

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



НАГИЕВ РАМИН СОХБАТОВИЧ

**КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯ
(NH₄)₆[NiMo₉O₃₂] ДЛЯ ПРОЦЕССА ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ
СРЕДНИХ ДИСТИЛЛЯТОВ**

2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Бадикова Альбина Дарисовна

Уфа – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ГЛАВА 1. ПРОЦЕСС ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕГО УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ.....	13
1.1 Серосодержащие соединения топливных дистиллятов	13
1.2 Химические превращения и механизмы реакций гидрообессеривания высокоустойчивых серосодержащих соединений топливных дистиллятов на примере дибензотиофена на различных типах каталитических систем .	15
1.3 Нанесенные катализаторы гидрообессеривания, приготовленные по классической методике	19
1.4 Основные условия приготовления и характеристики нанесенных катализаторов гидрообессеривания	22
1.5 Современные подходы в усовершенствовании способов приготовления нанесенных катализаторов гидрообессеривания	33
Выводы по главе 1	37
ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ, АНАЛИЗА СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ	39
2.1 Объекты исследования, исходные материалы для приготовления гетерополисоединения, носителя и оксидных катализаторов	39
2.2. Методики экспериментов	40
2.2.1 Приготовление гетерополисоединения	40
2.2.2 Приготовление носителя и оксидных катализаторов.....	40
2.2.3 Приготовление образцов сравнения для интерпретации результатов температурно-программированного восстановления водородом оксидных катализаторов.....	41
2.2.4 Сульфидирование оксидных катализаторов	41
2.2.5 Апробация экспериментальных образцов сульфидированных катализаторов в процессах гидрообессеривания	42
2.2.5.1 Гидродесульфидирование дибензотиофена.....	42
2.2.5.2 Гидрообессеривание реального сырья	46

2.3. Методики аналитического контроля.....	46
2.3.1 <i>Исследование гетерополисоединения</i>	46
2.3.1.1 Установление структуры гетерополисоединения методом рентгеноструктурного анализа	46
2.3.1.2 Определение термической стабильности гетерополисоединения термогравиметрическим методом анализа	47
2.3.2 <i>Исследование оксидных катализаторов</i>	47
2.3.2.1 Измерение пористой структуры оксидных катализаторов	47
2.3.2.2 Измерение механической прочности оксидных катализаторов .	48
2.3.2.3 Определение фазового состава оксидных катализаторов	48
2.3.2.4 Температурно-программированное восстановление оксидных и сульфидированных катализаторов	48
2.3.2.5 Температурно-программированная десорбция аммиака с поверхности оксидных катализаторов	49
2.3.2.6 Определение активности сульфидированных катализаторов.....	49
2.3.3 <i>Исследование образцов сравнения для интерпретации результатов температурно-программированного восстановления водородом оксидных катализаторов</i>	51
2.4. Исследование продуктов в процессах гидрообессеривания.....	51
2.4.1. <i>Хроматографический метод анализа продуктов процесса гидродесульфидирования дибензотиофена</i>	51
2.4.2. <i>Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ общей серы в гидрогенизатах</i>	51
2.4.3 <i>Методика определения отложений кокса на поверхности отработанных сульфидированных катализаторов</i>	51
Выводы по главе 2	52

ГЛАВА 3. НАНЕСЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯ $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ СРЕДНИХ ДИСТИЛЛЯТОВ	53
3.1 Исследование структуры и термической стабильности гетерополисоединения.....	53
3.2 Разработка способа приготовления оксидных катализаторов на основе гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$	63
3.3 Исследование образцов сравнения для интерпретации результатов температурно-программированного восстановления водородом оксидных катализаторов	65
3.4 Физико-химические свойства оксидных катализаторов.....	68
3.5 Сульфидирование оксидных катализаторов и физико-химические свойства их поверхности	77
Выводы по главе 3	80
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ СУЛЬФИДИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯ $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$	83
4.1 Результаты исследования активности сульфидированных катализаторов в модельной реакции гидродесульфидирования дибензотиофена.....	83
4.1.1 Кинетические закономерности реакции гидродесульфидирования серосодержащего соединения на примере дибензотиофена	83
4.1.2 Зависимость эффективной константы скорости реакции гидродесульфидирования дибензотиофена от физико-химических свойств катализаторов	98
4.2 Применение сульфидированных катализаторов в гидрообессеривании прямогонной дизельной фракции, выделенной из нефтегазоконденсатного сырья ачимовских отложений, и перспективы оптимизации установки гидроочистки средних дистилятов.....	103
Выводы по главе 4	108
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	110

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ	112
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	113
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	130

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Процесс каталитического гидрообессеривания различных фракций является одним из самых крупнотоннажных процессов современной нефтегазопереработки. Увеличение объемов производимых моторных топлив, ужесточение требований к спецификациям, а также утяжеление сырья, вовлеченного в переработку, обуславливают необходимость усовершенствования и разработки новых высокоэффективных катализаторов гидрообессеривания средних дистиллятов в целях достижения целевых показателей моторных топлив.

Классическая методика приготовления катализаторов гидрообессеривания средних дистиллятов, которые представляют собой Ni(Co)-Mo(W) композиции, нанесенные на γ -Al₂O₃, предполагает пропитку носителя водными растворами парамолибдата аммония и солями никеля/кобальта. Но на сегодняшний день такие катализаторы не отвечают требованиям при производстве товарных видов топлив с ультранизким содержанием серы (< 10 ppm мас.).

По этой причине приготовление катализаторов гидрообессеривания средних дистиллятов направлено на поиск перспективных альтернативных соединений. В этом ключе активно используют комплексные соединения широкой линейки, особенно гетерополиоксиды и их соли (гетерополиоксиды).

Перспективными гетерополиоксидными соединениями могут стать соединения структуры Оллмана-Во, которые мало изучены в данном направлении.

В связи с этим работы в направлении совершенствования катализаторов гидрообессеривания средних дистиллятов и повышения их активности за счет использования в качестве перспективных предшественников оксидных катализаторов малоизученных в данном направлении гетерополиоксидных соединений, по-прежнему обладают высокой актуальностью.

Исследование выполнено в рамках грантов: Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, «УМНИК» (2017 г.) по теме: «Разработка каталитических систем гидрогенизационных процессов на основе комплексных соединений никеля (Ni) для очистки топлива»; Департамента образования и молодежной политики ХМАО – Югры (2018 г.) по теме: «Разработка инновационной технологии получения высокоэффективного отечественного катализатора гидрообессеривания в целях производства экологических топлив класса Евро-5»; ПАО «Газпром» (2024 г.) по теме: «Разработка отечественных катализаторов гидрообессеривания на основе полиоксомолибдатов никеля (IV)».

Степень разработанности темы

Исследованию и приготовлению катализаторов гидрообессеривания посвящены труды Топсе Х., Кандия Р., Клаузена Б.С., Пимерзина Ан.Ал., Пимерзина Ал.Ан., Томиной Н.Н., Никульшина П.А., Максимова Н.М., Можаяева А.А., Минаева П.П. Когана В.М., Климова О.В, Носкова А.С., Восмерикова А.В, Акимова А.С. и др. Широко известны катализаторы гидрообессеривания на основе комплексных соединений с органическими и неорганическими лигандами, в частности гетерополисоединений структуры Кеггина, Андерсона и Доусона. Использование других видов гетерополисоединений в качестве потенциальных соединений для приготовления нанесенных катализаторов гидрообессеривания мало изучено. К ним относятся гетерополисоединения структуры Оллмана-Во. Одним из таких гетерополисоединений структуры Оллмана-Во является соединение $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$. Присутствие в структуре данного комплексного соединения сразу двух каталитических активных металлов – Ni и Mo весьма интересно и перспективно в целях приготовления нанесенных катализаторов гидрообессеривания и исследования их свойств. В литературе достаточно мало информации о попытках применения указанного гетерополисоединения в качестве предшественника оксидных катализаторов при приготовлении каталитических систем гидрообессеривания и отсутствуют сведения об

исследованиях каталитических свойств в гидрообессеривании реального сырья. Разработка новых эффективных каталитических систем гидрообессеривания реального сырья, в частности средних дистиллятов с использованием гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ имеет важное практическое значение.

Соответствие паспорту научной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют паспорту специальности 2.6.12.: «Катализаторы и каталитические процессы переработки углеводородного сырья» (п.3).

Цель работы исследование закономерностей гидрообессеривания компонентов средних дистиллятов на примере дибензотиофена и прямогонной дизельной фракции в присутствии катализаторов на основе гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные задачи:

1. Разработать способ приготовления нанесенных катализаторов на основе гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ для процесса гидрообессеривания средних дистиллятов методом последовательной пропитки по влагоемкости алюмооксидного носителя растворами $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.
2. Исследовать физико-химические свойства нанесенных катализаторов на основе гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$.
3. Изучить влияние сульфидированных нанесенных катализаторов на основе гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ на кинетические закономерности и механизм каталитического превращения компонентов средних дистиллятов на примере дибензотиофена в качестве модельного соединения.
4. Апробировать сульфидированные нанесенные катализаторы в гидрообессеривании прямогонной дизельной фракции, выделенной из нефтегазоконденсатного сырья ачимовских отложений.

Научная новизна

- 1) Разработан способ приготовления высокоэффективных нанесенных катализаторов на основе гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ со средним размером пор $10,1 \pm 0,3$ нм и $9,8 \pm 0,4$ нм для процесса гидрообессеривания средних дистиллятов.
- 2) Впервые исследованы кислотные свойства, определены типы кислотных центров и рассчитана концентрация кислотных центров поверхности катализаторов гидрообессеривания, приготовленных на основе гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$, со средним размером пор $10,1 \pm 0,3$ нм и $9,8 \pm 0,4$ нм.
- 3) Впервые показана высокая активность катализаторов гидрообессеривания, приготовленных на основе гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$, со средним размером пор $10,1 \pm 0,3$ нм и $9,8 \pm 0,4$ нм при исследовании кинетических закономерностей реакции гидродесульфидирования дибензотиофена (1100 ppm) в растворе н-гептана. Определены значения эффективных констант скоростей реакции гидродесульфидирования дибензотиофена при варьировании объемной скорости подачи сырья и постоянных значениях температуры и давления процесса.
- 4) Впервые показана высокая активность и стойкость к закоксовыванию катализаторов гидрообессеривания, приготовленных на основе гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$, со средним размером пор $10,1 \pm 0,3$ нм и $9,8 \pm 0,4$ нм в гидрообессеривании прямогонной дизельной фракции, выделенной из нефтегазоконденсатного сырья ачимовских отложений.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в научном обосновании химических превращений серосодержащих соединений в процессе гидрообессеривания средних дистиллятов в присутствии катализаторов на основе гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ на примере дибензотиофена,

а также в описании механизма реакции гидродесульфидирования дибензотиофена с приведением элементарных стадий реакции.

Практическая значимость работы заключается в том, что полученные в работе результаты могут быть использованы при приготовлении новых нанесенных катализаторов гидрообессеривания с использованием гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ со средним размером пор $10,1 \pm 0,3$ нм и $9,8 \pm 0,4$ нм. Подтверждена высокая каталитическая активность указанных систем в модельной реакции гидродесульфидирования дибензотиофена (1100 ppm) в растворе н-гептана, также показана высокая каталитическая активность и стойкость к закоксовыванию при гидрообессеривании прямогонной дизельной фракции, выделенной из нефтегазоконденсатного сырья ачимовских отложений.

Разработан способ приготовления катализаторов, который может быть использован при создании новых отечественных высокоэффективных наноструктурированных катализаторов глубокого гидрообессеривания средних дистиллятов на основе нефтегазоконденсатного сырья и получения моторных топлив с ультранизким содержанием серы.

Методология и методы исследования

Методология исследований заключалась в изучении гидропревращений дибензотиофена в присутствии катализаторов, приготовленных на основе гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$, с помощью газо-жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии; а также в определении активности катализаторов, приготовленных на основе гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$, в гидрообессеривании прямогонной дизельной фракции, выделенной из нефтегазоконденсатного сырья ачимовских отложений, с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа общей серы.

При проведении исследований использовали следующие методы анализа: рентгеноструктурный анализ (РСА), инфракрасная спектроскопия пропускания (ИК-спектроскопия пропускания), спектроскопия в

ультрафиолетовой области и в видимой области (спектроскопия в УФ- и в видимой области спектра), термогравиметрия с дифференциальной сканирующей калориметрией (ТГ+ДСК), низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА), рентгенофазовый анализ (РФА), температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ- H_2), температурно-программированная десорбция аммиака (ТПВ- NH_3), инфракрасная спектроскопия диффузного отражения адсорбированного монооксида углерода (ИК-спектроскопия диффузного отражения адсорбированного $\text{CO}(\text{II})$), газовая хроматография (ГХ), газо-жидкостная хроматография (ГЖХ), хромато-масс-спектрометрия (ХМС).

Положения, выносимые на защиту:

- способ приготовления нанесенных катализаторов гидрообессеривания с помощью $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ со средним размером пор $10,1 \pm 0,3$ нм и $9,8 \pm 0,4$ нм;
- результаты исследования физико-химических свойств нанесенных катализаторов гидрообессеривания, приготовленных на основе гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$;
- результаты изучения кинетических закономерностей, механизма, а также взаимосвязи эффективной константы скорости модельной реакции ГДС ДБТ с физико-химическими свойствами нанесенных катализаторов гидрообессеривания, приготовленных на основе гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$;
- результаты определения активности сульфидированных катализаторов гидрообессеривания, приготовленных на основе гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$, в гидрообессеривании прямогонной дизельной фракции, выделенной из нефтегазоконденсатного сырья ачимовских отложений.

Степень достоверности и апробация работы

Представленные в работе результаты и выводы не противоречат современным научным представлениям, являются достоверными,

обоснованными, а также подтверждены современными физико-химическими методами исследования, воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с использованием сертифицированных химических реактивов и материалов, публикацией результатов работы в ведущих рецензируемых изданиях.

Основные результаты работы представлены на XII Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России» (Россия, Москва, 2018 г.); VII Международной молодежной научно-практической конференции «Новые технологии в газовой отрасли: опыт и преемственность» (Россия, Москва, 2018 г.); 73-й Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ – 2019» (Россия, Москва, 2019 г.); 75-й Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ – 2021» (Россия, Москва, 2021 г.); XII Международной молодежной научно-практической конференции «Новые технологии в газовой отрасли: опыт и преемственность» (Россия, Москва, 2024 г.); XI научно-технической конференции молодых работников ООО «Газпром переработка» (Россия, Санкт-Петербург, 2024 г.).

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 17 научных трудах, в том числе: 4 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ; 1 монография; 1 патент РФ; 11 работ в материалах международных и всероссийских конференций и в сборниках научных трудов.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка используемых сокращений, списка использованной литературы из 126 наименований и приложения. Материал диссертации изложен на 157 страницах, содержит 38 рисунков и 22 таблицы.

ГЛАВА 1. КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ

1.1 Серосодержащие соединения топливных дистиллятов

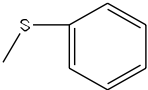
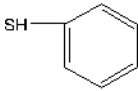
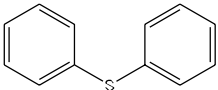
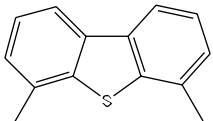
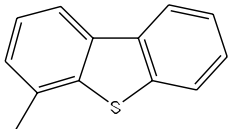
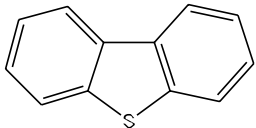
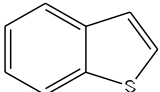
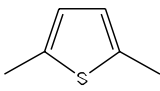
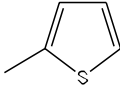
В средних дистиллятах нефти и нефтегазоконденсатных смесей могут содержаться такие серосодержащие соединения как элементарная сера, тиолы (меркаптаны), сульфиды, дисульфиды, тиофен, бензотиофен, ДБТ и др. (Таблица 1) [1].

Одними из наиболее активных соединений серы в топливных дистиллятах являются элементарная сера, сероводород и тиолы. Вред элементарной серы и других серосодержащих соединений заключается в ухудшении эксплуатационных свойств топлив: снижении мощности двигателя и увеличении расхода топлива. Мощность двигателя может быть снижена вследствие коррозии внутренних деталей двигателя: клапанов, цилиндров и поршневых колец. Также вред серы заключается в высокой токсичности продуктов сгорания топлива [2].

Наиболее инертными серосодержащими соединения средних дистиллятов выступают ароматические соединения серы, в частности ДБТ и его производные. Одним из факторов, обуславливающих низкую реакционную способность алкилпроизводных ДБТ, является стерический фактор, заключающийся в проблемном доступе к неподеленной паре электронов атома серы: разрыв химических связей C-S затруднен при наличии боковых заместителей, проявляющих эффект экранирования неподеленной пары электронов атома серы.

В связи с этим ДБТ и его производные, характеризующиеся высокой степенью химической и термической устойчивости, часто используют в исследовательских целях в качестве модельных соединений для оценки активности разрабатываемых катализаторов гидрообессеривания [3,4].

Таблица 1 – Основные классы серосодержащих соединений топливных дистилятов

Серосодержащее соединение	Структурная формула
Тиолы	$R-SH$
Сульфиды	$R-S-R$
Дисульфиды	$R-S-S-R$
Метилфенил сульфид	
Тиофенол	
Дифенил сульфид	
4,6-диметилдибензотиофен	
4-метилдибензотиофен	
Дибензотиофен	
Бензотиофен	
2,5-диметилтиофен	
2-метилтиофен	
Тиофен	

1.2 Химические превращения и механизмы реакций гидрообессеривания высокоустойчивых серосодержащих соединений топливных дистиллятов на примере дибензотиофена на различных типах каталитических систем

Исследованию механизма реакции гидрообессеривания ДБТ на различных каталитических системах посвящено множество работ. Ниже приведены некоторые из них.

В работе [5] представлен механизм реакции ГДС ДБТ на никельмолибденовых системах, нанесенных на микро-мезопористые титан-кремниевые носители (Рисунок 1).

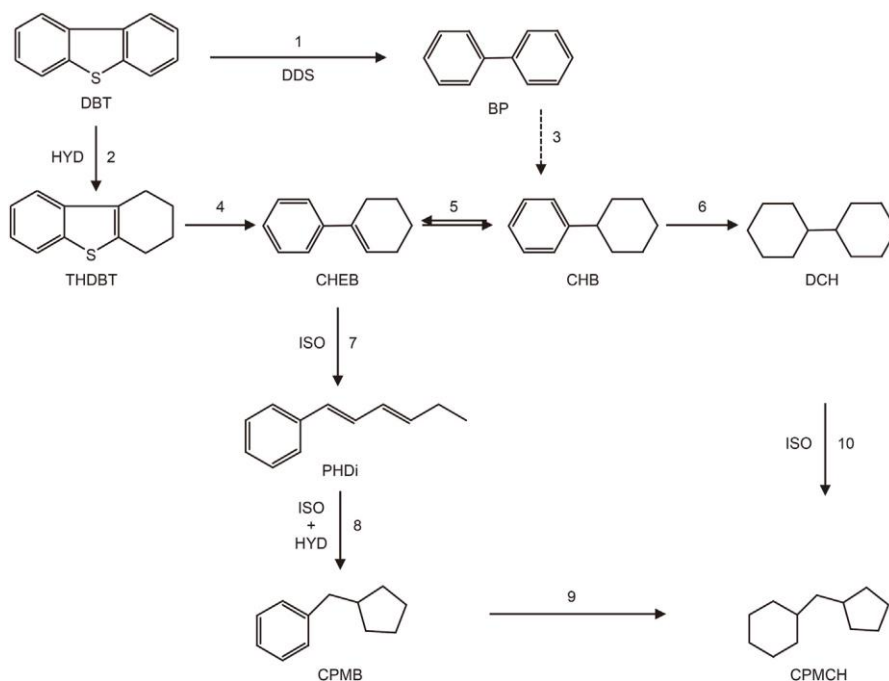


Рисунок 1 – Маршруты реакции ГДС ДБТ на NiMo/микро-мезопористых Ti-Si носителях

Реакция ГДС ДБТ в основном включает маршруты прямого удаления серы (маршрут – DDS) и маршрут гидрирования одного из ароматических колец (маршрут – HYD). По маршруту DDS происходит разрыв связей C-S с образованием бифенила (BP), который медленно может переходить в циклогексилбензол (CHB). По параллельно реализуемому маршруту HYD

путем гидрирования бензольного кольца сначала образуется тетрагидродибензотиофен (THDBT), дальнейшая десульфуризация и гидрирование через стадии образования циклогексенилбензола (CHEB) и циклогексилбензола (CHB) соответственно приводят к образованию дициклогексила (DCH). Небольшое количество побочных продуктов образуется по маршрутам изомеризации в виде 1-фенил-1,3-гексадиена (PHDi), цикlopентилметилбензола (CPMB) и цикlopентилметилциклогексила (CPMCH). На долю ВР приходится наибольшая доля в продуктах реакции ГДС ДБТ.

Реакция ГДС ДБТ на кобальтмолибденвольфрамовых системах, нанесенных на кремнеземные носители [6] (Рисунок 2), может происходить двумя параллельными путями: первый путь приводит к образованию бифенила (BF) через гидрогенолиз связей C-S, а второй – к образованию циклогексилбензола (CHB) и бициклогексила (BCH) через гидрирование тетрагидродибензотиофена (THDBT) и циклогексилбензола (CHB) соответственно.

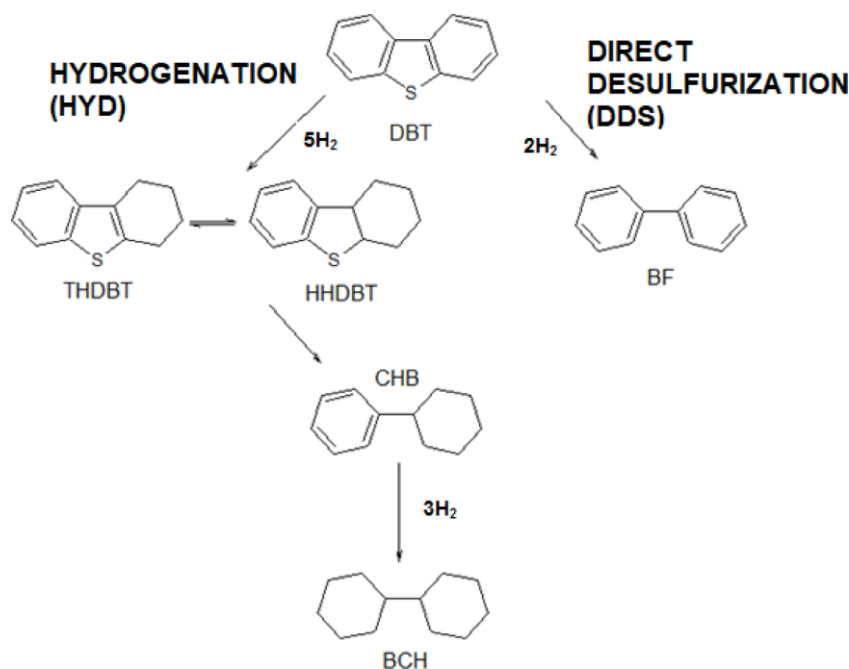


Рисунок 2 – Маршруты реакции ГДС ДБТ на CoMoW/кремнеземных носителях

Преимущественно образуется бифенил (BF), в значительно меньшей степени образуются циклогексилбензол (CHB) и бициклогексил (BCH).

В работе [7] представлен механизм реакции ГДС ДБТ на $\text{Ni}(\text{Co})\text{MoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах (Рисунок 3), согласно которому предполагается, что маршруты HYD и DDS имеют одинаковый исходный интермедиат (дигидродибензотиофен) с анионной вакансией на атоме серы. Согласно данному механизму, центры HYD и DDS отличаются только наличием адсорбированного водорода и основностью связанных анионов серы. Предполагается, что промежуточный дигидродибензотиофен переходит в циклогексилбензол (CHB) после нескольких стадий гидрирования и разрыва связей C–S (маршрут HYD) и в бифенил (BPh) посредством двух последовательных разрывов связей C–S (маршрут DDS).

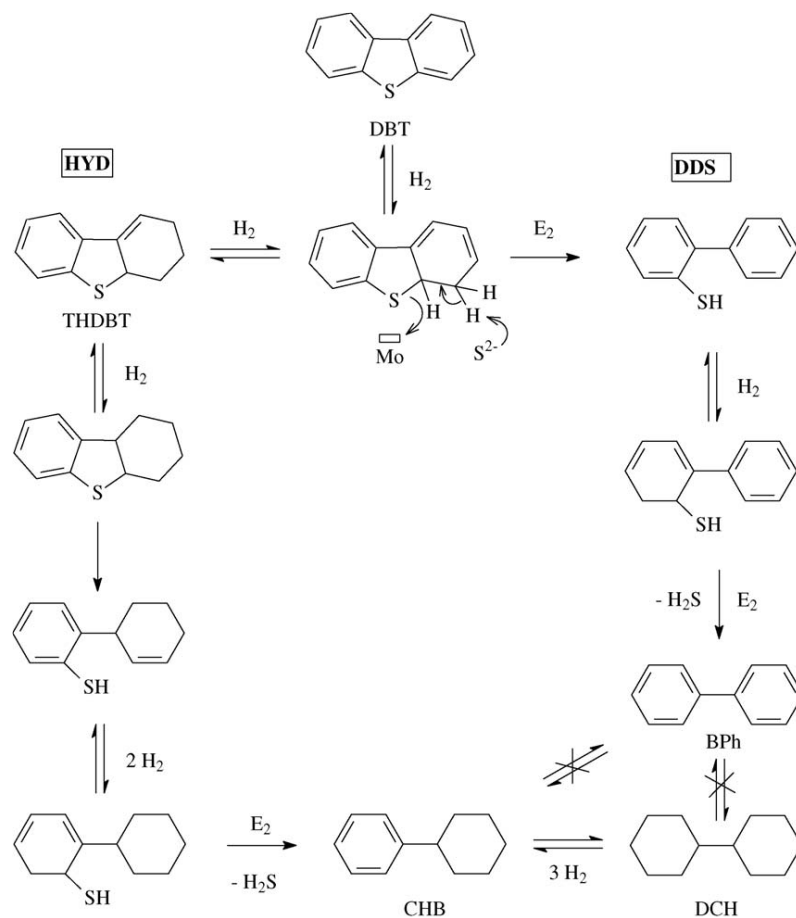


Рисунок 3 – Маршруты реакции ГДС ДБТ на $\text{Ni}(\text{Co})\text{MoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах

Авторы [8] предполагают, что реакция ГДС ДБТ на катализаторах на основе сульфидов переходных металлов, скорее всего, протекает по маршрутам 1-4 (Рисунок 4).

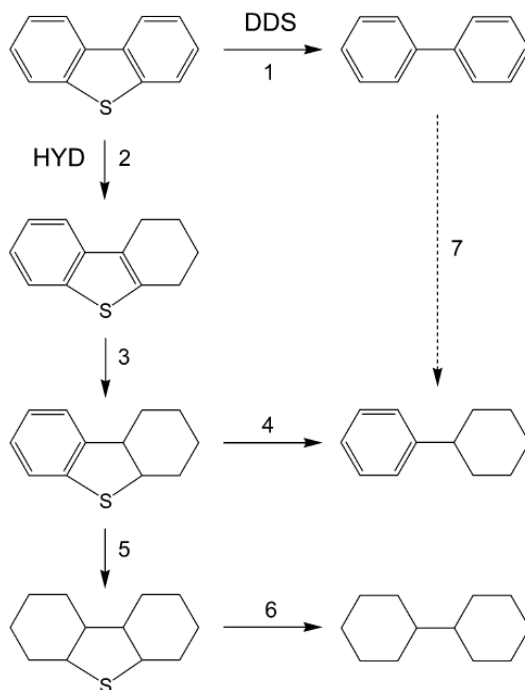


Рисунок 4 – Маршруты реакции ГДС ДБТ в присутствии катализаторов на основе сульфидов переходных металлов

Тетрагидроинтермедиат (продукт маршрута 2) наблюдался на NiMo- и CoMo-катализаторах. Следовые количества гексагидроинтермедиата (продукт маршрута 3) наблюдались на CoMo-катализаторе, но не наблюдались на NiMo-катализаторе. На Mo-катализаторе гексагидроинтермедиата (продукт маршрута 3) обнаружили в более высоких концентрациях, также на этом катализаторе обнаружен бициклогексил (продукт маршрута 6). Авторы предполагают, что бициклогексил (продукт маршрута 6) образуется путем гидрирования частично гидрированных промежуточных продуктов до пергидродибензотиофена (продукт маршрута 5) и последующей десульфуризации. Гидрирование циклогексилбензола (продукт маршрута 4) до бициклогексила (продукт маршрута 6)

маловероятно, поскольку гидрирование фенильного кольца затруднительно. Следовательно, ГДС ДБТ на CoMo-катализаторе протекает по маршрутам 1-6. На NiMo- и CoMo-катализаторах гидрирование первого фенильного кольца является лимитирующей стадией маршрута HYD, а десульфуризация частично гидрированных промежуточных продуктов происходит довольно быстро. Циклогексилбензол (продукт маршрута 7) наблюдался на NiMo- и Mo-катализаторах, но не наблюдался на CoMo-катализаторе. Это говорит о том, что активные центры катализаторов, облегчающие маршрут DDS на NiMo- и Mo-катализаторах, отличаются от таковых на CoMo-катализаторе. Одной из причин такого различия может быть то, что активные центры к NiMo- и Mo-катализаторов находятся на молибденовой грани, тогда как атомы Co находятся на серной грани нанокластера MoS₂.

Данные сведения авторы цитируемых статей получили, прежде всего, на основе изучения состава образующихся продуктов реакции ГДС ДБТ. Изучая динамику развития реакции во времени, авторы также получили значения константы скорости реакции ГДС ДБТ, однако элементарные стадии механизма реакции представлены не в полной мере.

