

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«Самарский государственный технический университет»

На правах рукописи

ЮДИНЦЕВ

Сергей Вячеславович

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

1.4.12 – Нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель

к.х.н., доцент Пимерзин А.А.

САМАРА – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	8
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	14
1.1. Роль и место процесса гидроочистки в структуре современного НПЗ.....	14
1.2. Химическая характеристика сырья процесса.....	17
1.3. Химические реакции серосодержащих веществ, протекающие в процессе гидроочистки.....	22
1.4. Химические реакции азотосодержащих веществ, протекающие в процессе гидроочистки.....	25
1.5. Химические реакции ароматических углеводородов, протекающие в процессе гидроочистки.....	31
1.6. Катализаторы гидроочистки.....	33
1.6.1. Носители катализаторов.....	35
1.6.2. Активная фаза катализаторов гидроочистки	36
1.6.3. Способы повышения эффективности катализаторов гидроочистки.....	39
1.6.3.1. Модифицирование катализаторов органическими комплексообразователями.....	39
1.6.3.2. Применение гетерополисоединений в качестве предшественников активной фазы.....	41
1.6.3.3. Неорганические модифицирующие добавки.....	43
1.6.4. Роль фосфора в модифицировании катализаторов гидроочистки.....	46
1.7. Заключение к литературному обзору.....	53
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	55
2.1 Приготовление катализаторов.....	55
2.1.1 Синтез носителей.....	55
2.1.2 Синтез катализаторов.....	56
2.2. Исследование физико-химических свойств носителей и катализаторов	57

2.3. Исследования каталитических свойств в реакциях гидрогенолиза модельных соединений.....	59
ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДИБЕНЗОТИОФЕНА И НАФТАЛИНА В ПРИСУТСТВИИ ХИНОЛИНА НА СоМо–КАТАЛИЗАТОРАХ С ПОВЕРХНОСТЬЮ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФОСФОРОМ	62
3.1 Исследование реакций гидрогенолиза дибензотиофена и гидрирования нафталины в присутствии хинолина на СоМо–катализаторах с поверхностью, модифицированной фосфором из фосфорной кислоты.....	62
3.1.1 Физико–химические свойства носителей и СоМо–катализаторов с поверхностью, модифицированной фосфором из фосфорной кислоты.....	62
3.1.2 Каталитическая активность СоМо–катализаторов с поверхностью, модифицированной фосфором из фосфорной кислоты.....	76
3.2 Исследование реакций гидрогенолиза дибензотиофена и гидрирования нафталины в присутствии хинолина на СоМо–катализаторах с поверхностью, модифицированной фосфором из гидрофосфата аммония.....	81
3.2.1 Физико–химические свойства носителей и СоМо–катализаторов с поверхностью, модифицированной фосфором из гидрофосфата аммония.....	81
3.2.2 Каталитическая активность СоМо–катализаторов с поверхностью, модифицированной фосфором из гидрофосфата аммония.....	97
Выводы к главе 3.....	101
ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ПРЕКУРСОРА ФОСФОРА НА ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИБЕНЗОТИОФЕНА И НАФТАЛИНА В ПРИСУТСТВИИ ХИНОЛИНА НА СоМо–КАТАЛИЗАТОРАХ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ.....	103
4.1. Сравнительная характеристика физико–химических свойств носителей и СоМо–катализаторов с поверхностью, модифицированной фосфором из ортофосфорной кислоты и гидрофосфата аммония.....	103

4.2. Сравнительная характеристика каталитической активности CoMo– катализаторов с поверхностью, модифицированной фосфором из ортофосфорной кислоты и гидрофосфата аммония.....	115
Выводы к главе 4	121
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	123
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	125

Список сокращений и обозначений

Сокращения

АКВ -	алюмокобальтвольфрамовый катализатор
АКМ -	алюмокобальтмолибденовый катализатор
АНВ -	алюмоникельвольфрамовый катализатор
АНКМ -	алюмоникелькобальтмолибденовый катализатор
АНМ -	алюмоникельмолибденовый катализатор
АНМС -	алюмоникельмолибденсиликатный катализатор
АУВ -	ароматические углеводороды
БФ -	бифенил (дифенил)
БЭТ -	модель Брунауэра–Эммета–Теллера
ГДА -	гидродеазотирование
ГДС -	гидродесульфуризация
ГИД -	гидрирование
ГПС -	гетерополисоединение
ГХ -	газовая хроматография
ДБТ -	дибензотиофен
ДГЦ -	дициклогексил
4,6-ДМДБТ -	4,6-диметилдибензотиофен
ДТ -	дизельное топливо
ИК -	инфракрасная спектроскопия
ЛГВБ -	легкий газойль висбрекинга
ЛГЗК -	легкий газойль замедленного коксования
ЛГКК -	легкий газойль каталитического крекинга
ЛК -	лимонная кислота
НПВО -	нарушенное полное внутреннее отражение
НПЗ -	нефтеперерабатывающий завод
НТА -	нитрилотриуксусная кислота
о-АПБ -	орто-аминопропилбензол

о-АПЦГ -	орто-аминопропилциклогексан
ОСПС -	объёмная скорость подачи сырья
ПАУ -	полициклические ароматические углеводороды
ПБ -	пропилбензол
ПДФ -	прямогонная дизельная фракция
ПМА -	парамолибдат аммония
ПЦГ -	пропилциклогексан
ПЭМ -	просвечивающая электронная микроскопия
РФА -	рентгенфлуоресцентный анализ
ТГДБТ -	тетрагидродибензотиофен
ТГхин -	тетрагидрохинолин
ТПД -	термопрограммированная десорбция аммиака
УВ -	углеводород
Хин -	хинолин
ЦГБ -	циклогексилбензол
ЭД -	этилендиамин
ЦЧ -	цетановое число
ЭДТА -	этилендиаминтетрауксусная кислота
ATR-IR -	инфракрасная спектроскопия с ослабленным полным отражением
DDS -	прямая гидродесульфуризация
DTA -	дифференциальная кривая изменения температуры
DTG -	дифференциальная кривая изменения массы
FTIR -	инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье
HYD -	гидрирование
TG -	кривая изменения массы

Обозначения

<i>C</i> -	концентрация
<i>D</i> -	диаметр
<i>Ea</i> -	энергия активации

F	-	расход реагента
k	-	константа скорости реакции
m	-	масса
$S_{\text{уд}}$	-	удельная площадь поверхности носителя
Sel	-	селективность
<i>SRLGO (Straight-Run Light Gas Oil)</i> - прямогонный легкий газойль		
t	-	температура
V	-	объём пор
$V_{\text{уд}}$	-	влагоемкость носителя
W	-	масса навески катализатора
x	-	конверсия реагента

ВВЕДЕНИЕ

Сохранение высокого спроса на нефтяные топлива в ближайшие несколько лет, а как следствие и на нефть, стимулируют рост добычи, который, по текущим прогнозам, будет продолжаться до 30-х годов [1].

Параллельно с этим происходит увеличение добычи тяжелых и битуминозных нефтей примерно на 2–4% в год. Эта тенденция обусловлена истощением запасов легких нефтей, разработкой новых месторождений плотной высоковязкой нефти, а также совершенствованием методов добычи [1-4].

Удовлетворение высокого спроса на нефтяные топлива в совокупности с увеличением глубины переработки способствует вовлечению в процесс гидроочистки все большего количества газойлей вторичного происхождения, тем самым усложняя задачу производства топлив, отвечающих современным показателям качества [5,6].

Помимо этого, за последние 15–20 лет как в международной, так и в отечественной нефтяной отрасли наблюдается существенный рост экологических требований к производству, использованию и хранению нефтяных топлив. Данные меры предусматривают как снижение выбросов вредных газов, так и всеобщую декарбонизацию топливно-энергетического комплекса [7,8].

Так же ужесточение экологических требований в значительной мере подстегивает развитие возобновляемых источников энергии, таких как биотоплива, водородные технологии, солнечная и ветровая энергетика, электромобили. Но все же, несмотря на возрастание доли возобновляемых источников энергии, углеводородные носители сохраняют за собой доминирующее положение в энергетическом балансе, особенно в транспорте и в промышленности [9–11].

Все вышеперечисленные факторы формируют вызов всей нефтеперерабатывающей отрасли. Ответом на данный вызов является интенсификация работы действующих установок. Пожалуй, самым перспективным способом интенсификации

на сегодняшний день является модификация уже существующих или создание новых каталитических систем для процессов гидроочистки – по сути одного из ключевых процессов в современной технологии производства различных топлив и масел.

Можно выделить два основных пути совершенствования катализаторов гидроочистки: 1) модификация активной фазы (увеличение содержания активных металлов или изменение их соотношения, использование полиоксометалатов (гетерополисоединений) в качестве предшественников активной фазы и т.д.); 2) замена традиционного γ - Al_2O_3 на другие оксиды (TiO_2 ; ZrO_2 ; SiO_2) или смешанные оксиды (TiO_2 - Al_2O_3 ; ZrO_2 - Al_2O_3), а так же введение в состав традиционного носителя γ - Al_2O_3 модифицирующих добавок, например, фосфора. Положительное влияние фосфора в носителе на активность в реакциях ГДС известно уже давно. Однако значения наиболее оптимальных концентраций фосфора в носителе, введённого 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.

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 выступают различные предшественники фосфора: ортофосфорная кислота и гидрофосфат аммония.

Для достижения поставленной цели необходимо решить ряд задач:

– синтезировать CoMo–катализаторы, модифицированные фосфором из разных прекурсоров в широком диапазоне концентраций модификатора с последующим изучением характеристик их поверхности;

– определить физико–химические свойства полученных CoMo/(P)/Al₂O₃–катализаторов;

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

Научная новизна. В работе исследовалось влияние природы прекурсора фосфора, используемого для модификации носителя катализатора, на кинетические характеристики катализаторов гидроочистки. В качестве прекурсоров фосфора были использованы гидрофосфат аммония и фосфорная кислота. Катализаторы, носители которых были модифицированы фосфором из фосфорной кислоты, применялись в качестве системы 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, а именно 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 СоМо-катализатору.

Теоретическая и 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.

Методология и методы исследования. Для решения поставленных выше задач в данной работе были применены ранее апробированные методы синтеза и исследования носителей и катализаторов:

- методы химического синтеза (модифицированные носители были синтезированы методом пропитки водными растворами прекурсоров фосфора, далее катализаторы были приготовлены методом пропитки по средней арифметической влагоемкости синтезированных носителей растворами солей активных металлов с последующей сушкой и активацией);

- физико–химические методы анализа носителей и катализаторов (инфракрасная спектроскопия (ИК), низкотемпературная адсорбция азота, рентгенфлуоресцентный анализ (РФА), термопрограммируемая десорбция аммиака (ТПД NH_3), инфракрасная спектроскопическая характеристика кислотности поверхности по адсорбции пиридина;

- физико–химические методы анализа сырья и продуктов: газовая хроматография (ГХ);

- методы испытаний на проточной установке с микрореактором в среде водорода;

- методы математической обработки данных.

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.

Степень достоверности и апробация результатов

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

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), Международная научно-практическая конференция 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 6 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 147 страницах, включает **54** рисунка, 20 таблиц, 178 источников литературы.

Первая глава представлена литературным обзором на тему роли и места процесса гидроочистки в структуре современного НПЗ, производящего нефтепродукты в соответствии с требованиями нормативно-технической документации, а также современных катализаторов процесса гидроочистки и способов их совершенствования. Также приведено обобщение имеющихся данных о влиянии добавки фосфора в состав носителя катализатора гидроочистки.

Вторая глава представлена информацией об объектах и методах исследования.

Третья глава посвящена исследованию синтезированных модифицированных носителей, а также катализаторов, полученных на их основе. В разделе 3.1 приведены физико-химические свойства синтезированных носителей. В разделе 3.2 обсуждается активность синтезированных СоМо–катализаторов в реакциях ГДС дибензотиофена и ГИД нафталина в присутствии хинолина. Приведены кинетические исследования изучаемых реакций.

В четвертой главе обсуждается влияние природы прекурсора фосфора на физико–химические свойства синтезированных носителей, а так же изменение физико-химических характеристик носителей в зависимости от количества фосфора, введенного в состав $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Устанавливаются взаимосвязи между активностью СоМо–катализаторов с модифицированной поверхностью и содержанием модифицирующей добавки, а также влияние природы предшественников фосфора на активность катализаторов.

В заключении представлены основные выводы по работе.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Роль и место процесса гидроочистки в структуре современного НПЗ

На сегодняшний день почти невозможно представить схему современного НПЗ, способного выпускать высококачественные продукты (в соответствии с ЕВРО-5), без гидрокаталитических процессов, в частности гидроочистки.

Технология гидропереработки на данный момент считается наиболее распространённой технологией для получения экологически чистых топлив. И гидроочистка считается одним из самых известных и широко применяемых гидрокаталитических процессов для получения экологически чистой и качественной, с точки зрения эксплуатации, рыночной продукции [12].

О возрастающем значении процесса говорит также стабильно увеличивающаяся суммарная мощность. Так в 2015 г. данный показатель в России составлял 102,7 млн тонн/год, а к 2030 г. по прогнозам [13] будет составлять 153050 тыс. тонн/год. Т.е. за 15 лет ожидается рост суммарной мощности процессов на 54 %.

Процессы гидроочистки имеют важную роль в структуре современной нефтеперерабатывающей промышленности, выполняя при этом самые разнообразные функции.

Гидроочистке подвергают самые разные прямогонные фракции: бензиновые, керосиновые, дизельные, вакуумные газойли, а также некоторые продукты вторичного происхождения, охватывая при этом довольно обширный спектр задач.

Гидроочистка бензиновой фракции проводится с целью подготовки сырья для процесса каталитического риформинга, путем удаления серы, азота и снижения содержания олефиновых углеводородов в сырье процесса. При этом все перечисленные классы веществ имеют разную природу негативного воздействия на ход и результат процесса. Так серосодержащие соединения способны необратимо отравить катализатор данного процесса, содержащий в своем составе платину.

Отдельно стоит упомянуть про снижения активности катализатора за счет

накопления сульфатной серы, которая образуется в ходе окислительной регенерации катализатора риформинга. Так же, как и сернистые, гидрогенолизу подвергаются и соединения азота, образуя при этом аммиак, который в свою очередь нейтрализует кислотные активные центры, и как следствие подавляются реакции с участием данных центров. Так же аммиак в совокупности с соляной кислотой, которая в свою очередь была вымыта с поверхности катализатора, водой, образует хлорид аммония NH_4Cl . Данное соединение откладывается на внутренней поверхности аппаратуры, особенно пагубно отложение хлорида аммония на клапанах циркуляционных насосов. Непредельные углеводороды в сырье риформинга опасны как коксогены [12, 14-15].

Гидроочистка дизельных фракций, по сути, является головным процессом по получению дизельного топлива во всем мире. С целью получения дизельного топлива, отвечающего современным экологическим и эксплуатационным требованиям, данному процессу подвергают прямогонные дизельные фракции, легкие газойли коксования и каталитического крекинга. В данном случае целью гидроочистки является удаление из сырья общей серы, а также гидрирование полициклических ароматических и олефиновых углеводородов. В ходе процесса закладываются следующие показатели качества: цетановое число или цетановый индекс, стабильность при хранении и, главное, достижение низкого содержания серы в конечном продукте [16,17].

Гидроочистку вакуумного газойля, как правило, рассматривают в совокупности с процессом каталитического крекинга. Гидроочистка вакуумного газойля, как подготовка сырья для каталитического крекинга, проводится с целью повышения выхода жидких продуктов каталитического крекинга, уменьшения расхода катализатора крекинга и выбросов дыма, уменьшения содержания серы в продуктах крекинга: бензине и легком газойле, и в снижении отложений кокса на катализаторе. Все это, как и в предыдущих случаях, достигается за счет удаления гетероатомов, гидрирования многоядерных ароматических углеводородов, металлоорганических и смолистых соединений [12,14,16].

Так же процесс гидроочистки может применяться в производстве масел и реактивного топлива.

Место процесса наглядно представлено на блок-схеме современного НПЗ (рисунок 1.1).

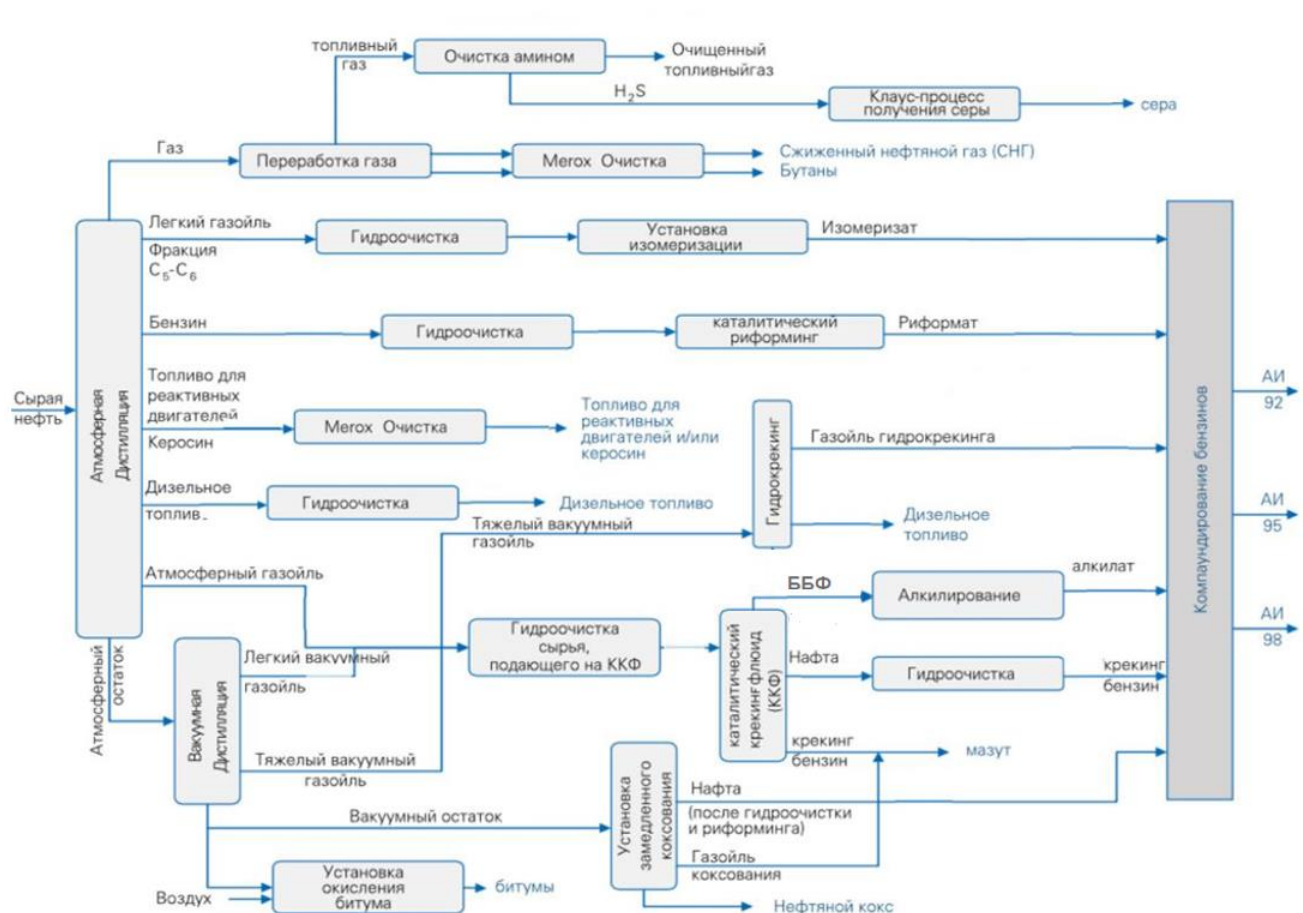


Рисунок 1.1 – Типовая блок-схема НПЗ

Как можно увидеть из схемы, гидроочистка играет одну из ключевых ролей в современной технологии производства различных топлив и масел и является одним из самых крупнотоннажных процессов на НПЗ.

1.2 Химическая характеристика сырья процесса

Химический состав совокупных смесей нефтяных фракций, используемых в качестве сырья для процесса гидроочистки дизельных фракций, может характеризоваться высокой вариативностью. Основными факторами, обуславливающими данную изменчивость, выступают в первую очередь состав исходного перерабатываемого нефтяного сырья и набор технологических установок, применяемых при деструктивной переработке [18].

Основными компонентами для производства товарных дизельных топлив являются прямогонные дизельные фракции, получаемые прямой перегонкой нефти, а также фракции вторичного происхождения – легкий газойль каталитического крекинга, газойли коксования и висбрекинга при определенных условиях.

Легкий газойль коксования (ЛГЗК) – представляет собой углеводородную фракцию вторичного происхождения, получаемую в процессе замедленного коксования тяжелых нефтяных остатков. Интервал выкипания легкого газойля коксования находится в интервале 180 – 350°C, в некоторых случаях температура начала кипения данного нефтепродукта может достигать 200°C. ЛГЗК характеризуется следующим углеводородным составом: содержание непредельных УВ находится в пределах 20–30 мас. %, содержание ароматических УВ составляет 25–40 мас. % и 0,5–2,5 мас. % серы [19–21].

Легкий газойль висбрекинга (ЛГВБ) – представляет собой углеводородную фракцию вторичного происхождения, образующуюся в ходе процесса висбрекинга. Химический состав данного нефтепродукта характеризуется содержанием до 35 мас. % непредельных и до 25 мас. % ароматических УВ, а так же значительными количествами асфальто–смолистых соединений. Поэтому применение ЛГВБ в качестве компонента товарных дизельных топлив возможно только при условии предварительной деасфальтизации с последующей гидроочисткой. При этом легкий газойль висбрекинга выступает ценным компонентом для производства котельного

топлива. Для этого ЛГВБ смешивают с висбрекинг-остатком в объёмном соотношении приблизительно 2 : 1 [19–22].

Легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК) – представляет собой углеводородную фракцию вторичного происхождения, образующуюся в ходе термокаталитической переработки вакуумного газойля и широко применяемую для производства дизельного топлива. Химический состав ЛГКК отличается повышенным содержанием ароматических углеводородов (до 60–80 мас. %), а так же непредельных соединений в количестве 10–15 мас. % и серы 0,8–2,0 мас. % [19–22].

Сравнительная характеристика фракций, используемых в качестве компонентов для производства товарного дизельного топлива представлена в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Характеристики средних дистиллятов первичного и вторичного происхождения

Характеристика	ПДФ	ЛГКК	ЛГЗК	ЛГВБ
Плотность г/см ³	0,79–0,86	0,85–0,96	0,83–0,91	0,82–0,87
Сера, ppm	3000–15000	2000–25000	2000–20000	5000–8000
Азот, ppm	300–600	300–1000	1000–4000	1000–2000
Цетановое число	50–52	20–35	30–40	30–40
Алканы+циклоалканы, мас. %	70–80	10–15	50–68	25–40
Олефины, мас. %	≤0,5	5–10	6–30	10–35
Арены, мас. %	20–40	50–90	25–40	15–25

Таким образом, дизельные фракции вторичного происхождения невозможно использовать в качестве компонентов товарного дизельного топлива без предварительной обработки на установках гидрооблагораживания (гидроочистки). Это обусловлено их специфическим химическим составом характеризующимся высоким содержанием сернистых, азотистых соединений, а также значительным количеством ароматических и непредельных углеводородов. Хотя в неразбавленном виде

гидроочистка вторичных дистиллятов технически осуществима, однако ее эффективность существенно ниже из-за высокого содержания ароматических, непредельных, сернистых и азотистых соединений, чем в смеси с прямогонной дизельной фракцией [22–25].

Все вышеперечисленные особенности дизельных фракций вторичного происхождения обуславливает ряд сложностей при их дальнейшей гидропереработке:

- высокое содержание олефиновых и ароматических углеводородов как предшественников кокса приводит к дезактивации катализаторов из-за ускоренного коксообразования, что значительно сокращает срок их службы;

- для эффективной гидроочистки различных видов сырья вторичного происхождения необходимо использовать специальные каталитические системы. Такие катализаторы должны характеризоваться повышенной активностью (т.е. обеспечивать остаточное содержание серы в количестве 10 ppm и менее), высокой селективностью к целевым химическим реакциям и пониженной склонностью к коксообразованию;

- низкая химическая стабильность газойлей вторичного происхождения обусловлена значительным содержанием непредельных углеводородов в их составе, которые склонны к окислению кислородом воздуха с дальнейшим образованием гидропероксидов. Последние выступают в роли окислителей по отношению к парафиновым и ароматическим углеводородам, инициируя процессы их окисления с последующим образованием смолистых соединений. Поэтому, для повышения термоокислительной стабильности товарных топлив необходимо минимизировать процессы окисления, в свою очередь для этого нужно проводить гидрирование непредельных соединений;

- использование в смесевом сырье дизельные фракции вторичного происхождения с низким цетановым числом (ЦЧ). Для повышения качества ДТ полученного путем переработки смесевого сырья необходимо применять катализаторы, обеспечивающие снижение концентрации ПАУ при одновременном повышении показателя ЦЧ путем гидрирования. Однако, при температуре процесса выше 350°C

происходит обратимый процесс гидрирования конденсированных ароматических углеводородов, что приводит к росту количества ПАУ в сырье [26, 27]. В то же время для достижения глубокой степени гидрообессеривания данная температура может оказаться недостаточной. Данная противоречивая температурная зависимость существенно осложняет производство товарного дизельного топлива с использованием традиционных катализаторов гидроочистки.

Что же касается состава серосодержащих соединений нефтяных фракций, то он преимущественно зависит от исходного происхождения и состава нефти. В источнике [28] наглядно продемонстрирована корреляция между структурным строением серосодержащих соединений, присутствующих в различных нефтяных фракциях, и их реакционной способностью в процессе гидроочистки. Данная корреляция приведена на рисунке 1.2.

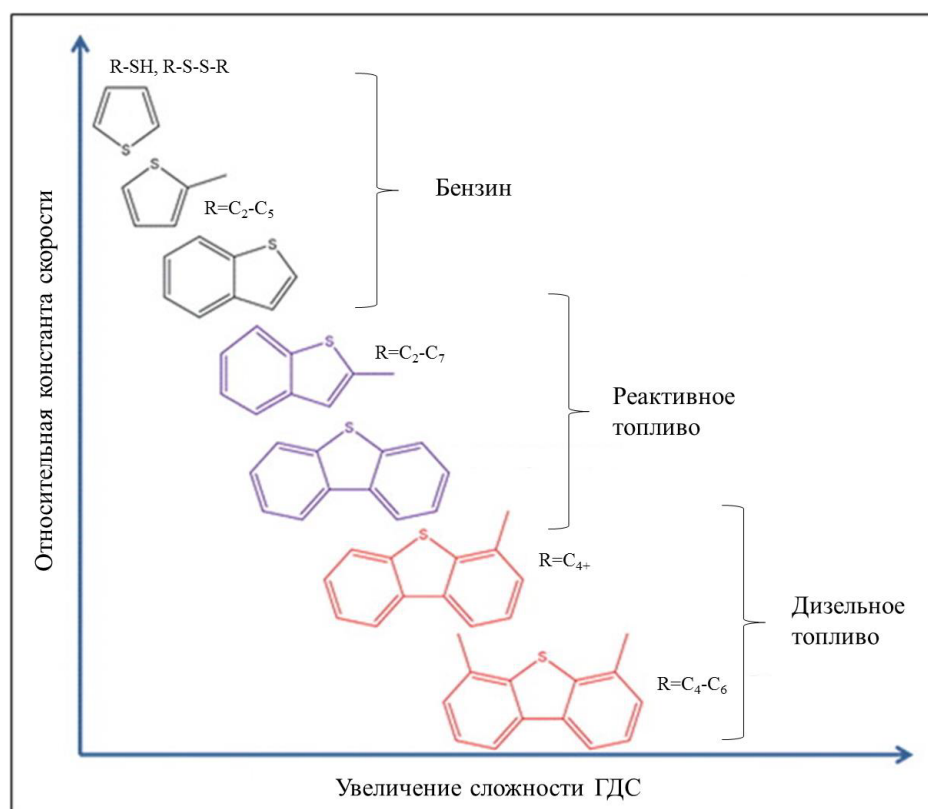


Рисунок 1.2 – Распределение основных классов серосодержащих соединений по фракциям

В прямогонной дизельной фракции серосодержащие соединения представлены широким спектром соединений: алкилпроизводными тиафена, бензотиафена

и дибензотиофена, в то же время в легком газойле каталитического крекинга (ЛГКК) преобладают дибензотиофен и его производные [29]. Среди производных дибензотиофена отдельно можно выделить алкилзамещенные изомеры ДБТ с алкильными группами, расположенными в β -позиции к атому серы. В данном случае доступ водорода к атому серы осложнен стерическими затруднениями, вызванными алкильными заместителями, которые блокируют адсорбцию молекул серы на активных центрах катализатора и снижают эффективность процесса гидроочистки [30-33].

Азотсодержащие соединения, присутствующие в дизельных фракциях, подразделяются на две группы: азотистые основания (гетероциклические соединения с атомом азота в ароматическом кольце, к ним относятся гомологи пиридина, хинолина, реже акридина) и нейтральные азотистые соединениями (представлены гомологами пиррола, индола, карбазола). Присутствие азоторганических веществ, особенно основных, в составе сырья гидроочистки снижает скорость реакций ГДС и ГИД. Данное ингибирующее воздействие может быть обусловлено конкурентной адсорбцией между азот- и серосодержащими соединениями на активных центрах катализатора, и блокированием азотистыми соединениями центров ГДС [34–39]. Содержание азота в прямогонных дизельных фракциях составляет 300-600 ppm, в то же время концентрация азота в газойлях вторичного происхождения может достигать 4000 ppm, что существенно осложняет гидропереработку смесового сырья [6,40,41].

Ароматические углеводороды (АУВ) в дизельных фракция представлены моно-, би-, и трициклическими аренами. Наличие в сырье данного класса углеводородов, как и в случае с азотистыми соединениями, способно привести к ингибированию процесса гидродесульфуризации, однако механизмы этих двух ингибирующих воздействий могут отличаться. Концентрация ароматических углеводородов в дизельных фракциях варьируется в широких пределах и зависит от происхождения сырья. Так, например, согласно источникам [6,42-45] содержание ароматических углеводородов в прямогонных дизельных фракциях находится в пределах 20–

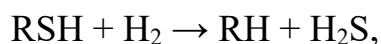
40 мас. % а в легком газойле каталитического крекинга данный показатель может достигать 70 мас. % и даже 90 мас. %. Данный фактор так же в значительной мере осложняет гидропереработку смесового сырья.

Таким образом, одновременное глубокое гидрообессеривание прямогонного дизельного топлива в смеси с газойлями вторичного происхождения представляется крайне трудной задачей.

1.3 Химические реакции серосодержащих веществ, протекающие в процессе гидроочистки

Гидродесульфуризация (гидрогенолиз) – наиболее распространенная реакция процесса гидроочистки [46]. Сера содержится в сырье гидроочистки в виде органических соединений.

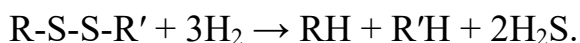
Меркаптаны в условиях гидроочистки сераорганические соединения алифатического ряда слишком нестабильны, при определенных условиях (280-320°C) они могут превращаются в сероводород и соответствующий алкан:



а также превращаются сульфид с выделением сероводорода:



Сульфиды и дисульфиды в условиях гидроочистки ведут себя аналогично меркаптанам:

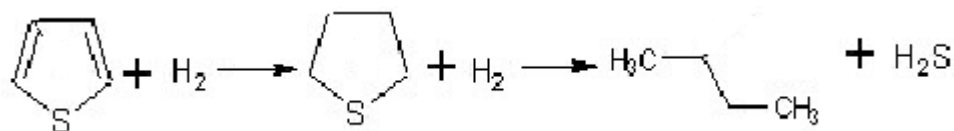


Циклические сульфиды (тиофан, тиофен) подвергаются гидрогенолизу с образованием соответствующего углеводорода (парафинового или олефинового) и сероводорода. Бензо- и дибензотиофены (серу из них удалить сложнее, чем из тиофеновых углеводородов, так как необходимо разорвать связь атома серы с двумя циклическими структурами, присоединенными к нему с двух сторон) подвергаются

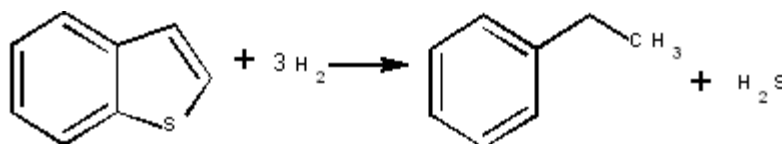
гидрогенолизу до образования сероводорода и углеводорода. При наличии алкильных групп в составе молекул бензотиофенов и дибензотиофенов, расположенных близко к атому S, осложняется её элиминирование, так как они создают стерические препятствия адсорбции атома серы на активной поверхности.

Скорость гидрогенолиза серосодержащих соединений снижается в ряду: $RSH > RSSR > RSR >$ производные тиофена $>$ производные бензо- (дибензо-) тиофена. Как показано в работах [47,48] с увеличением молекулярной массы соединения одного и того же гомологического ряда вероятность гидрогенолиза увеличивается.

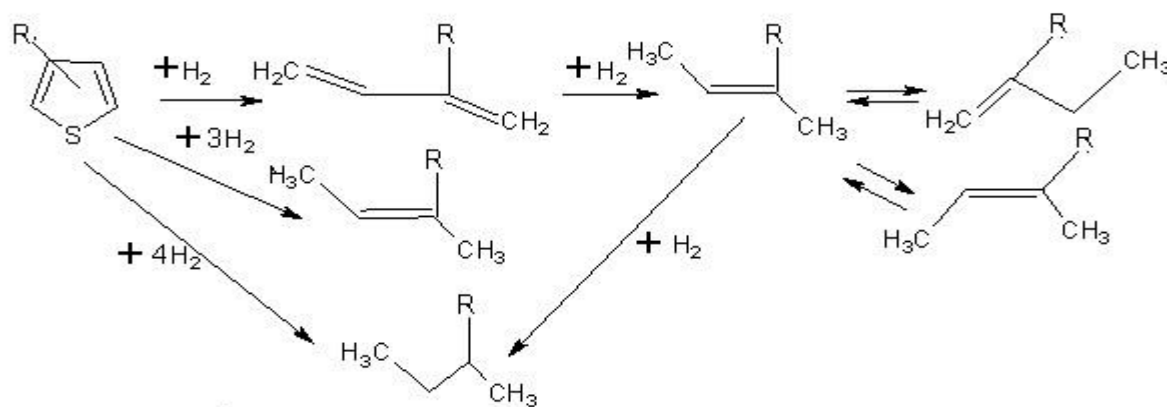
Гидрогенолиз тиофена можно представить в виде следующей схемы:



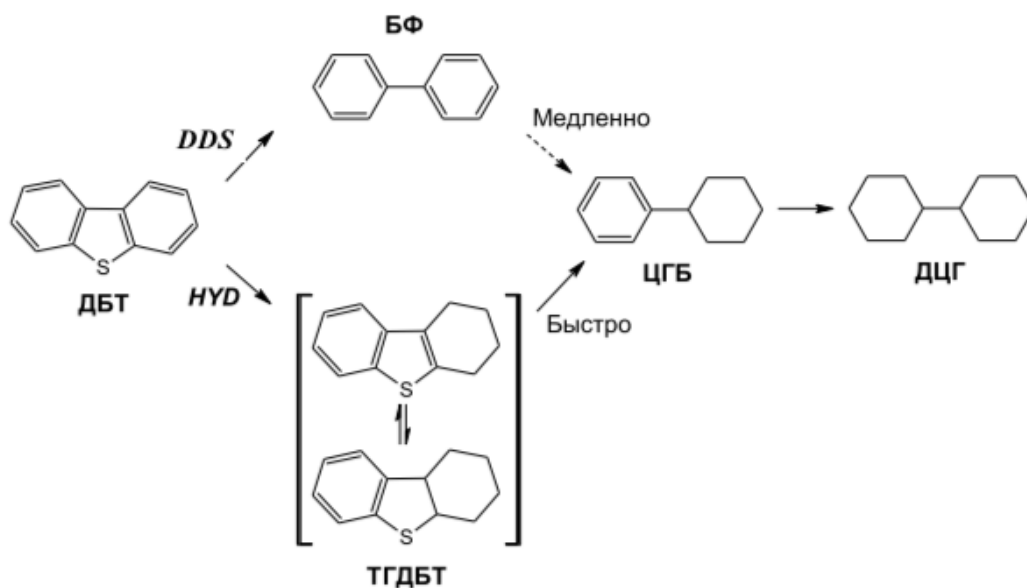
Гидрогенолиз бензотиофена можно представить в виде следующей схемы:



Гидрогенолиз производных тиофена можно представить в виде следующей схемы:

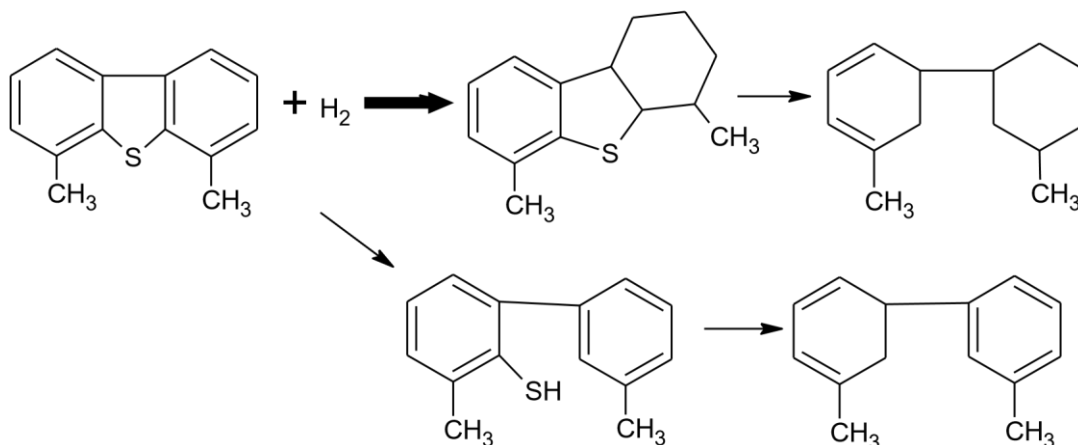


Реакция гидродесульфуризации дибензотиофена (ДБТ) может проходить по двум параллельным маршрутам:



Первый путь протекает без предварительного гидрирования ароматических колец. В результате разрыва связи C–S и удаления атома серы образуется бифенил как основной продукт реакции. Второй путь состоит в том, чтобы первоначально подвергнуть бензольное кольцо ДБТ гидрированию (HYD) с образованием тетрагидродибензотиофена, с дальнейшей десульфуризацией и образованием циклогексилбензола. [49,50].

При гидрогенолизе алкилзамещенного дибензотиофена реакция может протекать как по механизму прямого гидрообессеривания, так и по механизму гидрирования. В случае нахождения заместителей в положении 4,6 реакция идет по механизму гидрирования, атом серы является труднодоступным. Так 4,6-ДМДБТ примерно в 4–10 раз менее реакционноспособен, чем ДБТ [51–55]:



Термодинамика реакций гидрогенолиза сернистых соединений очень благоприятная: все реакции тиолов, алифатических и циклических сульфидов имеют положительные значения логарифма константы равновесия до 900К (кроме реакции с участием тиофена, константа равновесия этой реакции стремительно уменьшается с ростом температуры, ее логарифм приближается к нулю при 540 °С) [56-57].

Дибензотиофен (ДБТ) и 4,6-диметилдибензотиофен (4,6-ДМДБТ) широко распространены в дизельных фракциях и отличаются высокой стойкостью в реакциях ГДС. Это делает их оптимальными модельными соединениями для определения каталитических свойств катализаторов гидроочистки.

1.4 Химические реакции азотосодержащих веществ, протекающие в процессе гидроочистки

Азотсодержащие соединения, представленные в сырье процесса гидрогенолиза, можно разделить на два типа: основные (в основном циклические шестичленные) и нейтральные (в основном циклические пятичленные).

Небольшая эффективность удаления соединений азота, особенно таких как хинолин и индол, делает трудно достижимым получения топлив с требуемым содержанием азота. Данный процесс (ГДА) требует повышенных температур и давлений, что приводит к увеличению эксплуатационных затрат. [58]

Азотистые основания приводят к дезактивации катализатора за счёт предпочтительной адсорбции на активных центрах, а также снижают интенсивность процесса активации водорода. Помимо этого продолжительная адсорбция азосоединений блокирует доступ к активным центрам катализатора других реагирующих молекул. [59]

В работе [60] авторами было продемонстрировано, что присутствие акридина снижает конверсию фенантрена в реакции гидрирования на промышленном $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ – катализаторе вследствие более высокой адсорбционной способности азоторганических соединений.

