГИД}+\text{ДЕК})}$ рассчитывали как долю продуктов, полученных по маршруту ГИД, от суммы концентраций продуктов, образованных как путем декарбоксилирования или декарбонилирования, так и ГИД (рисунок 2.7), по следующей формуле:

$$S_{\text{ГИД}/(\text{ГИД}+\text{ДЕК})} = \frac{\sum C_{18}}{\sum C_{18} + \sum C_{17}} \quad (2.18)$$

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

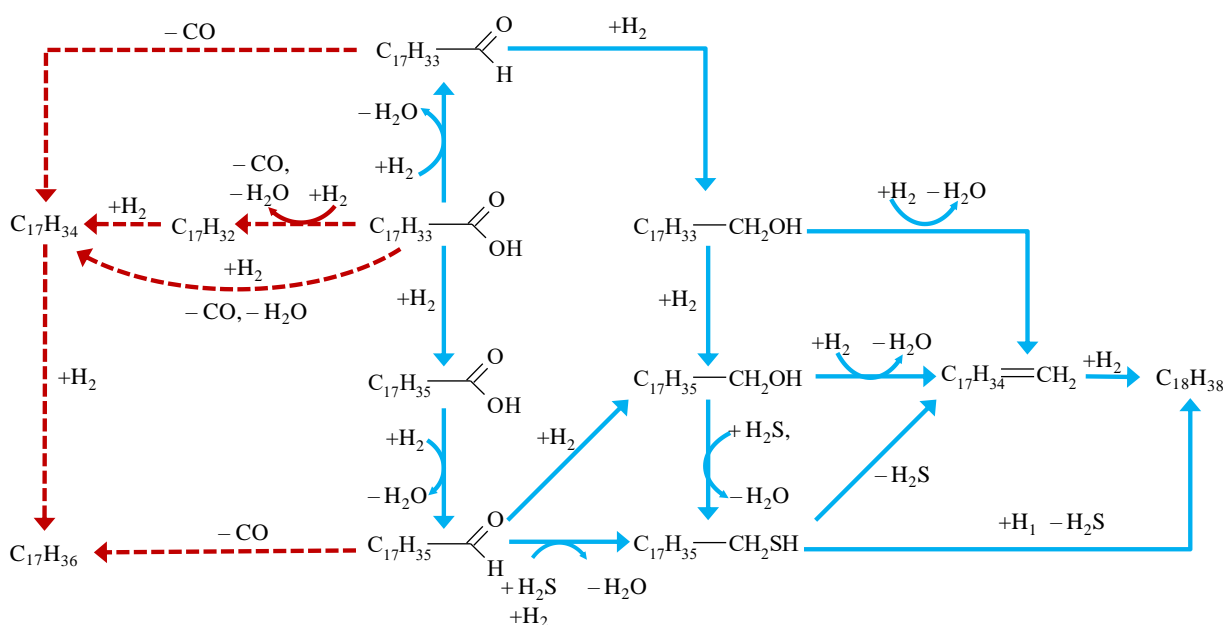


Рисунок 2.7 – Основные маршруты реакции ГДО ОК

(пунктиром показан маршрут ДЕК, а прямой линией – маршрут ГИД).

Степень удаления кислорода $x_{\text{ГДО}}$ (%) оценивали как отношение суммы углеводородов без кислорода, к исходному количеству ОК:

$$x_{\text{ГДО}} = \frac{\sum n_{\text{H}}}{n_{\text{OK}}^0} \cdot 100\%, \quad (2.19)$$

где n_{OK}^0 – количество ОК в сырье, моль; n_{H} – количество соединений, не содержащих кислород, моль.

Константу скорости ГДО ОК рассчитывали по уравнению:

$$k_{\text{ГДО}} = -\frac{m_{\text{OK}}}{m_{\text{кат}} \cdot t} \cdot \ln(1 - x_{\text{ГДО}}/100), \quad (2.20)$$

где m_{OK} – масса ОК, г; $m_{\text{кат}}$ – масса катализатора, г; $x_{\text{ГДО}}$ – степень удаления кислорода, %; t – время контакта, с.

Активность катализаторов изучали также в проточной установке с микрореактором в совместно протекающих реакциях ГДО гваякола (модельного соединения бионефти) или додекановой кислоты, ГДС ДБТ и ГИД нафталина в присутствии массивного и нанесенных катализаторов для определения конкурентного ингибирующего влияния кислородсодержащих соединений на протекание целевых реакций ГДС и ГИД. Кажущиеся константы адсорбции находили, используя модель Ленгмюра-Хиншельвуда.

2.3.3 Гидроочистка смеси дизельной фракции и отработанного растительного масла

Лучшие катализаторы тестировали в гидроочистке ПДФ (9600 ppm S) и совместной гидроочистке смеси ПДФ и свежего или отработанного подсолнечного масла (до 25 % масс.) в условиях лабораторной проточной установки.

Сульфидирование синтезированных катализаторов проводили в условиях лабораторной проточной установки, состоящей из блока подготовки сырья и H_2 ,

реакторного блока и блока стабилизации (рисунок 2.8). Комплектация и уровень автоматизации установки позволяют определять основные свойства катализаторов: активность, селективность и стабильность в процессе гидроочистки нефтяных фракций и остатков, а также моделировать различные условия процессов и технологические схемы. Водород из баллона через запорный вентиль ВЗ.1, регулятор давления РПС. 1, запорный вентиль ВЗ.2 и противопыльный фильтр подается на регулятор расхода газа РРГ1. Далее водород через запорный клапан ВЗ.3, через обратный клапан (ОК), предохранительный клапан (ПК) смешивается с сырьем, поступающим из сырьевой емкости с помощью жидкостного насоса. Водородо-сырьевая смесь поступает в реакторный блок, состоящий из реактора, электрической печи (трехзонной) и системы обратных клапанов. Реакторный блок снабжен контролирующей термопарой, расположенной в слое катализатора. Для лучшей теплопередачи от стенки реактора к сырью в испарителе сделаны специальные каналы, увеличивающие поверхность теплообмена для испарения, подогрева и перемешивания исходных реагентов. В верхней части реактора расположен слой инертного материала для дальнейшего испарения сырья и смешения его паров с водородом. В средней зоне реактора размещается катализатор, разбавленный карборундом. Блок разделения продуктов состоит из прямоточного холодильника, сепаратора высокого давления и сепаратора низкого давления. После разделения продуктов в сепараторе высокого давления конденсат сливается через регулирующий клапан КР.2 в сепаратор низкого давления СНД. Газовые продукты выходят из сепаратора высокого давления СВД через боковой штуцер, клапан запорный КЗ.2, редуктор обратного давления РДС, поступали в трёхходовой вентиль, с помощью которого часть газовых продуктов отправлялись на анализ в газовый хроматограф, остальное в абсорбер, газовый счетчик для контроля выходящего газа и, далее, в вытяжную вентиляцию. Абсорбер заполнен 15% раствором NaOH. Из нижней части сепаратора низкого давления периодически отбирался гидрогенизат для анализа.

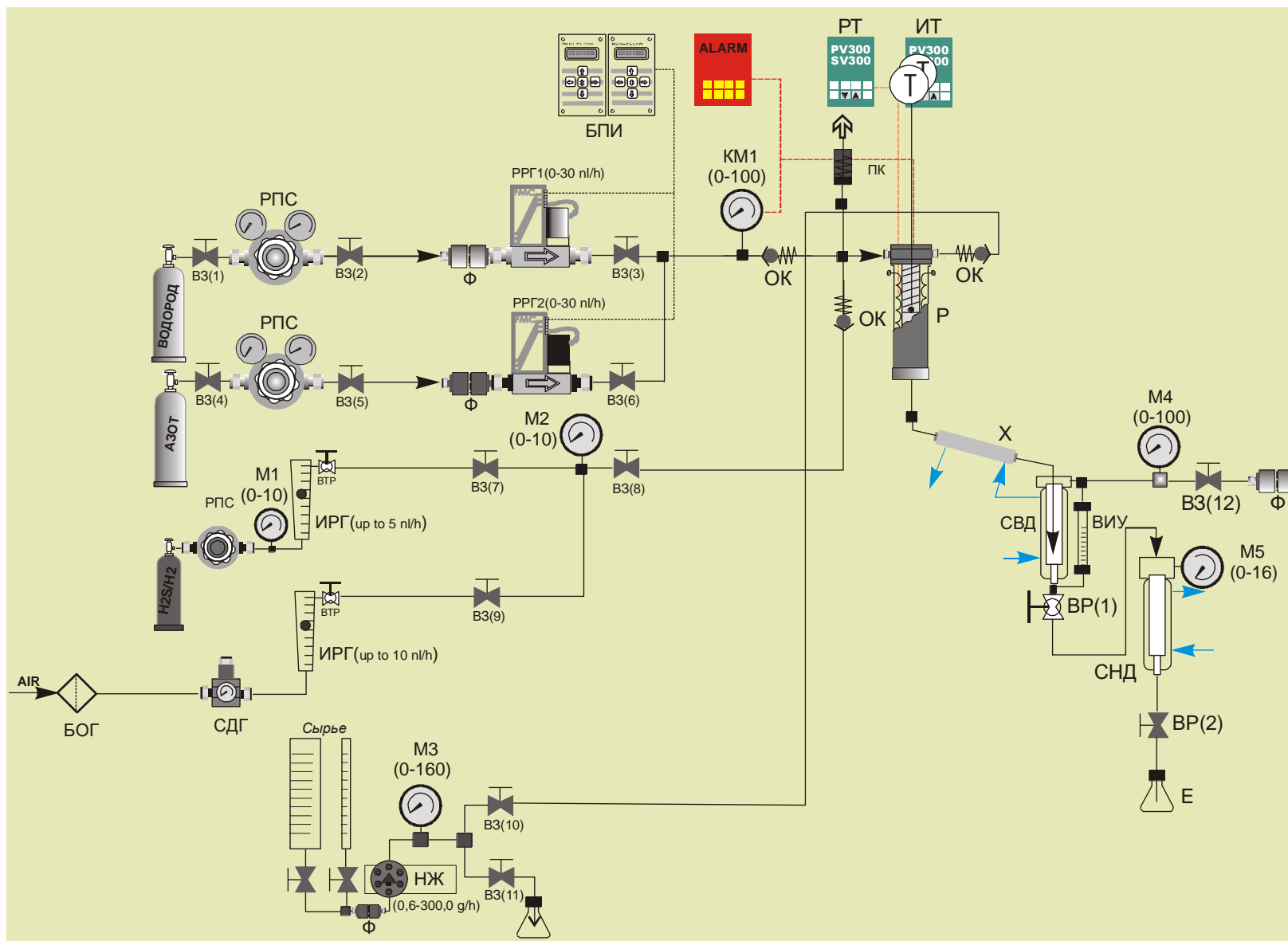


Рисунок 2.8 – Технологическая схема проточной установки испытания катализаторов гидроочистки

Испытания проводили при температуре 340°C; давлении H_2 4 – 5 МПа; ОСПС 1, 2, 4 и 7 ч⁻¹; соотношении H_2 /сырье 500 нл/л; объеме загруженного катализатора (пакета катализаторов) 4 см³. Содержание серы в гидрогенизатах определяли с помощью анализатора Multi EA 5000.

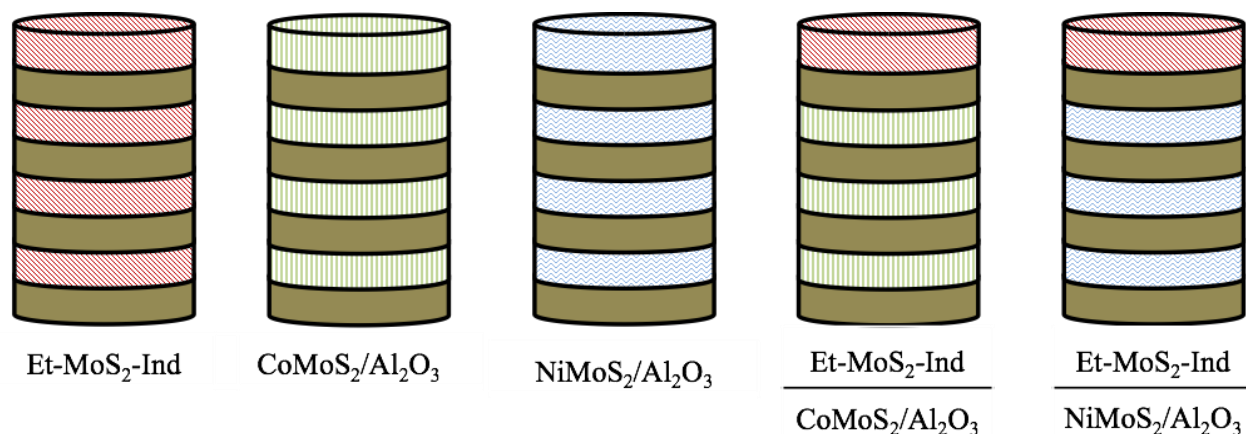


Рисунок 2.9 – Схема послойной загрузки реактора

Наличие остаточных триглицеридов в гидрогенизатах определяли методом ИК-спектроскопии на приборе Avatar 360. Для определения оптимального типа катализатора и способа загрузки реактора было проведено 5 отдельных экспериментов (рисунок 2.9): 1) загрузка массивного катализатора Et-MoS₂-Ind; 2) загрузка катализатора CoMoS₂/Al₂O₃, 3) загрузка катализатора NiMoS₂/Al₂O₃, 4) загрузка Et-MoS₂-Ind на верхний слой и CoMoS на нижний слой в объемном соотношении 1/3, 5) загрузка Et-MoS₂-Ind на верхний слой и NiMoS на нижний слой в объемном соотношении 1/3.

2.4 Методы исследования сырья и продуктов

Качественный и количественный состав продуктов реакций определяли по временам удерживания коммерчески доступных веществ методами на капиллярной колонке с привитой фазой OV-101 хроматографа «Кристалл-5000» и хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010 Ultra.

Анализ состава углеводородного газа проводили на программно-аппаратном комплексе Хроматек-Аналитик на базе газового хроматографа «Кристалл-5000.2». Хроматограф оснащен двумя капиллярными колонками Supel-Q™ PLOT и Carboxen™ 1010 PLOT с детекторами по теплопроводности.

Для гидрогенизатов и исходного сырья и определяли фракционный состав, содержание серы, плотность, температуру застывания, температуру вспышки в закрытом тигле, кинематическую вязкость, содержание ароматических углеводородов. Пикнометрическим методом при 20 °С определяли плотность [194].

Фракционный состав – на приборе АРНС-9 в соответствии с [195]. Содержание насыщенных, моно-, ди- и триароматических соединений в образцах определяли методом ВЭЖХ на приборе Prominence 20 и на спектрофотометре UV-1700 [196]. Разделение ВЭЖХ проводили на колонке со сверхсшитым полистиролом, в качестве подвижной фазы использовали смесь изопропанол – дихлорметан 4:1. Детектирование проводили на рефрактометрическом и УФ-детекторах ($\lambda = 254$ нм).

Содержание серы определяли на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре EDX800HS. Для количественного определения микросодержаний азота и серы использовали анализатор Multi EA 5000. Температуру застывания определяли по ГОСТ 20287-91 [197].

Определение жирнокислотного состава проводили путем переэтерификации ОРМ метиловым спиртом и последующим анализом образовавшихся метиловых эфиров жирных кислот на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010 Ultra (колонка Restek Rtx-5ms, гелий).

Молекулярно-массовое распределение алканов было определено на хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000 (колонка HP-ULTRA 2).

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ГИДРОГЕНОЛИЗА КИСЛОРОД- И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ МАССИВНЫХ И НАНЕСЕННЫХ СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Каталитические свойства массивных и нанесенных MoS₂-содержащих катализаторов зависят как от их текстурных свойств, так и от морфологических характеристик MoS₂ частиц активной фазы. Настоящая глава посвящена изучению влияния метода синтеза массивных и нанесенных катализаторов на их физико-химические и каталитические свойства. В разделе 3.1 обсуждаются физико-химические свойства приготовленных образцов катализаторов; в разделе 3.2 – их каталитическая активность в гидроочистке модельных кислород- и серосодержащих соединений. Рассматриваются взаимосвязи структуры частиц активной фазы катализаторов с их каталитическим поведением. Обсуждаются возможные причины установленных закономерностей.

3.1 Физико-химические свойства полученных катализаторов

Серия массивных катализаторов была приготовлена с использованием различных методов, кратко представленных в таблице 3.1. Нанесенные промотированные и непромотированные катализаторы синтезированы пропиткой по влагоемкости носителей Al₂O₃ или C/Al₂O₃ растворами фосфорномолибденовой кислоты и цитрата кобальта или никеля.

Таблица 3.1 – Методы синтеза массивных и нанесенных катализаторов.

Катализатор	Метод синтеза
Ref-MoS ₂	Термическое разложение ТТМА в кварцевом реакторе в токе H ₂ S/H ₂
Et-MoS ₂ Et-MoS ₂ /C Et-MoS ₂ -Ind	Удаление носителя Al ₂ O ₃ с помощью плавиковой кислоты
4-MoS ₂ 14-MoS ₂	Термическое разложение ТТМА в автоклаве при различных давлениях водорода
Trit-MoS ₂ Chit-MoS ₂	Термическое разложение ТТМА в присутствии органических добавок в автоклаве
MoS ₂ /FeS	Нанесение на микрочастицы FeS оболочки из MoS ₂
MoS ₂ /Al ₂ O ₃ MoS ₂ /C/Al ₂ O ₃ 12-MoS ₂ /Al ₂ O ₃ 19-MoS ₂ /Al ₂ O ₃ CoMoS ₂ /Al ₂ O ₃ CoMoS ₂ /C/Al ₂ O ₃ NiMoS ₂ /Al ₂ O ₃	Пропитка по влагоемкости носителя Al ₂ O ₃ или C/Al ₂ O ₃ растворами фосфорномолибденовой кислоты и цитрата кобальта (никеля)

РФА и CHNS анализы образцов в сульфидированной форме подтвердил почти стехиометрический химический состав MoS₂-содержащих катализаторов (таблица 3.2), а также отсутствие следовых количеств алюминия и фтора после травления плавиковой кислотой HF.

Таблица 3.2 – Элементный состав синтезированных катализаторов

Катализатор	Содержание, масс. %			$\frac{S}{Mo}$	$\frac{Co}{Mo}$	$\frac{Ni}{Mo}$	$\frac{P}{Mo}$
	N	C	H				
Ref-MoS ₂	0.4	1.1	0.07	1.8	-	-	-
Et-MoS ₂	0.3	2.2	0.61	1.8	-	-	-
Et-MoS ₂ /C	0.3	5.9	0.67	2.0	-	-	-
Et-MoS ₂ -Ind	-	-	-	2.2	0.06	-	-
4-MoS ₂	1.0	10.5	0.25	1.8	-	-	-

Катализатор	Содержание, масс. %			$\frac{S}{Mo}$	$\frac{Co}{Mo}$	$\frac{Ni}{Mo}$	$\frac{P}{Mo}$
	N	C	H				
14-MoS ₂	1.5	6.0	0.32	2.1	-	-	-
Trit-MoS ₂	2.4	31.3	0.65	2.0	-	-	-
Chit-MoS ₂	1.2	7.5	0.42	2.0	-	-	-
MoS ₂ /FeS	0.9	3.2	0.33	2.0	-	-	-
MoS ₂ /Al ₂ O ₃	-	0.1	-	1.8	-	-	0.14
MoS ₂ /C/Al ₂ O ₃	-	1.8	-	2.0	-	-	0.12
12-MoS ₂ /Al ₂ O ₃	-	-	-	2.1	-	-	-
19-MoS ₂ /Al ₂ O ₃	-	-	-	2.3	-	-	-
CoMoS ₂ /Al ₂ O ₃	-	-	-	2.1	0.40	-	-
CoMoS ₂ /C/Al ₂ O ₃	-	-	-	1.9	0.47	-	-
NiMoS ₂ /Al ₂ O ₃	-	-	-	2.0	-	0.58	-

На рисунке 3.1 показаны типичные ПЭМ ВР микрофотографии катализаторов. Черные нитевидные полосы соответствуют слоям кристаллитов MoS₂, межплоскостное расстояние в которых близко к 0.65 нм. Для нанесенных катализаторов наиболее характерны одно- и двухслойные частицы, а для массивных чаще встречаются многослойные частицы дисульфида молибдена.

