

ЮДИНЦЕВ
Сергей Вячеславович

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ГИДРОГЕНОЛИЗА ГЕТЕРОАТОМНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ НАНЕСЁННЫХ
СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ
ПОВЕРХНОСТЬЮ**

1.4.12. Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

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

Научный руководитель:

ПИМЕРЗИН Алексей Андреевич

кандидат химических наук, доцент,
руководитель Центра НИОКР «Катализаторы»,
ООО «Газпромнефть – Промышленные инновации».

Официальные оппоненты:

ЕГОРОВА Светлана Робертовна

доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник НИЛ «Материалы для водородной энергетики и традиционной энергетики с низким углеродным следом» Химического института им. А. М. Бутлерова ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

ГОЛУБЕВ Иван Сергеевич

Кандидат химических наук, научный сотрудник
ФГБУН ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск

Защита состоится « 01 » декабря 2026 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.377.03 при ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, ауд. 200.

Отзывы по данной работе в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу: Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, на имя ученого секретаря диссертационного совета 24.2.377.03; тел./факс (846) 3322122; e-mail: orgchem@samgtu.ru. В отзыве просим указывать почтовый адрес, номер телефона, электронную почту, наименование организации, должность, шифр и наименование научной специальности.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Самарского государственного технического университета (ул. Первомайская, 18) и на сайте диссертационного совета 24.2.377.03

Автореферат разослан « » _____ 2026 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.2.377.03,
кандидат химических наук, доцент



Ивлева Е.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Несмотря на возрастание доли возобновляемых источников энергии в теплоэнергетическом комплексе, традиционные природные энергоносители в ближайшей перспективе не теряют свою актуальность и сохраняют доминирующее положение в структуре ТЭК. Стабильно высокое потребление топлива приводит к вовлечению в сырьевую базу действующих нефтеперерабатывающих предприятий тяжелых высокосернистых нефтей. Помимо этого нефтеперерабатывающими заводами с целью повышения эффективности работы путем повышения глубины переработки вводятся новые установки вторичной переработки нефтяных фракций. Вследствие данных процессов происходит наращивание вовлечения газойлей вторичного происхождения в составе сырья гидроочистки дизельной фракции, что значительно затрудняет процесс производства дизельного топлива. Наиболее оптимальным ответом на данный вызов является создание новых каталитических систем.

Существуют различные способы усовершенствования катализаторов. Один из способов повышения активности катализаторов гидроочистки – это введение в их состав неорганических модификаторов.

Один из наиболее изученных и часто предлагаемых модификаторов – фосфор. Положительное влияние фосфора в носителе на активность в реакциях ГДС известно уже давно. Однако значения наиболее оптимальных концентраций фосфора в носителе, введенного из разных прекурсоров, в разных источниках может отличаться или варьироваться в широком диапазоне. Помимо этого, влияние аммонийных фосфатов в качестве предшественника фосфора на активность катализаторов гидроочистки изучено в значительно меньшей степени. Поэтому в данной работе исследования были направлены на поиск оптимальных концентраций фосфора, вводимого с использованием различных прекурсоров (в том числе и гидрофосфата аммония) на носитель катализатора гидроочистки. Таким образом, данное исследование является актуальным и может быть в перспективе использовано для разработки новых каталитических систем для процессов гидроочистки.

Цель работы.

Целью работы является исследование реакций гидрогенолиза и гидрирования соединений дизельных фракций на нанесенных сульфидных $\text{CoMo}/(\text{P})/\text{Al}_2\text{O}_3$ –катализаторах, в которых в качестве прекурсора фосфора выступает гидрофосфат аммония.

Задачи работы.

1. Синтезировать CoMo –катализаторы, модифицированные фосфором из разных прекурсоров в широком диапазоне концентраций модификатора с последующим изучением характеристик их поверхности.
2. Определить физико–химические свойства полученных $\text{CoMo}/\text{P}_2\text{O}_5\text{–Al}_2\text{O}_3$ –катализаторов.

3. Определить кинетические характеристики реакций гидродесульфуризации (ГДС) дибензотиофена (ДБТ) и гидрирования (ГИД) нафталина в присутствии хинолина, протекающие на синтезированных катализаторах с модифицированной поверхностью.

Положения, выносимые на защиту.

1. Результаты исследований реакций ГДС дибензотиофена и ГИД нафталина в присутствии хинолина на биметаллических сульфидных катализаторах с модифицированной поверхностью.

2. Результаты исследований физико–химических свойств и текстурных характеристик носителей, модифицированных фосфором.

3. Влияние природы используемого модификатора на каталитическую активность сульфидных CoMo–катализаторов.

Научная новизна.

В работе исследовалось влияние природы прекурсора фосфора, используемого для модификации носителя катализатора, на кинетические характеристики реакций ГДС ДБТ и ГИД нафталина. В качестве прекурсоров фосфора были использованы гидрофосфат аммония и фосфорная кислота. Катализаторы, носители которых были модифицированы фосфором из фосфорной кислоты, применялись в качестве образцов сравнения. На основании кинетических исследований реакций гидродесульфуризации и гидрирования модельных соединений впервые установлен характер изменения активности CoMo/(P)/Al₂O₃–катализаторов с диапазоном значений фосфора на поверхности от 0,98 до 6,80 мас. % в зависимости от используемого прекурсора. В работе было установлено, что при модификации носителя H₃PO₄ наблюдается небольшой прирост активности у образца с содержанием фосфора на поверхности 0,93 мас. %. В то же время при максимальной температуре наблюдается значительный рост активности у образца с содержанием фосфора на поверхности 6,80 мас. %. В то же время максимальный прирост конверсии дибензотиофена (46 %) дает модификация носителя катализатора гидрофосфатом аммония при значении концентрации фосфора на поверхности равной 0,93 мас. %.

Впервые для катализаторов гидроочистки, содержащих в составе носителя фосфор, установлена минимальная температура, начиная с которой наблюдается прирост конверсии в изучаемых реакциях по отношению к немодифицированному CoMo-катализатору.

Практическая значимость. Применение гидрофосфата аммония в качестве прекурсора фосфора и способ синтеза катализаторов гидроочистки с повышенной каталитической активностью, равно как и кинетические закономерности превращения серосодержащих соединений и ароматических углеводородов, могут быть использованы при разработке новых каталитических систем процесса гидроочистки дизельных фракций.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были

представлены на XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера (г. Томск, 2021), школе молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы» (г. Красноярск, 2021), XIV научно-практической конференции «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса» (г. Москва, 2021), Международной научно-практической конференции имени Д.И. Менделеева (г. Тюмень, 2025), XXIX Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (г. Нижний Новгород, 2026).

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

Публикации. По теме диссертации опубликованы 3 статьи (в журналах из перечня ВАК) и 5 тезисов и материалов докладов конференций.

Объем и структура работы. Диссертационная работа включает в себя введение, четыре главы, выводы, и список используемых источников. Диссертация изложена на 141 страницах, включает 54 рисунка, 20 таблиц, 177 источников литературы.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

В **введении** проанализировано современное состояние нефтеперерабатывающей отрасли, а также обозначены основные проблемы возникающие в процессе производства моторных топлив, отвечающих современным экологическим стандартам. Также раскрыта актуальность проводимого исследования, сформулированы его цель и задачи.

Первая глава представлена литературным обзором на тему роли и места процесса гидроочистки в структуре современного НПЗ, производящего нефтепродукты в соответствии с современными показателями качества, химии процесса гидроочистки дизельных фракций, а также современных катализаторов процесса гидроочистки и способами их совершенствования. Также приведено обобщение имеющихся данных о влиянии добавки Р в состав носителя катализатора гидроочистки.

Вторая глава представлена информацией об объектах и методах исследования. В качестве исходного модифицируемого носителя катализаторов применялся промышленный γ - Al_2O_3 (Alumac 3, Alumac Construct) (удельная площадь поверхности $309 \text{ м}^2/\text{г}$, удельный объем пор $0,83 \text{ см}^3/\text{г}$, средний диаметр пор $10,7 \text{ нм}$). В качестве прекурсоров модификатора-фосфора использовали ортофосфорную кислоту (85%) ГОСТ 6552 и гидрофосфат аммония «хч» ГОСТ 3772. Модифицированные носители готовили методом пропитки исходного носителя по влагоемкости водны-

ми растворами прекурсоров фосфора. После пропитки полученные носители выдерживали при комнатной температуре в течении 12 ч и сушили ступенчато при температурах 60 °С, 80 °С и 120 °С с выдержкой по 2 ч на каждой ступени.

Приготовление оксидных катализаторов гидроочистки осуществляли методом однократной пропитки модифицированных носителей по их влагоемкости. Пропитку проводили совместным водным раствором соединений-предшественников активных металлов: молибдена и кобальта. В качестве прекурсора молибдена была использована фосфорномолибденовая гетерополикислота $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) и кобальт (II) углекислый основной водный $\text{CoCO}_3 \cdot m\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98\%$). Лимонную кислоту моногидрат (98%) применяли в качестве органического комплексообразователя при осуществлении синтеза промотированных СоМо-катализаторов. После пропитки полученные катализаторы выдерживали при комнатной температуре в течении 12 ч и сушили ступенчато при температурах 60 °С, 80 °С и 120 °С с выдержкой по 2 ч на каждой.