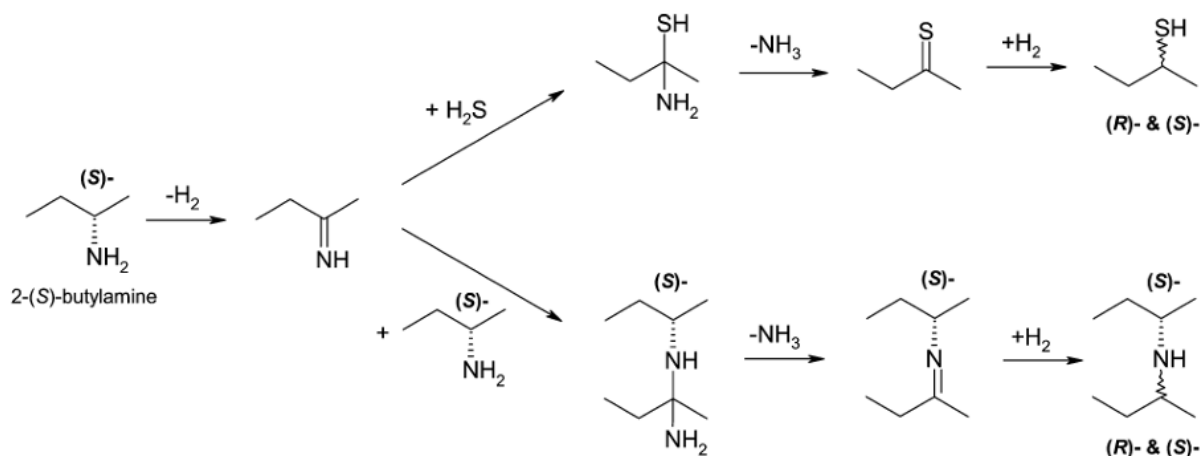
Однако степень ингибирующего воздействия азоторганических соединений на ход реакций гидродесульфуризации сильно зависит от состава и строения активной фазы. Так в работе [61] изучалась степень ингибирования хинолином реакций ГДС ДБТ и ГИД нафталина на $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и смешанных $\text{NiMoW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Mo и W введены как из разных ГПК так и из смешанной SiMo_3W_9 ГПК) катализаторах. Для всех катализаторов наблюдалось снижение значений констант скоростей в реакции гидрирования при введении хинолина в состав модельной смеси. То же самое наблюдается и по отношению к значениям констант скоростей реакции ГДС ДБТ для $\text{NiMoW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора, где Mo и W введены из разных ГПК.

В то же время для систем $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMoW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и систем, где Mo и W введены из смешанной ГПК, наблюдалось повышение значений констант скоростей реакции ГДС ДБТ. Авторы [62,63] объясняют это тем, что при превращении хинолина в тетрагидрохинолин происходит адсорбция на одном π -активном центре тетрагидрохинолина перпендикулярно поверхности катализатора, при этом второй вакантный активный центр остаётся доступным для σ -адсорбции молекулы ДБТ и протекания ГДС по пути прямой десульфуризации. Таким образом, возрастает число активных центров прямой десульфуризации за счет преобразования части π -центров ГИД в активные σ -центры десульфуризации.

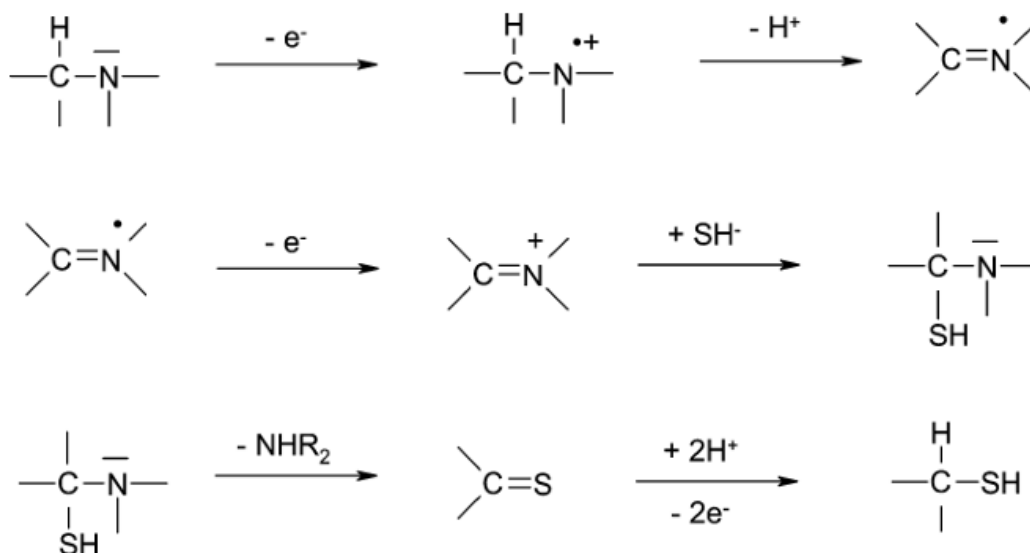
Азоторганические соединения, которые подвергаются реакциям гидрогенолиза труднее, чем серо- и кислородсодержащие соединения, а также диеновые и олефиновые углеводороды, подвергаются гидрогенолизу аналогично другим гетероорганическим соединениям до соответствующего углеводорода и аммиака. В данных реакциях сначала происходит насыщение ароматического кольца (этот этап определяет скорость суммарной реакции), затем высвобождается аммиак.

Гидродеазотирование (ГДА) изучено менее подробно, чем гидродесульфуризация (ГДС), поскольку нефтяные фракции содержат гораздо больше серы, чем азота. Разрыв связи C–N является заключительным этапом гидроденитрования азотсодержащих молекул и происходит путем замещения алкиламина H_2S с обра-

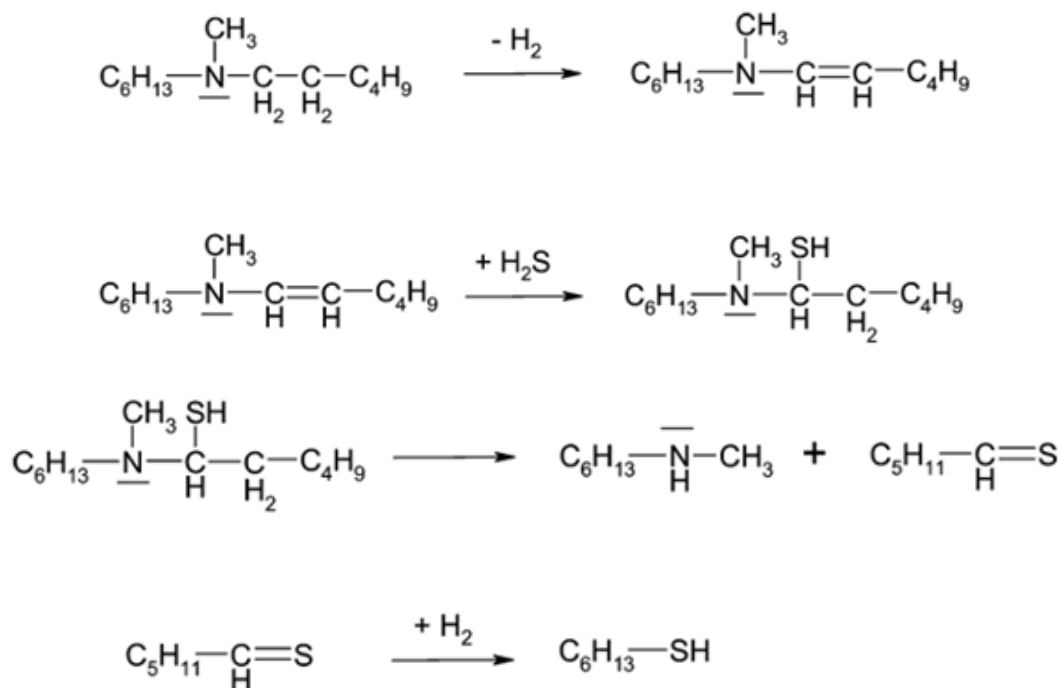
зованием алкантиола и NH_3 . С целью изучения механизма реакции гидродеазотирования авторами в работе [64] были исследованы реакции хирального 2-(S)-бутиламина и N,N-дигексилметиламина на $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе (8 мас.% Mo и 3 мас.% Ni), который был приготовлен методом двухстадийной пропитки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по влагоемкости. Замещение амина на тиол происходит не через реакцию органического замещения, а скорее по реакции дегидрирования через имин:



Так же возможно протекание процесса через стадии окислительно-восстановительной реакции и депротонирования, в которых алкилиминиевый катион выступает в качестве промежуточного соединения:

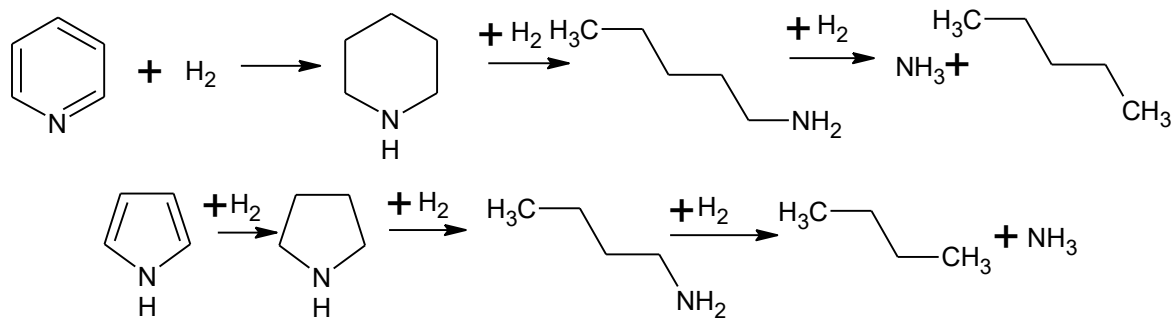


Для алкиламинов и диалкиламинов путь реакции может проходить через промежуточные иминовые соединения, в то же время для триалкиламинов промежуточным соединением является только иминиевый ион:

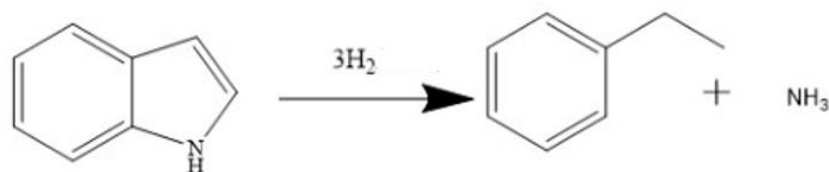


Ниже представлены основные химические превращения азоторганических соединений, протекающие в ходе гидроочистки нефтяных фракций в присутствии катализаторов.

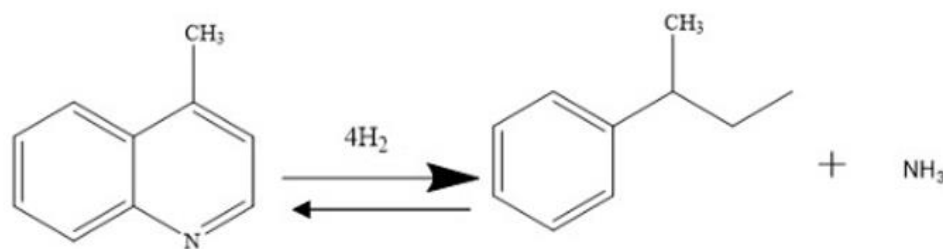
1. Моноароматические гетероциклы с атомом азота в кольце реагируют до соответствующего парафина и аммиака:



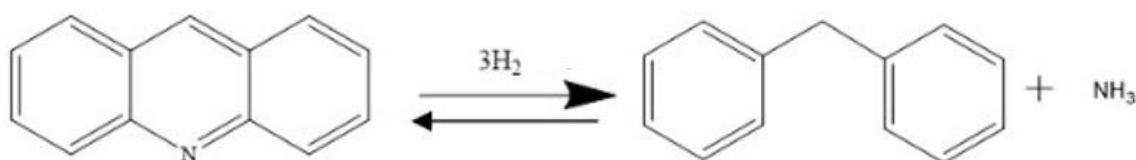
2. Диароматические азотсодержащие соединения с атомом азота в кольце реагируют с образованием моноароматических углеводородов и аммиака:



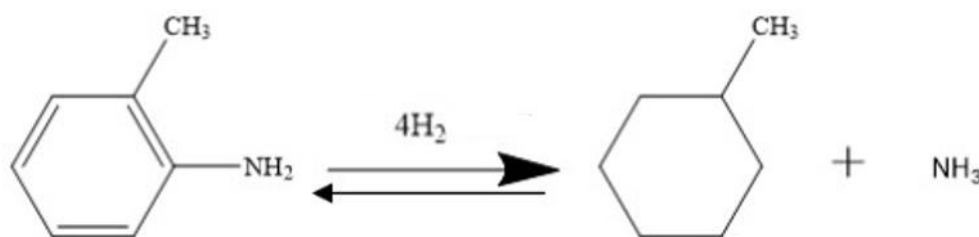
3. Монозамещенные хинолины (алкилзамещенные хинолины) с атомом азота в кольце реагируют с образованием моноароматических углеводородов и аммиака:



4. Полиароматические азотсодержащие соединения с атомом азота в кольце реагируют с образованием диароматических углеводородов и аммиака:



5. Ароматические амины реагируют с образованием молекулы аммиака и соответствующих циклоалканов:



Для исследования активности катализаторов в реакции гидродеазотирования (ГДА) чаще всего в роли модельного азотсодержащего соединения используется хинолин. Маршрут реакции ГДА включает предварительное гидрирование гетероцикла хинолина, что схоже с маршрутом ГИД реакции ГДС дибензотиофена (рисунок 1.3) [65].

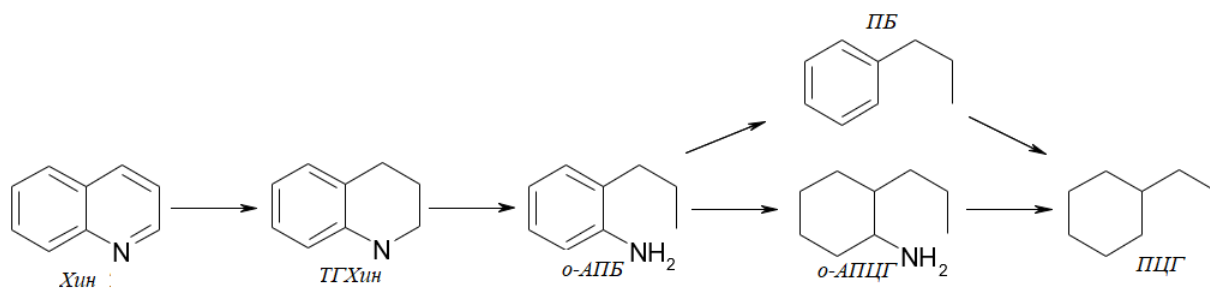


Рисунок 1.3 – Схема маршрута реакции ГДА хинолина:

Хин – хинолин; ТГХин – тетрагидрохинолин; o-АПБ – o-аминопропилбензол; o-АПЦГ – o-аминопропилциклогексан; ПЦГ – пропилциклогексан; ПБ – пропилбензол

Наиболее низкую склонность к гидродеазотированию демонстрируют карбазолы в ряду пятичленных соединений азота. Схема гидродеазотирования карбазола представлена на рисунке 1.4.

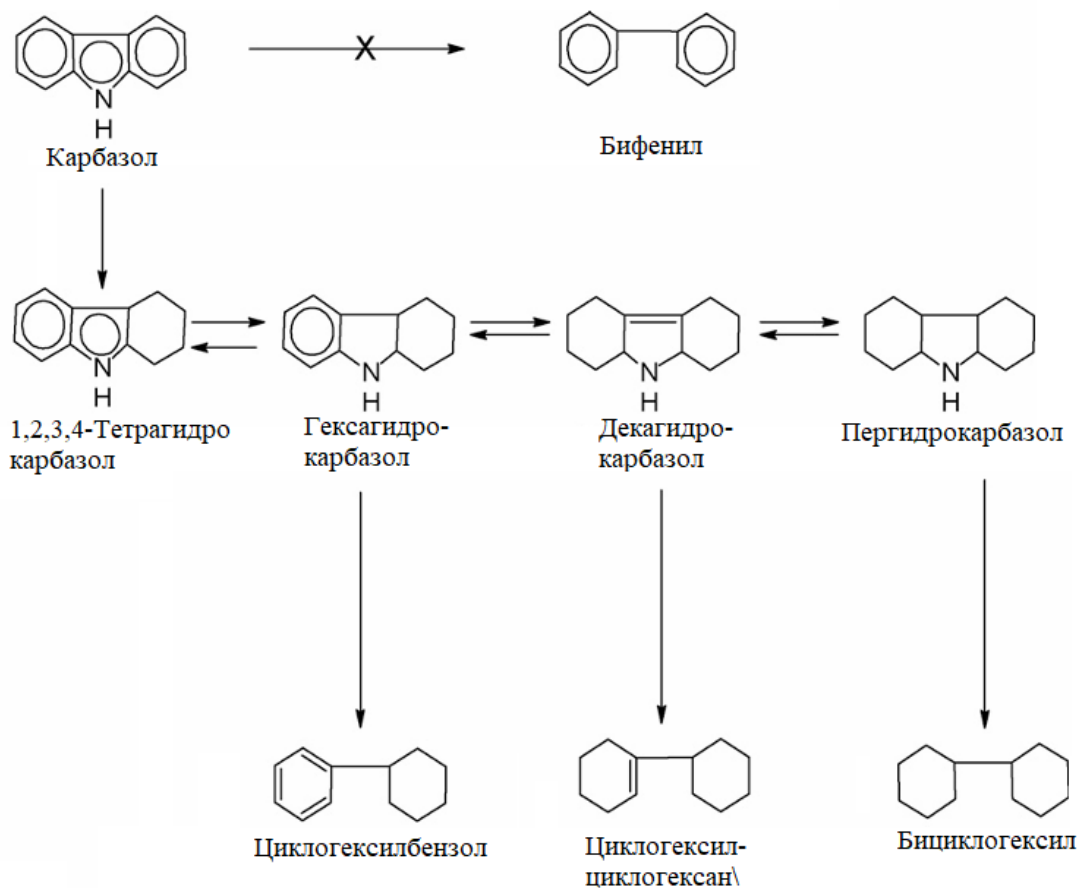


Рисунок 1.4 – Схема ГДА карбазола [66]

1.5 Химические реакции ароматических углеводородов, протекающие в процессе гидроочистки

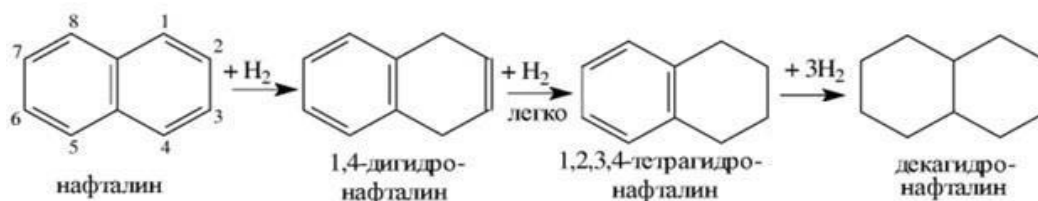
Ароматические соединения в дизельных фракциях представлены моно-, би- и полициклическими ароматическими углеводородами. Ароматические соединения наряду с азотистыми основаниями так же вступают в конкуренцию с сернистыми соединениями за адсорбцию на активных центрах катализаторов [58].

Воздействие высоких температур на полициклические ароматические углеводороды в составе нефтяных фракций приводит к образованию нестабильных радикальных фрагментов, которые в дальнейшем приводят к коксообразованию [70]. Адсорбированный кокс удаляется с поверхности катализатора во время его регенерации. Однако во время этого процесса может происходить нежелательные изменения текстурных характеристик носителя, что в свою очередь может негативно сказаться на всей каталитической системе [71].

Скорость гидрирования ароматических соединений зависит от количества ароматических колец, а также от числа и положений заместителей. Как правило, на всех катализаторах уровень гидродеароматизации возрастает с увеличением числа ароматических колец. Например, бензол, являющийся моноароматическим соединением, обладает минимальной скоростью гидрирования. В реакции гидродеароматизации большей реакционной способностью характеризуются углеводороды с конденсированными ароматическими кольцами, например, антрацен и нафталин. Данная закономерность объясняется тем, что эти соединения характеризуются несколько меньшей резонансной энергией второго кольца, чем для бензола [72]. Таким образом, скорость реакции гидрирования ароматических соединений в ряду бензол-нафталин-антрацен-фенантрен увеличивается. Гидрирование конденсированных ароматических углеводородов последовательно проходит через ряд ступеней насыщения водородом ароматических колец, причем скорость гидрирования для каждой последующей ступени снижается. Так же снижает скорость гидрирования наличие заместителей и/или нафтенового кольца [73].

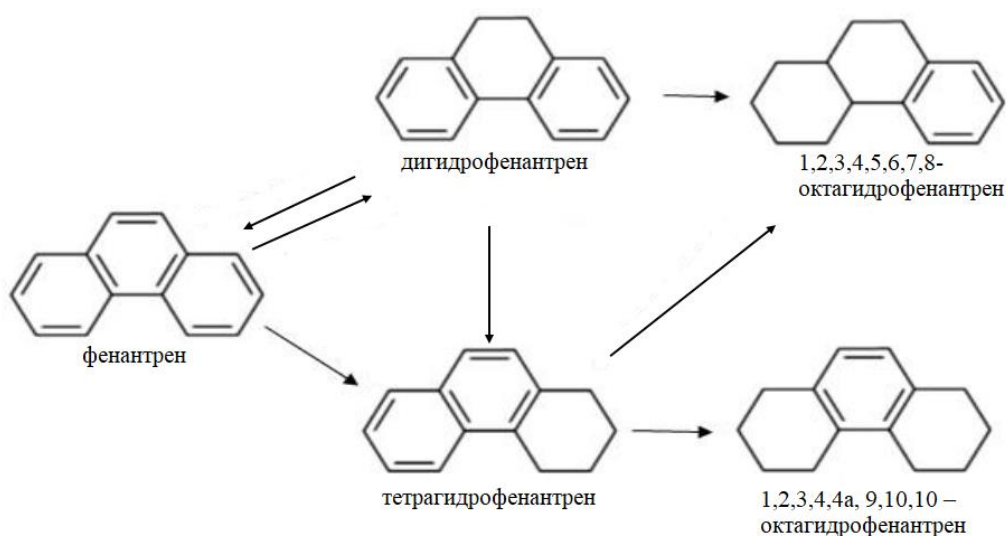
Реакция гидрирования ароматических углеводородов обратима, поэтому полное превращение в условиях гидроочистки невозможно из-за ограничений, накладываемых динамическим равновесием.

Гидрирование полициклических аренов (нафталин, антрацен, фенантрен и др.) происходит последовательно через ряд ступеней. Так, нафталин последовательно гидрируется до 1,4-дигидронафталин, далее до 1,2,3,4-тетрагидронафталин и наконец, в декалин:



Как правило, полициклические ароматические соединения гидрируются значительно легче моноциклических (с соответствующим количеством атомов углерода). Так при гидрировании конденсированных ароматических углеводородов лимитирующей стадией является гидрирование последнего ароматического кольца.

Что касается влияния полициклических ароматических соединений на изменении селективности маршрутов ГДС/ГИД можно сказать, что они ингибируют оба маршрута в равной степени [74] или почти в равной степени [75].



Так же полициклические ароматические вещества подвержены реакции поликонденсации в ходе которой на поверхности катализатора образуется кокс, что

приводит к снижению активности катализатора. Негативное влияние образования на поверхности катализатора кокса может быть скомпенсировано за счёт повышения температуры процесса, однако данная мера неизбежно приведет к развитию нежелательных реакций, таких как крекинг.

1.6 Катализаторы гидроочистки

На эффективность процесса оказывает большое влияние состав используемых катализаторов, и, как следствие, подобрав соответствующий состав катализатора можно в определённых пределах интенсифицировать процесс гидроочистки нефтяных фракций.

Состав катализаторов наиболее часто применяемых в гидрогенизационных процессах является довольно сложным и включает в себя следующие компоненты:

- 1) металлы VIII группы: кобальт, никель, реже железо, платина, палладий;
- 2) оксиды или сульфиды металлов VI группы: вольфрам, молибден;
- 3) носители, обладающие развитой поверхностью, высокой механической прочностью и термостабильностью, являющиеся инертными веществами и обладающие кислотными свойствами;
- 4) модифицирующие добавки.

Такие металлы, как никель, кобальт, палладий и платина обладают дегидрирующими свойствами. Однако, применение данных металлов в чистом виде затруднено из-за их низкой устойчивости к отравлению каталитическими ядами.

Вышеперечисленные металлы, а также молибден и вольфрам являются важнейшими компонентами катализаторов благодаря своим уникальным электронным свойствам. Данные металлы не являются р-полупроводниками, их каталитическая активность объясняется наличием на поверхности свободных электронов, что способствует процессам адсорбции, хемосорбции и гомолитического (радикального) распада органических соединений.

В свою очередь гетеролитические реакции, включающие разрыв связей C–S, C–N, C–O в гетероорганических соединениях, протекает благодаря специфическим свойствам сульфидов Mo и W. Сульфиды молибдена и вольфрама обладают p–проводимостью и дырочной проводимостью, что обеспечивает их активность в гетеролитических реакциях.

Сульфиды молибдена и вольфрама благодаря дырочной проводимости эффективно участвуют в реакциях разрыва связей C–S, C–N, C–O. Это делает их особенно ценными в процессах гидродесульфуризации, гидродеазотирования и других процессах, где необходим разрыв связи углерод–гетероатом.

Таким образом, комбинация полупроводниковых и металлических свойств вышеперечисленных материалов способствует созданию высокоэффективных катализаторов гидропереработки углеводородного сырья.

Наличие в составе катализаторов гидрогенизационных процессов относительно дорогостоящих и редких металлов, поднимает вопрос об эффективности их использования. Ответом на данный вопрос может быть использование носителей с развитой поверхностью, на которой тонким слоем наносятся металлы, обладающие каталитическими свойствами. Форма гранул катализатора может быть достаточно многообразной в зависимости от конструктивных особенностей применяемого в ходе процесса реактора [8].

В большинстве процессов гидроочистки нефтяных фракций в соответствии с современными требованиями к качеству и соблюдения экологических стандартов при производстве нефтепродуктов широкое распространение получили алюмоникельмолибденовые (АНМ–Al, Ni, Mo) и смешанные алюмоникелькобальтмолибденовые (АНКМ–Al, Ni, Co, Mo), алюмокобальтмолибденовые (АКМ–Al, Co, Mo), алюмокобальтвольфрамовые катализаторы (АНВ–Al, Ni, W или АКВ–Al, Co, W) а также алюмоникельмолибденсиликатные (АНМС–Al, Ni, Mo, Si) алюмоникель- или алюмокобальтвольфрамовые катализаторы [77].

Как правило, количество металлов в составе катализаторов гидроочистки составляет: CoO (NiO) – от 2 до 6 мас.%, MoO₃ (WO₃) – от 9 до 20 мас.% [78–88].

1.6.1. Носители катализаторов

Важными факторами эксплуатационной и экономической эффективности всей каталитической системы в гидрогенизационных процессах являются структурные свойства их носителя (объем и размер пор, их распределение по радиусам, удельная площадь поверхности). Во внутренних порах катализатора происходит диффузия сорбирующихся и реагирующих компонентов, причем большая часть активных центров катализаторов расположена внутри пор [89].

К носителям катализаторов гидроочистки предъявляются следующие требования:

- носители должны обладать высокой механической прочностью, данное требование направлено на снижение физических повреждений и истирание катализатора при его загрузки в реактор и эксплуатации [90, 91],
- носители должны иметь развитую площадь поверхности для более эффективного распределения активной фазы на поверхности и, как следствие, лучшего взаимодействия активных металлов с сероорганическими, азотистыми и ароматическими соединениями [91, 92],
- носители должны иметь кислотные центры для лучшего распределения активных компонентов [90, 91, 93],
- носители должны обладать пониженной силой связи активных металлов с подложкой для упрощенного восстановления и сульфидирования активных фаз.

На данный момент существует множество работ, посвящённых разным материалам, применяемых в качестве носителя катализаторов гидроочистки. Среди них встречаются следующие соединения: Al_2O_3 [94], ZrO_2 [94–96], TiO_2 [94, 97, 98], SiO_2 [96], цеолиты [99] и углеродные материалы [100]. Данные материалы имеют развитую пористую структуру, многие из них обладают высокой механической прочностью и термической стабильностью, неплохой дисперсией активных металлов.

Отдельно стоит упомянуть композитные материалы, представляющие из себя сочетания вышеперечисленных вариантов отдельных носителей, например, $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ [93], $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ [101], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ [102,103], $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--Al}_2\text{O}_3$ [104], углерод– Al_2O_3 [105]. Данный подход позволяет максимально варьировать физико-химическими свойствами полученного носителя (кислотность, пористая структура, механическая прочность и др.), при этом нивелировать недостатки отдельно взятого компонента композитного носителя.

Однако большинство данных материалов имеют и серьезные недостатки. Так, например, большое количество композитных носителей достаточно сложны в получении, что значительно затрудняет масштабирование их производства, в случае оксидов циркония и титана имеет место их высокая стоимость, а углеродное покрытие Al_2O_3 требует учета индивидуальных особенностей модифицируемого оксида алюминия.

Таким образом, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обладающий оптимальными текстурными, механическими и кислотными характеристиками, по-прежнему является наиболее предпочтительным и распространенным носителем промышленных катализаторов процессов гидроочистки.

1.6.2. Активная фаза катализаторов гидроочистки

На сегодняшний день достаточно изучено и описано в ряде работ строение активных фаз для непромотированных и промотированных катализаторов. Для непромотированных Mo(W) катализаторов координационно-ненасыщенные атомы Mo и ионы с вакансией серы на углах и ребрах кристаллитов MoS_2 являются активными центрами гидродесульфуризации и гидрирования. Непромотированные катализаторы имеют относительно невысокую активность, поэтому для повышения их активности в состав монометаллических катализаторов вводят промоторы, в роли которых выступают переходные металлы, такие как Co и Ni [106].

Для промотированных $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})$ –катализаторов, в разное время были предложены несколько различных моделей активной фазы: интеркаляционная модель [108,109], модель контактного синергизма (модель дистанционного контроля) [110]. На настоящий момент наиболее распространенной является модель, разработанная в середине 80-х Topsøe с коллегами, под названием «CoMoS» (рисунок 1.5).

По своей активности CoMoS–фазы делятся на два типа. CoMoS фаза I типа является, предположительно, частично сульфидированной CoMoS структурой, в которой имеются связи с носителем (Mo-O-Al). Образование таких связей происходит при взаимодействии OH-групп на поверхности носителя с прекурсорами активных металлов. Полное сульфидирование металла осложняется высокой прочностью связи Mo-O-Al . Помимо этого, формирование CoMoS фазы I типа сопровождается образованием существенного количества отдельных сульфидов металлов и неактивных шпинелей. [111,112] (рисунок.1.6).

CoMoS фаза II типа характеризуется меньшим взаимодействием с подложкой и более полным сульфидированием нанесенных активных металлов. Так же особенностью данной структуры является многослойность, т.е. большим средним числом слоев сульфида молибдена в кристаллитах CoMoS-фазы и меньшей склонностью к формированию отдельных сульфидов и неактивной шпинели [113]. Некоторые исследователи за счет изменения параметров и свойств носителя показывают возможность варьирования числа слоев в упаковке частиц CoMoS фазы.

Так же в литературе [112, 114] сообщается о наличии CoMoS фазы III типа. Согласно данным исследованиям, отличие CoMoS фазы III типа от CoMoS фазы II типа состоит в наличии пар атомов кобальта, расположенных на краях кристаллита сульфида молибдена. Данная структура показывает повышенную активность в реакциях гидродесульфурзации.

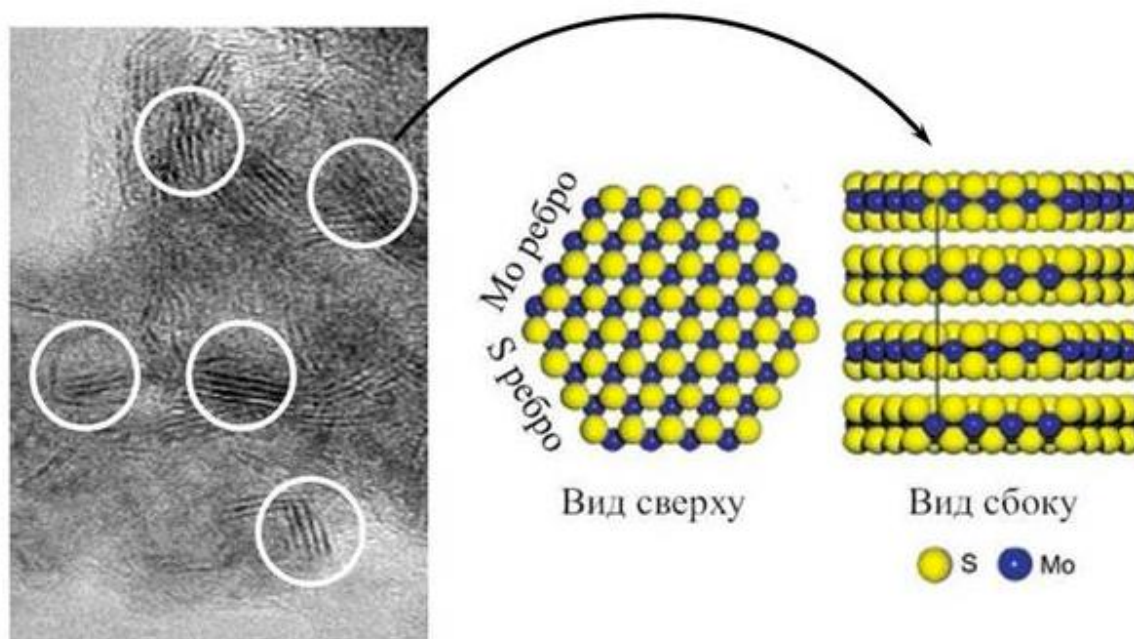


Рисунок 1.5 – Соотнесение снимков ПЭМ с моделью кристаллита MoS_2 [94]

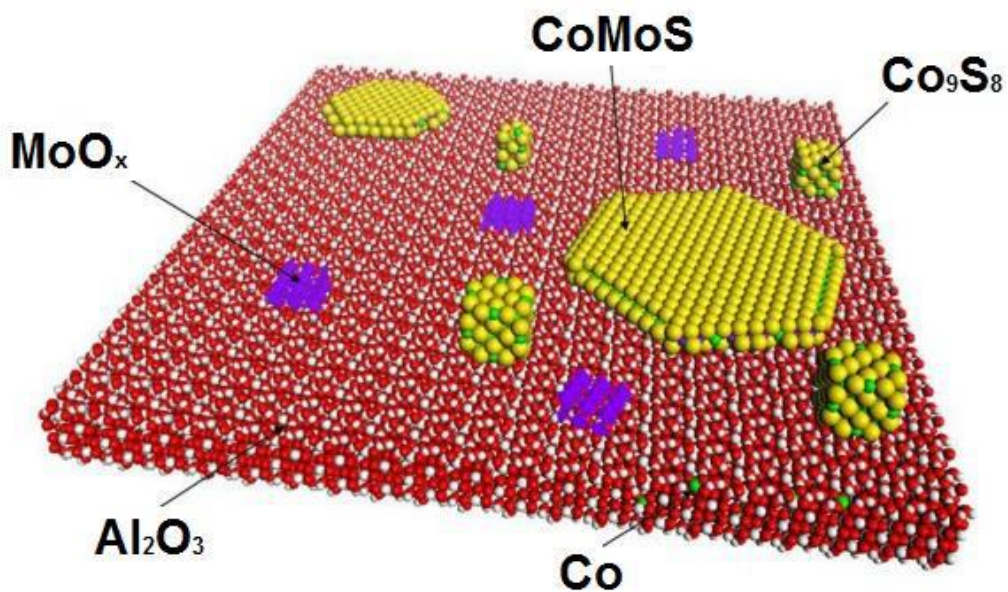


Рисунок 1.6 – Состав частиц на поверхности $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов.

1.6.3 Способы повышения эффективности катализаторов гидроочистки

1.6.3.1 Модифицирование катализаторов органическими комплексообразователями

Одним из основных и часто применяющихся методов получения катализаторов гидроочистки является метод пропитки по влагоемкости предшественниками активных металлов (Mo, W) и металлов–промоторов (Co, Ni). Как было написано выше, данные металлы формируют активную фазу, состав и строение которой необходимо оптимизировать путем наиболее рационального распределения металлов для достижения максимально высокой активности. Одним из направлений достижения данной цели может быть использование хелатирующих агентов.

Добавка в растворы с прекурсорами активных металлов хелатирующих веществ приводит к образованию комплексных соединений. Комплексные соединения, в свою очередь, при адсорбции экранируют поверхность носителя своими хелатирующими лигандами, тем самым снижая взаимодействие активная фаза – носитель [115–117].

Ослабление взаимодействия металл – носитель может происходить как через образование связей металла с хелатирующим агентом, так и через образование связей хелата с определенными функциональными группами на поверхности носителя [118]. Таким образом, возможно ограничивать сорбцию активных металлов на тех функциональных группах, на которых происходит образование CoMoS–фазы II и III типов.

В обоих случаях эффективность воздействия хелатирующих добавок сводится к снижению силы связи активный металл – носитель.

Одним из наиболее часто встречающихся комплексообразователем является ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота). В литературе [119] указывается на возможность управления соотношением CoMoS/MoS₂-фаз в катализаторе, их дисперсностью с помощью данного хелата.

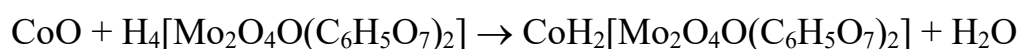
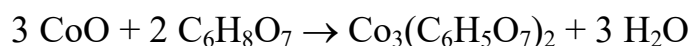
Наряду с ЭДТА показывают эффективность при применении такие соединения как НТА (нитрилотриуксусная кислота), ЭД (этилендиамин) [120, 121].

Так же в качестве хелатирующих агентов применяют гликоли. Так, в работе [122] указано, что гликоли обеспечивают лучшее сохранение структуры PMo_{12} -ГПК при взаимодействии с алюмооксидным носителем.

Наибольшей эффективностью в качестве комплексообразователя в сравнении с полиаминкарбоновыми кислотами обладают карбоновые кислоты. В частности ЛК (лимонная кислота) получила наибольшее распространение в силу своей дешевизны и распространенности. В литературе [123–127] показано, что при приготовлении $\text{Ni-W/Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов добавление лимонной кислоты в пропиточный раствор увеличивает активность синтезированных образцов катализаторов в отношении реакций ГДС серосодержащих соединений со стерически затрудненным доступом к атому серы и гидрирования ароматических соединений.

Так же лимонную кислоту используют на стадии реактивации катализаторов. Так в работе [128] проводили реактивацию катализаторов как смешанным раствором гликоля и лимонной кислоты, так и отдельными растворами этих соединений. В ходе испытаний катализаторы, реактивированные смешанным раствором гликоля и лимонной кислоты, показали наибольшую активность (из-за синергетического эффекта), чем катализаторы, реактивированные растворами, содержащими только лимонную кислоту или только гликоли.

Объяснение высокой способности лимонной кислоты к реактивации заключается в её способности образовывать стабильные цитратные комплексы при взаимодействии с оксидами активных металлов и их прекурсорами. На примере CoMo -катализатора химизм процесса можно представить следующими уравнениями реакций [129]:



Массивные частицы оксидов активных металлов в ходе данных реакций образуют цитратные комплексы, при этом происходит увеличение дисперсности металлов на поверхности носителя, что подтверждается снимками СЭМ с элементным картированием [130].

Актуальным также является вопрос об оптимальных количествах введенной лимонной, приводящих к максимальной активности катализатора в целевых реакциях. Так в работе [131] авторами для катализаторов гидроочистки было указано оптимальное соотношение лимонной кислоты к металлу-промотеру – оно должно соответствовать мольному отношению ЛК : Со = 2 : 1. Схожий результат был и при изучении NiMo-катализаторов, здесь оптимальное мольное соотношение ЛК : Ni также составляет 2 : 1 [132].

Так же значительный интерес в контексте данной работы представляет влияние хелатирующего агента, в данном случае лимонной кислоты, и фосфора в качестве модифицирующей добавки на формирование активной фазы. В работе [133] исследовали данное влияние с помощью рамановской и УФ-видимой-ИК микроспектроскопии. Показано, что после пропитки раствором, содержащим $\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{CoO}_{40}^{5-}$, реакция фосфата с Al_2O_3 приводит к распаду этого комплекса. Добавление дополнительного цитрата в раствор для пропитки позволяет получить желаемый гетерополианион на носителе.

В работе [134] изучали эффект от совместного введения ЭДТА в качестве органического комплексообразователя и введения фосфора в состав носителя. Синтезированную серию катализаторов подвергли каталитическим испытаниям на активность в реакции ГДС и ГДА в гидроочистки тяжелого газойля. Наибольшую глубину удаления серы и азота в данном процессе показал катализатор содержащий как ЭДТА так и фосфор.

1.6.3.2 Применение гетерополисоединений в качестве предшественников активной фазы

Стандартные прекурсоры активных металлов катализаторов гидроочистки

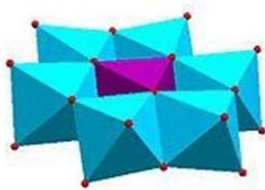
такие как парамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ПМА), нитраты и карбонаты Co и Ni имеют ряд недостатков. А именно присутствие нежелательных ионов в растворе (NH_4^+ , NO_3^-), образование неоднородной активной фазы с низкой дисперсностью. Также недостатком может являться образование низкоактивных шпинелей и отдельных сульфидов Co и Ni.