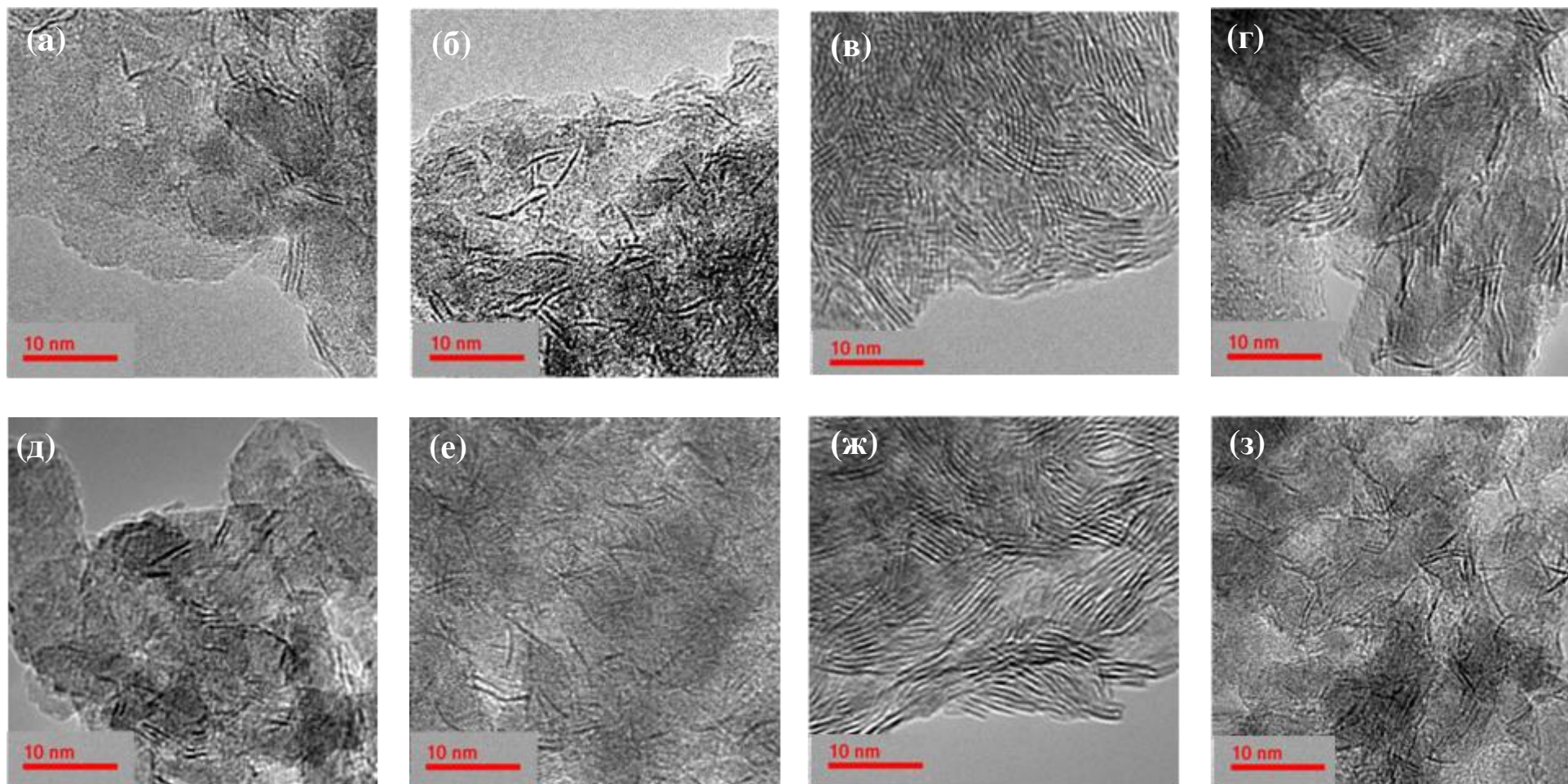


Рисунок 3.1 – ПЭМ-снимки некоторых массивных и нанесенных катализаторов:

$\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (а), $\text{CoMoS}_2/\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (б), Ref-MoS_2 (в), $19\text{-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (г),

$\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (д), $\text{MoS}_2/\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (е), Et-MoS_2 (ж), $\text{Et-MoS}_2/\text{C}$ (з).

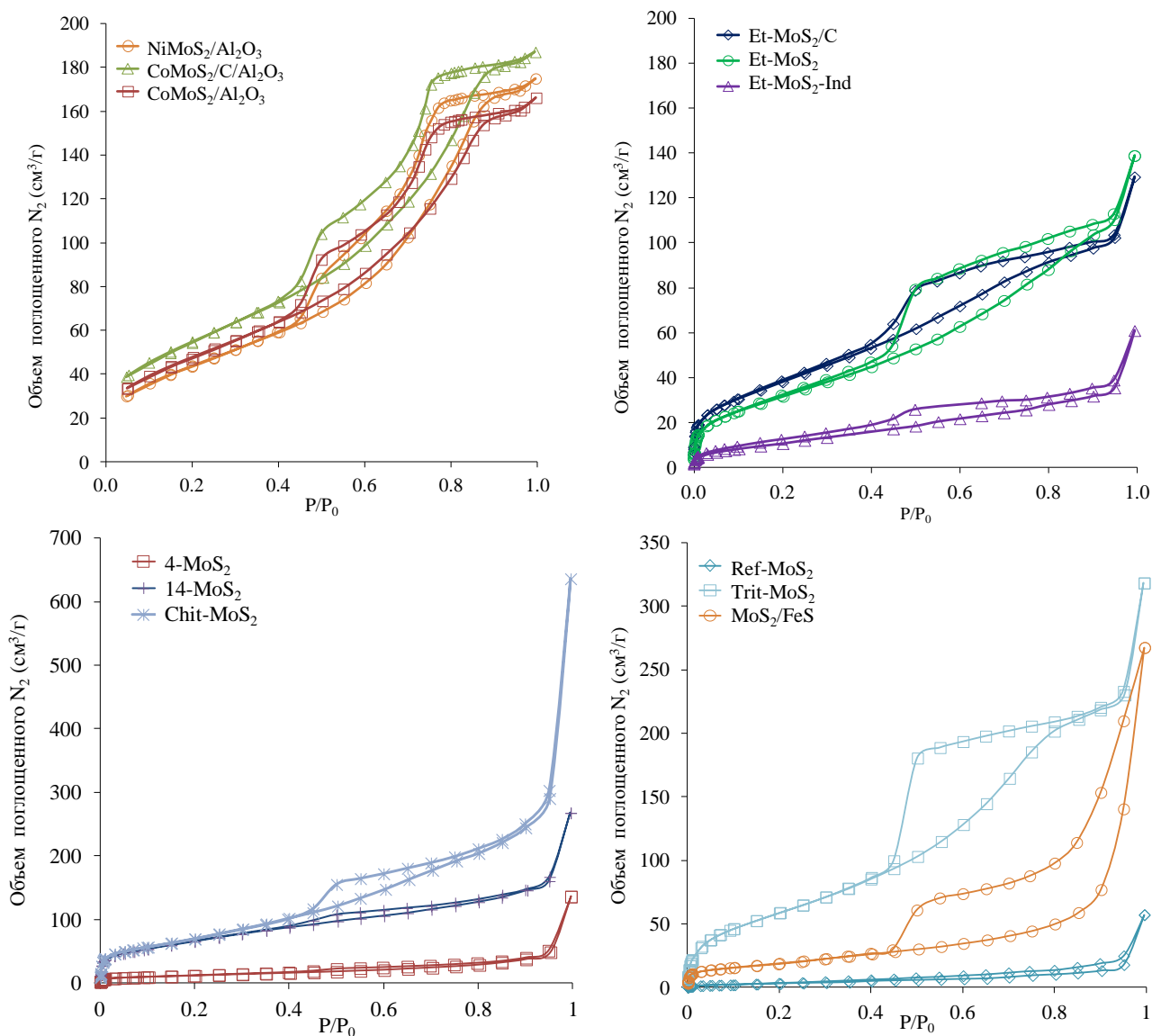


Рисунок 3.2 – Кривые адсорбции-десорбции азота при 77 К для некоторых массивных и нанесенных катализаторов

На рисунке 3.2 показаны кривые адсорбции-десорбции азота на некоторых изученных массивных и нанесенных катализаторах, соответствующие изотермам типа IV со ступенчатой десорбцией выше относительного давления 0.4, что характерно для мезопористых материалов. Петля гистерезиса на кривых адсорбции-десорбции катализатора Ref-MoS₂ соответствует типу H3, характерному для материалов с плоскопараллельной организацией частиц. В свою очередь, петля гистерезиса образцов NiMoS₂/Al₂O₃, MoS₂/Al₂O₃ относится к наиболее характерному для оксида алюминия типу H4. Катализатор Et-MoS₂ показал наличие петли гистерезиса, сочетающей в себе признаки типа H2 и H4,

отвечающей наличию одновременно цилиндрических и бутылкообразных пор, с большими полостями различного эффективного размера. Кроме того, полученные катализаторы сильно отличаются по величине удельного объема пор от 0.09 до 0.97 см³/г. Результаты определения текстурных характеристик массивных и нанесенных катализаторов представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Текстурные характеристики синтезированных катализаторов

Катализатор	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г	Объем пор, имеющих радиус, %			
			< 20 Å	20-40 Å	40-85 Å	>85 Å
Ref-MoS ₂	11	0.09	5	10	14	71
Et-MoS ₂	121	0.21	59	15	12	14
Et-MoS ₂ /C	143	0.17	70	7	6	16
Et-MoS ₂ -Ind	44	0.09	36	4	14	46
4-MoS ₂	41	0.20	8	7	20	65
14-MoS ₂	241	0.34	68	9	7	15
Trit-MoS ₂	231	0.54	73	5	8	13
Chit-MoS ₂	275	0.97	75	7	6	11
MoS ₂ /FeS	45	0.15	11	11	13	65
12-MoS ₂ /Al ₂ O ₃	213	0.64	40	42	10	8
19-MoS ₂ /Al ₂ O ₃	200	0.60	40	43	9	8
MoS ₂ /Al ₂ O ₃	184	0.55	41	42	9	8
MoS ₂ /C/Al ₂ O ₃	176	0.52	35	46	11	7
CoMoS ₂ /Al ₂ O ₃	175	0.25	45	38	14	3
CoMoS ₂ /C/Al ₂ O ₃	170	0.23	33	48	15	4
NiMoS ₂ /Al ₂ O ₃	162	0.28	31	51	15	3

Среди приготовленных катализаторов образец Chit-MoS₂ имеет наибольшую площадь поверхности, а массивный катализатор Ref-MoS₂ – наименьшую. Как правило, нанесенные (массивные) катализаторы имеют гораздо меньшую площадь поверхности, чем нанесённые катализаторы [198]. Вытравливание носителя из непромотированного MoS₂/Al₂O₃ катализатора позволило получить массивный образец Et-MoS₂, площадь поверхности которого более чем в 10 раз выше по сравнению с массивным дисульфидом молибдена Ref-MoS₂, синтезированным традиционным методом – термическим разложением тетрамолибдата аммония. Различия в площади поверхности массивных катализаторов могут быть связаны с тем, что в процессе получения Ref-MoS₂ из ТТМА происходит спекание частиц MoS₂ под воздействием высоких температур. В свою очередь, синтез Et-MoS₂ путем вытравливания носителя при мягких условиях (40 °C) позволяет сохранить объем пор.

Слои MoS₂ в кристаллите связаны слабыми Ван-Дер-Ваальсовыми взаимодействиями между соседними S-S слоями и могут иметь различное взаимное расположение, образуя 1T/2H/3R типы MoS₂ [199] (рисунок 3.3).

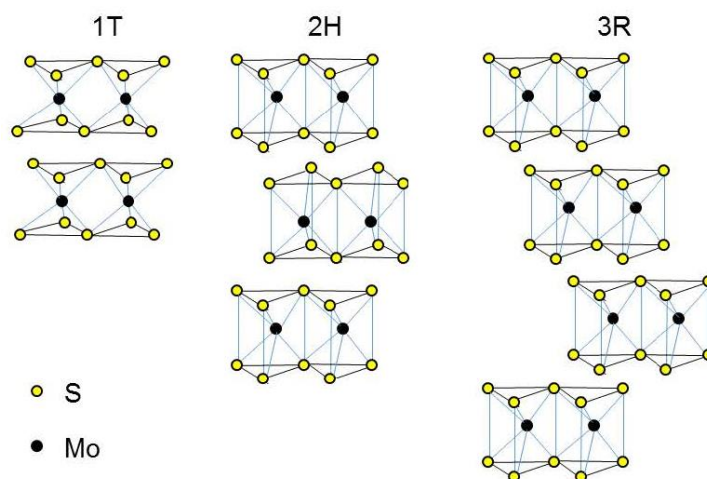


Рисунок 3.3 – Схематическая иллюстрация структуры различных типов MoS₂

На рисунке 3.4 показаны дифрактограммы массивных катализаторов. Только 2H-MoS₂ фаза наблюдалась во всех массивных катализаторах, за исключением образца MoS₂/FeS с пиками фазы FeS. Фаза 2H-MoS₂

характеризуется четырьмя хорошо разрешенными пиками при $14,4^\circ$, $33,5^\circ$, 40° и $58,6^\circ$, которые можно индексировать как отражения 002, 100, 103 и 110 2D гексагональной структуры (JCPDS 37-1492).

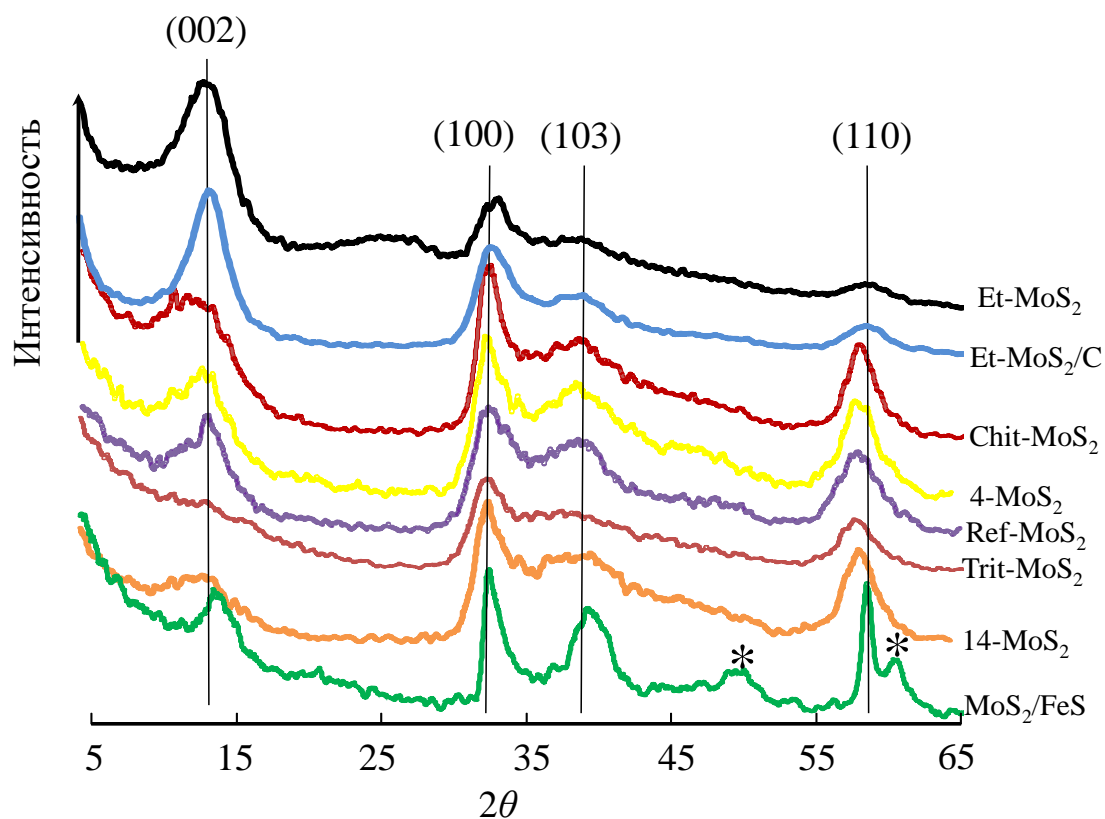


Рисунок 3.4 – Дифрактограммы синтезированных массивных катализаторов.

(*) показана FeS фаза.

Морфологические характеристики кристаллитов активной фазы, полученные в результате статистической обработки ПЭМ ВР снимков и расчета с использованием уравнения Дебая-Шеррера по данным РФА, приведены в таблице 3.4. Наблюдаемые различия в морфологических характеристиках, полученных методами РФА и ПЭМВР, могут быть связаны с тем, что для метода РФА при размере анализируемых частиц в диапазоне 2-5 нм эффекты искажения кристаллической структуры и аморфизации могут приводить к искажению дифракционных пиков, в то время как метод ПЭМ ВР позволяет оценивать размер частиц с точностью не менее 0.3 нм. Размеры частиц варьируются в широком диапазоне от 3.0 до 5.3 нм. Среднее количество плит в кристаллитах менялось от 1.7 до 3.7.

Таблица 3.4 – Морфология частиц активной фазы приготовленных катализаторов

Катализатор	Средняя длина частиц активной фазы (нм)		Среднее число слоев MoS ₂ в упаковке		Распределение частиц по длине (отн. %)						Распределение частиц по числу слоев в упаковке (отн. %)			
	ПЭМВР	РФА	ПЭМВР	РФА	<2 нм	2–4 нм	4–6 нм	6–8 нм	8–10 нм	>10 нм	1	2	3	>4
Ref-MoS ₂	3.9	7.0	2.9	4.0	21	39	23	10	3	4	23	19	20	38
Et-MoS ₂	5.3	4.5	3.7	2.5	6	33	33	14	7	7	0	10	25	65
Et-MoS ₂ /C	6.4	5.2	3.8	3.0	0	24	22	19	13	22	0	15	28	57
Et-MoS ₂ -Ind	4.9	-	3.1	-	7	35	37	12	6	2	2	22	30	46
4-MoS ₂	11.3	6.4	4.1	3.0	0	1	5	8	20	67	0	0	10	90
14-MoS ₂	5.4	7.5	2.7	4.7	10	32	31	12	6	9	9	33	26	32
Trit-MoS ₂	14.4	6.6	3.8	3.5	0	1	1	6	8	83	0	8	21	71
Chit-MoS ₂	-	9.0	-	2.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MoS ₂ /FeS	22.4	22.8	3.1	3.7	0	2	3	11	6	77	0	3	23	75
MoS ₂ /Al ₂ O ₃	4.7	-	2.0	-	5	35	39	21	-	-	35	53	10	2
MoS ₂ /C/Al ₂ O ₃	5.3	-	2.6	-	2	36	48	14	-	-	20	58	18	4
12-MoS ₂ /Al ₂ O ₃	3.4	-	1.6	-	9	64	24	3	-	-	54	36	8	3
19-MoS ₂ /Al ₂ O ₃	4.2	-	1.5	-	4	48	34	11	3	1	58	32	8	2
CoMoS ₂ /Al ₂ O ₃	2.4	-	1.4	-	38	55	6	1	-	-	60	28	9	3
CoMoS ₂ /C/Al ₂ O ₃	2.5	-	1.5	-	41	51	7	1	-	-	71	23	5	1
NiMoS ₂ /Al ₂ O ₃	3.0	-	1.7	-	16	50	25	6	2	2	43	35	14	8

Результаты проведения ТПВ образцов массивных катализаторов представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Результаты ТПВ для образцов массивных катализаторов

Образец	Пик № 1		Пик № 2		Пик № 3		Сумма
	°С	мкмоль/г	°С	мкмоль/г	°С	мкмоль/г	мкмоль/г
Ref-MoS ₂	174	298	-	-	508	261	558
Et-MoS ₂	165	304	-	-	529	231	535
Et-MoS ₂ /C	169	143	-	-	549	15	158
4-MoS ₂	182	443	-	-	529	426	869
14-MoS ₂	168	280	-	-	540	291	571
Trit-MoS ₂	165	142	-	-	617	78	220
Chit-MoS ₂	232	418	-	-	573	134	551
MoS ₂ /FeS	286	510	332	456	589	777	1743

Кривые ТПВ сульфидированных массивных катализаторов показаны на рисунке 3.5. Первый пик восстановления при 150–340 °С соответствует восстановлению S₂²⁻ групп на краях плит MoS₂ [200, 201].

Области пиков восстановления сильно различаются, что указывает на разное потребление водорода и реакционную способность. Профили ТПВ также показывают, что на позиции максимумов пиков влияет структура и метод синтеза массивного MoS₂ катализатора. Максимумы ТПВ пиков в области температур 165-200°С существенно не различались, за исключением образца Chit-MoS₂. Для катализатора Chit-MoS₂ основной пик наблюдался при 232 °С, что указывает на более низкую восстанавливаемость Chit-MoS₂ по сравнению с другими катализаторами. Самые низкие температуры восстановления наблюдали для катализаторов Trit-MoS₂ и Et-MoS₂ (165 °С).

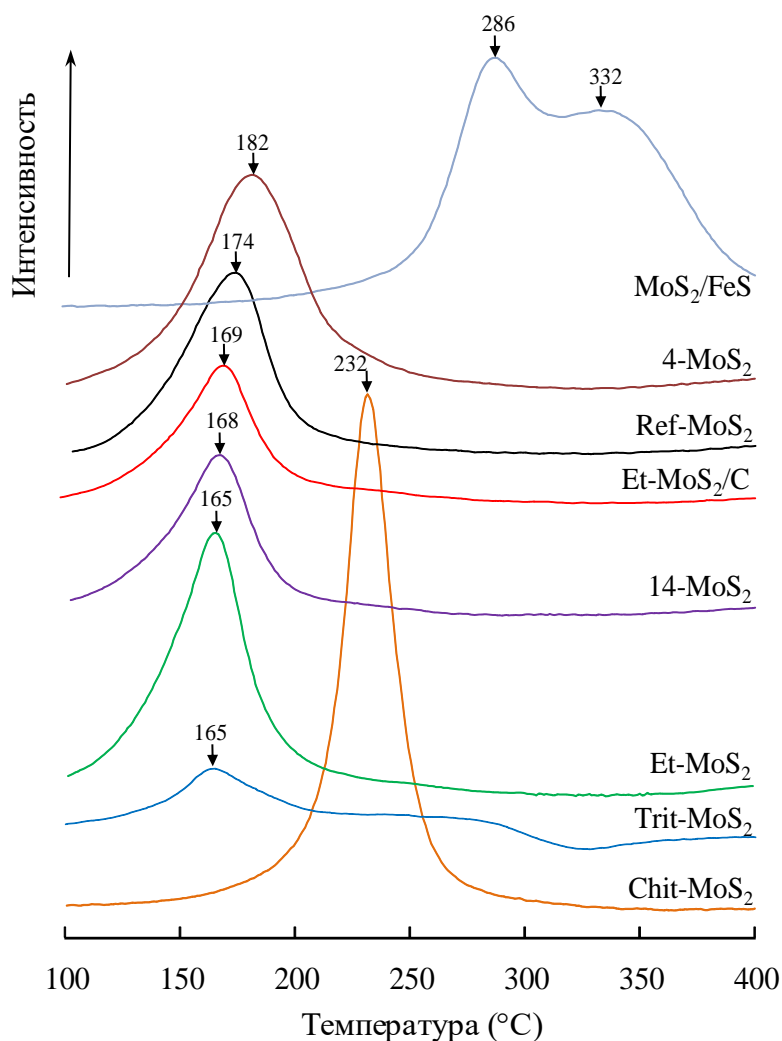


Рисунок 3.5 – Кривые ТПВ массивных катализаторов

Для определения химического состава частиц на поверхности массивных и нанесенных катализаторов была выполнена деконволюция сигналов РФЭ-спектров (рисунок 3.6) с помощью программы CasaXPS Version 2.3.16. Фотоэлектронный был разложен на главный пик и несколько сателлитов, при этом относительная площадь сателлитов, энергия связи и ширина пика на половине высоты (**ШПВ**) связаны определенными математическими зависимостями с соответствующими характеристиками главного пика. Для устранения ошибок, связанных с возникающим в ходе анализа эффектом подзарядки, ШПВ и энергию связи калибровали по Al2p (для нанесенных катализаторов) и C1S линиям, соответственно. Разложение

пигов производили в соответствии с параметрами, которые были ранее определены в работах [185, 186, 202].