1.3 Нанесенные катализаторы гидрообессеривания, приготовленные по классической методике

Нанесенные катализаторы гидрообессеривания средних дистиллятов обычно представляют собой Co(Ni)-Mo(W)/Al₂O₃ композиции, где в качестве носителей используют γ -Al₂O₃. Молибден и вольфрам проявляют высокую каталитическую активность в процессах гидрообессеривания за счет наличия свободных электронов. Их присутствие в катализаторах способствует протеканию таких важных процессов как физическая адсорбция, хемосорбция, гомолитический разрыв связей. Еще более высокую каталитическую активность в процессах гидрообессеривания проявляют никель и кобальт, их роль в гидрообессеривании весьма велика, так как именно они придают катализатору высокую дегидро-гидрирующую

активность. Низкая стабильность никеля и кобальта к действию каталитических ядов не позволяет приготовить катализаторы гидрообессеривания на их индивидуальной основе. Оптимальным вариантом при приготовлении катализаторов гидрообессеривания является введение в состав каталитической композиции сразу двух каталитически активных металлов Co(Ni) и Mo(W). Их совместное присутствие позволяет получать катализаторы гидрообессеривания, проявляющие, как высокую каталитическую активность, так и стойкость к действию каталитических ядов [9]. Классическая методика приготовления нанесенных катализаторов гидрообессеривания предполагает пропитку по влагоемкости носителя водными растворами, содержащими рассчитанные количества парамолибдата аммония и растворимой соли кобальта / никеля. Стабилизацию pH раствора осуществляют за счет добавления гидроксида аммония (NH_4OH) или минеральной кислоты (HNO_3 / H_2SO_4 / др.). Метод однократной пропитки носителя предполагает добавление раствора двух смешанных солей. Метод последовательной пропитки предполагает добавление сначала раствора Mo-содержащей соли, а затем раствора Co(Ni)-содержащей соли со стадиями промежуточной сушки и прокалики. Условия термообработки: сушка на воздухе при температуре $\sim 100\text{-}150^\circ\text{C}$, прокалика при температуре $\sim 300\text{-}400^\circ\text{C}$ не менее 3 ч. Сульфидированная форма катализатора гидрообессеривания является более активной, нежели оксидная форма. Поэтому подавляющее большинство производимой продукции катализаторов гидрообессеривания представляет собой оксидные предшественники, которые подвергаются процессам сульфидирования с помощью алкилзамещенных полисульфидов непосредственно в каталитических реакторах нефтегазоперерабатывающих предприятий и заводов после загрузки катализаторов в реакторы. В лабораторных условиях процесс сульфидирования оксидных предшественников катализаторов гидрообессеривания проводят в потоке H_2S при температуре порядка 400°C в течение 1 часа на статической циркуляционной установке с вымораживанием продуктов в ловушке при

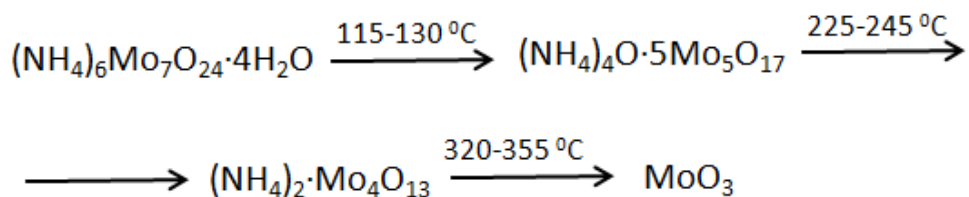
температуре -70°C . Рядом ученых в области исследования особенностей формирования структуры катализаторов гидрообессеривания [10-15] выявлено, что наиболее активными компонентами сульфидированных катализаторов гидрообессеривания являются кристаллиты состава MoS_2 . Указанные кристаллиты представляют собой наноструктурные формирования в виде слоистых упаковок, которые связаны между собой с помощью сульфидных мостиков через атом $\text{Co}(\text{Ni})$. Широкое предпочтение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве носителя катализаторов гидрообессеривания обусловлено рядом его преимуществ в процессах приготовления, сульфидирования и эксплуатации катализаторов в промышленных условиях: обеспечение высокой степени дисперсности активной фазы на поверхности; отсутствие химического взаимодействия носителя с активной фазой; высокая термическая стабильность в диапазоне температур $300\text{-}700^{\circ}\text{C}$, которая не способствует существенному изменению величины поверхности; высокая развитая поверхность; оптимальные прочностные характеристики [16]. Оценка содержания каталитически активных металлов и промоторов в композициях катализаторов гидрообессеривания осуществляется в пересчете на соответствующие оксиды – WO_3 (MoO_3), CoO (NiO). Содержание WO_3 (MoO_3) в катализаторах гидрообессеривания в среднем составляет 10-22 % мас., а CoO (NiO) – 2-5 % мас. Как известно из литературных источников [17 - 19], основанных на результатах экспериментальных данных и моделирований структуры активной фазы катализатора гидрообессеривания, локализация атомов $\text{Co}(\text{Ni})$ происходит на краевых позициях кристаллитов MoS_2 , для достижения максимальной концентрации атомов промотора $\text{Co}(\text{Ni})$ на краевых позициях нанокластера должно выполняться атомное соотношение $\text{Co}(\text{Ni}) / (\text{Co}(\text{Ni}) + \text{Mo}(\text{W})) = 0,3$. Указанное атомное соотношение широко применяется в практике приготовления различных катализаторов гидрообессеривания. Следует отметить, что при приготовлении промышленных партий катализаторов соотношение может варьироваться в диапазоне от 0,3- 0,6.

На сегодняшний день катализаторы гидрообессеривания, приготовленные с использованием парамолибдата аммония и растворимых солей никеля/кобальта, не способны обеспечивать ультранизкое содержание остаточной общей серы в гидрогенизатах. Поэтому учеными и производителями катализаторной продукции проводятся активные работы по разработке новых методик приготовления эффективных нанесенных катализаторов гидрообессеривания, в том числе за счет использования новых предшественников оксидных катализаторов.

1.4 Основные условия приготовления и характеристики нанесенных катализаторов гидрообессеривания

При приготовлении катализаторов гидрообессеривания важная роль в распределении активного компонента в объеме пор и на поверхности носителя отведена стадии термической обработки. Обычно при приготовлении нанесенных катализаторов гидрообессеривания сушку проводят при температурах $\sim 120^{\circ}\text{C}$, а прокалку рекомендуют проводить при температурах не выше 400°C [20]. При этом различают варианты «медленной» и «быстрой» сушки [21]. При «медленной» сушке растворимые соли переносятся из мелких пор в крупные поры. Такой переход оказывает положительное эффект на распределение активного компонента на поверхности носителя. Недостатком «медленной» сушки является вероятность осаждения солей в виде грубодисперсных фаз. При «быстрой» сушке обеспечивается оптимальное формирование дисперсных фаз наносимых солей металлов. Недостатком указанного варианта сушки является локализация активных металлов в относительно узких порах, доступ к которым при протекании процессов гидрообессеривания затруднен или невозможен вовсе. В связи с этим режим сушки при приготовлении катализаторов гидрообессеривания подбирают эмпирическим путем [22]. На стадии прокалики катализаторов гидрообессеривания происходит формирование оксидного предшественника активного компонента.

Образование MoO_3 из $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ претерпевает три основные термические стадии, которые можно выразить следующей схемой:



Формирование оксидов кобальта и никеля на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после сушки начинает происходить при температуре $\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$. Следует отметить, что также могут протекать процессы спекания оксидов, миграции металлов в структуру носителя и образования поверхностных соединений с носителем в виде алюминатов. Корректное определение условий термообработки при приготовлении катализатора гидрообессеривания позволяет минимизировать риски, связанные с процессами спекания катализатора. Факторы, способствующие увеличению скорости спекания катализаторов гидрообессеривания, зависят от температуры, влажности среды, тонкопористой структуры и наличия примесей. Адсорбция молекул воды на поверхности носителя и катализатора обеспечивает дополнительный вариант диффузионным процессам через жидкую фазу. В сочетании с температурным фактором адсорбция приводит к усилению процессов спекания. Как и для большинства каталитических систем для катализаторов гидрообессеривания спекание можно разделить на несколько стадий. Первая стадия характерна для диапазона температур $0,3\cdot T_{\text{пл.}} - 0,6\cdot T_{\text{пл.}}$. При приведенных значениях температур наблюдается поверхностная подвижность атомов в кристаллической решетке (поверхностная диффузия). Обычно при этих условиях происходит уменьшение величины удельной поверхности, увеличение размера частиц и радиуса пор, при этом объем пор практически не изменяется. Вторая стадия характерна для температур $> 0,6\cdot T_{\text{пл.}}$. При приведенных значениях температур наблюдается объемная диффузия. При этом происходит уменьшение величины удельной

поверхности, увеличение объема пор, увеличение механической прочности, увеличение размера частиц и радиуса пор. При нагревании протекают процессы фазовых превращений кристаллических гидроксидов. При этом можно выделить два основных процесса: удаление ОН-групп и переход кристаллического гидроксида в кристаллический оксид через аморфную фазу. Часто эти процессы сопряжены, поэтому на кривых дифференциального термического анализа просматриваются один или несколько эндотермических эффектов, сопровождающихся потерей веса, а также отсутствуют экзотермические эффекты за счет кристаллизации оксидной фазы. Именно поэтому для получения активного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ гиббсит переосаждают и получают псевдобемит или байерит. Отсутствие экзотермических эффектов на кривых дифференциального термического анализа не свидетельствует об отсутствии стадии кристаллизации. Дело в том, что стадия кристаллизации налагается на стадию эндотермической дегидратации [16].

Носитель и катализатор гидрообессеривания должны обладать оптимальными значениями параметров, характеризующих пористую структуру. К таким параметрам, прежде всего, относят величины удельной поверхности, размера и объема пор. Указанные параметры напрямую влияют на активность катализатора; стойкость к закоксовыванию; стойкость к осаждению на поверхности тяжелых металлов, присутствующих в исходном сырье; регенерацию катализатора; стойкость катализатора к перепаду давлений в реакторе и др. Размер пор катализаторов не должны приводить к диффузионным ограничениям. Следует отметить, что в целях препятствия образования отложений углерода на катализаторах гидрообессеривания рекомендованная величина нижней границы допустимого объема пор для средних дистиллятов составляет не менее $0,4 \text{ см}^3/\text{г}$. Рекомендованная величина верхней границы допустимого объема пор в данном случае составляет $0,7 \text{ см}^3/\text{г}$. При нанесении активного компонента на носитель объем его пор, естественно, уменьшается, поэтому для соблюдения

требований к предельным величинам допустимого объема пор приготовленных катализаторов значения рекомендованных величин нижней и верхней границ у исходного носителя катализатора увеличиваются на 0,1 см³/г и составляют 0,5 см³/г и 0,8 см³/г соответственно [23].

Часто в промышленности при реализации каталитических процессов проводят научно-исследовательские работы и опытно-промышленные испытания в целях подбора катализаторов для переработки конкретного типа сырья, а также мониторинг динамики изменения состава сырья в целях дальнейшего прогнозирования и оптимизации. Ряд авторов, в частности Ancheyta [24], показали оптимальные диапазоны распределения размеров пор, а также величин удельной площади поверхности носителей катализаторов гидрообессеривания для различных видов сырья (Рисунок 5).

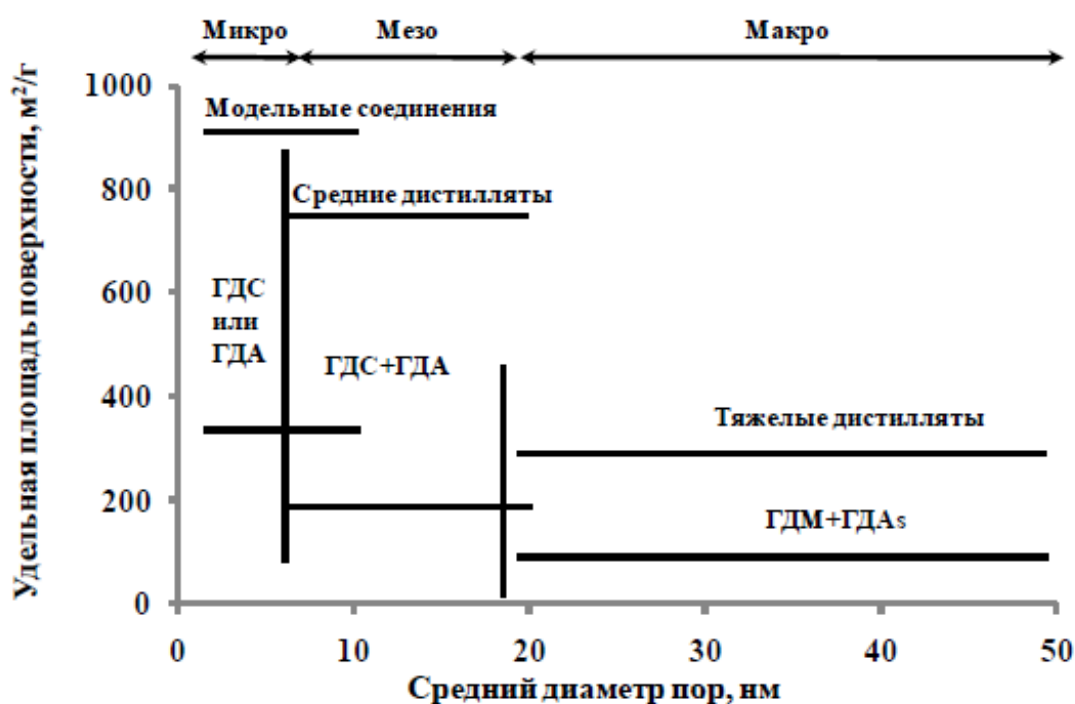


Рисунок 5 – Оптимальные параметры пористой структуры носителей катализаторов гидрообессеривания для различных видов дистиллятов [24]

Анализируя предложенную зависимость на Рисунке 5, можно сделать вывод, что для переработки модельных соединений необходимо подбирать

носитель с распределением пор в диапазоне от 2-10 нм при величине удельной площади поверхности в диапазоне от 350-920 м²/г. В случае переработки средних дистиллятов, которые представляют наибольший интерес в промышленных масштабах, носитель катализатора должен характеризоваться распределением пор в диапазоне от 6-18 нм при величине удельной площади поверхности в диапазоне от 190-750 м²/г. Для переработки тяжелых дистиллятов носитель должен иметь поры размером > 19 нм, величина удельной площади поверхности должна находиться в диапазоне от 80-300 м²/г.

Текстурные характеристики носителей должны обеспечивать максимальную локализацию активного компонента на поверхности катализатора. Как видно из Рисунка 5 для гидрообессеривания средних дистиллятов носитель катализатора должен обладать мезопористой структурой и должен исключить наличие в составе микропор, которые затрудняют доступ потенциальных молекул серосодержащих соединений, приводят к неполному протеканию реакций при реализации процессов гидрообессеривания и заведомо снижают активность катализатора.

Промышленные процессы каталитического гидрообессеривания протекают в реакторах со стационарным слоем катализатора. Начиная со стадий транспортировки катализатора с завода-изготовителя до места эксплуатации, его загрузки в реактор и непосредственной эксплуатации катализатор может терять механическую прочность. В связи с этим для промышленных катализаторов гидрообессеривания важным параметром является механическую прочность. Обычно промышленные катализаторы гидрообессеривания при эксплуатации подвергаются высоким температурам (350-400 °C), высоким давлениям газо-сырьевой смеси (35-45 кгс/см²) и давлению слоя катализатора. В таких экстремальных условиях высока вероятность деструкции гранул катализатора и, как следствие, уноса их с вероятностью загрязнения окружающей среды. Предприятия, изготавливающие катализаторную продукцию, закладывают достаточный

запас механической прочности, подбирая оптимальную форму гранул катализатора в целях дальнейшей эксплуатации в условиях повышенных значений давлений и температур. Гранулам катализаторов гидрообессеривания придают различные формы (Рисунок 6).

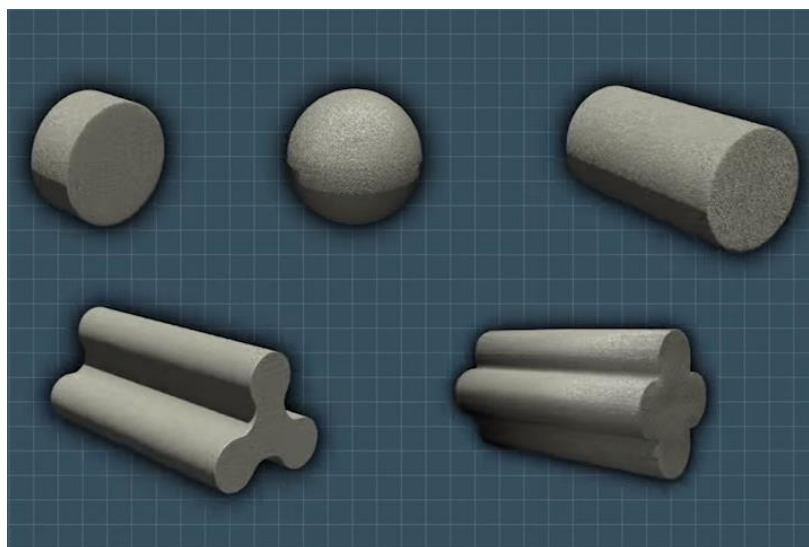


Рисунок 6 – Различные формы гранул современных катализаторов гидрообессеривания

Самыми распространенными формами гранул катализаторов гидрообессеривания являются формы цилиндров, трилистника и четырехлистника.

Особую роль при закладке запаса механической прочности катализатора гидрообессеривания играет стадия получения носителя. Самым распространенным носителем современных промышленных катализаторов гидрообессеривания является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Аллюмооксидный носитель обладает рядом важных свойств: имеет высокую термическую стойкость и высокую механическую прочность, имеет высокую насыпную плотность [25]. На стадии приготовления $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ особое внимание уделяют вопросу пептизации частиц, когда формируются важнейшие текстурные характеристики носителя катализатора и закладывается необходимая механическая прочность будущего катализатора гидрообессеривания. Важной разновидностью

прочностных характеристик алюмооксидных носителей является прочность на раздавливание [26].

Как отмечали ранее, сульфидированная форма катализаторов гидрообессеривания является более активной, нежели оксидная форма. Поэтому важен вопрос сульфидирования и подбора соответствующего сульфидирующего агента. В современной практике существуют различные способы сульфидирования катализаторов гидрообессеривания [16, 27-30]: сульфидирование элементарной серой в потоке водорода, сульфидирование смесью сероводорода и водорода, жидкофазное сульфидирование раствором сульфидирующего агента, сульфидирование серосодержащим сырьем, сульфидирование другими агентами (например, меркаптаны, дисульфиды).

Целевыми процессами при сульфидировании оксидных предшественников катализаторов гидрообессеривания являются процессы перехода M^{VI} в M^{IV} (где M – Mo или W) и формирования высокоактивной $Co(Ni)Mo(W)S$ фазы. При этом возможно протекание ряда побочных процессов: образование сульфидов и оксосульфидов $Mo(W)$; образование легко восстанавливаемых до металла в токе водорода сульфидов $Co(Ni)$; образование устойчивых в атмосфере H_2S поверхностных соединений $Co(Ni)$ и $Mo(W)$; образование сульфидов иных стехиометрических составов и др. Сульфидирование оксидных предшественников катализаторов гидрообессеривания при различных температурах приводит к образованию $CoMoS$ фазы трех типов. Например, $CoMoS$ фаза I типа образуется при низкотемпературном сульфидировании (<400 °C), а при высокотемпературном сульфидировании образуется $CoMoS$ фаза II типа [31-35]. Детальное изучение процесса сульфидирования оксидного предшественника катализатора гидрообессеривания в различных диапазонах температур позволяет получить ответы на ряд вопросов, связанных с процессами переходов оксидов активных металлов в сульфидные формы и, в конечном счете, образования высокоактивной $Co(Ni)Mo(W)S$ фазы. Для ответа на эти и ряд других важных вопросов в современной аналитической

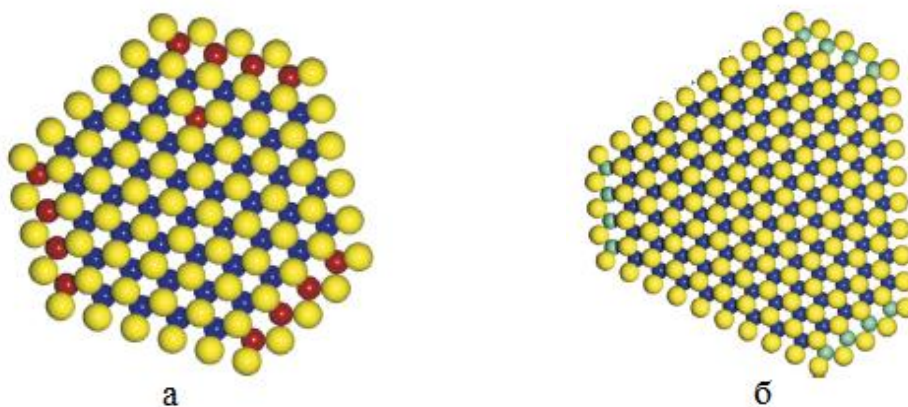
практике активно привлекается широкий спектр физико-химических методов анализа. К ним относятся температурно-программированный нагрев, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, мессбауэровская эмиссионная спектроскопия, спектроскопия протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения, рентгенофазовый анализ, методы анализа с применением радиоактивных изотопов S^* и др. Сульфидирование оксидных предшественников катализаторов гидрообессеривания в лабораторных условиях осуществляется смесью $H_2S + H_2$. Также для сульфидирования катализаторов гидрообессеривания активно используют диметилдисульфид. Сульфидирование проводят на лабораторных установках, представляющих собой проточные каталитические реакторы. Например, для катализатора гидрообессеривания прямогонного дизельного топлива стадии сульфидирования предшествует смачивание оксидного предшественника катализатора за счет циркуляции прямогонной фракции дизельного топлива, а также нагрев зоны реакции до температуры 150-160 °С. При достижении температуры 150-160 °С прекращается подача прямогонной фракции дизельного топлива и начинается подача сульфидирующего агента (2-3 % раствор) со скоростью 70-80 см³/ч в течение 1 часа. Для полного разложения диметилдисульфида и максимального выхода сероводорода температуру в зоне реакции постепенно повышают до 220-230 °С и выдерживают в течение 4-5 часов. Далее продолжают постепенный подъем температуры до 350-360 °С и выдерживают при этой температуре 12-14 часов. На многих отечественных нефтеперерабатывающих предприятиях сульфидирование катализаторов проводят под действием диметилдисульфида или органических полисульфидов, например ди(трет-бутил)полисульфида. Процесс сульфидирования осуществляется при температурах 200-350 °С в зависимости от различных параметров, в частности от природы сырья. Под действием водорода в реакторе происходит разложение органических

сульфидов с образованием молекул H_2S . Процесс разложения диметилдисульфида по такому механизму можно выразить следующим уравнением химической реакции:



Разложение органических полисульфидов представляет собой экзотермический процесс, поэтому в реакторах происходит повышение температуры. Для снятия тепловой нагрузки в реакторе обеспечивается постоянная рециркуляция прямогонной фракции топлива.

Изучению моделей активной фазы $\text{Co(Ni)-Mo(W)/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, а также связи строения активного компонента с каталитической активностью посвящено множество работ [22, 36-40]. В свете исследований структурных формирований активной фазы катализаторов гидрообессеривания наиболее распространенной считается модель CoMoS фазы, предложенная Н. Topsøe и др. исследователями в этой области (Рисунок 7) [12, 14, 15, 41].



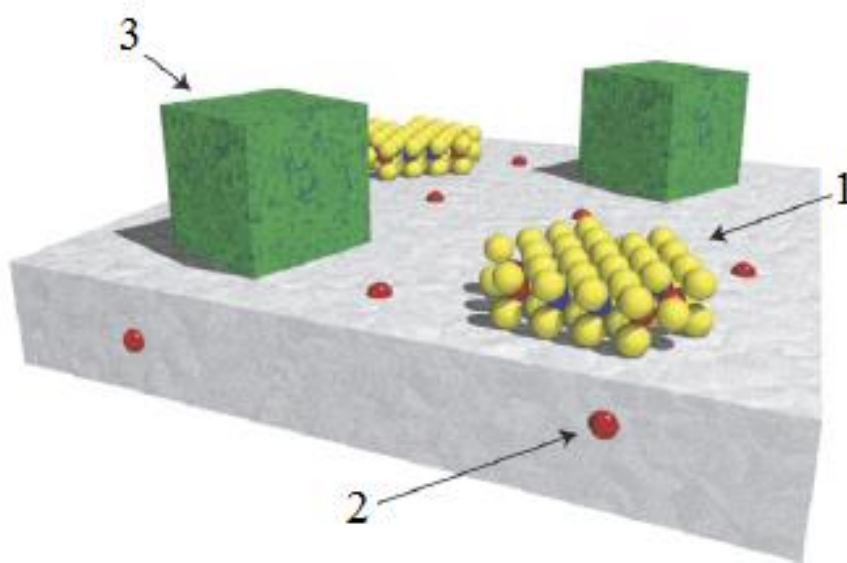
а) модель CoMoS -фазы, б) модель NiMoS -фазы

Рисунок 7 – Модель Н. Topsøe [41]

Согласно этой модели CoMoS фаза представляет собой небольшие мультислойные кристаллиты дисульфида молибдена с расположением на боковых гранях атомов промотора кобальта / никеля. Причем кристаллиты дисульфида молибдена связаны между собой сульфидными мостиками через

атомы промотора. В ходе экспериментов выявлено, что константа скорости реакции ГДС тиафена прямо пропорциональна концентрации промотора в CoMoS фазе [28].

Помимо активной CoMoS фазы на различных стадиях приготовления катализатора образуются отдельные фазы алюмокобальтовых шпинелей и сульфидов кобальта различной стехиометрии (Рисунок 8).



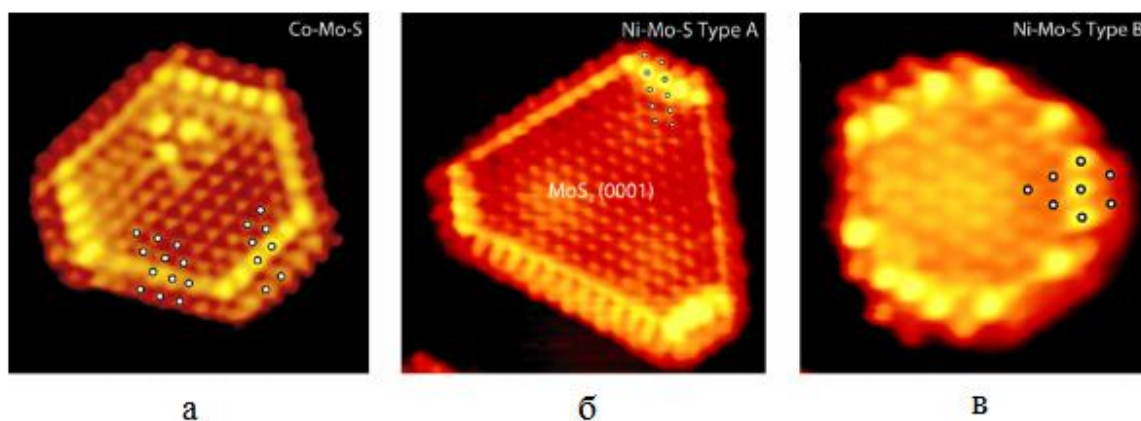
*1 – CoMoS-фазы, 2 – фазы алюмокобальтовой шпинели – CoAl_2O_4 ,
3 – фазы сульфида кобальта*

Рисунок 8 – Схематическое изображение отдельных фаз алюмокобальтовых шпинелей и сульфидов кобальта [14]

Значительный вклад в исследование структурных особенностей активной фазы катализаторов гидрообессеривания внесены благодаря работам [13, 14, 42], основывающимся на результатах сканирующей туннельной микроскопии. На основании результатов сканирующей туннельной микроскопии получены снимки CoMoS и NiMoS фаз на атомном уровне (Рисунок 9).

Ученые выделяют три типа CoMoS фазы: I, II и III типа. CoMoS фаза I типа представляет собой низкоактивную неполностью сульфидированную

структуру с наличием связей с носителем через Mo-O-Al связи. CoMoS фаза II типа представляет собой высокоактивную полностью сульфидированную структуру, слабо связанную с носителем. Учеными [43, 44] сделано сообщение о существовании CoMoS фазы III типа, обладающей высокой каталитической активностью в реакциях деструкции серосодержащих соединений.



а) CoMoS фаза, б) NiMoS фаза (тип А), в) NiMoS фаза (тип В)

Рисунок 9 – Изображения CoMoS и NiMoS фаз на основании результатов сканирующей туннельной микроскопии [42]

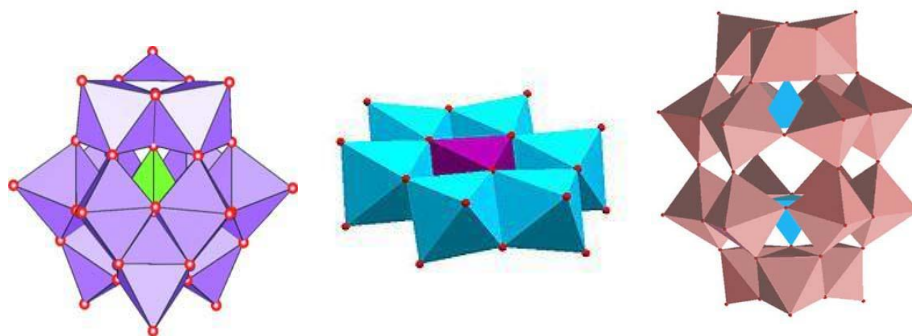
В качестве носителя отмеченного катализатора гидрообессеривания использовали оксид кремния. CoMoS фаза III типа представляет собой высокоактивную полностью сульфидированную структуру, где атомы промотора Co соединены на краях сульфида молибдена через атомы серы.

Разработка современных нанесенных катализаторов гидрообессеривания в целях производства экологически чистых моторных топлив должна быть направлена на повышение эффективности работы соответствующих катализаторов за счет увеличения степени дисперсности частиц активного компонента на поверхности носителя в сочетании с оптимальными текстурными, прочностными и другими характеристиками.