В связи с чем в последнее время все большее значение в качестве предшественника активной фазы катализаторов гидроочистки приобретают гетерополисоединения, это обусловлено образованием большего количества активной фазы на поверхности катализатора.

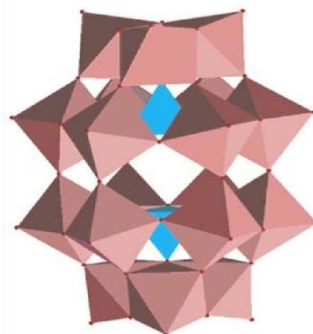
Гетерополисоединения (ГПС) – неорганические высокомолекулярные соединения, молекулы которых представляют собой полиядерные структуры. Данные структуры образованы совокупностью $[\text{MO}]_x$ -октаэдров с атомом металла в центре, соединяющихся обычно вершинами, ребрами, реже – гранями, где М - Mo, W, V, Nb, Ta и др. и неметаллов (Si, As, B, P) в высшей степени окисления в качестве комплексообразователя [89].

Самый простейший тип структуры молекулы гетерополисоединения – это структура Андерсона (ГПС 6-ого ряда). Она состоит из центрального гетероатома, окруженного шестью лигандами $[\text{MO}_6]$ -октаэдрами, соединенными между собой ребрами, где М – Mo, W, V.

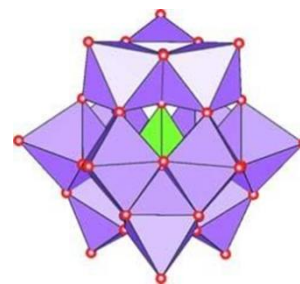
Также наиболее распространенными и применяемыми типами структур являются структуры Кеггина (ГПС 12-ого ряда) и структура Доусона. Структура Кеггина состоит из центрального XO_4 тетраэдра, окруженного 12-тью октаэдрами MO_6 , образующие четыре так называемых триплета – группы M_3O_{13} , состоящих из трех связанных ребрами октаэдров. Триплеты, соответственно, соединены между собою и с центральным тетраэдром XO_4 вершинами. Структура Доусона представляет собой две лакунарные структуры Кеггина типа $\text{XM}_9\text{O}_{31}^{n-}$ соединенные между собой. На рисунке 1.7 показаны модели гетерополисоединений.



Структура Андерсона



Структура Доусона



Структура Кеггина

Рисунок 1.7 – Структуры молекул гетерополисиодинений

Применение ГПС в качестве прекурсора активной фазы позволяет создавать каталитические системы с высоким содержанием и дисперсностью активной фазы, а также заметно снижает образование отдельных сульфидов и неактивных шпинелей на поверхности [135, 136].

1.6.3.3 Неорганические модифицирующие добавки

Большинство неорганических модификаторов по механизму воздействия можно условно разделить на три группы:

1) Добавки способствующие повышению активности в целевых реакциях.

Добавка бора в малой концентрации (менее 1 мас. % в пересчете на B_2O_3), введённого методом пропитки способствует лучшему распределению оксидов переходных металлов по поверхности носителя [137]. Введение оксида бора в состав носителя способствует снижению образования Mo , Ni и Co в тетраэдрической координации с Al^{3+} [138] и неактивного Co_3O_4 [139–141], что способствует повышению активности в реакциях гидродесульфуризации и гидрирования.

Авторами в [137] было установлено, что добавка В в количестве 3 мас.% повышает глубину обессеривания газойля SRLGO (69–375°C). При этом отмечается, что метод введения бора (последовательная или совместная пропитка) не играет значимой роли.

В работе [138] изучалось влияние введения бора в состав носителей NiMo и CoMo–катализаторах нанесенных на $B_2O_3-Al_2O_3$ (0,0, 1,0 и 3 мас.% В) на их активность в реакции гидродесульфуризации серы из 4,6-ДМДБТ. Модифицированные бором катализаторы проявляли повышенную ГДС-активность, а так же обладали повышенной изомеризирующей и гидрирующей способностями. При 300 °C результаты реакции показывают, что кислотность модифицированного бором CoMo/ Al_2O_3 выше, чем у аналога NiMo. Таким образом, CoMo/ $B_2O_3-Al_2O_3$ демонстрирует более высокую гидрокрекинг-активность н-гексадекана и большее количество продуктов изомеризации, чем те, которые были получены с катализатором NiMo. Максимальная активность гидродесульфуризации катализаторов CoMo была достигнута при содержании бора 1,0 мас.%. Однако катализаторы CoMo/ $B_2O_3-Al_2O_3$ подвержены деактивации из-за их сильной кислотности. Катализаторы NiMo более устойчивы к отравлению коксом и демонстрируют самую высокую активность гидродесульфуризации при 3,0 мас.% В.

В статье [140] изучалась активность гидродесульфуризации (ГДС) дибензотиофена (ДБТ) и 4,6-диметилдибензотиофена (ДМДБТ) на катализаторах CoMo/ $B_2O_3(x)-Al_2O_3$, которая достигает максимума при содержании B_2O_3 около 3–5 мас.%.

Добавка Si в состав носителя может привести к ряду положительных эффектов: улучшение дисперсности активной фазы и полноты ее сульфидирования [142], снижению взаимодействия металл – носитель [143, 144], влияет на образование бренstedовских кислотных центров [145]. Однако авторы работы [102] указывают на важность метода введения данного модификатора, поскольку от способа включения кремния в оксид алюминия зависит образование различных поверхностных

структур оксидного слоя кремния, что способно повлиять на эксплуатационные характеристики нанесенной NiMoS-фазы.

Вышеописанные положительные эффекты сказываются соответствующим образом и на каталитическую активность катализаторов, модифицированных кремнием. Так в работе [142] испытан ряд NiMo/SiO₂–Al₂O₃–катализаторов с концентраций SiO₂ от 6,9 до 55,6 мас. %. В ходе каталитических испытаний наибольшую активность в реакции ГДС показал образец с наименьшим содержанием кремния. В то же время наибольшую стабильность показал катализатор с концентрацией SiO₂ равной 14,6 мас. %.

В источниках [143-145] так же фиксируют увеличение ГДС активности при введении кремния в состав носителя. Однако в [143] наибольшую активность в реакции гидродесульфуризации проявляли образцы с концентрацией SiO₂ равной 27 и 50 мас. %.

Введение фосфора в состав катализатора так же способно дать ряд положительных эффектов при определенных условиях.

1) По данным авторов [134] суть механизма сводится к тому, что фосфор способен прочно сорбироваться на ОН-группах, расположенных поверхности оксида алюминия, тем самым уменьшая количество доступных для соединений молибдена основных ОН-групп. Это приводит к снижению взаимодействия активных металлов с носителем и способствует полному сульфидированию/восстановлению активных металлов, что приводит к образованию каталитически активной фазы NiMoS II типа [146]. Так же к данной группе добавок можно отнести Mg и F [78].

2) Второй тип способствует увеличению каталитической и термической стабильности, а также улучшает регенерационные характеристики. Титан в качестве модифицирующей добавки способствует созданию более стабильной структуры катализатора с повышенной устойчивостью к высоким температурам а так же его наличие предотвращает рост и спекание металлических частиц [147]. Схожее воздействие оказывает и Mn [148].

3) Модификаторы третьего типа имеют ингибирующий характер по отношению к ГИД маршруту, тем самым увеличивая селективность и снижая потребление водорода в ходе процесса. Представителями данной группы являются As и Sn.

1.6.4 Роль фосфора в модифицировании катализаторов гидроочистки

Как было изложено ранее введение в состав алюмоксидного носителя катализаторов гидроочистки фосфора изменяет кислотность носителя и взаимодействие между ним и предшественниками активной фазы, способствует усилению каталитической активности всей системы. Таким образом, фосфор может привести к лучшему диспергированию активной фазы [149], к меньшей дезактивации [150, 151], к меньшему количеству неактивного промотора [151], и к образованию более легко восстанавливаемой активной фазы [152, 153].

Поверхность оксида алюминия имеет достаточно сложную структуру за счет наличия различных поверхностных ОН-групп (рисунок 1.8).

Гидроксильные группы с более высоким отрицательным зарядом, часто называют основными гидроксильными группами. Общее количество гидроксильных групп на γ -оксиде алюминия составляет около 1,4 ммоль/г, и около 15% из них являются основными [154].

Тип ОН-группы	Ib	Ia	IIb	IIa	IIIb	IIIa
Структура						
Заряд на группах ОН	-0.5	-0.25	0	+0.25	+0.5	+0.75

Рисунок 1.8 – Структуры различных Al–ОН групп на поверхности γ -Al₂O₃

Учитывая положительное влияние от введения Р в состав носителя на каталитическую активность, понимание характера взаимодействия фосфата с гидроксильными группами на поверхности представляет большой интерес.

Исследования, приведенные в работе [154] на основе ИК–спектроскопии и ЯМР показали, что как основные, так и более распространенные кислотные ОН-группы на поверхность оксида алюминия реагируют с фосфорной кислотой. Кислотные ОН-группы, которые имеют двойную или тройную связанность с ионами Al (тип II или III), реагируют с фосфорной кислотой с образованием фосфатной группы, связанной с одним ионом Al^{3+} и группой ОН, которая связана с одним или двумя другими ионами Al^{3+} . При этом происходит одновременное исчезновение центров II и III типов с образованием центров I типа. Это объясняет почему израсходование групп ОН основного типа происходит намного медленнее.

Авторы в работе [155] на основе инфракрасной спектроскопии с ослабленным полным отражением (ATR-IR), инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR), а также дзетаметрии изучали поверхность $\gamma-Al_2O_3$, пропитанного растворами ортофосфорной кислоты по влагоемкости. Данные исследования указывают на наибольшую вероятность образования монодентатных и бидентатного комплексов на поверхности оксида алюминия при адсорбции фосфатов. Схема образования монодентатных и бидентатного комплексов представлена на рисунке 1.9.

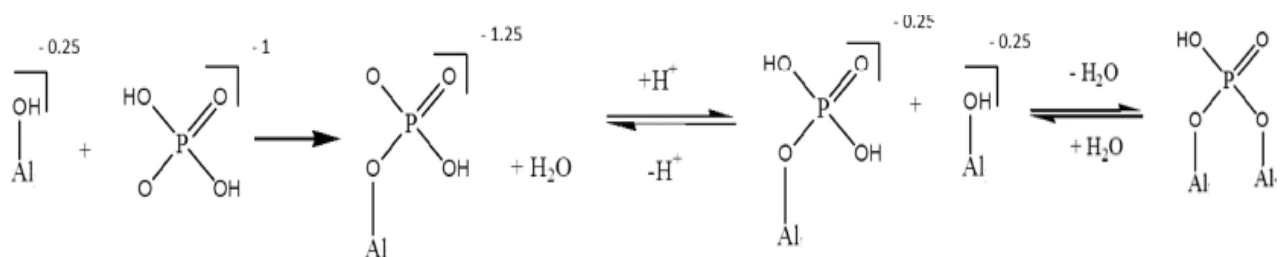


Рисунок 1.9 – Образование монодентатных и бидентатного комплексов на поверхности оксида алюминия [155]

Однако данный механизм наиболее вероятен при достаточно низком содержании фосфора до $1,2 \text{ ат/нм}^2$ (2,14 % мас.), при увеличении концентрации фосфора на поверхности происходит конденсация в полифосфат [154].

Несмотря на то, что механизм адсорбции на поверхности оксида алюминия фосфатов достаточно изучен, литературные данные о характере изменения кислотных характеристик в зависимости от содержания фосфатов могут различаться. Так, в работе [157] авторы по результатам ТПД NH_3 отмечают снижение концентрации слабых кислотных центров и увеличение концентраций средних и сильных кислотных центров при добавлении 1 мас. % фосфора. В то же время в работе [151] показано, что введение фосфора от 1 до 10 мас. % в состав носителя катализатора приводит к увеличению общего количества кислотных центров. В работах на кривых ТПД NH_3 [157, 158] наблюдается смещение пиков кислотных центров различной силы в сторону повышения температуры.

Данное противоречие влияния фосфора на кислотные характеристики поверхности может быть обусловлено образованием различных алюмофосфатных комплексов, строение и распределение которых в свою очередь может зависеть от ряда факторов, таких как разная геометрическая форма частиц Al_2O_3 , исходное соотношение количества различных типов ОН-групп, водородный показатель раствора прекурсора фосфора при котором происходит взаимодействие между прекурсором фосфора и оксидом алюминия, а также от температуры и давления при адсорбции и, наконец, от исходного прекурсора фосфора.

Взаимодействие между модифицирующим агентом, молибденом и кобальтом трудно выявить однозначно, даже в рамках одной каталитической системы из-за достаточно высокой вариативности образования различных алюмофосфатных комплексов на поверхности оксида алюминия.

Так же многие исследования по модификации катализаторов гидроочистки фосфором [151, 159–163] указывают на значительное изменение текстурных характеристик полученного носителя, прекурсор фосфора, реагируя с оксидом алюминия, приводит к осаждению на поверхности носителя AlPO_4 . Вследствие данного

процесса происходит закупорка значительного количества микропор носителя с дальнейшим уменьшением площади его поверхности. Хотя это изменение не столь явно выражено при содержании Р менее 1 мас. %, при этом в работе [158] не наблюдалось значительных текстурных изменений поверхности носителя при содержании фосфора равным 2,7 мас. %, что, несомненно, выбивается из общих тенденций. Но в большинстве случаев данные изменения сопровождаются снижением удельной площади поверхности и увеличением среднего диаметра пор.

Прирост активности может зависеть от метода приготовления катализаторов. Если сначала идет пропитка Р, а затем металлами (Мо и Ni), то прирост активности выше, чем у катализатора, приготовленного методом совместной пропитки. Предполагается, что фосфат может блокировать прямое взаимодействие кобальта или никеля с оксидом алюминия и, следовательно, уменьшает образование неактивного алюмината никеля. Т. е. последовательное введение фосфора с последующим введением активных компонентов препятствует сильному взаимодействию металлов с подложкой и, следовательно, уменьшает образование трудно сульфидируемых соединений NiAl_2O_4 и $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ [160, 161]. В тоже время в работе [146] фосфор и растворы прекурсоров активных металлов Ni и W, наносились на подложку в виде совместного раствора. В результате, приготовленные методом совместной пропитки, NiW–катализаторы проявили большую активность, нежели их аналоги, приготовленные методом совместной пропитки. Авторами в работе [164] было применено сразу три способа введения фосфора в состав носителя. Помимо последовательной и совместной пропитки фосфор вводился так же на стадии приготовления формовочной пасты. Наибольшую активность при аналогичном содержании модификатора в реакции ГДС ДБТ проявил CoMo–катализатор, приготовленный совместной пропиткой.

Из-за образования алюмофосфата на поверхности во всех способах введения фосфора, рассмотренных выше, происходит изменение свойств активного компонента.

Помимо способа введения фосфора в состав носителя, дискуссионным также остается вопрос о концентрации фосфора способствующей максимальной активности в целевых реакциях. Так в работе [146] каталитическим испытаниям были подвергнуты синтезированные NiW–катализаторы с содержанием фосфора на поверхности от 0 до 7,6 мас. %. Наибольшую активность в реакции ГДС тиафена проявили образцы с содержанием фосфора 3–4 мас.%. В работе [134] синтезированную серию NiMo–катализаторов подвергли каталитическим испытаниям на активность в реакции ГДС и ГДА в гидроочистке тяжелого газойля. Наибольшую глубину удаления серы и азота в данном процессе показал катализатор содержащий 2,5 % фосфора. В источнике [149] были синтезированы и подвергнуты каталитическим испытаниям NiMo–катализаторы, в которых фосфор был введен путем пропитки образцов растворами H_3PO_4 . Максимальную каталитическую активность в реакции гидродесульфуризации тиафена показал образец с содержанием P на поверхности равным 2 мас.%. При этом отношение P:Mo было равным 1:4. В то же время в источнике [160] изучали влияние концентрации фосфора на активность в реакции ГДС дибензотиафена, при этом наблюдалось линейное увеличение активности с увеличением содержания фосфора в образцах катализаторов. Таким образом максимальная активность была зафиксирована при концентрации P на поверхности равной 3 мас. %.

Однако в большем количестве источников концентрация фосфора на поверхности катализатора, приводящая к максимальному повышению активности, составляет около 1 мас. %. Например, в работе [161] проводилось исследование влияния содержания фосфора в диапазоне концентраций 0,3–3 мас.% на активность в реакции ГДС тиафена. Наибольшую активность проявил катализатор содержащий 1 мас. % P. В работе [162] показано влияние содержания фосфора на каталитическую активность на не промотированных Mo/Al₂O₃–катализаторов. Наибольшую активность в реакции гидродесульфуризации тиафена показал образец с содержанием P 1 мас. %. Авторами в работе [165] были синтезированы CoMo–катализаторы, моди-

фицированные фосфором, который был введён в состав катализатора из ортофосфорной кислоты. В работе изучалась активность катализаторов в процессах гидродесульфуризации и гидродеазотирования прямогонной дизельной фракции. Наибольшая ГДС и ГДА активность наблюдалась у катализатора содержащего фосфор порядка 1 мас. %.

В литературе [163] указано, что введение фосфора в количествах 0,4; 0,8 и 1,2 мас. % в состав носителя CoMo–катализаторов из H_3PO_4 не оказывает положительного влияния на активность катализаторов.

Так же интерес представляет и характер изменения ГДС–активности катализаторов в зависимости от содержания фосфора в них. Как было описано выше в источнике [160] имеет место прямая зависимость, т.е. с увеличением содержания P увеличивается и активность. Однако последние исследования в этой области говорят об обратном. В работе [166] синтезирована серия NiMoW/P– Al_2O_3 -катализаторов с содержанием фосфора в носителе 0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 мас. %. Предшественниками Mo и W служили фосфонормолибденовая и фосфорновольфрамовая гетерополикислоты $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ соответственно, а также цитрат никеля в качестве прекурсора Ni. В данном исследовании минимальной активностью в реакции ГДС дибензотиофена характеризуется образец катализатора, содержащий фосфор в количестве 0,5 мас. %. Для констант скорости гидрирования нафталина был получен аналогичный характер зависимости. При этом локальный минимум активности показывает образец катализатора с содержанием фосфора 2,0 мас. % по отношению к катализаторам, содержащим фосфор в количестве 1,0 и 5,0 мас. %. Данная зависимость наблюдается как для реакции ГДС ДБТ, так и в реакции гидрирования нафталина. Так же сложный характер зависимости изменения активности катализаторов от содержания фосфора в составе носителя продемонстрирован в источнике [149]. Так же особенностью исследования [166] является одновременное применение полиоксометалатов в качестве прекурсора активной фазы в сочетании с применением фосфора в качестве модифицирующей добавки носителя.

Несмотря на то что влияние фосфора изучается уже давно. Доля работ, где фосфор был введен в состав носителя из фосфорнокислых аммонийных солей невелика [134, 160]. В таблице 1.2. систематизированы данные о прекурсорах из которых был введен фосфор в состав носителя, а так же о металлах и их прекурсорах, используемых для формирования активной фазы.

Таблица 1.2. Прекурсоры фосфора в составе носителя и металлов используемых в каталитических системах.

Источник	Каталитическая система	Прекурсоры активных металлов	Прекурсор фосфора
134	NiMo/Al ₂ O ₃	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ; Ni(NO ₃) ₂	(NH ₄) ₂ HPO ₄
146	NiW/Al ₂ O ₃	(NH ₄) ₆ W ₇ O ₂₄ ; Ni(NO ₃) ₂	H ₃ PO ₄
149	NiMo/Al ₂ O ₃	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ; Ni(NO ₃) ₂	H ₃ PO ₄
152	NiMo/HMS-Al	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ; Ni(NO ₃) ₂	H ₃ PO ₄
157	NiMo/Al ₂ O ₃	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ; Ni(NO ₃) ₂	BPO ₄
158	NiMo/Al ₂ O ₃	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ; Ni(NO ₃) ₂	H ₃ PO ₄
159	NiMo/Al ₂ O ₃	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ; Ni(NO ₃) ₂	H ₃ PO ₄
160	CoMo/Al ₂ O ₃	Не указаны	NH ₄ H ₂ PO ₄
161	CoMo/Al ₂ O ₃	Не указаны	H ₃ PO ₄
162	Mo/Al ₂ O ₃	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	H ₃ PO ₄
163	CoMo/Al ₂ O ₃ – TiO ₂	Не указаны	H ₃ PO ₄
164	CoMo/Al ₂ O ₃	[CoL] ₂ [Mo ₄ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂ O ₁₁]·nH ₂ O, где L обозначено как NH ₃ или H ₂ O.	H ₃ PO ₄
165	CoMo/Al ₂ O ₃	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ; Co(NO ₃) ₂	H ₃ PO ₄
166	NiMoW/Al ₂ O ₃	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ ; H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ ; C ₁₂ H ₁₀ Ni ₃ O ₁₄	H ₃ PO ₄
167	NiMo/Al ₂ O ₃	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ; Ni(NO ₃) ₂	H ₃ PO ₄

Анализируя данные таблицы 1.2 так же можно сделать вывод о том, что работ, где в качестве предшественников активных металлов использовались гетерополисоединения в совокупности с модификацией носителя фосфором немного.

1.7. Заключение к литературному обзору

Подводя итог литературного обзора, можно заключить, что 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. Причем стабильно высокое потребление топлив 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. В частности, как следствие данных процессов происходит наращивание вовлечения газойлей вторичного происхождения в составе сырья гидроочистки дизельного топлива, что значительно затрудняет процесс производства дизельного топлива. Наиболее оптимальным ответом на данный вызов является создание новых каталитических систем.

Одним из способов создания таких систем является введение неорганических модификаторов в состав носителя с целью оптимизации текстурных и кислотных характеристик его поверхности и, как следствие, лучшему диспергированию активных металлов на поверхности, а также снижению силы связи активной фазы с носителем. Фосфор в качестве модифицирующей добавки изучается уже достаточно давно. И как было уже выше сказано, эффективность данной добавки может зависеть от множества факторов в том числе от ее количества и от природы прекурсора фосфорсодержащего соединения.

Анализ литературных данных показал малую долю работ, где бы фосфор вводился в состав носителя из аммонийных солей фосфорной кислоты, в том числе гидрофосфата аммония. Помимо этого, крайне мало работ, где в совокупности с модифицированием носителя фосфором, в качестве предшественника активной фазы выступали гетерополисоединения. А исследований с использованием одновременно гидрофосфата аммония как предшественника фосфора и ГПС в качестве прекурсоров активных металлов не выявлено.

Таким образом, представленные в данной работе исследования являются актуальными.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Приготовление катализаторов

2.1.1 Синтез носителей

В качестве исходного модифицируемого носителя катализаторов применялся промышленный γ - Al_2O_3 (Alumac 3, Alumac Construct) (удельная площадь поверхности 309 м²/г, удельный объем пор 0,83 см³/г, средний диаметр пор 10,7 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 водными растворами прекурсоров фосфора. Объем пропиточного раствора рассчитывался следующим образом:

$$V = V_{\text{уд}} \cdot m$$

где V – объем пор в навеске носителя, см³;

$V_{\text{уд}}$ – влагоемкость носителя, см³/г;

m – масса навески носителя, г.

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.

2.1.2 Синтез катализаторов

Схема приготовления катализаторов в оксидной форме представлена на рисунке 2.1.

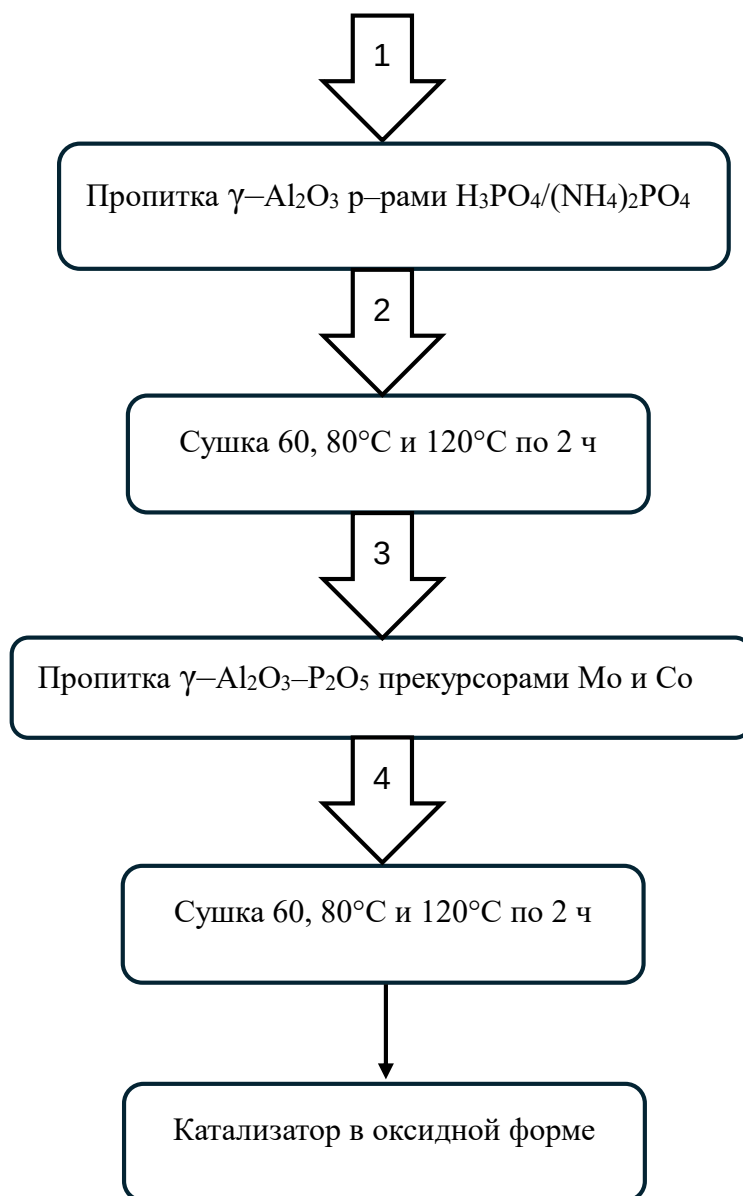


Рисунок 2.1—Схема приготовления оксидной формы модифицированных
CoMo/ Al₂O₃–P₂O₅:

1—нагрев образцов до 120°C и выдержка 2 ч; 2—выдержка 12 ч; 3— нагрев образцов до 120°C и выдержка 2 ч; 4— выдержка 12 ч

Оксидные катализаторы гидроочистки синтезировали методом однократной пропитки предварительно модифицированных носителей. Объем пропиточного раствора определяли на основе значения влагоёмкости носителей. В качестве пропиточного состава использовали водный раствор соединений-предшественников активных компонентов – молибдена и кобальта. В качестве прекурсора молибдена была использована фосфорномолибденовая гетерополикислота кислота $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (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 CoMo-катализаторов.

После пропитки полученные катализаторы выдерживали при комнатной температуре в течении 12 ч и сушили ступенчато при температурах 60 °C, 80 °C и 120 °C с выдержкой по 2 ч на каждой.

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

2.2 Исследование физико-химических свойств носителей и катализаторов

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

Содержание фосфора на носителя подтверждалось с помощью рентгенофлуоресцентного анализа по предварительно построенным калибровочным зависимостям. Рентгенофлуоресцентный анализ проводили с помощью прибора Shimadzu EDX 800HS.

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 Scintific 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 исследовали методом ИК-спектроскопии с использованием пиридина в качестве молекулы-зонда. Анализ проводили в специальной ячейке на ИК-спектрометре Shimadzu IRTracer-100 с разрешением 4 см^{-1} . Образцы в форме таблеток массой 20 ± 2 мг предварительно термостатировали при 450 °С и остаточном давлении 0,26 Па в течение 3 ч. Затем при 150 °С осуществляли адсорбцию пиридина (выдержка 15 мин), после чего откачивали непрореагировавший пиридин и записывали ИК-спектр. Далее проводили последовательную десорбцию при температурах 150–400 °С (шаг 50 °С, выдержка 15 мин при каждой температуре) с последующей записью спектров. Количественную оценку бренстедовских 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 Netzsch STA 449F3 и на дериватографе Q-1500 в

температурном диапазоне 30-600 °С и при скорости нагрева 5°С в минуту, в воздушной среде.

2.3 Исследование каталитических свойств в реакциях гидрогенолиза модельных соединений.

Каталитические свойства катализаторов с поверхностью, модифицированной фосфором исследовали на лабораторной проточной установке со стационарным слоем катализатора (рисунок 2.2).

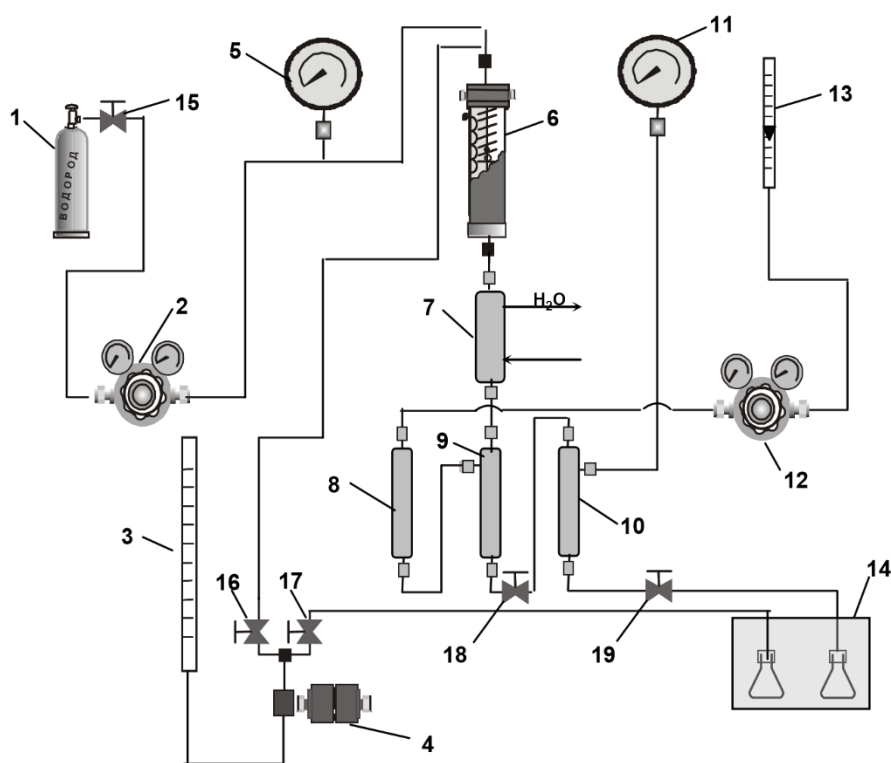


Рисунок 2.2– Схема лабораторной проточной установки с микрореактором для исследования реакций гидрогенолиза модельных гетероатомных соединений:

1 – баллон с водородом; 2, 12 – редукторы; 3 – бюретка с сырьем; 4 – насос высокого давления; 5, 11 – манометры; 6 – реактор; 7 – водяной холодильник; 8 – фильтр; 9 – сепаратор высокого давления; 10 – сепаратор низкого давления; 13 – ротаметр; 14 – пробоприемник; 15, 16, 17, 18, 19 – вентили.

В реактор загружали 0,2 г частиц катализатора размером 0,25–0,50 мм. Катализаторы подвергали сульфидированию газофазно при 400°C и 1 МПа в атмосфере $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (10/90 об. %) в течение 2,5 ч. В качестве сырья при исследовании каталитических свойств использовали модельную смесь ДБТ (0,86 мас. %), нафталина (3,0 мас. %), хинолина (0,46 мас. %) в толуоле с добавлением внутреннего стандарта – н-гексадекана (1,0 мас. %). Каталитическую активность исследовали при следующих условиях: температурный интервал 280–320°C, 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.

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).

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

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

где F – расход реагента (ДБТ, нафталина), моль/ч; W – масса катализатора, г; x – конверсия реагента, %.

Так же, проводили расчет относительной селективности протекания реакции ГДС ДБТ по маршрутам прямого обессеривания и предварительного гидрирования [163-169]. Расчет величины относительной селективности ($Sel_{\text{гид/ГДС}}$) проводили как отношение суммарной концентрации продуктов, полученных по маршруту “прямого гидрирования”, т.е. тетрагидродибензотиофена (ТГДБТ), дициклогексила (ДЦГ), циклогексилбензола (ЦГБ), к концентрации бифенила (БФ) – продукта, получаемого по маршруту прямого обессеривания молекулы ДБТ:

$$Sel_{\text{гид/ГДС}} = \frac{C_{\text{ЦГБ}} + C_{\text{ДЦГ}} + C_{\text{ТГДБТ}}}{C_{\text{БФ}}}$$

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

Величину наблюдаемой энергии активации Ea оценивали по уравнению Аррениуса – экспериментальной зависимости $\ln k$ от температуры.

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДИБЕНЗОТИОФЕНА И НАФТАЛИНА В ПРИСУТСТВИИ ХИНОЛИНА НА CoMo–КАТАЛИЗАТОРАХ С ПОВЕРХНОСТЬЮ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФОСФОРОМ

3.1 Исследование реакций гидрогенолиза дибензотиофена и гидрирования нафталина в присутствии хинолина на CoMo–катализаторах с поверхностью, модифицированной фосфором из фосфорной кислоты

3.1.1 Физико–химические свойства носителей и CoMo–катализаторах с поверхностью, модифицированной фосфором из фосфорной кислоты

Катализаторы с модифицированной поверхностью в оксидной форме были приготовлены путем последовательной пропитки по влагоемкости исходного γ - Al_2O_3 . Сначала оксид алюминия нагревали до 120 °С и выдерживали в течении 2 часов и затем пропитывали растворами ортофосфорной кислоты, концентрацию H_3PO_4 рассчитывали таким образом, чтобы концентрация фосфора на поверхности носителя составляла: 0,93; 1,81; 2,32; 3,12; 4,88; 6,80 мас. % [155]. Далее образцы выдерживали в течении 12 ч на открытом воздухе и затем подвергали сушке при температурах 60 °С, 80 °С и 120 °С (по 2 ч на каждой температуре). Далее синтезированные носители повторно нагревали до 120 °С, с выдержкой в течение 2 ч и пропитывали растворами фосфорномолибденовой гетерополикислотакислоты $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) и кобальтом (II) углекислым основным водным $\text{CoCO}_3 \cdot m\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98\%$), с учетом изменившихся значений влагоемкости носителей. После чего, синтезированные катализаторы снова выдерживали в течении 12 ч на открытом воздухе с последующей сушкой при температурах 60 °С, 80 °С и 120 °С по 2 ч.

Состав и текстурные характеристики приготовленных модифицированных носителей приведены в таблице 3.1

Таблица 3.1 – Характеристики синтезированных носителей

Название	Состав	$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	Средний D пор, нм
Alumac-3	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	309	0,83	10,7
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P-0,93-I}$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ (0,93 мас. % P)	276	0,75	10,9
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P-1,81-I}$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ (1,81 мас. % P)	269	0,75	11,2
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P-2,32-I}$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ (2,32 мас. % P)	259	0,74	11,4
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P-3,12-I}$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ (3,12 мас. % P)	244	0,75	12,3
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P-4,88-I}$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ (4,88 мас. % P)	220	0,70	12,7
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P-6,80-I}$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ (6,80 мас. % P)	184	0,56	12,2

Так же на рисунке 3.1 представлены кривые распределения пор по размерам для синтезированных носителей.

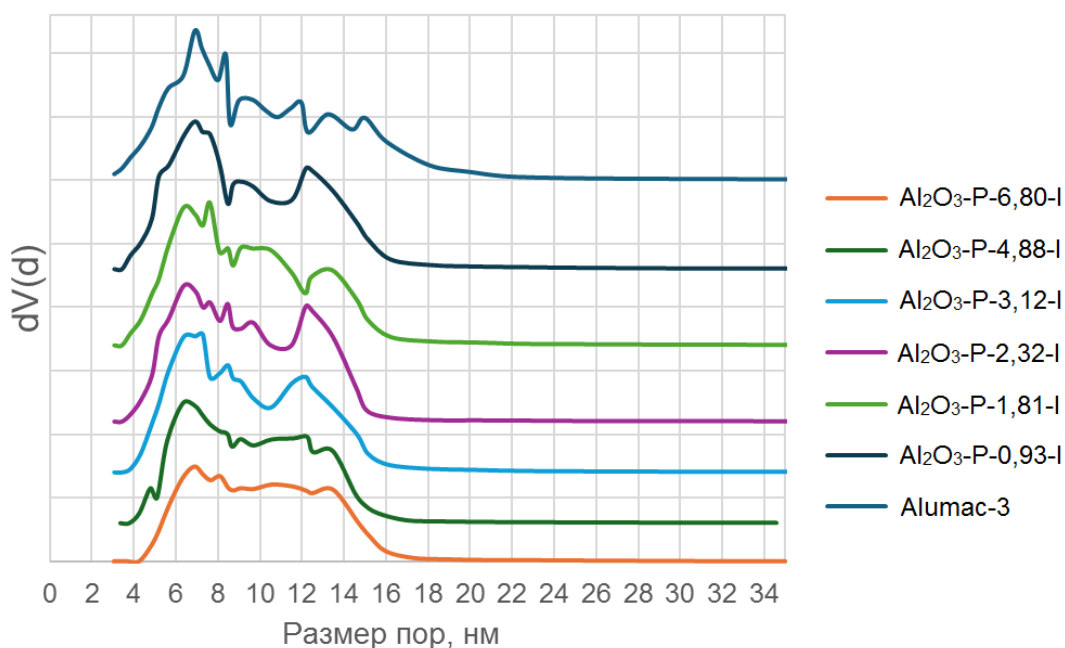


Рисунок 3.1 – Распределение пор по размерам для синтезированных носителей

Сравнивая представленные в таблице 3.1 и на рисунке 3.1 данные текстурных характеристик, полученных на синтезированных носителях с аналогичными

данными для носителя Alumac-3, можно отметить следующее:

- с увеличением содержания фосфора на носителе увеличиваются значения среднего диаметра пор;
- с увеличением содержания фосфора на носителе снижаются значения объёма пор;
- с увеличением содержания фосфора на носителе существенно снижаются значения удельной площади поверхности;
- для исходного носителя и носителей с невысоким содержанием фосфора на дифференциальной кривой можно отметить несколько максимумов, что говорит о присутствии пор нескольких характерных размеров. При дальнейшем увеличении содержания фосфора в носителе чётко выраженных максимумов на дифференциальной кривой распределения пор по размерам не наблюдается, что говорит о разнообразии размеров пор в носителе.

Данные изменения хорошо согласуются с литературными данными [161, 163, 164] и позволяют сделать вывод, что фосфорная кислота, реагируя с оксидом алюминия, приводит к осаждению на поверхности носителя AlPO_4 . Вследствие данного процесса происходит закупорка значительного количества мезопор малого диаметра носителя с дальнейшим уменьшением площади его поверхности.

ИК-спектры были записаны для образцов после дегидратации при 450 °С. На рисунках 3.2 и 3.3 представлены ИК–спектры модифицированных образцов носителей.

Спектры образцов синтезированных носителей записывали в диапазоне 400 – 4000 см^{-1} на приборе IRTracer-100 Shimadzu с приставкой НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения). Спектры были записаны для всех концентраций фосфора на синтезируемых носителях (после сушки). Общая тенденция эволюции полос поглощения для модифицированных фосфором образцов сохраняется на спектрах, приведённых на рисунке 3.2.