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

Серии приготовленных катализаторов ((Al_2O_3 -СоМоР-0,93-I – Al_2O_3 -СоМоР-6,80-I; Al_2O_3 -СоМоР-0,93-II – Al_2O_3 -СоМоР-6,80-II) подвергали каталитическим испытаниям на проточной установке с микрореактором с целью определения конверсий гидродесульфуризации дибензотиофена (ДБТ) и гидрирования нафталина в присутствии хинолина.

Активность катализатора исследовали при следующих условиях: температурный интервал 280–320°С, давление водорода в системе 3,0 МПа, объемная скорость подачи сырья (ОСПС) 40–60 ч⁻¹ и объемное отношение H_2 к сырью 600 нл/л. В качестве сырья использовали модельную смесь, содержащую 0,86 мас. % ДБТ, 3,00 мас. % нафталина, 0,46 мас. % хинолина в толуоле. Константы скорости в исследуемых реакциях рассчитывали по уравнению псевдопервого порядка.

Жидкий продукт с установки отбирали каждый час с постоянным определением состава на хроматографе Кристалл-2000М, снабженным пламенно-ионизационным детектором и неполярной колонкой НР-5 (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм, неподвижная фаза – диметилполисилоксан).

ИК-спектры образцов модифицированных носителей записывали в диапазоне 400–4000 см⁻¹ на приборе IRTracer-100 (Shimadzu) с приставкой НРВО (нарушенного полного внутреннего отражения).

Содержание Р на носителе подтверждалось с помощью рентгенофлуоресцентного анализа по предварительно построенным калибровочным зависимостям. Рентгенофлуоресцентный анализ проводили с помощью прибора ARLX'TRA (Thermo Fisher Scientific).

Текстурные характеристики синтезированных носителей определяли методом

низкотемпературной адсорбции азота на порозиметре Quantachrome Autosorb-1. Удельную площадь поверхности катализаторов определяли с помощью модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0,05–0,3$; общий объем пор и их распределение по диаметрам рассчитывали с помощью модели Баррета–Джойнера–Халенды.

Кислотные свойства материалов изучали методом термопрограммируемой десорбции аммиака на приборе TPDRO 1110 от Thermo Fisher Scientific inc. Исследование проводили в три этапа. На первом этапе (подготовка) проводили удаление адсорбированной воды из пор при температуре 120 °С в токе гелия в течение 5 ч (скорость нагрева 10 град/мин). На второй стадии проводили адсорбцию аммиака из смеси 10 об.% NH_3 в гелии (скорость потока газа 30 $\text{см}^3/\text{мин}$) при температуре 60 °С (скорость подъема температуры 10 град/мин) в течение 30 мин, затем проводили удаление химически не связанного NH_3 при температуре 60 °С в токе гелия в течение 60 мин. На третьей стадии проводили десорбцию NH_3 в токе гелия с подъемом температуры до 850 °С (скорость подъема температуры 8 град/мин) и выдержкой в течение 45 мин.

Кислотные характеристики носителей катализаторов определяли в специальной ячейке методом ИК-спектроскопии по количеству пиридина, десорбированного с поверхности исследуемого оксида алюминия при определенной температуре. Спектры записывали на приборе Shimadzu IRTracer-100 с разрешением 4 см^{-1} . Перед анализом образцы прессовали в таблетки массой 20 ± 2 мг. Предварительная подготовка образцов заключалась в их термостатировании при температуре 450 °С и остаточном давлении 0,26 Па в течение 3 ч. Затем при температуре 150 °С в ячейку подавали пиридин и выдерживали 15 мин, после чего пиридин откачивали и записывали спектр. Далее образец последовательно выдерживали при 150–400 °С (с шагом 50 °С) по 15 мин и записывали спектр после выдержки при каждой температуре. Количественную оценку бренstedовских и льюисовских кислотных центров определяли по полосам поглощения 1545 и 1450 см^{-1} .

Термогравиметрические исследования приготовленных оксидных катализаторов осуществляли методом дифференциального термического-термогравиметрического анализа на дериватографе Q-1500 в температурном диапазоне 30–600 °С и при скорости нагрева 5 °С в минуту, в воздушной среде.

В третьей главе, были изучены серии образцов: образцы сравнения, где Р был введен из более распространённого прекурсора – H_3PO_4 . А также образцы, где фосфор был введен из гидрофосфата аммония. Были исследованы их физико-химические и каталитические свойства.

Результаты ИК-спектроскопии образцов, пропитанных растворами ортофосфорной кислоты, показывают снижение интенсивности полос поглощения, характерных для различных групп Al-OH. В то же время наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения характерных для колебаний связи

P–O, а также фазы AlPO_4 .

Результаты низкотемпературной адсорбции азота, для образцов носителей пропитанных H_3PO_4 , (рисунок 1) показали что, с увеличением содержания P на носителе увеличиваются значения среднего диаметра пор, снижаются значения объёма пор, существенно снижаются значения удельной площади поверхности; а зависимости распределения пор по размерам позволяют сделать вывод, что H_3PO_4 , реагируя с оксидом алюминия, приводит к осаждению на поверхности носителя AlPO_4 . Вследствие данного процесса происходит закупорка значительного количества макропор размером 6-8 нм у носителя с дальнейшим уменьшением площади его поверхности.

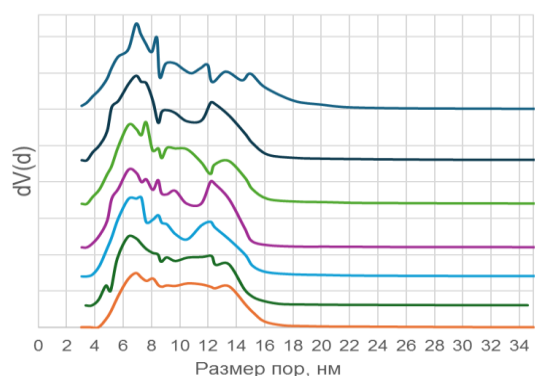


Рис. 1. Распределение пор по размерам для носителей, пропитанных H_3PO_4

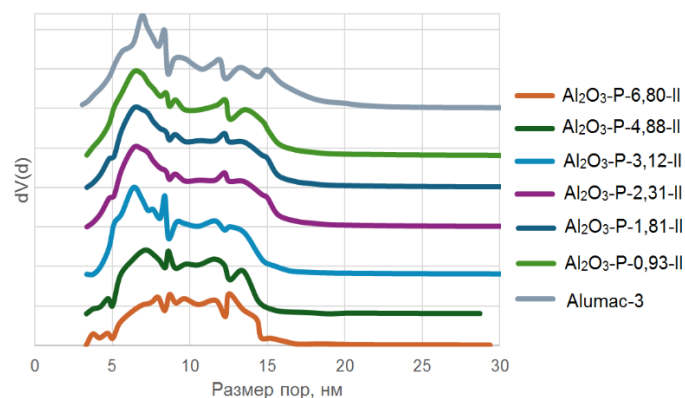


Рис. 2. Распределение пор по размерам для носителей, пропитанных $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Кривые термопрограммируемой десорбции аммиака для образцов, пропитанных H_3PO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, представлены на рисунках 3 и 4 соответственно.

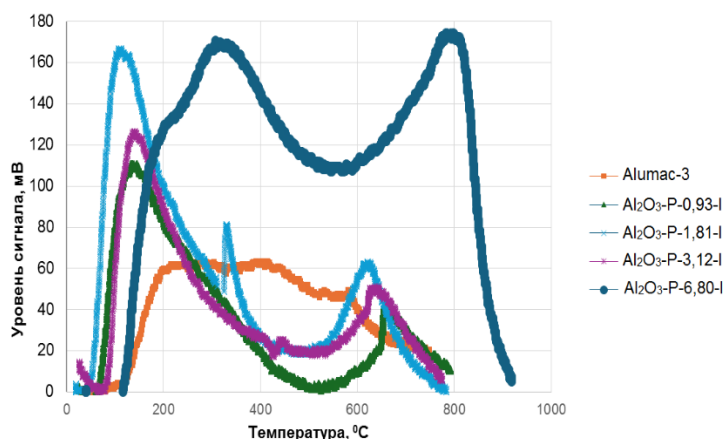


Рис. 3. Кривые ТПД NH_3 для образцов носителей, пропитанных H_3PO_4

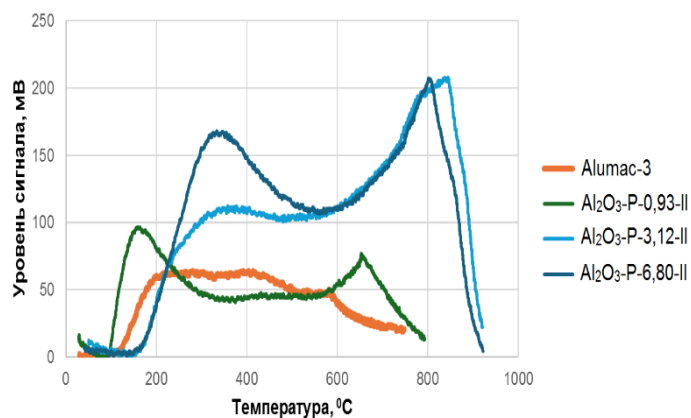


Рис. 4. Кривые ТПД NH_3 для образцов носителей, пропитанных $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

На кривых можно выделить три области с максимумами около 140 (220), 570,

630 (780)°C, которые соответствуют кислотным центрам разной силы. Причем у образцов с промежуточными концентрациями Р на поверхности, происходит явное смещение пиков низкотемпературных кислотных центров в сторону низких температур по отношению к исходному оксиду алюминия. Так же у образцов с промежуточных концентраций Р по сравнению с исходным модифицируемым образцом наиболее отчетливо проявляются пики, соответствующие высокотемпературным кислотным центрам. При этом все образцы с промежуточной концентрацией фосфора имеют близкие значения суммарной общей кислотности. Особо примечательно наличие второго пика низкотемпературных кислотных центров у образца с концентрацией Р на поверхности равной 1,81 мас. %. Так же выделяется образец с максимальной концентрацией Р на поверхности. Данный образец характеризуется наибольшим общим количеством кислотных центров, а также смещением вершин пиков областей соответствующим низкотемпературным и высокотемпературным центрам в среднем на 150 °C в сторону повышения температур.