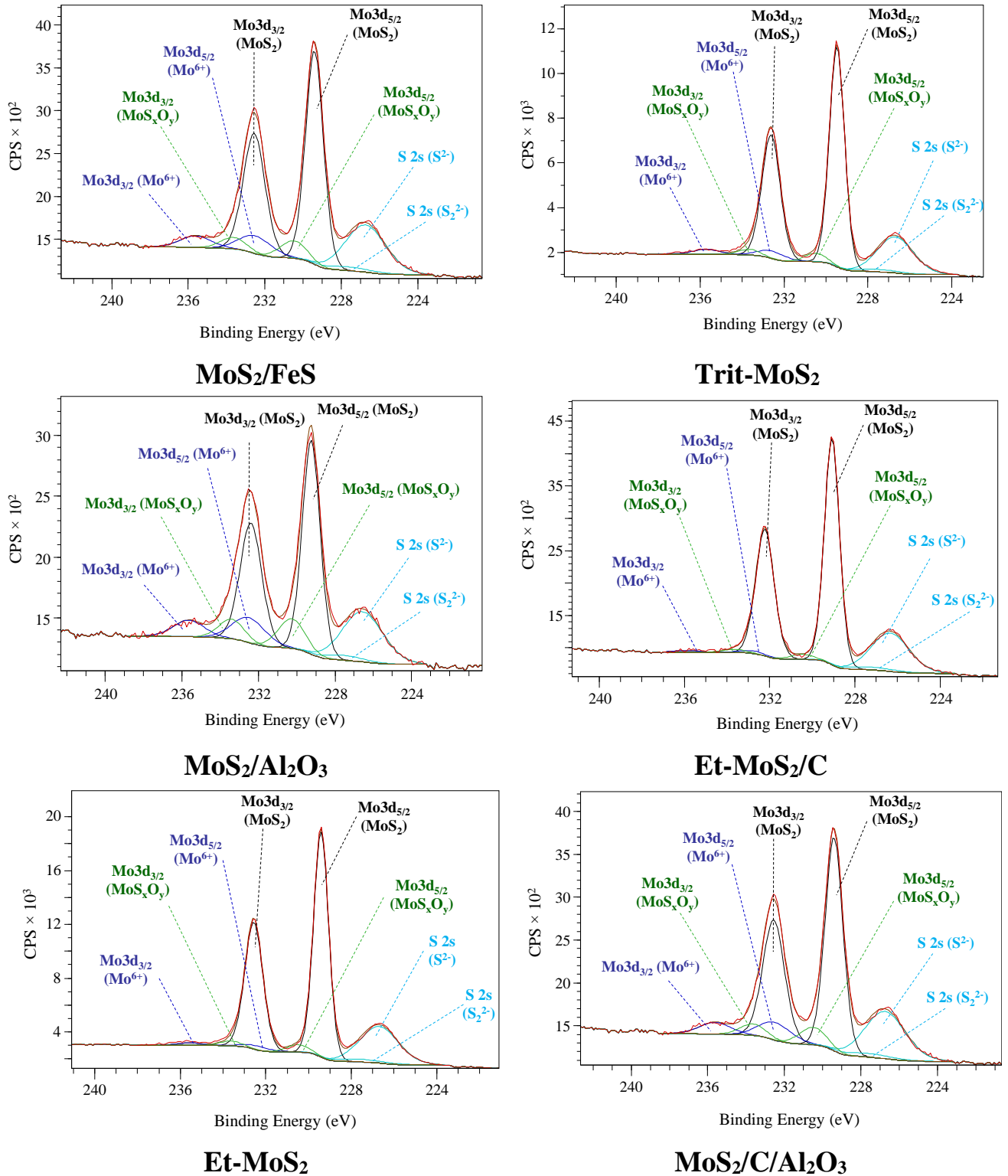


Рисунок 3.6 – РФЭС спектры некоторых массивных и нанесенных катализаторов.

Записанные РФЭ-спектры содержат характерные для дисульфида молибдена MoS_2 в диапазоне 220-240 эВ главные пики $\text{Mo } 3d_{5/2}$ и $\text{Mo } 3d_{3/2}$ при 229 и 232 эВ, соответственно. Также наблюдались характерные для оксисульфидных частиц молибдена MoS_xO_y пики с энергией связи 230.0 и 233.4 эВ и частиц Mo^{6+} (Мо в оксидном окружении) с энергией связи 232.5 и 235.6 эВ. Пики с энергиями связи 226.1 эВ и 161.6 эВ соответствует атомам серы S 2s и S 2p, соответственно. В таблице 3.6 представлены энергии связей основных пиков.

Таблица 3.6 – Энергии связей (эВ), измеренные методом РФЭС для молибденовых и сульфидных частиц на поверхности некоторых массивных и нанесенных катализаторов

Катализатор	Энергии связей (эВ)		Содержание MoS_2 (отн. %)
	$\text{Mo } 3d_{5/2}$	S 2p _{3/2}	
Ref- MoS_2	229.5	162.4	100
Et- MoS_2	229.4	162.3	93
Et- MoS_2/C	229.1	161.9	95
Trit- MoS_2	229.6	162.4	90
MoS_2/FeS	229.1	161.9	86
$\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	229.4	162.2	71
$\text{MoS}_2/\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$	229.2	162.1	79

Результаты разложения РФЭС спектров полученных катализаторов свидетельствуют о том, что вытравливание носителя катализаторов в процессе синтеза массивных образцов приводит к растворению оксидов молибдена, присутствующих на поверхности, и обогащению содержания MoS_2 (таблица 3.6). Также было подтверждено отсутствие в массивных катализаторах плавиковой кислоты и фосфора.

3.2 Изучение реакций гидрогенолиза кислород- и серосодержащих соединений в присутствии массивных катализаторов

3.2.1 Влияние кислородсодержащих соединений на глубину и селективность гидропревращений дибензотиофена и нафталина на массивных и нанесенных Co(Ni)MoS_2 катализаторах

Результаты определения конверсии ДБТ и нафталина на $\text{Co(Ni)MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах при добавлении в сырье кислородсодержащих ингибиторов различной концентрации, а также степень превращения самих ингибиторов в совместной гидроочистке представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Конверсии субстратов при гидроочистке смеси ДБТ + нафталин в присутствии ингибиторов на Ref- MoS_2 катализаторе

Ингибитор	Концентрация ингибитора, масс. %	Конверсия, %			
		ДБТ	нафталина	гваякола (x_{HDO})*	додекановой кислоты ($S_{\text{C11/C12}}$)**
-	0	82	80	-	-
Гваякол	1	72	73	96 (69)	-
	3	53	63	95 (76)	-
	5	48	56	93 (78)	-
Додекановая кислота	0.6	79	79	-	91 (0.22)
	1	73	75	-	87 (0.19)
	3	67	71	-	77 (0.14)
	5	65	69	-	69 (0.13)

* - в скобках указаны значения степени ГДО;

** - в скобках указаны значения селективности маршрута декарбоксилирования

Добавление изученных ингибиторов в сырье приводило к снижению конверсии и ДБТ, и нафталина вследствие конкурентной адсорбции кислородсодержащих соединений и продуктов их гидрокаталитических превращений (H_2O , CO и т.д.) на активных центрах – ребрах MoS_2 . Конверсия гваякола достигает практически 100 %, однако степень удаления кислорода составляла 69-78 %. ГДО гваякола может протекать по основному маршруту деметилирования с разрывом связи $\text{O}-\text{CH}_3$ и образованием пирокатехина и его производных или путем деметоксилирования с разрывом связи $\text{C}_{\text{аром}}-\text{O}$ и образованием метанола и фенола. После чего могут образоваться бензол, о- и п-крезолы и циклогексанол, который далее превращается в циклогексан и циклогексен.

Конверсия додекановой кислоты варьировалась от 91 до 69 %, понижаясь при увеличении ее концентрации в сырье, т.е. наблюдался эффект самоингибирования, при этом отношение образовавшихся линейных алканов $\text{C}_{11}/\text{C}_{12}$ менялось от 0.22 до 0.13, что в десятки раз ниже по сравнению с промотированными нанесенными катализаторами [203].

Кинетика ГДС [204] может быть описана уравнением Ленгмюра-Хиншельвуда с двумя разными типами активных центров для адсорбции H_2 и ДБТ:

$$r_{\text{ГДС}} = k \frac{K_{\text{ДБТ}} C_{\text{ДБТ}}}{1 + K_{\text{ДБТ}} C_{\text{ДБТ}} + K_{\text{H}_2\text{S}} C_{\text{H}_2\text{S}}} \cdot \frac{K_{\text{H}} C_{\text{H}}}{1 + K_{\text{H}} C_{\text{H}}}, \quad (3.1)$$

где k – константа скорости ГДС ДБТ; $K_{\text{ДБТ}}$, $K_{\text{H}_2\text{S}}$, K_{H} – константы адсорбции ДБТ, H_2S и H_2 ; $C_{\text{ДБТ}}$, $C_{\text{H}_2\text{S}}$, C_{H} – концентрации ДБТ, H_2S и H_2 .

При значительном избытке H_2 $K_{\text{H}} C_{\text{H}} \gg 1$ и уравнение (3.1) преобразуется к виду:

$$r_{\text{ГДС}} = k \frac{K_{\text{ДБТ}} C_{\text{ДБТ}}}{1 + K_{\text{ДБТ}} C_{\text{ДБТ}} + K_{\text{H}_2\text{S}} C_{\text{H}_2\text{S}}}, \quad (3.2)$$

Из-за того, что H_2S значительно сильнее адсорбируется, чем ДБТ, т.е. $1 + K_{\text{H}_2\text{S}}C_{\text{H}_2\text{S}} \gg K_{\text{ДБТ}}C_{\text{ДБТ}}$, то получаем:

$$r_{\text{ДБТ}} = k \frac{K_{\text{ДБТ}}C_{\text{ДБТ}}}{1 + K_{\text{H}_2\text{S}}C_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (3.3)$$

В условиях эксперимента произведение $K_{\text{H}_2\text{S}}C_{\text{H}_2\text{S}}$ является величиной постоянной, поэтому константу скорости ГДС ДБТ можно выразить как:

$$k_{\text{ДБТ}} = k \frac{K_{\text{ДБТ}}}{1 + K_{\text{H}_2\text{S}}C_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (3.4)$$

и скорость реакции ГДС ДБТ подчиняется псевдо-первому порядку:

$$r_{\text{ДБТ}} = k_{\text{ДБТ}} \cdot C_{\text{ДБТ}}, \quad (3.5)$$

где $k_{\text{ДБТ}}$ – кажущаяся константа скорости, с^{-1} ; $C_{\text{ДБТ}}$ – концентрация ДБТ.

В присутствии кислород-содержащего ингибитора скорость реакции ГДС ДБТ описывается уравнением Ленгмюра-Хиншельвуда [128, 204, 205]:

$$r_{\text{ДБТ}} = k'_{\text{ДБТ}} \cdot C_{\text{ДБТ}} = \frac{k_{\text{ДБТ}} \cdot C_{\text{ДБТ}}}{1 + K_{\text{Инг}}^n \cdot C_{\text{Инг}}^n}, \quad (3.6)$$

где $C_{\text{Инг}}$ – начальная концентрация ингибитора, кПа $K_{\text{Инг}}$ – кажущаяся константа адсорбции ингибитора, кПа^{-1} , n – показатель степени. Тогда, используя уравнения (3.5) и (3.6), получим:

$$\frac{r_{\text{ДБТ}}}{r'_{\text{ДБТ}}} = \frac{k_{\text{ДБТ}}}{k'_{\text{ДБТ}}} = 1 + K_{\text{Инг}}^n P_{\text{Инг}}^n \quad (3.7)$$

Методом наименьших квадратов с использованием экспериментальных и расчетных данных находили $K_{\text{Инг}}$ и n по уравнению (3.7). Коэффициент корреляции был равен $R^2 \geq 0.98$. Аналогичный подход был использован для реакции ГИД нафталина. Зависимость экспериментальных и расчетных значений степени ингибирования реакций ГДС ДБТ ($k'_{\text{ДБТ}}/k_{\text{ДБТ}}$) и ГИД нафталина ($k'_{\text{Нафт}}/k_{\text{Нафт}}$) на синтезированных катализаторах представлены на рисунке 3.7.

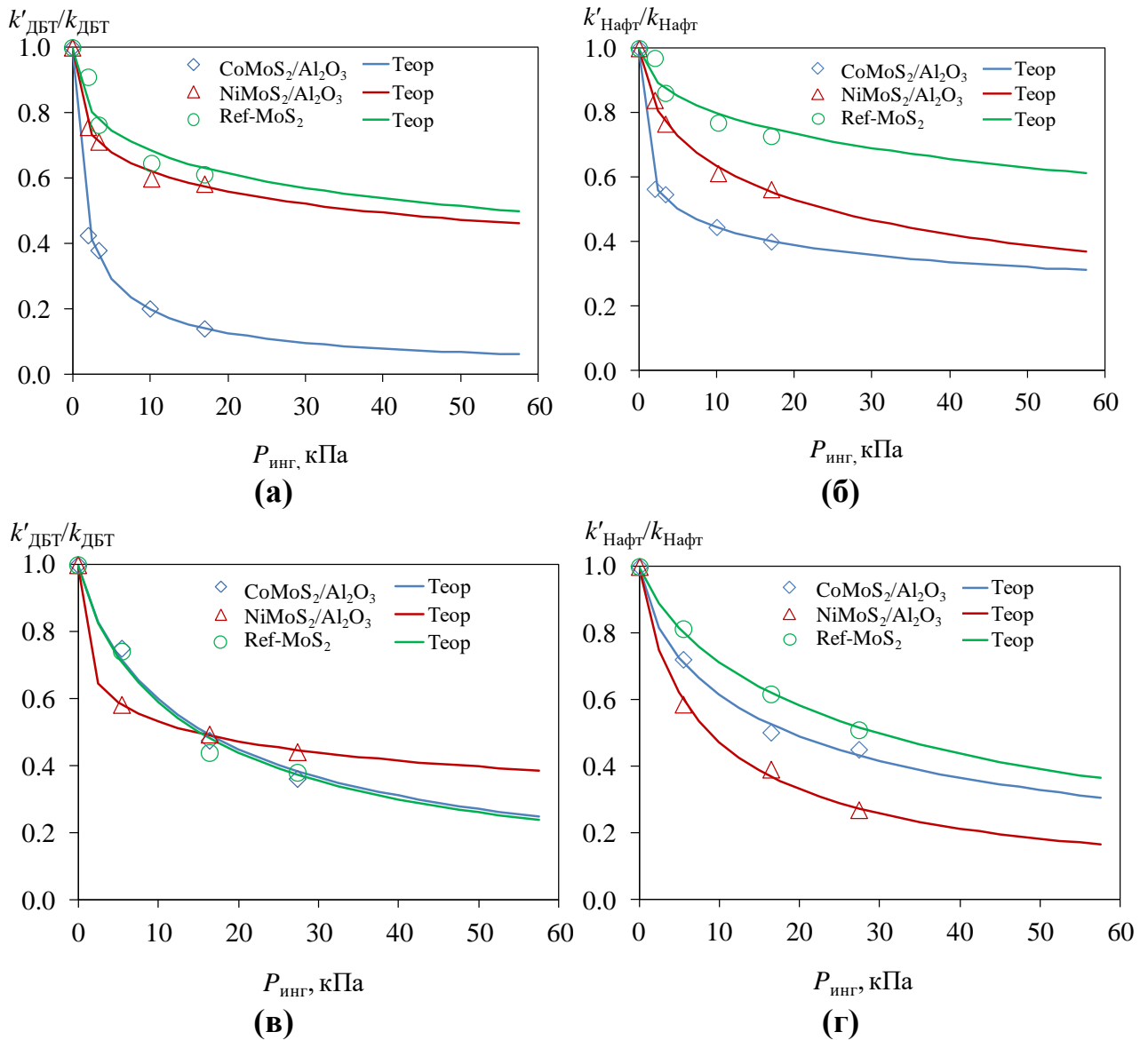


Рисунок 3.7 – Зависимость степени ингибирования ГДС ДБТ и ГИД нафталина от парциального давления ингибитора: додекановой кислоты (а, б) или гваякола (в, г). Маркеры – экспериментальные данные, линии – расчетные.

$K_{\text{инг}}$ додекановой кислоты в ГДС ДБТ достаточно близки для катализаторов $\text{NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и Ref-MoS_2 , но заметно отличаются от $\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора, а для гваякола $K_{\text{инг}}$ сопоставимы для всех трех катализаторов. В случае с ГИД нафталина $K_{\text{инг}}$ додекановой кислоты выше на $\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе, а для гваякола на $\text{NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе. Кроме того, для ГИД нафталина, значения $K_{\text{инг}}$ для додекановой кислоты и гваякола имеют минимальные значения для массивного Ref-MoS_2 (таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Значения кажущихся констант адсорбции и показателей степеней ингибиторов реакций ГДС ДБТ и ГИД нафталина

Катализатор	Гваякол				Додекановая кислота			
	ГДС ДБТ		ГИД нафталина		ГДС ДБТ		ГИД нафталина	
	<i>n</i>	<i>K_{инг}</i> , кПа ⁻¹	<i>n</i>	<i>K_{инг}</i> , кПа ⁻¹	<i>n</i>	<i>K_{инг}</i> , кПа ⁻¹	<i>n</i>	<i>K_{инг}</i> , кПа ⁻¹
CoMoS ₂ /Al ₂ O ₃ *	0.86	0.063	0.73	0.053	0.76	0.636	0.33	0.197
NiMoS ₂ /Al ₂ O ₃ *	0.34	0.068	0.86	0.113	0.37	0.026	0.62	0.041
Ref-MoS ₂	0.87	0.066	0.84	0.036	0.45	0.019	0.53	0.005

* результаты воспроизведены из кандидатской диссертации Сальникова В.А. [203]

Travert с соавт. [206], используя данные ИК- спектроскопии адсорбированного СО, провели исследование различий в свойствах активной фазы NiMoS и CoMoS и определили, что СО прочнее адсорбируется на CoMoS центрах, чем на NiMoS, что говорит о более сильном ингибировании каталитических свойств CoMo катализаторов.

Badawi и др. [207] на основании результатов ИК-спектроскопии адсорбированного СО, ПЭМ и расчёта электронной структуры методом теории функционала плотности (DFT) изучали влияние воды на устойчивость сульфидных нанесенных Мо и CoMo-катализаторов. Добавление воды незначительно снижает каталитическую активность в ГДО 2-этилфенола. Данный эффект частично обратим для непромотированных Мо катализаторов и полностью обратим для CoMo-катализаторов. Результаты исследования ИК-спектроскопии адсорбированного СО показывают, что вода при температуре реакции приводит к значительному изменению количества активных центров непромотированных молибденовых катализаторов, а для активных центров промотированных кобальтовых катализаторов влияние воды менее заметно и полностью обратимо. По результатам анализа снимков ПЭМ ВР сульфидных нанесенных Мо и CoMo-катализаторов авторы [207]

констатируют, что вода в условиях реакции приводит к снижению средней длины частиц активной фазы непротитированных катализаторов и практически не оказывает влияния на морфологию частиц активной фазы CoMoS катализаторов. Анализ данных, полученных методом DFT расчетов, показал, что протитированные кобальтом активные центры на ребрах кристаллитов MoS₂ более стабильны в присутствии воды.

На основании изложенных экспериментальных фактов авторы [207] делают вывод, что в присутствии воды для непротитированных Mo-катализаторов наблюдается изменение морфологии частиц активной фазы MoS₂ и структуры активных центров за счет потери значительного количества краевых атомов серы. В то время как протитированные кобальтом активные центры менее чувствительны к отравлению водой из-за того, что атомы кобальта могут препятствовать замене атома серы на атом кислорода. Поэтому кобальт в реакциях ГДО оказывает не только промотирующий эффект (увеличивает активность катализаторов), но также стабилизирующий эффект (стабилизирует активную фазу в присутствии воды).

Установленные в работе [203] степени ингибирования ГДС ДБТ гваяколом и додекановой кислотой на CoMoS₂/Al₂O₃ катализаторе совпадают с результатами Brunet [128]. Согласно рисунку 3.7 устойчивость катализаторов к присутствию додекановой кислоты в ходе ГДС ДБТ уменьшается в ряду Ref-MoS₂ > NiMoS₂/Al₂O₃ > CoMoS₂/Al₂O₃. Более высокая устойчивость массивного катализатора Ref-MoS₂ по сравнению с нанесенными катализаторами может быть связана с более слабой адсорбцией на непротитированных активных центрах и ярко выраженной гидрирующей активностью, приводящей к уменьшенному образованию СО.

На основании обнаруженных зависимостей массивные непротитированные катализаторы на основе MoS₂ представляются наиболее перспективными для использования в ходе совместной гидроочистки растительного и нефтяного углеводородного сырья.

3.2.2 Исследование реакции гидродесульфуризации дибензотиофена

Каталитические свойства массивных и нанесенных катализаторов исследовали в автоклаве (300 мл). В качестве сырья использовали смесь ДБТ (0.86 мас. %) в толуоле, внутренним стандартом являлся гексадекан (1 мас. %). Константы скорости $k_{ГДС}$ и значения TOF для массивных и нанесенных катализаторов приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Каталитические свойства MoS_2 катализаторов в ГДС ДБТ

Катализатор	$S_{Гид/(Гид+ГДС)}^*$		$k_{ГДС} \times 10^4$ (c^{-1})*	TOF $\times 10^4$ (c^{-1})*
	Конверсия 10 %	Конверсия 30 %		
Ref- MoS_2	0.68	0.83	0.99 (± 0.04)	11.0 (± 0.4)
Et- MoS_2	0.80	0.86	2.98 (± 0.10)	41.2 (± 1.4)
Et- MoS_2/C	0.79	0.84	1.75 (± 0.05)	33.0 (± 1.1)
4- MoS_2	0.77	0.80	1.46 (± 0.04)	48.5 (± 1.6)
14- MoS_2	0.82	0.88	0.71 (± 0.02)	13.4 (± 0.4)
Trit- MoS_2	0.67	0.77	0.54 (± 0.01)	35.4 (± 1.2)
Chit- MoS_2	0.50	0.66	0.41 (± 0.06)	9.6 (± 0.30)
MoS_2/FeS	0.68	0.76	0.35 (± 0.03)	16.5 (± 0.5)
MoS_2/Al_2O_3	0.55	0.62	0.29 (± 0.01)	13.5 (± 0.2)
$MoS_2/C/Al_2O_3$	0.58	0.64	0.39 (± 0.01)	20.3 (± 0.3)

формулы расчета представлены в разд. 2.3.2, $k_{ГДС}$ (2.15), $S_{Гид/(Гид+ГДС)}^$ (2.16) и TOF (2.17)

Число TOF для вытравленных катализаторов было в 2-3 раз выше, чем у нанесенных систем. Также значения селективности $S_{Гид/(Гид+ГДС)}$ и $k_{ГДС}$ для массивных катализаторов были значительно выше аналогичных значений для непрототированных нанесенных Mo/Al_2O_3 и $Mo/C/Al_2O_3$ катализаторов.