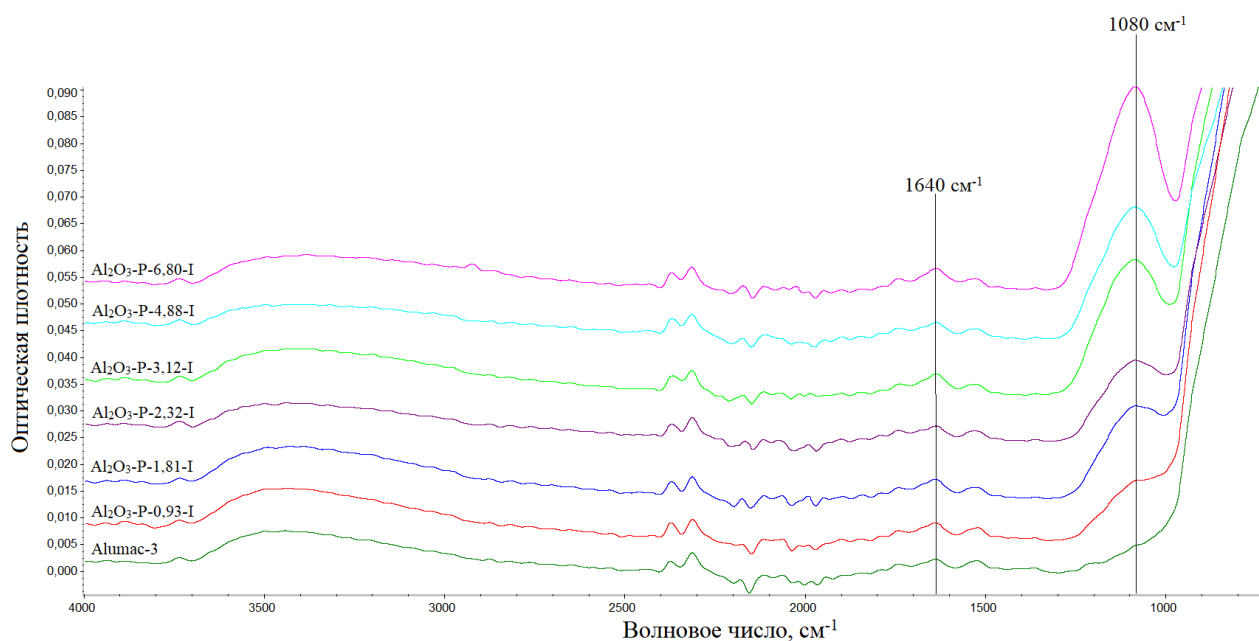


Рисунок 3.2 – Общий вид ИК–спектров носителей, модифицированных фосфором из H_3PO_4

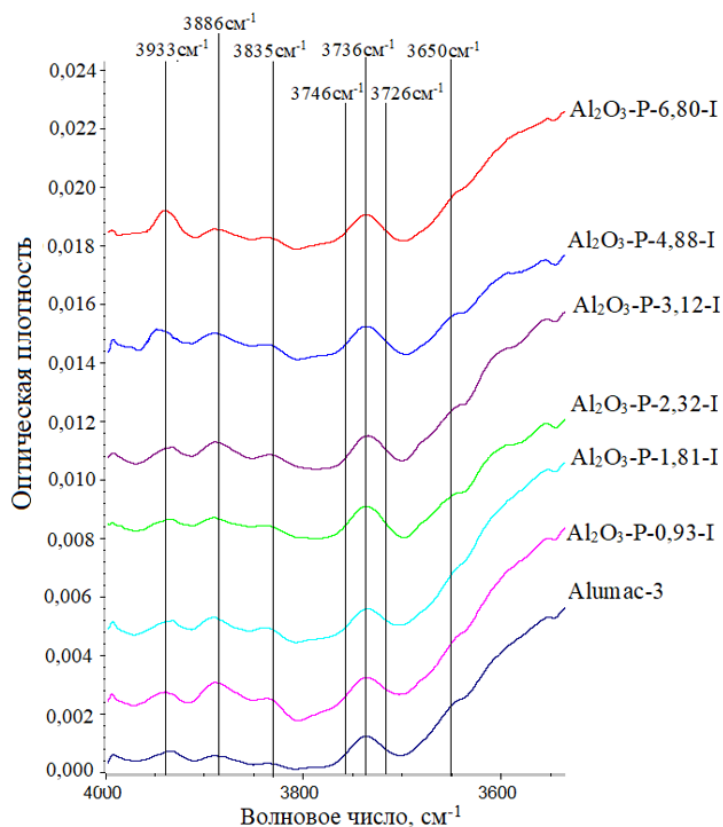


Рисунок 3.3 – ИК–спектры носителей, модифицированных фосфором из H_3PO_4 в диапазоне 4000–3500 cm^{-1}

ИК-полосы 3835, 3746, 3736, 3726 и 3650 см^{-1} можно отнести к поверхностным ОН-группам из модели, разработанной Динем и др. [171], полоса при 3650 см^{-1} в спектре может быть отнесена к водородным связям. Все эти полосы становятся слабее при увеличении содержания фосфата, что, по-видимому, обусловлено взаимодействием фосфатов с ОН-группами на поверхности оксида алюминия. Полоса поглощения при 3736 см^{-1} , вероятно, соответствует оксиду алюминия и связана с группами $\mu_2\text{-Al}_V\text{-OH}$. Интенсивность поглощения при 3933 см^{-1} слабая для чистого оксида алюминия и фактически растет с увеличением содержания фосфата. Это может быть объяснено присутствием фазы AlPO_4 [172]. В области между 850 и 1700 см^{-1} на спектрах присутствует одна полоса при 1652 см^{-1} , не обусловленная вкладом фосфата, и может быть отнесена к модам H_2O . Спектроскопический сигнал свободного гидрофосфат-аниона наблюдается в области 900–1200 см^{-1} , приписывается асимметричному колебанию связи P-O . Спектры в целом имеют аналогичный характер, который описан в литературе [155].

Кривые термопрограммируемой десорбции аммиака для образцов, пропитанных ортофосфорной кислотой представлены на рисунке 3.4.

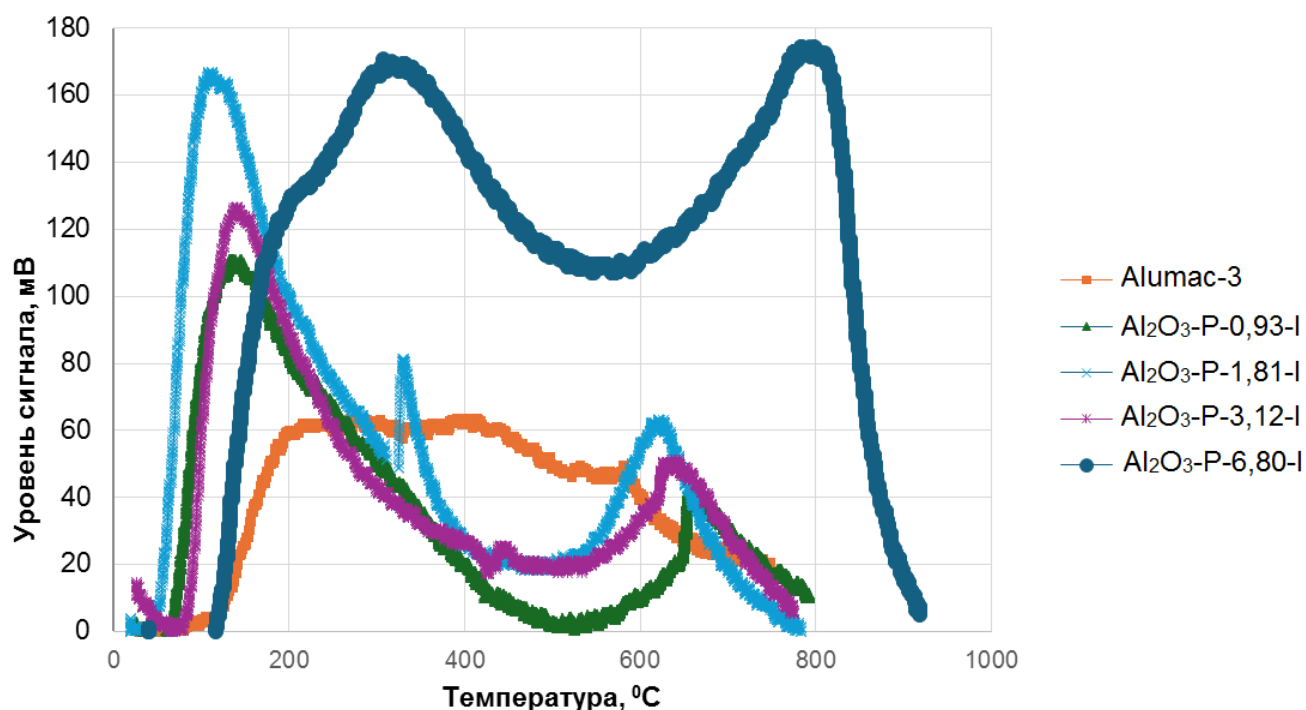


Рисунок 3.4 – Кривые ТПД NH_3 для образцов носителей, пропитанных ортофосфорной кислотой

На кривых можно выделить три области с максимумами около 140 (220), 570, 630 (780)°С, которые соответствуют кислотным центрам разной силы [157]. Причем у образцов с промежуточными концентрациями фосфора 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 фосфора на поверхности равной 1,81 мас. %.

Так же выделяется образец с максимальной концентрацией фосфора на поверхности. Данный образец характеризуется наибольшим общим количеством кислотных центров, а также смещение вершин пиков областей соответствующим низкотемпературным и высокотемпературным центрам в среднем на 150 °С в сторону повышения температур. Смещение пиков кривых десорбции аммиака в область более высоких температур свидетельствует о повышении силы кислотных центров. В свою очередь данный процесс может привести как к снижению каталитической активности образца за счет усиления связи активных металлов с носителем, так и к увеличению активности образца из-за того, что увеличение кислотности способствует большей поляризации связей С-S и С-N, что облегчает их разрыв.

Количественная оценка кислотных свойств синтезированных носителей приведена в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Количественная оценка кислотных центров

Катализатор	Содержание Р, мас. %	t, °C	Количество цен- тров, мкмоль/г	Количество центров, %
Alumac-3	0,00	219	583	70,75
		577	241	29,24
Al ₂ O ₃ -P-0,93-I	0,93	134	633	80,15
		655	157	19,85
Al ₂ O ₃ -P-1,81-I	1,81	112	842	61,86
		330	156	11,46
		614	363	26,68
Al ₂ O ₃ -P-2,32-I	2,32	138	768	86,30
		653	121	13,70
Al ₂ O ₃ -P-3,12-I	3,12	140	559	65,82
		627	290	34,18
Al ₂ O ₃ -P-4,88-I	4,88	145	599	82,67
		621	125	17,33
Al ₂ O ₃ -P-6,80-I	6,80	334	1688	55,35
		780	1362	44,65

ИК-спектры десорбции пиридина, записанные при температуре 150 °C для синтезированных носителей пропитанных ортофосфорной кислотой, представлены на рис. 3.5.

На рисунке 3.5 представлены ИК–полосы образцов носителей, пропитанных H₃PO₄ с концентрацией фосфора на поверхности равной 0,93; 3,12; 6,80 мас. %. На спектрах можно выделить четыре полосы поглощения: 1450 см⁻¹, 1490 см⁻¹, 1580 см⁻¹ и 1620 см⁻¹. Полоса поглощения 1450 см⁻¹ характерна для пиридина, адсорбированного на кислотных центрах Льюиса [173 – 175]. Наличие в ИК–спектре полосы с волновым числом 1490 см⁻¹ свидетельствует о совместной адсорбции пиридина на кислотных центрах Льюиса и Бренстеда [175]. Полоса поглощения 1580 см⁻¹ характерна для колебания ароматического кольца пиридина, взаимодействующего

с кислотными центрами на поверхности носителя. Полоса поглощения 1620 см^{-1} может быть отнесена к пиридину адсорбированному на тетраэдрическом атоме алюминия [175].

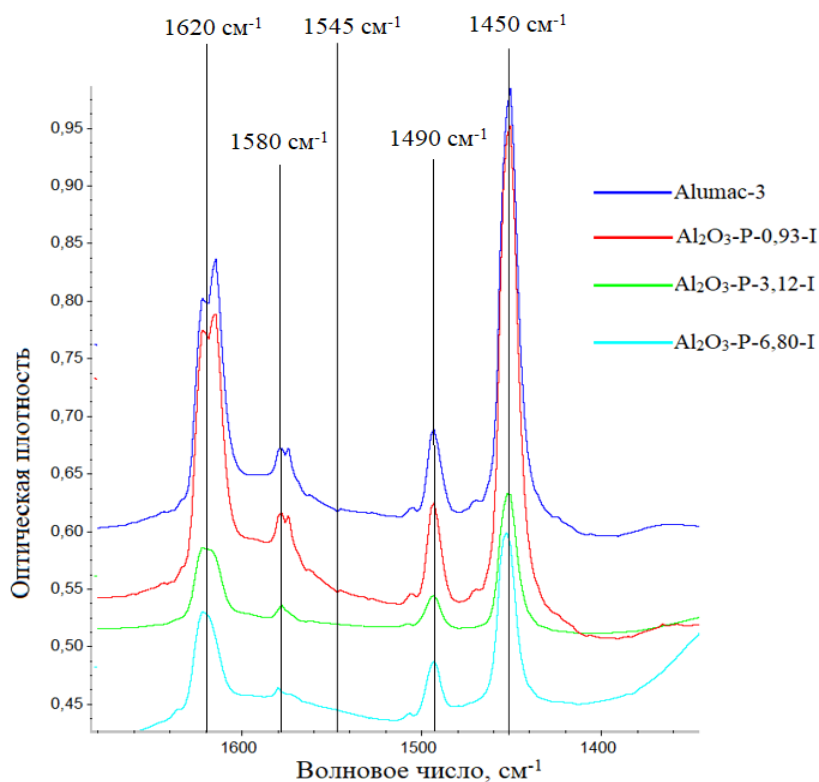


Рисунок 3.5 – ИК-спектры носителей после десорбции пиридина при 150°C .

Анализируя полученные спектры можно сделать вывод, что синтезированные образцы практически не обладают бренстедевской 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 [174]. 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 [173]. 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 [176]. Однако целенаправленная модификация носителя фосфором может компенсировать дефицит тетраэдрического координированного алюминия и поддерживать высокую активность катализатора гидроочистки.

Количественная оценка кислотных центров Льюиса и Бренстеда для всех носителей приведена в таблице 3.3.

Таблица 3.3 - 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
	200	0	238
	250	0	155
	300	0	110
	350	0	74
	400	0	57
Al ₂ O ₃ -P-0,93-I	150	0	350
	200	0	256
	250	0	180
	300	0	140
	350	0	106
	400	0	75
Al ₂ O ₃ -P-1,81-I	150	0	347
	200	0	235
	250	0	146
	300	0	98
	350	0	73
	400	0	55
Al ₂ O ₃ -P-2,32-I	150	0	375
	200	0	251
	250	0	187
	300	0	146
	350	0	104
	400	0	51
Al ₂ O ₃ -P-3,12-I	150	0	285
	200	0	169
	250	0	114
	300	0	67
	350	0	40
	400	0	28
Al ₂ O ₃ -P-4,88-I	150	0	252
	200	0	155
	250	0	101
	300	0	64
	350	0	54
	400	0	35

Продолжение таблицы 3.3

Носитель	Температура, °C	B, мкмоль/г	L, мкмоль/г
----------	-----------------	-------------	-------------

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P-6,80-I}$	150	0	164
	200	0	104
	250	0	65
	300	0	42
	350	0	25
	400	0	13

Примечание – Количество кислотных центров Бренстеда (В) находится ниже предела обнаружения, обеспечиваемого методикой определения, поэтому количественная характеристика не поддаётся анализу.

Наличие в носителе кислотных центров разной силы проявляется при анализе процесса десорбции пиридина в зависимости от температуры. Так как при низких температурах происходит десорбция пиридина с низкотемпературных центров, то с повышением температуры десорбция происходит с средне- и высокотемпературных центров.

Образцы оксидных катализаторов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-0,93-I}$ – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-6,80-I}$ были подвергнуты термогравиметическим исследованиям на дериватографе Q-1500 в диапазоне температур от 30 до 600 °С. Скорость нагревания образца катализатора составляла 5 °С/мин, атмосфера в печи – воздух. Полученные дериватограммы представлены на рисунках 3.6 – 3.11.

Анализируя полученные дериватограммы можно отметить следующее. На ДТА кривой у всех образцов наблюдается последовательных два пика, отвечающих эндотермическому и экзотермическому процессам. При этом в диапазоне от 60 до 600 °С на кривой TG отмечается постоянное изменение массы образца. Таким образом можно предположить, что эндотермический процесс при температурах от 60 до 200 °С (максимум на кривой DTG находится при температурах от 110 до 160 °С) связан с удалением адсорбированной поверхностью катализатора воды, а экзотермический процесс при температурах выше 200 °С (максимум на кривой DTG при температурах от 235 до 280 °С) – с окислением органических лигандов.

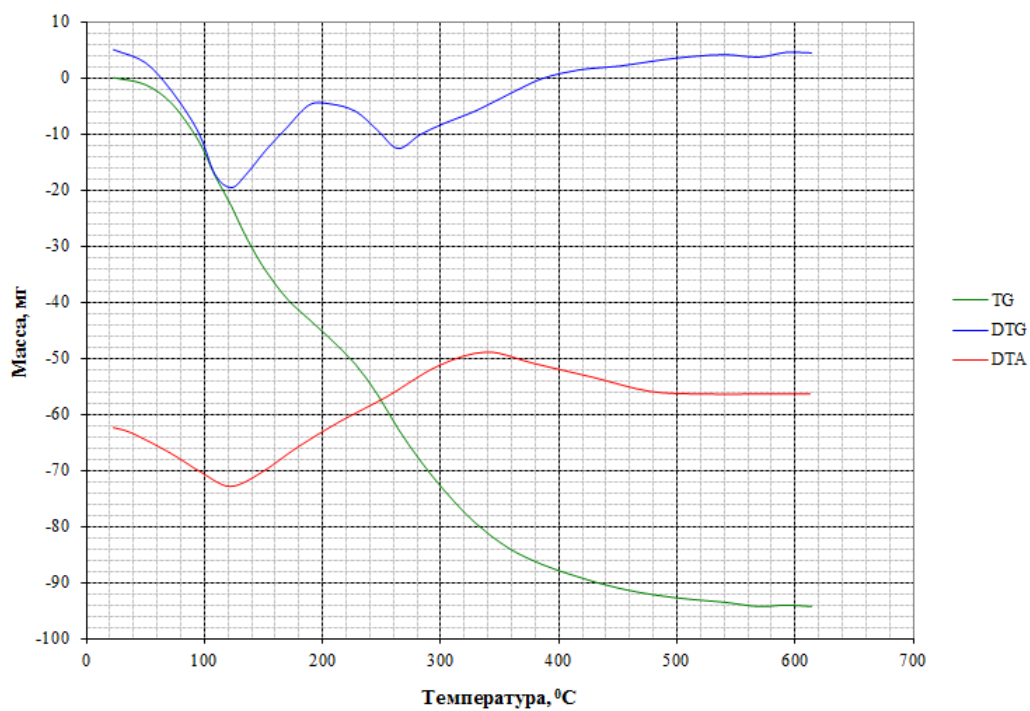


Рисунок 3.6 – Дериватограмма образца оксидного катализатора
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-0,93-I}$

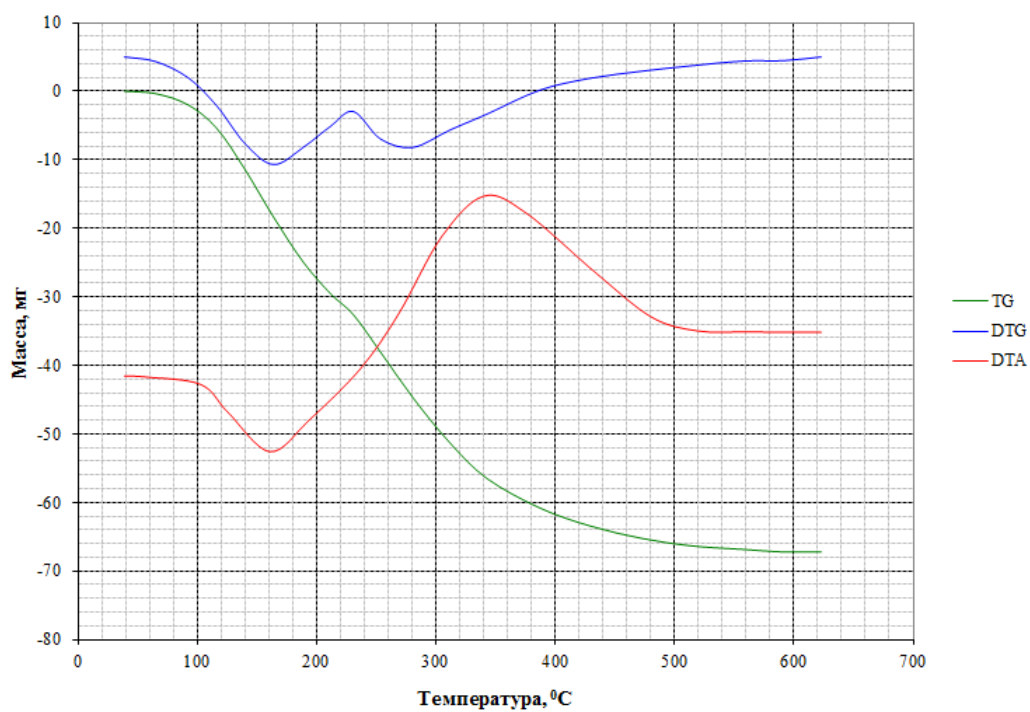


Рисунок 3.7 – Дериватограмма образца оксидного катализатора
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-1,81-I}$

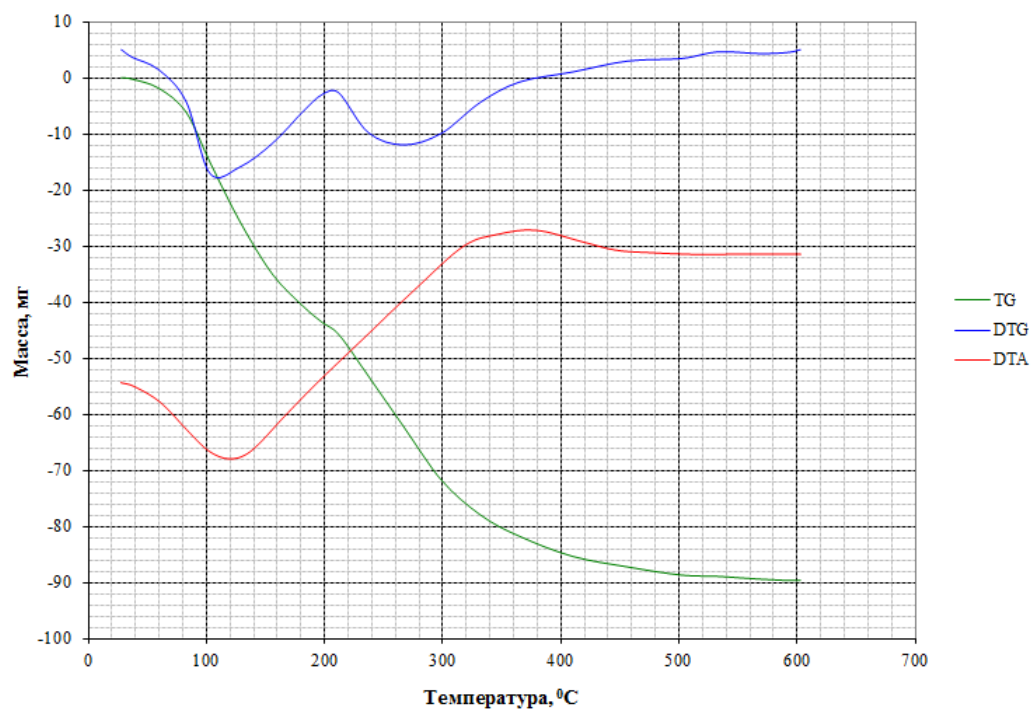


Рисунок 3.8 – Дериватограмма образца оксидного катализатора

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-2,32-I}$

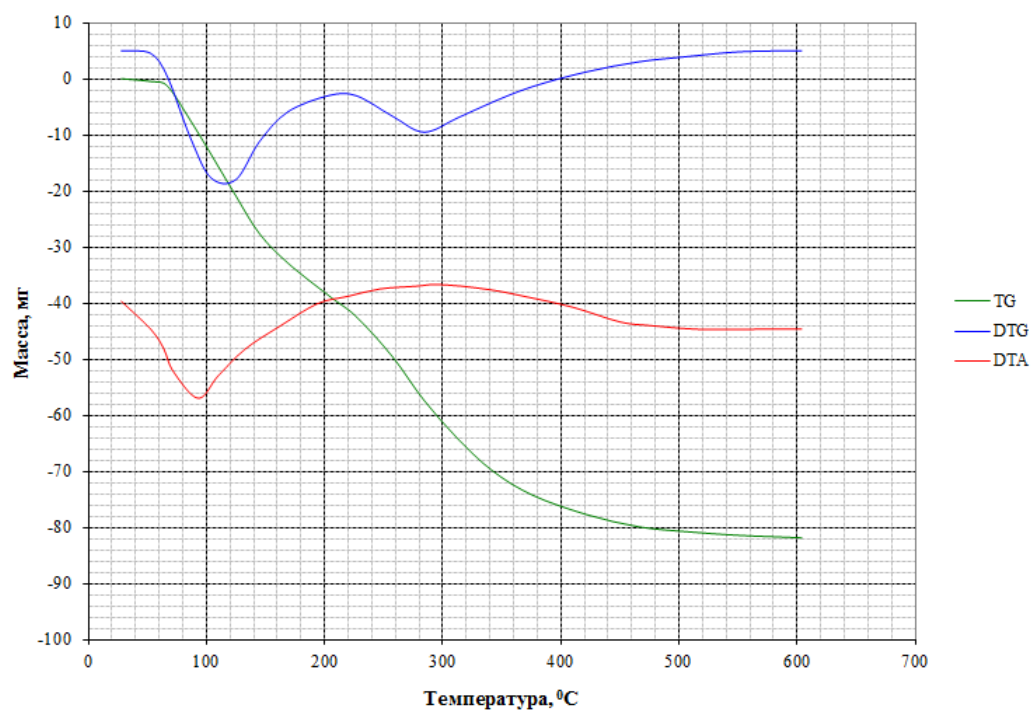


Рисунок 3.9 – Дериватограмма образца оксидного катализатора

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-3,12-I}$

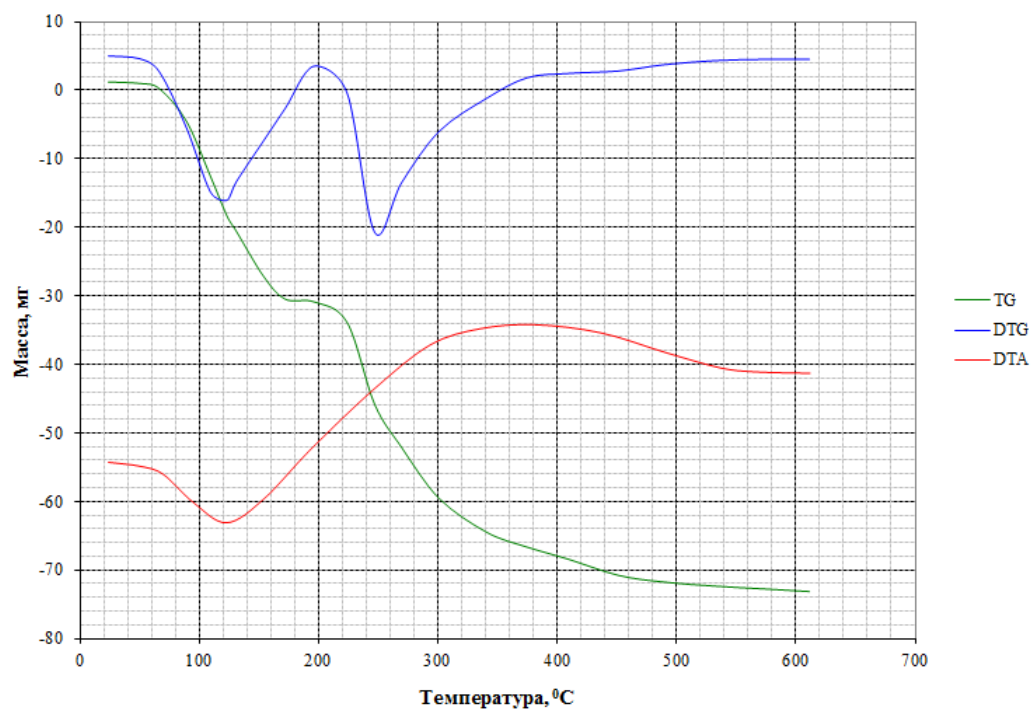


Рисунок 3.10 – Дериватограмма образца оксидного катализатора

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-4,88-I}$

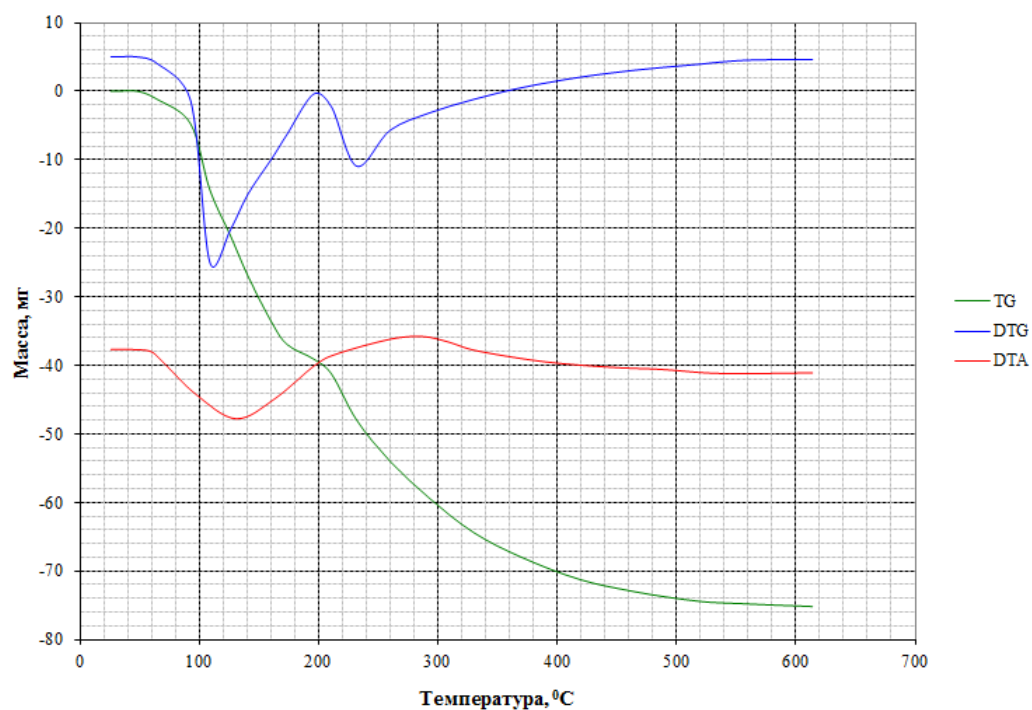


Рисунок 3.11 – Дериватограмма образца оксидного катализатора

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-6,80-I}$

При температурах выше 220 °С изменение массы образца происходит с протеканием одновременно экзотермических процессов. Вероятной причиной изменения веса является окисление органических лигандов кислородом воздуха с образованием летучих соединений (углекислого газа и паров воды).

Для протекающих экзотермических процессов окисления кислородом воздуха органических лигандов можно отметить, что при повышении содержания фосфора в носителе происходит смещения максимума на кривой DTG в сторону низких температур. Вероятной причиной этого явления может быть связана с тем, что при высоких концентрациях фосфора происходит закупоривание мелких пор в носителе вследствие образования фосфата на поверхности. Цитраты кобальта сорбируются на поверхности более крупных пор носителя, для которых процесс диффузии кислорода из атмосферы печи происходит легче, тем самым снижается температура, при которой наблюдается процесс окислительной деструкции цитратных лигандов.

3.1.2 Каталитическая активность CoMo–катализаторов с поверхностью, модифицированной фосфором из фосфорной кислоты

Зависимости конверсии ДБТ в реакции гидрогенолиза и нафталина в реакции гидрирования представлено на рисунках 3.12 и 3.13.

Анализируя данные, представленные на рисунках 3.12, 3.13 для реакции гидродесульфуризации ДБТ, можно сделать вывод, что катализаторы с минимальным содержанием фосфора на носителе проявили положительный эффект при температуре от 300 °С. Стабильный невысокий прирост конверсии в диапазоне 300–320 °С дают катализаторы с малыми содержаниями фосфора – 0,93 и 1,81 мас. %. При этом наблюдается максимальный положительный эффект для катализатора с наибольшим содержанием фосфора в носителе при максимальной температуре. Похожая картина наблюдается в реакции гидрирования нафталина.

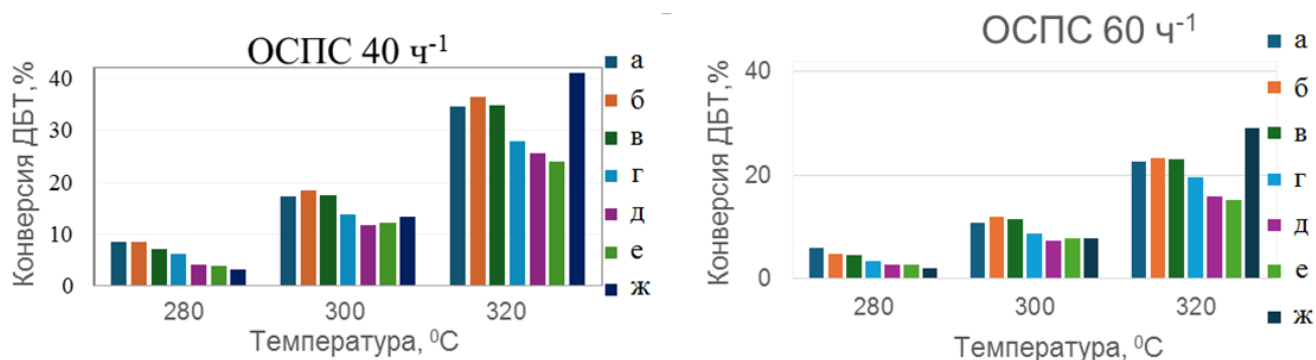


Рисунок 3.12 – Конверсия ДБТ в реакции гидрогенолиза при температуре: 280, 300, 320 °C и ОСПС=40, 60 ч⁻¹:

а – Al₂O₃-CoMoP-0, б – Al₂O₃-CoMoP-0,93-I, в – Al₂O₃-CoMoP-1,81-I,
г – Al₂O₃-CoMoP-2,32-I, д – Al₂O₃-CoMoP-3,12-I, е – Al₂O₃-CoMoP-4,88-I,
ж – Al₂O₃-CoMoP-6,80-I

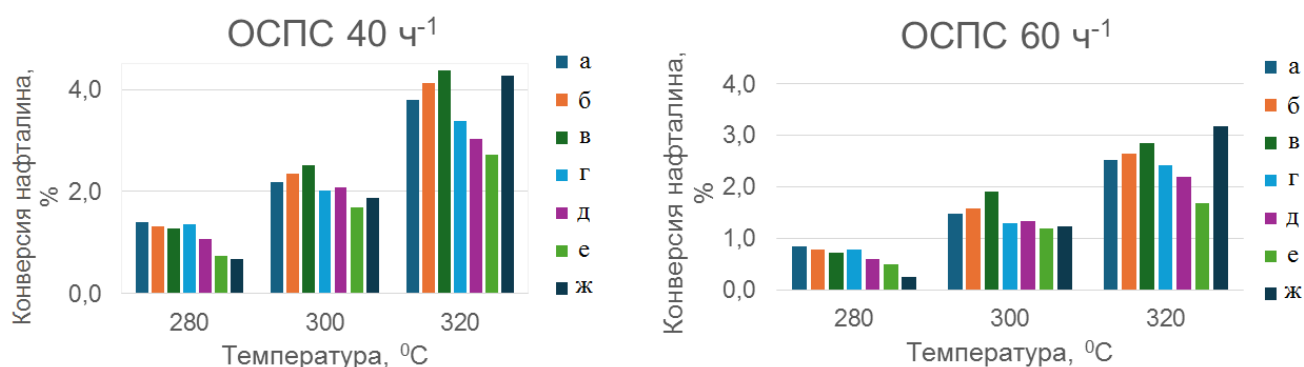


Рисунок 3.13 – Конверсия нафталина в реакции гидрирования при температуре: 280, 300, 320 °C и ОСПС=40, 60 ч⁻¹:

а – Al₂O₃-CoMoP-0, б – Al₂O₃-CoMoP-0,93-I, в – Al₂O₃-CoMoP-1,81-I,
г – Al₂O₃-CoMoP-2,32-I, д – Al₂O₃-CoMoP-3,12-I, е – Al₂O₃-CoMoP-4,88-I,
ж – Al₂O₃-CoMoP-6,80-I

Таблица 3.4 – Зависимость показателя селективности от содержания фосфора

Катализатор	Селективность катализатора Sel _{гид/гдс}		
	280 °C	300 °C	320 °C
Al ₂ O ₃ -CoMoP-0	8,81	3,26	1,22
Al ₂ O ₃ -CoMoP-0,93-I	0,37	0,40	0,31
Al ₂ O ₃ -CoMoP-1,81-I	0,54	0,38	0,34

Продолжение таблицы 3.4

Катализатор	Селективность катализатора Sel _{гид/гдс}
-------------	---

	280°C	300°C	320°C
Al ₂ O ₃ -CoMoP-2,32-I	0,46	0,41	0,38
Al ₂ O ₃ -CoMoP-3,12-I	0,52	0,42	0,38
Al ₂ O ₃ -CoMoP-4,88-I	1,28	0,35	0,30
Al ₂ O ₃ -CoMoP-6,80-I	0,39	0,22	0,13

Введение фосфора в состав носителя катализатора меняет селективность маршрута протекания реакции ГДС дибензотиофена (таблица 3.4). При введении фосфора в состав катализатора значительно увеличивается относительная скорость протекания реакции по пути прямого удаления атома серы, значение показателя $Se_{ГДГ/ГДС}$ снижается с 8,81 для не модифицированного CoMo-катализатора до 0,39 для катализатора Al₂O₃-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 маршрута протекания реакции свидетельствует об изменении каталитических свойств активной фазы (количества и соотношения центров гидрирования и обессеривания) катализаторов при введении в состав их носителя фосфора.

Для всех катализаторов на основе экспериментальных данных были произведены расчеты констант скоростей и энергий активации (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Кинетические характеристики синтезированных катализаторов поверхностью, модифицированной фосфором, введенным из H₃PO₄

Катализатор	t, °C	$k_{ГДС} \cdot 10^4$, моль·г ⁻¹ ·ч ⁻¹	$k_{ГИД} \cdot 10^4$, моль·г ⁻¹ ·ч ⁻¹	E _a , кДж/моль	
				ГДС ДБТ	ГИД нафт.
Al ₂ O ₃ -CoMoP-0	280	2,2	1,6	122,3	74,0
	300	4,5	4,0		
	320	10,1	4,7		

Продолжение таблицы 3.5

Катализатор	t, °C	$k_{\text{ГДС}} \cdot 10^4$, моль·г ⁻¹ ·ч ⁻¹	$k_{\text{ГИД}} \cdot 10^4$, моль·г ⁻¹ ·ч ⁻¹	E _a , кДж/моль	
Al ₂ O ₃ -CoMoP-0,93-I	280	2,1	1,6	116,3	77,7
	300	4,6	2,9		
	320	10,7	5,0		
Al ₂ O ₃ -CoMoP-1,81-I	280	1,7	1,4	109,5	90,9
	300	4,5	3,1		
	320	9,9	5,3		
Al ₂ O ₃ -CoMoP-2,32-I	280	1,5	1,6	141,8	65,6
	300	3,4	2,4		
	320	7,9	4,2		
Al ₂ O ₃ -CoMoP-3,12-I	280	1,0	1,3	141,1	119,2
	300	2,9	2,5		
	320	6,9	3,8		
Al ₂ O ₃ -CoMoP-4,88-I	280	1,0	0,9	127,7	89,4
	300	2,9	2,9		
	320	6,5	3,3		
Al ₂ O ₃ -CoMoP-6,80-I	280	0,8	0,9	168,9	128,9
	300	3,2	2,2		
	320	12,3	5,3		

Наблюдается немонотонная зависимость энергии активации от содержания фосфора: с ростом его концентрации значение энергии активации демонстрирует нерегулярное увеличение. Для реакции гидрогенолиза ДБТ при температуре 280 °C константа скорости реакции снижается в диапазоне $2,2 \cdot 10^{-4}$ – $0,8 \cdot 10^{-4}$ моль·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹; при температуре 300 °C наблюдается снижение активности, так значения констант скорости уменьшаются в интервале $4,5 \cdot 10^{-4}$ – $3,2 \cdot 10^{-4}$ моль·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹; при температуре 320 °C – прослеживается следующая закономерность: происходит постепенное уменьшение с $10,1 \cdot 10^{-4}$ моль·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹ у Al₂O₃-CoMoP-0-I катализатора до $6,5 \cdot 10^{-4}$ моль·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹ у Al₂O₃-CoMoP-4,88-I катализатора и далее фиксируется резкое увеличение до $12,3 \cdot 10^{-4}$ г_{кат}⁻¹·ч⁻¹ у образца с максимальным содержанием фосфора – 6,80 мас.%. Для реакции гидрирования нафталина при температуре 280 °C наблюдается уменьшение значений констант скорости реакции в диапазоне $1,6 \cdot 10^{-4}$ – $0,9 \cdot 10^{-4}$ моль·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹; при температуре

300 °С снижение происходит в интервале $4,0 \cdot 10^{-4} - 2,2 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ г_{кат}⁻¹ $\cdot$ ч⁻¹; при температуре 320 °С наблюдается немонокотное изменение значений констант в пределах $3,8 \cdot 10^{-4} - 5,3 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ г_{кат}⁻¹ $\cdot$ ч⁻¹. Особо примечательна закономерность: с повышением температуры возрастание значений констант скоростей реакций приобретает более ярко выраженный характер. Особенно заметный эффект зафиксирован для катализатора СоМоР-6,80-І, который показал увеличение каталитической активности в условиях повышения температуры.