ИК–спектры десорбции пиридина, записанные при температуре 150 °C для синтезированных носителей, пропитанных H_3PO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, представлены на рисунках 5 и 6 соответственно.

Анализируя полученные спектры можно сделать вывод, что синтезированные образцы практически не обладают бренстедовской кислотностью т.к. на ИК–спектре полоса 1545 см^{-1} , характерная для пиридина адсорбированного на данном типе центров, отсутствует. Однако наличие полосы 1490 см^{-1} , характерной для совместной адсорбции пиридина на кислотных центрах Льюиса и Бренстеда, при отсутствии полосы поглощения при 1545 см^{-1} может быть расценено как свидетельство вклада пиридина, координированного с бренстедовскими кислотными центрами. В то же время фиксируется наличие полосы поглощения 1450 см^{-1} , характерной для пиридина адсорбированного на кислотных центрах Льюиса. Причем с возрастанием концентрации фосфора на поверхности наблюдается снижение на ИК-спектре интенсивности полосы 1450 см^{-1} , что говорит о снижении концентрации кислотных центров Льюиса. Интенсивность полосы 1580 см^{-1} снижается с увеличением содержания фосфора на носителе. Это может быть объяснено образованием новых структур, появившихся в ходе химического взаимодействия оксида алюминия с предшественниками фосфора, которые препятствуют адсорбции пиридина на поверхности алюмофосфатного носителя. Так же заметно снижение интенсивности на ИК-спектре полосы поглощения 1620 см^{-1} , характерной для пиридина адсорбированного на тетраэдрическом атоме алюминия, с увеличением содержания фосфора в образцах. Это можно объяснить химическим взаимодействием последнего с прекурсорами фосфора и, как следствие, снижение концентрации тетраэдрических атомов алюминия на поверхности носителя. Так же стоит отметить, что тетраэдрически координированный алюминий играет ключевую роль в формировании алюмофосфатов. Так, атомы служат центрами для адсорбции фосфат-ионов (PO_4^{3-})

и последующего образования химических связей Al–O–P. Снижение их числа уменьшает количество потенциальных мест для встраивания фосфора в структуру. В свою очередь алюмофосфаты (AlPO_4) имеют тетраэдрическую структуру, где каждый атом алюминия связан с четырьмя атомами кислорода. Если на поверхности мало тетраэдрических атомов алюминия, то затрудняется формирование тетраэдрической структуры и возрастает вероятность образования аморфных или дефектных фосфатных структур. Снижение доли тетраэдрического атома алюминия на поверхности Al_2O_3 приводит к уменьшению каталитической активности в реакциях ГДС. Однако целенаправленная модификация носителя фосфором может компенсировать дефицит тетраэдрического координированного алюминия и поддерживать высокую активность катализатора гидроочистки.

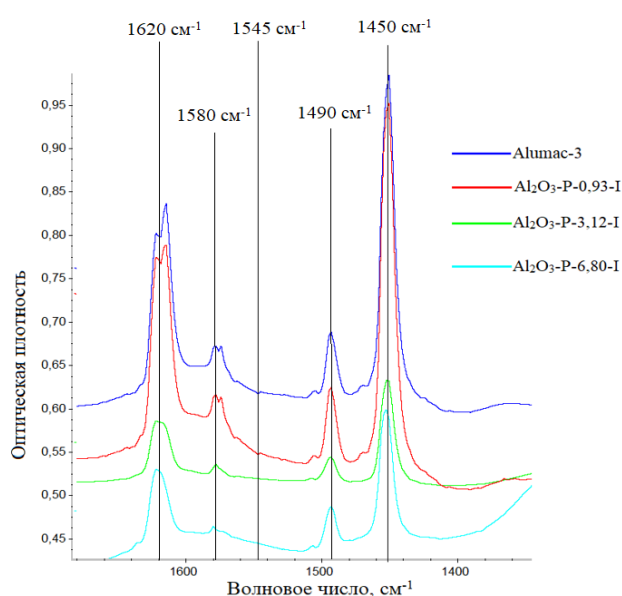


Рис. 5. ИК-спектры носителей, пропитанных H_3PO_4 после десорбции пиридина при 150°C

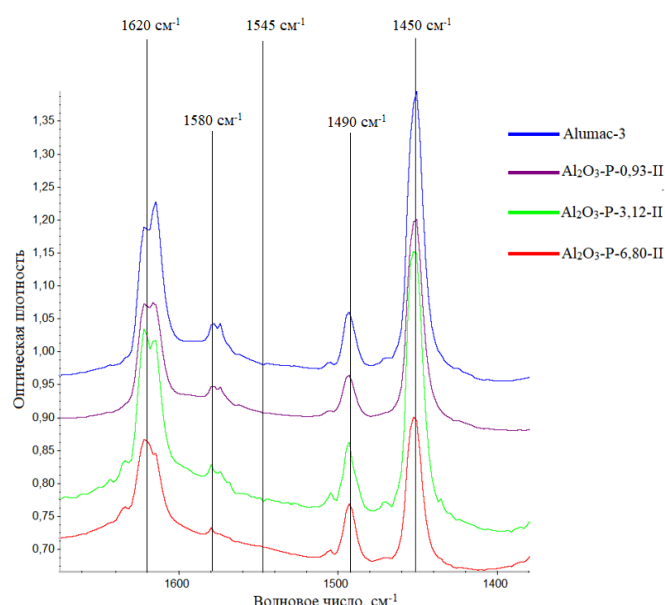


Рис. 6. ИК-спектры носителей пропитанных $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ после десорбции пиридина при 150°C

Количественная оценка кислотных центров Льюиса и Бренстеда для всех носителей приведена в таблице 1. Из табличных данных количественных характеристик кислотных центров различной природы видно, что количество кислотных центров Льюиса проходит через максимум при концентрации P на поверхности равной 2,32 % мас. и далее с увеличением концентрации фосфора уменьшается.

Готовые катализаторы исследовали совмещенным методом дифференциального термического анализа с одновременной записью термогравиметрических кривых. На рисунках 7 и 8 представлены дериватограммы для катализаторов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-0,93-I}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-0,93-II}$. На дериватограммах можно выделить два процесса: 1) эндотермический процесс, связанный с потерей адсорбированной и химически связанной воды; 2) экзотермический процесс, связанный с термоокис-

лительной деструкцией цитратных лигандов. Аналогичные дериватограммы были получены для всех синтезированных катализаторов.

Табл. 1. Количественная оценка кислотных центров Льюиса и Бренстеда для носителей по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина

Носитель	Температура, °C	B, мкмоль/г	L, мкмоль/г
Alumac-3	150	0	240
Al ₂ O ₃ -P0,93-I	150	0	350
Al ₂ O ₃ -P-1,81-I	150	0	347
Al ₂ O ₃ -P-2,32-I	150	0	375
Al ₂ O ₃ -P-3,12-I	150	0	285
Al ₂ O ₃ -P-4,88-I	150	0	252
Al ₂ O ₃ -P-6,80-I	150	0	164