Наиболее высокое значение константы скорости ГДС ДБТ было определено для массивного катализатора Et-MoS₂, а наиболее низкое – для непротированного нанесенного Mo/Al₂O₃.

На рисунке 3.8 показана зависимость частоты оборотов (TOF) в ГДС ДБТ, нормированной на количество краевых центров (на обручах и гранях) плит в MoS₂, для массивных и нанесенных катализаторов от средней длины и среднего числа слоев в кристаллите MoS₂. Катализаторы с более высоким средним числом слоев, низкой средней длиной и минимальным количеством азота имели максимальные значения TOF в ГДС ДБТ. Зависимость селективности маршрута предварительного гидрирования $S_{\text{Гид}}/(\text{Гид}+\text{ГДС})$ от морфологии частиц активной фазы показана на рисунке 3.8. Более высокая селективность была достигнута при минимальных значениях L и N и наименьшем содержании азота в катализаторах.

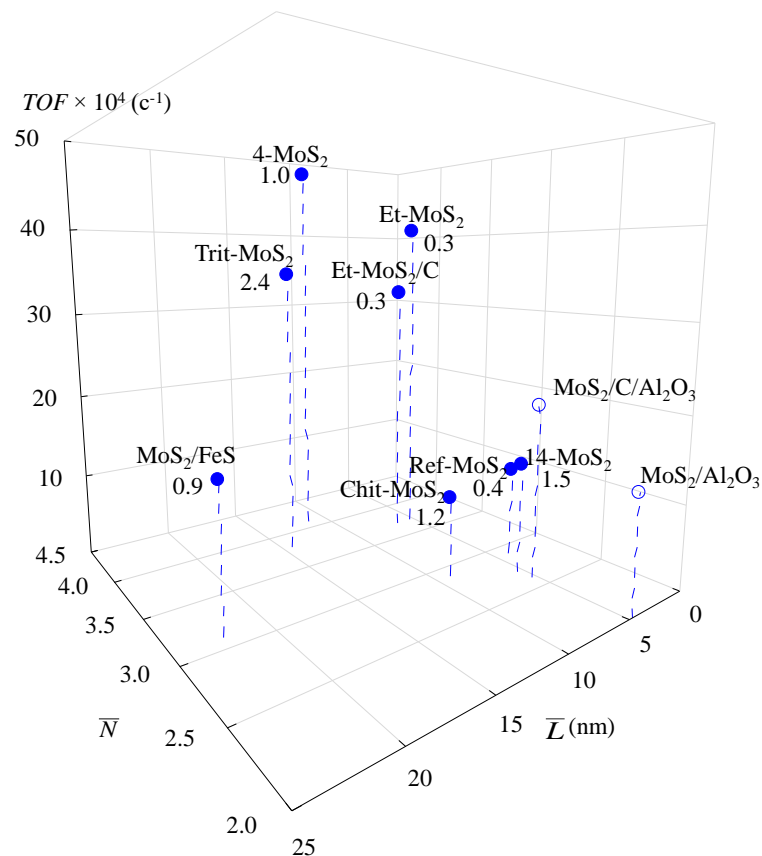


Рисунок 3.8 – 3D диаграмма зависимости частоты оборотов в ГДС ДБТ TOF от средней длины и количества слоев в MoS₂. (Цифры рядом с обозначением катализатора показывают содержание азота в масс. %).

Взаимосвязь между селективностью маршрута предварительного гидрирования и длиной, числом слоев в упаковке частиц MoS_2 согласуется с «реберно-обручевой» моделью, согласно которой центры ГИД и ГДС имеют одинаковую структуру, но центры ГИД расположены на обручах, тогда как центры ГДС расположены как на обручах, так и на ребрах кристаллита MoS_2 (рисунки 3.9а и 3.9б). Соотношение диаметра и высоты кристаллитов определяет пропорцию центров ГИД и ГДС, и, следовательно, селективность и активность катализатора в реакциях ГИД и ГДС. Более высокое значение селективности $S_{\text{ГИД}/(\text{ГИД}+\text{ГДС})}$ можно объяснить высоким отношением центров ГИД на пространственных углах относительно центров на обручах и ребрах из-за короткой длины плит и минимального среднего числа слоев MoS_2 .

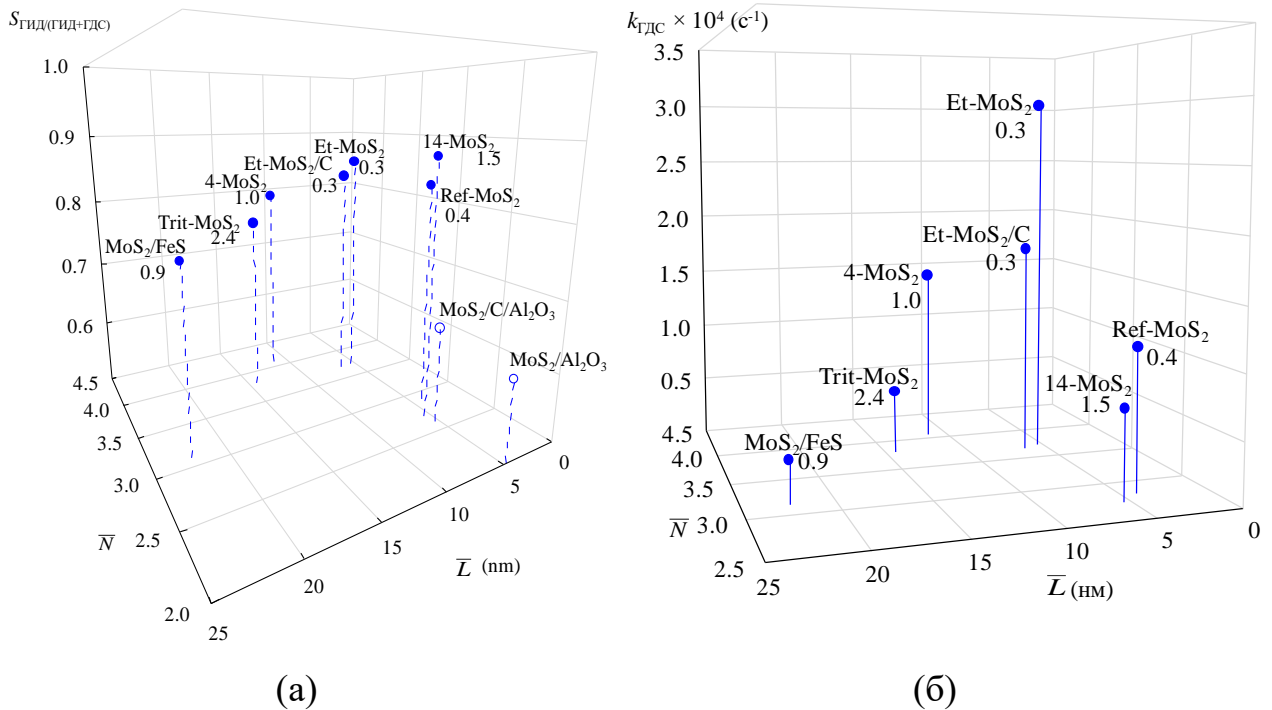


Рисунок 3.9 – 3D диаграмма зависимости селективности $S_{\text{ГИД}/(\text{ГИД}+\text{ГДС})}$ (а) и $k_{\text{ГДС}}$ (б) от средней длины и количества слоев в кристаллите MoS_2 . (Цифры рядом с обозначением катализатора показывают содержание азота в масс. %).

Согласно рисункам 3.10 и 3.11, содержание углерода и азота в массивных катализаторах значительно влияет на их каталитическую активность.

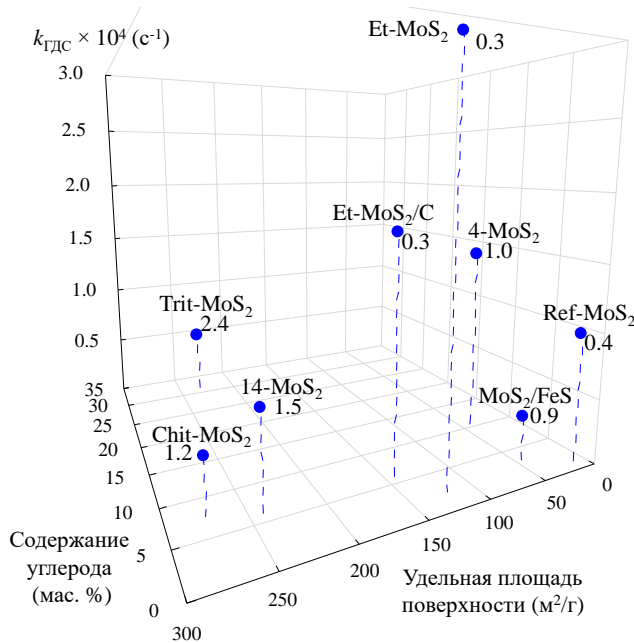


Рисунок 3.10 – 3D диаграмма зависимости $k_{ГДС}$ от содержания углерода и удельной площади поверхности. (Цифры рядом с обозначением катализатора показывают содержание азота в масс. %).

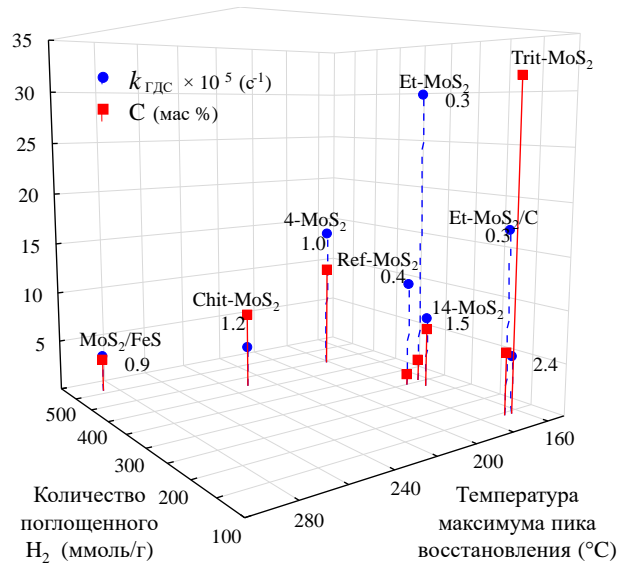


Рисунок 3.11 – 3D диаграмма зависимости $k_{ГДС}$ и содержания углерода от количества поглощенного H_2 и $T_{макс}$ пика восстановления. (Цифры рядом с обозначением катализатора показывают содержание азота в масс. %).

Присутствие азота может быть объяснено использованием азотсодержащего ТТМА в качестве прекурсора. Вероятно, присутствие аммония в процессе синтеза в автоклавном реакторе привело к включению азота в кристаллиты MoS_2 и, как следствие, к ингибированию активности в ГДС ДБТ ввиду основного характера атомов азота. Высокое содержание углерода также повлияло на морфологию и активность массивных катализаторов MoS_2 (рисунок 3.11). Низкая активность катализаторов с высоким содержанием углерода, вероятно, является следствием ограниченного доступа к активным центрам из-за кокса, отлагающегося на поверхности частиц MoS_2 в процессе приготовления.

3.2.3 Гидродеоксигенация олеиновой кислоты

Каталитические свойства в реакции ГДО массивных и нанесенных катализаторов исследовали в автоклаве (300 мл). В качестве сырья использовали смесь ОК (5 мас. %), диметилдисульфида (1 мас. % серы) в толуоле, внутренним стандартом являлся изооктан (1 мас. %).

Согласно представленной схеме реакции (рисунок 2.7, раздел 2.3.2) ГДО ОК может протекать в указанных экспериментальных условиях главным образом по маршруту гидрирования и декарбонилирования. Распределение полученных продуктов, представленное в таблице 3.10, получено после 300 мин с момента начала реакции, при этом конверсия ОК практически равна 100 % на всех катализаторах (92-99 %).

Таблица 3.10 – Состав продуктов катализата, полученного при ГДО ОК (время контакта 300 мин)

Катализатор	$\sum C_{18}$	$\sum C_{17}$	ОК	$\sum C_{18}$ -CHO и -COH ¹	П.К. ²	П.П. ³	S-сод. УВ ⁴
Ref-MoS ₂	33	4	8	6	13	10	26
Et-MoS ₂	49	3	3	6	25	2	12
Et-MoS ₂ /C	44	2	5	7	12	10	20
Et-MoS ₂ -Ind	39	7	12	10	8	0	26
12-MoS ₂ /Al ₂ O ₃	39	11	2	2	9	3	35
19-MoS ₂ /Al ₂ O ₃	47	13	2	2	14	1	21
MoS ₂ /Al ₂ O ₃	35	5	1	7	7	6	38
MoS ₂ /C/Al ₂ O ₃	42	9	5	1	11	11	21
CoMoS ₂ /Al ₂ O ₃	17	13	39	6	12	3	9

CoMoS ₂ /C/Al ₂ O ₃	28	14	5	11	13	9	21
NiMoS ₂ /Al ₂ O ₃	39	29	3	1	13	2	13

¹ альдегиды и спирты; ² продукты крекинга – короткоцепочечные кислоты (C₁₀-C₁₇) и УВ (C₁₃-C₁₆); ³ продукты полимеризации – димерные продукты, образованные взаимодействием кислот, спиртов, эфиров; ⁴ серосодержащие соединения (*n*-додецилметилсульфид, 1-гексадекантиол, 1-октадекантиол, 1-метилтиооктадекан).

Основными продуктами превращения ОК были октадекан (образованный по пути гидрирования) и гептадекан (по пути декарбоксилирования и декарбонилирования). ОК сначала превращается в стеариновую кислоту, затем в октадеканаль путем восстановления, который после дополнительного гидрирования приводит к октадекан-1-олу, а затем к смеси октадекана и октадецена путем дегидратации с последующим гидрированием. В ходе реакции декарбонилирования образуется гептадекан и гептадецен. Как видно из представленной таблицы 3.10, высокоцетановые компоненты грин-дизеля, а именно углеводороды нормального строения C₁₇ и C₁₈, составляют от 37 до 68% от суммы всех продуктов. Также необходимо отметить превращение глицерина, образующегося из триглицеридов жирных кислот, в пропан и его дальнейшее удаление из системы с потоком водородсодержащего газа.

Результаты каталитических испытаний (время контакта 100 мин) в ГДО ОК представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Результаты испытаний катализаторов в ГДО ОК

Катализатор	Конверсия ОК x_{OK} (%)	Степень удаления кислорода $x_{ГДО}$ (%)	$k_{ГДО} \times 10^4$ (с ⁻¹)	$S_{Гид/(Гид+Дек)}$
Ref-MoS ₂	39	12.1	10	0.77
Et-MoS ₂	28	18.9	17	0.95
Et-MoS ₂ /C	46	24.6	23	0.94

Et-MoS ₂ -Ind	32	16.6	15	0.83
12-MoS ₂ /Al ₂ O ₃	40	15.9	14	0.38
19-MoS ₂ /Al ₂ O ₃	43	17.6	15	0.40
MoS ₂ /Al ₂ O ₃	74	37.6	38	0.76
MoS ₂ /C/Al ₂ O ₃	38	20.4	18	0.76
CoMoS ₂ /Al ₂ O ₃	32	7.8	7	0.45
CoMoS ₂ /C/Al ₂ O ₃	36	14.2	12	0.51
NiMoS ₂ /Al ₂ O ₃	66	45.7	49	0.57

Активность катализаторов в ГДО ОК уменьшается в ряду NiMoS₂/Al₂O₃ > MoS₂/Al₂O₃ > Et-MoS₂/C > MoS₂/C/Al₂O₃ > Et-MoS₂ > 19-MoS₂/Al₂O₃ > Et-MoS₂-Ind > 12-MoS₂/Al₂O₃ > CoMoS₂/C/Al₂O₃ > Ref-MoS₂ > CoMoS₂/Al₂O₃. Различия в активности между полученными массивными катализаторами оказались не столь значительны, чем ожидалось из-за разницы в площади поверхности (в 10 раз), что можно объяснить бóльшей долей у катализатора Ref-MoS₂ пор радиусом более 85 Å, облегчающих массоперенос продуктов реакции. Активность катализатора Et-MoS₂ оказалась выше, чем у образца Ref-MoS₂, возможно, из-за того, что первый обладает более высокой площадью поверхности и высоким числом плит в частицах MoS₂, что приводят к образованию бóльшего числа активных координационно-ненасыщенных центров на поверхности кристаллита.

Зависимость степени удаления кислорода от времени контакта (рисунок 3.12) показывает, что массивный катализатор Et-MoS₂ сопоставим на начальном этапе протекания реакции по гидродеоксигенирующей активности с нанесенным промотированным катализатором NiMoS₂/Al₂O₃.

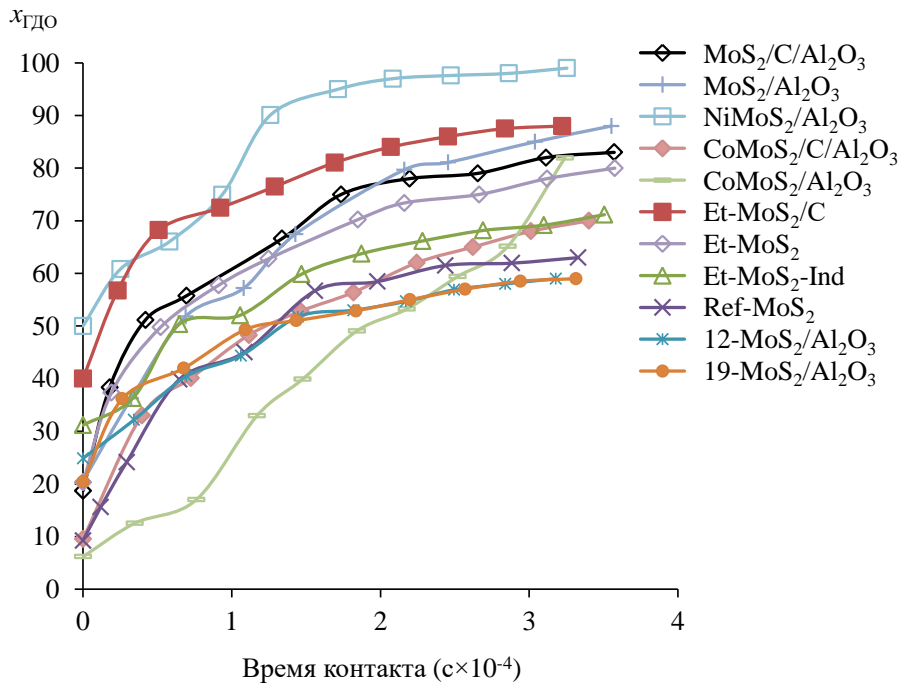


Рисунок 3.12 – Зависимость степени удаления кислорода в ГДО олеиновой кислоты от времени контакта

Катализаторы обладают значительными различиями в селективности маршрутов протекания ГДО олеиновой кислоты (рисунок 3.13).

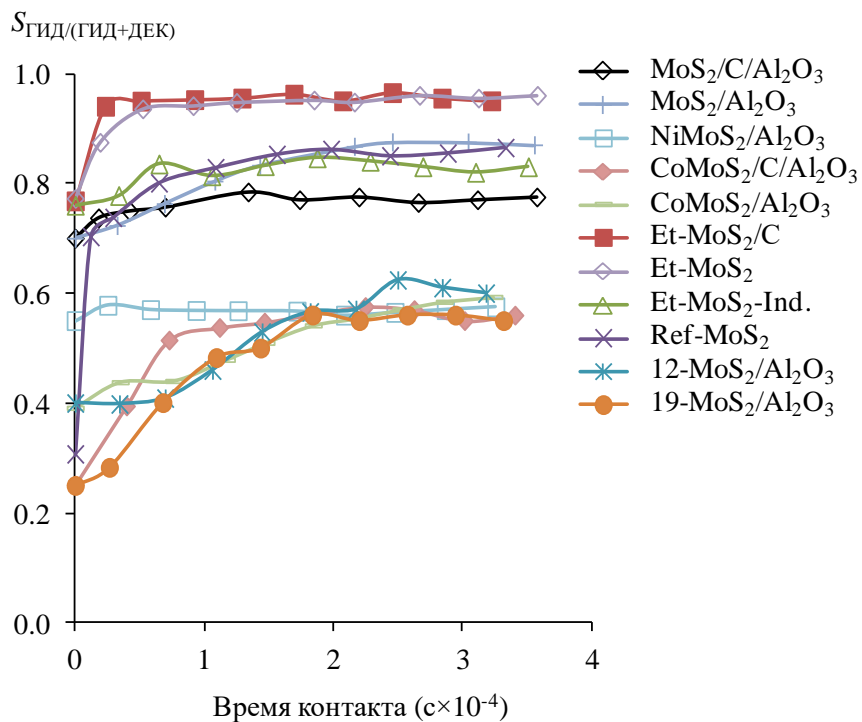


Рисунок 3.13 – Зависимость ГИД/(ГИД+ДЕК) селективности в ГДО ОК от времени контакта

Нанесенные промотированные катализаторы обладают низкими значениями селективности $S_{\text{Гид/(Гид+ДЕК)}}$.

Испытанные катализаторы обладают значительными различиями в селективности маршрутов протекания реакции ГДО олеиновой кислоты. Нанесенный промотированный катализатор $\text{NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ проявил наименьшую $S_{\text{Гид/(Гид+ДЕК)}}$ селективность. Напротив, непротированные $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и массивный Ref- MoS_2 показали примерно одинаковую селективность (на уровне 0.85). Катализатор Et- MoS_2 , полученный путем вытравливания Al_2O_3 носителя, показал наивысшую селективность, близкую к 1.0, т.е. практически нацело гидрирует ОК без образования CO и CO_2 . Отсутствие в продуктах реакций таких ингибиторов гидрокаталитических превращений как CO и CO_2 позволит эффективно протекать процессу совместной гидропереработки растительных триглицеридов и нефтяных фракций. Меньшая селективность $S_{\text{Гид/(Гид+ДЕК)}}$ у Et- MoS_2 -Ind (около 0.85) образца может быть обусловлена присутствием на поверхности следовых количеств Co, обнаруженных РФЭС анализом.