Для катализаторов с модифицированной фосфором из Н₃РО₄ поверхностью изменения энергии активации 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 3.14). С увеличением содержания фосфора в составе образцов наблюдаемые энергии активации ГДС и ГИД изменяются немонокотно. Минимальные величины Е_А в реакции ГДС ДБТ имеют катализаторы, содержание фосфора в которых составляет 0,93 и 1,81 мас. %, в реакции ГИД нафталина – с содержанием фосфора 2,32 и 3,12 мас. %. Образец катализатора с максимальным содержанием фосфора показал значительно большее значение Е_А.

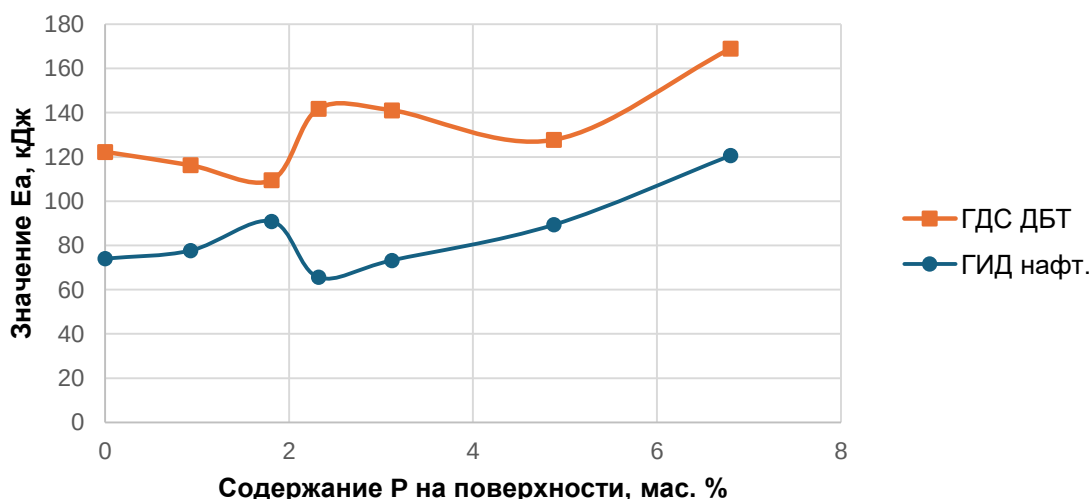


Рисунок 3.14 – Характер изменения Е_А катализаторов с модифицированной Р (из Н₃РО₄) поверхностью от содержания фосфора

3.2 Исследование реакций гидрогенолиза дибензотиофена и гидрирования нафталина в присутствии хинолина на CoMo–катализаторах с поверхностью, модифицированной фосфором из гидрофосфата аммония

3.2.1 Физико–химические свойства носителей и CoMo–катализаторах с поверхностью, модифицированной фосфором из гидрофосфата аммония

Для синтеза катализаторов с модифицированной поверхностью в оксидной форме использовали метод последовательной пропитки по влагоёмкости на основе исходного - γ - Al_2O_3 . Процесс приготовления состоял из нескольких этапов. Сначала образец оксида алюминия подвергали термической обработке – нагревали до 120 °С и выдерживали при этой температуре в течение 2 часов для удаления остаточной влаги, затем подготовленный носитель пропитывали водными растворами гидрофосфата аммония, обеспечивая равномерное распределение модифицирующего компонента по объёму материала. Концентрацию $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ рассчитывали таким образом, чтобы концентрация фосфора на поверхности носителя составляла: 0,93; 1,81; 2,32; 3,12; 4,88; 6,80 мас. % [152]. Далее образцы выдерживали в течении 12 ч на открытом воздухе с последующей сушкой при температурах 60 °С, 80 °С и 120 °С по 2 ч. Затем синтезированные носители вновь нагревали до 120 °С, выдерживали в течении 2 ч и пропитывали растворами фосфорномолибденовой гетерополи-кислота-кислоты $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) и кобальтом (II) углекислым основным водным $\text{CoCO}_3 \cdot m\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98\%$), с учетом изменившихся значений влагоёмкости носителей. После чего, синтезированные катализаторы снова выдерживали в течении 12 ч на открытом воздухе с последующей сушкой при температурах 60 °С, 80 °С и 120 °С по 2 ч.

Состав и текстурные характеристики приготовленных модифицированных носителей приведены в таблице 3.6.

Так же на рисунке 3.15 представлены кривые распределения пор по размерам для синтезированных носителей.

Анализируя представленные в таблице 3.6 и на рисунке 3.15 данные текстурных характеристик, полученных на носителях с аналогичными данными для носителя Alumac-3, можно отметить следующее:

- с увеличением содержания фосфора от 0,93 до 3,12 мас. % на носителе повышаются значения среднего диаметра пор, при последующем увеличении концентрации фосфора данный показатель снижается;
- с увеличением содержания фосфора на носителе снижаются значения объёма пор;
- с увеличением содержания фосфора на носителе существенно снижаются значения удельной площади поверхности;

Таблица 3.6 — Характеристики синтезированных носителей

Название	Состав	$S_{уд},$ $\frac{m^2}{г}$	$V_{пор},$ $\frac{см^3}{г}$	Средний D пор, нм
Alumac-3	$\gamma-Al_2O_3$	309	0,83	10,7
Al_2O_3 -P-0,93-II	$\gamma-Al_2O_3 + (NH_4)_2HPO_4$ (0,93 % мас. P)	276	0,76	11,0
Al_2O_3 -P-1,81-II	$\gamma-Al_2O_3 + (NH_4)_2HPO_4$ (1,81 % мас. P)	255	0,72	11,3
Al_2O_3 -P-2,32-II	$\gamma-Al_2O_3 + (NH_4)_2HPO_4$ (2,32 % мас. P)	242	0,70	11,6
Al_2O_3 -P-3,12-II	$\gamma-Al_2O_3 + (NH_4)_2HPO_4$ (3,12 % мас. P)	230	0,71	12,3
Al_2O_3 -P-4,88-II	$\gamma-Al_2O_3 + (NH_4)_2HPO_4$ (4,88 % мас. P)	206	0,58	11,3
Al_2O_3 -P-6,80-II	$\gamma-Al_2O_3 + (NH_4)_2HPO_4$ (6,80 % мас. P)	170	0,49	11,5

– для исходного носителя и носителей с невысоким содержанием фосфора на дифференциальной кривой можно отметить несколько максимумов, что говорит о присутствии пор нескольких характерных размеров. При дальнейшем увеличении со-

держания фосфора в носителе чётко выраженных максимумов на дифференциальной кривой распределения пор по размерам не наблюдается, что говорит о разнообразии размеров пор в носителе.

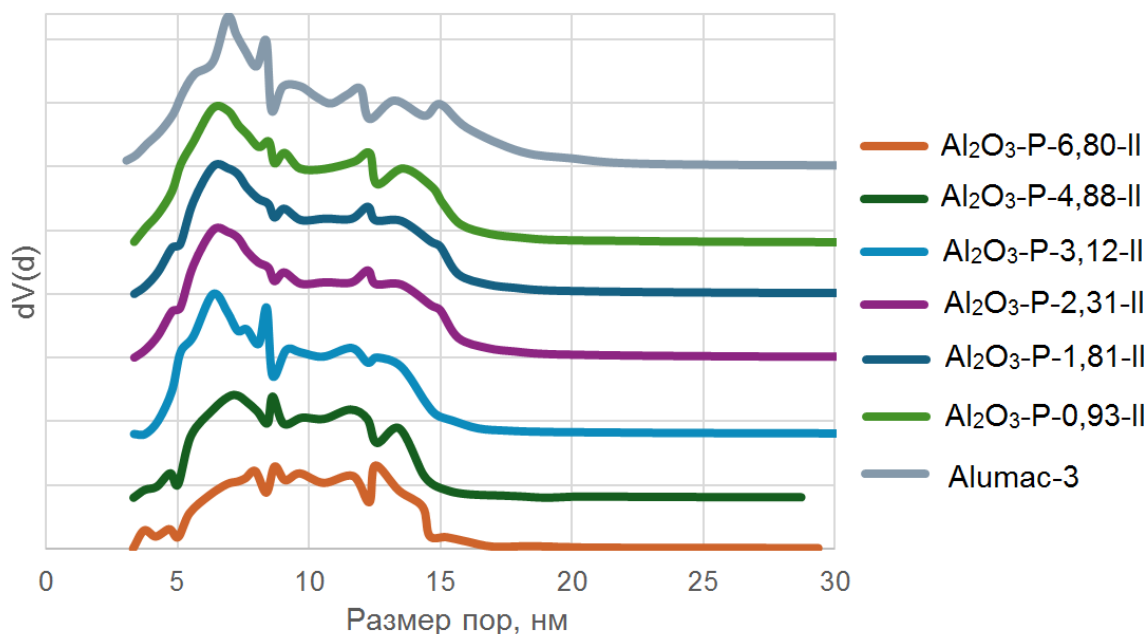


Рисунок 3.15 – Распределение пор по размерам для синтезированных носителей

Данные изменения хорошо согласуются с литературными данными [161, 163, 164] и позволяют сделать вывод, что гидрофосфат аммония, реагируя с оксидом алюминия, приводит к осаждению на поверхности носителя AlPO_4 . Вследствие данного процесса происходит закупорка значительного количества мезопор малого диаметра носителя с дальнейшим уменьшением площади его поверхности.

Были зарегистрированы в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ ИК-спектры образцов высушенных при комнатной температуре и после дегидратации при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. На рисунке 3.16 и 3.17 представлены ИК-спектры модифицированных образцов носителей.

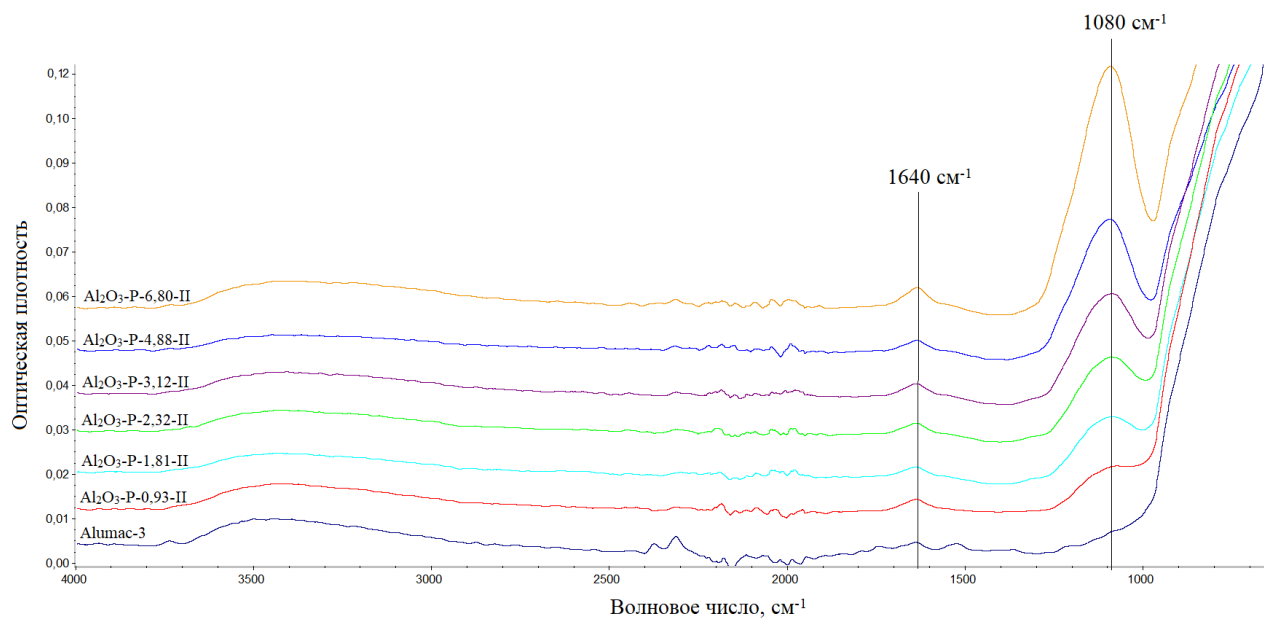


Рисунок 3.16 – Общий вид ИК–спектров носителей, модифицированных фосфором из $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ после прокаливания при 450 °С

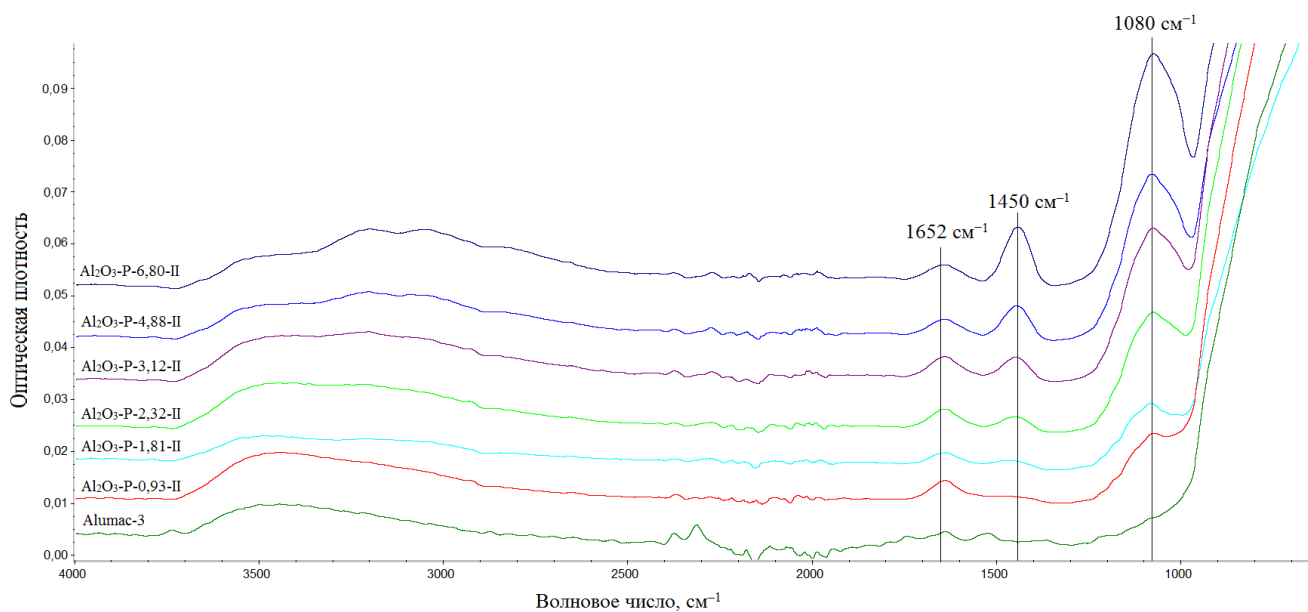


Рисунок 3.17 – Общий вид ИК–спектров носителей, модифицированных фосфором из $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

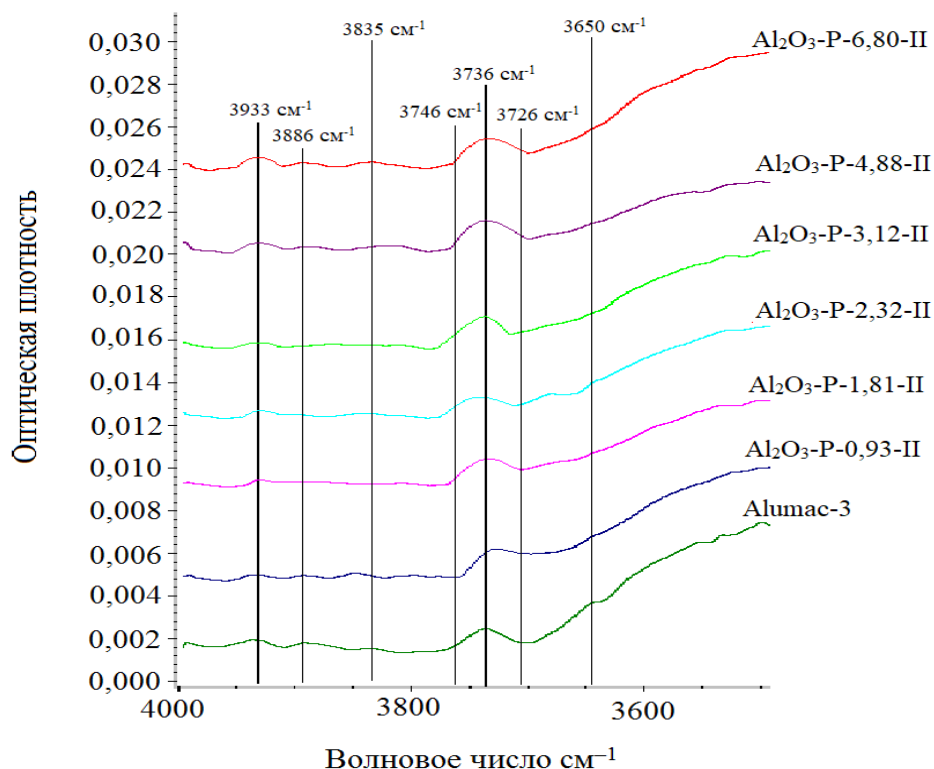


Рисунок 3.18 – ИК–спектры носителей, модифицированных фосфором из $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в диапазоне $4000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$

ИК-спектры образцов синтезированных носителей записывали в диапазоне $400 - 4000\text{ см}^{-1}$ на приборе IRTracer-100 Shimadzu с приставкой НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения). Спектры были зарегистрированы для всех концентраций фосфора на синтезируемых носителях (после сушки). Общая тенденция эволюции полос поглощения для модифицированных фосфором образцов сохраняется на спектрах, приведённых на рисунке 3.17.

ИК-полосы 3835 , 3746 , 3736 , 3726 и 3650 см^{-1} можно отнести к поверхностным ОН-группам из модели, разработанной Динем и др. [171], полоса при 3650 см^{-1} в спектре может быть отнесена к водородным связям. Все эти полосы становятся слабее при увеличении содержания фосфата, что, по-видимому, обусловлено взаимодействием фосфатов с ОН-группами на поверхности оксида алюминия. Полоса поглощения при 3736 см^{-1} , вероятно, соответствует оксиду алюминия и связана с группами $\mu_2\text{-Al}_V\text{-OH}$. Интенсивность поглощения при 3933 см^{-1} слабая для чистого

оксида алюминия и фактически растет с увеличением содержания фосфата. Это может быть объяснено присутствием фазы AlPO_4 [172]. В области между 850 и 1700 см^{-1} на спектрах присутствуют две полосы при 1450 и 1652 см^{-1} , не обусловленные вкладом фосфата, и могут быть отнесены к катиону аммония и модам H_2O соответственно. Спектроскопический сигнал свободного гидрофосфат-аниона наблюдается в области 900–1200 см^{-1} , приписывается асимметричному колебанию связи P–O.

Спектры в области 3500–3800 см^{-1} отличаются от описанных в литературе [155], наиболее вероятная причина отличия данного спектра от представленного в литературе заключается в разном взаимодействии поверхностных OH–групп с фосфатами, обусловленным разной природой прекурсора фосфора.

Содержание фосфора на синтезированных носителях подтверждали посредством рентгенфлуоресцентного анализа на приборе Shimadzu EDX 800HS.

Анализируя представленные в таблице 3.7 данные можно отметить, что полученные в ходе эксперимента величины удовлетворительно согласуются с расчетными данными, отклонение экспериментальных данных от расчётных в большинстве случаев укладывается в погрешность измерения. Таким образом, по данным рентгенфлуоресцентного анализа можно сделать вывод, что фактическое значение содержания фосфора на поверхности носителя соответствует расчётному.

Кривые термопрограммируемой десорбции аммиака для образцов, пропитанных ортофосфорной кислотой представлены на рисунке 3.19.

На рисунке 3.19 представлены кривые ТПД аммиака исходного модифицируемого оксида алюминия, а также ряд модифицированных гидрофосфатом аммония 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 3.19 видно, что у образца с концентрацией фосфора на поверхности равной 0,93 мас. % по отношению к исходному носителю происходит смещение пика низкотемпературных центров в сторону меньших температур на 50 °С. Так

же наблюдается наиболее отчетливое проявление пика высокотемпературных кислотных центров.

Таблица 3.7 – Данные рентгенфлуоресцентного анализа синтезированных носителей

Название	Al ₂ O ₃ -P-0,93-II	Al ₂ O ₃ -P-1,81-II	Al ₂ O ₃ -P-2,32-II	Al ₂ O ₃ -P-3,12-II	Al ₂ O ₃ -P-4,88-II	Al ₂ O ₃ -P-6,80-II
Содержание фосфора, ат/мкм ²	5·10 ⁵	1,0·10 ⁶	1,3·10 ⁶	1,8·10 ⁶	3,0·10 ⁶	4,5·10 ⁶
Содержание фосфора, мас.%	0,93	1,81	2,32	3,12	4,88	6,80
Содержание фосфора по данным РФА, мас.%	1,07	2,10	2,20	3,50	5,24	8,18

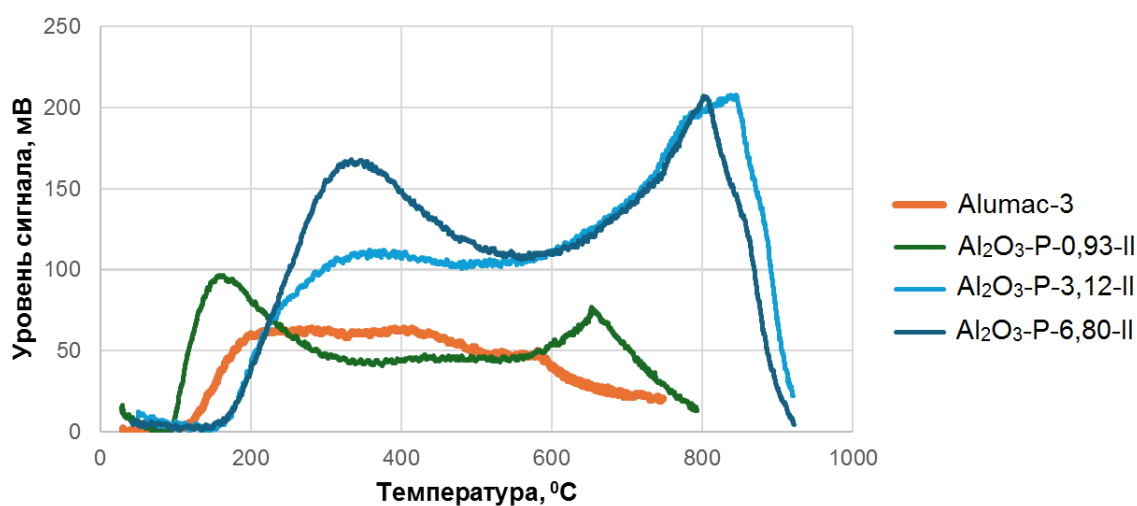


Рисунок 3.19 – Кривые ТПД NH₃ для образцов, пропитанных (NH₄)₂HPO₄

У образцов с концентрацией фосфора на поверхности равной 3,12 мас. % и 6,80 мас. %. Также наблюдается два пика, которые соответствуют среднетемпературным и высокотемпературным кислотным центрам с пиками в районе 330 (350) °С и 708 (729) °С.

Количественная оценка кислотных центров синтезированных образцов представлена в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Количественная оценка кислотных центров носителей

Носитель	Содержание Р, мас. %	Температура, °С	Количество центров	
			мкмоль/г	%
Alumac-3	0	219	583	70,75
		577	241	29,24
Al ₂ O ₃ -P-0,93-II	0,93	167	368	44,89
		652	452	55,11
Al ₂ O ₃ -P-1,81-II	1,81	212	866	23,85
		778	2767	76,15
Al ₂ O ₃ -P-2,32-II	2,32	306	1221	44,02
		786	1553	55,98
Al ₂ O ₃ -P-3,12-II	3,12	330	877	27,69
		842	2292	72,30
Al ₂ O ₃ -P-4,88-II	4,88	306	1079	39,10
		788	1681	60,90
Al ₂ O ₃ -P-6,80-II	6,80	351	1424	43,40
		809	1857	56,60

Анализируя табличные и графические данные, можно сделать ряд выводов:

– при минимальной концентрации фосфора на поверхности происходит смещение пика низкотемпературных кислотных центров в сторону меньших температур с более отчетливым проявлением пика высокотемпературных кислотных центров по отношению к исходному носителю;

– с дальнейшим повышением концентрации Р на поверхности происходит смещение пиков низкотемпературных кислотных центров в сторону больших температур, а начиная с концентрации 3,12 мас. % фосфора детектируется отсутствие

пиков низкотемпературных кислотных центров и образование среднетемпературных кислотных центров. Так же в сторону повышения температур происходит и смещение вершин пиков высокотемпературных кислотных центров. При этом начиная с концентрации 3,12 мас. % происходит экстремальное повышение общей кислотности.

ИК-спектры десорбции пиридина, записанные при 150 °С для синтезированных носителей пропитанных гидрофосфатом аммония, представлены на рисунке 3.20.

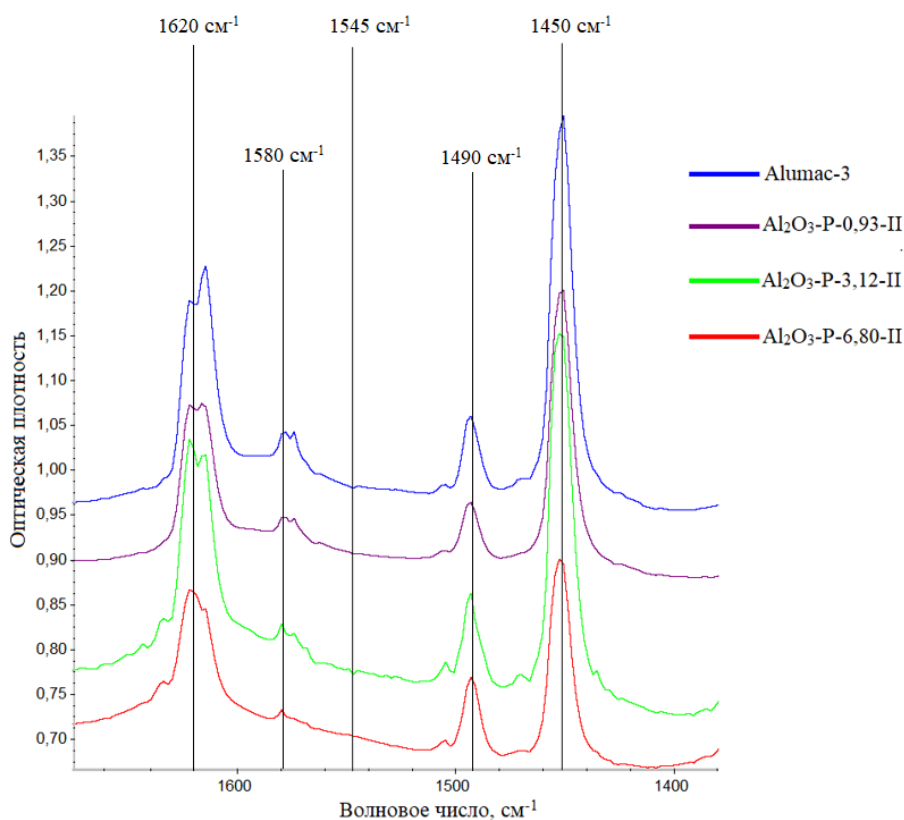


Рисунок 3.20 – ИК-спектры носителей после десорбции пиридина при 150°С.

На рисунке 3.20 представлены ИК–спектры образцов носителей, пропитанных $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, с концентрацией фосфора на поверхности равной 0,93; 3,12; 6,80 мас. %. На спектрах можно выделить четыре полосы поглощения: 1450 см^{-1} , 1490 см^{-1} , 1580 см^{-1} и 1620 см^{-1} . Полоса поглощения 1450 см^{-1} характерна для пиридина, адсорбированного на кислотных центрах Льюиса [173 – 175]. Наличие в ИК–

спектре полосы поглощения с волновым числом 1490 см^{-1} свидетельствует о совместной адсорбции пиридина на кислотных центрах Льюиса и Бренстеда [175]. Полоса поглощения 1580 см^{-1} характерна для колебания ароматического кольца пиридина, взаимодействующего с кислотными центрами на поверхности носителя. Полоса поглощения 1620 см^{-1} может быть отнесена к пиридину адсорбированному на тетраэдрическом атоме алюминия [175].

Анализируя полученные спектры можно сделать вывод, что синтезированные образцы практически не обладают бренстедовской кислотностью, т.к. на ИК-спектрах 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 1545 см^{-1} может быть расценено как свидетельство вклада пиридина, координированного с бренстедовскими кислотными центрами [174]. 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 интенсивности полосы поглощения 1450 см^{-1} , что говорит о снижении концентрации кислотных центров Льюиса [173]. С увеличением содержания фосфора на носителе полоса поглощения 1580 см^{-1} снижает свою интенсивность. 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. Анализ ИК-спектров выявил закономерное снижение интенсивности полосы поглощения на частоте 1620 см^{-1} , соответствующей колебаниям пиридина, адсорбированного на тетраэдрически координированных атомах алюминия. Эффект усиливается с увеличением содержания фосфора в исследуемых образцах. Это может объясняться химическим взаимодействием последнего с прекурсорами фосфора и, как следствие, снижение концентрации тетраэдрических атомов алюминия. 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 [176]. Однако целенаправленная модификация носителя фосфором может компенсировать дефицит тетраэдрического координированного алюминия и поддерживать высокую активность катализатора гидроочистки.

Количественная оценка кислотных центров Льюиса и Бренстеда для всех носителей приведена в таблице 3.9.

Таблица 3.9 - Количественная оценка кислотных центров Льюиса и Бренстеда для всех носителей по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина

Носитель	Температура, °C	B, мкмоль/г	L, мкмоль/г
Alumac-3	150	0	240
	200	0	238
	250	0	155
	300	0	110
	350	0	74
	400	0	57
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P0,93-II}$	150	0	263
	200	0	192
	250	0	127
	300	0	88
	350	0	65
	400	0	44
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P-1,81-II}$	150	0	246
	200	0	154
	250	0	96

	300	0	57
	350	0	30
	400	0	25

Продолжение таблицы 3.9.

Носитель	Температура, °C	B, мкмоль/г	L, мкмоль/г
Al ₂ O ₃ -P-2,32-II	150	0	292
	200	0	198
	250	0	130
	300	0	88
	350	0	70
	400	0	52
Al ₂ O ₃ -P-3,12-II	150	0	168
	200	0	114
	250	0	86
	300	0	61
	350	0	40
	400	0	27
Al ₂ O ₃ -P-4,88-II	150	0	182
	200	0	119
	250	0	78
	300	0	57
	350	0	44
	400	0	22
Al ₂ O ₃ -P-6,80-II	150	0	140
	200	0	90
	250	0	57
	300	0	41
	350	0	21
	400	0	17

Примечание – Количество кислотных центров Бренстеда (B) находится ниже предела обнаружения, обеспечиваемого методикой определения, поэтому количественная характеристика не поддаётся анализу.

Как видно из данных таблицы 3.9 происходит снижение количества кислотных центров Льюиса с повышением температуры термообработки исследуемых образцов носителей. Данное явление можно объяснить наличием в носителе кислотных центров разной силы, которые проявляются в процессе десорбции пиридина.

Так как при низких температурах происходит десорбция пиридина с низкотемпературных центров, а при повышении температуры десорбция пиридина происходит с средне- и высокотемпературных центров.

Образцы оксидных катализаторов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-0,93-II}$ – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-6,80-II}$ были подвергнуты термогравиметическим исследованиям на дериватографе Q-1500 в диапазоне температур от 30 до 600 °C. Скорость нагревания образца катализатора составляла 5 °C/мин, атмосфера в печи – воздух. Полученные дериватограммы представлены на рисунках 3.21 – 3.26.

Анализируя полученные дериватограммы можно отметить следующее: на кривой ДТА у всех образцов наблюдается два последовательных пика, отвечающих эндотермическому и экзотермическому процессам. При этом в диапазоне от 60 до 600 °C на кривой TG отмечается постоянное изменение массы образца. Таким образом, можно предположить, что эндотермический процесс при температурах от 60 до 220 °C (максимум на кривой DTG отвечает диапазону температур от 120 до 170 °C) связан с удалением адсорбированной поверхностью катализатора воды, а также с разложением гидрофосфата аммония при температуре 70 °C с образованием аммиака и дигидрофосфата аммония, который, в свою очередь, подвергается дальнейшему разложению при температуре 140 °C с образованием аммиака [177].

При температурах выше 220 °C изменение массы образца происходит с протеканием одновременно экзотермических процессов (максимум на кривой DTG находится в диапазоне температур от 260 до 280 °C). Вероятной причиной изменения веса является окисление органических лигандов кислородом воздуха с образованием летучих соединений (углекислого газа и паров воды).

Для протекающих экзотермических процессов окисления кислородом воздуха органических лигандов можно отметить, что при повышении содержания фосфора в носителе происходит смещения максимума на кривой DTG в сторону низких температур. Вероятной причиной этого явления может быть связана с тем, что при высоких концентрациях фосфора происходит закупоривание мелких пор в носителе вследствие образования фосфата на поверхности. Цитраты кобальта сорбируются

на поверхности более крупных пор носителя, для которых процесс диффузии кислорода из атмосферы печи происходит легче, тем самым снижается температура, при которой наблюдается процесс окислительной деструкции цитратных лигандов.

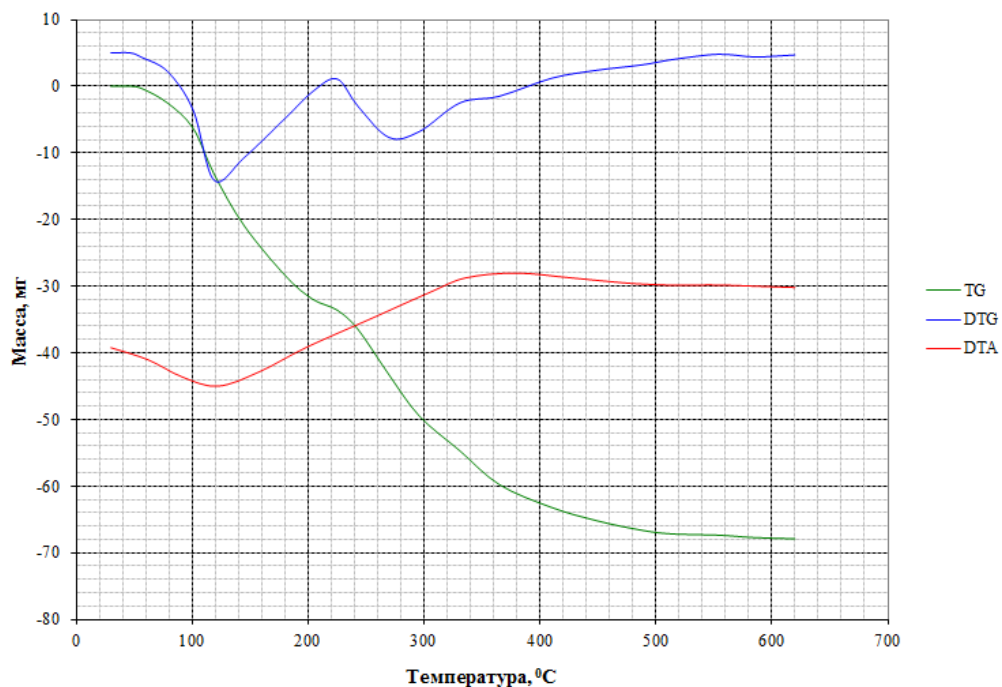


Рисунок 3.21 – Дериватограмма образца оксидного катализатора $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-0,93-II}$

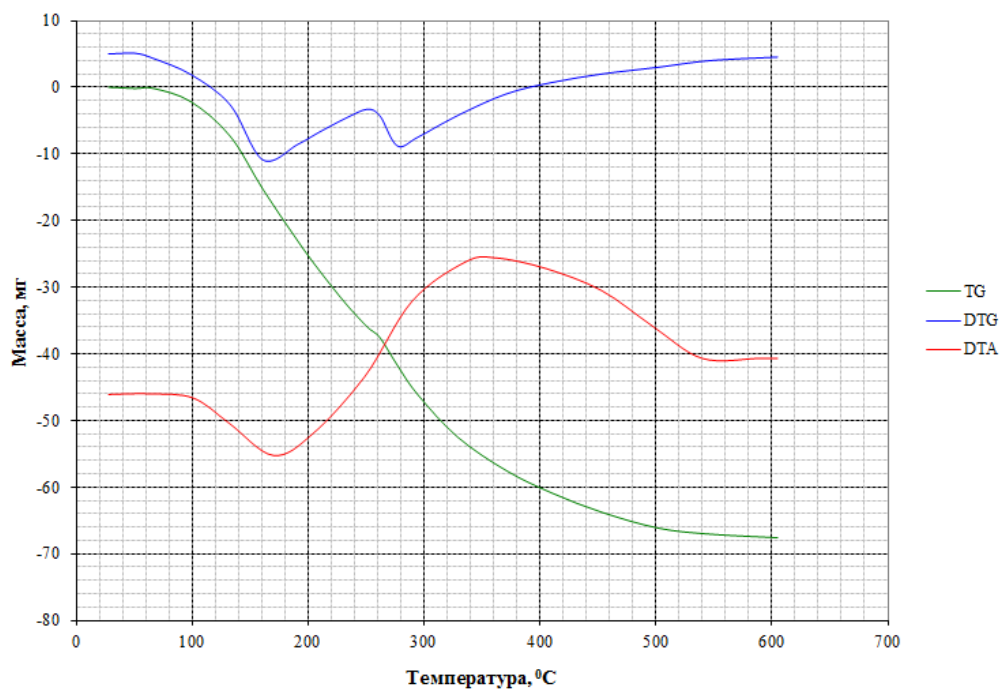


Рисунок 3.22 – Дериватограмма образца оксидного катализатора

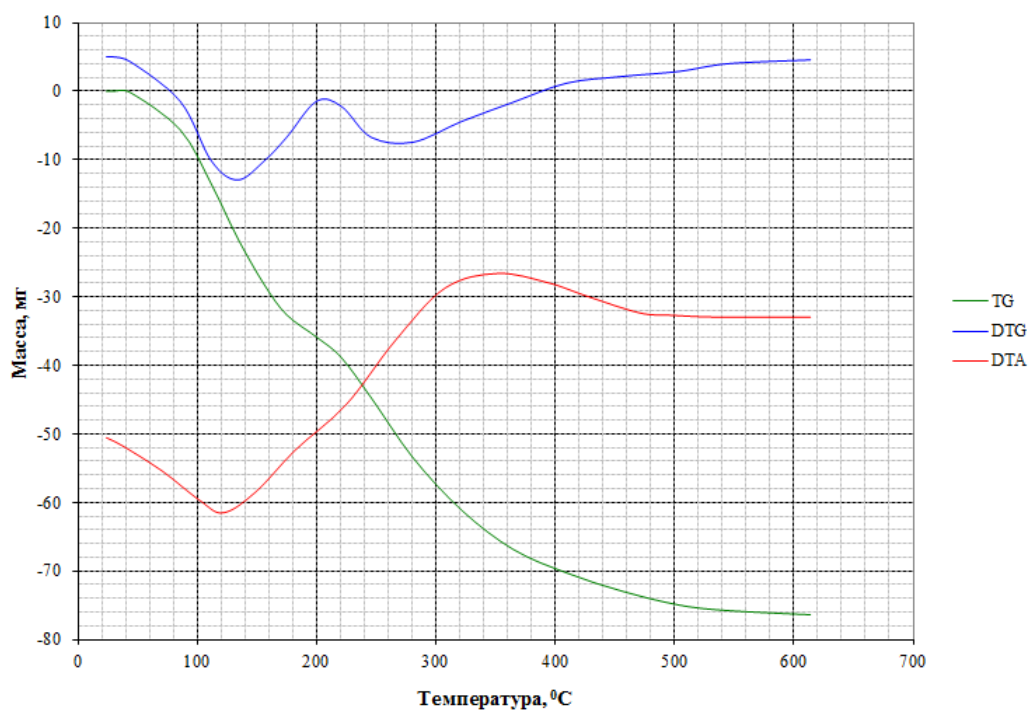
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-1,81-II}$ 

Рисунок 3.23 – Дериватограмма образца оксидного катализатора

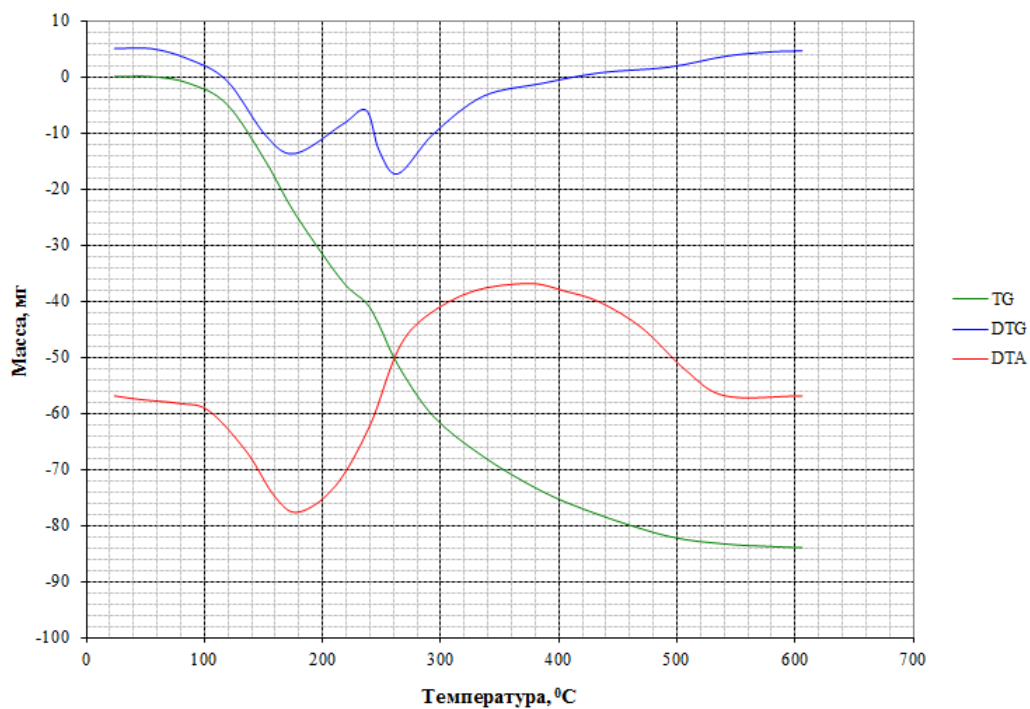
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-2,32-II}$ 