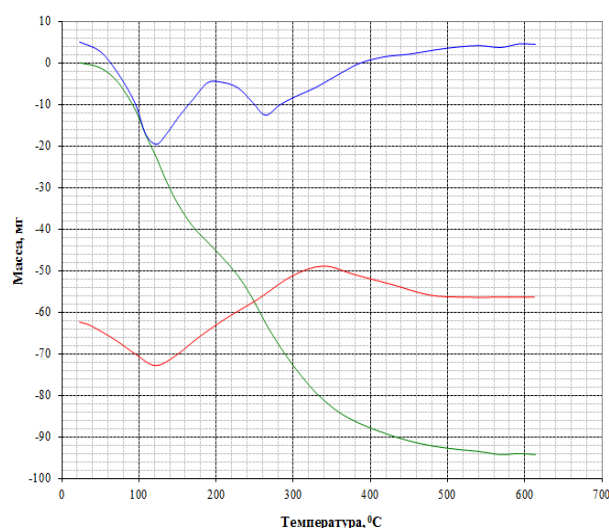


Рис. 7. Дериватограмма образца оксидного катализатора Al₂O₃-CoMoP-0,93-I

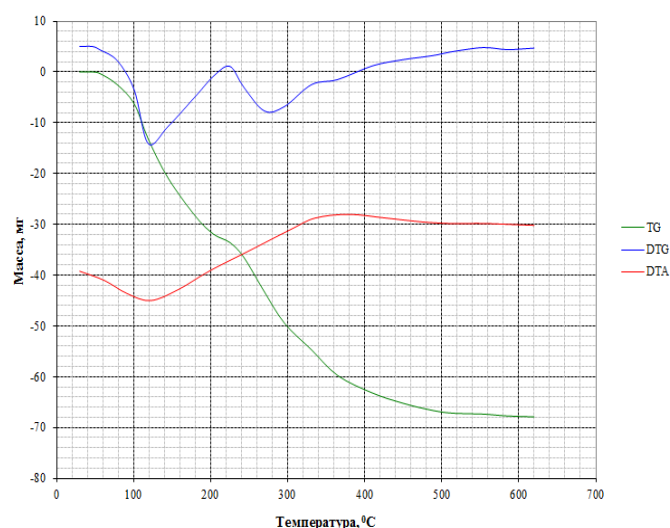


Рис. 8. Дериватограмма образца оксидного катализатора Al₂O₃-CoMoP-0,93-II

Конверсии ДБТ в реакции гидрогенолиза и нафталина в реакции гидрирования представлено на рисунках 9 и 10.

Анализируя данные, представленные на рисунках 9, 10 для реакции гидроде-сульфуризации ДБТ, можно сделать вывод, что катализаторы с минимальным содержанием фосфора на носителе проявили положительный эффект при температуре от 300 °C. Стабильный невысокий прирост конверсии в диапазоне 300-320 °C дают катализаторы с малыми содержаниями Р – 0,93 и 1,81 мас. %. При этом наблюдается максимальный положительный эффект для катализатора с наибольшим содержанием Р в носителе при максимальной температуре. Похожая картина наблюдается в реакции гидрирования нафталина.

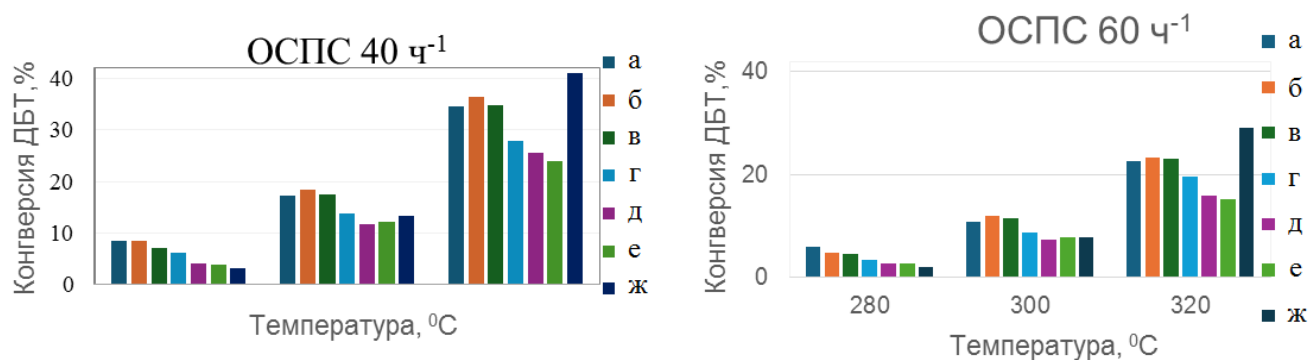


Рис. 9. Конверсия ДБТ в реакции гидрогенолиза при температуре: 280, 300, 320°C и $OSPC=40, 60 \text{ ч}^{-1}$:

а – $Al_2O_3-CoMoP-0$, б – $Al_2O_3-CoMoP-0,93-I$, в – $Al_2O_3-CoMoP-1,81-I$,
г – $Al_2O_3-CoMoP-2,32-I$, д – $Al_2O_3-CoMoP-3,12-I$, е – $Al_2O_3-CoMoP-4,88-I$,
ж – $Al_2O_3-CoMoP-6,80-I$

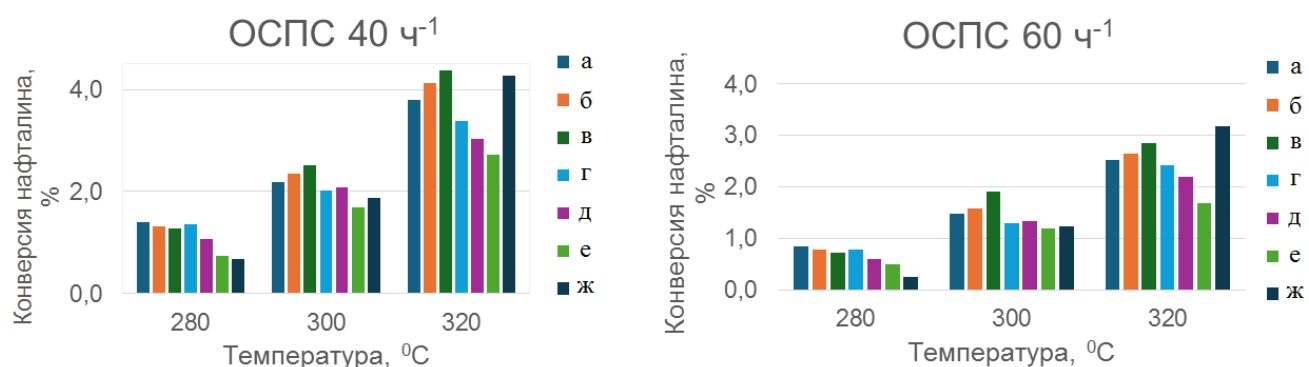


Рис. 10. Конверсия нафталина в реакции гидрирования при температуре: 280, 300, 320°C и $OSPC=40, 60 \text{ ч}^{-1}$:

а – $Al_2O_3-CoMoP-0$, б – $Al_2O_3-CoMoP-0,93-I$, в – $Al_2O_3-CoMoP-1,81-I$,
г – $Al_2O_3-CoMoP-2,32-I$, д – $Al_2O_3-CoMoP-3,12-I$, е – $Al_2O_3-CoMoP-4,88-I$,
ж – $Al_2O_3-CoMoP-6,80-I$

Введение Р в состав носителя катализатора меняет селективность маршрута протекания реакции ГДС дибензотиофена (таблица 2). При введении фосфора в состав катализатора значительно увеличивается относительная скорость протекания реакции по пути прямого удаления атома серы, значение показателя $Sel_{Гид/ГДС}$ снижается с 8,81 для не модифицированного $CoMo$ -катализатора до 0,39 для катализатора $Al_2O_3-CoMoP-6,80-I$ при температуре 280°C, с 3,26 до 0,22 при температуре 300°C, с 1,22 до 0,13 при температуре 320°C. Так же из табличных данных видно увеличение скорости реакции прямого обессеривания ДБТ с ростом температуры процесса. Изменение хода протекания реакции свидетельствует об изменении каталитических свойств активной фазы (количества и соотношения центров гидрирования и обессеривания) катализаторов при введении в состав их носителя фосфора.

Из данных табл. 2 видно снижение значение констант скоростей реакций ГДС и ГИД, за исключением минимальной концентрации Р, а также для катализатора,

модифицированного H_3PO_4 при максимальной концентрации фосфора при повышенных температурах.

Изменения энергии активации для катализаторов с модифицированной фосфором из H_3PO_4 поверхностью происходят в узком интервале значений (109,5–168,9 кДж/моль для реакции ГДС дибензотиофена; 65,6–128,9 кДж/моль для реакции ГИД нафталина) (рисунок 11). С увеличением содержания Р в составе образцов наблюдаемые энергии активации ГДС и ГИД снижаются. Минимальные величины E_A в реакции ГДС ДБТ имеют катализаторы, содержание фосфора в которых составляет 0,93 и 1,81 мас. %, в реакции ГИД нафталина – с содержанием Р 2,32 и 3,12 мас. %. Образец катализатора с максимальным содержанием фосфора показал значительно большее значение E_A .