1.5 Современные подходы в усовершенствовании способов приготовления нанесенных катализаторов гидрообессеривания

Современный тренд в направлении приготовления катализаторов гидрообессеривания направлен на использование в качестве предшественников оксидных катализаторов гетерополисоединений различной структуры и других видов комплексных соединений.

Одним из важных свойств гетерополисоединений является координация центрального атома – комплексообразователя, в качестве которого могут выступать многие металлы и неметаллы, и прежде всего это р-, d- и f-элементы периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева. Гетерополисоединения стабилизируют многие ионы, которые в обычных условиях являются крайне нестабильными. Наиболее известными и распространенными видами гетерополисоединений, которые нашли широкое применение в химии – гетерополисоединения структуры Кеггина $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, структуры Андерсона $[XM_6O_{24}]^{n-}$ и структуры Доусона $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$, где обычно М – Мо или W; X – центральный атом-комплексообразователь (Рисунок 10) [45].



*структура аниона
Кеггина $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$*

*структура аниона
Андерсона $[XM_6O_{24}]^{n-}$*

*структура аниона
Доусона $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$*

Рисунок 10 – Основные типы гетерополианионов химии комплексных соединений

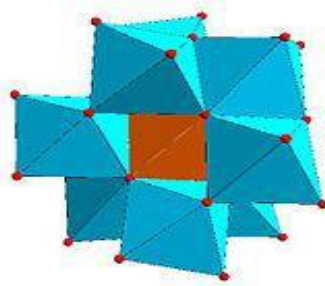
Структура Кеггина представляет собой тетраэдр XO_4 , который окружен 12 октаэдрами MoO_6 ; структура Андерсона представляет собой центральный гетероатом, который окружен 6 октаэдрами MoO_6 ; структура Доусона представляет собой 2 соединенные между собой лакунарные структуры Кеггина. Широкое применение гетерополисоединений обусловлено в первую очередь высокой химической активностью, связанной с высокими значениями заряда анионов [46, 47]. На сегодняшний день область применения гетерополисоединений весьма велика, они нашли широкое применение в таких направлениях как катализ [48-54], электрохимия [55], биохимия [56], супрамолекулярная химия [57, 58], фотохимия [59], аналитическая химия [60] и др.

Гетерополисоединения используют в практике приготовления различных катализаторов, том числе катализаторов гидрообессеривания. Известны катализаторы, приготовленные с использованием гетерополисоединений различной структуры [61-67]. Высокая растворимость гетерополисоединений в водных средах обуславливает возможности приготовления широкого спектра катализаторов с различным соотношением активных металлов. Катализаторы, приготовленные с помощью добавок гетерополисоединений различных структур, проявляют высокую активность в соответствующих реакциях [68-75].

Также известны эффективные катализаторы гидрообессеривания, приготовленные с использованием других видов комплексных соединений, содержащие никель / кобальт / молибден или смесь этих металлов [76-81].

Несмотря на то, что сведений о применении комплексных соединений различной структуры при приготовлении эффективных катализаторов гидрообессеривании достаточно, исследования в направлении совершенствования катализаторов гидрообессеривания и повышения их активности за счет использования малоизученных в данном направлении гетерополисоединений по-прежнему обладают высокой актуальностью.

Для приготовления еще более эффективных нанесенных катализаторов гидрообессеривания реального сырья в промышленных масштабах могут быть перспективными гетерополисоединения структуры Оллмана-Во $[XM_9O_{32}]^{n-}$ [22]. (Рисунок 11).



структура аниона Оллмана-Во $[XM_9O_{32}]^{n-}$

Рисунок 11 – Гетерополианион структура Оллмана-Во

Одним из преимуществ гетерополисоединений указанной структуры (Рисунок 11) может являться присутствие в их составе сразу двух каталитически активных металлов.

Также в литературе крайне мало сведений о приготовлении катализаторов гидрообессеривания с использованием гетерополисоединений, где в качестве комплексообразователя выступает никель с формальной степенью окисления 4+ (Ni (IV)) [82]. Как известно, Ni^{4+} не может самостоятельно существовать в виде акватированных катионов в водных растворах, но гетерополисоединения структуры Оллмана-Во на примере $(NH_4)_6[NiMo_9O_{32}]$ способны стабилизировать Ni^{4+} . Также известно, что никель обычно наносят на поверхность носителя катализатора гидрообессеривания через соединения, в которых он имеет степень окисления 2+, когда на стадии термической обработки на носителе формируется NiO. То есть, Ni^{2+} сохраняет свою степень окисления при переходе в NiO. Формирование NiO на поверхности носителя катализатора при использовании гетерополисоединения $(NH_4)_6[NiMo_9O_{32}]$ происходит с изменением степени окисления никеля $Ni^{4+} + 2e \rightarrow Ni^{2+}$ (восстановление Ni^{4+}

до Ni^{2+}). Теоретически такой переход может влиять на дисперсность частиц NiO при его формировании на поверхности носителя катализатора, а также на формирование активной фазы при сульфидировании оксидных предшественников катализаторов и в итоге на активность катализаторов в процессах гидрообессеривания.

К недостаткам катализаторов гидрообессеривания, приготовленных с использованием гетерополисоединения структуры Оллмана-Во на примере $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ [82], следует отнести низкое значение размеров пор с 2,5 - 5 нм. Такое узкое распределение пор, причем на границе микро- и мезопор, вряд ли позволит успешно использовать указанные катализаторы в целях получения моторных топлив с ультранизким содержанием серы (<10 ppm мас.), так как для гидрообессеривания средних дистиллятов катализатор, как отмечалось выше, должен обладать распределением пор $\sim$ от 6-18 нм. Возможно, по этой причине в работе [82] отсутствуют сведения по апробации приготовленных катализаторов в гидрообессеривании реального сырья, что очень важно. Также к недостаткам указанных катализаторов следует отнести высокое давление процесса ГДС ДБТ – 7,3 МПа и отсутствие результатов экспериментов при повышенных значениях объемной скорости подачи сырья (ОСПС). Такое высокое значение давления в сочетании с низкой ОСПС может приводить к завышенной активности катализаторов, которая может быть значительно ниже при испытаниях катализаторов, описанных в работе [82] в условиях, приближенных к гидрообессериванию реального сырья.

Таким образом, в настоящее время основными нанесенными катализаторами гидрообессеривания выступают катализаторы, приготовленные с помощью комплексных соединений различной структуры, в частности гетерополикислот и их солей - гетерополисоединений, с использованием при приготовлении соединений Ni (II) и Co (II). Однако малоизучены вопросы использования гетерополисоединений Ni (IV) при

приготовлении современных катализаторов гидрообессеривания для усиления каталитических свойств.

Приготовление современных катализаторов гидрообессеривания с использованием гетерополисоединений Ni (IV) должно быть направлено на разработку эффективных каталитических систем с размером пор ~ от 6-18 нм, обеспечивающих высокую активность в гидрообессеривании модельных соединений и реального сырья при существенно низких значениях давлений ($\ll 7,3$ МПа) и высоких значениях ОСПС.

Выводы по главе 1

1. Дибензотиофен и его алкилзамещенные соединения характеризуются высокой химической и термической устойчивостью, что позволяет использовать их в качестве модельных объектов исследований при определении остаточного содержания общей серы в нефтепродуктах.

2. Классическая методика приготовления катализаторов гидрообессеривания заключается в нанесении на поверхность носителей оксидов молибдена и никеля через водные растворы парамолибдата аммония и соли никеля. Также известны методики приготовления катализаторов гидрообессеривания с использованием различных типов комплексных соединений, в частности гетерополисоединений структуры Кеггина, Андерсона и Доусона. В тоже время, в литературе крайне мало информации о приготовлении катализаторов гидрообессеривания с использованием гетерополисоединений структуры Оллмана-Во, которые могут стать перспективными при приготовлении соответствующих катализаторов.

3. Применение гетерополисоединений структуры Оллмана-Во может способствовать приготовлению эффективных катализаторов гидрообессеривания благодаря наличию в их составе сразу двух каталитически активных металлов: Ni(Co) и Mo(W).

4. Увеличение степени дисперсности частиц активного компонента на поверхности носителя в сочетании с оптимальными текстурными,

прочностными и другими характеристиками должно являться основным вектором при разработке современных эффективных катализаторов гидрообессеривания средних дистиллятов.

5. В настоящее время основными нанесенными катализаторами гидрообессеривания являются катализаторы, приготовленные с помощью комплексных соединений различной структуры, в частности гетерополиоксидов и их солей- гетерополиоксидов, с использованием при приготовлении соединений Ni (II) и Co (II). Однако для усиления каталитических свойств при приготовлении современных катализаторов гидрообессеривания с успехом могут быть использованы гетерополиоксиды Ni (IV). Особенно интересны гетерополиоксиды с присутствием в их составе сразу двух каталитически активных металлов, например, Ni и Mo.

В литературе крайне мало сведений о приготовлении катализаторов гидрообессеривания с использованием гетерополиоксидов Ni (IV). К их недостаткам следует отнести низкое значение размеров пор с 2,5 - 5 нм. Такое узкое распределение пор, причем на границе микро- и мезопор, вряд ли позволит успешно использовать указанные катализаторы в гидрообессеривании средних дистиллятов с получением остаточного содержания общей серы меньше 10 ppm, так как для гидрообессеривания средних дистиллятов катализатор должен обладать распределением пор ~ от 6-18 нм. Также к недостаткам указанных катализаторов следует отнести высокое давление процесса ГДС ДБТ – 7,3МПа и отсутствие результатов экспериментов при повышенных значениях ОСПС. Такое высокое значение давления в сочетании с низкой ОСПС может приводить к завышенной активности катализаторов, которая может быть значительно ниже при испытаниях в условиях, приближенных к гидрообессериванию реального сырья.

ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ, АНАЛИЗА СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ

2.1 Объекты исследования, исходные материалы для приготовления гетерополисоединения, носителя и оксидных катализаторов

В качестве объектов исследования выбраны: дибензотиофен (с химической чистотой 99% производства Acros Organics) в растворе н-гептана (ГОСТ 25828-83) и прямогонная дизельная фракция, выделенная из нефтегазоконденсатного сырья ачимовских отложений (Таблица 2).

Таблица 2 – Основные физико-химические параметры прямогонной дизельной фракции, выделенной из нефтегазоконденсатного сырья ачимовских отложений

Наименование параметра	Значение параметра
Начало кипения, °С	144,7
5 %, °С	193,8
10 %, °С	212,5
50 %, °С	256,5
90 %, °С	322,6
95 %, °С	344,7
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,8287
Вязкость кинематическая при 40 °С, мм ² /с	2,46
Температура помутнения, °С	-3
Температура застывания, °С	-8
Содержание общей серы, ppm мас.	248

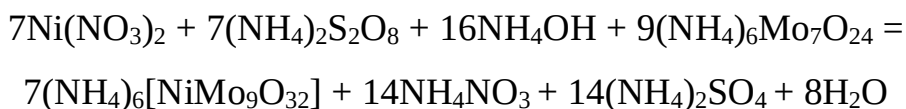
Для приготовления гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ и серии образцов оксидных катализаторов гидрообессеривания использовались следующие химические реактивы и вспомогательные материалы:

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (аммоний молибденовокислый 4-водный, ГОСТ 3765-78), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (никель азотнокислый 6-водный, ГОСТ 4055-78), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (аммоний надсернокислый, ГОСТ 20478-75), NH_4OH (аммиак водный особой чистоты, ГОСТ 24147-80), вода дистиллированная ГОСТ 6709-72, HNO_3 (кислота азотная особой чистоты ГОСТ 11125-84), $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (ацетон ГОСТ 2603-79), АОА (активный оксид алюминия).

2.2. Методики экспериментов

2.2.1 Приготовление гетерополисоединения

Гетерополисоединение $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ готовили на основании известной методики [83]. Расчетное количество аммония молибденовокислого 4-х водного растворили в дистиллированной воде, и полученный раствор подогрели до 70 °С. Далее к этому раствору добавили расчетное количество аммония надсернокислого и гидроксида аммония. Отдельно готовили раствор нитрата никеля, который добавили в горячий раствор молибденовокислого аммония. Полученную смесь растворов выдерживали при 60 °С с периодическим перемешиванием в течение 1 ч до полного изменения цвета раствора. Для выделения гетерополисоединения из полученного раствора в виде соли аммония воспользовались методом быстрого фильтрования из горячего раствора с последующим промыванием фильтрата смесью ацетон – дистиллированная вода (1:1), сушкой и перекристаллизацией полученных частиц:



2.2.2 Приготовление носителя и оксидных катализаторов

Формованный алюмооксидный носитель готовили следующим образом: к расчетному количеству активного оксида алюминия γ -модификации, засыпанному в загрузочную воронку экструдера, добавили

дистиллированную воду и 3 капли азотной кислоты при интенсивном смешении на смесителе с Z-образными лопастями до получения пластичной массы. Далее массу формовали с помощью экструдера в форме цилиндров диаметром ~ 2 мм, полученные гранулы сушили при 120 °С в течение 2 ч и прокалывали при 550 °С в течение 4 ч. Образцы оксидных катализаторов гидрообессеривания готовили методом последовательной пропитки по влагоемкости алюмооксидного носителя растворами солей активных компонентов с последующей сушкой и прокалкой.

2.2.3 Приготовление образцов сравнения для интерпретации результатов температурно-программированного восстановления водородом оксидных катализаторов

Образцы сравнения для интерпретации результатов ТПВ-Н₂ оксидных катализаторов готовили методом пропитки по влагоемкости алюмооксидного носителя, приготовленного по пп. 2.2.2, индивидуальными растворами парамолибдата аммония, гетерополисоединения (NH₄)₆[NiMo₉O₃₂] и нитрата никеля с последующей сушкой и прокалкой при 150 °С в течение 4 ч и при 400 °С в течение 4 ч, соответственно.

2.2.4 Сульфидирование оксидных катализаторов

Сульфидирование приготовленных оксидных катализаторов Ni-ПМА-1 ((NH₄)₆Mo₇O₂₄ и Ni(NO₃)₂, нанесенные на γ -Al₂O₃ с фактическим мольным соотношением Ni/(Ni+Mo) = 0,34), Ni-ПМА-2 ((NH₄)₆Mo₇O₂₄ и Ni(NO₃)₂, нанесенные на γ -Al₂O₃ с фактическим мольным соотношением Ni/(Ni+Mo) = 0,44), Ni-ГПС-1 ((NH₄)₆[NiMo₉O₃₂] и Ni(NO₃)₂, нанесенные на γ -Al₂O₃ с фактическим мольным соотношением Ni/(Ni+Mo) = 0,35) и Ni-ГПС-2 ((NH₄)₆[NiMo₉O₃₂] и Ni(NO₃)₂, нанесенные на γ -Al₂O₃ с фактическим мольным соотношением Ni/(Ni+Mo) = 0,36) в целях последующего определения их физико-химических свойств, а также тестирования в ГДС ДБТ и в гидрообессеривании прямогонной дизельной фракции, выделенной

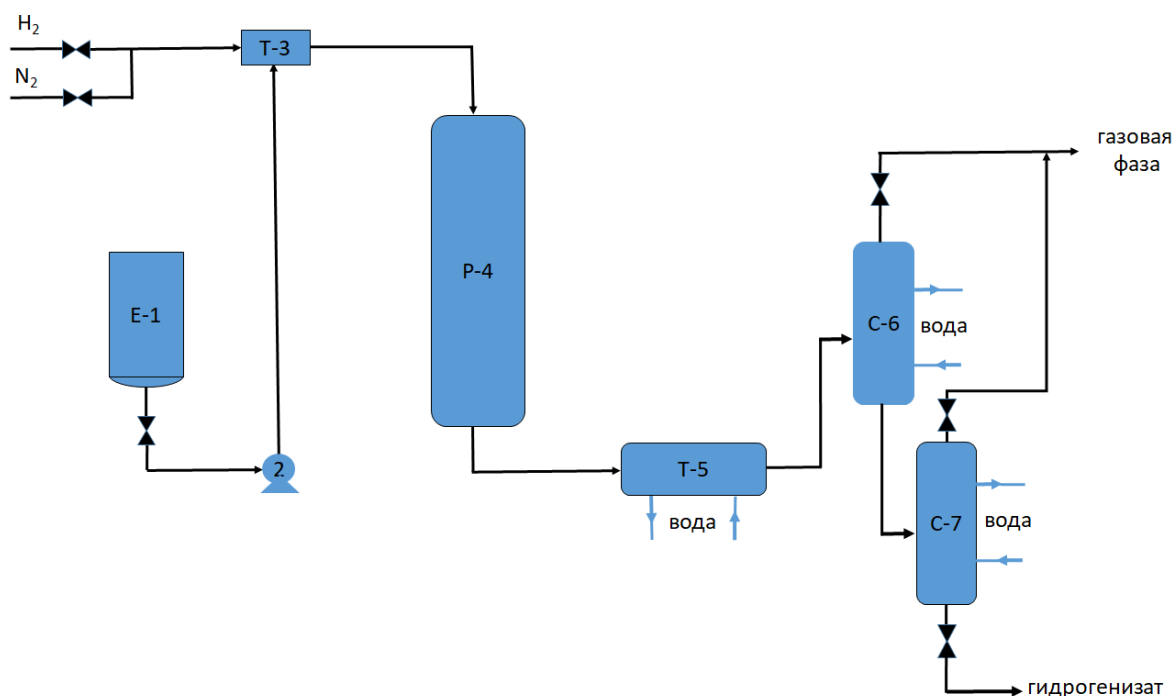
из нефтегазоконденсатного сырья ачимовских отложений, проводили следующим образом: готовили фракции оксидных катализаторов 0,25-0,50 мм, которые далее смешивали с SiC до общего объема 1 см³.

Сульфидирование всех 4 образцов оксидных катализаторов проводили в H₂S/H₂ (20:80 об.) в течение 5,5 часов при поэтапном подъеме температуры и выдержке при 385 °С.

2.2.5 Апробация экспериментальных образцов сульфидированных катализаторов в процессах гидрообессеривания

2.2.5.1 Гидродесульфидирование дибензотиофена

Изучение реакции ГДС ДБТ в присутствии сульфидированных катализаторов S-Ni-ПМА-1, S-Ni-ПМА-2, S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2 (сульфидированные формы катализаторов Ni-ПМА-1, Ni-ПМА-2, Ni-ГПС-1 и Ni-ГПС-2 соответственно) проводили на лабораторной проточной установке с микрореактором (Рисунок 12).



E-1 – сырьевая емкость, 2- насос, T-3 – тройник смешения, P-4 – каталитический реактор с регулируемым электрообогревом и многосонной термонапарой, T-5 – водяной холодильник, C-6 – сепаратор высокого давления, C-7 – сепаратор низкого давления

Рисунок 12 – Схема лабораторной установки гидрообессеривания в проточном режиме

Перед проведением экспериментов образцы оксидных катализаторов подвергались сульфидированию при условиях, описанных в пп. 2.2.4. Определение активности образцов сульфидированных катализаторов проводили в модельной реакции ГДС ДБТ (1100 ppm) в растворе н-гептана (за внутренний стандарт использовали н-гексадекан (1 % мас.)) при следующих условиях: ОСПС = 3-7, 10 и 15 ч⁻¹; $t^0 = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P = 4\text{ МПа}$ и $\text{H}_2/\text{сырье} = 650\text{ нл/л}$.

Время эксперимента для образца сульфидированного катализатора S-Ni-ПМА-1 при ОСПС = 3 и 4 ч⁻¹, ОСПС = 5, 6 и 7 ч⁻¹ и ОСПС = 10 и 15 ч⁻¹ составило 8, 9 и 10 часов соответственно, из которых первые 3, 4 и 5 часов соответственно концентрация ДБТ достигала стационарного значения.

Время эксперимента для образца сульфидированного катализатора S-Ni-ПМА-2 при $ОСПС = 3, 4, 5$ и 6 ч^{-1} , $ОСПС = 7 \text{ ч}^{-1}$ и $ОСПС = 10$ и 15 ч^{-1} составило 8, 9 и 10 часов соответственно, из которых первые 3, 4 и 5 часов соответственно концентрация ДБТ достигала стационарного значения.

Время эксперимента для образца сульфидированного катализатора S-Ni-ГПС-1 при $ОСПС = 3$ и 4 ч^{-1} , $ОСПС = 5, 6$ и 7 ч^{-1} и $ОСПС = 10$ и 15 ч^{-1} составило 7, 8 и 9 часов соответственно, из которых первые 2, 3 и 4 часа соответственно концентрация ДБТ достигала стационарного значения.

Время эксперимента для образца сульфидированного катализатора S-Ni-ГПС-2 при $ОСПС = 3, 4$ и 5 ч^{-1} , $ОСПС = 6$ и 7 ч^{-1} и $ОСПС = 10$ и 15 ч^{-1} составило 7, 8 и 9 часов соответственно, из которых первые 2, 3 и 4 часа соответственно концентрация ДБТ достигала стационарного значения. В течение последующих 5 часов производили отбор и анализ проб каждый час.

Таким образом, было отобрано 140 проб продуктовых смесей. В целях расчета средних значений концентраций использовали статистический метод - распределение Стьюдента (t-распределение).

В Таблице 3 приведен перечень образцов продуктов после гидрообессеривания дибензотиофена в присутствии сульфидированных катализаторов.

Таблица 3 - Образцы продуктов после гидрообессеривания дибензотиофена в присутствии сульфидированного катализаторов S-Ni-ПМА-1, S-Ni-ПМА-2, S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2

№ пп.	Образец катализатора	Обозначение продуктовой смеси ДБТ+БФ+тгДБТ+ЦГБ+ДЦГ	ОСПС, ч ⁻¹	Среднее значение концентрации ДБТ при достижении стационарного режима, моль/л
1	S-Ni-ПМА-1	S-Ni-ПМА-1/ПС1	3	9,30 ± 0,31
2		S-Ni-ПМА-1/ ПС 2	4	9,81 ± 0,23
3		S-Ni-ПМА-1/ ПС 3	5	12,03 ± 0,22
4		S-Ni-ПМА-1/ ПС 4	6	13,67 ± 0,22
5		S-Ni-ПМА-1/ ПС 5	7	15,21 ± 0,19
6		S-Ni-ПМА-1/ ПС 6	10	18,10 ± 0,10
7		S-Ni-ПМА-1/ ПС 7	15	21,52 ± 0,30
8	S-Ni-ПМА-2	S-Ni-ПМА-2/ ПС 1	3	7,16 ± 0,16
9		S-Ni-ПМА-2/ ПС 2	4	8,73 ± 0,16
10		S-Ni-ПМА-2/ ПС 3	5	10,27 ± 0,15
11		S-Ni-ПМА-2/ ПС 4	6	12,33 ± 0,26
12		S-Ni-ПМА-2/ ПС 5	7	13,15 ± 0,17
13		S-Ni-ПМА-2/ ПС 6	10	16,70 ± 0,33
14		S-Ni-ПМА-2/ ПС 7	15	19,94 ± 0,14
15	S-Ni-ГПС-1	S-Ni-ГПС-1/ ПС 1	3	3,49 ± 0,17
16		S-Ni-ГПС-1/ ПС 2	4	4,19 ± 0,21
17		S-Ni-ГПС-1/ ПС 3	5	5,72 ± 0,14
18		S-Ni-ГПС-1/ ПС 4	6	6,92 ± 0,14
19		S-Ni-ГПС-1/ ПС 5	7	7,55 ± 0,12
20		S-Ni-ГПС-1/ ПС 6	10	11,92 ± 0,21
21		S-Ni-ГПС-1/ ПС 7	15	15,83 ± 0,19

Продолжение Таблицы 3

1	2	3	4	5
22	Ni-ГПС-2	S-Ni-ГПС-2/ ПС 1	3	$2,22 \pm 0,09$
23		S-Ni-ГПС-2/ ПС 2	4	$3,25 \pm 0,11$
24		S-Ni-ГПС-2/ ПС 3	5	$4,08 \pm 0,17$
25		S-Ni-ГПС-2/ ПС 4	6	$6,26 \pm 0,17$
26		S-Ni-ГПС-2/ ПС 5	7	$7,11 \pm 0,32$
27		S-Ni-ГПС-2/ ПС 6	10	$10,35 \pm 0,31$
28		S-Ni-ГПС-2/ ПС 7	15	$15,02 \pm 0,25$

2.2.5.2 Гидрообессеривание реального сырья

Процесс гидрообессеривания прямогонной дизельной фракции, выделенной из нефтегазоконденсатного сырья ачимовских отложений, в присутствии сульфидированных катализаторов S-Ni-ПМА-1, S-Ni-ПМА-2, S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2 проводили на лабораторной проточной установке, описанной в пп. 2.2.5.

Перед проведением экспериментов образцы оксидных катализаторов также подвергались сульфидированию при условиях, описанных в пп. 2.2.4. Главы 2.

Определение активности сульфидированных катализаторов проводили в гидрообессеривании прямогонной дизельной фракции, выделенной из нефтегазоконденсатного сырья ачимовских отложений, при следующих условиях: ОСПС = 4 ч⁻¹; $t^0 = 340\text{ }^{\circ}\text{C}$; P = 3,5 МПа и Н₂/сырье = 350 нл/л, объем сульфидированного катализатора 20 см³.

2.3. Методики аналитического контроля

2.3.1 Исследование гетерополисоединения

2.3.1.1 Установление структуры гетерополисоединения методом рентгеноструктурного анализа

Идентификация структуры полученного гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ в виде монокристалла, полученного медленным

концентрированием водного раствора, проводилась методом рентгеноструктурного анализа при температуре 22 °C на дифрактометре “StadiVari Pilatus 100K”, CuK α излучение от генератора GeniX^{3D} Cu HF с микрофокусной рентгеновской трубкой и многослойным тонкопленочным эллипсоидальным монохроматором FOX3D HF.

Структуру определяли прямым методом, реализованным в комплексе программ SHELXS-97. Уточнение позиционных и тепловых параметров неводородных атомов проведено в полноматричном анизотропном приближении. R1=0.0217, wR2 =0.0537, Goodness-of-fit on F² =1.301, коэффициент экстинкции 0.00034(2). Атомы водорода не определялись.

При уточнении обнаружили рацемическое двойникование кристалла, что учитывалось при проведении уточнения позиционных и тепловых параметров МНК.

2.3.1.2 Определение термической стабильности гетерополисоединения термогравиметрическим методом анализа

Термогравиметрические исследование приготовленного гетерополисоединения проводилось на совмещенном TGA–DSC анализаторе Netzsch STA 449F1 Jupiter (Германия). Скорость нагрева образцов составляла 10 °C/мин в атмосфере аргона.

2.3.2 Исследование оксидных катализаторов

2.3.2.1 Измерение пористой структуры оксидных катализаторов

Удельная поверхность образцов оксидных катализаторов измерялась на анализаторе удельной поверхности «Tristar 3020». В качестве газа-адсорбата использовался азот. Навеска образца для анализа составляла ~ 0,1 г. Перед измерениями образцы подвергались дегазации при вакууме и температуре 200 °C в течение 2 ч. Замеры проводили после дегазации и измерения массы адсорбера с образцом. Объем и размер пор определяли методом ВЖН (Barett-Joyner-Halenda) при относительном давлении P/P₀ = 0,99.

Также проводили расчет удельной поверхности и объема микропор методом t-plot. Определение удельной поверхности проводили методом многоточечного БЭТ. Ошибка определения удельной поверхности составляла 5 отн. %.

2.3.2.2 Измерение механической прочности оксидных катализаторов

Измерение механической прочности на раздавливание образцов оксидных катализаторов проводили на стационарном лабораторном приборе циклического действия ИПГ-1.

Для оценки среднего значения механической прочности на раздавливание проводили измерения на 30 гранулах для каждого образца.

2.3.2.3 Определение фазового состава оксидных катализаторов

Фазовый состав образцов оксидных катализаторов исследовали на дифрактометре MiniFlex 600 с Cu-анодом в диапазоне 10-90 (2θ) со скоростью сканирования 2°/мин.

Качественный анализ проводили идентификацией межплоскостных расстояний в сравнении с табличными данными на основании уравнения Вульфа-Брэгга.

2.3.2.4 Температурно-программированное восстановление оксидных и сульфидированных катализаторов

Фазовый состав и восстановительные свойства образцов оксидных и сульфидированных катализаторов исследовали методом температурно-программированного восстановления H_2 (ТПВ- H_2) на хемосорбционном анализаторе ChemiSorb 2750. Перед проведением исследования образцы окисляли в температурно-программированном режиме в потоке O_2/Ar (10:90 об.) при скорости потока 20 мл/мин и скорости нагрева 10 °С/мин в диапазоне 25-200 °С. При достижении 200 °С образцы выдерживали в течение 10 мин, далее охлаждали до комнатной температуры со скоростью 10 °С/мин. ТПВ- H_2 проводили в диапазоне температур 25-700 °С в потоке

газовой H_2/Ar (10:90 об.) при скорости потока 20 мл/мин и скорости нагрева 10 °С/мин.

2.3.2.5 Температурно-программированная десорбция аммиака с поверхности оксидных катализаторов

Кислотные свойства поверхности образцов оксидных катализаторов исследовали методом температурно-программированной десорбции NH_3 (ТПД- NH_3) на хемосорбционном анализаторе ChemiSorb 2750. Навеска образца для анализа составляла ~ 0,5 г. Предварительно просушенную при 70 °С навеску образца поместили в кварцевый реактор, где прокаливали его в токе газа-носителя (He) при температуре 500 °С и скорости газа-носителя 0,8 мл/с в течение 3 ч. Далее охлаждали реактор до 100 °С и проводили адсорбцию аммиака до полного насыщения образца. Для удаления слабо связанного аммиака (физическая адсорбция) образец продували гелием при температуре адсорбции. Профили ТПД - NH_3 получены в диапазоне температур 50- 500 °С, скорости нагрева 10 °С/мин и скорости газа-носителя – 0,8 мл/с.