Рисунок 3.24 – Дериватограмма образца оксидного катализатора

 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-3,12-II}$

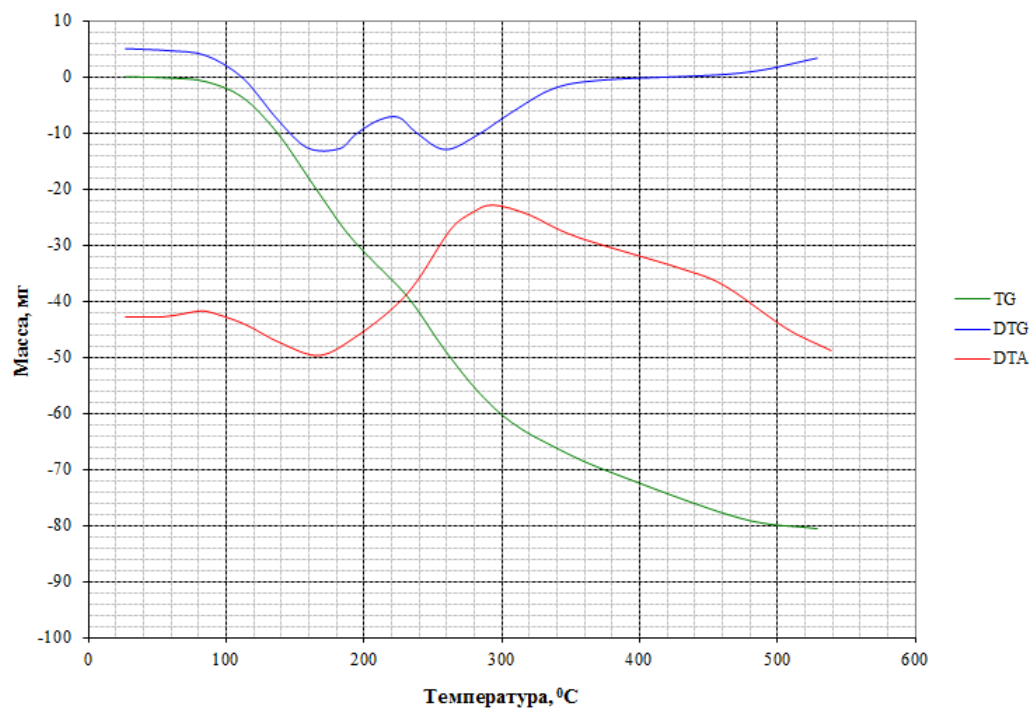


Рисунок 3.25 – Дериватограмма образца оксидного катализатора $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-4,88-II}$

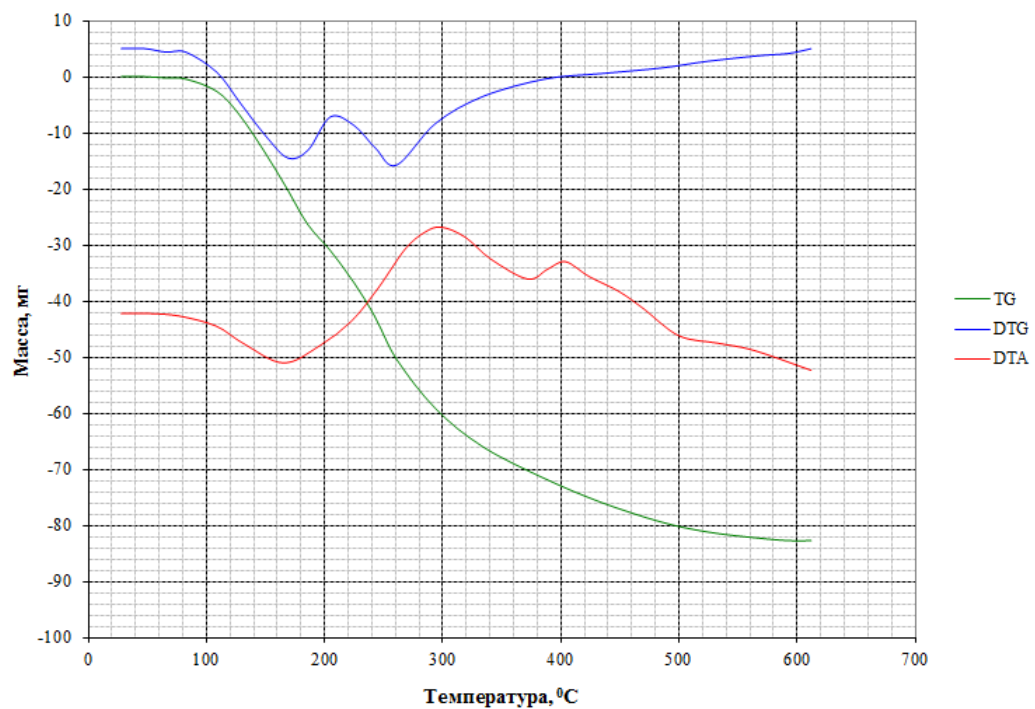


Рисунок 3.26 – Дериватограмма образца оксидного катализатора $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-6,80-II}$

3.2.2 Каталитическая активность СоМо–катализаторов с поверхностью, модифицированной фосфором из гидрофосфата аммония

Конверсия ДБТ в реакции гидрогенолиза и нафталина в реакции гидрирования представлено на рисунках 3.27 и 3.28.

В данной серии наиболее яркий положительный эффект в реакциях гидро-десульфуризации и гидрирования проявили катализаторы с самым малым содержанием фосфора на носителе (0,93 мас. %), пропитанным гидрофосфатом аммония. В то же время с увеличением содержания фосфора на носителе конверсии явно снижаются.

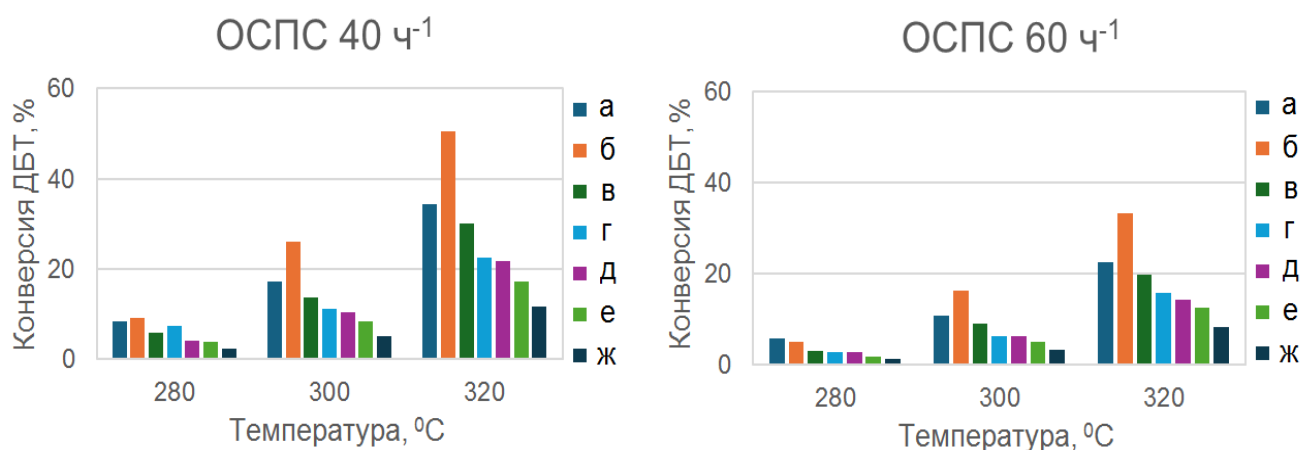


Рисунок 3.27 – Конверсия ДБТ в реакции гидрогенолиза при температуре: 280, 300, 320 °C и ОСПС=40, 60 ч⁻¹:

а – Al₂O₃-CoMoP-0, б – Al₂O₃-CoMoP-0,93-II, в – Al₂O₃-CoMoP-1,81-II, г – Al₂O₃-CoMoP-2,32-II, д – Al₂O₃-CoMoP-3,12-II, е – Al₂O₃-CoMoP-4,88-II, ж – Al₂O₃-CoMoP-6,80-II

Введение фосфора из гидрофосфата аммония в состав носителя катализатора меняет селективность маршрута протекания реакции ГДС дибензотиофена (см. таблица 3.10). 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 0,55 для катализатора Al_2O_3 -CoMoP-6,80-II при температуре 280 °С, с 3,26 до 0,55 при температуре 300 °С, с 1,22 до 0,57 при температуре 320 °С. Изменение маршрута протекания реакции свидетельствует об изменении каталитических свойств активной фазы (количества и соотношения центров гидрирования и обессеривания) катализаторов при введении в состав их носителя Р.

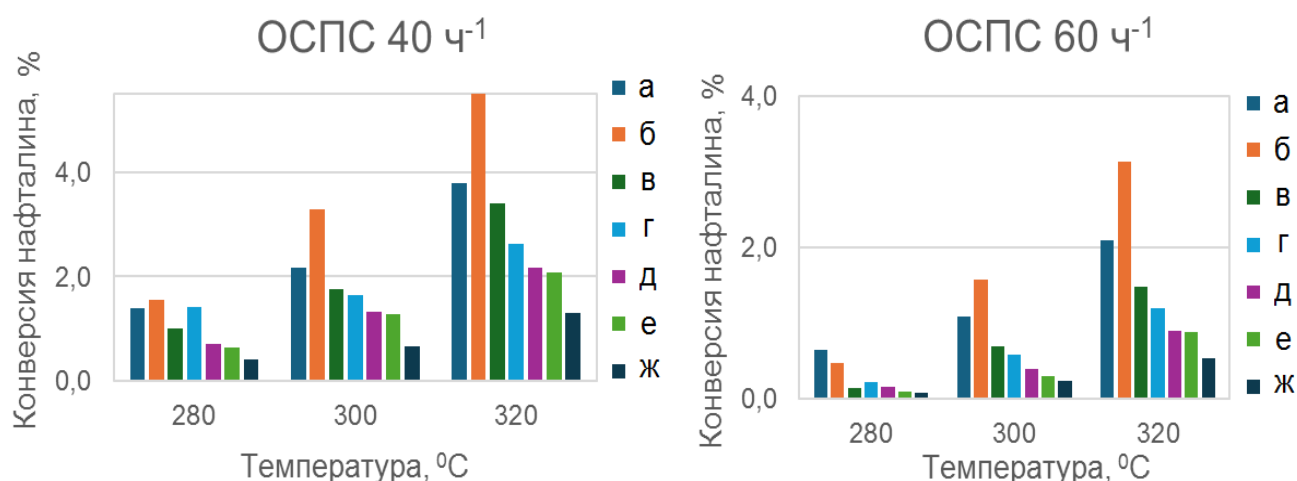


Рисунок 3.28 – Конверсия нафталина в реакции гидрирования при температуре: 280, 300, 320 °С и ОСПС=40, 60 ч⁻¹:

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

Таблица 3.10 – Зависимость показателя селективности от содержания фосфора

Катализатор	Селективность катализатора $Sel_{гид/гдс}$		
	280°С	300°С	320°С
Al_2O_3 -CoMoP-0	8,81	3,26	1,22
Al_2O_3 -CoMoP-0,93-II	0,35	0,27	0,25
Al_2O_3 -CoMoP-1,81-II	0,44	0,43	0,37
Al_2O_3 -CoMoP-2,32-II	0,33	0,74	0,52
Al_2O_3 -CoMoP-3,12-II	0,43	0,34	0,38
Al_2O_3 -CoMoP-4,88-II	0,58	0,41	0,52
Al_2O_3 -CoMoP-6,80-II	0,55	0,55	0,57

Для всех катализаторов на основе экспериментальных данных были произведены расчеты констант скоростей и энергий активации (таблица 3.11).

С увеличением содержания фосфора 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. %.

Таблица 3.11 – Кинетические характеристики синтезированных катализаторов с поверхностью, модифицированной фосфором, введенным из $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Катализатор	t, °C	$k_{\text{ГДС}} \cdot 10^4$, 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	2,2	1,6	122,3	74,0
	300	4,5	4,0		
	320	10,1	4,7		
Al ₂ O ₃ -CoMoP-0,93-II	280	2,3	1,7	134,0	104,3
	300	7,0	3,0		
	320	16,4	7,9		
Al ₂ O ₃ -CoMoP-1,81-II	280	1,3	1,2	127,1	81,2
	300	3,2	1,3		
	320	8,4	4,0		
Al ₂ O ₃ -CoMoP-2,32-II	280	1,7	1,5	92,2	106,8
	300	3,0	3,1		
	320	6,6	7,2		
Al ₂ O ₃ -CoMoP-3,12-II	280	1,0	0,8	118,3	80,5
	300	2,6	1,6		
	320	5,9	2,6		
Al ₂ O ₃ -CoMoP-4,88-II	280	0,8	0,8	113,8	77,6
	300	1,4	1,4		
	320	4,5	2,5		
Al ₂ O ₃ -CoMoP-6,80-II	280	0,7	0,5	96,8	79,1
	300	1,4	0,8		
	320	2,9	1,6		

Для реакции гидрогенолиза ДБТ при температуре 280 °C константа скорости реакции снижается в диапазоне $2,2 \cdot 10^{-4} - 0,7 \cdot 10^{-4}$ моль·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹; при температуре 300

$^{\circ}\text{C}$ константа скорости достигает максимального значения при концентрации Р равной 0,93 мас. % затем наблюдается снижение до $1,4 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ г_{кат}⁻¹ $\cdot$ ч⁻¹; при температуре 320 $^{\circ}\text{C}$ зависимость константы скорости реакции от концентрации фосфора (Р) характеризуется наличием максимума при 0,93 мас. %. При дальнейшем увеличении содержания фосфора наблюдается снижение значения константы скорости с $16,4 \cdot 10^{-4}$ до $2,9 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ г_{кат}⁻¹ $\cdot$ ч⁻¹. Для реакции гидрирования нафталина при температуре 280 $^{\circ}\text{C}$ значения констант скорости реакции находятся в интервале $1,6 \cdot 10^{-4}$ – $0,5 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ г_{кат}⁻¹ $\cdot$ ч⁻¹, при этом максимальное значение ($1,7 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ г_{кат}⁻¹ $\cdot$ ч⁻¹) наблюдается при минимальной концентрации фосфора у катализатора СоМоР-0,93-II, после чего отмечается снижение показателя констант скорости; при температуре 300 $^{\circ}\text{C}$ снижение происходит в интервале $4,0 \cdot 10^{-4}$ – $0,8 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ г_{кат}⁻¹ $\cdot$ ч⁻¹; данные, полученные при 320 $^{\circ}\text{C}$, демонстрируют немонотонное поведение константы скорости реакции, значения показателя испытывают колебания, изменяясь в интервале $1,6 \cdot 10^{-4}$ – $7,9 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ г_{кат}⁻¹ $\cdot$ ч⁻¹. Особо примечательна закономерность: с повышением температуры возрастание значений констант скоростей реакций приобретает более ярко выраженный характер.

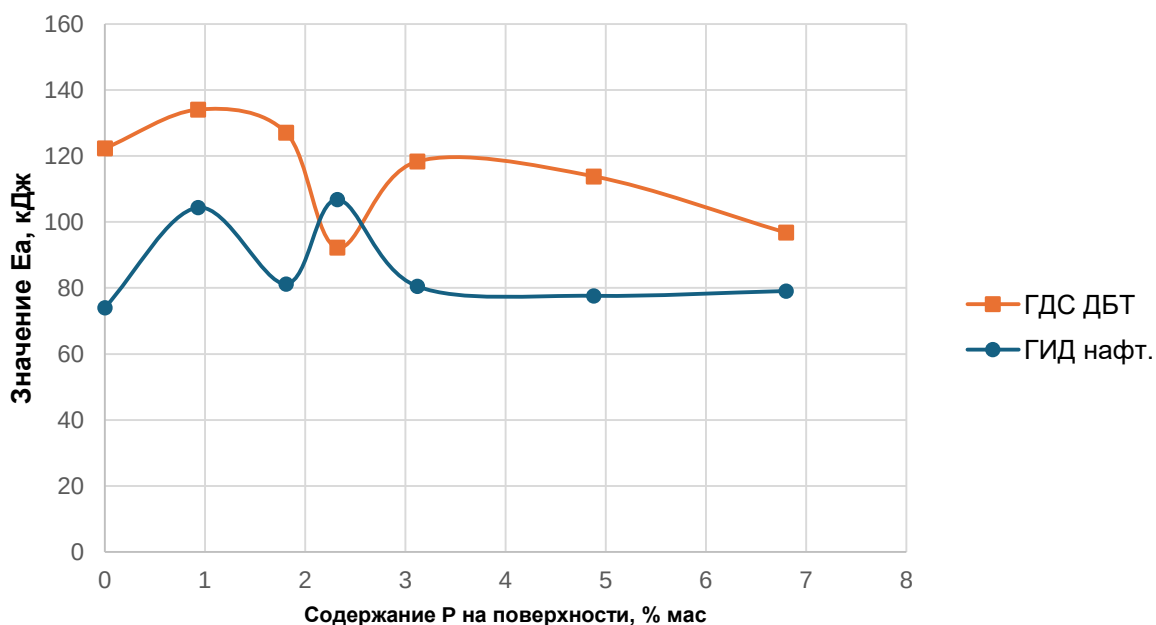


Рисунок 3.29 – Характер изменения E_a катализаторов с модифицированной Р (из $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) поверхностью от содержания фосфора

Изменения энергии активации для катализаторов с модифицированной фосфором 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 3.29). С увеличением содержания фосфора в составе образцов наблюдаемые энергии активации ГДС снижаются а ГИД колеблются вблизи отметки 80 кДж/моль. E_A в реакции ГДС ДБТ Максимальные значения E_A зафиксированы для катализаторов, содержание фосфора в которых составляет 0,93 и 1,81 мас %, в реакции ГИД нафталина – изменение значений энергий активации с увеличением содержанием фосфора в катализаторах носит немонотонный характер и варьируется в пределах 74,0–106,8 кДж/моль без ярко выраженной зависимости.

Выводы к главе 3.

1. Установлено, что введение фосфора в состав носителей катализаторов гидроочистки оказывает влияние на физико-химические свойства носителя: текстурные характеристики (низкотемпературная адсорбция азота), кислотные свойства по данным термопрограммируемой десорбции аммиака и ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина, ИК-спектры и каталитические свойства нанесенных СоМо–катализаторов, полученных на основе модифицированных носителей.

2. Показано, что с увеличением содержания фосфора в составе образцов носителей катализаторов изменяются текстурные характеристики, претерпевают значительные изменения кислотные свойства. В среднем снижаются значения удельных констант скоростей реакций при температуре 320 °С с $10,1 \cdot 10^{-4}$ моль·г⁻¹·ч⁻¹ до $2,9 \cdot 10^{-4}$ моль·г⁻¹·ч⁻¹ для ГДС ДБТ и с $4,7 \cdot 10^{-4}$ моль·г⁻¹·ч⁻¹ до

$1,6 \cdot 10^{-4}$ моль·г⁻¹·ч⁻¹ для ГИД нафталина, за исключением максимумов активности в случае с модификацией ортофосфорной кислотой – это концентрации Р на поверхности равные 0,93 мас. % и 6,80 мас. % (при повышении температуры процесса), и в случае гидрофосфата аммония только 0,93 мас. %. Так же добавление фосфора в состав носителя приводит к повышению относительной скорости протекания реакции ГДС ДБТ по маршруту прямого обессеривания.

3. Показано, что модификация носителя катализатора фосфором не приводит к приросту конверсии в реакциях гидродесульфуризации ДБТ и гидрирования нафталина при температуре процесса ниже 300 °С, по сравнению с образцом катализатора, немодифицированным фосфором. Ведение процессов гидродесульфуризации ДБТ и гидрирования нафталина в присутствии катализаторов, модифицированных фосфором, при температуре ниже 300 °С нецелесообразно.

ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ПРЕКУРСОРА ФОСФОРА НА ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИБЕНЗОТИОФЕНА И НАФТАЛИНА В ПРИСУТСТВИИ ХИНОЛИНА НА CoMo –КАТАЛИЗАТОРАХ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

4.1. Сравнительная характеристика физико–химических свойств носителей и CoMo –катализаторов с поверхностью, модифицированной фосфором из ортофосфорной кислоты и гидрофосфата аммония

В данной главе приведена сравнительная характеристика физико–химических свойств синтезированных носителей и катализаторов разных серий с целью выявления влияния на них используемого прекурсора фосфора.

Состав и текстурные характеристики приготовленных модифицированных носителей двух серий приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1–Сравнительная характеристика синтезированных носителей

Название	Содержание фосфора, мас. %	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	Средний D пор, нм
Alumac-3	0,00	309	0,83	10,7
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P-0,93-I} /$ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P-0,93-II}$	0,93	276 / 276	0,75 / 0,76	10,9 / 11,0
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P-1,81-I} /$ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P-1,81-II}$	1,81	269 / 255	0,75 / 0,72	11,2 / 11,3
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P-2,32-I} /$ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P-2,32-II}$	2,32	259 / 242	0,74 / 0,70	11,4 / 11,6
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P-3,12-I} /$ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P-3,12-II}$	3,12	244 / 230	0,75 / 0,71	12,3 / 12,3
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P-4,88-I} /$ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P-4,88-II}$	4,88	220 / 206	0,70 / 0,58	12,7 / 11,3
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P-6,80-I} /$ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P-6,80-II}$	6,80	184 / 170	0,56 / 0,49	12,2 / 11,5

На рисунке 4.1 представлено сравнение кривых распределения пор по размерам для носителей разных серий с концентрациями фосфора на поверхности 0,93 мас. %, 3,12 мас. %, 6,80 мас. %.

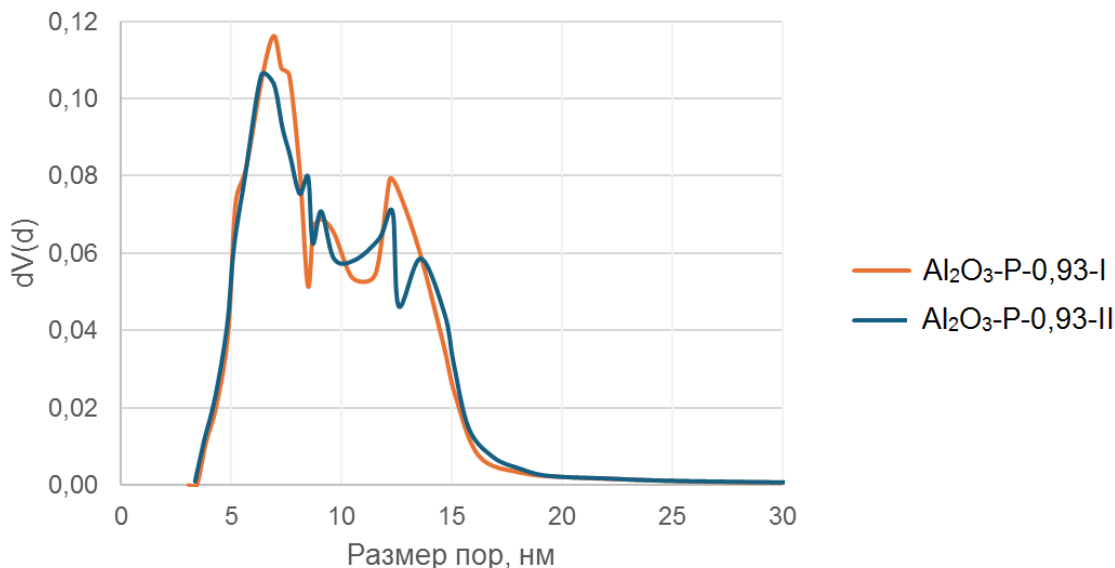


Рисунок 4.1 – Распределение пор по размерам для синтезированных носителей с концентрациями фосфора на поверхности 0,93 мас. %

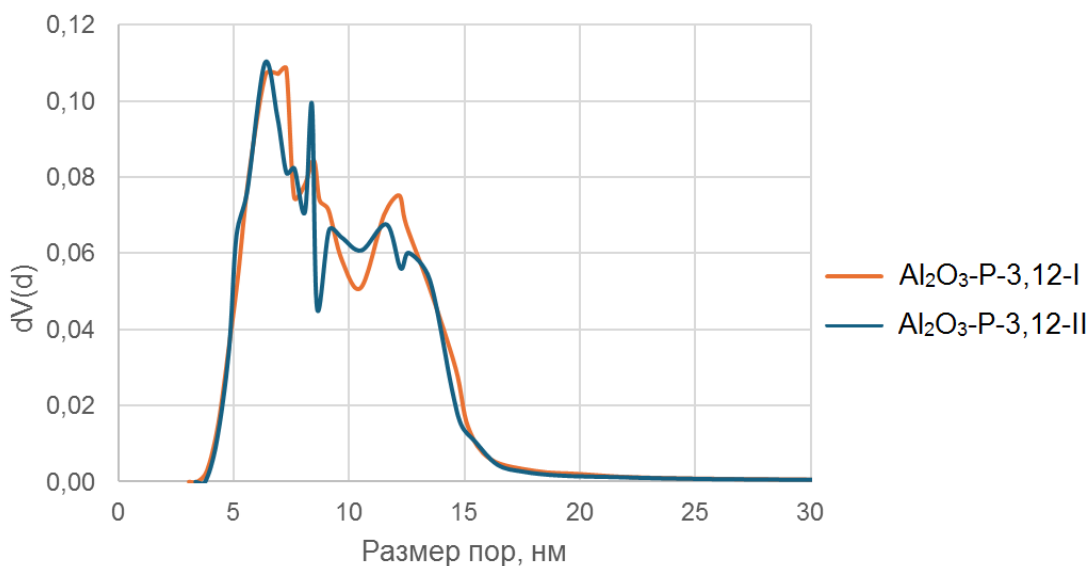


Рисунок 4.2 – Распределение пор по размерам для синтезированных носителей с концентрациями фосфора на поверхности 1,81 мас. %

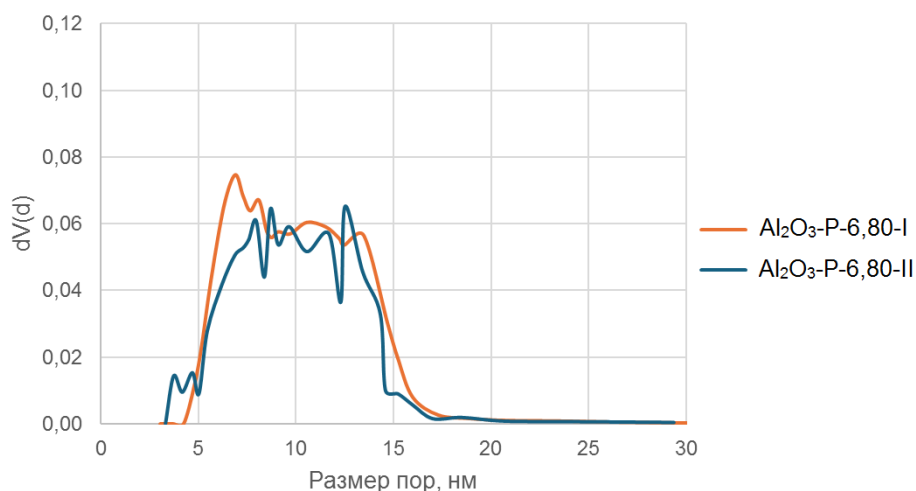


Рисунок 4.3 – Распределение пор по размерам для синтезированных носителей с концентрациями фосфора на поверхности 6,80 мас. %

Анализируя представленные в таблице 4.1 и на рисунках 4.1 – 4.3 данные текстурных характеристик, полученных на носителях обеих серий, с аналогичными данными для носителя Alumac-3, можно отметить следующее:

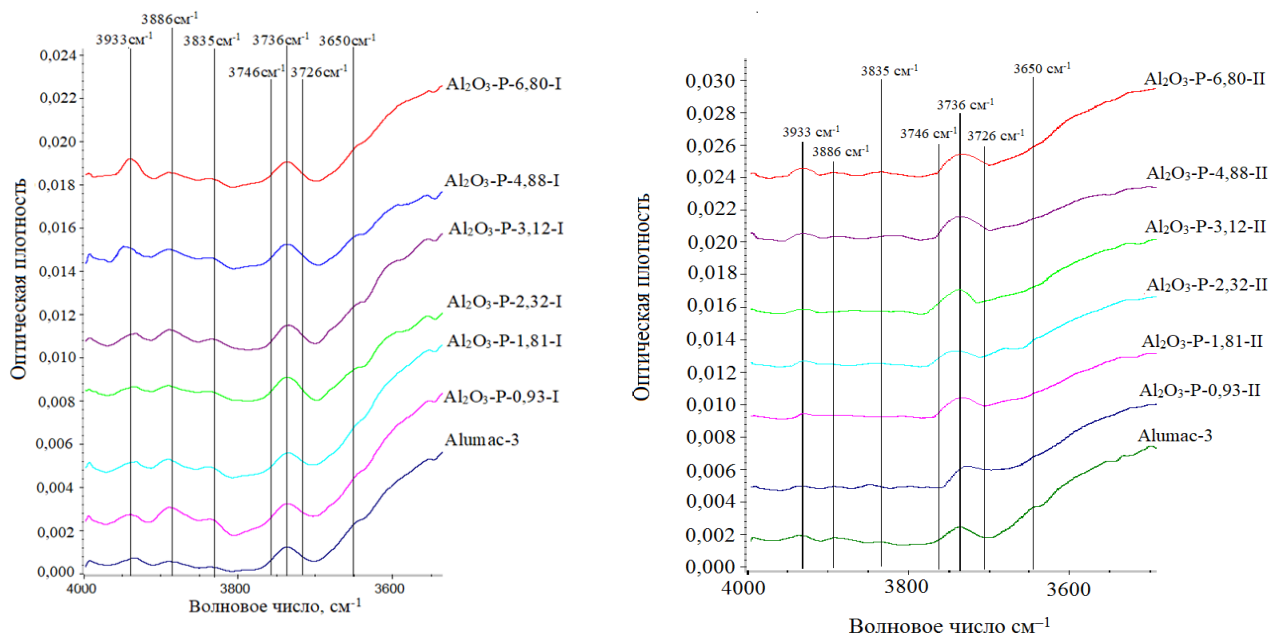
- с увеличением содержания фосфора на носителе увеличивается значения среднего диаметра пор, причем у образцов, пропитанных фосфорной кислотой, изменение данного показателя наиболее ярко выражено;
- с увеличением содержания фосфора на носителе снижаются значения объёма пор, данная тенденция наиболее заметна у образцов пропитанных гидрофосфатом аммония;
- с увеличением содержания фосфора на носителе существенно снижаются значения удельной площади поверхности, причем у образцов, пропитанных гидрофосфатом аммония данное изменение наиболее заметно.

При этом характер распределения пор по размерам для обеих серий остается аналогичным.

Сравнение общего вида снятых ИК–спектров для обеих серий показало, что основное отличие заключается в наличии полосы 1550 см^{-1} соответствующей кати-

ону аммония у образцов пропитанных гидрофосфатов аммония. Интенсивность полос поглощения соответствующих колебаниям связей Р–О наращивает свою интенсивность примерно в равной степени для обеих серий.

Наибольший интерес представляет сравнение спектров в диапазоне волновых чисел 3800–3500 см^{-1} на рисунке 4.4.



ИК-спектры носителей, модифицированные



ИК-спектры носителей, модифицированные

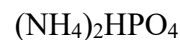


Рисунок 4.4 – Сравнение ИК–спектров носителей, модифицированных фосфором из H_3PO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в диапазоне 4000–3500 см^{-1}

ИК-полосы 3730, 3690, 3680, 3670, 3640 и 3580 см^{-1} можно отнести к поверхностным ОН-группам из модели, разработанной Динем и др. [168]. Широкая полоса при 3580 см^{-1} в спектре может быть отнесена к присутствию водородных связей [152]. Полоса 3680 см^{-1} приписывается образованию групп Р–ОН. Наличие в ИК-спектре полосы при 3794 см^{-1} также может быть объяснено присутствием фазы AlPO_4 . Действительно, Пери [172] приписал очень интенсивную полосу поглощения при 3800 см^{-1} гидроксильным группам, связанным с тетраэдрическим строением AlPO_4 аэрогеля, высушенного при 600 °С. При высоких концентрациях фосфора эти ОН-группы вносят вклад в сигнал 3794 см^{-1} .

Для образцов пропитанных гидрофосфатом аммония и ортофосфорной кислотой хорошо заметны различия в ИК–спектрах, снятых в диапазоне 3800–3500 см⁻¹. Данное отличие, по–видимому, можно объяснить разным взаимодействием веществ–прекурсоров фосфора с поверхностными ОН–группами на поверхности оксида алюминия.

На рисунке 4.5 представлены кривые адсорбции аммиака для носителей с наименьшими концентрациями фосфора на поверхности (0,93 мас. %).

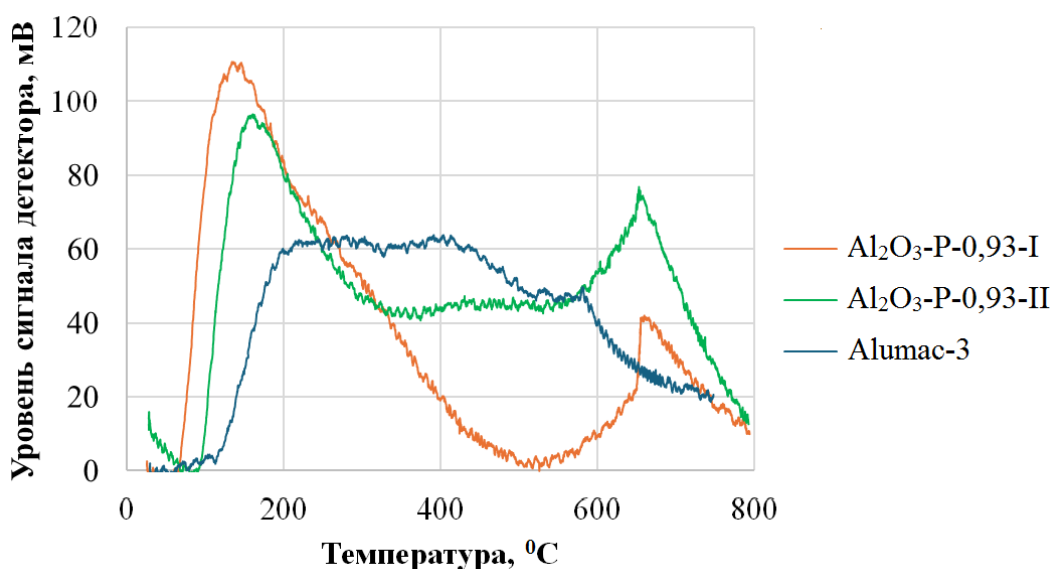


Рисунок 4.5–Кривые ТПД для образцов с содержанием фосфора 0,93 мас. %

Из рисунка 4.5 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 °C.

Количественная оценка кислотных свойств синтезированных носителей приведена в таблице 4.2.

Таблица 4.2—Кислотные характеристики синтезированных носителей образцов с содержанием фосфора 0,93 мас. %

Катализатор	Содержание Р, мас. %	Температура, °C	Количество центров	
			мкмоль/г	%
Alumac-3	0,00	219	583	70,75
		577	241	29,24
Al ₂ O ₃ -P-0,93-I	0,93	134	633	80,15
		655	157	19,85
Al ₂ O ₃ -P-0,93-II	0,93	167	368	44,89
		652	452	55,11

Анализируя данные из таблицы 4.2. можно сделать вывод о значительном изменении в распределении кислотных центров по силе, особенно данное изменение ярко проявляется при сравнении модифицированных образцов, в которых фосфор был введен из разных предшественников, а так же при сравнении образца, пропитанного гидрофосфатом аммония, с исходным оксидом алюминия. По сравнению с исходным носителем, у модифицированных носителей происходит смещение пиков низкотемпературных кислотных центров в область низких температур на 50 – 80 °C, а смещение пиков высокотемпературных кислотных центров происходит в область высоких температур примерно на 80 °C. В исходном носителе и носителе, модифицированном фосфором из фосфорной кислоты, наибольшую долю от общего числа составляют низкотемпературные кислотные центры. При модификации носителя фосфором из гидрофосфата аммония соотношение низко- и высокотемпературных кислотных центров меняется в сторону большего количества высокотемпературных кислотных центров.

В то же время различное распределение кислотных центров по силе приводит к разному взаимодействию активных компонентов с носителем. Так из источника [178] следует, что наличие большого количества высокотемпературных кис-

лотных центров приводит к достаточно сильному взаимодействию носителя с активными металлами, способствующее образованию CoMoS-фазы I типа, которая в свою очередь менее активна, чем CoMoS-фазы II типа.

Напротив, наличие большого количества низкотемпературных кислотных центров или смещение пиков кислотных центров в сторону низких температур способствует образованию CoMoS-фазы II типа, что приводит к повышению ГДС и ГИД-активности катализаторов.

Исходя из вышесказанного, а так же анализируя данные на рисунке 4.5 и сопоставляя их с результатами каталитических испытаний, представленные на рисунках 4.8-4.9, действительно наблюдается взаимосвязь между распределением кислотных центров в зависимости от силы по данным ТПД аммиака и каталитической активностью представленных образцов в реакции ГДС ДБТ. Так повышение ГДС-активности образцов, содержащих фосфор в количестве 0,93 мас. %, введённого как из фосфорной кислоты, так и из гидрофосфата аммония, сопровождается смещением пиков низкотемпературных кислотных центров в сторону меньших температур.

На рисунке 4.6 представлены кривые адсорбции аммиака для носителей с промежуточной концентрациями фосфора на поверхности (3,12 мас. %).

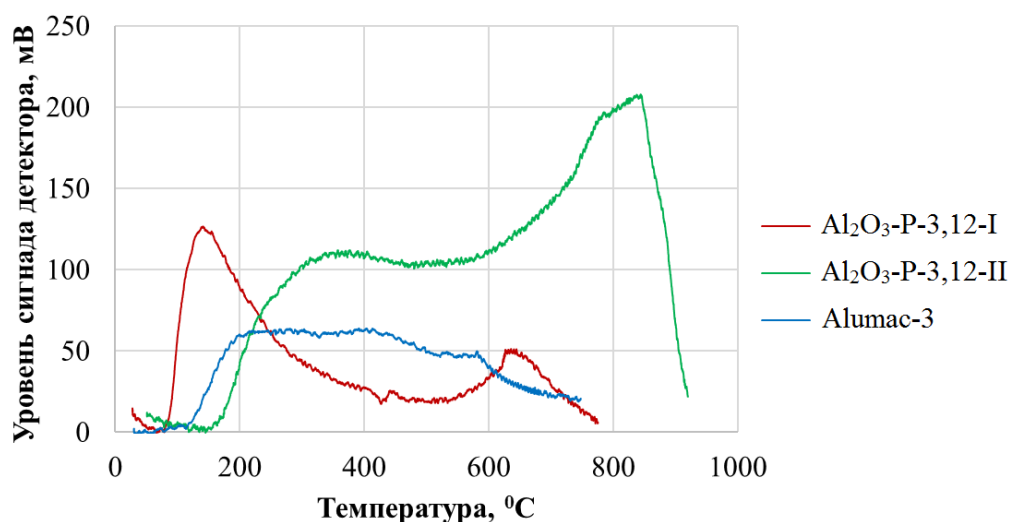


Рисунок 4.6 – Кривые ТПД для образцов с содержанием фосфора 3,12 мас. %

Анализируя графические данные, приведенные на рисунке 4.6, можно сделать следующий вывод: относительно исходного модифицируемого носителя синтезированные образцы имеют более ярко выражены 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.

Количественная оценка кислотных свойств синтезированных носителей приведена в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Кислотные характеристики синтезированных носителей с содержанием фосфора 3,12 мас. %

Катализатор	Содержание Р, мас. %	Температура, °С	Количество центров	
			мкмоль/г	%
Alumac-3	0,00	219	583	70,75
		577	241	29,24
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P-3,12-I}$	3,12	140	559	65,82
		627	290	34,18
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P-3,12-II}$	3,12	330	877	27,69
		708	2292	72,30

Сравнивая модифицируемые образцы между собой, и опираясь на графические данные из рисунка 4.6, а также данные по количественным характеристикам, приведенным в таблице 4.3, можно сделать следующие выводы: образец, модифицированный гидрофосфатом аммония, имеет значительно большую общую кислотность, чем образец, модифицируемый ортофосфорной кислотой; также, что особо примечательно, модифицированные образцы имеют совершенно противоположное распределение кислотных центров по силе.