Заключение по разделу 3:

Установлена взаимосвязь между текстурными и морфологическими характеристиками массивных MoS_2 -содержащих катализаторах, содержанием в них углерода и азота и их каталитической активностью в реакциях ГДС, ГИД и ГДО.

Катализаторы с более высоким средним числом слоев MoS_2 , низкой средней длиной и минимальным количеством азота имели максимальные значения частоты оборотов в ГДС ДБТ.

Высокое содержание азота в катализаторах коррелирует с их низкой активностью в реакциях ГИД и ГДС ДБТ, вероятно, из-за включения основного азота в состав кристаллитов MoS_2 из азотсодержащих прекурсоров, поэтому среди рассмотренных методов синтеза массивных катализаторов

наиболее предпочтительным является вытравливание носителя из нанесенных катализаторов.

Массивные катализаторы на основе дисульфида молибдена продемонстрировали более высокую гидрирующую активность и селективность по маршруту ГИД в ГДС ДБТ: в 2 раза выше по сравнению с нанесенными непрототированными катализаторами $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Mo}/\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и почти в 5 раз выше относительно нанесенных прототированных $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов.

Массивные катализаторы, полученные путем вытравливания носителя из нанесенных лабораторных и отработанного промышленного катализатора гидроочистки, проявили близкую к $\text{NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ активность в ГДО и самую высокую селективность маршрута гидрирования (0.94), что указывает на практически полное протекание реакции ГДО ОК без образования CO и CO_2 , проявляющих сильные ингибирующие свойства. Данный тип катализаторов обладает более развитой поверхностью (в 4-10 раз выше) и объемом пор по сравнению с Ref- MoS_2 катализатором, синтезированным традиционным методом – термическим разложением тетрамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$.

ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОЙ ГИДРООЧИСТКИ ПРЯМОГОННОЙ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ И ОТРАБОТАННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА В ПРИСУТСТВИИ МАССИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В настоящей главе представлены результаты изучения процесса совместной гидроочистки прямогонной дизельной фракции (ПДФ) и отработанного (после приготовления пищи) растительного (подсолнечного) масла (ОРМ) в присутствии ранжированной пакетной системы массивных и нанесенных катализаторов. Зависимость протекания реакций гидрообессеривания ПДФ от концентрации ОРМ в смесевом сырье в процессе совместной гидроочистки рассматривается в разд. 4.1. В разд. 4.2 приведены результаты сравнительного исследования каталитических свойств индивидуальных и пакетных систем из массивного и нанесенных промотированных катализаторов в процессе совместной гидроочистки смеси ПДФ и ОРМ, а также условия получения сверхчистого дизельного топлива.

4.1 Влияние концентрации отработанного растительного масла на глубину реакций гидрообессеривания в процессе совместной гидроочистки

Отработанное подсолнечное масло (далее ОРМ) было выбрано в качестве растительного сырья поскольку позволяет смоделировать процесс утилизации непригодных растительных масел, промышленное использование

которых не приводит к конкуренции с пищевым сектором. ОРМ было получено на одном из предприятий, предоставляющих услуги общественного питания в г. Самара. Перед использованием ОРМ было отфильтровано от остатков продуктов питания. Также был проведен процесс переэтерификации с метанолом для определения жирно-кислотного состава методом хроматографирования по ГОСТ 30418-96 [208] (рисунок 4.1).

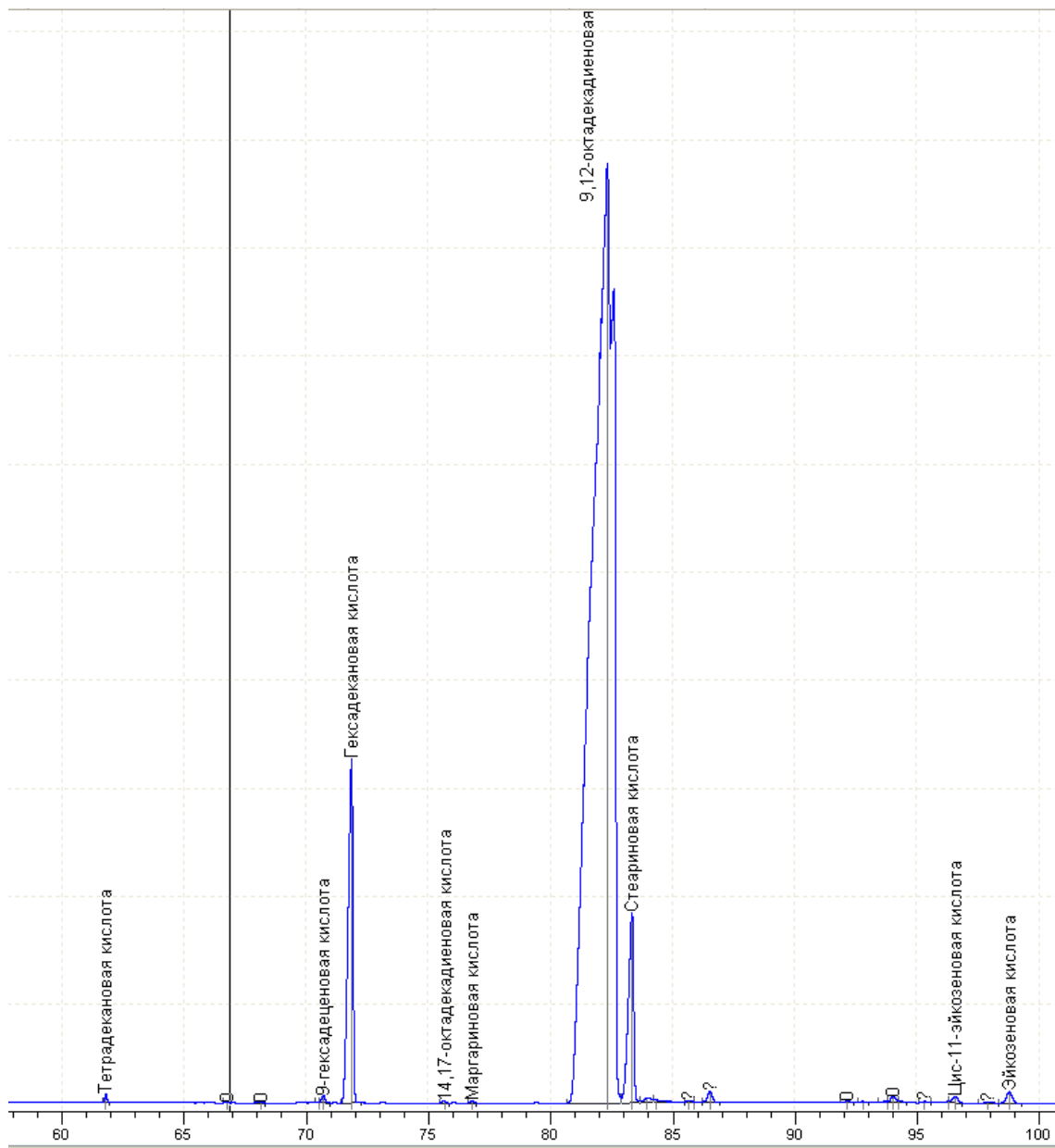


Рисунок 4.1 –Хроматограмма продуктов переэтерификации ОРМ.

Более низкое содержание ненасыщенных жирных кислот в составе триглицеридов ОРМ (в большей степени производных линолевой и олеиновой кислот (таблица 4.1)) по сравнению с пищевыми маслами [209, 210], а, следовательно, и в смесевом сырье, может облегчить процесс совместной гидропереработки с целью получения ультрачистого гидрогенизата – базового компонента дизельного топлива.

Таблица 4.1 – Жирнокислотный состав и физико-химические свойства ОРМ.

Показатель		Метод испытания	Значение
Цетановое число, п.		ГОСТ Р 52709-2007	39
Плотность при 20 °С, кг/м ³		ГОСТ 3900-85	0.935
Йодное число, г I ₂ /100 г		ГОСТ 2070-82	111
Жирнокислотный состав, масс. % .			
Миристиновая	C14:0	Хроматомасс- спектрометрия метиловых эфиров жирных кислот, GCMS- QP2010 Ultra, колонка Restek Rtx-5ms (30 м × 0.32 мм × 0.25 мкм), газ носитель – гелий	0.5
Пальмитиновая	C16:0		21.8
Пальмитолеиновая	C16:1		0.5
Стеариновая	C18:0		12.1
Олеиновая	C18:1		14.2
Линолевая	C18:2		49.5
Линоленовая	C18:3		0.1
Арахидиновая	C20:0		0.4
Гондоиновая	C20:1		0.7
Бегеновая	C22:0		0.2

В таблице 4.2 показаны результаты каталитических испытаний массивного Et-MoS₂-Ind катализатора в гидроочистке ПДФ (9600 ppm S) и смесей различных концентраций свежего РМ и ОРМ. Как видно из таблицы 4.2, увеличение концентрации ОРМ приводит к увеличению содержания серы в гидрогенизате.

Таблица 4.2 – Результаты испытаний массивного Et-MoS₂-Ind катализатора в гидроочистке различных смесей ПДФ и растительных масел. Условия: T = 340 °C, P(H₂) = 4.0 МПа, ОСПС = 2 ч⁻¹, H₂/сырье = 700 нл/л

Характеристики	ПДФ	ПДФ + ОРМ 5 мас. %	ПДФ + ОРМ 15 мас. %	ПДФ + ОРМ 25 мас. %	ПДФ + РМ* 15 мас. %
Содержание серы в гидрогенизате, ppm S	865	1194	1317	1336	1692
Содержание СО в УВГ, об. %	-	0.21	0.51	0.58	0.45
Площадь пика (у.е.) при 1710-1780 см ⁻¹ ИК-спектров	-	0	0	136**	0

* свежее подсолнечное масло;

** в смешанном сырье ПДФ + ОРМ 15 мас. % площадь пика при 1710-1780 см⁻¹ составляла 513 у.е., в ПДФ + ОРМ 25 мас. % - 718 у.е.

Полноту ГДО триглицеридов контролировали методом ИК-спектроскопии (рисунок 4.2). На ИК-спектре смесового сырья в области 1750 и 1350 см⁻¹ находятся полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям для функциональных групп С=О и С–О–С, соответственно, и полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям С–Н при 2800–3000 см⁻¹ и деформационным колебаниям связей –СН₂ и –СН₃ при 1400–1600 см⁻¹. Эксперимент со свежим подсолнечным маслом (ПДФ+ РМ 15 мас. %) показал более высокое остаточное количество серы в гидрогенизате по сравнению со смесью, содержащей 15 масс. % ОРМ, по-видимому, в связи с более высоким йодным числом и реакционной способностью.

При концентрации ОРМ в 25 мас. % не достигается полное ГДО ОРМ в выбранных условиях эксперимента, что подтверждается анализом ИК-

спектров гидрогенизатов на остаточное содержание кислородсодержащих веществ, поэтому в качестве модельной смеси для дальнейших экспериментов была выбрана смесь с концентрацией ОРМ, равной 15 мас. %.

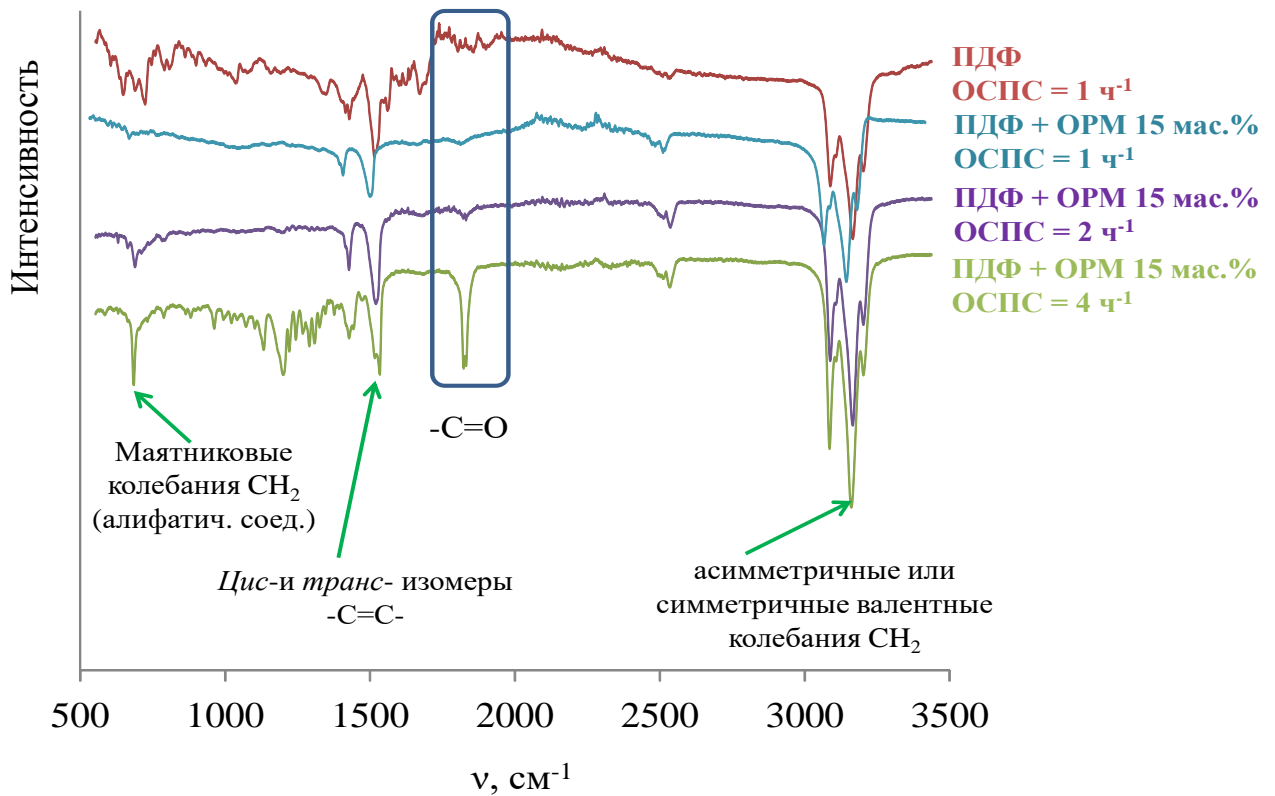


Рисунок 4.2 – ИК-спектры гидрогенизатов ПДФ и ПДФ + ОРМ 15 мас. % при различных ОСПС

Дополнительные эксперименты (таблица 4.3) при варьировании ОСПС = 7, 4, 2, 1 ч^{-1} показали, что полное ГДО смеси ПДФ + ОРМ 15 мас. % на катализаторе Et-MoS₂-Ind, достигается только при ОСПС, равной 2 или 1 ч^{-1} , что подтверждается исчезновением из ИК-спектров гидрогенизатов полос поглощения при 1180 и 1750 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям C-O-C и C=O групп.

Таблица 4.3 – Результаты испытаний массивного Et-MoS₂-Ind катализатора в гидроочистке ПДФ и смеси «ПДФ + 15 мас. % ОРМ» при различных ОСПС. (Условия: T = 340 °C, P(H₂) = 4.0 МПа, H₂/сырье = 700 нл/л).

Характеристики	ОСПС, ч ⁻¹ , при гидроочистке сырья						
	ПДФ			ПДФ + ОРМ 15 мас.%			
	4	2	1	7	4	2	1
Содержание серы в гидрогенизате, ppm S	1877	865	262	3073	2095	1317	540
Содержание СО в УВГ, об. %	-	-	-	0.31	0.49	0.51	0.58
Площадь пика (y.e.) при 1710-1780 см ⁻¹ ИК-спектров	-	-	-	462	84	0	0

Некоторые образцы гидрогенизатов были проанализированы с помощью газо-жидкостной хроматографии для определения молекулярно-массового распределения n-парафинов (рис. 4.13).

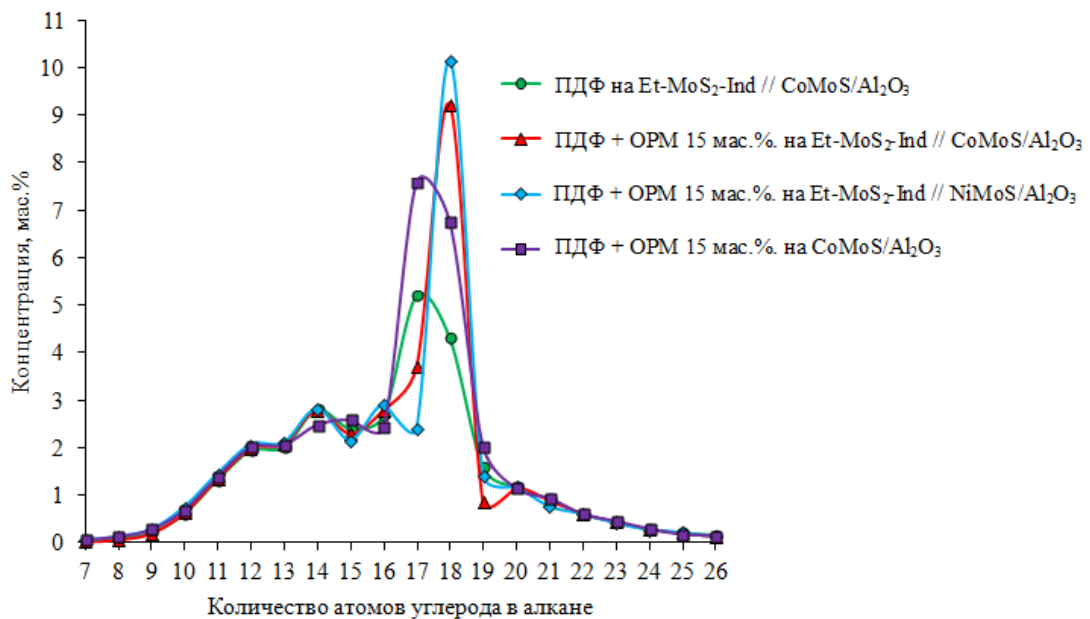


Рисунок 4.3 – Зависимость распределения алканов от типа сырья и катализатора (Условия: T = 340 °C, P(H₂) = 4.0 МПа, ОСПС = 1 ч⁻¹, H₂/сырье = 700 нл/л)

Как видно из рисунка 4.3, на котором показаны результаты распределения парафинов в гидрогенизатах в зависимости от сырья и типа каталитических систем, соотношение между алканами с числом углерода в цепи равным 17 и 18 может варьироваться, в зависимости от состава катализаторов. При сравнении распределения парафинов после гидроочистки ПДФ и смесового сырья видно, что прирост парафинов C_{17} - C_{18} в последнем связан с поступлением дополнительного количества алканов, составляющих углеродный скелет жирных кислот, входящих в состав ОРМ. Характер распределения парафинов меняется в зависимости от типа используемой каталитической системы. Так, например, в гидрогенизате, полученном после гидроочистки смесового сырья на $CoMoS/Al_2O_3$ катализаторе преобладают C_{17} , однако, распределение значительно меняется в сторону повышения доли C_{18} при использовании ранжированных каталитических систем с массивным катализатором на верхнем слое, что говорит о ее более высокой ГИД/(ГИД+ДЕК) селективности. Также наблюдается небольшое преимущество $Et-MoS_2-Ind//NiMoS/Al_2O_3$ системы по сравнению с $Et-MoS_2-Ind//CoMoS/Al_2O_3$ в образовании октадекана.

4.2 Сравнительное исследование каталитических свойств индивидуальных и пакетных систем из массивного и нанесенных промотированных катализаторов в процессе совместной гидроочистки смеси прямогонной дизельной фракции и отработанного растительного масла

В таблицах 4.4 и 4.5 представлены результаты испытаний различных типов загрузки катализаторов в гидроочистке ПДФ и смеси ПДФ + ОРМ 15 масс.% при ОСПС 1 или 4 ч⁻¹, соответственно.