2.3.2.6 Определение активности сульфидированных катализаторов

Изучение активности сульфидированных катализаторов S-Ni-ПМА-1, S-Ni-ПМА-2, S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2 проводили на лабораторной установке в проточном режиме, приведенной в пп. 2.2.5. и при условиях, приведенных в пп. 2.2.4 и 2.2.5.

Активность сульфидированных катализаторов в изучаемой реакции оценивали по величинам эффективных констант скоростей реакции ГДС ДБТ и конверсий ДБТ:

$$k_{эф} = -\ln(c / c^0) / t,$$

где $k_{эф}$ – константа скорости реакции ГДС ДБТ псевдопервого порядка, мин^{-1} ,
 c^0 – содержание ДБТ в сырье, мас. %,

c – содержание ДБТ в гидрогенизате, мас. %,

t – время контакта, мин;

$$W = \frac{c_s^0 - c_s}{c_s^0} * 100\%,$$

где χ – конверсия ДБТ,

c^0 – содержание ДБТ в сырье, мас. %,

c – содержание ДБТ в гидрогенизате, мас. %.

При расчете констант скоростей реакции ГДС ДБТ приняли, что рассматриваемый процесс является реакцией псевдопервого порядка (так как процесс ГДС ДБТ протекает в избытке H_2). Существуют также иные подходы к расчету константы скорости реакции ГДС ДБТ [84-103].

Активность сульфидированных катализаторов в гидрообессеривании прямогонной дизельной фракции, выделенной из нефтегазоконденсатного сырья ачимовских отложений, оценивали по формуле:

$$W = \frac{c_s^0 - c_s}{c_s^0} * 100\%,$$

где W – степень гидрообессеривания;

c_s^0 – содержание серы в прямогонной дизельной фракции, выделенной из нефтегазоконденсатного сырья ачимовских отложений, мас. %;

c_s – содержание серы в гидрогенизате, мас. %.

Помимо описанных выше физико-химических методов анализа при выполнении работы также использовались инфракрасная спектроскопия пропускания, инфракрасная спектроскопия диффузного отражения адсорбированного монооксида углерода, спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях, рентгенофлуоресцентный анализ, газовая хроматография, газо-жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия.

2.3.3 Исследование образцов сравнения для интерпретации результатов температурно-программированного восстановления водородом оксидных катализаторов

Фазовый состав и восстановительные свойства приготовленных образцов сравнения для интерпретации результатов ТПВ-Н₂ оксидных катализаторов исследовали на хемосорбционном анализаторе ChemiSorb 2750 при аналогичных условиях, описанных в пп. 2.3.2.4.

2.4. Исследование продуктов в процессах гидрообессеривания

2.4.1. Хроматографический метод анализа продуктов процесса гидродесульфидирования дибензотиофена

Разделение и идентификацию продуктов ГДС ДБТ осуществляли методом газо-жидкостной хроматографии на приборе «Кристалл 5000» с применением капиллярной колонки с привитой фазой OV-101 (внутренний стандарт - н-гексадекан (1 % мас.)) и методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Shimadzu GCMS с применением капиллярной колонки Rxi-5 ms.

2.4.2. Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ общей серы в гидрогенизатах

Остаточное общее содержание серы в гидрогенизатах, полученных при гидрообессеривании прямогонной дизельной фракции, выделенной из нефтегазоконденсатного сырья ачимовских отложений, оценивали с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного экспресс-анализатора X-Supreme.

2.4.3 Методика определения отложений кокса на поверхности отработанных сульфидированных катализаторов

Содержание отложений кокса на поверхности отработанных образцов сульфидированных катализаторов определяли по количеству диоксида

углерода, образующегося при горении этих отложений в атмосфере кислорода, на основании результатов газохроматографического контроля на приборе Хромос ГХ-1000 с ПИД.

Выводы по главе 2

1. Выбор химических материалов и реагентов указанной степени чистоты обусловлен необходимостью приготовления гетерополисоединения, носителя и оксидных катализаторов с минимальными рисками по включению нежелательных примесей и компонентов, способных оказать влияние при изучении приготовленных материалов физико-химическими методами анализа и в условиях каталитических экспериментов.

2. Для изучения гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ особенно необходимо отметить термогравиметрический метод анализа, который позволяет получить детализированную картину термического распада исходного гетерополисоединения на поверхности носителя с образованием конечных продуктов, представляющих собой базисы формирования будущей активной фазы катализаторов гидрообессеривания.

3. Для изучения оксидных и сульфидированных катализаторов особенно важен метод температурно-программированного восстановления водородом, который позволяет получить информацию о фазовом составе катализаторов.

ГЛАВА 3. НАНЕСЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯ $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ СРЕДНИХ ДИСТИЛЛЯТОВ

3.1 Исследование структуры и термической стабильности гетерополисоединения

Для идентификации приготовленного гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ (п.п. 2.2.1) провели рентгеноструктурный анализ (Рисунок 13), ИК-спектрометрический анализ (Рисунки 14, 15), а также спектрометрический анализ в УФ- и видимой области спектра (Рисунки 16, 17).

При проведении рентгеноструктурного анализа использовали монокристалл темно-красно-черного цвета размером $0,1 \times 0,1 \times 0,14 \text{ мм}^3$. В ходе выполнения эксперимента получили 6545 отражений, из них 1211 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ в диапазоне углов $4,801 - 72,439^\circ$, $R(\text{int}) = 0,0440$. Тип сингонии кристалла – тригональная. Размеры элементарной ячейки кристалла: $a = 15.9030(9) \text{ \AA}$, $b = 15.9030(9) \text{ \AA}$, $c = 12.3890(10) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. $P(\text{calc}) = 2.964 \text{ г/см}^3$, $Z = 3$. Пространственная группа – $R\bar{3}2/h$.

Приготовленное комплексное соединение относилось к классу гетерополисоединений (Рисунок 13).

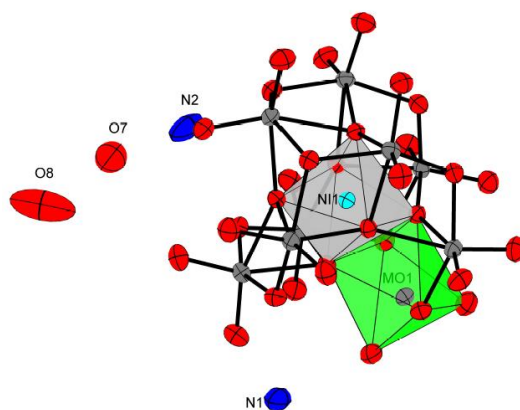


Рисунок 13 – Пространственная структура молекулы приготовленного гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$

Из Рисунка 13 видно, что кристаллическая ячейка комплексного соединения представлена центральным слабо искаженным никелевым октаэдром NiO_6 , связанным ребрами и вершинами с девятью молибденовыми октаэдрами MoO_6 . Причем три молибденовых октаэдра MoO_6 образовали с центральным никелевым октаэдром NiO_6 треугольник, расположенный в экваториальной плоскости, где вершинами треугольника выступили атомы Mo. Две группы граничных молибденовых триплета Mo_3O_{13} расположены выше и ниже образуемого треугольника. Также в состав комплексного соединения входит шесть катионов аммония NH_4^+ [104].

Для подтверждения наличия характерных химических связей в структуре гетерополисоединения дополнительно проводилась ИК-спектроскопия в твердой фазе и в растворе, а также спектроскопия в УФ- и видимой области спектра.

На Рисунке 14 представлен ИК-спектр образца гетерополисоединения в твердой фазе.

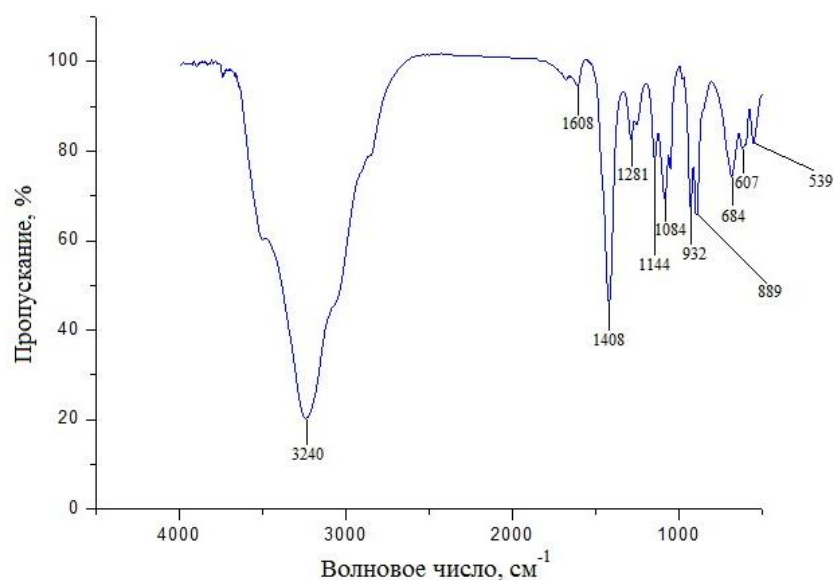


Рисунок 14 – Инфракрасный спектр приготовленного гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ в твердой фазе

На ИК-спектре (Рисунок 14) наблюдали полосы поглощения при 539, 607 и 684 см^{-1} , которые соответствуют колебаниям мостиковых связей $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$; полосы поглощения при 889 и 932 см^{-1} соответствуют колебаниям связей $\text{Mo}=\text{O}$; полосы поглощения при 1084 и 1144 см^{-1} соответствуют колебаниям связей $\text{Ni}-\text{O}$; интенсивная полоса поглощения при 1408 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям связей $\text{H}-\text{N}-\text{H}$; полоса поглощения при 1608 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям связей $\text{H}-\text{O}-\text{H}$; самая интенсивная и широкая полоса поглощения при 3240 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связей $\text{N}-\text{H}$ [105, 106].

На Рисунке 15 представлен ИК-спектр приготовленного гетерополисоединения в растворе.

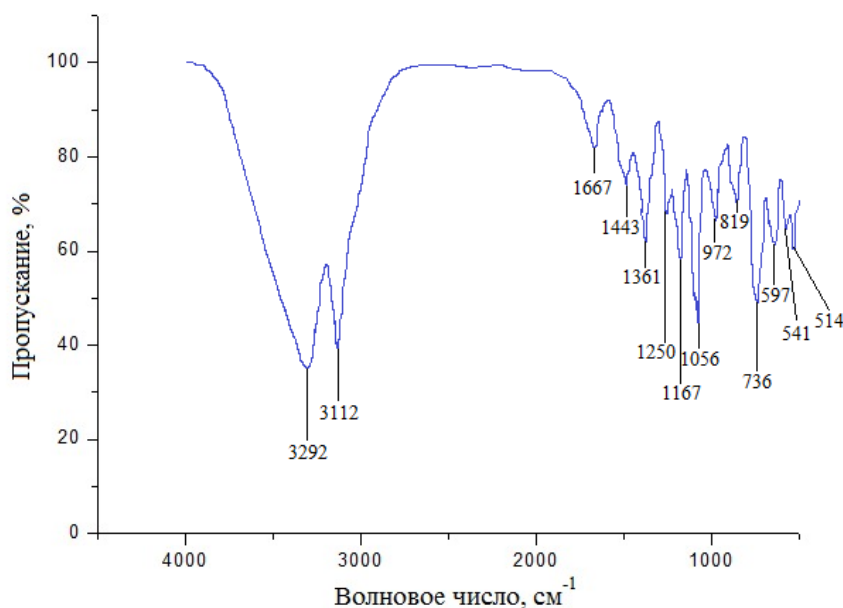


Рисунок 15 – Инфракрасный спектр приготовленного гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ в растворе

На ИК-спектре (Рисунок 15) наблюдали полосы поглощения при 541, 597 и 736 cm^{-1} которые соответствуют колебаниям мостиковых связей Mo-O-Mo; полоса поглощения при 972 cm^{-1} соответствует колебаниям связей Mo=O; полосы поглощения при 1056 и 1167 cm^{-1} соответствуют колебаниям связей Ni-O; полоса поглощения при 1443 cm^{-1} соответствует деформационным колебаниям связей H-N-H; полоса поглощения при 1667 cm^{-1} соответствует деформационным колебаниям связей H-O-H; полоса поглощения при 3112 cm^{-1} соответствует валентным колебаниям связей N-H; полоса поглощения при 3292 cm^{-1} соответствует валентным колебаниям связей O-H; полосы поглощения при 514 cm^{-1} и 1250 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям связей S=O [104, 107]; полосы поглощения при 819 cm^{-1} и 1361 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям связей N=O [104, 108].

Таким образом, методом ИК-спектроскопии показано наличие основных типов химических связей приготовленного гетерополисоединения.

На Рисунках 16, 17 представлены спектры приготовленного гетерополисоединения в УФ- и видимой области спектра.

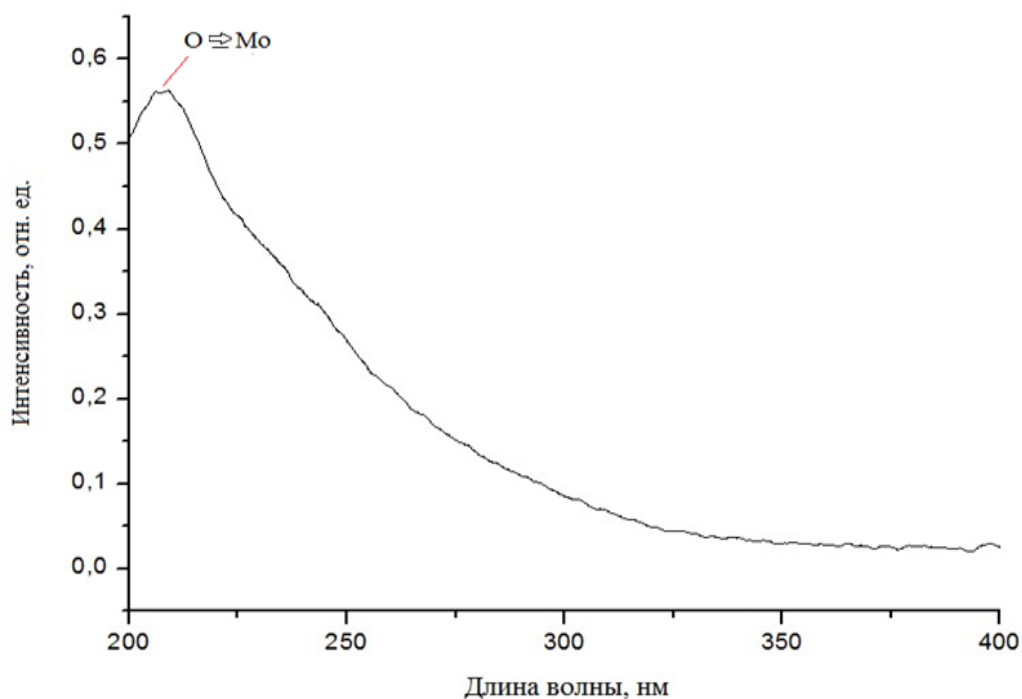
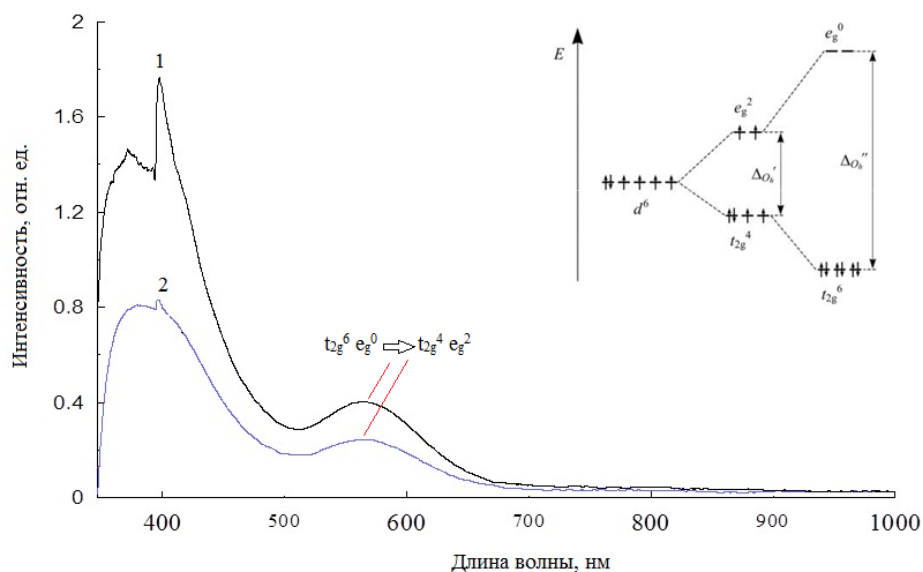


Рисунок 16 – Спектр поглощения раствора приготовленного гетерополисоединения $(NH_4)_6[NiMo_9O_{32}]$ в УФ-области спектра, концентрация раствора $3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л

На УФ-спектре (Рисунок 16) наблюдали поглощение света с максимумом длины волны при 207 нм, обусловленное переносом заряда с атома кислорода на атом молибдена двойной связи $Mo=O$ [105, 106].

В октаэдрическом поле полиэдра $(NH_4)_6[NiMo_9O_{32}]$ электронная конфигурация центрального атома-комплексобразователя - никеля характеризуется состоянием $t_{2g}^6 e_g^0$ (t_{2g} – орбитали с низкой энергией, e_g – орбитали с высокой энергией) (Рисунок 17). Пики поглощения при 565 нм в видимой области спектра растворов гетерополисоединения с концентрацией $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л – (1) и $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л – (2) свидетельствовали о переходе при возбуждении двух электронов с t_{2g} -орбитали на e_g -орбиталь – электронная конфигурация $t_{2g}^4 e_g^2$, что, в свою очередь, свидетельствовало о переходе комплексного соединения из низкоспинового состояния в высокоспиновое состояние.



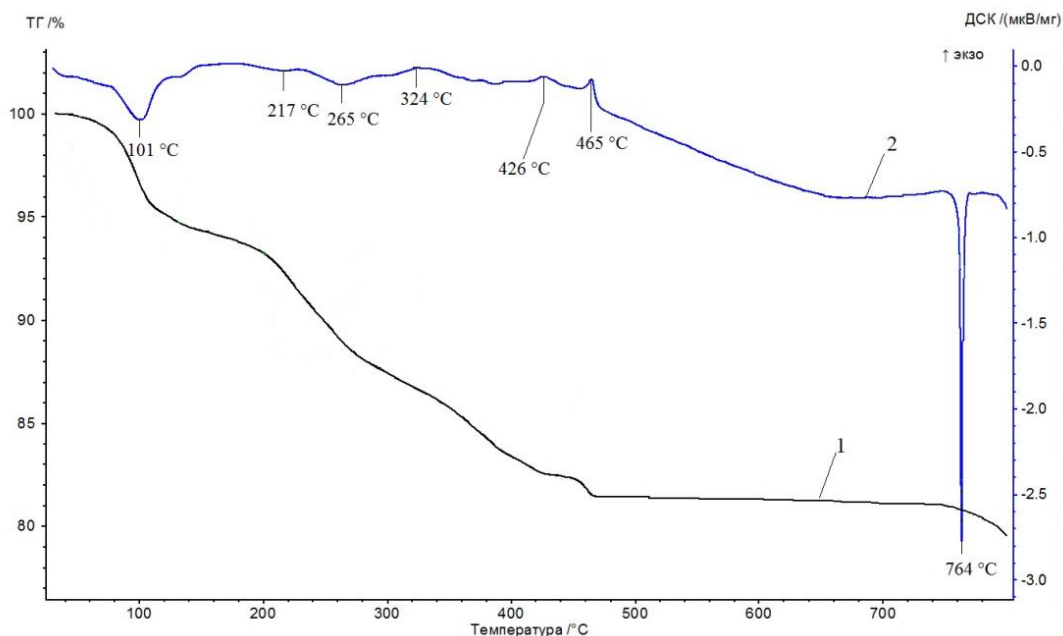
кривая 1 – $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, кривая 2 – $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л в видимой области спектра и энергетическая диаграмма расщепления d-уровня иона переходного металла в кристаллическом поле октаэдрической симметрии

Рисунок 17 – Спектры поглощения растворов приготовленного гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$

Возбуждение электрона с нижнего уровня на верхний уровень в видимой области спектра сопровождается поглощением энергии и появлением в спектре полосы, максимум которой соответствует энергии (параметру) расщепления Δ , для гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ значение параметра Δ составляет $120000/\lambda \text{ см}^{-1}$ (или $\Delta = 120000/565 = 212,39$ кДж/моль) [71, 72].

Методом спектрального анализа в видимой области спектра показано поглощение раствором приготовленного гетерополисоединения света с максимумом длины волны при 565 нм, что соответствует темно-гранатовый окраске комплексного соединения (поглощение в желто-зеленой области спектра).

На Рисунке 18 представлены ТГ+ДСК кривые приготовленного массивного гетерополисоединения в процессе нагрева до 800 °С в атмосфере Ar.



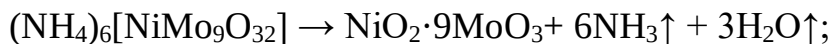
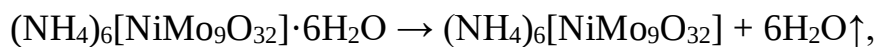
кривая 1 – ТГ кривая, кривая 2 – ДСК кривая

Рисунок 18 – ТГ+ДСК кривые приготовленного массивного гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере Ar

На ТГ+ДСК кривых (Рисунок 18) зафиксирована потеря массы 20,49% мас., а также наблюдали 4 эндотермических пика при температурах 101; 217; 265 и 764 °С и 3 экзотермических пика при температурах 324; 426 и 465 °С. Эндотермические пики и при 101; 217 и 265 °С соответствовали удалению молекул H_2O и NH_3 , что подтверждалось результатами масс-спектрометрического анализа отходящих газов [104-106]. Экзотермические пики при температурах 324; 426 и 465 °С соответствовали удалению молекул O_2 , образующихся, по-видимому, в результате восстановления Ni(IV) в Ni (II). Последний, наиболее ярко выраженный, эндотермический пик при 764 °С соответствовал удалению молекул MoO_3 , что отражалось в резкой потере массы гетерополисоединения. Следует отметить, что молекулы MoO_3 в

структуре рассматриваемого гетерополисоединения начинают удаляться при температурах выше 730 °С [104-106]:

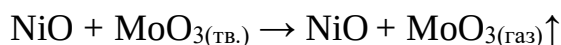
эндопики с min при 101, 217 и 265 °С:



экзопики с max при 324, 426 и 465 °С:



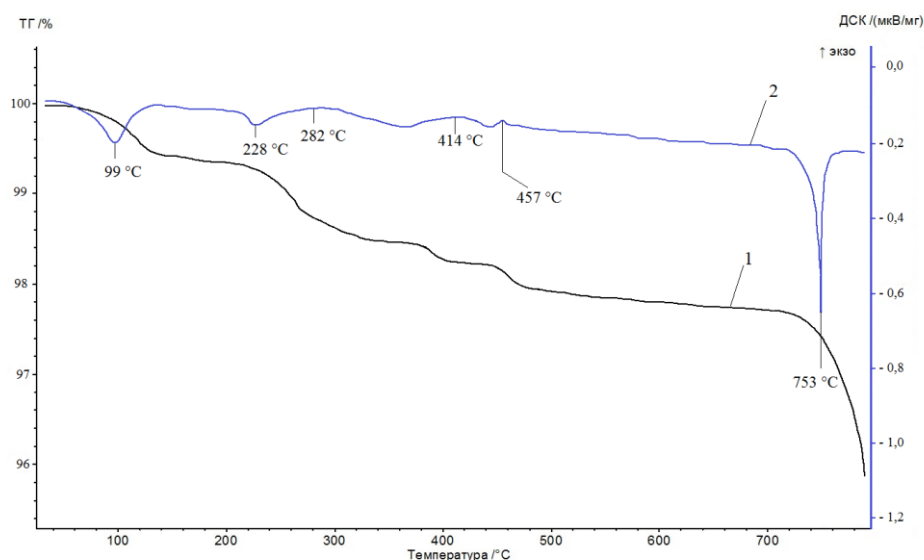
эндопик с min при 764 °С:



Следовательно, окончательное разложение массивного гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере Ar с формированием NiO и MoO₃ происходит при температурах свыше 470 °С и сохраняется вплоть до температуры ~ 720 °С.

На Рисунке 19 представлены ТГ+ДСК кривые нанесенного гетерополисоединения на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в процессе нагрева до 800 °С в атмосфере Ar.

На ТГ+ДСК кривых (Рисунок 19) зафиксирована потеря массы 2,37 мас. %, а также наблюдали 3 эндотермических пика при температурах 99; 228 и 753 °С и 3 экзотермических пика при температурах 282; 414 и 457 °С. Эндотермические пики при 99 и 228 °С соответствовали удалению молекул H₂O и NH₃ [104-106].

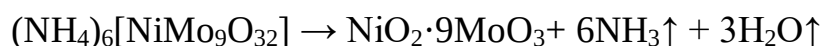
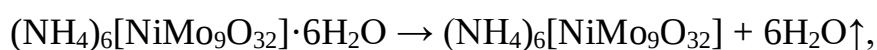


кривая 1 – ТГ кривая, кривая 2 – ДСК кривая

Рисунок 19 – ТГ+ДСК кривые нанесенного гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в атмосфере Ar

Экзотермические пики при 282, 414 и 457 °C соответствовали удалению молекул O_2 . Резкая потеря массы при температуре свыше 720 °C ярко выраженным эндоэффектом при 753 °C свидетельствовала об удалении MoO_3 [100-106]:

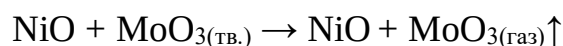
эндопики с min при 99 и 228 °C:



экзопики с max при 282, 414 и 457 °C:

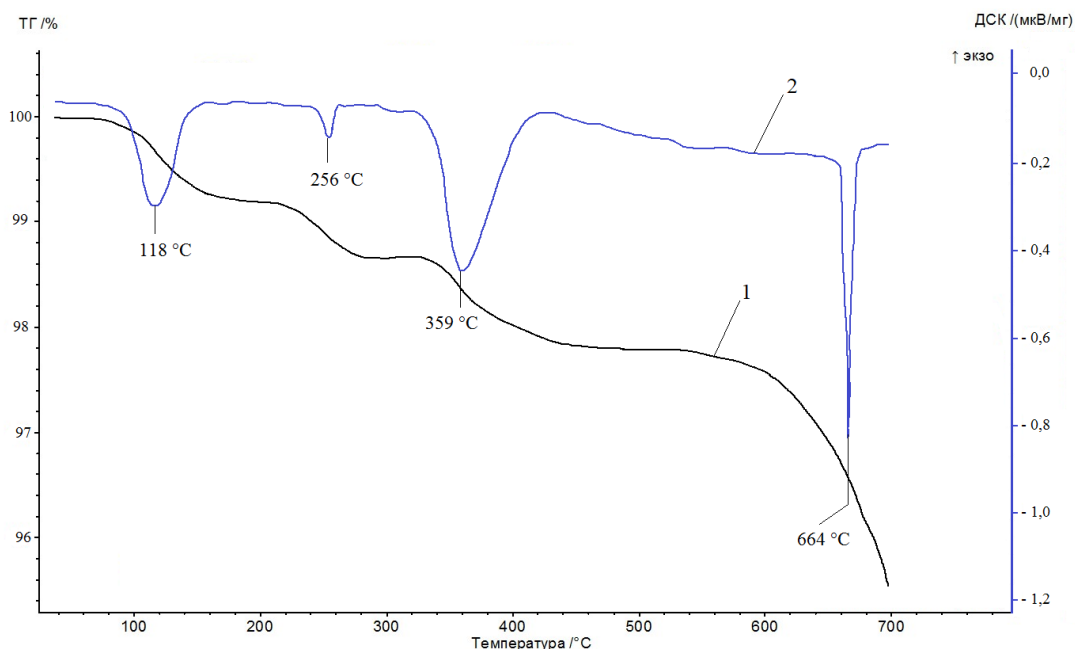


эндопик с min при 753 °C:



Следовательно, окончательное разложение гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в атмосфере Ar с формированием NiO и MoO_3 происходит при температурах свыше 460 °C и сохраняется вплоть до температуры ~ 700 °C.

На Рисунке 20 представлены ТГ+ДСК кривые нанесенного парамолибдата аммония на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в процессе нагрева до 700 °С в атмосфере Ar.



кривая 1 – ТГ кривая, кривая 2 – ДСК кривая

Рисунок 20 – ТГ+ДСК кривые нанесенного парамолибдата аммония на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в атмосфере Ar

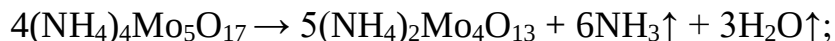
На ТГ+ДСК кривых (Рисунок 20) зафиксирована потеря массы 4,46 мас. %, а также наблюдали 4 эндотермических пика при температурах 118, 256, 359 и 664 °С.

Первый пик при 118 °С свидетельствовал об удалении молекул H_2O и NH_3 с соответствующим переходом исходного парамолибдата аммония в пентамолибдат аммония. Второй пик при 256 °С также связан с удалением молекул H_2O и NH_3 и переходом пентамолибдата аммония в тетрамолибдат аммония. Третий пик при 359 °С свидетельствовал о разложении тетрамолибдата аммония до MoO_3 , сопровождавшийся удалением остаточных молекул H_2O и NH_3 . Высокотемпературный эндотермический пик при 668 °С свидетельствовал об удалении молекул MoO_3 [104]:

I-й эндопик с min при 118 °C:



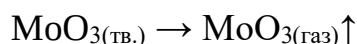
II-й эндопик с min при 256 °C:



III-й эндопик с min при 359 °C:



IV-й эндопик с min при 664 °C:



Следовательно, окончательное разложение парамолибдата аммония на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в атмосфере Ar с формированием MoO_3 происходит при температурах выше 360 °C и сохраняется вплоть до температуры ~ 530 °C.

Следует отметить, что пары MoO_3 начинают выделяться из приготовленного гетерополисоединения в газовую фазу при температуре порядка 700 °C, а для реакции разложения парамолибдата аммония соответствующая температура ниже ~ 530 °C [104, 109].