Табл. 2. Кинетические характеристики синтезированных катализаторов с поверхностью, модифицированной фосфором, введенным из H_3PO_4

Катализатор	$t, ^\circ\text{C}$	$\text{Sel}_{\text{ГИД/ГДС}}$	$k_{\text{ГДС}} \cdot 10^4, \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$	$k_{\text{ГИД}} 10^4, \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$	$E_a, \text{ кДж/моль}$	
					ГДС ДБТ	ГИД нафт.
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-0}$	280	8,81	2,2	1,6	122,3	74,0
	300	3,26	4,5	4,0		
	320	1,22	10,1	4,7		
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-0,93-I}$	280	0,37	2,1	1,6	116,3	77,7
	300	0,40	4,6	2,9		
	320	0,31	10,7	5,0		
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-1,81-I}$	280	0,54	1,7	1,4	109,5	90,9
	300	0,38	4,5	3,1		
	320	0,34	9,9	5,3		
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-2,32-I}$	280	0,46	1,5	1,6	141,8	65,6
	300	0,41	3,4	2,4		
	320	0,38	7,9	4,2		
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-3,12-I}$	280	0,52	1,0	1,3	141,1	119,2
	300	0,42	2,9	2,5		
	320	0,38	6,9	3,8		
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-4,88-I}$	280	1,28	1,0	0,9	127,7	89,4
	300	0,35	2,9	2,9		
	320	0,30	6,5	3,3		
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-6,80-I}$	280	0,39	0,8	0,9	168,9	128,9
	300	0,22	3,2	2,2		
	320	0,13	12,3	5,3		

Результаты ИК–спектроскопии образцов, пропитанных растворами гидрофосфата аммония показывают снижение интенсивности полос поглощения, характер-

ных для различных групп Al-OH. В то же время наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения характерным для колебаний связи P-O, а также фазы AlPO_4 .

Результаты низкотемпературной адсорбции азота, для образцов носителей пропитанных $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, (рисунок 2) показали что, с увеличением содержания Р на носителе снижаются значения среднего диаметра пор, снижаются значения объёма пор, существенно снижаются значения удельной площади поверхности; а зависимости распределения пор по размерам позволяют сделать вывод, что $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, реагируя с оксидом алюминия, приводит к осаждению на поверхности носителя AlPO_4 . Вследствие данного процесса происходит закупорка значительного количества макропор размером 6-8 нм у носителя с дальнейшим уменьшением площади его поверхности.

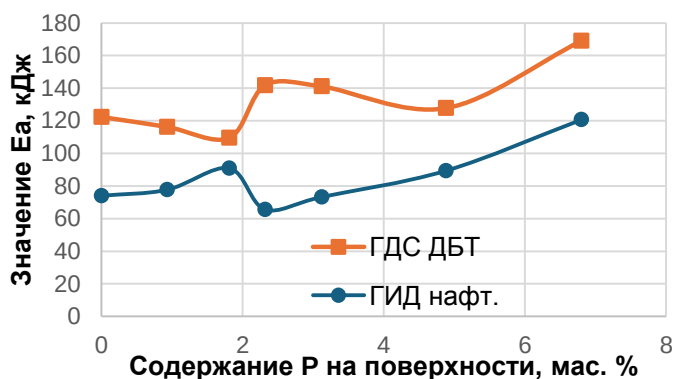


Рис. 11. Характер изменения E_a катализаторов с модифицированной Р (из H_3PO_4) поверхностью от содержания фосфора

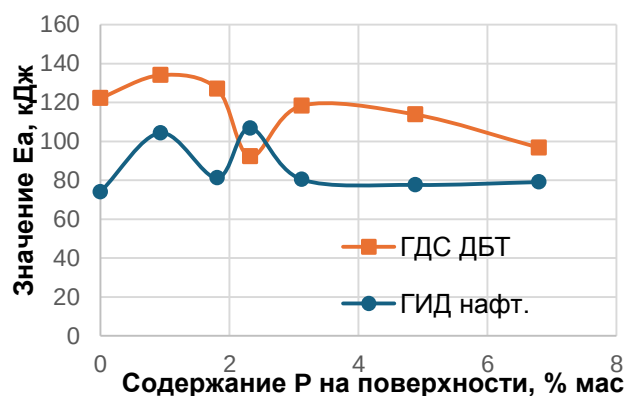


Рис. 12. Характер изменения E_a катализаторов с модифицированной Р (из $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) поверхностью от содержания фосфора

На рисунке 4 представлены кривые ТПД аммиака исходного модифицируемого оксида алюминия, а также ряд модифицированных $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ с концентрациями фосфора на поверхности равным 0,93 мас. % ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P-0,93-II}$), 3,12 мас. % ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P-3,12-II}$) и 6,80 мас. % ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P-6,80-II}$). Из рисунка 4 видно, что у образца с концентрацией Р на поверхности равной 0,93 мас. % по отношению к исходному носителю происходит смещение пика низкотемпературных центров в сторону меньших температур на 50°C . Так же наблюдается наиболее отчетливое проявление пика высокотемпературных кислотных центров. У образцов с концентрацией Р на поверхности равной 3,12 мас. % и 6,80 мас. %. Помимо этого выделяются два пика, которые соответствуют среднетемпературным и высокотемпературным кислотным центрам с пиками в районе 330 (350) $^\circ\text{C}$ и 708 (729) $^\circ\text{C}$.

ИК-спектры десорбции пиридина, записанные при температуре 150°C для синтезированных носителей, пропитанных $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, представлены на рисунке 5. Количественная оценка кислотных центров Льюиса и Бренстеда для всех носите-

лей приведена в таблице 3. Из табличных данных количественных характеристик кислотных центров различной природы видно, что количество кислотных центров Льюиса проходит через максимум при концентрации Р на поверхности равной 2,32 % мас. и далее с увеличением концентрации Р уменьшается.

Конверсии ДБТ в реакции гидрогенолиза и нафталина в реакции гидрирования представлено на рисунках 13 и 14.

В данной серии наиболее яркий положительный эффект в реакциях гидродесульфуризации и гидрирования проявили катализаторы с самым малым содержанием Р на носителе (0,93 мас. %), пропитанным $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. В то же время с увеличением содержания Р на носителе конверсии явно снижаются.

Табл. 3. Количественная оценка кислотных центров Льюиса и Бренстеда для носителей по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина

Носитель	Температура, °С	В, мкмоль/г	Л, мкмоль/г
Alumac-3	150	0	240
Al_2O_3 -P-0,93-II	150	0	263
Al_2O_3 -P-1,81-II	150	0	246
Al_2O_3 -P-2,32-II	150	0	292
Al_2O_3 -P-3,12-II	150	0	168
Al_2O_3 -P-4,88-II	150	0	182
Al_2O_3 -P-6,80-II	150	0	140

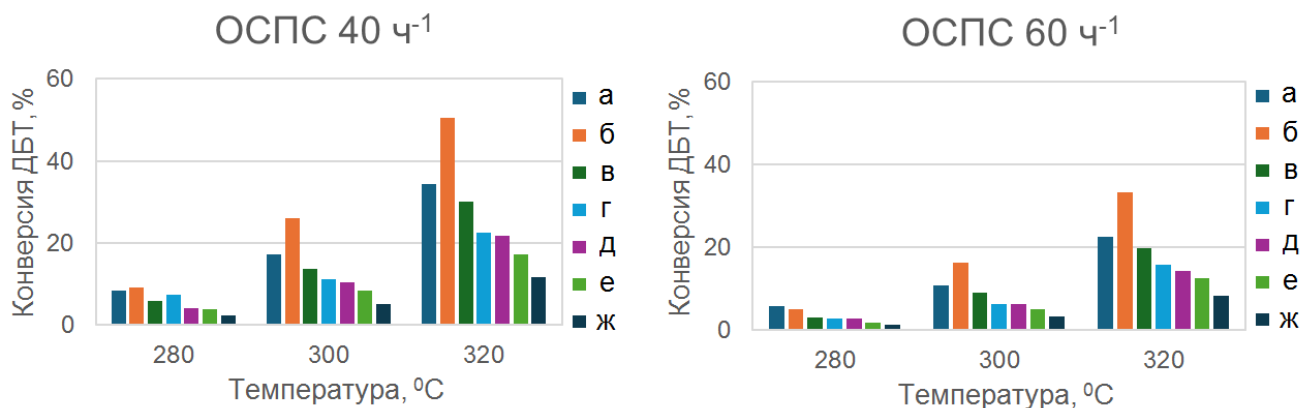


Рис. 13. Конверсия ДБТ в реакции гидрогенолиза при температуре: 280, 300, 320°C и ОСПС=40, 60 ч⁻¹:

а – Al_2O_3 -CoMoP-0, б – Al_2O_3 -CoMoP-0,93-II, в – Al_2O_3 -CoMoP-1,81-II,
г – Al_2O_3 -CoMoP-2,32-II, д – Al_2O_3 -CoMoP-3,12-II, е – Al_2O_3 -CoMoP-4,88-II,
ж – Al_2O_3 -CoMoP-6,80-II

Введение Р из $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в состав носителя катализатора меняет селективность маршрута протекания реакции ГДС дибензотиофена (см. таблицу 3). При введении фосфора в состав катализатора значительно увеличивается относительная скорость протекания реакции по пути прямого удаления атома серы, значение показателя

$Sel_{\text{ГИД/ГДС}}$ снижается с 8,81 для не модифицированного CoMo-катализатора до 0,55 для катализатора $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-6,80-II}$ при температуре 280 °C, с 3,26 до 0,55 при температуре 300 °C, с 1,22 до 0,57 при температуре 320 °C. Изменение хода протекания реакции свидетельствует об изменении каталитических свойств активной фазы (количества и соотношения центров гидрирования и обессеривания) катализаторов при введении в состав их носителя Р.