Таблица 4.4 – Результаты испытаний различных типов загрузок катализаторов в гидроочистке ПДФ и смеси ПДФ + ОРМ 15 мас. % (Условия: $T = 340\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 4.0\text{ МПа}$, $\text{ОСПС} = 1\text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{сырье} = 700\text{ нл/л}$)











Характеристики продуктов	Тип загрузки катализатора (ов)					
	Сырье	Et-MoS₂-Ind	CoMoS₂/Al₂O₃	NiMoS₂/Al₂O₃	Et-MoS₂-Ind CoMoS₂/Al₂O₃	Et-MoS₂-Ind NiMoS₂/Al₂O₃
Плотность при 20 °С, г/см ³	ПДФ	0.84	0.84	0.85	0.84	0.84
	ПДФ + ОРМ 15 мас. %	0.86	0.85	0.85	0.88	0.89
Содержание серы, ppm	ПДФ	262	106	100	30	57
	ПДФ + ОРМ 15 мас. %	540	165	137	104	31
Содержание азота, ppm	ПДФ	8	7	5	7	5
	ПДФ + ОРМ 15 мас. %	22	18	16	20	7
Содержание бициклических ароматических УВ, масс. %	ПДФ	1.59	1.43	1.35	1.51	1.46
	ПДФ + ОРМ 15 мас. %	1.96	1.54	1.40	1.62	1.49
Содержание трициклических ароматических УВ, масс. %	ПДФ	0.52	0.38	0.33	0.42	0.36
	ПДФ + ОРМ 15 мас. %	0.51	0.42	0.38	0.49	0.43
Содержание СО и СО ₂ в УВГ, об. %	ПДФ	-	-	-	-	-
	ПДФ + ОРМ 15 мас. %	0.24	0.55	0.57	0.33	0.35
Площадь пика (у.е.) при 1710-1780 см ⁻¹ ИК-спектров	ПДФ + ОРМ 15 мас. %	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
Выход гидрогенизата на сырье, масс. % .	ПДФ	97.8	96.7	96.5	97.2	96.9
	ПДФ + ОРМ 15 мас. %	95.4	94.5	94.2	94.8	94.5

Таблица 4.5 – Результаты испытаний различных типов загрузок катализаторов в гидроочистке ПДФ и смеси ПДФ + ОРМ 15 мас. % (Условия: $T = 340\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 4.0\text{ МПа}$, $\text{ОСПС} = 4\text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{сырье} = 700\text{ нл/л}$)

Характеристики продуктов	Тип загрузки катализатора (ов)					
	Сырье	Et-MoS₂-Ind	CoMoS₂/Al₂O₃	NiMoS₂/Al₂O₃	Et-MoS₂-Ind CoMoS₂/Al₂O₃	Et-MoS₂-Ind NiMoS₂/Al₂O₃
Плотность при 20 °С, г/см ³	ПДФ	0.84	0.83	0.84	0.84	0.84
	ПДФ + ОРМ 15 мас. %	0.86	0.85	0.85	0.88	0.89
Содержание серы, ppm	ПДФ	1877	420	191	222	518
	ПДФ + ОРМ 15 мас. %	2095	603	273	651	517
Содержание азота, ppm	ПДФ	215	48	17	47	58
	ПДФ + ОРМ 15 мас. %	222	64	24	75	66
Содержание бициклических ароматических УВ, масс. %	ПДФ	2.03	1.83	1.72	1.93	1.86
	ПДФ + ОРМ 15 мас. %	2.45	1.93	1.75	2.03	1.86
Содержание трициклических ароматических УВ, масс. %	ПДФ	0.59	0.43	0.37	0.48	0.41
	ПДФ + ОРМ 15 мас. %	0.77	0.63	0.57	0.74	0.65
Содержание СО и СО ₂ в УВГ, об. %	ПДФ	-	-	-	-	-
	ПДФ + ОРМ 15 мас. %	0.49	1.12	1.16	0.67	0.72
Площадь пика (у.е.) при 1710-1780 см ⁻¹ ИК-спектров	ПДФ + ОРМ 15 мас. %	84.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
Выход гидрогенизата на сырье, масс. % .	ПДФ	98.8	97.7	97.5	98.2	97.9
	ПДФ + ОРМ 15 мас. %	96.4	95.5	95.1	95.8	95.5

Массивный катализатор Et-MoS₂-Ind показал самую низкую активность в гидроочистке ПДФ при обеих ОСПС, что может быть связано с отсутствием в структуре частиц активной фазы атомов промоторов Ni или Co, которые играют решающую роль в ГДС активности катализаторов гидроочистки. Нанесенные катализаторы CoMoS/Al₂O₃ и NiMoS/Al₂O₃ обладали близкой активностью в гидроочистке ПДФ. Повышение активности в ГДС ПДФ пакетной системы Et-MoS₂-Ind//CoMoS/Al₂O₃ почти в 2 раза для ОСПС=4 ч⁻¹ и в 3 раза для ОСПС=1 ч⁻¹ относительно однослойной загрузки CoMoS/Al₂O₃ может быть обусловлено высокой гидрирующей способностью массивного катализатора, что позволяет предварительно прогидрировать алкилзамещенные производные ДБТ и облегчить их ГДС на последующих слоях. Для ранжированной системы Et-MoS₂-Ind//NiMoS/Al₂O₃ подобное преимущество в 2 раза также наблюдается для ОСПС=1 ч⁻¹, однако, при переходе на ОСПС=4 ч⁻¹ содержание серы в гидрогенизате превышает более чем в два раза значения для однослойной системы.

Более низкая активность в гидроочистке смесового сырья при ОСПС 4 ч⁻¹ послойных систем Et-MoS₂-Ind//CoMoS/Al₂O₃ и Et-MoS₂-Ind//NiMoS/Al₂O₃ по сравнению с соответствующими однослойными CoMoS/Al₂O₃ и NiMoS/Al₂O₃ может быть вызвана меньшей загрузкой нанесенных катализаторов, а также неполным превращением ОРМ после прохождения слоя массивного катализатора, т.к. в этом случае ОСПС в слое Et-MoS₂-Ind составляет 16 ч⁻¹. При снижении ОСПС до 1 ч⁻¹ активность в гидроочистке смесового сырья послойных систем Et-MoS₂-Ind//CoMoS/Al₂O₃ и Et-MoS₂-Ind//NiMoS/Al₂O₃ по сравнению с соответствующими однослойными CoMoS/Al₂O₃ и NiMoS/Al₂O₃ увеличивается в 2-4 раза, что может быть обусловлено высокой ГИД/ДЕК селективностью верхнего катализатора Et-MoS₂-Ind, обеспечивающей селективное протекание ГДО ОРМ по маршруту гидрирования, с пониженным образованием СО и СО₂, ингибирующих ГДС ПДФ. При этом использование растительного не сернистого компонента в смесовом сырье способствует снижению концентрации

серосодержащих соединений, что облегчает достижение более полного гидрообессеривания.

Различия между активностями Co- и Ni-содержащих катализаторов можно связать с разным воздействием образующихся ингибиторов в виде CO и CO₂ на активные центры CoMo и NiMo. Как было показано Travert с соавт [206], CO прочнее адсорбируется на более дефектных CoMoS центрах, чем на NiMoS, что говорит о более сильном ингибировании каталитических свойств CoMo катализаторов.

Проведение процесса гидроочистки смесового сырья ПДФ + ОРМ 15 мас. % на наиболее оптимальной ранжированной каталитической системе Et-MoS₂-Ind//NiMoS/Al₂O₃ в условиях: (T = 340 °C, P(H₂) = 4.0 МПа, ОСПС = 1 ч¹, H₂/сырье = 700 нл/л), позволило получить гидрогенизат с содержанием серы 31 ppm, что не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к дизельному топливу класса К5 по ГОСТ 32511-2013. Для снижения количества серы был проведен дополнительный эксперимент в тех же условиях, но с повышением давления водорода до 5 МПа. Результаты определения физико-химических свойств полученного гидрогенизата, исходных ПДФ и смесового сырья представлены в таблице 4.6. Пакет катализаторов был стабилен в приведённых условиях в течение 300 ч непрерывной работы, при этом остаточное содержание серы менялось незначительно и составляло 6, 5 и 6 ppm S после 50 ч, 150 ч и 300 ч эксперимента, соответственно.

После гидроочистки смесового сырья цетановое число выросло на 9 п. по сравнению с ПДФ. В сторону понижения изменились такие характеристики как кинематическая вязкость и температура вспышки в закрытом тигле. Однако если повышение цетанового числа и понижение содержания серы можно отнести к плюсам процесса совместной переработки, то увеличение предельной температуры фильтруемости на 2 °C по сравнению с исходной ПДФ негативно сказывается на эксплуатационных свойствах полученного компонента моторных топлив, для устранения которого может дополнительно потребоваться проведение изодепарафинизации и/или введения депрессорно-диспергирующих присадок.

Таблица 4.6 – Физико-химические свойства ПДФ, смесового сырья и гидрогенизата, полученного из смесового сырья на пакете катализаторов Et-MoS₂-Ind // NiMoS₂/Al₂O₃ при T = 340 °C, P(H₂) = 5.0 МПа, ОСПС = 1 ч⁻¹, H₂/сырье = 700 нл/л.

Показатель	Метод испытания	Номинальное значение ГОСТ 32511-2013	Предельные отклонения	ПДФ	ПДФ + ОРМ 15 % масс.	Гидрогенизат
Цетановое число, п.	ГОСТ Р 52709-2007	51.0	±0.5	51	-	60
Плотность при 15 °С, кг/м ³	ГОСТ 3900-85	820 -845	±1.2	841	850	837
Фракционный состав: при 250 °С перегоняется, менее, % об. при 350 °С перегоняется, не менее, % об. 95 % об. перегоняется при температуре, не выше	ГОСТ 2177-99	65 85 360	-	20 95 350	20 94.5 352	35 97 344
Кинематическая вязкость при 40°С, мм ² /с	ГОСТ 33-2000	2.000 – 4.500	-	5.1	5.5	3.4
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже	ГОСТ 6356-75	55	±4	84	95	68
Предельная температура фильтруемости (сорт С), °С	ГОСТ 22254	-5	-	-6	-7	-4
Содержание серы, не более, класс К5, ppm	ГОСТ 50442-92	10	±0.5	9600	8250	6
Массовая доля полициклических ароматических углеводородов, %, не более	ГОСТ EN 12916-2012	8.0	±0.2	8.8	7.3	2.6

Заключение по разделу 4:

Для полного превращения триглицеридов жирных кислот в исследованных условиях процесса совместной гидродеоксигенации-гидроочистки количество ОРМ в смесевом сырье следует ограничить концентрацией в 15 мас. %.

Использование двухслойного каталитического пакета Et-MoS₂-Ind//NiMoS/Al₂O₃ позволяет наиболее полно использовать преимущества ранжированной пакетной каталитической системы в гидроочистке смесевое сырьё, содержащего растительное масло, по сравнению с однослойными загрузками из нанесенных промотированных Ni(Co)Mo/Al₂O₃ катализаторов. Синергетический эффект послойной загрузки достигается за счет того, что верхний слой – массивный катализатор Et-MoS₂, позволяет вести процесс ГДО ОРМ по маршруту гидрирования с пониженным образованием СО и СО₂, а нижний слой – NiMoS/Al₂O₃ катализатор, обладает низкой чувствительностью к остаточному содержанию СО в газопродуктовой смеси, и имеет высокую ГДС активность для глубокой очистки дизельного компонента от сернистых соединений.

Проведение процесса гидроочистки смесевое сырьё, содержащего 15 % мас. ОРМ, при следующих параметрах: T = 340 °C, P(H₂) = 5.0 МПа, ОСПС = 1 ч⁻¹, H₂/сырьё = 700 нл/л, позволяет получить компонент дизельного топлива, удовлетворяющий основным требованиям, предъявляемым к дизельному топливу класса К5 по ГОСТ 32511-2013.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получена серия массивных MoS_2 -содержащих катализаторов, отличающихся удельной площадью поверхности ($11\text{-}275 \text{ м}^2/\text{г}$), объемом пор ($0.09\text{-}0.97 \text{ см}^3/\text{г}$), содержанием углерода и азота, числом слоёв в упаковке ($2.9\text{-}4.2$) и длиной кристаллитов ($3.9\text{-}22.4 \text{ нм}$). Установлена взаимосвязь каталитических свойств приготовленных катализаторов в ГДС ДБТ и ГИД нафталина с их составом и физико-химическими характеристиками. Показано, что содержание углерода и азота в катализаторах оказывает существенное влияние на их активность. Высокое содержание азота коррелирует с низкой активностью в ГДС ДБТ, вероятно, из-за включения основного азота в кристаллиты MoS_2 , поэтому среди рассмотренных методов синтеза массивных катализаторов наиболее предпочтительным является вытравливание носителя из нанесенных сульфидных образцов.

2. Массивный катализатор Et-MoS_2 , полученный путем вытравливания носителя из непромотированного $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ образца, проявил близкую к $\text{NiMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ГДО активность и самую высокую селективность маршрута гидрирования (0.94), что указывает на практически полное протекание реакции ГДО ОК без образования CO и CO_2 , проявляющих сильные ингибирующие свойства. Этот катализатор обладает более развитой поверхностью (в 10 раз выше) и объемом пор по сравнению с Ref-MoS_2 катализатором, синтезированным традиционным методом – термическим разложением ТТМА.

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

4. Массивные катализаторы на основе MoS_2 продемонстрировали в 2 раза более высокую ГИД активность и селективность по маршруту ГИД в ГДС ДБТ по сравнению с нанесенными непромотированными катализаторами $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и

Mo/C/Al₂O₃ и почти в 5 раз более высокую селективность маршрута предварительного ГИД относительно промотированных Co(Ni)Mo/Al₂O₃ систем.

5. Использование массивного MoS₂ катализатора, полученного вытравливанием Al₂O₃ носителя из отработанного промышленного катализатора гидроочистки, в качестве верхнего слоя пакетной загрузки обеспечивает полное превращение триглицеридов с пониженным содержанием CO и CO₂ в процессе совместной гидродеоксигенации-гидроочистки смеси ПДФ и ОРМ. NiMoS₂/Al₂O₃ катализатор в качестве второго слоя является более предпочтительным для совместной гидропереработки смеси ПДФ и ОРМ благодаря меньшей чувствительности к следам CO и CO₂. Исследования показали возможность совместной переработки смесей ПДФ и ОРМ с использованием каталитической системы с двойным слоем без потери активности в ГДС и их пригодность для переработки непищевых растительных масел.

6. Проведение процесса совместной гидродеоксигенации-гидроочистки смесевое сырьё ПДФ и 15 мас. % ОРМ при следующих условиях: T = 340 °C, P(H₂) = 5.0 МПа, ОСПС = 1 ч⁻¹, H₂/сырьё = 700 нл/л, позволяет получить гидрогенизат, удовлетворяющий всем основным требованиям, предъявляемым к дизельному топливу класса К5 по ГОСТ 32511-2013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельфанд, Е.Д. Технология биотоплив: учеб. пособие / Е.Д. Гельфанд. – Архангельск: ФГАОУ ВПО САФУ имени М.В. Ломоносова, рукопись, 2012. – 57 с.
2. Яковлев, В.А. Гетерогенные катализаторы процессов превращения триглицеридов жирных кислот и их производных в углеводороды топливного назначения / В.А. Яковлев, С.А. Хромова, В.И. Бухтияров // Успехи химии. – 2011. – Т. 80. – № 10. – С. 955-970.
3. Designed to work: technical analysis, and recommendations for maximizing ghg reduction targets for the gasoline and diesel fuel pools within the clean fuel standard. [Электронный ресурс] // Renewable Industries Canada. URL: <http://ricanada.org/wp-content/uploads/2018/12/RIC-Designed-to-Work.pdf>. (Дата обращения 26.02.2020)
4. Overview for Renewable Fuel Standard. [Электронный ресурс] // United states environmental protection agency. URL: <https://www.epa.gov/renewable-fuel-standard-program/overview-renewable-fuel-standard>. (Дата обращения 26.02.2020).
5. Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC (Text with EEA relevance) [Электронный ресурс] // Official Journal of the European Union. URL: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2009/28/oj>. (Дата обращения 26.02.2020).
6. Furimsky, E. Hydroprocessing challenges in biofuels production / E. Furimsky // Catal. Today. – 2013. – №217. – P. 13-56.
7. Bothast, R.J. Biotechnological processes for conversion of corn into ethanol / R.J. Bothast, M.A. Schlicher // Appl. Microbiol. Biotechnol. – 2005. – №67. – P. 19-25.

8. Quintero, J.A. Fuel ethanol production from sugar cane and corn: comparative analysis for a Colombian case / J.A. Quintero, M.I. Montoya, O.J. Sánchez, O.H. Giraldo, C.A. Cardona // *Energy*. – 2008. – №33. – P. 385-399.

9. Goldemberg, J. The sustainability of ethanol production from sugar cane / J. Goldemberg, S.T. Coelho, P. Guardabassi // *Energy Policy*. – 2008.– №36. – P. 2086-2097.

10. Dias, M.O.S. Improving bioethanol production from sugar cane: evaluation of distillation. thermal integration and cogeneration systems / M.O.S. Dias, M. Modesto, A.V. Ensinas, S.A. Nebra, R.M. Filho, C.E.V. Rossell // *Energy*. – 2011. – № 36. – P. 3691-3703.

11. B. Flach, S. Lieberz, J. Lappin, S. Bolla Biofuels Annual [Электронный ресурс] // EU Biofuels Annual – 2018 URL: https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/report/downloadreportbyfilename?filename=Biofuels%20Annual_The%20Hague_EU-28_7-3-2018.pdf (Дата обращения 16.03.2020).

12. B. Flach, S. Lieberz, S. Bolla Biofuels annual [Электронный ресурс] // EU Biofuels Annual – 2019 URL: https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/report/downloadreportbyfilename?filename=Biofuels%20Annual_The%20Hague_EU-28_7-15-2019.pdf (Дата обращения 16.03.2020).

13. West L. The pros and cons of ethanol fuel [Электронный ресурс] // ThoughtCo URL: <https://www.thoughtco.com/the-pros-and-cons-of-ethanol-fuel-1203777> (Дата обращения 16.03.2020).

14. Lopez Granados, M. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide / M. Lopez Granados, M.D. Zafra Poves, D. M. Alonso, R. Mariscal, F. Cabello Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaria, J.L.G. Fierro // *Appl. Catal. B*. – 2007. – № 73. – P. 317-326.

15. Zheng, S. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil /

S. Zheng, M. Kates, M.A. Dube, D.D. McLean // *Biomass Bioenergy*. – 2006. – №30. – P. 267-272.

16. Leung, D.Y.C. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification / D.Y.C. Leung, X. Wu, M.K.H. Leung // *Appl. Energy*. – 2010. – № 87. – P. 1083-1095.

17. Monthly Biodiesel Production Report [Электронный ресурс] // U.S. Energy Information Administration. URL: <https://www.eia.gov/biofuels/biodiesel/production/> (Дата обращения 16.03.2020).

18. Luna, D. Technological challenges for the production of biodiesel in arid lands / D. Luna. J. Calero. E.D. Sancho. C. Luna. A. Posadillo. F.M. Bautista // *J. Arid Environ.* – 2014. – №102. – P. 127-138.

19. Marchetti, J.M. Possible methods for biodiesel production / J.M. Marchetti, V.U. Miguel, A.F. Errazu // *Renew. Sust. Energ. Rev.* – 2007. – №11. – P. 1300-1311.

20. Bezergianni, S. Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part I: Effect of temperature on product yields and heteroatom removal / S. Bezergianni, A. Dimitriadis, A. Kalogianni, P.A. Pilavachi // *Bioresour. Technol.* – 2010. – №101. – P. 6651-6656.

21. Biodiesel [Электронный ресурс] // Department of Energy US. URL: <https://www.fueleconomy.gov/feg/biodiesel.shtml> (Дата обращения 16.03.2020).

22. What is Biodiesel? [Электронный ресурс] // Conserve Energy Future URL: https://www.conserve-energy-future.com/advantages_disadvantages_biodiesel.php (Дата обращения 16.03.2020).

23. Goodwin, V. Hydrotreating of free fatty acid and bio-oil model compounds: effect of catalyst support / V. Goodwin, B. Yoosuk, T. Ratana, S. Tungkamani // *Energy Procedia*. – 2015. – №79. – P. 486-491.

24. Berenguer, A. Evaluation of transition metal phosphides supported on

ordered mesoporous materials as catalysts for phenol hydrodeoxygenation / A. Berenguer, T.M. Sankaranarayanan, G. Gomez, I. Moreno, J.M. Coronado, P. Pizarro, D. P. Serra // *Green Chem.* – 2016. – №18. – P. 1938-1951.

25. Li, Y. Biofuels from microalgae / Y.Li, Horsman. M.. Wu. N.. Lan. C.Q. Dubois-Calero. N.// *Biotechnol. Prog.* – 2008. – №24. – P. 815-820.

26. Budzianowski, W.M. High-value low-volume bioproducts coupled to bioenergies with potential to enhance business development of sustainable biorefineries / W.M. Budzianowski, // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2017. – №70. – P. 793-804.

27. Chisti, Y. Biodiesel from microalgae / Y. Chisti // *Biotechnol. Adv.* – 2007. – №25. – P. 294-306.

28. Laumer J. Algenol enters the algae biofuel race with process economics advantage [Электронный ресурс] // treehugger URL: <https://www.treehugger.com/corporate-responsibility/algenol-enters-the-algae-biofuel-race-with-process-economics-advantage.html>. (Дата обращения 16.03.2020).

29. Khoo, CG. Algae biorefinery: Review on a broad spectrum of downstream processes and products / C.G. Khoo, Y.K. Dasan, M.K. Lam, K.T. Lee // *Bioresour. Technol.* – 2019. – №292. – P. 121964.

30. Holmgren, J. New developments in renewable fuels offer more choices - Vegetable oil-based diesel can offer better integration within crude-oil refineries for fuels blending / J. Holmgren., C. Gosling, R. Marinangeli, T. Marker, G. Faracii, C. Perego // *Hydrocarb. Process.* – 2007. – №86. – P. 67-72.

31. Sebos, I. Catalytic hydroprocessing of cottonseed oil in petroleum diesel mixtures for production of renewable diesel / I. Sebos, A. Matsoukas, V. Apostolopoulos, N. Papayannakos // *Fuel.* – 2009. – №88. – P. 145-149.

32. Kalnes, T. Green diesel: A second generation biofuel / T. Kalnes, T. Marker, D.R. Shonnard // *Int. J. Chem. Reactor Eng.* – 2007. – №5. – P. 48.

33. Knothe, G. Biodiesel and renewable diesel: A comparison / G. Knothe // Prog. Energy Combust. Sci. – 2010.– №36. – P. 364-373.

34. Hetemäki L. Future of the European forest-based sector [Электронный ресурс] // URL: https://www.efi.int/sites/default/files/files/publication-bank/2018/efi_wsctu6_2014.pdf (Дата обращения 26.02.2020).

35. Company presentation [Электронный ресурс] // Neste Oil Corporation URL: <https://ir-service.appspot.com/view/ahBzfmlyLXNlcnZpY2UtaHJkchYLEg5GaWxlQXR0YWNobWVudBiZ3QgM>. (Дата обращения 26.02.2020)

36. Anthonykuty, J. M. Hydrotreating of tall oils on a sulfided NiMo catalyst for the production of base-chemicals in steam crackers : PhD thesis. – Espoo: VTT Technical Research Centre of Finland Ltd. – 2015.

37. Renewable Hydrocarbon Biofuels [Электронный ресурс] // afdc.energy.gov URL: https://afdc.energy.gov/fuels/emerging_hydrocarbon.html (Дата обращения 26.02.2020).

38. Pesonen J. More with BioFore. Introducing Lappeenranta biorefinery [Электронный ресурс] // URL: https://www.metsa.fi/documents/10739/4144441/Part1_H.Vappula_upm+esitys+eustafor.pdf/f3d67d0c-2d94-40aa-8709-084a2baeee44. (Дата обращения 26.02.2020)

39. Egeberg, R. G. Novel hydrotreating technology for production of green diesel [Электронный ресурс] // semanticscholar URL: <https://www.semanticscholar.org/paper/Novel-hydrotreating-technology-for-production-of-Egeberg-Michaelsen/52903e7f5bfffec780ca4c54f561807874376224> (Дата обращения 26.02.2020).

40. Axens and Vegan technology selected by Total for its first Biorefinery in France. [Электронный ресурс] // Axens URL: <https://www.axens.net/news-and-events/news/369/axens-vegan®-technology-selected-by-total-for-its-first->

biorefinery-in-france.html#.WgFRQJgY5TZ. (Дата обращения 26.02.2020).