Существенная разница в температурах выделения паров MoO_3 на величину более 100 °C обусловлена тем, что 3 триплета молибденовых октаэдров Mo_3O_{13} довольно прочно связаны с центральным катионом Ni, образуя единую структурную единицу $[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$, и для разрушения этих связей требуется дополнительная энергия.

Таким образом, можно отметить, что нанесение гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ может открыть перспективы в направлении приготовления нанесенных катализаторов гидрообессеривания средних дистиллятов, представляющих собой Ni-Mo композиции на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.2 Разработка способа приготовления оксидных катализаторов на основе гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$

Готовили 4 образца нанесенных оксидных катализаторов: 2 образца по классической методике, и 2 образца по разработанной методике.

В случае классической методики пропитку носителя проводили следующим образом: сначала пропитывали раствором парамолибдата аммония с последующей сушкой при достижении 120 °С в течение 4 ч, затем пропитывали раствором нитрата никеля с финальной сушкой и прокалкой при 150 °С в течение 4 ч и при 400 °С в течение 4 ч, соответственно. Концентрации пропиточных растворов подбирались таким образом, чтобы теоретические мольные соотношения $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})$ для первого и второго образцов оксидных катализаторов составляли 0,30 и 0,40 соответственно.

По итогам приготовления оксидных катализаторов получены первый и второй образцы катализаторов с фактическими мольными соотношениям $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})$ 0,34 и 0,44 соответственно.

В случае разработанной методики пропитку носителя проводили следующим образом: сначала пропитывали раствором гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ с последующей сушкой при достижении 120 °С в течение 4 ч, затем пропитывали раствором нитрата никеля с финальной сушкой и прокалкой при 150 °С в течение 4 ч и при 400 °С в течение 4 ч, соответственно. Концентрации пропиточных растворов подбирались таким образом, чтобы мольные соотношения $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})$ для третьего и четвертого образцов оксидных катализаторов составляли 0,30 и 0,40 соответственно.

По итогам приготовления оксидных катализаторов получены третий и четвертый образцы оксидных катализаторов с фактическими мольными соотношениям $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})$ 0,35 и 0,36 соответственно.

Таким образом, приготовлены 4 образца нанесенных оксидных катализаторов, используемых далее в экспериментах (Таблица 4).

Таблица 4 - Условные обозначения приготовленных оксидных катализаторов

№ пп.	Оксидный катализатор	Носитель катализатора	Исходные компоненты для приготовления оксидного катализатора	Мольное соотношение Ni/(Ni+Mo)
1	Ni-ПМА-1	γ -Al ₂ O ₃	Ni(NO ₃) ₂ ,	0,34
2	Ni-ПМА-2		(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ,	0,44
3	Ni-ГПС-1		Ni(NO ₃) ₂ ,	0,35
4	Ni-ГПС-2		(NH ₄) ₆ [NiMo ₉ O ₃₂]	0,36

3.3 Исследование образцов сравнения для интерпретации результатов температурно-программированного восстановления водородом оксидных катализаторов

В целях глубокой интерпретации результатов полученных спектров ТПВ-H₂ оксидных катализаторов, описанных в п. 3.2, дополнительно готовили образцы сравнения согласно методике в пп. 2.2.3 Главы 2 (Таблица 5).

Образцы сравнения для интерпретации результатов ТПВ-H₂ оксидных катализаторов готовили методом пропитки по влагоемкости алюмооксидного носителя индивидуальными растворами парамолибдата аммония, гетерополисоединения (NH₄)₆[NiMo₉O₃₂] и нитрата никеля следующим образом:

пропитывали носитель раствором парамолибдата аммония (с расчетом 15 % мас. MoO₃ в образце сравнения) с последующей сушкой и прокалкой при 150 °С в течение 4 ч и при 400 °С в течение 4 ч, соответственно;

пропитывали носитель раствором гетерополисоединения (NH₄)₆[NiMo₉O₃₂] (с расчетом 15 % мас. MoO₃ в образце сравнения) с

последующей сушкой и прокалкой при 150 °С в течение 4 ч и при 400 °С в течение 4 ч, соответственно;

пропитывали носитель раствором нитрата никеля (с расчетом 5 % мас. NiO в образце сравнения) с последующей сушкой и прокалкой при 150 °С в течение 4 ч и при 400 °С в течение 4 ч, соответственно.

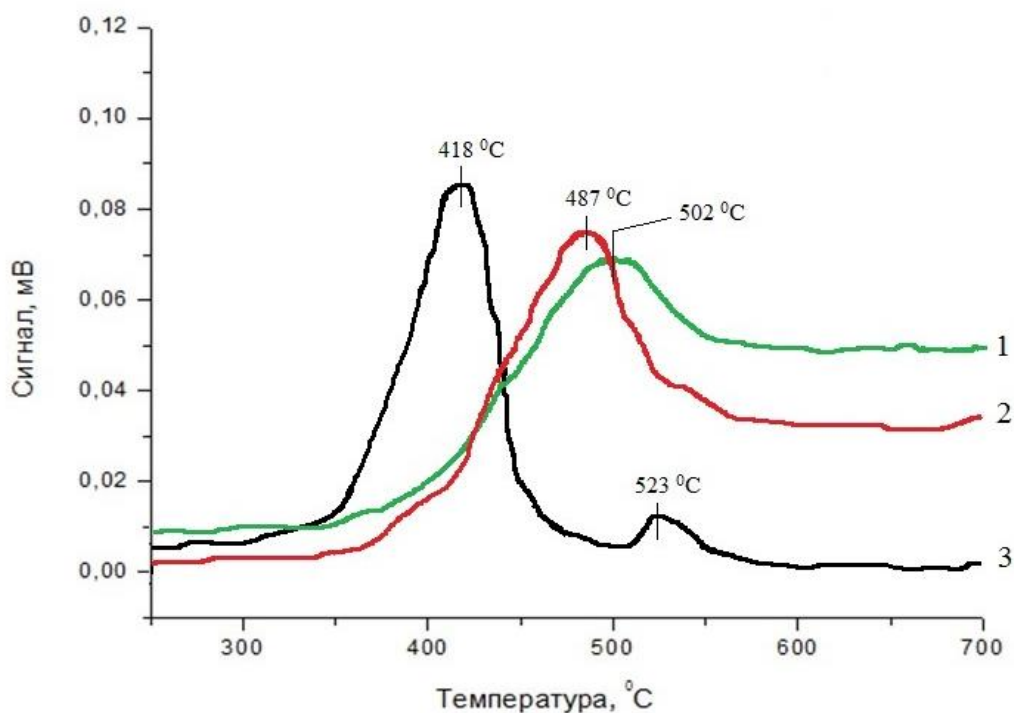
Таким образом, приготовлены 3 образца сравнения, используемых далее в экспериментах в режиме ТПВ-H₂ (Таблица 5).

Таблица 5 - Условные обозначения приготовленных образцов сравнения

№ пп.	Условное обозначение образца сравнения	Носитель образца сравнения	Исходные компоненты для приготовления образца сравнения	Содержание компонента, % мас.
1	Mo/ γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ,	14,7 % (в пересчете на MoO ₃)
2	NiMo/ γ - Al ₂ O ₃		(NH ₄) ₆ [NiMo ₉ O ₃₂]	14,8 % (в пересчете на MoO ₃)
3	Ni/ γ -Al ₂ O ₃		Ni(NO ₃) ₂	4,8 % (в пересчете на NiO)

В приготовленных образцах сравнения Mo/ γ -Al₂O₃, NiMo/ γ -Al₂O₃ и Ni/ γ -Al₂O₃ наблюдали незначительные отклонения Ni / Mo в пересчете на NiO / MoO₃ от целевых назначений 5 % мас. / 15 % мас. соответственно.

На Рисунке 21 представлены спектры ТПВ-H₂ приготовленных образцов сравнения.



кривая 1 – Mo/γ-Al₂O₃, кривая 2 – NiMo/γ-Al₂O₃, кривая 3 – Ni/γ-Al₂O₃

Рисунок 21 – Спектры температурно-программированного восстановления приготовленных образцов сравнения

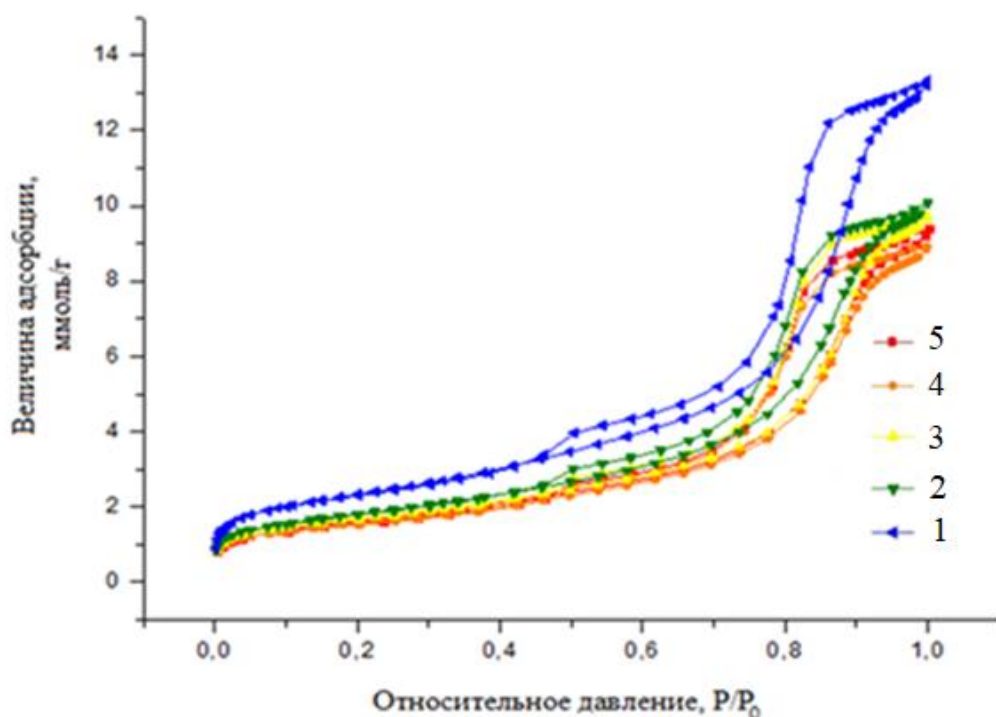
На кривой 3 спектров ТПВ-H₂ видно, что первым восстанавливается оксид никеля, полученный разложением нитрата никеля на поверхности носителя, для которого характерны 2 пика с максимумами поглощения водорода при 418 °C и 523 °C. Кривая 2 демонстрирует совместное восстановление оксидов никеля и молибдена, полученные при разложении гетерополисоединения (NH₄)₆[NiMo₉O₃₂], с максимумом поглощения водорода при 487 °C. Кривая 3 показывает восстановление оксида молибдена, полученного разложением парамолибдата аммония, с максимумом поглощения водорода при 502 °C.

Следовательно, восстановление оксидов никеля и молибдена, полученных из гетерополисоединения (NH₄)₆[NiMo₉O₃₂], в режиме ТПВ-H₂ протекает легче, нежели в случае восстановления индивидуального оксида молибдена.

3.4 Физико-химические свойства оксидных катализаторов

Физико-химические свойства образцов оксидных катализаторов, полученных согласно п.п. 2.2.2., определялись методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофлуоресцентного анализа, прочности на раздавливание, рентгенофазового анализа, температурно-программированного восстановления водородом и температурно-программированной десорбции аммиака.

Результаты определения пористой структуры приготовленных оксидных катализаторов Ni-ПМА-1, Ni-ПМА-2, Ni-ГПС-1 и Ni-ГПС-2 представлены на Рисунке 22 и в Таблице 6.



кривая 1 – носитель, кривая 2 – Ni-ГПС-2, кривая 3 – Ni-ГПС-1, кривая 4 – Ni-ПМА-2, кривая 5 – Ni-ПМА-1,

Рисунок 22 – Изотермы адсорбции приготовленных оксидных катализаторов и носителя

Таблица 6 – Основные показатели пористой структуры приготовленных оксидных катализаторов и носителя

Наименование образца	Величина площади поверхности по БЭТ, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм
Носитель	183	0,46	10,1 ± 0,3
Ni-ПМА-1	129	0,33	10,1 ± 0,3
Ni-ПМА-2	124	0,31	10,0 ± 0,2
Ni-ГПС-1	133	0,34	10,1 ± 0,3
Ni-ГПС-2	143	0,35	9,8 ± 0,4

Для всех 4 образцов оксидных катализаторов Ni-ПМА-1, Ni-ПМА-2, Ni-ГПС-1 и Ni-ГПС-2 подтвердилось закономерное снижение величины площади поверхности по отношению к исходному носителю после нанесения активных компонентов на носитель (Рисунок 22). Для оксидных катализаторов Ni-ГПС-1 и Ni-ГПС-2 величина площади поверхности снизилась на 50 и 40 м²/г соответственно а для оксидных катализаторов Ni-ПМА-1 и Ni-ПМА-2 – на 54 и 59 м²/г соответственно.

Средний размер пор ~ 10 нм (Таблица 6) свидетельствует о мезопористой структуре приготовленных оксидных катализаторов Ni-ПМА-1, Ni-ПМА-2, Ni-ГПС-1 и Ni-ГПС-2, что характерно для катализаторов гидрообессеривния средних дистиллятов [24]. На равномерное распределение активного компонента по поверхности носителя также указывало сохранение величины размера пор.

Оценку фактического мольного соотношения Ni/(Ni+Mo) в приготовленных оксидных катализаторах Ni-ПМА-1, Ni-ПМА-2, Ni-ГПС-1 и Ni-ГПС-2 проводили методом элементного анализа. В Таблице 7 представлены результаты определения элементного состава оксидных катализаторов.

Таблица 7 – Содержание Ni и Mo в приготовленных оксидных катализаторах по результатам рентгенофлуоресцентного анализа

Оксидный катализатор	Содержание Ni, % мас.	Содержание Mo, % мас.	Мольное соотношение Ni/(Ni+Mo)
Ni-ПМА-1	2,87	9,07	0,34
Ni-ПМА-2	4,11	8,49	0,44
Ni-ГПС-1	3,23	9,67	0,35
Ni-ГПС-2	2,98	8,69	0,36

В приготовленных оксидных катализаторах Ni-ПМА-1, Ni-ПМА-2, Ni-ГПС-1 и Ni-ГПС-2 определено содержание никеля и молибдена – от 2,87 до 4,11 % мас. и от 8,49 до 9,67 % мас. соответственно (Таблица 7), что, свидетельствует об эффективности разработанной методики нанесения активных компонентов на носитель.

Для оценки прочности приготовленных гранул носителя и оксидных катализаторов проведено определение механической прочности гранул на раздавливание.

В Таблице 8 представлены результаты определения механической прочности гранул носителя и оксидных катализаторов на раздавливание.

Таблица 8 – Основные физические и геометрические параметры гранул приготовленных оксидных катализаторов и носителя при определении механической прочности на раздавливание

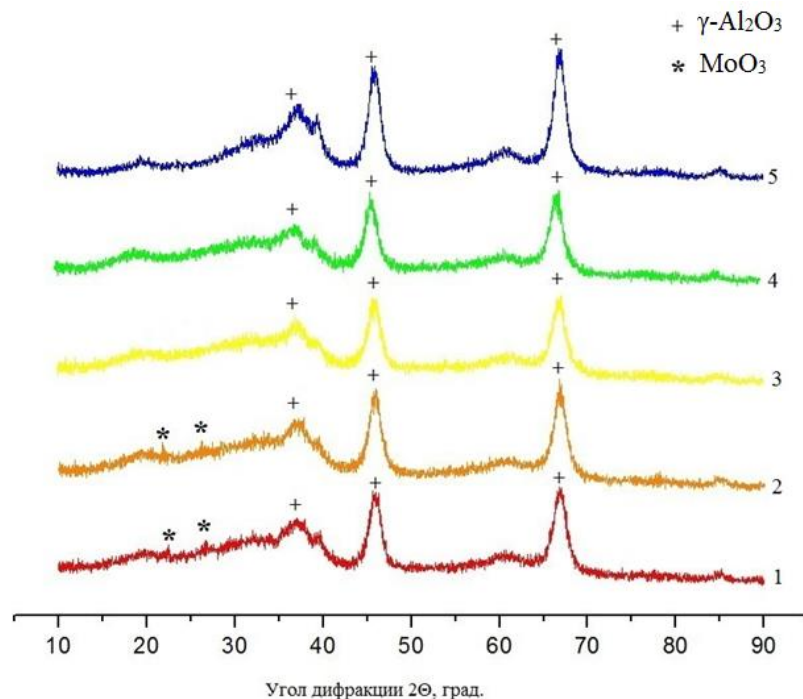
Оксидный катализатор	Усилие на гранулу, Н	Диаметр гранулы, мм	Длина гранулы, мм	Давление на гранулу, МПа
Носитель	160	1,6	7,1	14,1
Ni-ПМА-1	148	1,6	7,1	13,0
Ni-ПМА-2	139	1,6	7,0	12,4
Ni-ГПС-1	152	1,6	6,9	13,8
Ni-ГПС-2	150	1,6	7,1	13,2

Гранулы носителя и всех приготовленных оксидных катализаторов Ni-ПМА-1, Ni-ПМА-2, Ni-ГПС-1 и Ni-ГПС-2 характеризуются высокой механической прочностью на раздавливание в диапазоне 12,4-14,1 МПа (Таблица 8).

В целях подтверждения наличия на поверхности носителя приготовленных оксидных катализаторов оксидов никеля и молибдена проведен рентгенофазовый анализ.

На Рисунке 23 приведены дифрактограммы, приготовленных оксидных катализаторов и носителя.

На дифрактограммах (Рисунок 23) наблюдали наличие дифракционных пиков с максимумами при углах $2\Theta=36,6^0$; $2\Theta=45,9^0$; $2\Theta=67,0^0$, которые относятся к фазам $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



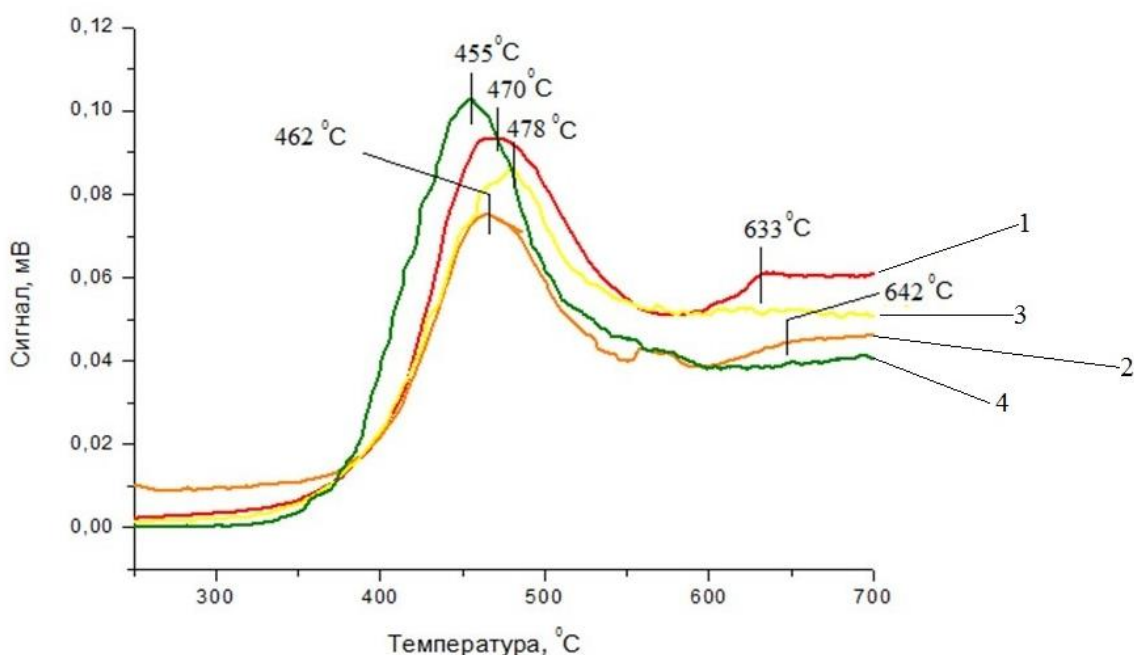
*кривая 1 – Ni-ПМА-1; кривая 2 – Ni-ПМА-2; кривая 3 – Ni-ГПС-1;
кривая 4 – Ni-ГПС-2; кривая 5 – носитель*

Рисунок 23 – Дифрактограммы приготовленных оксидных катализаторов и носителя

Наличие слабо выраженных дифракционных пиков с максимумами при углах $2\Theta=22,4^{\circ}$ и $2\Theta=27,0^{\circ}$, которые наблюдались в оксидных катализаторах Ni-ПМА-1 и Ni-ПМА-2, приготовленных с помощью водных растворов парамолибдата аммония и нитрата никеля, свидетельствуют о наличии фазы MoO_3 [82]. Отсутствие дифракционных пиков MoO_3 на дифрактограммах оксидных катализаторов Ni-ГПС-1 и Ni-ГПС-2, приготовленных с помощью водных растворов гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ и нитрата никеля, возможно, связано малыми размерами кристаллитов MoO_3 [105, 106]. Отсутствие дифракционных пиков NiO на дифрактограммах можно объяснить относительно малыми размерами кристаллитов NiO либо со стабилизацией никеля в виде смешанных соединений с молибденом (менее 4 нм).

Как известно, только лишь кристаллические структуры могут быть идентифицированы методом рентгенофазового анализа. Для идентификации мелкокристаллических структур и различного рода полимерных октаэдрических структур молибдена информативным методом анализа является температурно-программированное восстановление.

На Рисунке 24 представлены спектры ТПВ-Н₂ приготовленных оксидных катализаторов.



*кривая 1 – Ni-ПМА-1; кривая 2 – Ni-ПМА-2; кривая 3 – Ni-ГПС-1;
кривая 4 – Ni-ГПС-2*

Рисунок 24 – Спектры температурно-программированного восстановления приготовленных оксидных катализаторов

На спектрах ТПВ-Н₂ наблюдали два пика поглощения водорода с максимумами в диапазонах температур 450-480 °C и 630-645 °C (Рисунок 24). Первый пик свидетельствует о совместном восстановлении слабо связанных с носителем полимерных октаэдрических структур молибдена [110-112] и никеля [113]. Следует отметить, что первым начинает восстанавливаться никель, так как максимум пика поглощения водорода индивидуальным соединением никеля на поверхности γ -Al₂O₃ в отличие максимума пика

поглощения водорода индивидуальным соединением молибдена на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ находится в более низкотемпературной области спектра ТПВ- H_2 (Рисунок 21) [113].

Увеличение поглощения H_2 на спектрах ТПВ- H_2 приготовленных оксидных катализаторов обусловлено наличием в системах Ni, который, как известно, приводит к увеличению степени диспергирования Mo на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для оксидных катализаторов Ni-ПМА-1 и Ni-ПМА-2, приготовленных по классической методике с помощью парамolibдата аммония и нитрата никеля, на спектрах наблюдали пики поглощения H_2 с максимумами при 633 °C и 642 °C соответственно. Наличие указанных пиков свидетельствует о процессе восстановления более крупных кристаллитов MoO_3 , которые отсутствуют в оксидных катализаторах Ni-ГПС-1 и Ni-ГПС-2, приготовленных по разработанной методике с помощью гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Для индивидуального MoO_3 в спектрах обычно наблюдаются два пика с максимумами в области 570-670 °C (восстановление мелких кристаллитов) и 670-760 °C (восстановление крупных кристаллитов) [114]. Помимо описанных выше структур молибдена и никеля, на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ теоретически возможно ожидать наличие структур $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, NiAl_2O_4 и NiMoO_4 . Действительно, максимумы пиков восстановления $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3 \rightarrow \text{MoO}_2$ наблюдаются при температурах выше 600 °C, но образование $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ происходит при пропитке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в сильноокислых средах ($\text{pH} \approx 2$) вследствие интенсивного растворения поверхностных слоев $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и приобретения последним положительного заряда, что в условиях приготовления оксидных катализаторов практически исключено.

Формирование NiAl_2O_4 на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит при температурах выше 400 °C, поэтому в целях исключения образования инактивной шпинельной фазы на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при приготовлении оксидных катализаторов гидрообессеривания прокалку проводят при

температурах не выше 400 °С. Как известно из [115-117], шпинельная фаза NiAl_2O_4 имеет максимумы пиков восстановления в диапазоне 800-900 °С.

В условиях эксперимента ТПВ- H_2 проводили до 700 °С. Указанное температурное ограничение обусловлено высокой летучестью соединений молибдена при повышенных температурах эксперимента и ухудшению качества результатов анализа. Не исключена возможность частичного образования NiMoO_4 в оксидных катализаторах Ni-ПМА-1 и Ni-ПМА-2, который имеет максимумы пиков восстановления в районе 500 °С и 700 °С. Формирование анионов состава MoO_4^{2-} может происходить в растворе парамолибдата аммония при $\text{pH} \geq 6,5$ [118].

Для определения кислотных свойств поверхности носителя и приготовленных оксидных катализаторов проведена температурно-программированная десорбция NH_3 с изучаемой поверхности (Таблица 9).

На поверхности носителя наблюдали наличие трех типов кислотных центров (Таблица 9): БКЦ типа C_I , ЛКЦ типов C_{II} и C_V . Для всех оксидных катализаторов наблюдали увеличение концентрации ЛКЦ типов C_{II} и C_V , обусловленное взаимодействием молибденовых октаэдров с ЛКЦ носителя.

Для оксидных катализаторов Ni-ГПС-1 и Ni-ГПС-2 дополнительно наблюдали появление ЛКЦ типа C_{IV} , обусловленное взаимодействием мелкокристаллического MoO_3 с поверхностью $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обладающего более ярко выраженными кислотными свойствами по сравнению с более крупными частицами MoO_3 .

Таблица 9 – Кислотные свойства поверхности носителя и приготовленных оксидных катализаторов

Наименование образца	Максимум температуры десорбции, °С					Концентрация кислотных центров, мкмоль/г					ΣC
	t_I	t_{II}	t_{III}	t_{IV}	t_V	C_I	C_{II}	C_{III}	C_{IV}	C_V	
Носитель	153	292	-	-	416	138	43	-	-	34	215
Ni-ПМА-1	156	270	-	-	412	145	75	-	-	50	270
Ni-ПМА-2	160	261	-	-	404	149	92	-	-	61	302
Ni-ГПС-1	163	256	-	347	398	162	107	-	79	75	423
Ni-ГПС-2	168	250	-	338	390	160	98	-	63	53	374

Причем для оксидных катализаторов Ni-ГПС-1 и Ni-ГПС-2 увеличение концентрации ЛКЦ типов C_{II} и C_V выше, чем для оксидных катализаторов Ni-ПМА-1 и Ni-ПМА-2. Следует отметить, что для оксидных катализаторов Ni-ГПС-1 и Ni-ГПС-2 наблюдали более значительное увеличение концентрации БКЦ типа C_I . Преобладание концентрации БКЦ типа C_I для оксидных катализаторов Ni-ГПС-1 и Ni-ГПС-2 также связано с повышением силы БКЦ при взаимодействии мелкокристаллического MoO_3 с исходным БКЦ носителя и смещением электронной плотности к молекулам мелкокристаллического MoO_3 .

Повышение силы БКЦ должно приводить к более сильному закреплению оксидного предшественника на поверхности $\gamma-Al_2O_3$, но без миграции каталитически активных металлов в структуру носителя, благодаря физической природе взаимодействия мелкокристаллического MoO_3 с $\gamma-Al_2O_3$ в условиях приготовления оксидных катализаторов.

Результаты физико-химических исследований оксидных катализаторов Ni-ПМА-1, Ni-ПМА-2, Ni-ГПС-1 и Ni-ГПС-2 свидетельствуют об оптимальной пористой структуре и высокой степени дисперсности частиц на поверхности алюмооксидного носителя.

3.5 Сульфидирование оксидных катализаторов и физико-химические свойства их поверхности

Физико-химические свойства поверхности сульфидированных катализаторов S-Ni-ПМА-1, S-Ni-ПМА-2, S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2 методика получения которых описана в пп. 2.2.4 Главы 2, определялись методами температурно-программированного восстановления водородом и ИК-спектроскопии диффузного отражения адсорбированного монооксида углерода.

В Таблице 10 приведены условные обозначения сульфидированных катализаторов гидрообессеривания.

Таблица 10 - Условные обозначения сульфидированных катализаторов

№ пп.	Сульфидированный катализатор	Носитель катализатора	Исходные компоненты для сульфидирования оксидного катализатора	Мольное соотношение Ni/(Ni+Mo)
1	S-Ni-ПМА-1	γ -Al ₂ O ₃	Ni-ПМА-1 + H ₂ S/H ₂	0,34
2	S-Ni-ПМА-2		Ni-ПМА-2 + H ₂ S/H ₂	0,44
3	S-Ni-ГПС-1		Ni-ГПС-1 + H ₂ S/H ₂	0,35
4	S-Ni-ГПС-2		Ni-ГПС-1 + H ₂ S/H ₂	0,36

Оценку фактического мольного соотношения Ni/(Ni+Mo) в сульфидированных катализаторах S-Ni-ПМА-1, S-Ni-ПМА-2, S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2 проводили методом элементного анализа.

В Таблице 11 представлены результаты определения элементного состава сульфидированных катализаторов.