Сопоставляя данные кривых ТПД аммиака носителей с концентрацией фосфора на поверхности равной 3,12 мас. % с результатами каталитических испытаний

катализаторов (см. рисунки 4.10 - 4.11), синтезированных на их основе, можно отметить, что несмотря на разное распределение кислотных центров по силе у синтезированных носителей, катализаторы, приготовленные на их основе, показывают снижение ГДС и ГИД-активности по отношению к немодифицированному катализатору.

В случае с образцом, где прекурсором фосфора является гидрофосфат аммония, снижение каталитической активности СоМо-катализатора вполне может быть обусловлено повышением кислотности его носителя по данным ТПД аммиака. Данное повышение кислотности выражено как смещением пиков кислотных центров в сторону более высоких температур, так и увеличением общей кислотности (см. таблицу 4.3) по отношению к немодифицированному фосфором образцу сравнения.

Однако, распределение кислотных центров по силе образца с концентрацией фосфора 3,12 мас. %, введенного из фосфорной кислоты, больше схоже на таковое для образцов с концентрацией фосфора на поверхности, равной 0,93 мас. % (см. рисунок 4.5). Сравнительный анализ количества кислотных центров выявил следующие закономерности: для образца с концентрацией фосфора 0,93 мас. % зафиксировано незначительное снижение общего количества кислотных центров относительно образца сравнения; для образца с содержанием фосфора 3,12 мас. % отмечено небольшое увеличение количества кислотных центров по сравнению с исходным оксидом алюминия. Данные представлены в таблицах 4.2–4.3.

На рисунке 4.7 представлены кривые адсорбции аммиака для носителей с промежуточной концентрациями фосфора на поверхности (6,80 мас. %).

Как видно из рисунка 4.7 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, что видно из графических и табличных данных количественных характеристик кислотных центров, приведенных в таблице 4.4.

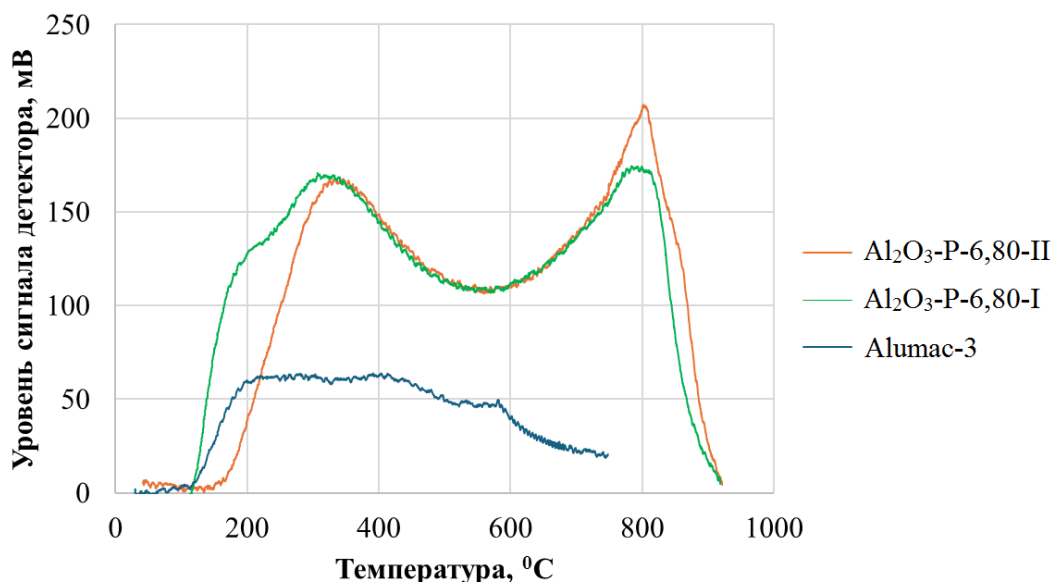


Рисунок 4.7 – Кривые ТПД для образцов с содержанием фосфора 6,80 мас. %

Таблица 4.4 – Кислотные характеристики синтезированных носителей

Катализатор	Содержание P, мас. %	Температура, °C	Количество центров	
			мкмоль/г	%
Alumac-3	0,00	219	583	70,75
		577	241	29,24
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P-6,80-I}$	6,80	334	1688	55,35
		780	1362	44,65
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P-6,80-II}$	6,80	351	1424	43,40
		729	1857	56,60

Как видно из данных таблицы 4.4 введение фосфора в состав носителя в количестве 6,80 мас. % из разных прекурсоров приводит к увеличению количества кислотных центров у модифицированных носителей по отношению к исходному

оксиду алюминия. При этом значительное изменение претерпевает характер распределения кислотных центров по силе, в носителе, модифицированном фосфором из фосфорной кислоты наблюдается преобладание среднетемпературных кислотных центров, в то же время в носителе, модифицированного фосфором из гидрофосфата аммония, преобладают высокотемпературные кислотные центры.

Сопоставляя данные кривых ТПД аммиака носителей с концентрацией фосфора на поверхности равной 6,80 мас. % с результатами каталитических испытаний катализаторов (рисунок 4.12 – 4.13) синтезированных на их основе, можно отметить, что при идентичном распределении кислотных центров по силе у синтезированных носителей, катализаторы, приготовленные на их основе, показывают по отношению к немодифицированному CoMo-катализатору противоположные изменения ГДС и ГИД-активности. В случае с образцом, где прекурсором фосфора является гидрофосфат аммония, снижение каталитической активности может быть обусловлено повышением кислотности его носителя по данным ТПД аммиака. Данное повышение кислотности выражено как смещением пиков кислотных центров в сторону более высоких температур, так и значительного увеличения общего количества кислотных центров (см. таблицу 4.4).

Однако, при аналогичном распределении кислотных центров по силе у образца носителя с концентрацией фосфора 6,80 мас. %, введенного из фосфорной кислоты, наблюдается повышение каталитической активности в реакциях ГИД и ГДС при увеличении температуры процессов.

В таблице 4.5 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 4.5, 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 .

Таблица 4.5 – Сравнительная характеристика количества кислотных центров Льюиса и Бренстеда носителей по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина

Носитель	Температура, °C	B, мкмоль/г	L, мкмоль/г
Alumac-3	150	0	240
	200	0	238
	250	0	155
	300	0	110
	350	0	74
	400	0	57
Al_2O_3 -P0,93-I/ Al_2O_3 -P0,93-I	150	0	350/263
	200	0	256/192
	250	0	180/127
	300	0	140/88
	350	0	106/65
	400	0	75/44
Al_2O_3 -P-1,81-I/ Al_2O_3 -P-1,81-II	150	0	347/246
	200	0	235/154
	250	0	146/96
	300	0	98/57
	350	0	73/30
	400	0	55/25
Al_2O_3 -P-2,32-I/ Al_2O_3 -P-2,32-II	150	0	375/292
	200	0	251/198
	250	0	187/130
	300	0	146/88
	350	0	104/70
	400	0	51/52
Al_2O_3 -P-3,12-I/ Al_2O_3 -P-3,12-II	150	0	285/168
	200	0	169/114
	250	0	114/86
	300	0	67/61
	350	0	40/40
	400	0	28/27
Al_2O_3 -P-4,88-I/ Al_2O_3 -P-4,88-II	150	0	252/182
	200	0	155/119
	250	0	101/78
	300	0	64/57

	350	0	54/44
	400	0	35/22

Продолжение таблицы 4.5

Носитель	Температура, °С	В, мкмоль/г	L, мкмоль/г
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P-6,80-I/ Al}_2\text{O}_3\text{-P-6,80-II}$	150	0	164/140
	200	0	104/90
	250	0	65/57
	300	0	42/41
	350	0	25/21
	400	0	13/17

Примечание – Количество кислотных центров Бренстеда (В) находится ниже предела обнаружения, обеспечиваемого методикой определения, поэтому количественная характеристика не поддаётся анализу.

4.2. Сравнительная характеристика каталитической активности СоМо–катализаторов с поверхностью, модифицированной фосфором из ортофосфорной кислоты и гидрофосфата аммония

Сравнение каталитической активности синтезированных катализаторов разных серий осуществляли по конверсии дибензотиофена (ДБТ) и нафталина. На рисунках 4.8 – 4.9 представлено сравнение конверсий ДБТ и нафталина для катализаторов с содержанием фосфора 0,93 мас. %.

Из приведённых данных видно, что во всем диапазоне температур наибольшей гидродесульфуризирующей активностью обладает катализатор $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-СоМоР-0,93-II}$, прекурсором фосфора в котором является гидрофосфат аммония. Для конверсии нафталина наблюдается та же зависимость, что и для ДБТ при ОСПС 40 ч⁻¹, но при ОСПС 60 ч⁻¹ модифицированные катализаторы не имеют преимуществ перед немодифицированным аналогом.

На рисунках 4.10 и 4.11 представлено сравнение конверсий ДБТ и нафталина для катализаторов с содержанием фосфора 3,12 мас. %. В отличие от катализаторов с содержанием фосфора 0,93 мас. %, как в случае конверсии ДБТ так и нафталина, катализатор, прекурсором фосфора, в котором является H_3PO_4 , показывает в целом

более высокие значения конверсий, чем соответствующий катализатор, пропитанный гидрофосфатом аммония. Однако модифицированные образцы все же уступают в своей активности исходному немодифицированному фосфором образцу.

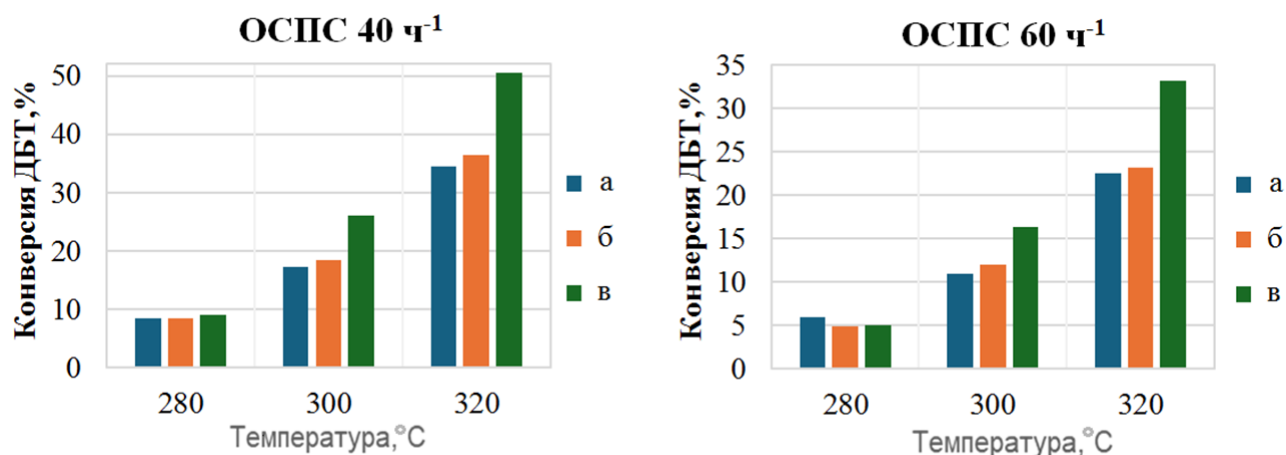


Рисунок 4.8 – Зависимость конверсий ДБТ от температуры на катализаторах с содержанием фосфора 0,93 мас. %:

а – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-0}$, б – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-0,93-I}$, в – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-0,93-II}$

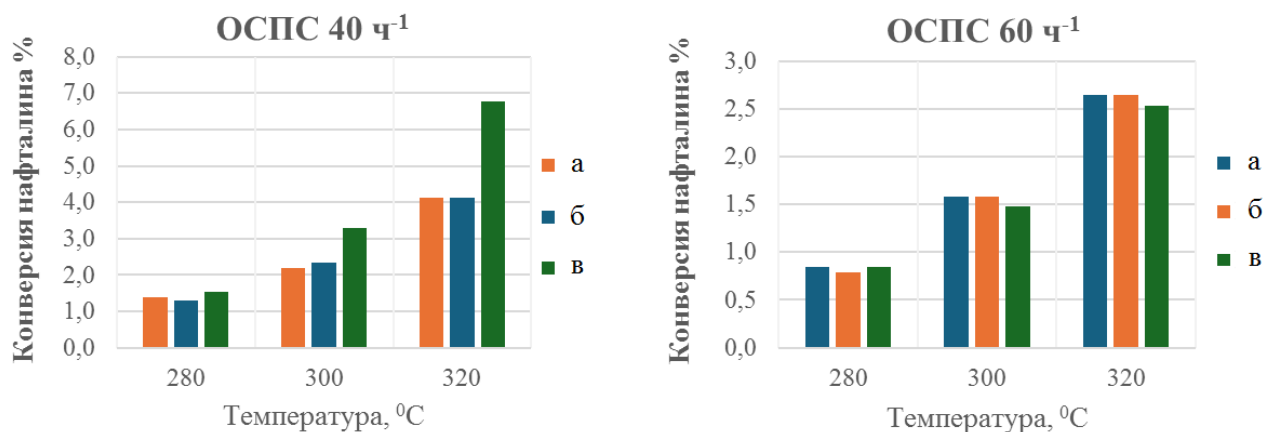


Рисунок 4.9 – Зависимость конверсий нафталина от температуры на катализаторах с содержанием фосфора 0,93 мас. %:

а – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-0}$, б – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-0,93-I}$, в – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-0,93-II}$

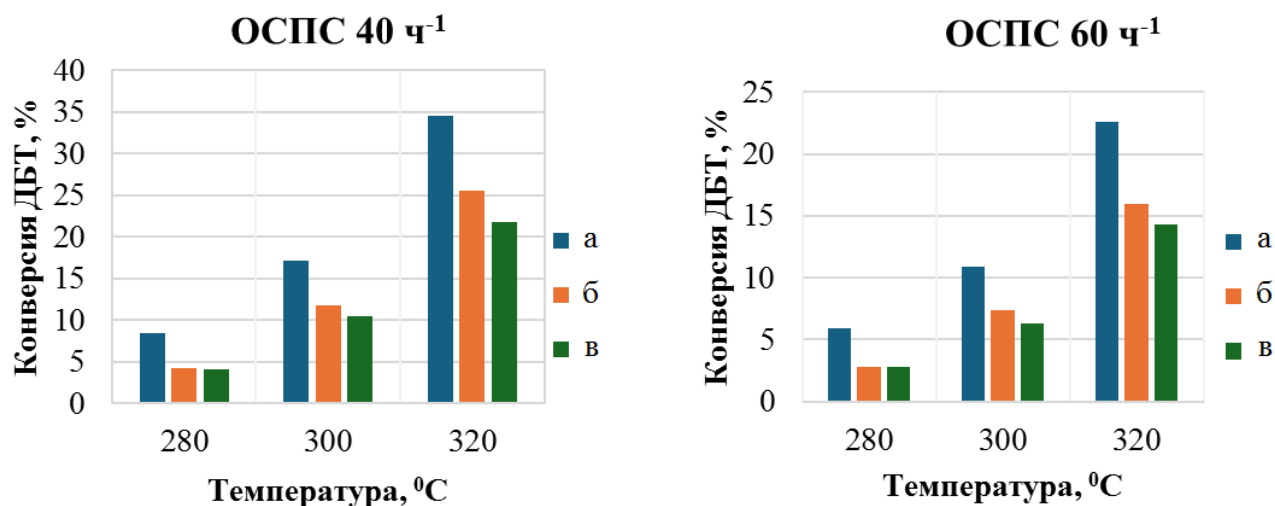


Рисунок 4.10 – Зависимость конверсий ДБТ от температуры на катализаторах с содержанием фосфора 3,12 мас. %:

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

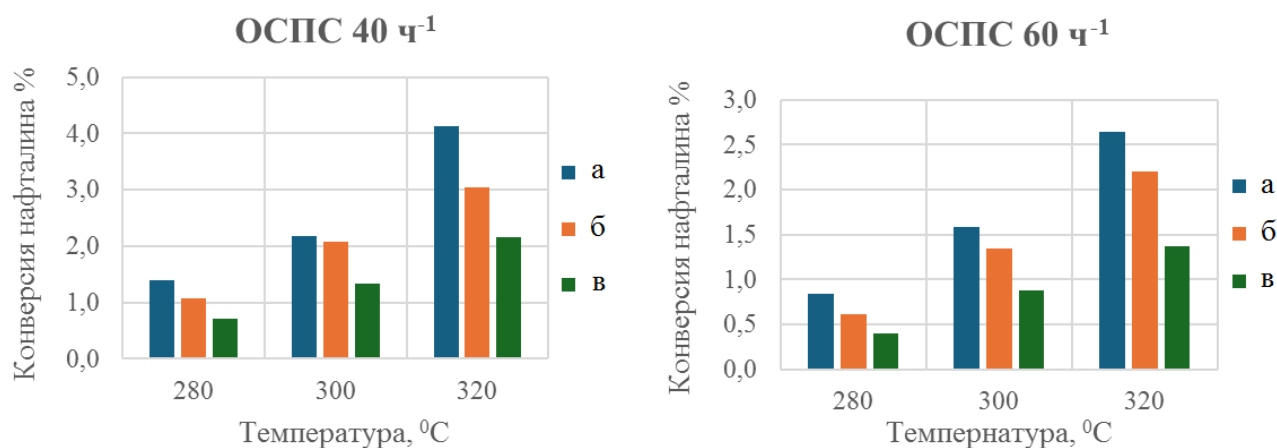


Рисунок 4.11 – Зависимость конверсий нафталина от температуры на катализаторах с содержанием фосфора 3,12 мас. %:

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

На рисунках 4.12 и 4.13 представлено сравнение конверсий ДБТ и нафталина для катализаторов с содержанием Р 6,80 мас. %. Из рисунка видно, что наибольшей гидродесульфуризирующей и гидрирующей активностью обладает ка-

тализатор, пропитанный ортофосфорной кислотой. Причем его активность значительно возрастает с ростом температуры, обгоняя по своей активности немодифицированный фосфором образец сравнения, при температуре 320 °С.

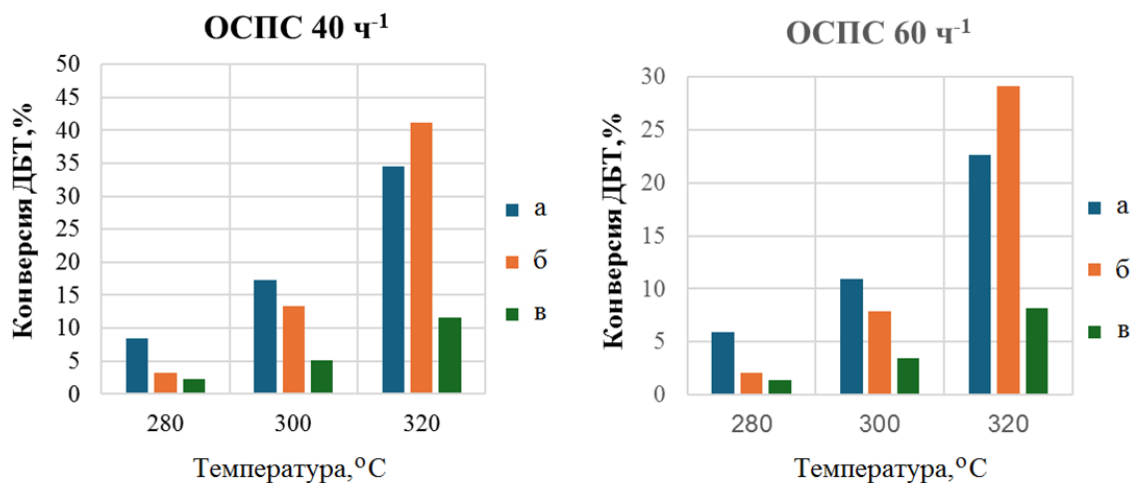


Рисунок 4.12 – Зависимость конверсий ДБТ от температуры на катализаторах с содержанием фосфора 6,80 мас. %:

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

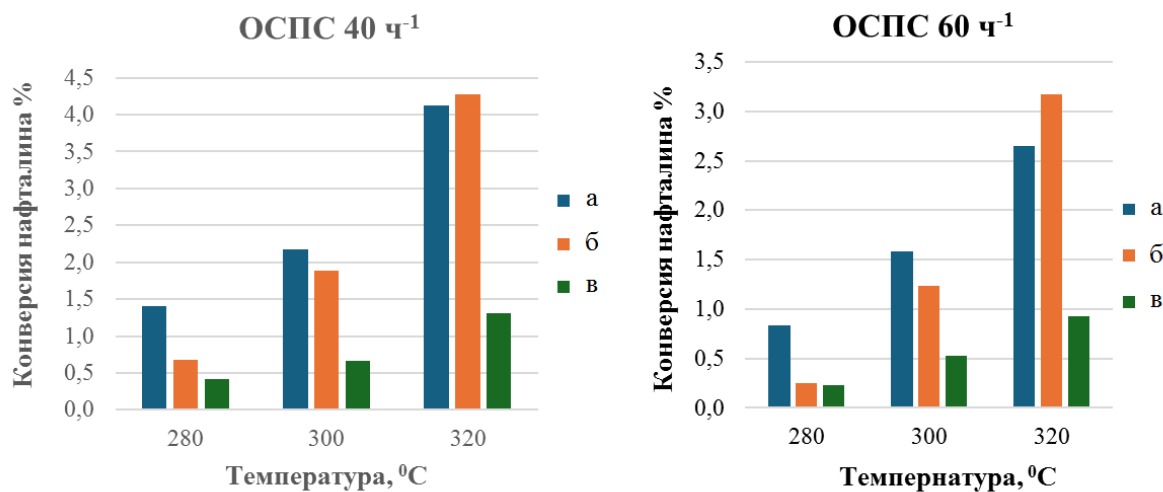


Рисунок 4.13. Зависимость конверсий нафталина от температуры на катализаторах с содержанием фосфора 6,80 мас. %:

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

Введение фосфора из фосфорной кислоты равно, как и из гидрофосфата аммония в состав носителя катализатора меняет селективность маршрута протекания реакции ГДС дибензотиофена (см. таблица 4.6). 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 0,39 и 0,55 для катализаторов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-6,80-I}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-6,80-II}$ соответственно при температуре 280°C, с 3,26 до 0,22 и 0,55 для катализаторов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-6,80-I}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-6,80-II}$ соответственно при температуре 300°C, с 1,22 до 0,13 и 0,67 для катализаторов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-6,80-I}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-6,80-II}$ соответственно при температуре 320°C.

Таблица 4.6 – Сравнение зависимости показателя селективности от содержания фосфора в разных сериях

Катализатор	Селективность катализатора $Sel_{\text{Гид/ГДС}}$		
	280°C	300°C	320°C
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-0}$	8,81	3,26	1,22
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-0,93-I}$ / $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-0,93-II}$	0,37 / 0,35	0,40 / 0,27	0,31 / 0,25
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-1,81-I}$ / $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-1,81-II}$	0,54 / 0,44	0,38 / 0,43	0,34 / 0,37
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-2,32-I}$ / $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-2,32-II}$	0,46 / 0,33	0,41 / 0,74	0,38 / 0,52
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-3,12-I}$ / $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-3,12-II}$	0,52 / 0,43	0,42 / 0,34	0,38 / 0,38
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-4,88-I}$ / $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-4,88-II}$	1,28 / 0,58	0,35 / 0,41	0,30 / 0,52
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-6,80-I}$ / $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-6,80-II}$	0,39 / 0,55	0,22 / 0,55	0,13 / 0,67

Так же из табличных данных видно отличие, заключающееся в увеличении скорости реакции прямого обессеривания ДБТ с ростом температуры процесса для

катализаторов, модифицированных фосфорной кислотой, в то время, как данная зависимость для катализаторов, пропитанных гидрофосфатом аммония, неочевидна. В обоих случаях наблюдается изменение хода реакции, что указывает на трансформацию каталитических свойств активной фазы, а именно, на изменение количества и соотношения центров гидрирования и обессеривания при введении фосфора в состав носителя катализатора.

В таблице 4.7 представлена сравнительная характеристика кинетических характеристик катализаторов с модифицированной фосфором поверхностью, введённого из H_3PO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Таблица 4.7 – Сравнение кинетических характеристик синтезированных катализаторов с поверхностью, модифицированной фосфором, введенным из H_3PO_4
 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Катализатор	t, °C	$k_{\text{ГДС}} \cdot 10^4$, моль·г ⁻¹ ·ч ⁻¹	$k_{\text{ГИД}} \cdot 10^4$, моль·г ⁻¹ ·ч ⁻¹	E_a , кДж/моль	
				ГДС ДБТ	ГИД нафт.
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-0}$	280	2,2	1,6	122,3	74,0
	300	4,5	4,0		
	320	10,1	4,7		
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-0,93-I} /$ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-0,93-II}$	280	2,1 / 2,3	1,6 / 1,7	116,3 / 134,0	77,7 / 104,3
	300	4,6 / 7,0	2,9 / 3,0		
	320	10,7 / 16,4	5,0 / 7,9		
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-1,81-I} /$ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-1,81-II}$	280	1,7 / 1,3	1,4 / 1,2	109,5 / 127,1	90,9 / 81,2
	300	4,5 / 3,2	3,1 / 1,3		
	320	9,9 / 8,4	5,3 / 4,0		
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-2,32-I} /$ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-2,32-II}$	280	1,5 / 1,7	1,6 / 1,5	141,8 / 92,2	65,6 / 106,8
	300	3,4 / 3,0	2,4 / 3,1		
	320	7,9 / 6,6	4,2 / 7,2		
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-3,12-I} /$ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-3,12-II}$	280	1,0 / 1,0	1,3 / 0,8	141,1 / 118,3	119,2 / 80,5
	300	2,9 / 2,6	2,5 / 1,6		
	320	6,9 / 5,9	3,8 / 2,6		
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-4,88-I} /$ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-4,88-II}$	280	1,0 / 0,8	0,9 / 0,8	127,7 / 113,8	89,4 / 77,6
	300	2,9 / 1,4	2,9 / 1,4		
	320	6,5 / 4,5	3,3 / 2,5		
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-6,80-I} /$ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoMoP-6,80-II}$	280	0,8 / 0,7	0,9 / 0,5	168,9 / 96,8	128,9 / 79,1
	300	3,2 / 1,4	2,2 / 0,8		
	320	12,3 / 2,9	5,3 / 1,6		

Из табличных данных 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. %.

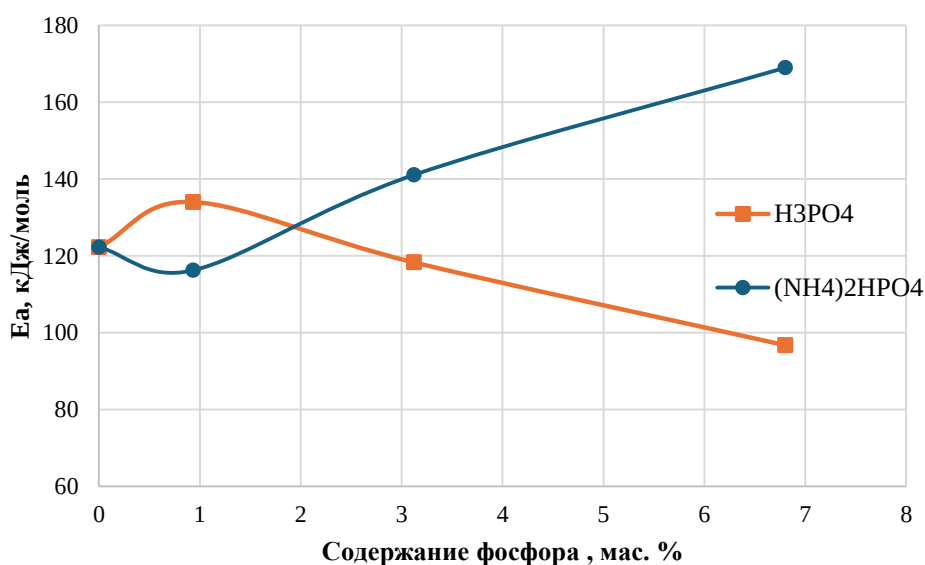


Рисунок 4.14 – Зависимость изменения энергии активации от содержания фосфора в образцах разных серий

На рисунке 4.14 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 к главе 4.

1. Модификация носителей CoMo–катализаторов, осуществляемая с помощью прекурсоров фосфора: фосфорная кислота и гидрофосфат аммония, меняет текстурные характеристики и кислотность носителя. Используя методы ИК-спектроскопии было выявлено влияние природы прекурсоров фосфора на состав носителя. Закономерности изменения текстурных характеристик носителей, модифицированных с использованием различных предшественников фосфора, имеют схожий характер. Однако, образцы, пропитанные гидрофосфатом аммония, имеют более ярко выраженную тенденцию к изменению своих текстурных свойств.

2. В ходе эксперимента было установлено снижение значений удельных констант скоростей реакций ГДС ДБТ и ГИД нафталина, за исключением максимумов активности для катализаторов обеих серий при концентрации фосфора 0,93 % мас. и для катализатора с содержанием фосфора 6,80 мас. %, введённого из ортофосфорной кислоты, при температуре 320 °С. Так же добавление фосфора в состав носителя также приводит к повышению относительной скорости протекания реакции ГДС ДБТ по маршруту прямого обессеривания.

3. Сравнение проведённых каталитических испытаний для двух серий катализаторов показало, что использование гидрофосфата аммония в процессе модификации носителей катализаторов фосфором является эффективным по отношению к фосфорной кислоте, как более распространённому прекурсор фосфора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 Al₂O₃-СоМоР-0,93-I и Al₂O₃-СоМоР-0,93-II, а так же для Al₂O₃-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, введённого 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.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. BP Energy Outlook 2025 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2025.pdf> (дата обращения: 04.10.2025).
2. Seidy-Esfahlan, M. Comprehensive review of enhanced oil recovery strategies for heavy oil and bitumen reservoirs in various countries: Global perspectives, challenges, and solutions / M. Seidy-Esfahlan, S.A. Tabatabaei-Nezhad, E. Khodapanah // *Heliyon*. – 2024. – No. 11. – doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e37826. – Режим доступа: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC11425114/#abs0010> (дата обращения: 04.10.2025).
3. Hashemi R., Nassar N.N., Almao P.P. Nanoparticle technology for heavy oil in-situ upgrading and recovery enhancement: opportunities and challenges / R. Hashemi, N.N. Nassar, P.P. Almao // *Applied Energy*. – 2014. – Vol. 133. – P. 374–387.
4. Bera, A. Status of electromagnetic heating for enhanced heavy oil/bitumen recovery and future prospects: a review / A. Bera, T. Babadagli // *Applied Energy*. – 2015. – Vol. 151. – P. 206–226.
5. Бейсенбай, К.М. Модернизация установки гидроочистки дизельного топлива / К.М. Бейсенбай, А.Ф. Гималдинов // *Вестник магистратуры*. – 2014. – № 5 (32). – Т. 1. – С. 80-83.
6. Будуква, С.В. Средние дистилляты вторичного происхождения и их переработка (обзор) / С.В. Будуква, П.М. Елецкий, О.О. Заикина, Г.А. Соснин, В.А. Яковлев // *Нефтехимия*, – 2019. – Т. 59. – № 5. – С. 485-501.
7. Агафонов, И.А. Экология нефтяного комплекса: состояние, тенденции и методологические проблемы / И.А. Агафонов, О.С. Чечина // *Экономика, предпринимательство и право*. – 2024. – Т. 14. – № 12. – С. 7601-7622.
8. Сафонов, Г.В. Перспективы декарбонизации мировой экономики в контексте реализации Парижского климатического соглашения ООН / Г.В. Сафонов, М.Л.

Козельцев, А.В. Стеценко, А.Л. Дорина, Ю.А. Сафонова, А.А. Семакина, А.Г. Си-
зонов, М.Г. Сафонов // Вестник международных организаций: образование, наука,
новая экономика. – 2022. – № 4. – С. 38-61.

9. Global EV Outlook 2023: Catching up with climate ambitions [Электронный
ресурс]. – Режим доступа: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/dacf14d2-eabc-498a-8263-9f97fd5dc327/GEVO2023.pdf> (дата обращения: 04.10.2025).

10. Клёнов, В.Д. Актуальные вызовы и перспективы возобновляемой энер-
гетики в Российской Федерации / В.Д. Клёнов // Вестник университета. – 2025. – №
3. – С. 68-77.

11. Тонышева, Л.Л. Устойчивое развитие отечественной возобновляемой
энергетики: стратегические цели и механизм поддержки / Л.Л. Тонышева, Г.С. Ми-
зинков // Общество: политика, экономика, право. – 2023. – № 5. – С. 92-100.

12. Рябов, В.Д. Химия нефти и газа : учеб. пособие / В.Д. Рябов. – 2-е изд.,
испр и доп. – М.: ИД «ФОРУМ» ИНФРА-М, 2019. – 335 с.

13. Фрейман, Л.Л. Катализаторы в нефтепереработке / Л.Л. Фрейман // *Neftegaz.RU*. – 2017. – № 9. [Электронный ресурс]. – Режим доступа:
<https://magazine.neftegaz.ru/articles/pererabotka/545460-katalizatory-v-neftepererabotke/> (дата обращения: 12.08.2025).

14. Заботин, Л.И. Химия и технология вторичных процессов переработки
нефти: учебное пособие / Л.И. Заботин. – Самара: Самар. Гос. Техн. Ун-т, 2014. –
332 с.

15. Томина, Н.Н. Катализ в химической технологии: учеб. пособие / Н.Н. То-
мина, П.А. Никульшин, Н.М. Максимов, А.А. Пимерзин. – Самара: Самар. Гос.
Техн. Ун-т, 2017. – 374 с.

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

17. Власов, В.Г. Физико-химические свойства нефтей, нефтяных фракций и товарных нефтепродуктов: учебное пособие / В.Г. Власов – 4-е изд., исправл. и доп. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2009. – 205 с.
18. Topsøe, H. Hydrotreating catalysis. Science and technology / H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth // *Catalysis Science & Technology*. – 1996. – Vol. 11. – P. 269.
19. Капустин В.М. Химия и технология переработки нефти / В.М. Капустин, М.Г. Рудин. – М.: Химия, 2013. – 496 с.
20. Muldoon, M. Refinery Intermediate Product Literature Review: Final Report [Электронный ресурс] / M. Muldoon, R.K. Austin // The University of Texas at Austin Center for Energy & Environmental Resources. – 2014. – P. 125. – Режим доступа: <http://utw10279.utweb.utexas.edu/2011/07/14/center-for-energy-and-environmental-resources/> (дата обращения: 01.12.2025).
21. Zhang, Z. Technical review on flexible processing middle distillate for achieving maximum profit in China / Z. Zhang, W. Zhang, Y. Zhang, D. Ji, H. Jin, G. Wang, Z. Zhang // *Applied Petrochemical Research*. – 2017. – Vol. 7. – No. 2-4. – P. 67-77.
22. Wang G. Ze-kun Li Synergistic process for coker gas oil and heavy cycle oil conversion for maximum light production / Wang G. Ze-kun Li., Huang H., Lan X., Chun-ming Xu, Jin-sen Gao. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2010. – Vol. 49. – No. 22. – P. 11260-11268.
23. Corma, A. New materials as FCC active matrix components for maximizing diesel (light cycle oil, LCO) and minimizing its aromatic content / A. Corma, C. Martínez, L. Sauvanaud // *Catalysis Today*. – 2007. – Vol. 127. – No. 1–4. – P. 3-16.
24. Mizutani, H. Behavior of sulfur species present in atmospheric residue in fluid catalytic cracking / H. Mizutani, Y. Korai, I. Mochida // *Fuel*. – 2007. – Vol. 86. – No. 17-18. – P. 2898–2905.
25. Calemma, V. Upgrading of LCO by partial hydrogenation of aromatics and ring opening of naphthenes over bi-functional catalysts / V. Calemma, R. Giardino, M. Ferrari // *Fuel Processing Technology*. – 2010. – Vol. 91. – No. 7. – P. 770-776.

26. Bakhshi Ani A. Simulation and multi-objective optimization of a trickle-Bed reactor for diesel hydrotreating by a heterogeneous model using non-dominated sorting genetic algorithm II / Bakhshi Ani A., Ale Ebrahim H., Azarhoosh M.J. // *Energy and Fuels*. – 2015. – Vol. 29. – No. 5. – P. 3041-3051.

27. Sharafutdinov, I. Industrial investigation on feasibility to raise near zero sulfur diesel production by increasing fluid catalytic cracking light cycle oil production / I. Sharafutdinov, D. Stratiev, I. Shishkova, R. Dinkov, P. Petkov // *Fuel Processing Technology*. – 2012. – Vol. 104. – P. 211-218.

28. Афанасьева, Ю.И. Разработка кинетической модели процесса гидроочистки дизельного топлива / Ю.И. Афанасьева, Н.И. Кривцова, Э.Д. Иванчина, И.К. Занин, А.А. Татаурщиков // *Известия ТПУ*. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 121–125.

29. López, C. García Analysis of Aromatic Sulfur Compounds in Gas Oils Using GC with Sulfur Chemiluminescence Detection and High-Resolution MS / C. López García, M. Becchi, M.F. Grenier-Loustalot, O. Païsse, R. Szymanski // *Analytical Chemistry*. – 2002. – No. 74. – P. 3849-3857.

30. Кадиев, Х.М. О механизме удаления серы при гидроконверсии в присутствии катализатора MoS_2 / Х.М. Кадиев, А.М. Гюльмалиев, М.Х. Кадиева, А.В. // *Журнал прикладной химии* – 2021. – Т. 94. – № 4. – С. 525–534.

31. Song, C. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization / C. Song, X. Ma // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2003. – Vol. 41. – P. 207-238.

32. Farag, H. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo and CoMo sulfide catalysts: Kinetic modeling approach for estimating selectivity / Hamdy Farag // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2010. – Vol. 348. – No. 1. – P. 219-226.

33. Michaud, P. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene: Effect of an acid component on the activity of a sulfided NiMo on

alumina catalyst/ P. Michaud, J.L. Lemberon, G. Perot // *Applied Catalysis A: General*. – 1998. – Vol.169. – No. 2. – P. 343–353.

34. Knudsen, K.G. Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel / K.G. Knudsen, B.H. Cooper, H. Topsøe // *Applied Catalysis A: General*. – 1999. – Vol. 189. – P. 205-215.

35. Kim, S.C. Kinetics of the hydrodenitrogenation of indole / S.C. Kim, F.E. Massoth // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2000. – Vol. 39. – P. 1705–1712.

36. Zeuthen, P. Organic nitrogen compounds in gas-oil blends and their importance to hydrotreatment / P. Zeuthen, K.G. Knudsen, D.D. Whitehurst // *Catalysis Today*. – 2001. – Vol. 65. – P. 307-314.

37. Rabarihoela-Rakotovao, V. Deep HDS of diesel fuel: inhibiting effect of nitrogen compounds on the transformation of the refractory 4,6-dimethyldibenzothiophene over a NiMoP/Al₂O₃ catalyst / V. Rabarihoela-Rakotovao, F. Diehl, S. Brunet // *Catalysis Letters*. – 2009. – Vol. 129. – P. 50-56.

38. Liu X., Fan X., Wang L., Sun J., Wei Q., Zhou Y., Huang W. Competitive adsorption between sulfur- and nitrogen-containing compounds over NiMoS nanocluster: The correlations of electronegativity, morphology and molecular orbital with adsorption strength / X. Liu, X. Fan, L. Wang, J. Sun, Q. Wei, Y. Zhou, W. Huang // *Chemical Engineering Science*. – 2021. – Vol. 231. – P. 116313 (1-11).

39. Li, S. Catalytic hydrodenitrogenation of indole over molybdenum nitride and carbides with different structures / S. Li, J.S. Lee, T. Hyeon, K.S. Suslick // *Applied Catalysis A: General*. – 1999. – Vol. 184. – P. 1-9.

40. Yang, H. Inhibition of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of substituted dibenzothiophenes in light cycle oil / H. Yang, J.W. Chen, C. Fairbridge, Y. Briker, Y.J. Zhu, Z. Ring // *Fuel Process. Technol.* – 2004. – Vol. 85. – P. 1415-1429.

41. Macaud, M. Novel methodology toward deep desulfurization of diesel feed based on the selective elimination of nitrogen compounds / M. Macaud, M. Sevignon, A.

Favre-Reguillon, M. Lemaire, E. Schulz, M. Vrinat // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2004. – Vol. 43. – P. 7843-7849.

42. Morales-Valencia, E.M. Conditions for increasing the hydrodesulfurization of dibenzothiophene when co-feeding naphthalene, quinoline, and indole / E.M. Morales-Valencia, O.J. Vargas-Montañez, P.A. Monroy-García, L.G. Avendaño-Barón, E.A. Quintero-Quintero, C. Elder-Bueno, A.Y. Santiago-Guerrero, V.G. Baldovino-Medrano // *Journal of Catalysis*. – 2021. – Vol. 404. – P. 204-209.