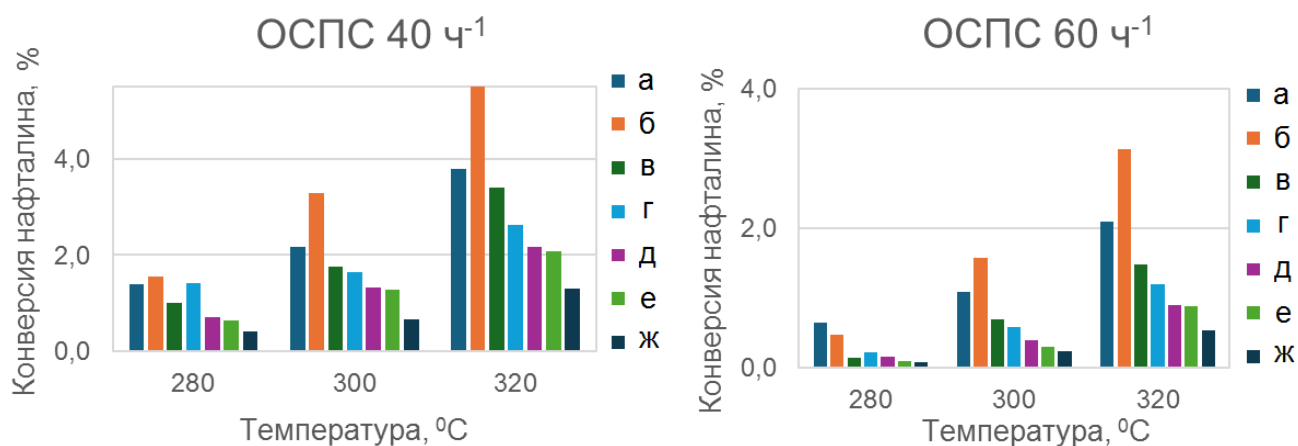


Рис. 14. Конверсия нафталина в реакции гидрирования при температуре: 280, 300, 320 °C и ОСПС=40, 60 ч⁻¹:

а – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-0}$, б – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-0,93-II}$, в – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-1,81-II}$, г – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-2,32-II}$, д – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-3,12-II}$, е – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-4,88-II}$, ж – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-6,80-II}$

Для всех катализаторов на основе экспериментальных данных были произведены расчеты констант скоростей и энергий активации (таблица 4). С увеличением содержания Р в составе носителей катализаторов наблюдаемая энергия активации ГДС ДБТ проходит через максимум при концентрации Р равной 0,93 мас. % а наблюдаемая энергия активации ГИД нафталина так же проходит через максимум при концентрации фосфора равной 1,81 мас. %.

Изменения энергии активации для катализаторов с модифицированной Р из $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ поверхностью происходят в узком интервале значений (96,8 – 134,0 кДж/моль для реакции ГДС дибензотиофена; 74,0–106,8 кДж/моль для реакции ГИД нафталина) (рисунок 12). С увеличением содержания Р в составе образцов наблюдаемые энергии активации ГДС снижаются, а ГИД колеблется около 80 кДж/моль. Максимальные величины E_A в реакции ГДС ДБТ имеют катализаторы, содержание фосфора в которых составляет 0,93 и 1,81 мас %, в реакции ГИД нафталина – с увеличением содержанием Р значения энергий активации колеблются в диапазоне значений 74,0–106,8 кДж/моль без ярко выраженной зависимости.

В четвертой главе приведена сравнительная характеристика физико-химических свойств синтезированных носителей и катализаторов разных серий с целью выявления влияния на их свойства используемого прекурсора фосфора.

Для образцов пропитанных $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и H_3PO_4 хорошо заметны различия в ИК–спектрах, записанных в диапазоне $3800\text{--}3500\text{ см}^{-1}$. Данное отличие, по-видимому, можно объяснить разным взаимодействием веществ–прекурсоров фосфора ОН–группами на поверхности оксида алюминия.

Табл. 4. Кинетические характеристики синтезированных катализаторов с поверхностью, модифицированной фосфором, введенным из $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Катализатор	t, °C	Sel _{гид/гдс}	$k_{\text{гдс}} \cdot 10^4$, моль·г ⁻¹ ·ч ⁻¹	$k_{\text{гид}} \cdot 10^4$, моль·г ⁻¹ ·ч ⁻¹	E _a , кДж/моль	
					ГДС ДБТ	ГИД нафт.
Al ₂ O ₃ -CoMoP-0	280	8,81	2,2	1,6	122,3	74,0
	300	3,26	4,5	4,0		
	320	1,22	10,1	4,7		
Al ₂ O ₃ -CoMoP-0,93-II	280	0,35	2,3	1,7	134,0	104,3
	300	0,27	7,0	3,0		
	320	0,25	16,4	7,9		
Al ₂ O ₃ -CoMoP-1,81-II	280	0,44	1,3	1,2	127,1	81,2
	300	0,43	3,2	1,3		
	320	0,37	8,4	4,0		
Al ₂ O ₃ -CoMoP-2,32-II	280	0,33	1,7	1,5	92,2	106,8
	300	0,74	3,0	3,1		
	320	0,52	6,6	7,2		
Al ₂ O ₃ -CoMoP-3,12-II	280	0,43	1,0	0,8	118,3	80,5
	300	0,34	2,6	1,6		
	320	0,38	5,9	2,6		
Al ₂ O ₃ -CoMoP-4,88-II	280	0,58	0,8	0,8	113,8	77,6
	300	0,41	1,4	1,4		
	320	0,52	4,5	2,5		
Al ₂ O ₃ -CoMoP-6,80-II	280	0,55	0,7	0,5	96,8	79,1
	300	0,55	1,4	0,8		
	320	0,57	2,9	1,6		

Сравнивая данные текстурных характеристик, полученные на носителях обеих серий, с аналогичными данными для носителя Alumac-3, можно отметить следующие общие закономерности:

- с увеличением содержания фосфора на носителе увеличивается значения среднего диаметра пор, причем у образцов, пропитанных фосфорной кислотой, изменение данного показателя наиболее ярко выражено;
- с увеличением содержания фосфора на носителе снижаются значения объёма пор, данная тенденция наиболее заметна у образцов пропитанных $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$;
- с увеличением содержания фосфора на носителе существенно снижаются значе-

ния удельной площади поверхности, причем у образцов, пропитанных $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ данное изменение наиболее заметно.

При этом характер распределения пор по размерам для обеих серий остается аналогичным (см. рисунок 1 и рисунок 2).

На рисунке 15 представлены кривые адсорбции аммиака для носителей с наименьшими концентрациями фосфора на поверхности (0,93 мас. %). Из рисунка 15 видно, что в обоих случаях происходит смещение пиков низкотемпературных кислотных центров слабой силы в сторону низких температур по отношению к исходному оксиду алюминия. В то же время у модифицированных образцов происходит смещение высокотемпературных пиков в сторону более высоких температур примерно на 90 °С.

Из рисунка 15 видно, что в обоих случаях происходит смещение пиков низкотемпературных кислотных центров слабой силы в сторону низких температур по отношению к исходному оксиду алюминия. В то же время у модифицированных образцов происходит смещение высокотемпературных пиков в сторону более высоких температур примерно на 90 °С.

На рисунке 16 представлены кривые адсорбции аммиака для носителей с промежуточной концентрацией фосфора на поверхности (3,12 мас. %). Анализируя графические данные, приведенные на рисунке 16, можно сделать следующий вывод: относительно исходного модифицируемого носителя синтезированные образцы имеют более ярко выраженные пики низкотемпературных (в случае с $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P-3,12-II}$ среднетемпературных) и высокотемпературных кислотных центров, соответствующие кислотным центрам разной силы. Так же опираясь на графические данные можно сделать следующие выводы: образец, модифицированный $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, имеет значительно большую общую кислотность, чем образец, модифицируемый H_3PO_4 . Так же, что особо примечательно, модифицированные образцы имеют совершенно противоположное распределение кислотных центров по силе.

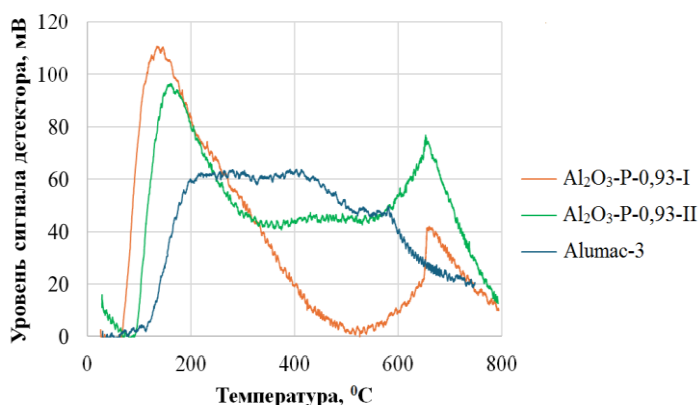


Рис. 15. Кривые ТПД для образцов с содержанием фосфора 0,93 мас. %

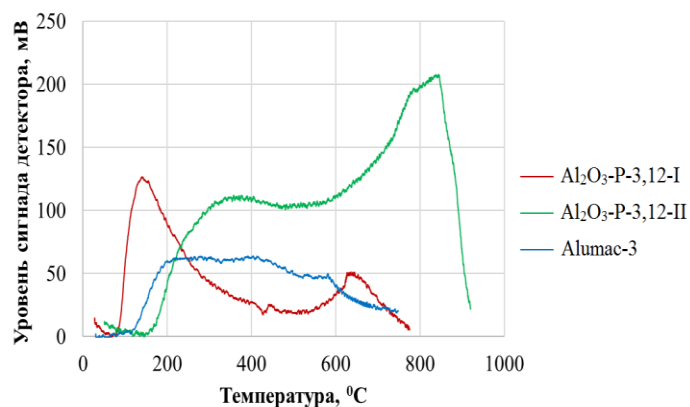


Рис. 16. Кривые ТПД для образцов с содержанием фосфора 3,12 мас. %

На рисунке 17 представлены кривые адсорбции аммиака для носителей с концентрацией фосфора на поверхности 6,80 мас. %.