Таблица 11 – Содержание Ni, Mo и S в сульфидированных катализаторах на основании результатов рентгенофлуоресцентного анализа

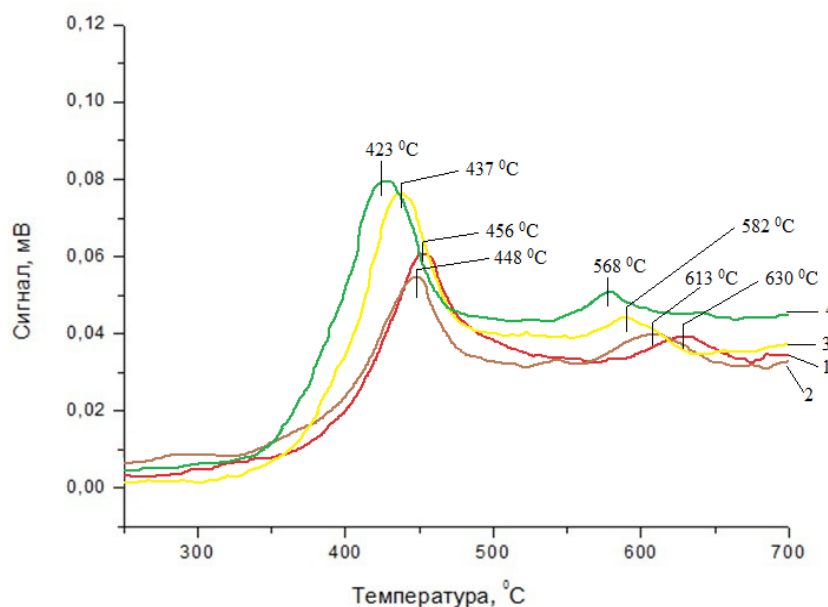
Сульфидированный катализатор	Содержание Ni, % мас.	Содержание Mo, % мас.	Содержание S, % мас.	Мольное соотношение Ni/(Ni+Mo)
S-Ni-ПМА-1	2,79	8,92	4,79	0,34
S-Ni-ПМА-2	3,97	8,21	5,05	0,44
S-Ni-ГПС-1	3,07	9,48	5,34	0,35
S-Ni-ГПС-2	2,93	8,62	4,68	0,36

В сульфидированных катализаторах также обнаружено высокое содержание никеля и молибдена – от 2,79 до 3,97 % мас. и от 8,21 до 9,48 % мас. соответственно, также обнаружено высокое содержание серы – от 4,68 до 5,34 % мас. и выдержано рекомендованное мольное соотношение Ni/(Ni+Mo) (Таблица 11), что, свидетельствует об эффективности методики глубокого сульфидирования катализаторов Ni-ПМА-1, Ni-ПМА-2, Ni-ГПС-1 и Ni-ГПС-2, описанной в пп. 2.2.4 Главы 2.

В целях изучения фазового состава сульфидированных катализаторов S-Ni-ПМА-1, S-Ni-ПМА-2, S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2 проведено ТПВ-Н₂.

На Рисунке 25 представлены спектры ТПВ-Н₂ сульфидированных катализаторов.

На спектрах ТПВ-Н₂ наблюдали два пика поглощения водорода с максимумами в диапазонах температур 423-456 °С и 568-630 °С (Рисунок 25). Первый пик ТПВ-Н₂ связан с восстановлением мелкокристаллических мультипакетов MoS₂, промотированных Ni, а второй – с восстановлением более крупных мультипакетов MoS₂. Следует отметить смещение максимумов пиков поглощения Н₂ в область более низких температур, что, в свою очередь, свидетельствует о более высокой степени дисперсности частиц в случае сульфидированных катализаторов S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2, приготовленных на основе гетерополисоединения (NH₄)₆[NiMo₉O₃₂] [119].

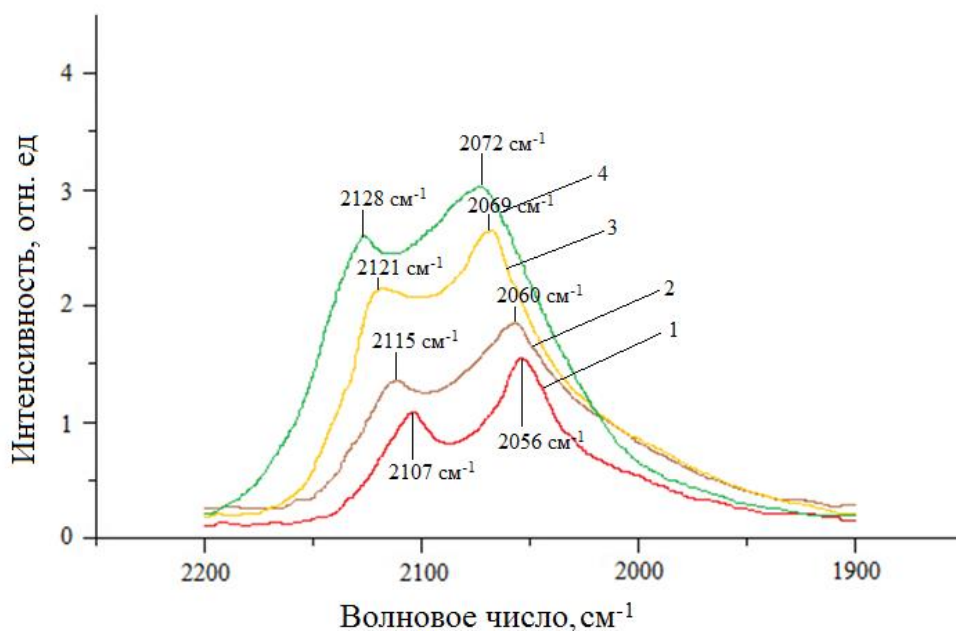


*кривая 1 – S-Ni-ПМА-1; кривая 2 – S- Ni-ПМА-2; кривая 3 – S- Ni-ГПС-1;
кривая 4 – S- Ni-ГПС-2*

Рисунок 25 – Спектры температурно-программированного восстановления сульфидированных катализаторов

Также фазовый состав сульфидированных катализаторов изучали на основании ИК-спектроскопии диффузного отражения адсорбированного монооксида углерода на поверхности сульфидированных катализаторов S-Ni-ПМА-1, S-Ni-ПМА-2, S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2 (Рисунок 26).

На Рисунке 26 представлен ИК-спектр диффузного отражения адсорбированного СО (II) на поверхности сульфидированных катализаторов. На ИК-спектре наблюдали наличие двух типов интенсивных пиков на ИК-спектре: первый пик в области $2105\text{--}2130\text{ см}^{-1}$, который характерен для монооксида углерода, адсорбированного на непротированном MoS_2 и второй пик в области $2055\text{--}2075\text{ см}^{-1}$, который характерен для монооксида углерода, адсорбированного на активной NiMoS-фазе (промотированный никелем MoS_2). Увеличение интенсивности пиков для сульфидированных катализаторов S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2, приготовленных на основе гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$, свидетельствовало о высокой степени дисперсности частиц активной NiMoS фазы [119].



кривая 1 – S-Ni-ПМА-1; кривая 2 – S- Ni-ПМА-2; кривая 3 – S-Ni-ГПС-1;
кривая 4 – S-Ni-ГПС-2

Рисунок 26 – Инфракрасные спектры диффузного отражения
адсорбированного монооксида углерода на поверхности
сульфидированных катализаторов

Результаты физико-химических исследований поверхности сульфидированных катализаторов S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2, приготовленных на основе гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$, подтверждают высокую степень дисперсности частиц активного компонента на поверхности алюмооксидного носителя.

Выводы по главе 3

1. Разработан способ получения катализаторов гидрообессеривания средних дистиллятов на основе гетерополисоединения структуры Оллмана-Во на примере гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ методом пропитки по влагоемкости алюмооксидного носителя.

2. Структура приготовленного гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ подтверждена по результатам рентгеноструктурного анализа, а также

дополнительно подтверждена по результатам ИК-спектроскопии и спрехроскопии в УФ – и видимой областях спектра.

Результаты термического анализа гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$, нанесенного на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, свидетельствуют, что использование гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ может открыть перспективы в направлении приготовления нанесенных катализаторов гидрообессеривания средних дистиллятов, представляющих собой Ni-Mo композиции на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3. Результаты температурно-программированного восстановления водородом оксидных катализаторов позволяют сделать вывод, что в состав оксидных катализаторов Ni-ГПС-1 и Ni-ГПС-2, приготовленных на основе гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$, входят слабо связанные с носителем оксиды молибдена и никеля с большей степенью дисперсности частиц, нежели в случае оксидных катализаторов Ni-ПМА-1 и Ni-ПМА-2, приготовленных по классической методике.

4. Результаты температурно-программированной десорбции аммиака с поверхности оксидных катализаторов Ni-ГПС-1 и Ni-ГПС-2, приготовленных на основе гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$, свидетельствовали об увеличении концентрации бренстедовских и льюисовских кислотных центров как относительно алюмооксидного носителя, так и относительно оксидных катализаторов Ni-ПМА-1 и Ni-ПМА-2, приготовленных по классической методике.

5. Результаты температурно-программированного восстановления водородом сульфидированных катализаторов позволяют сделать вывод, что в состав сульфидированных катализаторов S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2, приготовленных на основе гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$, входят мелкокристаллические, а также относительно более крупные мультипакеты MoS_2 , промотированные Ni с большей степенью дисперсности частиц, нежели в случае сульфидированных катализаторов S-Ni-ПМА-1 и S-Ni-ПМА-2, приготовленных по классической методике.

6. Результаты инфракрасной спектроскопии диффузного отражения адсорбированного монооксида углерода на поверхности сульфидированных катализаторов при комнатной температуре косвенно свидетельствовали о более высокой степени дисперсности частиц активной NiMoS фазы в составе сульфидированных катализаторов S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2, на основе гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$, по сравнению с катализаторами Ni-S-ПМА-1 и S-Ni-ПМА-2, приготовленными по классической методике.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ СУЛЬФИДИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯ $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$

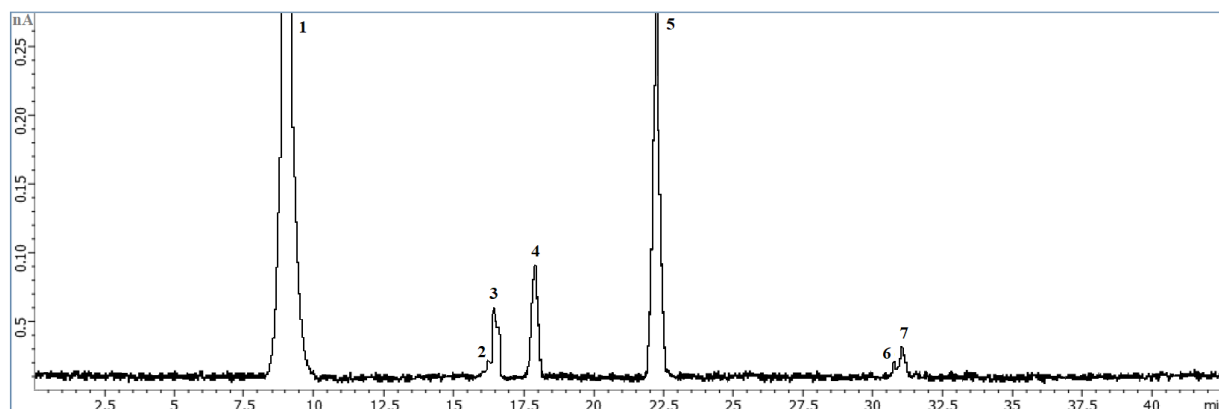
4.1 Результаты исследования активности сульфидированных катализаторов в модельной реакции гидродесульфидирования дибензотиофена

4.1.1 Кинетические закономерности реакции гидродесульфидирования серосодержащего соединения на примере дибензотиофена

Важную роль в механизме гидродесульфидирования сероорганических соединений играют C-S связи и ароматические C-C связи. Поэтому в настоящей работе в качестве объекта исследования выбран дибензотиофен (ДБТ). Для выяснения элементарных стадий механизма изучена динамика развития процесса гидродесульфидирования ДБТ во времени.

Изучение кинетических закономерностей протекания реакции ГДС ДБТ в присутствии сульфидированных катализаторов S-Ni-ПМА-1, S-Ni-ПМА-2, S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2 проводили при варьировании условий, описанных в пп. 2.2.5.1 Главы 2, с получением 140 образцов продуктовых смесей, которые анализировались методами газо-жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Все 140 образцов имеют аналогичный характер хроматограмм, на Рисунках 27 и 28 представлены типичная хроматограмма и типичные масс-спектры соответственно продуктов реакции ГДС ДБТ с использованием сульфидированного катализатора S-Ni-ГПС-2 для образца № 22 (Таблица 3).

По результатам газо-жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии (Рисунки 27, 28) выявлено, что продуктами реакции являются бифенил (БФ), тетрагидродибензотиофен (тгДБТ), циклогексилбензол (ЦГБ) и дициклогексил (ДЦГ). В Приложении 1 (Таблицы 1-28) приведены результаты определения состава продуктов реакции ГДС ДБТ.



условия: $ОСПС = 3 \text{ ч}^{-1}$, $T = 300^\circ\text{C}$, $P = 4 \text{ МПа}$ и $H_2/\text{сырье} = 650 \text{ нл/л}$;
 продукты: 1 – *n*-гептан, 2 – ДЦГ, 3 – ЦГБ, 4 – БФ, 5 – *n*-гексадекан,
 6 – *m*гДБТ, 7 – ДБТ

Рисунок 27 – Типичная хроматограмма продуктов реакции ГДС ДБТ на
 сульфидированном катализаторе S-Ni-ГПС-2

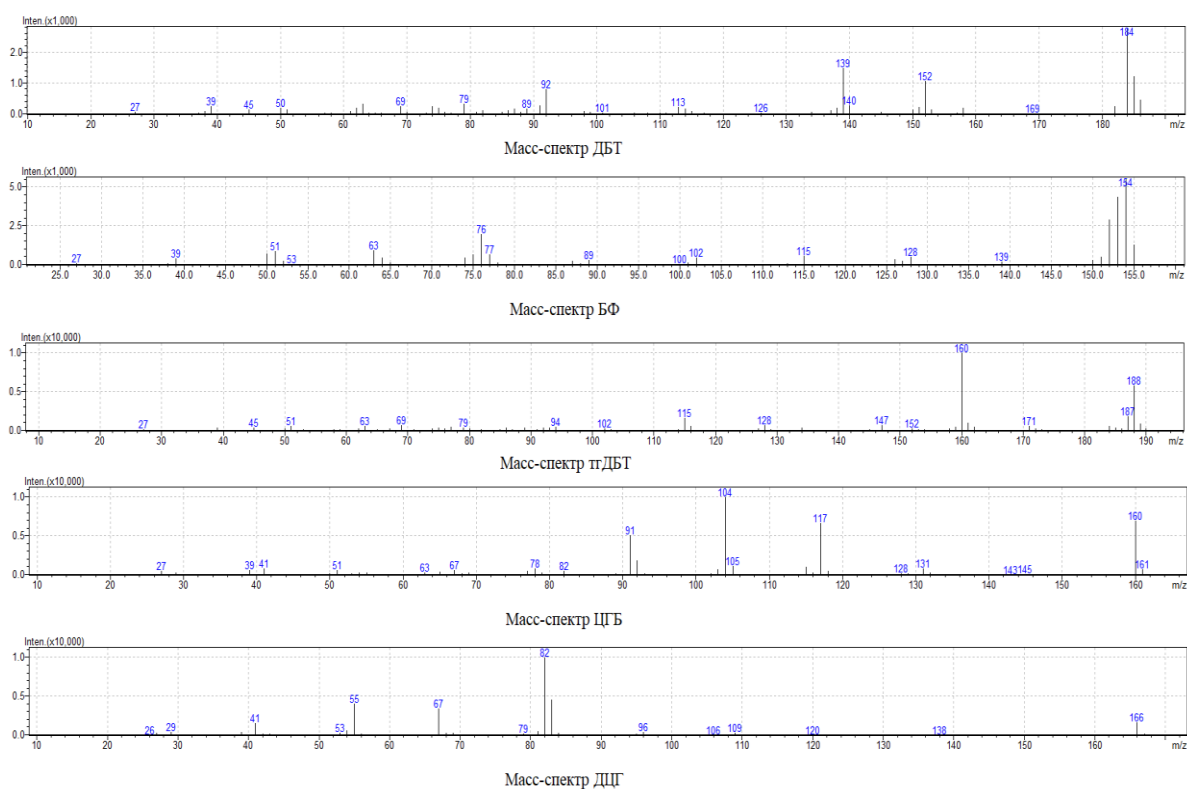


Рисунок 28 – Типичные масс-спектры продуктов реакции ГДС ДБТ на
 сульфидированном катализаторе S-Ni-ГПС-2

Использование условия материального баланса подтвердило, что ДБТ, БФ, ЦГБ, ДЦГ и тГДБТ являются продуктами реакции ГДС ДБТ при применении всех 4 сульфидированных катализаторов S-Ni-ПМА-1, S-Ni-ПМА-2, S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2 (Таблицы 12, 13):

$$[\text{ДБТ}]_0 = [\text{ДБТ}]_t + [\text{БФ}]_t + [\text{ЦГБ}]_t + [\text{ДЦГ}]_t + [\text{тГДБТ}]_t \quad (1)$$

Из уравнения (1) следует, что

$$\Delta[\text{ДБТ}]_t = [\text{ДБТ}]_0 - [\text{ДБТ}]_t = [\text{БФ}]_t + [\text{ЦГБ}]_t + [\text{ДЦГ}]_t + [\text{тГДБТ}]_t \quad (2)$$

$$\frac{[\text{БФ}]_t}{\Delta[\text{ДБТ}]_t} + \frac{[\text{ЦГБ}]_t}{\Delta[\text{ДБТ}]_t} + \frac{[\text{ДЦГ}]_t}{\Delta[\text{ДБТ}]_t} + \frac{[\text{тГДБТ}]_t}{\Delta[\text{ДБТ}]_t} = 1 \quad (3)$$

Таблица 12 – Мольные доли продуктов реакции ГДС ДБТ: $[\text{ДБТ}]_0 = 25,59$ ммоль/л, ОСПС = 3-7, 10 и 15 ч⁻¹; $t^0 = 300$ °С; $P = 4$ МПа и $\text{H}_2/\text{сырье} = 650$ нл/л на сульфидированных катализаторах S-Ni-ПМА-1 и S-Ni-ПМА-2

Время, мин	S-Ni-ПМА-1				S-Ni-ПМА-2			
	$[\text{БФ}]_t / \Delta[\text{ДБТ}]_t$	$[\text{тГДБТ}]_t / \Delta[\text{ДБТ}]_t$	$[\text{ЦГБ}]_t / \Delta[\text{ДБТ}]_t$	$[\text{ДЦГ}]_t / \Delta[\text{ДБТ}]_t$	$[\text{БФ}]_t / \Delta[\text{ДБТ}]_t$	$[\text{тГДБТ}]_t / \Delta[\text{ДБТ}]_t$	$[\text{ЦГБ}]_t / \Delta[\text{ДБТ}]_t$	$[\text{ДЦГ}]_t / \Delta[\text{ДБТ}]_t$
0	0	0	0	0	0	0	0	0
4,0	0,20	0,50	0,13	0,17	0,22	0,41	0,15	0,22
6,0	0,30	0,26	0,20	0,24	0,31	0,24	0,25	0,20
8,6	0,32	0,22	0,23	0,23	0,34	0,16	0,35	0,15
10,0	0,33	0,16	0,34	0,17	0,37	0,13	0,39	0,11
12,0	0,39	0,11	0,36	0,14	0,41	0,10	0,41	0,08
15,0	0,38	0,15	0,36	0,11	0,47	0,07	0,40	0,06
20,0	0,41	0,12	0,37	0,10	0,49	0,07	0,38	0,06

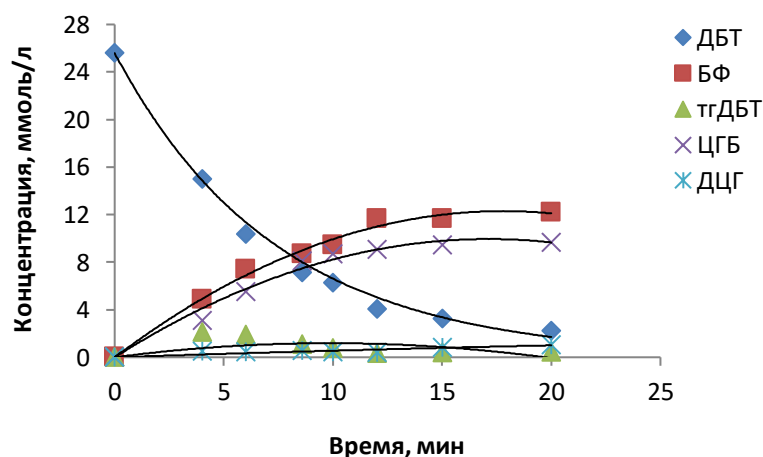
Обработка экспериментальных данных (Приложение 1, Таблицы 1-28) в координатах уравнения (3) показала, что сумма мольных долей исходного и конечных продуктов реакции равна единице в разные моменты времени для всех образцов продуктовой смеси.

Таблица 13 – Мольные доли продуктов реакции ГДС ДБТ: $[ДБТ]_0 = 25,59$, $ОСПС = 3-7, 10$ и 15 ч^{-1} ; $t^0 = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $P = 4 \text{ МПа}$ и $H_2/\text{сырье} = 650 \text{ нл/л}$ на сульфидированных катализаторах S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2

Время, мин	S-Ni-ГПС-1				S-Ni-ГПС-2			
	$[БФ]_t / \Delta[ДБТ]_t$	$[тгДБТ]_t / \Delta[ДБТ]_t$	$[ЦГБ]_t / \Delta[ДБТ]_t$	$[ДЦГ]_t / \Delta[ДБТ]_t$	$[БФ]_t / \Delta[ДБТ]_t$	$[тгДБТ]_t / \Delta[ДБТ]_t$	$[ЦГБ]_t / \Delta[ДБТ]_t$	$[ДЦГ]_t / \Delta[ДБТ]_t$
0	0	0	0	0	0	0	0	0
4,0	0,41	0,21	0,29	0,09	0,46	0,20	0,29	0,05
6,0	0,48	0,13	0,33	0,06	0,48	0,13	0,36	0,03
8,6	0,58	0,02	0,37	0,03	0,47	0,06	0,44	0,03
10,0	0,57	0,02	0,37	0,04	0,49	0,04	0,45	0,02
12,0	0,58	0,03	0,35	0,04	0,54	0,02	0,42	0,02
15,0	0,59	0,03	0,34	0,04	0,52	0,02	0,42	0,04
20,0	0,59	0,03	0,34	0,04	0,52	0,02	0,41	0,05

Для сопоставления механизма реакции ГДС ДБТ в присутствии всех 4 образцов сульфидированных катализаторов S-Ni-ПМА-1, S-Ni-ПМА-2, S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2 с литературными данными проведен анализ кинетических кривых, вид которых напрямую зависит от механизма реакции.

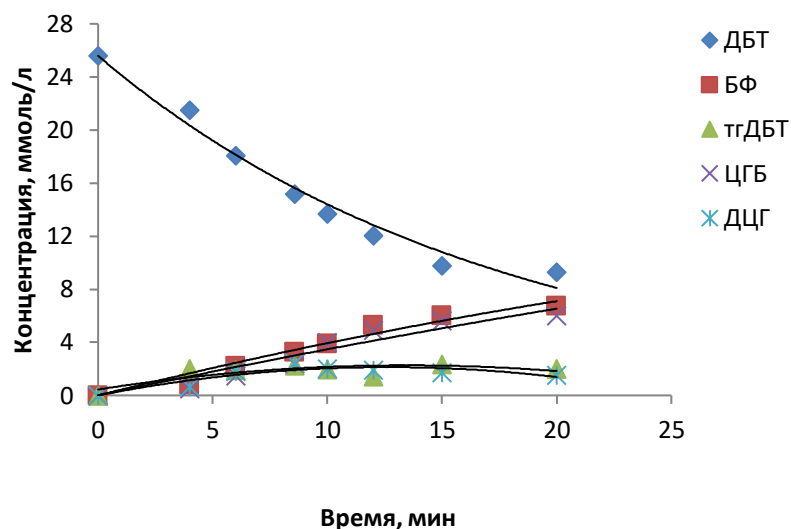
Типичные кинетические кривые расходования ДБТ и накопления конечных продуктов реакции представлены на Рисунке 29.



условия: $ОСПС = 3-7, 10$ и 15 ч^{-1} , $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 4 \text{ МПа}$ и $H_2/\text{сырье} = 650 \text{ нл/л}$

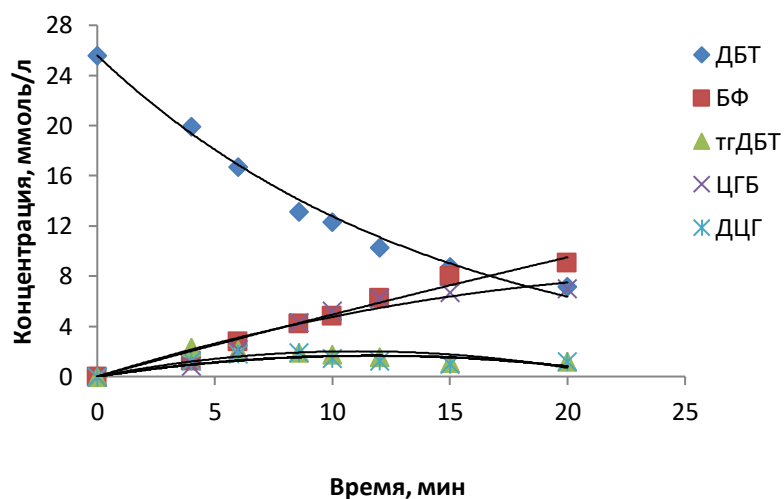
Рисунок 29 – Типичные кинетические кривые расходования ДБТ и накопления БФ, ЦГБ, тгДБТ и ДЦГ в реакции ГДС ДБТ при использовании сульфидированного катализатора S-Ni-ГПС-2

Подобный вид имеют кинетические кривые, полученные также в опытах с другими сульфидированными катализаторами (Рисунки 30-32).



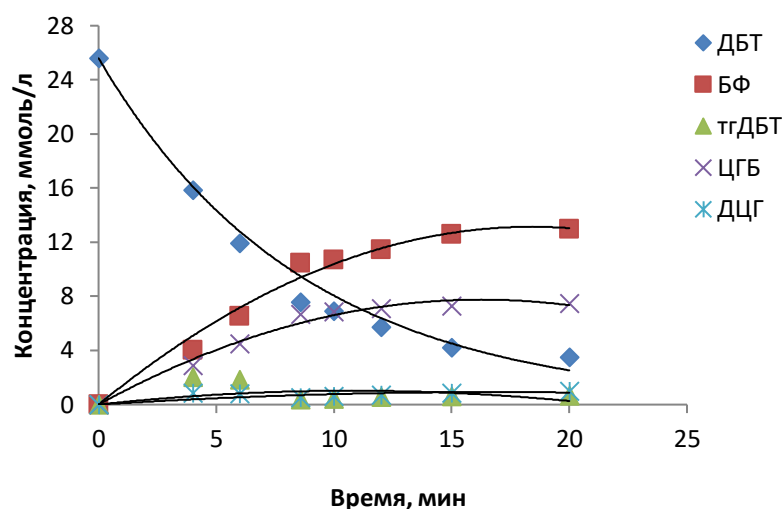
условия: $ОСПС = 3-7, 10 \text{ и } 15 \text{ ч}^{-1}$, $t = 300^{\circ}\text{C}$, $P = 4 \text{ МПа}$ и $H_2/\text{сырье} = 650 \text{ нл/л}$

Рисунок 30 – Кинетические кривые распада ДБТ и накопления БФ, ЦГБ, тгДБТ и ДЦГ в реакции ГДС ДБТ при использовании сульфидированного катализатора S-Ni-ПМА-1



условия: $ОСПС = 3-7, 10 \text{ и } 15 \text{ ч}^{-1}$, $t = 300^{\circ}\text{C}$, $P = 4 \text{ МПа}$ и $H_2/\text{сырье} = 650 \text{ нл/л}$

Рисунок 31– Кинетические кривые распада ДБТ и накопления БФ, ЦГБ, тгДБТ и ДЦГ в реакции ГДС ДБТ при использовании сульфидированного катализатора S-Ni-ПМА-2



условия: $ОСПС = 3-7, 10 \text{ и } 15 \text{ ч}^{-1}$, $t = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 4 \text{ МПа}$ и $H_2/\text{сырье} = 650 \text{ нл/л}$

Рисунок 32 – Кинетические кривые расходования ДБТ и накопления БФ, ЦГБ, тгДБТ и ДЦГ в реакции ГДС ДБТ при использовании сульфидированного катализатора S-Ni-ГПС-1

Все 4 образца сульфидированных катализаторов S-Ni-ПМА-1, S-Ni-ПМА-2, S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2 имеют схожий характер расходования ДБТ и накопления продуктов реакции, но с разной скоростью изменения концентраций во времени (Рисунки 29-32).

Авторы [120, 121] предлагают схему реакции ГДС ДБТ (Рисунок 33). Согласно схеме, представленной на Рисунке 33, БФ и тгДБТ являются промежуточными продуктами, т.е. одновременно и образуются, и расходуются. Поэтому, согласно законам химической кинетики, на начальной стадии реакции доминирует стадия образования и возрастает концентрация промежуточного продукта до максимального значения, а затем начинает доминировать стадия расходования и концентрация начинает убывать. Иными словами, кинетическая кривая этих продуктов должна иметь максимум, что наблюдается в ходе нашего эксперимента для тгДБТ (незначительный максимум для кривой тгДБТ, очевидно, обусловлен высокими скоростями образования и расходования тгДБТ, что не позволяет тгДБТ накапливаться в системе), но не наблюдается для БФ.