41. Vasquez, M. C. Hydrotreatment of vegetable oils: A review of the technologies and its developments for jet biofuel production / M.C. Vasquez, E.E. Silva, E.F. Castillo // Biomass Bioenergy. – 2017. – №105. – P. 197-206.

42. Honeywell Green Jet Fuel – Advanced Renewable Fuel Alternative to Traditional Jet Fuel. [Электронный ресурс] // Honeywell UOP. URL: <https://www.uop.com/processing-solutions/renewables/green-jet-fuel/#uop-renewable-jet-fuel-process>. (Дата обращения 26.02.2020).

43. Tripodi A.R. Sustainability Report – 2013 -Rio de Janeiro [Электронный ресурс] // estantepetrobras URL: https://issuu.com/estantepetrobras/docs/petrobras_sustainability_report_2013 (Дата обращения 26.02.2020)

44. Kalnes T. N. Green diesel production by hydrorefining renewable feedstocks [Электронный ресурс] // URL: <https://www.honeywell-uop.com/wp-content/uploads/2011/01/UOP-Hydrorefining-Green-Diesel-Tech-Paper.pdf>. (Дата обращения 26.02.2020).

45. Neste Renewable Diesel Handbook [Электронный ресурс] // URL: https://www.neste.com/sites/default/files/attachments/neste%5C_renewable%5C_diesel%5C_handbook.pdf. (Дата обращения 26.02.2020).

46. Profitable today – ready for the future [Электронный ресурс] // Haldor topsoe. URL: <https://www.topsoe.com/products/hydroflexm-technology> (Дата обращения 26.02.2020).

47. R. Sotelo-Boyás, F. Trejo-Zárraga, F. de J. Hernández-Loyo Hydroconversion of triglycerides into green liquid fuels. In: I. Karamé (Eds.) Hydrogenation. Lebanon: Lebanese University, 2012. pp. 117-216.

48. Boda, L. Catalytic hydroconversion of tricaprylin and caprylic acid as model reaction for biofuel production from triglycerides / L. Boda, O. Gyorgy, H. Solt, L. Ferenc, J. Valyon, A. Thernesz. // Appl. Catal. A. – 2010. – №374. – P.

158-169.

49. Ping, E.W. On the nature of the deactivation of supported palladium nanoparticle catalysts in the decarboxylation of fatty acids / E.W. Ping, J. Pierson, R. Wallace, J.T. Miller, T.F. Fuller, C.W. Jones // *Appl. Catal. A.* – 2011. – №396. – P. 85-90.

50. Pham, T.T. Hydrogenation and hydrodeoxygenation of 2-methyl-2-pentenal on supported metal catalysts / T.T. Pham, L.L. Lobban, D.E. Resasco, R.G. Mallinson // *J. Catal.* – 2009. – №266. – P. 9-14.

51. Do, P. T. Catalytic Deoxygenation of Methyl-Octanoate and Methyl-Stearate on Pt/Al₂O₃ / P.T. Do, M. Chiappero, L.L. Lobban, D.E. Resasco // *Catal Lett.* – 2009. – №130. – P. 9-18.

52. Kubičková, I. Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils / I. Kubičková, M. Snåre, K. Eränen, P.M. Arvela, D.Y. Murzin // *Catal. Today.* – 2005. – №106. – P. 197-200.

53. Krar, M. Fuel purpose hydrotreating of sunflower oil on CoMo/Al₂O₃ catalyst / M. Krar, S. Kovacs, D. Kallo, J. Hancsok // *Bioresour. Technol.* – 2010. – №101. – P. – 9287-9293.

54. Kubicka, D. Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts / D. Kubicka, L. Kaluza // *Appl. Catal. A.* – 2010. – №372. – P. 199-208.

55. Choudhary, T.V. Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation / T.V. Choudhary, C.B. Phillips // *Appl. Catal. A.* – 2011. – №397. – P. 1-12.

56. Gusmão, J. Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel: hydrocracking on reduced Ni/SiO₂ and sulphided Ni-Mo/γ-Al₂O₃ / J. Gusmão, D. Brodzki, G. Djéga-Mariadassou, R. Frety // *Catal. Today.* – 1989. – №5. – P. 533-544.

57. Zhao, H.Y. Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts / H.Y. Zhao,

D. Li, P. Bui, S.T. Oyama // *Appl. Catal. A.* – 2011. – №391. – P. 305-310.

58. Phuong, B. Studies of the synthesis of transition metal phosphides and their activity in the hydrodeoxygenation of a biofuel model compound / B. Phuong, J. Antonio Cecilia, S.T. Oyama, A. Takagaki, A. Infantes-Molina, H. Zhao, D. Li, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez Lopez // *J. Catal.* – 2012. – №294. – P. 184-198.

59. Monnier, J. Hydrodeoxygenation of oleic acid and canola oil over alumina-supported metal nitrides / J. Monnier, H. Sulimma, A. Dalai, G. Caravaggio // *Appl. Catal. A.* – 2010. – №382. – P. 176-180.

60. Tyrone Ghampson, I. Hydrodeoxygenation of guaiacol over carbon-supported molybdenum nitride catalysts: Effects of nitriding methods and support properties / I. Tyrone Ghampson, C. Sepulveda, R. Garcia, L.R. Radovic, J.L. Garcia Fierro, W.J. DeSisto, N. Escalona // *Appl. Catal. A.* – 2012.– №439. – P. 111-124.

61. Jongerius, A.L. Carbon nanofiber supported transition-metal carbide catalysts for the hydrodeoxygenation of guaiacol / A.L. Jongerius, R.W. Gosselink, J. Dijkstra, J.H. Bitter, P.C.A. Bruijninx, B.M. Weckhuysen // *ChemCatChem.* – 2013. – №5. – P. 2964-2972.

62. Zhang, W. Catalytic activities of NiMo carbide supported on SiO₂ for the hydrodeoxygenation of ethyl benzoate. acetone. and acetaldehyde / W. Zhang, Y. Zhang, L. Zhao, W. Wei // *Energ. Fuel.* – 2010.– №24. – P. – 2052-2059.

63. Furimsky, E. Catalytic hydrodeoxygenation / E. Furimsky // *Appl. Catal. A.* – 2000.– №199. – P. 147-190.

64. Senol, O.I. // Reactions of methyl heptanoate hydrodeoxygenation on sulphided catalysts / O. Senol, E.M. Ryymin, T.R. Viljava, A.O. Krause // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2007. – №268. – P. 1-8.

65. Snare, M. Heterogeneous catalytic deoxygenation of stearic acid for production of biodiesel / M. Snare, I. Kubickova, P. Maki-Arvela, D. Chichova, K.

Eranen, D.Y. Murzin // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2006. – № 45. – P. 5708-5715.

66. Qian, E.W. Role of support in deoxygenation and isomerization of methylstearate over nickel–molybdenum catalysts / E.W. Qian, N. Chen, S. Gong // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2014. – №387. – P. 76-85.

67. Immer, J.G. Catalytic reaction pathways in liquid-phase deoxygenation of C18 free fatty acids / J.G. Immer, M.J.Kelly, H.H. Lamb // *Appl Catal A.* – 2010. – №375. – P. 134-139.

68. Simacek, P. Fuel properties of hydroprocessed rapeseed oil / P. Simacek, D. Kubicka, G. Sebor, M. Pospisil // *Fuel.* – 2010. – №89. – P. 611-615.

69. Vardon, D.R. Hydrothermal catalytic processing of saturated and unsaturated fatty acids to hydrocarbons with glycerol for in situ hydrogen production / D.R. Vardon, B.K. Sharma, H. Jaramillo, D. Kim, J.K. Choe, P.N. Ciesielski // *Green Chem.* – 2014. – №16. – P. 1507-1520.

70. Ruinart de Brimont, M. Deoxygenation mechanisms on Ni-promoted MoS₂ bulk catalysts: A combined experimental and theoretical study / M. Ruinart de Brimont, C. Dupont, A. Daudin, C. Geantet, P. Raybaud // *J. Catal.* – 2012. – №286. – P. 153-164.

71. Huber, G.W. Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures / G.W. Huber, P. O'Connor, A. Corma // *Appl. Catal. A.* – 2007. – №329. – P. 120-129.

72. Hwang, K.-R. Bio fuel production from crude Jatropha oil; addition effect of formic acid as an in-situ hydrogen source / K.-R. Hwang, I.-H. Choi, H.-Y. Choi, J.-S. Han, K.-H. Lee, J.-S. Lee // *Fuel.* – 2016. – №174. – P. 107-113.

73. Chen, H. Effect of support on the NiMo phase and its catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides / H. Chen, Q. Wang, X. Zhang, L. Wang // *Fuel.* – 2015. – №159. – P. 430-435.

74. Roh, H.-S. The effect of calcination temperature on the performance of

Ni/MgO-Al₂O₃ catalysts for decarboxylation of oleic acid / H.-S. Roh, I.-H. Eum, D.-W. Jeong, B.E. Yi, J.-G. Na, C.H. Ko // *Catal. Today*. – 2011. – №164. – P. 457-460.

75. Toba, M. Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts. / M. Toba, Y. Abe, H. Kuramochi, M. Osako, T. Mochizuki, Y. Yoshimura // *Catal. Today*. – 2011. – №164. – P. 533-537.

76. Shim, J.-O. Optimization of unsupported CoMo catalysts for decarboxylation of oleic acid / J.-O. Shim, D.-W. Jeong, W.-J. Jang, K.-W. Jeon, S.-H. Kim, B.-H. Jeon, H.-S. Roh, J.-G. Na, Y.-K. Oh, S.S. Han, C.H. Ko // *Catal. Commun.* – 2015. – №67. – P. 16-20.

77. Alwan, B.A. Biofuels production from hydrothermal decarboxylation of oleic acid and soybean oil over Ni-based transition metal carbides supported on Al-SBA-15 / B.A. Alwan, S.O. Salley, K.Y.S. Ng // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2014. – №498. – P. 32-40.

78. Coumans, A. E. A model compound (methyl oleate. oleic acid. triolein) study of triglycerides hydrodeoxygenation over alumina-supported NiMo sulfide / A.E. Coumans, E.J.M. Hensen // *Appl. Catal. B.* – 2017. – №201. – P. 290-301.

79. Kubicka, D. Effect of support-active phase interactions on the catalyst activity and selectivity in deoxygenation of triglycerides / D. Kubicka, J. Horáček, M. Setniček, R. Bulánek, A. Zukal, I. Kubičková // *Appl. Catal. B.* – 2014. – №145. – P. 101-107.

80. Dragu, A. Deoxygenation of oleic acid: Influence of the synthesis route of Pd/mesoporous carbon nanocatalysts onto their activity and selectivity / A. Dragu, S. Kinayyigit, E.J. García-Suárez, M. Florea, E. Stepan, S. Velea, L. Tanase, V. Collière, K. Philippot, P. Granger, V.I. Parvulescu // *Appl Catal A: Gen.* – 2015. – №504. – P. 81-91.

81. Choia, I.-H. Production of bio-jet fuel range alkanes from catalytic deoxygenation of Jatropha fatty acids on a WO_x/Pt/TiO₂ catalyst / I.-H. Choi, J.-S.

Lee, C.-U. Kim, T.-W. Kim, K.-Y. Lee, K.-R. Hwang // *Fuel*. – 2018. – №215. – P. 675-685.

82. Fu, J. Hydrothermal decarboxylation and hydrogenation of fatty Acids over Pt/C / F. Jie, X. Lu, P.E. Savage // *ChemSusChem*. – 2011. – №4. – P. 481-486.

83. Kon, K. Hydrodeoxygenation of fatty acids. triglycerides. and ketones to liquid alkanes by Pt-MoOx/TiO₂ catalyst / K Kon, T. Toyao, W. Onodera, S.M.A.H. Siddiki, K.-i. Shimizu // *ChemCatChem*. – 2017 – №14. – P. 2822-2827.

84. Han, F. Deoxygenation of methyl palmitate over SiO₂- supported nickel phosphide catalysts: effects of pressure and kinetic investigation / F. Han, Q. Guan, W. Li // *RSC Adv*. – 2015. – №5. – P. 107533-107539.

85. Brillouet, S. Deoxygenation of decanoic acid and its main intermediates over unpromoted and promoted sulfided catalysts / S. Brillouet, E. Baltag, S. Brunet, F. Richard // *Appl. Catal. B*. – 2014. – №148–149. – P. – 201-211.

86. He, Z. Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading / Z. He, X. Wang // *Catal. Sustainable Energy*. – 2013. – P. 28-52.

87. Chen, J. An in situ approach to preparing Ni₂P/SiO₂ catalyst under mild conditions and its performance for the deoxygenation of methyl laurate to hydrocarbons / J. Chen, M.Han, S. Zhao, Z. Pan, Z. Zhang // *Catal. Sci. Technol.* . – 2016.– №6. – P. 3938-3949.

88. Ryymin, E.M. Competitive reactions and mechanisms in the simultaneous HDO of phenol and methyl heptanoate over sulphided NiMo/gamma-Al₂O₃ / E.M. Ryymin, M.L. Honkela, T.R. Viljava, A.O.I. Krause // *Appl. Catal. A*. – 2010. – №389. – P. 114-121.

89. Centeno, A. Influence of the support of CoMo sulfide catalysts and of the addition of potassium and platinum on the catalytic performances for the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxyl, and guaiacol-type molecules / Centeno

A. E. Laurent. B. Delmon // *J. Catal.* – 1995. – №154. – P. 288-298.

90. Bui, V.N. Hydrodeoxygenation of guaiacol Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity / V.N. Bui, D. Laurenti, P. Delichere, C. Geantet // *Appl. Catal. B.* – 2011. – №101. – P. 246-255.

91. Yunquan, Y. Hydrodeoxygenation of phenolic model compounds over MoS₂ catalysts with different structures / Y. Yunquan, L. Hean, T. Gangsheng, K.J. Smith, T.C. Thian // *Chin. J. Chem. Eng.* – 2008. – №16. – P. 733-739.

92. Kon, K. Hydrodeoxygenation of fatty acids, triglycerides, and ketones to liquid alkanes by a Pt-MoO_x/TiO₂ catalyst / K. Kon, T. Toyao, W. Onodera, S.M.A.H. Siddiki, K. Shimizu // *ChemCatChem.* – 2017. – №14. – P. 2822-2827.

93. Sajkowski, D.J. Catalytic hydrotreating by molybdenum carbide and nitride: unsupported Mo₂N and Mo₂C/Al₂O₃ / D.J. Sajkowski, S.T. Oyama // *Appl. Catal. A: Gen.* – 1996. – №134. – P. 339-349.

94. Breysse, M. Hydrogen activation by transition metal sulfides / M. Breysse, E. Furimsky, S. Kasztelan, M. Lacroix, G. Perot // *Catal. Rev. Sci. Eng.* – 2002. – №44. – P. 651-735.

95. Co-processing of vegetable oils in Hydrotreatment units // [Электронный ресурс] // ERTC 21st Annual Meeting. URL: http://www.wraconferences.com/wp-content/uploads/2016/12/ERTC_Co-processing-of-vegetable-oils_rev1.pdf (Дата обращения 16.03.2020).

96. Kibsgaard, J. Cluster-support interactions and morphology of MoS₂ nanoclusters in a graphite-supported hydrotreating model catalyst / J. Kibsgaard, J.V. Lauritsen, E. Lægsgaard, B.S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – №128. – P. 13950-13958.

97. Besenbacher, F. Recent STM, DFT and HAADF-STEM studies of sulfide-based hydrotreating catalysts: Insight into mechanistic, structural and particle size effects / F. Besenbacher, M. Brorson, B.S. Clausen, S. Helveg, B. Hinnemann, J. Kibsgaard, J.V. Lauritsen, P.G. Moses, J.K. Nørskov, H. Topsøe //

Catal. Today. – 2008. – №130. – P. 86-96.

98. Lauritsen, J.V. Atomic-scale structure of Co-Mo-S nanoclusters in hydrotreating catalysts / J.V. Lauritsen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B. S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher // J. Catal. – 2001. – №197. – P. 1-5.

99. Byskov, L.S. Edge termination of MoS₂ and CoMoS catalyst particles / L.S. Byskov, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe / Catal. Lett. – 2000. – №64. – P. 95-99.

100. Mangnus, P.J. Temperature-programmed reduction of oxidic and sulfidic alumina-supported NiO, WO₃, and NiO-WO₃ catalysts / P.J. Mangnus, A. Bos, J.A. Moulijn // J. Catal. – 1994. – №146. – P. 437-448.

101. Kasztelan, S. Site structure sensitivity of diene hydrogenation and isomerization reactions on MoS₂-gamma-Al₂O₃ catalysts / S. Kasztelan, A. Wambeke, L. Jalowiecki, J. Grimblot, J.P. Bonnelle // J. Catal. – 1990. – №124. – P. 12-21.

102. Kogan, V.M. Comparative-study of sulfide Ni-Mo catalysts. supported on gamma-Al₂O₃ and activated carbon by using radioisotope S-35 / V.M. Kogan, N.T. Dung, V.I. Yakerson // Bull. Soc. Chim. Belg. – 1995. – №104. – P. 303-309.

103. Rangarajan, S. On the preferred active sites of promoted MoS₂ for hydrodesulfurization with minimal organonitrogen inhibition / S. Rangarajan, M. Mavrikakis // ACS Catalysis.– 2016. – №7. – P. 501-509.

104. Nogueira, A. Curved nanostructures of unsupported and Al₂O₃-supported MoS₂ catalysts: Synthesis and HDS catalytic properties / A. Nogueira, R. Znaiguia, D. Uzio, P. Afanasiev, G. Berhault // Appl. Catal. A. – 2012. – №429. – P. 92-105.

105. Daage M. Structure-function relations in molybdenum sulfide catalysts: the «rim-edge» model / M. Daage, R.R. Chianelli // J. Catal. – 1994.– №149. – P. 414-427.

106. Cristol, S. Theoretical study of benzothiophene hydrodesulfurization on

MoS₂ / S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, J. Hafner, F. Hutschka // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1999. – №127. – P. 327-334.

107. Raybaud, P. Structure, energetics, and electronic properties of the surface of a promoted MoS₂ catalyst – an ab-initio local density functional study / P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat // *J. Catal.*– 2000. – №190. – P. 128-143.

108. Toulhoat, H. Transition metals to sulfur binding energies relationship to catalytic activities in HDS: back to Sabatier with first principle calculations / H. Toulhoat, P. Raybaud, S. Kasztelan, G. Kresse, J. Hafner // *Catal. Today.* – 1999. – №50. – P. 629-636.

109. Toulhoat, H. Kinetic interpretation of catalytic activity patterns based on theoretical chemical descriptors / H. Toulhoat, P. Raybaud // *J. Catal.*– 2003. – №216. – P. 63-72.

110. Ancheyta-Juarez, J. Hydrotreating of straight run gas oil–light cycle oil blends / J. Ancheyta-Juarez, E. Aguilar-Rodriguez, D. Salazar-Sotelo, G. Betancourt-Rivera, M. Leiva-Nuncio // *Appl. Catal. A.* – 1999. – №180. – P. 195-205.

111. Dukanović, Z. Hydrotreating of straight-run gas oil blended with FCC naphtha and light cycle oil / Z. Dukanović, S.B. Glišić, V.J. Čobanin, M. Nićiforović, C.A. Georgiou, A.M. Orlović // *Fuel Process. Technol.*– 2013. – №106. – P. 160-165.

112. Nylén, U. Characterization of alkylated aromatic sulphur compounds in light cycle oil from hydrotreated vacuum gas oil using GC-SCD / U. Nylén, J.F. Delgado, S. Järås, M. Boutonnet // *Fuel Process. Technol.*– 2004. – №86. – P. 223-234.

113. Yang, H. Effect of nitrogen removal from light cycle oil on the hydrodesulphurization of dibenzothiophene. 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene / H. Yang, J.W. Chen, Y. Briker, R. Szykarczuk, Z.

Ring // Catal. Today. – 2005. – №109. – P. 16-23.

114. Ho, T.C. Deep HDS of diesel fuel: chemistry and catalysis / T.C. Ho // Catal. Today. – 2004. – №98. – P. 3-18.

115. Houalla, M. // Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalyzed by sulfided Co-Mo-gamma-Al₂O₃ / M. Houalla, D.H. Broderick, A.V. Sapre, N.K. Nag, V. Beer, B.C. Gates, H. Kwart // J. Catal. – 1980. – №61. – P. 523-527.

116. Morales-Valencia, E.M. Kinetic assessment of the simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and the hydrogenation of diverse polyaromatic structures / E.M. Morales-Valencia, C.O. Castillo-Araiza, S.A. Giraldo, V.G. Baldovino-Medrano // ACS Catalysis. – 2018. – № 8. – P. 3926-3942.

117. Kubicka D. // Future refining catalysis—introduction of biomass feedstocks // Collect. Czech. Chem. Commun. – 2008. – №73. – P. 1015-1044.

118. Zhang, H. The role of cobalt and nickel in deoxygenation of vegetable oils / H. Zhang, H. Lin, Y. Zheng // Appl. Catal. B. – 2014. – №160-161. – P. 415-422.

119. Borges, I.Jr. Density functional theory molecular simulation of thiophene adsorption on MoS₂ including microwave effects / I.Jr. Borges, A.M. Silva, A.P. Aguiar, L.E.P. Borges, J.C.A. Santos, M.H.C. Dias // J. Mol. Struct. – 2007. – №82. – P. 80-88.

120. Dupont, C. Hydrodeoxygenation pathways catalyzed by MoS₂ and NiMoS active phases: A DFT study / C. Dupont, R. Lemeur, A. Daudin, P. Raybaud // J. Catal. – 2011. – №279. – P. 276-286.

121. Travert, A. Hydrogen activation on Mo-based sulfide catalysts, a periodic DFT study / A. Travert, H. Nakamura, R.A. van Santen, S. Cristol, J.F.E. Payen // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – №124. – P. 7084-7095.

122. Sun, M.Y. Ab initio DFT study of hydrogen dissociation on MoS₂,

NiMoS, and CoMoS: mechanism, kinetics, and vibrational frequencies / M.Y. Sun, A.E. Nelson, J. Adjaye // *J. Catal.*— 2005. — №233. — P. 411-421.

123. Brunet, S. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review / S. Brunet, D. Mey, G. Perot, C. Bouchy, F. Diehl // *Appl. Catal. A: General.* — 2005.— №278. P. 143-172.