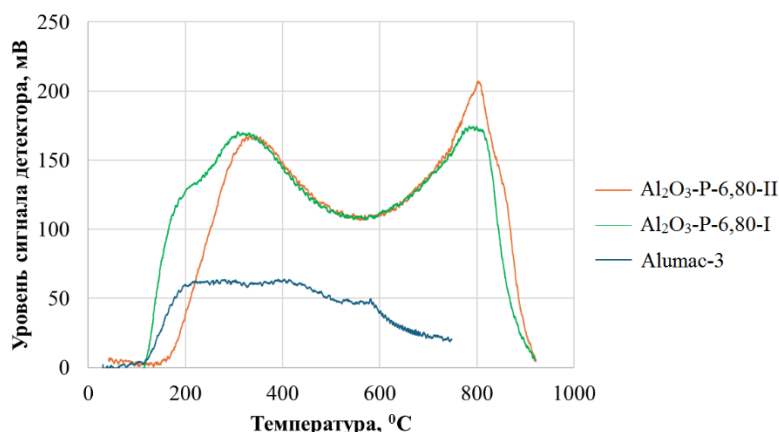


Рис. 17. Кривые ТПД для образцов с содержанием фосфора 6,80 мас. %

Как видно из рисунка 17 оба образца имеют более ярко выраженные пики среднетемпературных и высокотемпературных кислотных центров соответствующее кислотным центрам разной силы по отношению к исходному модифицируемому оксиду алюминия. Так же синтезированные образцы по сравнению с исходным носителем обладают наибольшими значениями общей кислотности при этом у $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P-6,80-II}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P-6,80-I}$ наблюдаются сопоставимые количественные значения кислотных центров при схожем характере их распределения по силе.

В таблице 5 приведена сравнительная характеристика количества кислотных центров Льюиса и Бренстеда носителей, пропитанных H_3PO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Как видно из данных, представленных в таблице 5, у образцов носителей обеих серий не наблюдается наличие кислотных центров Бренстеда, а количество кислотных центров Льюиса уменьшается с увеличением содержания фосфора на носителях пропитанных как растворами ортофосфорной кислоты, так и гидрофосфата аммония. Так же из табличных данных видно, что носители, модифицированные фосфором из $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ характеризуются в среднем меньшим количеством апротонных кислотных центров во всем температурном интервале, чем их аналоги, модифицированные фосфором из H_3PO_4 .

Сравнение каталитической активности синтезированных катализаторов разных серий осуществляли по конверсии ГДС ДБТ. На рисунке 18 представлено сравнение конверсий ДБТ для катализаторов с содержанием фосфора 0,93 мас. %. Из приведённых данных видно, что во всем диапазоне температур наибольшей гидродесульфуризирующей активностью обладает катализатор $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-0,93-II}$, прекурсором фосфора в котором является гидрофосфат аммония. Для конверсии нафталина наблюдается та же зависимость, что и для ДБТ.

На рисунке 19 представлено сравнение конверсий ГДС ДБТ для катализаторов с содержанием фосфора 3,12 мас. %.

Табл. 5. Сравнительная характеристика количества кислотных центров Льюиса и Бренстеда носителей по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина

Носитель	Температура, °С	V, мкмоль/г	L, мкмоль/г
Alumac-3	150	0	240
Al ₂ O ₃ -P0,93-I/Al ₂ O ₃ -P0,93-I	150	0	350/263
Al ₂ O ₃ -P-1,81-I/ Al ₂ O ₃ -P-1,81-II	150	0	347/246
Al ₂ O ₃ -P-2,32-I/ Al ₂ O ₃ -P-2,32-II	150	0	375/292
Al ₂ O ₃ -P-3,12-I/ Al ₂ O ₃ -P-3,12-II	150	0	285/168
Al ₂ O ₃ -P-4,88-I/ Al ₂ O ₃ -P-4,88-II	150	0	252/182
Al ₂ O ₃ -P-6,80-I/ Al ₂ O ₃ -P-6,80-II	150	0	164/140

В отличие от катализаторов с содержанием фосфора 0,93 мас. %, как в случае конверсии ДБТ так и нафталина, катализатор, прекурсором фосфора, в котором является Н₃РО₄, показывает в целом более высокие значения конверсий, чем соответствующий катализатор, пропитанный (NH₄)₂НРО₄. Однако модифицированные образцы все же уступают в своей активности исходному немодифицированному фосфором образцу.

На рисунке 20 представлено сравнение конверсий ДБТ для катализаторов с содержанием Р 6,80 мас. %. Из рисунка видно, что наибольшей гидродесульфуризующей активностью обладает катализатор, пропитанный Н₃РО₄. Причем его активность значительно возрастает с ростом температуры, обгоняя по своей активности немодифицированный фосфором образец сравнения, при температуре 320 °С.

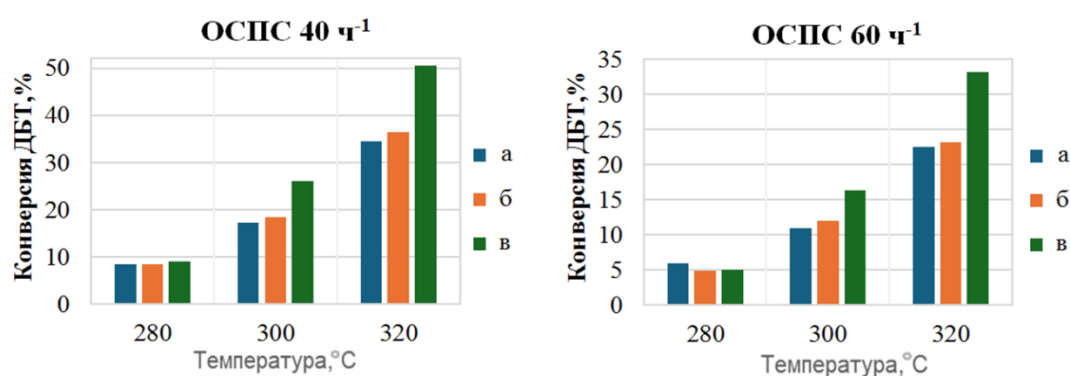


Рис. 18. Зависимость конверсий ДБТ от температуры на катализаторах с содержанием фосфора 0,93 мас. %:

а – Al₂O₃-CoMoP-0, б – Al₂O₃-CoMoP-0,93-I, в – Al₂O₃-CoMoP-0,93-II

Анализируя селективности реакций ГИД/ГДС по данным таблиц 2 и 4 можно отметить отличие образцов катализаторов разных серий, заключающееся в увеличении скорости реакции прямого обессеривания ДБТ с ростом температуры процесса для катализаторов, модифицированных Н₃РО₄, в то время, как данная зависимость для катализаторов, пропитанных (NH₄)₂НРО₄, неочевидна. Однако в обоих

случаях происходит изменение маршрута протекания реакции, свидетельствующее об изменении каталитических свойств активной фазы (количества и соотношения центров гидрирования и обессеривания) катализаторов при введении в состав их носителя Р.