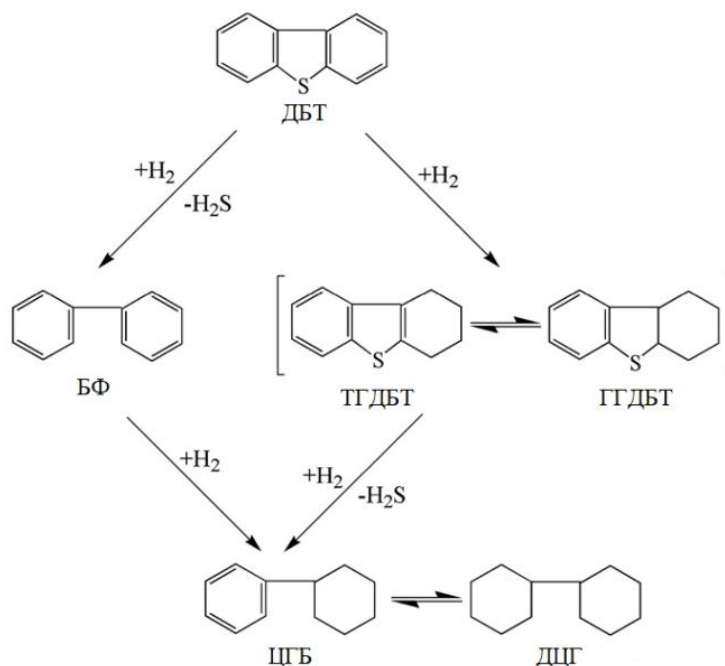


Рисунок 33 – Маршруты реакции ГДС ДБТ

Основными продуктами, согласно, приведенной схемы должны быть ЦГБ и ДЦГ, что не соответствует данным Таблиц 12, 13. Кинетические кривые ЦГБ и ДЦГ как конечных продуктов последовательных реакций должны быть S-образными, что не согласуется с Рисунком 29.

Из данных Таблиц 12, 13 следует, что конкретное значение мольной доли БФ, тГДБТ, ЦГБ и ДЦГ зависит от природы активного компонента и времени контакта ДБТ с сульфидированным катализатором. Однако сумма мольных долей БФ и тГДБТ сохраняется постоянной по ходу реакции для всех исследованных систем. Аналогично, сумму мольных долей ЦГБ и ДЦГ в пределах ошибки эксперимента можно принять постоянной по ходу реакции. Это свидетельствует о том, что БФ и тГДБТ образуются параллельно из одного и того же соединения. Также ЦГБ и ДЦГ имеют один и тот же исходный интермедиат. Согласно литературным сведениям [5, 6, 122-124] процесс каталитического ГДС ДБТ может протекать по двум маршрутам: по маршруту прямого удаления серы и по маршруту гидрирования одного из ароматических колец. Ниже приведены предполагаемые нами механизмы каталитического превращения ДБТ по маршруту разрыва связей C-S

(Рисунок 34) и по маршруту гидрирования одного из ароматических колец (Рисунок 35), полученные на основании анализа результатов кинетического эксперимента (Таблицы 12, 13 и Рисунок 29) и литературных сведений [5, 6, 97, 122-124].

Согласно схеме на Рисунке 34 БФ должен накапливаться с убывающей во времени скоростью, и вид кинетической кривой будет как на Рисунке 29 [125]. На схеме Рисунка 35 тгДБТ и ЦГБ выступают промежуточными продуктами и поэтому их кинетические кривые должны иметь максимум. Действительно, максимум наблюдается на кинетической кривой тгДБТ, вследствие изменения во времени соотношения скоростей образования тгДБТ из ДБТ и его расходования с образованием ЦГБ. Так как ЦГБ образуется в необратимой стадии с константой скорости k_9 из тгДБТ, но расходуется в обратимой стадии и находится в равновесии с ДЦГ, на кинетической кривой ЦГБ экспериментально не проявляется максимум. Следовательно, схема реакции ГДС ДБТ будет иметь вид, как на Рисунке 36.

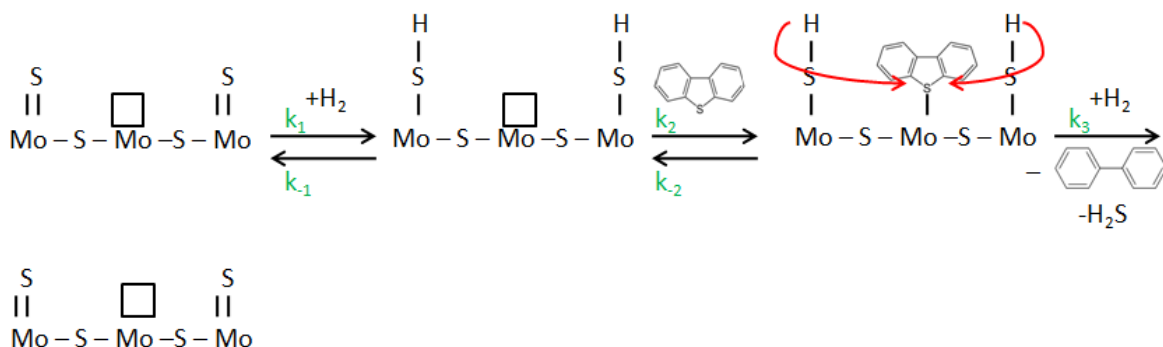


Рисунок 34 – Предполагаемый механизм превращения ДБТ на сульфидированном катализаторе гидрообессеривания по маршруту прямого удаления серы

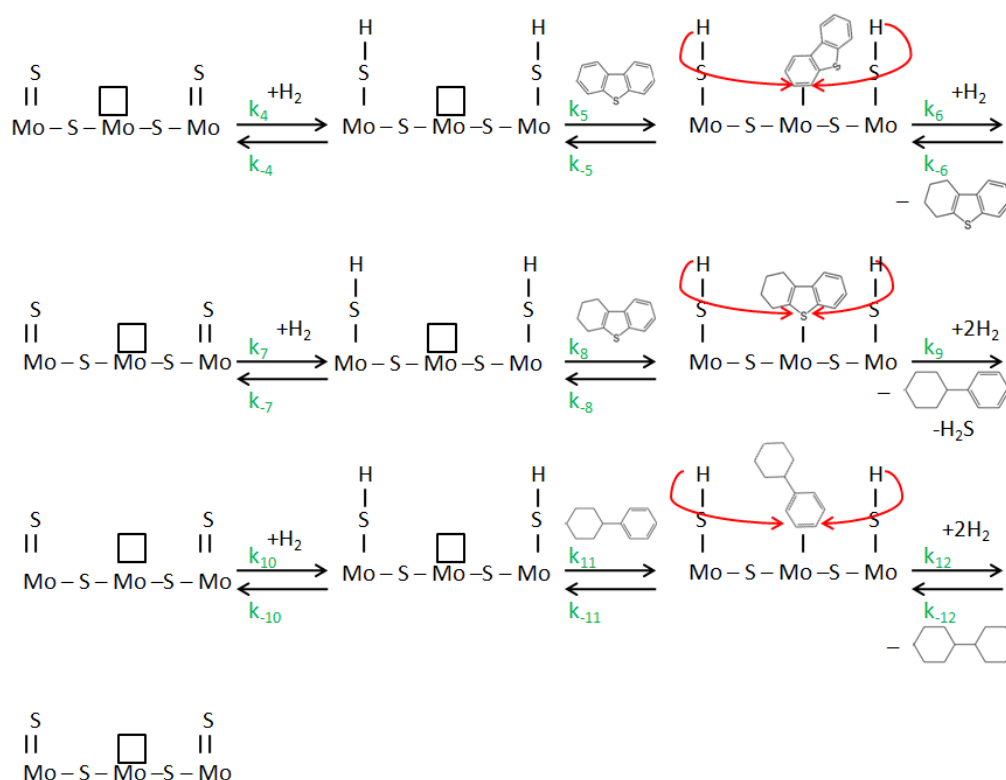


Рисунок 35 – Предполагаемый механизм превращения ДБТ на сульфидированном катализаторе гидрообессеривания по маршруту гидрирования одного из ароматических колец

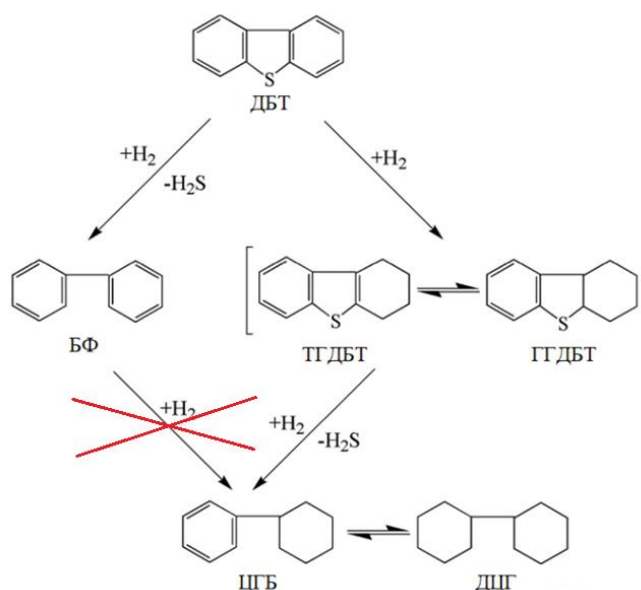
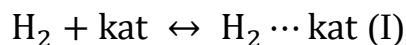
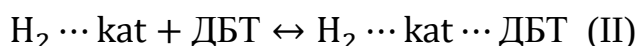


Рисунок 36 – Маршруты реакции ГДС ДБТ на основании результатов кинетического эксперимента

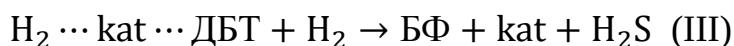
Элементарные стадии на схемах Рисунков 34 и 35 можно представить в виде следующей кинетической модели. Согласно маршрута на Рисунке 34 сначала молекулярный водород обратимо диссоциативно адсорбируется на активном центре сульфидированного катализатора и образует комплекс с константой равновесия $K_1 = k_1/k_{-1}$:



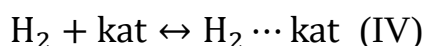
Затем комплекс (I) участвует в процессе обратной адсорбции ДБТ с константой равновесия $K_2 = k_2/k_{-2}$:



Наконец, при необратимом разложении комплекса (II) образуется БФ, H_2S и происходит регенерация активного центра сульфидированного катализатора с константой скорости k_3 :



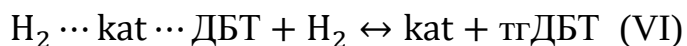
Параллельно с реакцией ГДС ДБТ по маршруту разрыва связей C-S протекает реакция ГДС ДБТ по маршруту гидрирования одного из ароматических колец (Рисунок 35) с образованием тгДБТ, ЦГБ и ДЦГ. Вначале молекулярный водород обратимо диссоциативно адсорбируется на активном центре сульфидированного катализатора и образует комплекс с константой равновесия $K_4 = k_4/k_{-4}$:



Затем комплекс (IV) участвует в процессе обратной адсорбции ДБТ с константой равновесия $K_5 = k_5/k_{-5}$:

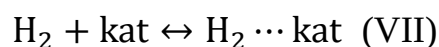


Наконец, под действием молекулярного водорода с поверхности промежуточного соединения (V) обратимо десорбируется тгДБТ и происходит регенерация активного центра сульфидированного катализатора с константой равновесия $K_6 = k_6/k_{-6}$:

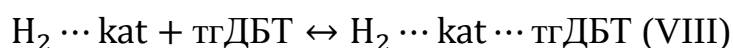


Образовавшийся тгДБТ далее переходит в ЦГБ по схеме, описанной ниже.

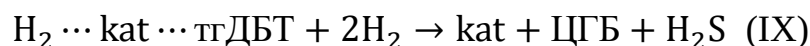
Сначала молекулярный водород обратимо диссоциативно адсорбируется на активном центре сульфидированного катализатора и образует комплекс с константой равновесия $K_7 = k_7/k_{-7}$:



Затем комплекс (VII) участвует в процессе обратимой адсорбции тГДБТ с константой равновесия $K_8 = k_8/k_{-8}$:

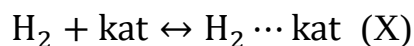


Наконец, под действием молекулярного водорода с поверхности промежуточного соединения (VIII) необратимо десорбируются ЦГБ, H_2S и происходит регенерация активного центра сульфидированного катализатора с константой скорости k_9 :

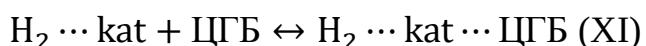


Образовавшийся ЦГБ находится в равновесии ДЦГ по схеме, описанной ниже.

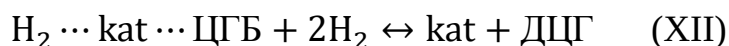
Сначала молекулярный водород обратимо диссоциативно адсорбируется на активном центре сульфидированного катализатора и образует комплекс с константой равновесия $K_{10} = k_{10}/k_{-10}$:



Затем комплекс (X) участвует в процессе обратимой адсорбции ЦГБ с константой равновесия $K_{11} = k_{11}/k_{-11}$:



Наконец, под действием молекулярного водорода с поверхности промежуточного соединения (XI) обратимо десорбируются ЦГБ и происходит регенерация активного центра сульфидированного катализатора с константой равновесия $K_{12} = k_{12}/k_{-12}$:



Опираясь на данные Таблиц 12, 13, можно сделать вывод, что ДЦГ образуется с низкой концентрацией вследствие малой скорости стадий (X) – (XII). Из этого следует, что скорость расходования ДБТ можно принять как сумму скоростей образования основных продуктов реакции – БФ и ЦГБ:

$$\frac{-d[\text{ДБТ}]}{dt} = \frac{d[\text{БФ}]}{dt} + \frac{d[\text{ЦГБ}]}{dt} \quad (4)$$

Наиболее вероятной лимитирующей стадией образования БФ выступает стадия (III) с константой скорости k_3 и поэтому:

$$\frac{d[\text{БФ}]}{dt} = k_3 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{ДБТ} \cdots \text{kat} \cdots \text{H}_2] \quad (5)$$

В свою очередь, $[\text{ДБТ} \cdots \text{kat} \cdots \text{H}_2]$ зависит от состояний равновесия стадий (I), (II) и концентраций промежуточных комплексов:

$$K_2 = \frac{[\text{ДБТ} \cdots \text{kat} \cdots \text{H}_2]}{[\text{H}_2 \cdots \text{kat}][\text{ДБТ}]}; [\text{ДБТ} \cdots \text{kat} \cdots \text{H}_2] = K_2 \cdot [\text{H}_2 \cdots \text{kat}] \cdot [\text{ДБТ}] \quad (6)$$

$$K_1 = \frac{[\text{H}_2 \cdots \text{kat}]}{[\text{H}_2][\text{kat}]}; [\text{H}_2 \cdots \text{kat}] = K_1 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{kat}] \quad (7)$$

С учетом уравнений (6) и (7) уравнение (5) можно представить как:

$$\frac{d[\text{БФ}]}{dt} = k_3 \cdot K_2 \cdot K_1 \cdot [\text{H}_2]^2 \cdot [\text{kat}] \cdot [\text{ДБТ}] \quad (8)$$

По нашему мнению, образование ЦГБ лимитируется стадией (IX), и тогда:

$$\frac{d[\text{ЦГБ}]}{dt} = k_9 \cdot [\text{H}_2 \cdots \text{kat} \cdots \text{тгДБТ}] \cdot [\text{H}_2]^2 \quad (9)$$

С учетом концентраций комплексов в равновесных стадиях (IV) - (VIII) получаем:

$$K_8 = \frac{[\text{тгДБТ} \cdots \text{kat} \cdots \text{H}_2]}{[\text{H}_2 \cdots \text{kat}][m_2 \text{ДБТ}]}; [\text{тгДБТ} \cdots \text{kat} \cdots \text{H}_2] = K_8 \cdot [\text{H}_2 \cdots \text{kat}] \cdot [m_2 \text{ДБТ}] \quad (10)$$

$$K_7 = \frac{[\text{H}_2 \cdots \text{kat}]}{[\text{H}_2][\text{kat}]}; [\text{H}_2 \cdots \text{kat}] = K_7 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{kat}] \quad (11)$$

$$K_6 = \frac{[\text{kat}][\text{тгДБТ}]}{[\text{H}_2 \cdots \text{kat} \cdots \text{ДБТ}][\text{H}_2]}; [\text{kat}] \cdot [\text{тгДБТ}] = K_6 \cdot [\text{H}_2 \cdots \text{kat} \cdots \text{ДБТ}] \cdot [\text{H}_2] \quad (12)$$

$$K_5 = \frac{[\text{H}_2 \cdots \text{kat} \cdots \text{ДБТ}]}{[\text{H}_2 \cdots \text{kat}][\text{ДБТ}]}; [\text{H}_2 \cdots \text{kat} \cdots \text{ДБТ}] = K_5 \cdot [\text{H}_2 \cdots \text{kat}] \cdot [\text{ДБТ}] \quad (13)$$

$$K_4 = \frac{[\text{H}_2 \cdots \text{kat}]}{[\text{H}_2][\text{kat}]}; [\text{H}_2 \cdots \text{kat}] = K_4 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{kat}] \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{ЦГБ}]}{dt} &= k_9 \cdot [\text{H}_2 \cdots \text{kat} \cdots \text{тгДБТ}] \cdot [\text{H}_2]^2 = k_9 \cdot K_8 \cdot [\text{H}_2 \cdots \text{kat}] \cdot [\text{тгДБТ}][\text{H}_2]^2 = \\ &= k_9 \cdot K_8 \cdot K_7 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{kat}] \cdot [\text{тгДБТ}] \cdot [\text{H}_2]^2 = k_9 \cdot K_8 \cdot K_7 \cdot [\text{H}_2] \cdot K_6 \cdot \\ &= k_9 \cdot K_8 \cdot K_7 \cdot [\text{H}_2] \cdot K_6 \cdot K_5 \cdot [\text{H}_2 \cdots \text{kat}] \cdot \\ &= k_9 \cdot K_8 \cdot K_7 \cdot [\text{H}_2] \cdot K_6 \cdot K_5 \cdot K_4 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{kat}] \cdot \\ &= k_9 \cdot K_8 \cdot K_7 \cdot K_6 \cdot K_5 \cdot K_4 \cdot [\text{kat}] \cdot [\text{ДБТ}] \cdot [\text{H}_2]^5 \quad (15) \end{aligned}$$

Полученные уравнения (8) и (15) дают:

$$\frac{-d[\text{ДБТ}]}{dt} = k_3 \cdot K_2 \cdot K_1 \cdot [\text{H}_2]^2 \cdot [\text{kat}] \cdot [\text{ДБТ}] + k_9 \cdot K_8 \cdot K_7 \cdot K_6 \cdot K_5 \cdot K_4 \cdot [\text{kat}] \cdot [\text{ДБТ}] \cdot [\text{H}_2]^5 = (k_3 \cdot K_2 \cdot K_1 \cdot [\text{H}_2]^2 \cdot [\text{kat}] + k_9 \cdot K_8 \cdot K_7 \cdot K_6 \cdot K_5 \cdot K_4 \cdot [\text{kat}] \cdot [\text{H}_2]^5) \cdot [\text{ДБТ}] \quad (16)$$

В ходе проведения эксперимента использовался большой избыток водорода, поэтому расходом водорода в пределах ошибки эксперимента можно пренебречь. Следовательно, в уравнении (16) концентрацию водорода можно принять постоянной. Постоянна также концентрация сульфидированного катализатора. Тогда имеем:

$$\frac{-d[\text{ДБТ}]}{dt} = (k_3 \cdot K_2 \cdot K_1 \cdot [\text{H}_2]^2 \cdot [\text{kat}] + k_9 \cdot K_8 \cdot K_7 \cdot K_6 \cdot K_5 \cdot K_4 \cdot [\text{kat}] \cdot [\text{H}_2]^5) \cdot [\text{ДБТ}] = k_{\text{эф}} \cdot [\text{ДБТ}] \quad (17)$$

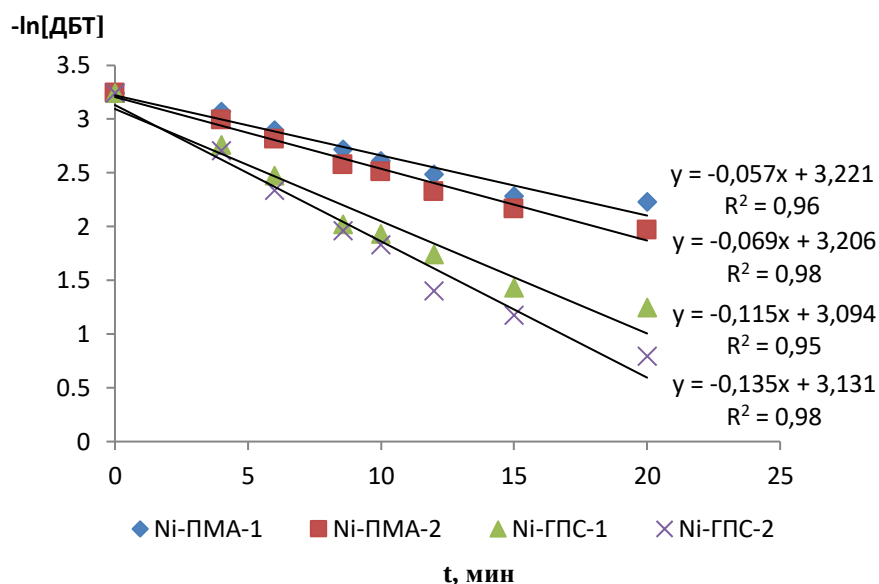
$$\frac{-d[\text{ДБТ}]}{dt} = k_{\text{эф}} \cdot [\text{ДБТ}] \quad (18)$$

После алгебраических преобразований и интегрирования уравнения (18) в пределах от $[\text{ДБТ}]_0$ до $[\text{ДБТ}]_t$ и от 0 до t имеем:

$$\int_{[\text{ДБТ}]_0}^{[\text{ДБТ}]_t} \frac{d[\text{ДБТ}]}{[\text{ДБТ}]} = - \int_0^t k_{\text{эф}} dt$$

$$\ln[\text{ДБТ}]_t = \ln[\text{ДБТ}]_0 - k_{\text{эф}} \cdot t \quad (19)$$

Обработка экспериментально полученных кинетических кривых расходования ДБТ в координатах уравнения (19) дает линейную зависимость $\ln[\text{ДБТ}]_t = f(t)$ с высоким коэффициентом корреляции (Рисунок 37).



условия: $ОСПС = 3-7, 10 \text{ и } 15 \text{ ч}^{-1}$, $t = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 4 \text{ МПа}$ и $H_2/\text{сырье} = 650 \text{ нл/л}$

Рисунок 37 – Линеаризация кинетических кривых расходования ДБТ в реакции ГДС ДБТ первого порядка от времени контакта на сульфидированных катализаторах S-Ni-ПМА-1, S-Ni-ПМА-2, S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2

На Рисунке 37 для сульфидированных катализаторов S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2 прослеживается более крутой наклон прямых (более острый угол к отрицательному направлению оси абсцисс), нежели для сульфидированных катализаторов S-Ni-ПМА-1 и S-Ni-ПМА-2, что свидетельствует о более высокой активности сульфидированных катализаторов S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2 по сравнению с сульфидированными катализаторами S-Ni-ПМА-1 и S-Ni-ПМА-2 в реакции ГДС ДБТ.

Линеаризация экспериментальных кинетических кривых расходования ДБТ в координатах уравнения (19) с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,95 - 0,98$ позволяет сделать вывод, что предлагаемая кинетическая модель адекватно описывает процесс каталитического ГДС ДБТ. По тангенсу угла наклона кинетических кривых расходования ДБТ в линейных координатах вычислены значения эффективных констант расходования ДБТ (Таблица 14).

Таблица 14 – Эффективные константы скорости расходования ДБТ в реакции ГДС ДБТ: $[\text{ДБТ}]_0 = 25,59$ ммоль/л, ОСПС = 3-7, 10 и 15 ч⁻¹; $t^0 = 300$ °С; $P = 4$ МПа и $\text{H}_2/\text{сырье} = 650$ нл/л.

Сульфидированный катализатор	$k_{\text{эф(эксп)}}, \text{мин}^{-1}$
S-Ni-ПМА-1	$0,057 \pm 0,005$
S-Ni-ПМА-2	$0,069 \pm 0,004$
S-Ni-ГПС-1	$0,115 \pm 0,008$
S-Ni-ГПС-1	$0,135 \pm 0,007$

Для вычисления констант скоростей использовали весь массив экспериментальных данных, и поэтому они представляют объективный критерий реакционной способности использованных сульфидированных катализаторов в реакции ГДС ДБТ. Значения констант скоростей более информативны и объективны по сравнению с обычно применяемым критерием активности сульфидированного катализатора в виде конверсии исходного субстрата, учитывающем лишь начальное и конечное содержание сырья. При этом выбор конечной точки зависит от глубины процесса, который определяется субъективно экспериментатором.

Следовательно, с использованием кинетического метода показано, что БФ и тГДБТ образуются из ДБТ в параллельных маршрутах, ЦГБ и ДЦГ образуются из тГДБТ в последовательных маршрутах каталитической реакции ГДС ДБТ. Основными продуктами реакции ГДС ДБТ являются БФ и ЦГБ. Полученные результаты кинетического эксперимента интерпретированы на основе схемы в виде совокупности элементарных стадий и кинетической модели процесса ГДС ДБТ, а также на основе проведенного кинетического анализа модели исследованной реакции. На основании математической обработки экспериментальных данных определены эффективные константы скорости реакции ГДС ДБТ на всех сульфидированных катализаторах и выявлена высокая активность сульфидированных катализаторов S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2.

*4.1.2 Зависимость эффективной константы скорости реакции
гидродесульфидирования дибензотиофена от физико-химических свойств
катализаторов*

Полученные значения эффективных констант скоростей расходования ДБТ (Таблица 14) коррелируют с таким важным параметром катализаторов в оксидной и сульфидной формах как степень дисперсности частиц активного компонента. С ростом степени дисперсности частиц активного компонента катализаторов в оксидной и сульфидированных формах растет и эффективная константа скорости, т.е. возрастает их каталитическая активность (Таблицы 15, 16).

Таблица 15 - Корреляция эффективной константы скорости реакции ГДС ДБТ с физико-химическими свойствами оксидных катализаторов

Оксидный катализатора / $k_{\text{эф(эксп)}}$, мин ⁻¹	Величина площади поверхности по БЭТ, м ² /г	Сигнал поглощения Н ₂ на спектре ТПВ- Н ₂ , мВ	Концентрация кислотных центров, мкмоль/г
Ni-ПМА-1 / 0,057 ± 0,005	129	0,09	270
Ni-ПМА-2 / 0,069 ± 0,004	124	0,07	302
Ni-ГПС-1 / 0,115 ± 0,008	133	0,08	423
Ni-ГПС-2 / 0,135 ± 0,007	143	0,10	374

Таблица 16 - Корреляция эффективной константы скорости реакции ГДС ДБТ с физико-химическими свойствами сульфидированных катализаторов

Сульфидированный катализатор / $k_{\text{эф(эксп)}}$, мин ⁻¹	Сигнал поглощения Н ₂ на спектре ТПВ-Н ₂ сульфидированных катализаторов, мВ	Интенсивность полос поглощения на ИК-спектрах СО на поверхности сульфидированных катализаторов в диапазоне волновых чисел (2107-2128 см ⁻¹) / (2056-2072 см ⁻¹), отн. ед.
S-Ni-ПМА-1 / 0,057 ± 0,005	0,06	1 / 1,5
S-Ni-ПМА-2 / 0,069 ± 0,004	0,05	1,5 / 2,0
S-Ni-ГПС-1 / 0,115 ± 0,008	0,07	2,0 / 2,5
S-Ni-ГПС-2 / 0,135 ± 0,007	0,08	2,5 / 3,0

В свою очередь, степень дисперсности частиц активного компонента коррелирует с результатами определения площади поверхности, фазового состава – с максимумами пиков поглощения Н₂ на спектрах ТПВ-Н₂. (Таблица 15). Константа скорости как количественная характеристика каталитической активности катализаторов также возрастает с увеличением и концентрации кислотных центров оксидных катализаторов (Таблица 15).

Также степень дисперсности частиц активного компонента коррелирует с результатами определения фазового состава – с максимумами пиков поглощения Н₂ на спектрах ТПВ-Н₂ и инфракрасной спектроскопии диффузного отражения адсорбированного СО (II) на поверхности сульфидированных катализаторов S-Ni-ПМА-1, S-Ni-ПМА-2, S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2 (Таблица 16).

Изучаемая реакция протекает на поверхности катализаторов. Вследствие этого с увеличением площади поверхности возрастает концентрация равновесно образующихся активных комплексов катализаторов с исходным ДБТ и продуктами его превращений (реакции I, II,

VI, VIII). Это ведет к росту констант равновесия этих стадий, которые входят в уравнения (17) и (18) для расчета эффективной константы скорости, т.е. высокие константы равновесия дают более высокие значения эффективной константы скорости. Константы равновесия образования промежуточных комплексов зависят также от степени дисперсности частиц активного компонента, которая связана с фазовым составом катализаторов в оксидной и сульфидной формах: чем меньше размер частиц активного компонента и чем больше поглощение H_2 на спектрах ТПВ- H_2 , тем выше степень дисперсности частиц активного компонента. Такие частицы лучше абсорбируют ДБТ на поверхности катализатора, что ведет к росту эффективной константы скорости. Также важным параметром выступает интенсивность пиков на ИК-спектрах диффузного отражения адсорбированного СО (II) на поверхности сульфидированных катализаторов. Чем интенсивнее пики на ИК-спектрах, тем выше степень дисперсности частиц активного компонента и тем выше, в конечном итоге, значения эффективной константы скорости. Наконец, важным параметром выступает концентрация кислотных центров на поверхности катализаторов. Чем выше концентрация кислотных центров, тем больше образуется промежуточных реакционноспособных комплексов катализатора с исходным реагентом и поэтому наблюдаются более высокие значения эффективной константы скорости. Такую корреляционную зависимость можно объяснить следующим образом: видимо, кислотные центры катализатора способствуют дополнительной поляризации связи C-S по первому маршруту (Рисунок 34), и поэтому легче происходит разрыв этой связи. Вполне вероятно, что кислотные центры также способствуют образованию π -комплекса катализатора с бензольным кольцом ДБТ, что облегчает превращения ДБТ по второму маршруту (Рисунок 35). При этом важно, чтобы эти комплексы были термически достаточно устойчивы.

Данные Таблицы 14 свидетельствуют, что наиболее активны сульфидированные катализаторы S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2, полученные на основе гетерополисоединения $(NH_4)_6[NiMo_9O_{32}]$ и нитрата никеля по

сравнению с сульфидированными катализаторами S-Ni-ПМА-1 и S-Ni-ПМА-2, приготовленными классическим способом. Следовательно, нонамолибдоникелат (IV) аммония может быть использован в качестве предшественника оксидных катализаторов при приготовлении высокоэффективных каталитических систем гидрообессеривания в целях получения современных экологически чистых моторных топлив.