124. Senol, O.I. Effect of sulphiding agents on the hydrodeoxygenation of aliphatic esters on sulphided catalysts / O.I. Senol, T.-R Viljava, A.O.I. Krause // *Appl. Catal. A: General.* — 2007. — №326. — P. 236-244.

125. Kogan, V.M. Evolution and interlayer dynamics of the active sites of the promoted TMS catalysts under HDS conditions / V.M. Kogan, P.A. Nikulshin, N.N. Rozhdestvenskaya // *Fuel.* — 2012. — №100. — P. 2-16.

126. Mijoin, J. Mechanistic considerations on the involvement of dihydrointermediates in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene-type compounds over molybdenum sulfide catalysts / J. Mijoin, G. Pérot, F. Bataille, J.L. Lemberon, M. Breyse, S. Kasztelan // *Catal. Lett.* — 2001. — №71. — P. 139-145.

127. Kroll, V.C.H. Methane reforming reaction with carbon dioxide over Ni/SiO₂ Catalyst: I. Deactivation studies / V.C.H. Kroll, H.M. Swaan, C. Mirodatos // *J. Catal.* — 2000. — №161. — P. 409-422.

128. Philippe, M. Inhibiting effect of oxygenated model compounds on the HDS of dibenzothiophenes over CoMoP/Al₂O₃ catalyst / M. Philippe, F. Richard, D. Hudebine, S. Brunet // *Appl. Catal. A: General.* — 2010.— №383. — P. 14-23.

129. Philippe, M. Transformation of dibenzothiophenes model molecules over CoMoP/Al₂O₃ catalyst in the presence of oxygenated compounds / M. Philippe, F. Richard, D. Hudebine, S. Brunet // *Appl Catal. B: Environ.*— 2013. — №132—133. — P. 493-498.

130. Тараканов, Г.В. Многослойные катализаторные системы для гидрооблагораживания нефтяных фракций / Г.В. Тараканов, А.Ф.

Нурахмедова // Хим. Технол. Топл. Масел. – 2007. – №6. – С. 48-51.

131. Томина, Н.Н., Максимов Н.М., Пимерзин А.А. Методы очистки нефтяных фракций: учеб. пособие / Н.Н. Томина, Н.М. Максимов, А.А. Пимерзин. – Самара: Самар.гос.техн.ун-т, 2014.– 292 с.

132. Цветкова Н.М., Сухомлинова Е.А. Базовая химия и нефтехимия. [Электронный ресурс] // Newchemistry.ru URL: http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=8561. (Дата обращения 16.03.2020).

133. Hassan, A. A comparison between beta - and USY zeolite-based hydrocracking catalysts / A. Hassan, S. Ahmed, M.A. Ali, H. Hamid, T. Inui // Appl Catal A: Gen. – 2001. – №220. – P. 59-68.

134. Ma, X.L. Hydrodesulfurization reactivities of narrow cut fractions in a gas oil / X.L. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. – №34. – P. 748-754.

135. Катализаторы защитного слоя [Электронный ресурс] // Ангарский завод катализаторов и органического синтеза URL: <http://www.kataliz.ru/product.files/zashit.htm> (Дата обращения 16.03.2020).

136. Смирнов, В.К. Новые катализаторы гидрооблагораживания нефтяных фракций. Опыт применения / В.К. Смирнов, В.М. Капустин, В.А. Ганцев // Хим. Технол. Топл. Масел. – 2002. – №3. – С. 3-7.

137. Юнусов, М.П. Исследование физико-химических характеристик форконтакта и катализаторов защитного слоя установки гидрообессеривания / М.П. Юнусов, Т.Б. Молодоженюк, Ш.Б. Джалалова, Х.М. Алиев, Г.А. Гашенко, В.Н. Воробьев, Р.Р. Алиев // Химическая промышленность.– 2005. – №82. – P. 121-125.

138. Власова, Е.Н. Применение двухслойной системы для получения дизельного топлива из смеси прямогонной дизельной фракции и рапсового масла на сульфидных катализаторах / Е.Н. Власова, И.В. Делий, Е.Ю. Герасимов, П.В. Александров, А.Л. Нуждин, Г.И. Алешина, Г.А. Бухтиярова

// Нефтехимия. – 2017. – №6. – P. 778-782.

139. ТК-339 [Электронный ресурс] // Haldor Topsoe A/S URL: <https://www.topsoe.com/ru/products/catalysts/tk-339> (Дата обращения 16.03.2020).

140. Prins R. Hydrotreating reactions // R. Prins // Handbook of heterogeneous catalysis. Wiley: VCH. –1997.– P. 1908-1928.

141. Bouwens, S.M On the structural differences between alumina-supported CoMoS type I and alumina-. silica-. and carbon-supported CoMoS type II phases studied by XAFS, MES and XPS / S.M.A.M. Bouwens, F.B.M. Vanzon,. M.P Vandijk, A.M. Vanderkraan, V.H.J. Debeer, J. A. R. Vanveen, D. C. Koningsberger // J. Catal. – 1994. – №2. – P. 375-393.

142. J. Nicols Albemarle Catalysts: Growth Vision & Strategies [Электронный ресурс] // Albemarle URL: http://media.corporate-ir.net/media_files/irol/11/117031/catalysts_investor_day.pdf (Дата обращения 16.03.2020).

143. Катализаторы гидрокрекинга [Электронный ресурс] // Ангарский завод катализаторов и органического синтеза URL: <http://www.kataliz.ru/product.files/gidrokrekin.htm> (Дата обращения 16.03.2020)

144. Eijsbouts, S. Unsupported transition metal sulfide catalysts: From fundamentals to industrial application / S. Eijsbouts, S.W. Mayo, K. Fujita // Appl Catal A: Gen. – 2007. – №322. – P. 58-66.

145. Nava, H. Nickel–molybdenum–tungsten sulphide catalysts prepared by in situ activation of tri–metallic (Ni-Mo-W) alkylthiomolybdotungstates / H. Nava, F. Pedraza, G. Alonso // Catal. Lett. – 2005. – №99. – P. 65-71.

146. Nava, H. Cobalt–molybdenum sulfide catalysts prepared by in situ activation of bimetallic (Co-Mo) alkylthiomolybdates / H. Nava, C. Ornelas, A. Aguilar, G. Berhault, S. Fuentes, G. Alonso // Catal. Lett. – 2003. – №86. – P. 257-265.

147. Yoosuk, B. Highly active MoS₂, CoMoS₂ and NiMoS₂ unsupported catalysts prepared by hydrothermal synthesis for hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene / B. Yoosuk, J. H. Kim, C. Song, S. Zhang, D. Liu, G. Que // *Catal. Today*. – 2008. – № 130. – P. 14-23.

148. Liu, Z. Simulation of hydrotreating of light cycle oil with a system dynamics model / Z. Liu, Y. Zheng, W. Wang, Q. Zhang, L. Jia // *Appl. Catal. A*. – 2008. – №339. – P. – 209-220.

149. Stanislaus, A. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production / A. Stanislaus, A. Marafi, M.S. Rana // *Catal. Today*. – 2010. – №153. – P. 1-68.

150. Saih, Y. Ultra deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene derivatives over NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts / Y. Saih, A. Nagata, T. Funamoto, Y. Masuyama, K. Segawa // *Appl. Catal. A*. – 2005. – №295. – P. 11-22.

151. S. Eijsbouts, B. Oogjen, H. Free, M. Cerfontain, K. Riley, S. Soled, S. Miseo // Process for preparing a mixed metal catalyst composition // Patent U.S. Patent – № 6534437. – 2003.

152. Ding, L.H. Effect of fluorine and boron modification on the HDS, HDN and HDA activity of hydrotreating catalysts / L.H. Ding, Z.S. Zhang, Y. Zheng, Z. Ring, J.W. Chen // *Appl. Catal. A*. – 2006. – №301. – P. 241-250.

153. Delbianco, A. Thermocatalytic hydroconversion of heavy petroleum cuts with dispersed catalyst / A. Delbianco, N. Panariti, S. Dicarolo, J. Elmouchnino, B. Fixari, P. Leperchec // *Appl. Catal. A*. – 1993. – №94. – P. 1-16.

154. F. Morel, S. Kressmann, V. Harle, S. Kasztelan, In: G. F. Froment. B. Delmon. – P. Grange. *Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions*. Amsterdam: Elsevier Science Bv. 1997.

155. Peureux, S. Deep hydroconversion of heavy oil residues with dispersed catalysts - analysis of the transformation / S. Peureux, S. Bonnamy, B. Fixari, F. Lambert, P. Leperchec, B. Pepindonat, M. Vrinat // *Bull. Soc. Chim. Belg.* – 1995.

– №104. – P. 359.

156. Y. Iwata, Y. Araki, K. Honna, Y. Miki, K. Sato, H. Shimada Hydrogenation active sites of unsupported molybdenum sulfide catalysts for hydroprocessing heavy oils. Elsevier Science Bv. – 2001. – P. 335.

157. Iwata, Y. Catalytic functionality of unsupported molybdenum sulfide catalysts prepared with different methods / Y. Iwata, K. Sato, T. Yoneda, Y. Miki, Y. Sugimoto, A. Nishijima, H. Shimada // Catal. Today. – 1998. – №45. – P. 353-359.

158. Hermann, N. Activities of unsupported second transition series metal sulfides for hydrodesulfurization of sterically hindered 4,6-dimethyldibenzothiophene and of unsubstituted dibenzothiophene / N. Hermann, M. Brorson, H. Topsøe // Catal. Lett.– 2000. – №65. – P. 169-174.

159. Kerby, M.C. Advanced catalyst technology and applications for high quality fuels and lubricants / M.C. Kerby, T.F. Degnan, D.O. Marler, J. S. Beck // Catal. Today. – 2005. – №104. – P. 55–63.

160. Plantenga, F.L. 89 “Nebula”: A hydroprocessing catalyst with breakthrough activity / F.L. Plantenga, R. Cerfontain, S. Eijsbouts, F. van Houtert, G.H. Anderson, S. Miseo, S. Soled, K. Riley, K. Fujita, Y. Inoue // Stud. Surf. Sci. Catal. – 2003. – №145. – P. 407-410.

161. Kerby, M.C. Advanced catalyst technology and applications for high quality fuels and lubricants / M.C. Kerby, T.F. Degnan Jr., D.O. Marler, J.S. Beck // Catal. Today. – 2005 – №104. – P. 55-63.

162. K. Wilson, L. Burns, P. Lingaraju, R. Cerfontain, B. Leliveld, B. Slettenhaar Celestia: Increased flexibility and profitability from new hydroprocessing catalyst [Электронный ресурс] // Exxon Mobil Corporation URL: https://www.exxonmobilchemical.com/en/library/library-detail/2352/celestia_increased%20flexibility_and_profitability_new_hydroprocessing_catalyst_en (Дата обращения 16.03.2020).

163. Afanasiev, P. Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials / P Afanasiev // C.R. Chim.– 2008. – №11. – P. 159-182.

164. Wilcoxon, J.P. Strong quantum-size effects in a layered semiconductor: MoS₂ nanoclusters / J.P. Wilcoxon, G.A. Samara // Phys. Rev. B. – 1995. – №51. – P. 7299-7302.

165. Golub, A.S. Layered compounds based on molybdenum disulfide and ruthenium arene complexes / A.S. Golub, I.B. Shumilova, Yu.V. Zubavichus, M. Jahncke., G. Suss-Fink, M. Danot, Yu.N. Novikov // J. Mater. Chem. – 1997.– №7. – P. 163-167.

166. Golub, A.S. New intercalation compounds of molybdenum disulfide with transition metals, A_z(H₂O)_yMoS₂ (A = Fe, Co, Ni, Y, La, Er, Th) / A.S. Golub, G.A. Protzenko, I.M. Yanovskaya, O.L. Lependina, Yu.N. Novikov // Mendeleev Commun. – 1993. – №3. – P. 199-200.

167. Bertzelius J.J., *Traite' de Chimie*, Paris: Firman Didot Freres. 1830.

168. Romero-Rivera, R. Cyclohexene hydrogenation with molybdenum disulfide catalysts prepared by ex situ decomposition of ammonium thiomolybdate-cetyltrimethylammonium thiomolybdate mixtures. / R. Romero-Rivera, A. Del Valle, G. Alonso, E. Flores, F. Castillon, S. Fuentes, J. Cruz-Reyes // Catal. Today. – 2008.– №130. – P. 354-360.

169. Soto-Puente, M. Synthesis, characterization and cyclohexene hydrogenation activity of high surface area molybdenum disulfide catalysts / M. Soto-Puente, M. Del Valle, E. Flores-Aquino, M. Avalos-Borja, S. Fuentes, J. Cruz-Reyes // Catal. Lett. – 2007. – №113. – P. 170-175.

170. Eggertsen, F.T. Molybdenum disulfide of high surface area / F.T. Eggertsen, R.M. Roberts // J. Am. Chem. Soc. – 1959. – №63. – P. 1981-1982.

171. Rueda, N. R. Highly dispersed nonsupported molybdenum sulfides / N. Rueda, R. Bacaud, M. Vrinat // J. Catal. – 1997. – №169. – P. 404-406.

172. Srinivasan, B.R. Crystallographic and thermal investigations of organic

ammonium tetrathiomolybdates / B.R. Srinivasan, S.N. Dhuri, A.R. Naik, C. Naether, W. Bensch // *Polyhedron*. – 2008. – №27. – P. 25-34.

173. Chianelli, R.R. Fundamental-studies of transition-metal sulfide hydrodesulfurization catalysts / R.R. Chianelli // *Catal. Rev. Sci. Eng.* – 1984.– №26. – P. 361-393.

174. Devers, E. Hydrothermal syntheses and catalytic properties of dispersed molybdenum sulfides / E. Devers, P. Afanasiev, B. Jouguet, M. Vrinat // *Catal. Lett.* – 2002. – №82. – P. 13-17.

175. Li, W.J. Hydrothermal synthesis of MoS₂ nanowires / W.J. Li, E.W. Shi, J.M. Ko, Z.Z. Chen, H. Ogino, T. Fukuda // *J. Cryst.* – 2003. – №250. – P. 418-422.

176. Y. Araki, Y. Iwata, Y. Miki, K. Honna, N. Matsubayashi, H. Shimada. Hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions. (Eds.) Delmon B. The Netherlands: Elsevier Science B. 1999. – P. 69.

177. Peng, Y. Tube- and ball-like amorphous MoS₂ prepared by a solvothermal method / Y. Peng, Z. Meng, C. Zhong, J. Lu, Z. Yang, Y. Qian // *Mater. Chem. Phys.* – 2002. – №73. – P. 327-329.

178. Feduschak, T. Synthesis and characterization of mechanically activated bulky molybdenum sulphide catalysts / T. Feduschak, A. Akimov, M. Morozov, M. Uymin, V. Zaikovskii, I. Prosvirin, A. Vosmerikov, S.V. Vlasov, V. Kogan // *C. R. Chim.* – 2016. – №19. – P. 1315-1325.

179. Никульшин П. А. Молекулярный дизайн катализаторов гидроочистки на основе гетерополисоединений. хелатонов и зауглероженных носителей. Дис. ... докторская: 02.00.15, 02.00.13 / Никульшин Павел Анатольевич. – Москва: ИОХ РАН, 2015. – 476 с.

180. Brauer G. *Handbuch der Preparativen Anorganischen Chemie*. Vol. 3. G. Stuttgart: FerdinandEnkeVerlag. 1981. P. 1551-1552.

181. Afanasiev, P. The influence of reducing and sulfiding conditions on the

properties of unsupported MoS₂-based catalysts / P. Afanasiev // J. Catal. – 2010. – №269. – P. 269-280.

182. Li, Y. Application of HF etching in a HRTEM study of supported MoS₂ catalysts / Y. Li, A. Li, F. Li, D. Liu, Y. Chai, C. Liu // J. Catal. – 2014.– №317. – P. 240-252.

183. Genuit, D. Solution syntheses of unsupported Co(Ni)–Mo–S hydrotreating catalysts / D. Genuit, P. Afanasiev, M. Vrinat // J. Catal.– 2005. – №235. – P. 302-317.

184. Le, Z. Solution synthesis of the unsupported Ni–W sulfide hydrotreating catalysts / Z. Le, P. Afanasiev, D. Li, X. Long, M. Vrinat // Catal. Today.– 2008. – №130. – P. 24-31.

185. Gandubert, A.D. X-ray photoelectron spectroscopy surface quantification of sulfided CoMoP catalysts - relation between activity and promoted sites - Part I: influence of the Co/Mo ratio / A.D. Gandubert, C. Legens, D. Guillaume, S. Rebours, E. Payen // Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP. – 2007. – №62. – P. 79-90.

186. Gandubert, A.D. Optimal promoter edge decoration of CoMoS catalysts: A combined theoretical and experimental study / A.D. Gandubert, E. Krebs, C. Legens, D. Costa, D. Guillaume, P. Raybaud // Catal. Today. – 2008. – №130. – P. 149-159.

187. Можяев А.В. Катализаторы глубокой гидроочистки на основе Co₂Mo₁₀- гетерополисоединений и органических комплексонов Co (Ni). Дис. ... канд. хим. наук. 02.00.15 / Можяев Александр Владимирович. – Москва: ИОХ РАН, 2012. – 173 с.

188. Kasztelan, S. A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts / S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle // Appl. Catal. – 1984.– №13. – P. 127-159.

189. Nikulshin, P.A // Effects of composition and morphology of active phase

of CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared using Co₂Mo₁₀-heteropolyacid and chelating agents on their catalytic properties in HDS and HYD reactions / P.A. Nikulshin, D.I. Ishutenko, A.A. Mozhaev, K.I. Maslakov, A.A. Pimerzin // J. Catal. – 2014. – №312. – P. 152-169.

190. Коклюхин, А. С. Влияние природы промотора на чувствительность катализаторов Ni–Mo/Al₂O₃, Co–Mo/Al₂O₃ и Ni–Co–Mo/Al₂O₃ к додекановой кислоте в процессе совместной гидроочистки дибензотиофена и нафталина / А.С. Коклюхин, А.В. Можаяев, В.А. Сальников, П.А. Никульшин // Кинетика и катализ – 2017. – №4. – С. 490-498.

191. Olcese, R.N. Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO₂ catalyst / R.N. Olcese, M. Bettahar, D. Petitjean, B. Malaman, F. Giovanella, A. Dufour // Appl. Catal. B. – 2012. – №115-116. – P. 63-73.

192. Delmon, B. Hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions / B. Delmon, G.F. Froment, P. Granre // Elsevier Science. Amsterdam. 1999. – № 127. – P. 445.

193. Stanislaus, A. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production / A. Stanislaus, A. Marafi, M.S. Rana // Catal. Today. – 2010. – № 1. – P. 1-68.

194. ГОСТ 3900-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.

195. ГОСТ 2177-99. Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава.

196. Сирюк, А.Г. Количественное определение некоторых ароматических углеводородов по ультрафиолетовым спектрам поглощения / А.Г. Сирюк, К.И. Зимица // ХТТМ. – 1963. – №2. – С. 52-56.

197. ГОСТ – 20287-91. Нефтепродукты. Методы определения температуры текучести и застывания.

198. Inamura, K. The role of Co in unsupported Co-Mo sulfides in the

hydrodesulfurization of thiophene / K. Inamura, R. Prins // *J. Catal.* – 1994. – №147. – P. 515-524.

199. Ye, M. // Recent advancement on the optical properties of two-dimensional / M. Ye, D. Winslow, D. Zhang, R. Pandey, Y.K. Yap // *Photonics.* – 2015. №1. – P. 288-307.

200. Scheffer, B. A temperature-programmed reduction study of sulfided CoMo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts / B. Scheffer, N.J.J. Dekker, P.J. Mangnus, J.A. Moulijn // *J. Catal.* – 1990.– № 121. – P. 31-46.

201. Mcgarvey, G.B. An investigation of the reduction behavior of MoS₂/Al₂O₃ and the subsequent detection of hydrogen on the surface / G.B. Mcgarvey, S. Kasztelan // *J. Catal.* – 1994. – № 148. – P. 149-156.

202. Marchand, K. A rational comparison of the optimal promoter edge decoration of HDT NiMoS vs CoMoS catalysts / K. Marchand, C. Legens, D. Guillaume, P. Raybaud // *Oil Gas Sci Technol.* – 2009. №6. – P. 719-730.

203. Сальников В.А. Совместная гидроочистка растительного и нефтяного сырья на Co(Ni)MoS катализаторах, нанесенных на зауглероженные носители. Дис. ... канд. хим. наук. 02.00.13 / Сальников Виктор Александрович. – Самара: СамГТУ, 2014. –149 с.

204. Laredo, G.C.S. Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene / G.C.S. Laredo, J. Antonio, J.L. Cano, J.J. Castillo // *Appl. Catal. A.* – 2001– №207. – P. 103-112.

205. Koltai, T. Comparative inhibiting effect of polycondensed aromatics and nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of alkyldibenzothiophenes / T. Koltai, M. Macaud, A. Guevara, E. Schulz, M. Lemaire, R. Bacaud, M. Vrinat // *Appl. Catal. A.: Gen.* – 2002. – №231. – P. 256-261.

206. Travert, A. Hydrogen activation on Mo-based sulfide catalysts, a periodic DFT study / A. Travert, H. Nakamura, R.A. van Santen, S. Cristol, J.-F. Paul, E. Payen // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – №124. – P. 7084-7095.

207. Badawi, M. Guaiacol derivatives and inhibiting species adsorption over MoS₂ and CoMoS catalysts under HDO conditions: a DFT study / M. Badawi, J. Paul, S. Cristol, E. Payen // Catal. Commun. – 2011. – №12. – P. 901-905.

208. МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ. Метод определения жирнокислотного состава // ГОСТ 30418-96.

209. Pratoomyot, J. Fatty acids composition of 10 microalgal species / J. Pratoomyot, P. Srivilas, T. Noiraksar // Songklanakarin J. Sci. Technol. – 2005. – №6. – P. 1179-1187.

210. Nascimento, A.A. Screening microalgae strains for biodiesel production: lipid productivity and estimation of fuel quality based on fatty acids profiles as selective criteria / A.A. Nascimento, S.S.I. Marques, I.T.D.C. Cabanclas, S.A. Pereira, J.I. Druzian, C.O. Souza, D.V. Vich, G.C. Carvalho, M.A Nascimento // Bioenergy Res. – 2013. – №1. – P. 1-13.

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

Автор благодарит компанию “Haldor Topsøe A/S” за грант на выполнение диссертационной работы (стипендиальная программа 2014 г.).