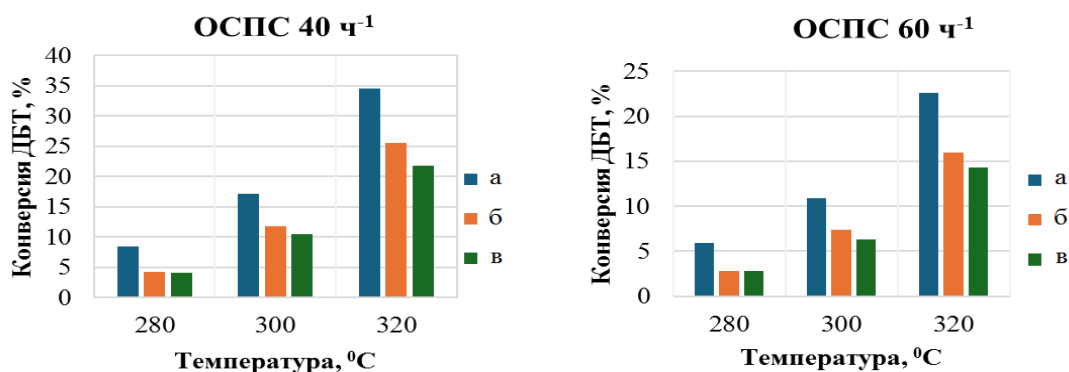


Рис. 19 – Зависимость конверсий ДБТ от температуры на катализаторах с содержанием фосфора 3,12 мас. %:

а – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-0}$, б – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-3,12-I}$, в – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-3,12-II}$

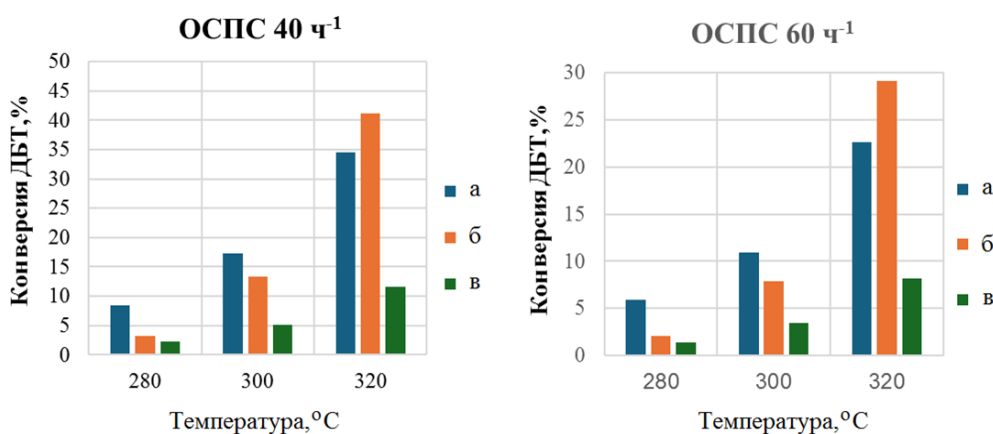


Рис. 20 – Зависимость конверсий ДБТ от температуры на катализаторах с содержанием фосфора 6,80 мас. %:

а – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-0}$, б – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-6,80-I}$, в – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-6,80-II}$

Из данных таблиц 2 и 4 видно, что константы скоростей образцов, пропитанных фосфорной кислотой в среднем имеют большие значения, чем катализаторы, пропитанные гидрофосфатом аммония. Исключение составляют катализаторы с концентрацией фосфора на поверхности равной 0,93 мас. %. Так же константы скоростей реакций гидродесульфуризации с увеличением содержания фосфора в среднем имеют тенденцию к снижению, за исключением образца, пропитанного ортофосфорной кислотой, с концентрацией фосфора на поверхности равной 6,8 мас. %.

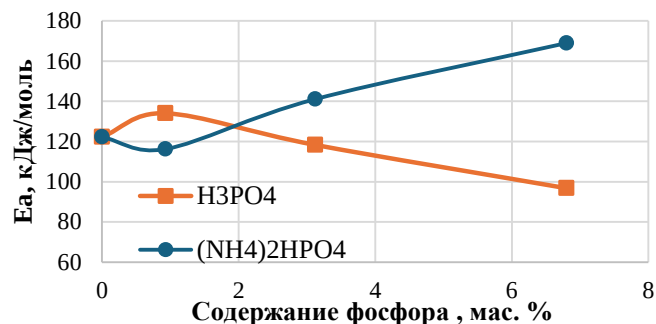


Рис. 21. Зависимость изменения энергии активации от содержания фосфора в образцах разных серий

На рисунке 21 представлены зависимости изменения энергии активации от содержания фосфора в образцах разных серий. Из рисунка виден противоположный характер изменения энергии активации от концентрации фосфора на поверхности носителей катализаторов в зависимости от применяемого прекурсора модификатора.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что введение фосфора в состав носителей катализаторов гидроочистки оказывает влияние на физико-химические свойства носителя и каталитические свойства нанесенных СоМо-катализаторов, полученных на основе модифицированных носителей. С увеличением содержания фосфора в составе носителей катализаторов, модифицированных фосфором как из ортофосфорной кислоты, так и из гидрофосфата аммония, значительно изменяются текстурные характеристики, претерпевают значительные изменения кислотные свойства. В среднем снижаются значения удельных констант скоростей реакций ГДС ДБТ с $4,5 \cdot 10^{-4}$ моль·г⁻¹·ч⁻¹ до $3,2 \cdot 10^{-4}$ моль·г⁻¹·ч⁻¹ и для ГИД нафталина с $4 \cdot 10^{-4}$ до $0,8 \cdot 10^{-4}$ моль·г⁻¹·ч⁻¹ при температуре 300°C, за исключением максимумов активности у образцов Al_2O_3 -СоМоР-0,93-I и Al_2O_3 -СоМоР-0,93-II, а так же для Al_2O_3 -СоМоР-6,80-I при температуре 320°C. Так же добавление фосфора в состав носителя также приводит к повышению относительной скорости протекания реакции ГДС ДБТ по маршруту прямого обессеривания.

2. Показано влияние природы прекурсора фосфора как модифицирующей добавки на физико-химические свойства образцов: разный вид полос поглощения на ИК-спектрах для носителей с аналогичным содержанием фосфора, введенного из разных прекурсоров, может свидетельствовать о различном протекании адсорбции фосфатов на поверхности модифицируемого оксида алюминия. Текстурные характеристики обеих серий изменяются по схожим закономерностям, однако образцы, пропитанные гидрофосфатом аммония, имеют более ярко выраженную тенденцию к изменению своих текстурных свойств. Помимо этого от природы используемого прекурсора модификатора зависит характер распределение кислотных центров по

силе в зависимости от концентрации Р на поверхности, а так же характер изменения их количества.

3. Показано влияние природы прекурсора фосфора на каталитические свойства нанесенных СоМо–катализаторов, полученных на основе модифицированных носителей. В случае образцов, пропитанных фосфорной кислотой, максимумы активностей в реакциях ГДС и ГИД были зарегистрированы при концентрациях фосфора на носителе равных 0,93 мас. % и 6,80 мас. %, при этом наблюдается значительный рост констант скоростей реакций при повышении температуры. У образцов пропитанных гидрофосфатом аммония наблюдали всего один максимум активности в реакциях ГДС и ГИД при концентрации Р на поверхности равной 0,93 мас. %.

4. Установлено, что применение гидрофосфата аммония в процессе модификации носителей катализаторов фосфором показало свою эффективность по отношению к фосфорной кислоте, как более распространённому прекурсор фосфора.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

Статьи в научных изданиях

1. Тимошкина В. В., Юдинцев С. В., Френкель Е. Д., Пимерзин А. А. Ванадий-содержащие гетерополикислоты структуры Кеггина как прекурсоры сульфидных катализаторов. Закономерности превращения дибензотиофена и нафталина на непромотированных Мо-V-катализаторах. // Нефтехимия, - 2022, Т. 65, №.2, С. 691-700.

2. Юдинцев С. В., Пимерзин А. А. Изучение влияния фосфора на каталитическую активность и физико-химические свойства Со–Мо/Al₂O₃ катализаторов гидроочистки. // Башкирский химический журнал, - 2025, Т. 32, №.4, С. 47-52

3. Юдинцев С.В., Пимерзин А.А. Зависимость каталитической активности и физико-химических свойств СоМо/Al₂O₃-катализатора от содержания фосфора в носителе. // Нефтехимия, - 2026, Т. 66, №.2, С. 157-167.

Труды конференций

1. Тимошкина В.В., Точилин Н.В. Юдинцев С.В. Виноградов Н. А. Веревкин С.П., Пимерзин Ал. А. Модифицирование алюмооксидного носителя для синтеза РМо(V)-катализаторов на основе ГПК структуры Кеггина / Материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, г. Томск, 2021.

2. Тимошкина В.В., Юдинцев С.В., Пимерзин Ал.А., Веревкин С.П. Исследование сульфидных катализаторов, на основе V-содержащих гетерополисоединений молибдена в реакции гидродесульфуризации / Сборник тезисов пятая школа молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы», г. Красноярск, 2021

3. Тимошкина В.В., Мартыненко Е.А., **Юдинцев С.В.**, Пимерзин Ал.А., Веревкин С.П. Исследование влияния добавки ниобия на активность сульфидных катализаторов в гидрогенолизе дибензотиофена и гидрировании нафталина / Материалы XIV научно-практической конференции «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса», г. Москва, 2021.

4. **Юдинцев С.В.** Модификация катализатора гидроочистки путём введения фосфора в состав Co-Mo/Al₂O₃ катализатора / Материалы Международной научно-практической конференции имени Д.И. Менделеева, г. Тюмень, 2025.

5. **Юдинцев С.В.** Изучение влияние фосфора, введённого из гидрофосфата аммония, на активность CoMo-катализаторов гидроочистки / Материалы XXIX Всероссийской конференции молодых учёных-химиков, г. Нижний Новгород, 2026.

Автореферат отпечатан с разрешения диссертационного совета 24.2.377.03 при ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

(протокол № 14 от «15» 09 2026 г.)

Заказ № _____ Тираж 100 экз.

Форм. лист. 60×84/16. Отпечатано на ризографе.

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

Отдел типографии и оперативной печати

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244