43. Сизова, И.А. Сульфидные Ni–Mo катализаторы гидрирования нафталина, полученные *in situ* разложением маслорастворимых прекурсоров / И.А. Сизова, А.Л. Максимов // *Наногетерогенный катализ*. – 2017. – Т. 2. – № 1. – С. 50–54.

44. Головин, Г.Д. Влияние температуры на содержание ароматических углеводородов в продукте гидроочистки дизельного топлива / Г.Д. Головин, И.И. Мик, А.П. Степанчук, И.Ю. Ковалев // *Большая студенческая конференция: сборник статей XI Международной научно-практической конференции*. В 3 ч. Ч. 1. – Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение». – 2024. – С. 17-21.

45. Зуйков, А.В. Влияние параметров процесса гидроочистки на степень обессеривания и гидрирования полициклических ароматических углеводородов / А.В. Зуйков, Е.А. Чернышева, Ю.В. Сидоров // *Труды Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина*. – 2012. – № 2 (267). – С. 130 – 139.

46. Коледина, К.Ф. Информационная система кинетического моделирования процесса гидроочистки дизельного топлива / К.Ф. Коледина // *Вестник Башкирского университета*. – 2024. – Т. 29. – № 4. – С. 224-228.

47. Солодова, Н.Л. Получение низкозастывающих малосернистых дизельных топлив / Н.Л. Солодова, Е.Е. Хамзин, Е.А. Емельянычева // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2014. – Т. 17. – № 24. С. 214-217.

48. Krivtcova, N.I. Calculation of the kinetic parameters of the hydrofining Process of diesel fraction using mathematical modeling / N.I. Krivtcova, A.A. Tataurshikov, I.D. Ivanchina, et al. // *Procedia Engineering*. – 2015. – Vol. 113. – P. 73–78.

49. Семенович, А.А. Гидродесульфирование дибензотиофена в присутствии массивных сульфидных катализаторов. Механизм реакций. / А.А. Семенович, М.М. Александрович, Ф.Т. Александровна Ф.Т., Александрович У.М., Ж.С. Петрович // Известия ТПУ. – 2015. – Т. 326. – № 4. – С. 91–98.

50. Al-Zeghayer, Y.S. Kinetics of hydrodesulfurization of dibenzothiophene on sulfided commercial Co-Mo/ γ -Al₂O₃ catalyst / Y.S. Al-Zeghayerland, B.Y. Jibril // The Journal of Engineering Research. – 2006. – Vol. 3. – No. 1. – P. 38-42.

51. Dong, C. Unraveling alkyl-substituted sulfur-containing compound reactivity in hydrodesulfurization via multidimensional mass spectrometry and computational modeling / C. Dong, Q. Xie, J. Liu, H. Wang, J. Gao, C. Xu, Y. Han // Fuel Processing Technology. – 2025. – Vol. 279. – P. 108354 (1-7).

52. Vedachalam, S. Hydrotreating and oxidative desulfurization of heavy fuel oil into low sulfur marine fuel over dual function NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst / Sundaramurthy Vedachalam, Ajay K. Dalai // Catalysis Today. – 2023. – Vol. 407. – P. 165-171.

53. I.G. Nascimento / I.G. Nascimento, B.C. Magalhães, T.B. Beltrame, Iuri S.V. Segtovich, V.M. Sermoud, J.L. Zotin, Mônica A.P. da Silva // Kinetic modeling of deep simultaneous dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization over NiMoP/Al₂O₃ catalyst // Chemical Engineering Science. – 2024. – Vol. 288. – P. 119829 (1-17).

54. Esneyder Puello-Polo, E. Enhanced hydrotreating performance of hierarchical NiMo-S/Al₂O₃ catalysts through ZrO₂ incorporation and template-driven structural modulation / E. Puello-Polo, P. Betancourt, F.J. Méndez // Catalysis Today. – 2025. – Vol. 443. – P. 114973 (1-11).

55. Nascimento, I.G. Enhancing simultaneous hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation reactions: Kinetic modeling of stacked NiMoP and CoMoP catalysts beds / I.G. Nascimento, M.S.C. Machado, M.D. Dorneles de Mello, I.S. Viana Segtovich, J.L. Zotin, M.A. Pereira da Silva // Catalysis Today. – 2025. – Vol. 443. – P. 114954 (1-9).

56. Томина, Н.Н. Характеристика и технология производства катализаторов нефтепереработки: учебное пособие / Н.Н. Томина, А.А. Пимерзин, В.А. Пильщиков. – Самара: Самар.гос.техн.ун-т., 2006. – 187 с.

57. Liu, C. New NiMo catalysts supported on sulfuric acid modified halloysite nanotubes for quinoline hydrodenitrogenation / C. Liu, C. Tu, L. Liu, C. Feng, V. A. Vinokurov, W. Huang // *Fuel*. – 2025. – Vol. 381. – Part B. – P. 133407 (1-12).

58. Liu, L. Экстрактивное выделение основных и нейтральных соединений азота из нефти и керосина глубокими эвтектическими растворителями на основе триэтиламина и ароматических кислот / L. Liu, W. Xie, X. Liu, H. Fang, Y. Wen, C. Shu // *Нефтехимия*. – 2021. – Т. 61. – № 5. – С. 681-691.

59. Рахимова, З.Ж. Исследование влияния примесей в сырье на работу катализатора процесса гидроочистки нефтяных фракций / З.Ж. Рахимова, К.Х. Жапаргазина // *Наука и техника Казахстана*. – 2022. – № 1. – С. 187-194.

60. Venuti Björkman, J.J. Investigating the Effects of Organonitrogen Types on Hydrodearomatization Reactions over Commercial NiMoS Catalyst / J.J. Venuti Björkman, S.L. Hraby, L.J. Pettersson, E. Kantarelis // *Catalysts*. – 2022. – Vol. 12. – № 7. – P. 736.

61. Болдушевский, Р.Э. Ингибирующее влияние хинолина на гидропревращения дибензотиофена и нафталина на триметаллических NiCoMoS-катализаторах, нанесенных на Al_2O_3 , SiO_2 и SBA-15 / Болдушевский Р.Э., Коклюхин А.С., Можаяев А.В., Минаев П.П., Гусева А.И., Никульшин П.А. // *Журнал прикладной химии*. – 2019. – Т. 92. – Вып. 13. – С. 1714-1722.

62. Prins P. Catalytic hydrodenitrogenation / P. Prins // *Advances in Catalysis*. – 2001. – Vol. 46. – P. 399-464.

63. Сальников, В.А. Каталитические свойства сульфидов переходных металлов, полученных из гетерополисоединений типа андерсона, в реакциях гидрирования, гидрообессеривания и гидродеазотирования / В.А. Сальников, П.А. Никульшин, А.А. Пимерзин // *Нефтехимия*. – 2013. – Т. 53. – № 4. – С. 267–279.

64. Prins, R. Mechanism of C–N bond breaking in hydrodenitrogenation / R. Prins, Y. Zhao, N. Sivasankar, P. Kukula // *Journal of Catalysis*. – 2005. – Vol. 234. – P. 509–512.
65. Deng, Z.-H.. Insight into the evolution of refractory basic and neutral nitrogen compounds during residue hydrotreating process / Z.-H. Deng, S.-Y. Guo, X.-P. Nie, X.-H. Cai, Y.-Z. Jia, W. Han, L.-S. Dai // *Petroleum Science*. – 2025. – Vol. 22, No. 4. – P. 1787-1801.
66. Abu, I.I. Hydrodenitrogenation of carbazole over a series of bulk NiMoP catalysts / I.I. Abu, K.J. Smith // *Catalysis Today*. – 2007. – Vol. 125. – P. 248–255.
67. Jie, Z. Hydrothermal hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization over nickel-based catalysts in sub/supercritical water / Z. Jie, H. Li, H. Chen, H. Zhang, C. Yang, H. Li // *Fuel Processing Technology*. – 2025. – Vol. 278. – P. 108332 (1-15).
68. Hiroshi, M. Inhibition effect of nitrogen compounds on CoMoP/Al₂O₃ catalysts with alkali or zeolite added in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene / M. Hiroshi, G. Hideki, O. Takayuki, K. Yoshinori, F. Takashi, S. Youssef, F. Takako, S. Kohichi // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – Vol. 295. – No. 2. – P. 193-200.
69. Melis, S. A model for the hydrogenation of aromatic compounds during gasoil hydroprocessing / S. Melis, L. Erby, L. Sassu, R. Baratti // *Chemical Engineering Science*. – 2004. – Vol. 59. – No. 22-23. – P. 5671-5677.
70. Marafi, A. Hydroprocessing of heavy residual oil: opportunities and challenges / A. Marafi, H. Albazzaz, M.S. Rana // *Catalysis Today*. – 2019. – Vol. 329. – P. 125–134.
71. Зиниатуллина, А.Ф. Влияние добавки хинолина на активность сформированных in situ NiWS-катализаторов / А.Ф. Зиниатуллина, Т.С. Кучинская, М.И. Князева, А.Л. Максимов // *Нефтехимия*. – 2023. – Т. 63 – № 4. – С. 534–544.
72. Moreau C. and P. Geneste, Factor affecting the reactivity of organic model compounds in Hydrotreating Reactions: Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysts

/ C. Moreau, P. Geneste. – New York: ed. J. Moffat, van Nostrand Reinhold., 1990. – 306 p.

73. Радченко, Е.Д. Получение реактивных топлив с применением гидрогенизационных процессов / Е.Д. Радченко. – М.: ЦНИИТЭнефтехим., 1980. – 92 с.

74. Egorova M. Competitive hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene, hydrodenitrogenation of 2-methylpyridine, and hydrogenation of naphthalene over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃ / M. Egorova, R. Prins // *Journal of Catalysis*. 2004. – Vol. 224. – No. 2. – P. 278–287.

75. Gao, L. Influence of aromatics on the hydrodesulfurization reaction pathway of the NiMo/Al₂O₃ catalyst using quasi-in situ characterization techniques / L. Gao, W. He, W. Zhai, M. Xin, W. Wang, Y. Xiang, H. Yuan, S. Wang, F. Liu, G. Xu, L. Qiu, M. Li // *Fuel*. – 2025. – Vol. 393. – P. 135052 (1-10).

76. Leon, J.N.D. Recent insights in transition metal sulfidehydrodesulfurization catalysts for the production of ultralow sulfur diesel: A short review / J.N.D. Leon, C.R. Kumar, J. Antúnez-García, S. Fuentes-Moyado // *Catalysts*. – 2019. – Vol. 9. – No. 1. – P. 1-26.

77. Баннов, П.Г. Технология переработки нефти / П.Г. Баннов. – Москва: Изд-во ЦНИИТЭнефтехим, 2000 – 224 с.

78. Солодова, И.Л. Катализаторы гидроочистки / И.Л. Солодова, А.Р. Нурмухаметова // *Вестник технологического университета*. – 2017. – Т. 20. – № 10. С. 53-60.

79. Виноградов, Н.А. Сульфидные CoPMoV-катализаторы на основе природных нанотрубок галлуазита в гидропревращении дибензотиофена и нафталина / Н.А. Виноградов, В.В. Тимошкина, Е.А. Цилимбаева, Г.О. Засыпалов, А.А. Пимерзин, А.П. Глотов // *Нефтехимия*. – 2023. – Т. 63. – № 4. – С. 524-533.

80. Mashayekhi, M. Активность триметаллических катализаторов NiMoW и NiCoMo в процессе гидроочистки тяжелого атмосферного газойля / M. Mashayekhi, S. Soltanali, S. R. S. Mohadecy, M. Rashidzadeh // *Нефтехимия*. – 2020. – Т. 60. - № 4. – С. 501-510.

81. Томина, Н.Н., Еремина Ю.В., Пимерзин А.А. и др. Каталитическое гидрооблагораживание нефтяных фракций на модифицированных алюмоникельмолибденовых катализаторах / Н.Н. Томина, Ю.В. Еремина, А.А. Пимерзин и др. // Нефтехимия. – 2004. – Т. 44. – № 4 – С. 274-277.

82. Павлов, А.В. Способы утилизации отработанных молибденсодержащих катализаторов нефтехимического синтеза // А.В. Павлов, В.С. Римошевский // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2016. – Т. 59. - № 1. – С. 5-10.

83. Азиев, А.Р. Современные катализаторы гидроочистки дизельной фракции / А.Р. Азиев // Молодой ученый. – 2024. – № 23 (522). – С. 108-112.

84. Roshanaei, A. Insight in the phenomena included in loss of the activation of industrial hydrotreating catalyst through an innovative accelerated deactivation procedure and kinetic modeling / A. Roshanaei, S.Z. Abghari, S. Sadighi, S.R.S. Mohaddecy // Fuel Processing Technology. – 2025. – Vol. 269. – P. 108186 (1-12).

85. Chehadeh, D. Effect of Catalyst and feed properties on the deactivation parameters of an ARDG process model for HDS and HDM reaction / D. Chehadeh, M. Khajeh, H. Albazzas, D. Bahsad // Chemical Engineering Communications. – 2021. - Vol. 208. – No. 12. – P. 1725-1736.

86. Zhu, H. Ni-Fe-Al LDH derived Ni-Fe nano sheet for green diesel product from lipid hydrotreatment / H. Zhu, F. Wang, J. Jiang, Z. Zhang, Y. Du, J. Feng, X. Jiang // Fuel Processing Technology. – 2023. – Vol. 239. – P. 107537 (1-9).

87. Yoon, B.S. Upgrading waste plastic pyrolysis oil via hydrotreating over sulfur-treated Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts / B.S. Yoon, C. Kim, G.-J. Park, S.G. Jeon, C.H. Ko // Fuel. – 2024. – Vol. 369. – P. 131688 (1-10).

88. Лахова, А.И. Гидрооблагораживание высокосернистых дизельных фракций / А.И. Лахова, А.Н. Петрова, С.М. Петров, Д.М. Баранов // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18. - № 14. – С. 99-103.

89. Теория и практика гетерогенных катализаторов и адсорбентов : коллективная монография / Кацман Е. А., Данюшевский В. Я., Шамсиев Р. С. [и др.]; под редакцией О.И. Койфмана. – М.: URSS, 2020. – 526 с.

90. Wang, X. Synthesis of NiMo catalysts supported on mesoporous Al_2O_3 with different crystal forms and superior catalytic performance for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6- dimethyldibenzothiophene / X. Wang, Z. Zhao, P. Zheng, Z. Chen, A. Duan, C. Xu, J. Jiao, H. Zhang, Z. Cao, B. Ge // *Journal of Catalysis*. – 2016. – Vol. 344. – P. 680-691.

91. Ji, Y. Promoting effects in hydrogenation and hydrodesulfurization reactions on the zirconia and titania supported catalysts / Y. Ji, P. Afanasiev, M. Vrinat, W. Li, C. Li // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – Vol. 257. – No. 2. – P. 157-164.

92. Zhang, L. CoMo catalyst on zeolite TS-1 nanorod assemblies with high activity in the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene / L. Zhang, Q. Dai, W. Fu, T. Tang, P. Dong, M. He, Q. Chen // *Journal of Catalysis*. – 2018. – Vol. 359. – P. 130-142.

93. Vázquez-Garrido, I. Effect of support on the acidity of NiMo/ Al_2O_3 -MgO and NiMo/ TiO_2 - Al_2O_3 catalysts and on the resulting competitive hydrodesulfurization/hydrodenitrogenation reactions / I. Vázquez-Garrido, A. López-Benítez, G. Berhault, A. Guevara-Lara // *Fuel*. – 2019. – Vol. 236. – P. 55-64.

94. Mazurelle, J. Use of the cobalt salt of the heteropolyanion $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]_6^-$ for the preparation of CoMo HDS catalysts supported on Al_2O_3 , TiO_2 and ZrO_2 / J. Mazurelle, C. Lamonier, C. Lancelot, E. Payen, C. Pichon, D. Guillaume // *Catalysis Today*. – 2008. – Vol. 130. – No. 1. – P. 41-49.

95. Klingelhöfer, L.-F. Catalytic hydrodenitrogenation of primary, secondary, and tertiary C_{12} -alkyl amines over a platinum on zirconia catalyst / L.-F. Klingelhöfer, J. Kattelus, E. Verkama, J.A. Velasco, L. Iser, M. Rose, R. Karinen, R.L. Puurunen // *Catalysis Science & Technology*. – 2025. – Vol. 15. – No. 4. – P. 1259-1271.

96. Badoga, S. Hydrotreating of heavy gas oil on mesoporous zirconia supported NiMo catalyst with EDTA / S. Badoga, R.V. Sharma, A.K. Dalai, J. Adjaye // *Fuel*. – 2014. – Vol. 128. – P. 30-38.
97. Roy, T. Deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Co-MoS/TiO₂ catalysts: Impact of the TiO₂ treatment / T. Roy, J. Rousseau, A. Daudin, G. Pirngruber, B. Lebeau, J.L. Blin, S. Brunet // *Catalysis Today*. – 2021. – Vol. 377. – P. 17-25.
98. Pârvulescu, V. Preparation, characterization and catalytic properties of Co-Nb₂O₅-SiO₂ catalysts / V. Pârvulescu, V.I. Pârvulescu, P. Grange // *Catalysis Today*. – 2000. – Vol. 57. – No. 3–4. – P. 193-199.
99. Huang, W. Hydrotreating of diesel fuel over in-situ nickel modified Y zeolite supported Ni-Mo-S catalyst / W. Huang, Q. Wei, Y. Zhou, X. Liu, M. Liu, P. Zhang, Z. Xu, Z. Yu, X. Wang, H. Liu // *Catalysis Today*. – 2023. – Vol. 407. – P. 135-145.
100. Wang, H. Preparation of Ni-Mo₂C/carbon catalysts and their stability in the HDS of dibenzothiophene / H. Wang, S. Liu, R. Govindarajan, K.J. Smith // *Applied Catalysis A: General*. – 2017. – Vol. 539. – P. 114-127.
101. Sintarako, P. The suppression of a basic nitrogen compound influence on hydrodesulfurization activity of dibenzothiophene in treated diesel over 102 Al₂O₃ supported CoMo catalysts by ZrO₂ as a secondary support / P. Sintarako, P. Praserttham, V. Thammongkol, B. Pokacharoenwatjana, W. Yuanglamyai, C. Inthiwong // *Catalysis Communications*. – 2015. – Vol. 62. – P. 89-94.
102. Rayo, P. Effect of silicon incorporation method in the supports of NiMo catalysts for hydrotreating reactions / P. Rayo, P. Torres-Mancera, G. Centeno, F. Alonso, J.A.D. Muñoz // *Fuel*. – 2019. – Vol. 239. – P. 1293-1303.
103. Nadeina, K.A. Silicon doping effect on the properties of the hydrotreating catalysts of FCC feedstock pretreatment / K.A. Nadeina, V.V. Danilevich, M.O. Kazakov, T.S. Romanova, A.A. Gabrienko, I.G. Danilova, V.A. Pakharukova, O.A. Nikolaeva, E.Yu. Gerasimov, I.P. Prosvirin, D.O. Kondrashev, A.V. Kleimenov, O.V. Klimov, A.S. Noskov // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2021. – Vol. 280. – P. 119415 (1-15).

104. Gaborit, V. Niobium sulfide as a dopant for hydrotreating NiMo catalysts / V. Gaborit, N. Allali, C. Geantet, M. Breyse, M. Vrinat, M. Danot // *Catalysis Today*. – 2000. – Vol. 57. – No. 3-4. – P. 267-273.
105. Nikulshin, P.A. Investigation of co-effect of 12-tungstophosphoric heteropolyacid, nickel citrate and carbon-coated alumina in preparation of NiW catalysts for HDS, HYD and HDN reactions / P.A. Nikulshin, P.P. Minaev, A.V. Mozhaev, K.I. Maslakov, M.S. Kulikova, A.A. Pimerzin // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2015. – Vol. 176-177. – P. 374-384.
106. Pakharukova, V.P. Application of pair distribution function analysis to structural investigation of alumina supported MoS₂ catalysts / V.P. Pakharukova, D.A. Yatsenko, E.Y. Gerasimov, E.N. Vlasova, G.A. Bukhtiyarova, S.V. Tsybulya // *Colloid and Interface Science Communications*. – 2021. – Vol. 43. – P. 100454.
107. 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 // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128. – P. 13950-13958.
108. Voorhoeve, R.J.H. Electron spin resonance study of active centers in nickel-tungsten sulfide hydrogenation catalysts / R.J.H. Voorhoeve // *Journal of Catalysis*. – 1971. – Vol. 23. – P. 236-242.
109. Voorhoeve, R.J.H. Kinetics of hydrogenation on supported and bulk nickel-tungsten sulfide catalysts / R.J.H. Voorhoeve, J.C.M. Stuijver // *Journal of Catalysis*. – 1971. – Vol. 23. – P. 228-235.
110. Li, Y.-W. Role of hydrogen in HDS/HYD catalysis over MoS₂: An ab initio investigation / Y.-W. Li, X.-Y. Pang, B. Delmon, // *Journal of Molecular Catalysis A*. – 2001. – Vol. 169. – No. 1-2. – P. 259-268.
111. Rana, M. Support effects in CoMo hydrodesulfurization catalysts prepared with EDTA as a chelating agent / M. Rana, J. Ramirez, A. Gutierrezalejandro, J. Ancheyta, L. Cedeno, S. Maity // *Journal of Catalysis*. – 2007. – Vol. 246. – P. 100-108.

112. Okamoto, Y. Effect of sulfidation atmosphere on the hydrodesulfurization activity of SiO₂-supported Co–Mo sulfide catalysts: Local structure and intrinsic activity of the active sites / Y. Okamoto, K. Hioka, K. Arakawa, T. Fujikawa, T. Ebihara,; T. Kubota // *Journal of Catalysis*. – 2009. – Vol. 268. – P. 49-59.
113. Topsøe, H. The role of Co–Mo–S type structures in hydrotreating catalysts / H. Topsøe // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – Vol. 322. – P. 3-8.
114. Okamoto, Y. Effect of sulfidation temperature on the intrinsic activity of Co MoS₂ and Co-WS₂ hydrodesulfurization catalysts / Y. Okamoto, A. Usman, N. Rinaldi, T. Fujikawa, H. Koshika, I. Hiromitsu, T. Kubota // *Journal of Catalysis*. – 2009. – Vol. 265. – No. 2. – P. 216-228.
115. van Veen, J.A.R. A real support effect on the activity of fully sulphided Co-MoS for the hydrodesulphurization of thiophene / J.A.R. van Veen, E. Gerkema, A.M. van der Kraan, A. Knoester // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1987. – No. 22. – P. 1684-1686.
116. Cattaneo, R. The Relationship between the Structure of NiMo/SiO₂ Catalyst Precursors Prepared in the Presence of Chelating Ligands and the Hydrodesulfurization Activity of the Final Sulfided Catalysts / R. Cattaneo, T. Shido, R. Prins // *Journal of Catalysis*. – 1999. – Vol. 185. – P. 199-212.
117. Medici, L. The influence of chelating ligands on the sulfidation of Ni and Mo in NiMo/SiO₂ hydrotreating catalysts / L. Medici, R. Prins // *Journal of Catalysis*. – 1996. – Vol. 163. – P. 38-49.
118. van Veen, J.A.R. Interaction of transition-metal acetylacetonates with γ -Al₂O₃ surfaces / J.A.R. van Veen, G. Jonkers, W.H. Hesselink // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*. – 1989. – Vol. 85. – P. 389-413.
119. Huang, T. Effects of concentration and microstructure of active phases on the selective hydrodesulfurization performance of sulfided CoMo/Al₂O₃ catalysts / T. Huang, J. Xu, Y. Fan // *Applied Catalysis B*. – 2018. – Vol. 220. – P. 42-56.

120. Rana, M.S. Effect of organic nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of middle distillate / M.S. Rana, A. Al-Barood, R. Brouesli, A.W. Al-Hendi, N. Mustafa // *Fuel Processing Technology*. – 2018. – Vol. 177. – P. 170-178.

121. Rana, M.S. Support effects in CoMo hydrodesulfurization catalysts prepared with EDTA as a chelating agent / M.S. Rana, J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ancheyta, L. Cedeño // *Journal of Catalysis*. – 2007. – Vol. 246. – P. 100-108.

122. Pimerzin, Al. Comparison of citric acid and glycol effects on the state of active phase species and catalytic properties of CoPMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts / Al. Pimerzin, A. Mozhaev, A. Varakin, K. Maslakov, P. Nikulshin // *Applied Catalysis B*. – 2017. – Vol. 205. – P. 93-103.

123. Tao, X. Effect of morphology properties of NiW catalysts on hydrodesulfurization for individual sulfur compounds in fluid catalytic cracking diesel / X. Tao, Y. Zhou, Q. Wei, G. Yu, Q. Cui, J. Liu, T. Liu // *Fuel Processing Technology*. – 2014. – Vol. 118. – P. 200-207.

124. Chen, J. Effect of high pressure sulfidation on the morphology and reactivity of MoS₂ slabs on MoS₂/Al₂O₃ catalyst prepared with citric acid / J. Chen, E.D. Garcia, E. Oliviero, L. Oliviero, F. Maugé // *Journal of Catalysis*. – 2016. – Vol. 339. – P. 153-162.

125. Calderón-Magdaleno, M.Á. Effect of the amount of citric acid used in the preparation of NiMo/SBA-15 catalysts on their performance in HDS of dibenzothiophene-type compounds / M.Á. Calderón-Magdaleno, J.A. Mendoza-Nieto, T.E. Klimova // *Catalysis Today*. – 2014. – Vol. 220-222. – P. 78-88.

126. Escobar, J. Benzothiophene hydrodesulfurization over NiMo/alumina catalysts modified by citric acid. Effect of addition stage of organic modifier / J. Escobar, M.C. Barrera, A.W. Gutiérrez, J.E. Terrazas // *Fuel Processing Technology*. – 2017. – Vol. 156. – P. 33-42.

127. Pereyma, V.Yu. Effect of thermal treatment on morphology and catalytic performance of NiW/Al₂O₃ catalysts prepared using citric acid as chelating agent / V.Yu. Pereyma, O.V. Klimov, I.P. Prosvirin, E. Yu. Gerasimov, S.A. Yashnik, A.S. Noskov // *Catalysis Today*. – 2018. – Vol. 305. – P. 162-170.

128. Budukva, S.V. Reactivation of CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts with chelating agents / S.V. Budukva, O.V. Klimov, V. Yu. Pereyma, A.S. Noskov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – Vol. 90. – № 9. – P. 1425–1432.

129. Уваркина, Д.Д. Регенерация и реактивация катализаторов гидроочистки / Д.Д. Уваркина, С.В. Будуква, О.В. Климов // Нефтехимия. – 2024. – Т. 64. – № 1. – С. 19-41.

130. Langerak P.-P. Reacting to diesel sulfur reductions reacting to diesel sulfur reductions. Technology for regenerating and reusing STARS[®] catalysts helps refiners cut costs / P.-P. Langerak // Albemarle Catalyst Courier. – 2014. – № 83. – P. 22–24.

131. Escobar, J. Benzothiophene hydrodesulfurization over NiMo/alumina catalysts modified by citric acid. Effect of addition stage of organic modifier / J. Escobar, M.C. Barrera, A.W. Gutiérrez, J.E. Terrazas // Fuel Processing Technology. – 2017. – V. 156. – P. 33-42

132. Escobar, J. Effect of chelating ligands on Ni-Mo impregnation over wide-pore ZrO₂-TiO₂ / J. Escobar, M.C. Barrera, J.A. Reyes, J.A. Toledo, V. Santés, J. A. Colín // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2008. – V. 287. – P. 33-40.

133. Bergwerff, J.A. Spatially resolved Raman and UV-visible-NIR spectroscopy on the preparation of supported catalyst bodies: Controlling the formation of H₂PMo₁₁CoO₄₀⁵⁻ inside Al₂O₃ pellets during impregnation / J.A. Bergwerff, L.G.A. van de Water, T. Visser, P. de Peinder, B.R.G. Leliveld, K.P. de Jong, B.M. Weckhuysen // Chemistry A European Journal. – 2005. – Vol. 11. – P. 4591–4601.

134. Badoga, S. Insights into individual and combined effects of phosphorus and EDTA on performance of NiMo/MesoAl₂O₃ catalyst for hydrotreating of heavy gas oil / S. Badoga, A. K. Dalai, J. Adjaye, Y. Hu // Fuel Processing Technology. – 2017. – Vol. 159. – P. 232–246.

135. Nikulshina, M. CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts prepared from single Co₂Mo₁₀-heteropolyacid at extremely high metal loading / M. Nikulshina, A. Kokliukhin, A. Mozhaev, P. Nikulshin // Catalysis Communications. – 2019. – Vol. 127. – P. 51-57.

136. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты / М.С. Поп. Под редакцией Э.Н. Юрченко. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990. – 232 с.

137. Rashidi, F. Ultra deep hydrodesulfurization of diesel fuels using highly efficient nanoalumina-supported catalysts: Impact of support, phosphorus, and/or boron on the structure and catalytic activity / F. Rashidi, T. Sasaki, A.M. Rashidi, A.N. Kharat, K.J. Jozani // *Journal of Catalysis*. – 2013. – Vol. 299. – P. 321-335.

138. Torres-Mancera, P. Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT on NiMo and CoMo catalysts supported on B₂O₃-Al₂O₃ / P. Torres-Mancera, J. Ramirez, R. Cuevas, A. Gutierrez-Alejandre, F. Murrieta, R. Luna// *Catalysis Today*. – 2005. – Vol. 107-108. – P. 551-558.

139. Houalla, M. Joint use of xps and diffuse reflectance spectroscopy for the study of cobalt oxide supported on boron modified alumina / M. Houalla, B. Delmon // *Applied Catalysis*. – 1981. – Vol. 1. – P. 285-289.

140. Saih, Y. Catalytic activity of CoMo catalysts supported on boron-modified alumina for the hydrodesulphurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene / Y. Saih, K. Segawa // *Applied Catalysis A: General*. – 2009. – Vol. 353. – P. 258-265.

141. Логинова, А.Н. Влияние способа введения бора на формирование и активность катализаторов гидроочистки / А.Н. Логинова, И.М. Круковский, Я.В. Морозова, А.Х. Купцов, В.В. Фадеев // *Кинетика и катализ*. – 2019. – Т. 60. – № 2. – С. 193-205.

142. Leyva, C. Activity and surface properties of NiMo/SiO₂-Al₂O₃ catalysts for hydroprocessing of heavy oils / C. Leyva, J. Ancheyta, A. Travert, F. Maugé, L. Mariey, J. Ramírez, M.S. Rana // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – Vol. 425–426. – P. 1–12.

143. Kunisada, N. Optimization of silica content in alumina-silica support for NiMo sulfide to achieve deep desulfurization of gas oil / N. Kunisada, K.-H. Choi, Y. Korai, I. Mochida, K. Nakano // *Applied Catalysis A General*. – 2004. – Vol. 273. – No. 1. – P. 287-294.

144. Kwak, C. Effect of phosphorus addition on the behavior of CoMoS/Al₂O₃ catalyst in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene / C. Kwak, M.Y. Kim, K. Choi, S.H. Moon // *Applied Catalysis A General*. – 1999. – Vol. 185. – No. 1. – P. 19-27.

145. Makishima, H. Characterization of Ni-W/Al₂O₃·SiO₂ aromatics saturation catalysts used in a one-year commercial HDS run / H. Makishima, Y. Tanaka, Y. Kato, S. Kure, H. Shimada, N. Matsubayashi, A. Nishijima, M. Nomura // *Catalysis Today*. – 1996. – Vol. 29. – No. 1. – P. 267-271.

146. Atanasova, P. Effect of phosphorus concentration and method of preparation on the structure of the oxide form of phosphorus-nickel-tungsten/alumina hydrotreating catalysts / P. Atanasova, T. Tabakova, Ch. Vladov, T. Halachev, A. Lopez Agudo // *Applied Catalysis A: General*. – 1997. – Vol. 161. No. 1-2. – P. 105-119.

147. Moonsrikaew, W. Deoxygenation of pyrolysis vapor from palm fruit cake over NiMo/γ-Al₂O₃ catalyst: Effect of CeO₂, TiO₂, and ZrO₂ additives / W. Moonsrikaew, A. Duangchan // *Molecular Catalysis*. – 2022. – Vol. 523. – P. 111712.

148. Vázquez-Garrido, I. Synthesis of NiMo catalysts supported on Mn-Al₂O₃ for obtaining green diesel from waste soybean oil / I. Vázquez-Garrido, A. López-Benítez, A. Guevara-Lara, G. Berhault // *Catalysis Today*. – 2021. – Vol. 365. – P. 327-340.

149. Atanasova, P. Effect of phosphorus on the surface concentration of molybdenum and nickel in the oxide form of nickel molybdenum/alumina catalysts and on their hydrodesulphurization activity / P. Atanasova, T. Halachev, J. Uchytíl, M. Kraus // *Applied Catalysis*. – 1988. – Vol. 38. – P. 235-240.

150. Fitz, C.W. Effects of phosphorus on nickel-molybdenum hydrodesulfurization/hydrodenitrogenation catalysts of varying metals content / C.W. Fitz, H.F. Rase // *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*. – 1983. – Vol. 22. – P. 40-44.

151. Morales, A. Adsorption mechanism of phosphorus on alumina / A. Morales, M.M. Ramirez de Agudelo, F. Hernandez // *Applied Catalysis*. – 1988. – Vol. 41. – P. 261-271.

152. Zepeda, T.A. Competitive HDS and HDN reactions over NiMoS/HMS-Al catalysts: Diminishing of the inhibition of HDS reaction by support modification with P. / T.A. Zepeda, B. Pawelec, R. Obeso-Estrella, J.N. Díaz de León, S. Fuentes, G. Alonso-Núñez, J.L.G. Fierro // *Applied Catalysis B: Environmental* 180. 2016. P. 569–579.

153. Atanasova, P. Temperature programmed reduction of the oxide form of PNiMo/Al₂O₃ catalysts before and after water extraction / P. Atanasova, R.L. Cordero, L. Mintchev, T. Halachev, A.L. Agudo // *Applied Catalysis A: General*. – 1997. – Vol. 159. – P. 269-289.

154. Sun, M. The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis / M. Sun, D. Nicosia, R. Prins // *Catalysis Today*. – 2003. – Vol. 86. – P. 173-189.

155. Roy, T. Phosphate adsorption on γ -alumina: A surface complex model based on surface characterization and zeta potential measurements / T. Roy, D. Wisser, M. Rivallan, M.C. Valero, T. Corre, O. Delpoux, G.D. Pirngruber, G. Lefevre // *Journal of Physical Chemistry*. – 2021. – Vol. 125. – P. 10909–10918.

156. Berteau, P. Modified aluminas: Relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measured by NH₃ TPD / P. Berteau, B. Delmon // *Catalysis Today*. – 1989. – T. 5. – C. 121-137.

157. Liu, C. Promotion of boron phosphate on the NiMoAl catalyst for hydroprocessing FCC slurry oil / C. Liu, C. Tu, Q. Chen, Q. Zhang, W. Huang // *Carbon Resources Conversion*. – 2022. Vol. 5. – P. 240-247/

158. Ferdous, D. A series of NiMo/Al₂O₃ catalysts containing boron and phosphorus. Part I. Synthesis and characterization / D. Ferdous, A.K. Dalai, J. Adjaye // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – Vol. 260. – P. 137-151.

159. Nadeina, K.A. The influence of B and P in the impregnating solution on the properties of NiMo/ γ - δ -Al₂O₃ catalysts for VGO hydrotreating / K.A. Nadeina, M.O. Kazakov, I.G. Danilova, A.A. Kovalskaya, E.A. Stolyarova, P.P. Dik, E.Yu. Gerasimov, I.P. Prosvirin, Yu.A. Chesalov, O.V. Klimov, A.S. Noskov // *Catalysis Today*. – 2019. – Vol. 329. – P. 2–12.

160. de Back, R. Influence of phosphorus on the preparation of CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts / R. de Back, F. Croonenberghs // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1998. – Vol. 118. – P. 517–531.

161. Maity, S.K. Effect of preparation methods and content of phosphorus on hydrotreating activity / S.K. Maity, G.A. Flores, J. Ancheyta, M.S. Rana // *Catalysis Today*. – 2008. – Vol. 130. – P. 374–381.

162. Lewis, J.M. The MoO₃-Al₂O₃ interaction: Influence of phosphorus on MoO₃ impregnation and reactivity in thiophene HDS / J.M. Lewis, R.A. Kydd // *Journal of Catalysis*. – 1992. – Vol. 136. – P. 478–486.

163. Maity, S.K. Effect of phosphorus on activity of hydrotreating catalyst of Maya heavy crude / S.K. Maity, J. Ancheyta, M.S. Rana, P. Rayo // *Catalysis Today*. – 2005. – Vol. 109. – P. 42–48.

164. Vatutina, Y.V. Influence of the phosphorus addition ways on properties of CoMo-catalysts of hydrotreating / Y.V. Vatutina, O.V. Klimov, E.A. Stolyarova, K.A. Nadeina, I.G. Danilova, Y.A. Chesalov, E.Y. Gerasimov, I.P. Prosvirin, A.S. Noskov // *Catalysis Today*. – 2019. – Vol. 329. – P. 13–23.

165. Klimov, O.V. CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts of diesel fuel with improved hydrodenitrogenation activity / O.V. Klimov, K.A. Nadeina, Y.V. Vatutina, E.A. Stolyarova, I.G. Danilova, E.Y. Gerasimov, I.P. Prosvirin, A.S. Noskov // *Catalysis Today*. – 2018. – Vol. 307. – P. 73–83.

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

167. Soltanali, S. Comprehensive investigation of the effect of adding phosphorus and/or boron to NiMo/γ-Al₂O₃ catalyst in diesel fuel hydrotreating / S. Soltanali, M. Mashayekhi, S. R. S. Mohaddecy // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2020. – Vol. 137. – P. 273–281.

168. Nikulshin P.A., Mozhaev A.V, Pimerzin A.A., Konovalov V. V, Pimerzin A.A. CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared on the basis of Co₂Mo₁₀-heteropolyacid and cobalt citrate: Effect of Co/Mo ratio / P.A. Nikulshin, A.V. Mozhaev, A.A. Pimerzin, V.V. Konovalov, A.A. Pimerzin // *Fuel*. – 2012. – Vol. 100. – P. 24-33.
169. Huirache-Acuña, R. Characterization and HDS performance of sulfided CoMoW catalysts supported on mesoporous Al-SBA-16 substrates / R. Huirache-acuña, T.A. Zepeda, E.M. Rivera-muñoz, R. Nava, C.V. Loricera, B. Pawelec // *Fuel*. – 2015. – Vol. 149. – P. 149-161.
170. Huirache–Acuña, R. The use of inorganic Al-HMS as a support for NiMoW sulfide HDS catalysts / R. Huirache–Acuña, T.A. Zepeda, P.J. Vázquez, E.M. Rivera-Muñoz, R. Maya-Yescas, B. Pawelec, G. Alonso-Núñez // *Inorganica Chimica Acta*. – 2021. – Vol. 524. – No. 9. – P. 120450.
171. Peri, J.B. Surface Chemistry of AlPO₄-A Mixed Oxide of Al and P. / J.B. Peri // *Discussions of the Faraday Society*. – 1971. – Vol. 52. – P. 55–65.
172. Decanio, E.C. FT-IR and Solid-State NMR Investigation of Phosphorus Promoted Hydrotreating Catalyst Precursors / E.C. Decanio, J.C. Edwards, T.R. Scalzo, D.A. Storm, J.W. Bruno // *Journal of Catalysis*. – 1991. Vol. 132. – P. 498-511.
173. Виноградов, Н.А. Сульфидные СоМо-катализаторы на основе природных нанотрубок галлуазита: деалюминирование как способ повышения каталитической активности / Н.А. Виноградов, В.И. Елизарова, Л.Д. Зацепина, А.В. Вутолкина, А.А. Пимерзин, А.П. Глотов // *Наногетерогенный катализ*. – 2024. – Т. 9. – № 1. – с. 56–68.
174. Thibault, F. Ruthenium on phosphorous-modified alumina as an effective and stable catalyst for catalytic transfer hydrogenation of furfural / F. Thibault, S. Campisi, A. Villa, A. Kambolis, G. Peng, D. Rentsch, O. Kröcher, M. Nachttegaal, D. Ferri // *RSC Advances*. – 2020. No. 10. – P. 11507-11516.
175. Yao, S. Co-promotion of fluorine and boron on NiMo/Al₂O₃ for hydrotreating light cycle oil / S. Yao, Y. Zheng, L. Ding, S. Ng, H. Yang // *Catalysis Science & Technology*. – 2012. No. 2. – P. 1925-1932.

176. Чукин Г.Д. Оксид алюминия и катализаторы гидрообессеривания. – М.: Паладин, 2010. – 288 с.

177. Лидин Р.А. Константы неорганических веществ: справочник / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко; под ред. Р.А. Лидина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2006. – 685 с.

178. Пат. 2811917 Российская Федерация, МПК В01J 32/00, В01J 37/03, В01J 21/04 Носитель для катализатора гидроочистки дизельных фракций и способ его получения [Текст] / Ламбертов А.А., Егорова С.Р.; заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Газпромнефть - Омский НПЗ». – 2023111383; заявл. 02.05.2023; опубл. 18.01.2024, Бюл. № 2. – 26 с.