По результатам кинетического эксперимента рассчитаны значения конверсии ДБТ и селективности реакции ГДС ДБТ (Таблицы 17-20).

Таблица 17 – Конверсия ДБТ и селективность реакции ГДС ДБТ: $[\text{ДБТ}]_0 = 25,59$ ммоль/л, ОСПС = 3-7, 10 и 15 ч⁻¹; $t^0 = 300$ °С; $P = 4$ МПа и $\text{H}_2/\text{сырье} = 650$ нл/л на сульфидированном катализаторе S-Ni-ПМА-1

ОСПС на сульфидированном катализаторе S-Ni-ПМА-1, ч ⁻¹	Линейная скорость сырья, м/с	Конверсия ДБТ, %	Селективность процесса, %			
			БФ	тгДБТ	ЦГБ	ДЦГ
3	0,027	63,7	41,3	12,3	36,9	9,5
4	0,035	61,7	38,2	15,1	35,6	10,8
5	0,044	53,0	39,0	10,7	36,1	14,2
6	0,053	46,6	32,7	16,5	33,6	17,1
7	0,062	40,6	31,6	21,7	23,2	23,4
10	0,089	29,3	29,6	25,9	20,0	24,4
15	0,133	16,0	20,2	49,7	13,3	16,5

Таблица 18 – Конверсия ДБТ и селективность реакции ГДС ДБТ: $[ДБТ]_0 = 25,59$ ммоль/л, ОСПС = 3-7, 10 и 15 ч⁻¹; $t^0 = 300$ °С; $P = 4$ МПа и $H_2/сырье = 650$ нл/л на сульфидированном катализаторе S-Ni-ПМА-2

ОСПС на сульфидированном катализаторе S-Ni-ПМА-2, ч ⁻¹	Линейная скорость сырья, м/с	Конверсия ДБТ, %	Селективность процесса, %			
			БФ	тгДБТ	ЦГБ	ДЦГ
3	0,027	72,0	49,2	6,5	38,0	6,4
4	0,035	65,9	47,4	6,5	39,9	5,9
5	0,044	59,9	40,7	10,2	40,9	8,2
6	0,053	51,8	36,4	13,3	39,4	10,9
7	0,062	48,6	33,7	15,5	34,7	15,3
10	0,089	34,7	31,2	23,9	24,7	20,2
15	0,133	22,1	22,2	40,8	14,7	22,0

Таблица 19 – Конверсия ДБТ и селективность реакции ГДС ДБТ: $[ДБТ]_0 = 25,59$ ммоль/л, ОСПС = 3-7, 10 и 15 ч⁻¹; $t^0 = 300$ °С; $P = 4$ МПа и $H_2/сырье = 650$ нл/л на сульфидированном катализаторе S-Ni-ГПС-1

ОСПС на сульфидированном катализаторе S-Ni-ГПС-1, ч ⁻¹	Линейная скорость сырья, м/с	Конверсия ДБТ, %	Селективность процесса, %			
			БФ	тгДБТ	ЦГБ	ДЦГ
3	0,027	86,4	58,6	3,0	33,8	4,6
4	0,035	83,6	58,8	2,9	34,1	3,9
5	0,044	77,6	57,7	2,8	35,8	3,6
6	0,053	73,0	57,4	2,3	36,7	3,3
7	0,062	70,5	58,0	2,2	37,0	2,8
10	0,089	53,4	47,6	13,7	32,8	6,1
15	0,133	38,1	41,1	20,8	29,5	8,6

Таблица 20 – Конверсия ДБТ и селективность реакции ГДС ДБТ: $[ДБТ]_0 = 25,59$ ммоль/л, ОСПС = 3-7, 10 и 15 ч⁻¹; $t^0 = 300$ °С; $P = 4$ МПа и $H_2/сырье = 650$ нл/л на сульфидированном катализаторе S-Ni-ГПС-2

ОСПС на сульфидированном катализаторе S-Ni-ГПС-2, ч ⁻¹	Линейная скорость сырья, м/с	Конверсия ДБТ, %	Селективность процесса, %			
			БФ	тгДБТ	ЦГБ	ДЦГ
3	0,027	91,3	52,1	2,0	41,5	4,6
4	0,035	87,3	52,3	1,7	42,2	3,7
5	0,044	84,1	54,1	1,5	42,2	2,0
6	0,053	75,5	48,9	3,9	45,1	2,2
7	0,062	72,2	47,1	6,0	43,8	2,9
10	0,089	59,6	48,4	12,4	36,2	3,0
15	0,133	41,3	45,9	20,0	29,3	4,7

Выявлена более высокая каталитическая активность сульфидированных катализаторов S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2, приготовленных на основе гетерополисоединения $(NH_4)_6[NiMo_9O_{32}]$ (Таблицы 19, 20), относительно каталитических систем S-Ni-ПМА-1 и S-Ni-ПМА-2, приготовленных по классической методике (Таблицы 17, 18). Величина максимальной конверсии ДБТ на сульфидированном катализаторе S-Ni-ГПС-2 при ОСПС = 3 ч⁻¹ составила 91,3 % (Таблица 20).

4.2 Применение сульфидированных катализаторов в гидрообессеривании прямогонной дизельной фракции, выделенной из нефтегазоконденсатного сырья ачимовских отложений, и перспективы оптимизации установки гидроочистки средних дистиллятов

Апробацию сульфидированных катализаторов S-Ni-ПМА-1, S-Ni-ПМА-2, S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2 в гидрообессеривании прямогонной дизельной фракции, выделенной из нефтегазоконденсатного сырья ачимовских отложений, проводили при условиях, описанных в пп. 2.2.5.2 Главы 2. Результаты испытаний приведены в Таблицах 21, 22.

Таблица 21 – Результаты испытания сульфидированных катализаторов в гидрообессеривании прямогонной дизельной фракции, выделенной из нефтегазоконденсатного сырья ачимовских отложений: ОСПС = 4 ч⁻¹; t⁰ = 340 °С; P = 3,5 МПа и H₂/сырье = 350 нл/л.

Сульфидированный катализатор	Исходное содержание серы, ppm мас.	Остаточное содержание серы в гидрогенизате, ppm мас.	Степень гидрообессеривания, %	Содержание коксовых отложений, % мас.
S-Ni-ПМА-1	248	37	85,08	1,39
S-Ni-ПМА-2		26	89,52	1,26
S-Ni-ГПС-1		8	96,77	0,59
S-Ni-ГПС-2		5	97,98	0,42

По результатам испытаний выявлена высокая активность сульфидированных катализаторах S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2, приготовленных с использованием гетерополисоединения (NH₄)₆[NiMo₉O₃₂]. Остаточное содержание общей серы составило 8 и 5 ppm для сульфидированных катализаторов S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2 соответственно (Таблица 21).

По показателю остаточного содержания общей серы полученные гидрогенизаты соответствовали требованиям Технического регламента Таможенного союза "О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту" (ТР ТС 013/2011) [126].

Таблица 22 – Фракционный состав гидрогенизатов после апробации на сульфидированных катализаторах S-Ni-ПМА-1, S-Ni-ПМА-2, S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2: ОСПС = 4 ч⁻¹; t⁰ = 340 °С; P = 3,5 МПа и H₂/сырье = 350 нл/л.

Наименование параметра	Исходная дизельная фракция 180-340 °С	На образце S-Ni-ПМА-1	На образце S-Ni-ПМА-2	На образце S-Ni-ГПС-1	На образце S-Ni-ГПС-2
Начало кипения, °С	144,7	146,8	147,7	148,3	149,5
5 %, °С	193,8	195,1	195,7	197,0	198,4
10 %, °С	212,5	218,6	219,1	219,8	220,6
50 %, °С	256,5	259,6	259,9	261,5	262,6
90 %, °С	322,6	327,8	328,5	329,0	329,9
95 %, °С	344,7	345,9	346,4	346,9	347,6
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,8287	0,8304	0,8309	0,8315	0,8317

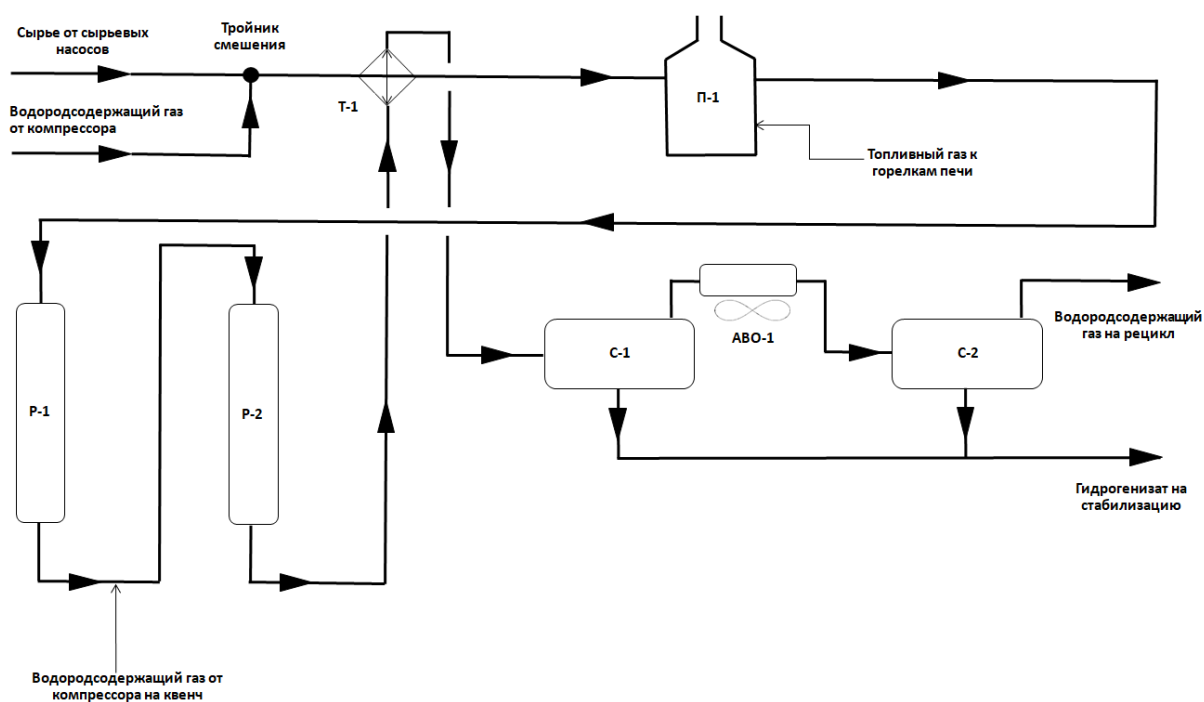
Также для отработанных сульфидированных катализаторов S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2, приготовленных с использованием гетерополисоединения (NH₄)₆[NiMo₉O₃₂], наблюдали незначительное содержание коксовых отложений на их поверхности ~ 0,51 % мас., что свидетельствовало о высокой стойкости сульфидированных катализаторов к закоксовыванию (Таблица 21).

Как видно из результатов определения фракционного состава и плотности, полученных гидрогенизатов (Таблица 22) для всех сульфидированных катализаторов характерно некоторое увеличение пределов выкипания и величины плотности. Увеличение пределов выкипания может быть связано с удалением легких фракций углеводородов и серосодержащих соединений. Увеличение величины плотности

гидрогенизаторов может быть связано с удалением серосодержащих соединений, которые имеют более низкую плотность, чем углеводороды. Также увеличение величины плотности гидрогенизаторов может быть связано с гидрированием нафтенов и частичным гидрированием ароматических соединений до парафинов, с насыщением непредельных углеводородов и переходом их в насыщенные углеводороды. Наибольшее увеличение пределов выкипания и величины плотности наблюдали для сульфидированных катализаторов, приготовленных с использованием гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$, что, очевидно, связано с относительно большей активностью указанных сульфидированных катализаторов по сравнению с сульфидированными катализаторами, приготовленными с помощью классической методики.

Использование высокоактивных сульфидированных катализаторов S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2, приготовленных с использованием гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$, при $\text{ОСПС} = 4 \text{ ч}^{-1}$; $t^0 = 340 \text{ }^\circ\text{C}$; $P = 3,5 \text{ МПа}$ и $\text{H}_2/\text{сырье} = 350 \text{ нл/л}$ может позволить оптимизировать технологический режим установки гидроочистки средних дистиллятов и снизить энергозатраты при производстве моторных топлив. Относительно низкая температура газо-сырьевой смеси на входе в реакторный блок установки гидроочистки средних дистиллятов позволит снизить расход топливного газа на горелки технологической печи П-1. Снижение температуры газо-сырьевой смеси на линии от технологической печи П-1 до реактора Р-1 приведет к снижению температуры газо-продуктовой смеси на линии от реактора Р-1 до реактора Р-2 (процесс гидроочистки является экзотермическим), что, в свою очередь, приведет к снижению расхода водородсодержащего газа на квенч газо-продуктовой смеси перед подачей в реактор Р-2. Снижение температуры по слоям катализатора в реакторах Р-1 и Р-2 позволит минимизировать протекание побочных процессов крекинга и уменьшить тепловую нагрузку на оборудование реакторного блока (Рисунок 38).

Следует также отметить, что снижение температуры процесса гидроочистки средних дистиллятов положительно скажется на межрегенерационном периоде работы сульфидированных катализаторов S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2, приготовленных с использованием гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$, и пробеге установки гидроочистки в целом. Предложенные сульфидированные катализаторы S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2, приготовленные с использованием гетерополисоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$, могут быть особенно востребованы на тех установках гидроочистки, где с целью обеспечения необходимой степени гидрообессеривания вынуждены снижать объемную скорость, следовательно, и производительность установок; также на таких установках гидроочистки, где в ходе процесса вынуждены поддерживать высокую температуру в реакторах с вытекающими последствиями.



Т-1 – теплообменник подогрева газо-сырьевой смеси, П-1- технологическая печь подогрева газо-сырьевой смеси, Р-1, Р-2 – реакторы гидроочистки, С-1 – сепаратор высокого давления, С-2 – сепаратор низкого давления, АВО-1 – аппарат воздушного охлаждения

Рисунок 38 – Принципиальная технологическая схема установки гидроочистки средних дистиллятов

Выводы по главе 4

1. По результатам изучения кинетических закономерностей и механизма каталитического превращения дибензотиофена предложена схема элементарных стадий модельной реакции гидродесульфидирования дибензотиофена. Проведен кинетический анализ схемы и получено уравнение кинетической кривой расходования дибензотиофена, которое с высоким коэффициентом детерминации R^2 (0,95 - 0,98) адекватно описывает полученные экспериментальные результаты. Экспериментально определены эффективные константы скорости превращений дибензотиофена, которые коррелируют с такими параметрами оксидных катализаторов Ni-ПМА-1, Ni-ПМА-2, Ni-ГПС-1 и Ni-ГПС-2 как площадь поверхности, фазовый состав с

максимумами пиков поглощения H_2 на спектрах ТПВ- H_2 и концентрация кислотных центров. Полученные результаты свидетельствуют о том, что эффективные константы скорости расходования дибензотиофена выступают комплексным количественным параметром каталитической активности катализаторов. Также эффективные константы скорости превращений дибензотиофена коррелирует с такими параметрами сульфидированных катализаторов S-Ni-ПМА-1, S-Ni-ПМА-2, S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2 как фазовый состав с максимумами пиков поглощения H_2 на спектрах ТПВ- H_2 и инфракрасная спектроскопия диффузного отражения адсорбированного СО (II) на поверхности сульфидированных катализаторов.

2. Показана высокая каталитическая активность сульфидированных катализаторов S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2, приготовленных на основе гетерополисоединения $(NH_4)_6[NiMo_9O_{32}]$, в реакции гидродесульфидирования дибензотиофена при варьировании объемной скорости подачи сырья и постоянных значениях температуры и давления процесса.

3. Показана высокая каталитическая активность и стойкость к закоксовыванию сульфидированных катализаторов S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2, приготовленных на основе гетерополисоединения $(NH_4)_6[NiMo_9O_{32}]$, при гидрообессеривании прямогонной дизельной фракции, выделенной из нефтегазоконденсатного сырья ачимовских отложений.

4. Показаны перспективные направления оптимизации установки гидроочистки средних дистиллятов при применении сульфидированных катализаторов S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2, приготовленных на основе гетерополисоединения $(NH_4)_6[NiMo_9O_{32}]$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложен способ приготовления высокоэффективных нанесенных катализаторов на основе гетерополисиоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ для процесса гидрообессеривания средних дистиллятов методом последовательной пропитки по влагоемкости алюмооксидного носителя растворами $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Катализаторы обладают мезопористой структурой со средним размером пор $10,1 \pm 0,3$ нм и $9,8 \pm 0,4$ нм, мольным соотношением $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})$ 0,35 и 0,36 и характеризуются увеличением суммарной концентрации кислотных центров в 1,4 и 1,6 раза для оксидных катализаторов Ni-ГПС-1 и Ni-ГПС-2, соответственно, в сравнении с оксидными катализаторами, синтезированными известным способом.
2. Показана активность сульфидированных нанесенных катализаторов S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2, приготовленных на основе гетерополисиоединения $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$, в модельной реакции гидродесульфидирования дибензотиофена (1100 ppm) в растворе н-гептана при варьировании объемной скорости подачи сырья (ОСПС = 3-7, 10 и 15 ч⁻¹). Максимальная конверсия дибензотиофена при объемной скорости подачи сырья – 3 ч⁻¹, температуре процесса – 300 °С, давлении процесса – 4 МПа и $\text{H}_2/\text{сырье} = 650$ нл/л составила 91,3 %.
3. Предложена схема элементарных стадий гидрообессеривания дибензотиофена в присутствии сульфидированных катализаторов S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2, теоретически получено уравнение кинетической кривой расходования дибензотиофена, адекватно описывающее экспериментальные данные с коэффициентом детерминации (R^2) для сульфидированных катализаторов в диапазоне 0,95 - 0,98. Экспериментально определены эффективные константы скорости реакции гидродесульфидирования дибензотиофена под действием сульфидированных нанесенных катализаторов S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2,

которые составили $0,115 \pm 0,008$ и $0,135 \pm 0,007$ мин⁻¹, соответственно, при температуре 300 °С.

4. Установлено, что эффективные константы скорости превращений дибензотиофена как комплексные количественные меры каталитической активности коррелируют с такими параметрами оксидных и сульфидированных катализаторов как площадь поверхности, фазовый состав с максимумами пиков поглощения H₂ на спектрах ТПВ-H₂, концентрация кислотных центров, инфракрасные характеристики диффузного отражения адсорбированного монооксида углерода на поверхности сульфидированных катализаторов.
5. Показана высокая активность сульфидированных нанесенных катализаторов S-Ni-ГПС-1 и S-Ni-ГПС-2, приготовленных на основе гетерополисоединения (NH₄)₆[NiMo₉O₃₂], при апробации в процессе гидрообессеривания прямогонной дизельной фракции, выделенной из нефтегазоконденсатного сырья ачимовских отложений. Степень гидрообессеривания при объемной скорости подачи сырья – 4 ч⁻¹, температуре процесса – 340 °С, давлении процесса – 3,5 МПа и H₂/сырье = 350 нл/л составила 97,98 %. Остаточное содержание серы в гидрогенизатах составило 5 и 8 ppm.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ГДС – гидродесульфидирование

ДБТ – дибензотиофен

БФ – бифенил

тгДБТ – тетрагидродибензотиофен

ЦГБ – циклогексилбензол

ДЦГ – дициклогексил

ОСПС – объемная скорость подачи сырья

БКЦ – бренстедовский кислотный центр

ЛКЦ – льюисовский кислотный центр

ТПВ-Н₂ – температурно-программированное восстановление водородом

ТПД-NH₃ – температурно-программированная десорбция аммиака

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jiarong, L. Review on oxidative desulfurization of fuel by supported heteropolyacid catalysts / L. Jiarong, Y. Zhi, L. Siwen, J. Qiping, Z. Jianshe // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2020. – V.82 – Pp.1-16.
2. Коботаева, Н.С. Ионные жидкости как экстрагенты серосодержащих соединений дизельных топлив / Н.С. Коботаева, Т.С. Скороходова // Нефтехимия. – 2020. – Т.60. – №4. – С.476-482.
3. Medina Cervantes, J.A. Influence of precursor compounds on the structural and catalytic properties of CoNiMo/SBA-15 catalysts used in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene / J.A. Medina Cervantes, J.N. Diaz de Leon, S. Fuentes Moyado, G. Alonso-Nunez // Molecular Catalysis. – 2023. – V.547. – P.113399.
4. Mei, Jin-Lin. Hierarchically porous Beta/SBA-16 with different silica-alumina ratios and the hydrodesulfurization performances of DBT and 4,6-DMDBT / Jin-Lin Mei, Yu Shi, Cheng-Kun Xiao, Ao-Cheng Wang, Ai-Jun Duan, Xi-Long Wang // Petroleum Science. – 2022. – V.19. – Pp. 375-386.
5. Xiao, C.K. Optimization of dendritic TS-1/Silica micro-mesoporous composites for efficient hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophen / C.K Xiao, Y.T Zou, D.Z Li, E.H. Wang, A.C. Wang, D.W. Gao, A.J. Duan, P. Zheng, X.L. Wang // Petroleum Science. – 2023. – V.20. – I.4. – Pp.2521-2530.
6. Lopez-Mendoza, M.A. Catalytic performance of CoMoW Sulfide catalysts supported on hierarchically structured porous silicas for HDS reactions / M.A. Lopez-Mendoza, R. Nava, B. Millan-Malo, C. Peza-Ledesma, R. Huirache-Acuna, J.C. Morales-Ortuno, S.J. Guevara-Martinez, J.N. Diaz de Leon, E. M. Rivera-Munoz // Chemical Engineering Journal Advances. – 2023. – V.14. – P.100454.
7. Rabarihoela-Rakotovao, V. Effect of H₂S partial pressure on the HDS of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided

NiMoP/Al₂O₃ and CoMoP/Al₂O₃ catalysts / V. Rabarihoela-Rakotovao, S. Brunet, G. Perot, F. Diehl // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – V.306. – Pp.34-44.

8. Marina, E. Prins, R. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃, CoMo/ γ -Al₂O₃, and Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts / E. Marina, R. Prins // *Journal of Catalysis*. – 2004. – V.225. – I.2. – Pp.417-427.
9. Gonzalez-Cortes, S. Deep hydrotreating of different feedstocks over a highly active Al₂O₃-supported NiMoW sulfide catalyst / S. Gonzalez-Cortes, S. Rugmini, T. Xiao, M. Green, S. Rodulfo-Baechler, F. Imbert // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – V.475. – Pp.270-281.
10. Topsoe, H. On The State of Co-Mo-S Model / H. Topsoe, R Candia, N.-Y. Topsoe, S. Clausen, H. Topsoe // *Bulletin des Societes Chimiques Belges*. – 1984. – V.93. – Pp.783-806.
11. Clausen, B. X-ray absorption spectroscopy studies of calcined Mo-Al₂O₃ and Co-Mo-Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts. /B. Clausen, B. Lengeler, H. Topsoe // *Polyhedron*. – 1986. – V.5. – I.1-2. – Pp.199-202.
12. Polz, J. Hydrogen uptake by MoS₂ and sulfided alumina-supported Mo catalysts / J. Polz, H. Zeilinger, B. Müller, H. Knozinger // *Journal of Catalysis*. – 1989. – V.120. – I.1. – Pp.22-28.
13. J. Lauritsen. Atomic-scale structure of Co-Mo-S nanoclusters in hydrotreating catalysts / J. Lauritsen, S. Helveg // *Journal of Catalysis*. – 2001. – V.197. – №1. – Pp.1-5.
14. Topsoe H. The role of Co–Mo–S type structures in hydrotreating catalysts / H. Topsoe // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – V.322. – Pp.3-8.
15. Topsoe, N.-Y. IR studies of silica- and alumina-supported Co-Mo catalysts / N.-Y. Topsoe, H. Topsoe // *Bulletin des Societes Chimiques Belges*. – 1981. – V.90. – Pp.1311-1318.

16. Пахомов, Н.А. Научные основы приготовления катализаторов / Н.А. Пахомов // Издательство Новосибирского государственного университета. – 2010. – 278с.
17. Hu, D. The effect of chelating agent on hydrodesulfurization reaction of ordered mesoporous alumina supported NiMo catalysts / D. Hu, H.-P. Li, J.-L. Mei, C.-K. Xiao, E.-H. Wang, X.-Y. Chen, W.-X. Zhang, A.-J. Duan // Petroleum Science. – 2022. – V.19. – I.1. – Pp.321-328.
18. Gonzalez-Ildelfonso, M. RuS₂-modified NiW/Al₂O₃ catalysts for refractory 4,6-dimethyl-dibenzothiophene hydrodesulfurization /M. Gonzalez-Ildelfonso, J. Escobar, E. Gordillo-Cruz, P. del Angel, V. Suarez-Toriello, J. De los Reyes // Materials Chemistry and Physics. – 2022. – V.278. P.125568.
19. Wang, G. Role of the solvent evaporating temperature on the NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalyst and the hydrodesulfurization performance for 4,6-dimethyl-dibenzothiophene / G. Wang, Z. Zhao, W. Zhou, Z. Chen, A. Zhou, Y. Zhang, X. Yang, F. Yao // Chemical Engineering Journal Advances. – 2022. – V.11. – P.100319.
20. Al-Zeghayer, Y. On the effects of calcination conditions on the surface and catalytic properties of γ -Al₂O₃-supported CoMo hydrodesulfurization catalysts / Y. Al-Zeghayer, B. Jibril // Applied Catalysis A: General. – 2005. – V.292. – Pp.287-294.
21. Neimark, A. / A. Neimark, L. Kheifez, V. Fenelov // Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Devel. – 1981. – V.20. – P.439.
22. Старцев, А.Н. Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства / А.Н. Старцев // Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Академическое издательство «Гео». – 2007. – 206с.
23. Надеина, К.А. «Новые подходы к синтезу высокоактивных и высокопрочных Со-Мо катализаторов гидроочистки» / Ксения Александровна Надеина // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.15. – 2015. – Новосибирск. – 133с.

24. Ancheyta, J. Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: Tutorial / J. Ancheyta, M. Rana, E. Furimsky // *Catalysis Today*. – 2005. – V.109. – Pp.3-15.
25. Rana, M. Effect of alumina preparation on hydrodemetallization and hydrodesulfurization of Maya crude / M. Rana, J. Ancheyta, P. Rayo, S. Maity // *Catalysis Today*. – 2004. – V.98. – Pp.151-160.
26. Ливанова, А.В. Композитный адсорбент на основе оксида алюминия, модифицированный хлоридом кальция / А.В. Ливанова, Ж.Б. Будаев, Е.П. Мещеряков, И.А. Курзина // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. – 2020. – №17. – С.22-33.
27. Toulhoat, H. Catalysis by transition metal sulfides: from molecular theory to industrial application / H. Toulhoat, P. Raybaud // *Journal of Catalysis*. – 2013. – V.307. – P.121.
28. Topsoe, H. Hydrotreating catalysis. Science and technology / H Topsoe, B. Clausen, F. Massoth // *Science and Technology*. – 1996. – V.11. – P.310.
29. Нефедов, Б.К. Катализаторы процессов глубокой переработки нефти / Б.К. Нефедов, Е.Д. Радченко, Р.Р. Алиев // М.: Химия. – 1992. – 272с.
30. Stanislaus, A. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. / A. Stanislaus, A. Marafi, M. Rana // *Catalysis Today*. – 2010. – V.153. – I.1. – Pp.1-68.
31. Bouwens, S. On the Structural differences between alumina-supported CoMoS Type-I and alumina-, silica-, and carbon-supported CoMoS Type-II phases studied by XAFS, MES, and XPS / S. Bouwens, F. Vanzon, M. Vandijk, A. Vanderkraan, V. Debeer, J. Vanveen, D. Koningsberger // *Journal of Catalysis*. – 1994. – V.146. – I.2. – Pp.375-393.
32. Topsoe, H. Effect of sulfiding temperature on activity and structures of Co-Mo/ Al_2O_3 catalysts / H. Topsoe, R. Candia, N.-Y. Topsoe, B. Clausen // *Bull. Soc. Chim. Belg*. – 1984. – V.93. – Pp.783-805.
33. Harris, S. Catalysis by Transition-Metal Sulfides A Theoretical and Experimental-Study of the Relation Between the Synergic Systems and the

- Binary Transition-Metal Sulfides / S. Harris, R. Chanelli // Journal of Catalysis. – 1986. – V.98. – №1. – Pp.17-31.
34. Topsoe, H. Importance of Co-Mo-S type structures in hydrodesulfurization / H. Topsoe, B. Clausen // Catal. Rev.-Sci. Eng. – 1984. – V.26. – Pp.395-420.
35. Topsoe, H. Active-sites and support effects in hydrodesulfurization catalysts / H. Topsoe, B. Clausen // Applied Catalysis. – 1986. – V.25. – Pp.273 - 293.
36. Bachelier J. Surface phases in sulfide Ni-Mo/ Al_2O_3 / J. Bachelier, M. Tulliette, J. Duchet, D. Cornet // Journal of Catalysis. – 1984. – V.87. – I.2. – Pp.292-304.
37. Lauritsen, J. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS_2 -based hydrotreating catalysts / J. Lauritsen, J. Kibsgaard, G. Olesen et al. // Journal of Catalysis. – 2007. – V.249. – I.2. – Pp.220-233.
38. Nikulshin, P. Relationship between active phase morphology and catalytic properties of the carbon-alumina-supported Co(Ni)Mo catalysts in HDS and HYD reactions / P. Nikulshin, V. Salnikov, A. Mozhaev et al. // Journal of Catalysis. – 2014. – V.309. – Pp.386-396.
39. Louwers, S. Ni EXAFS studies of the Ni-Mo-S structure in carbon-supported and alumina-supported Ni-Mo catalysts / S. Louwers, R. Prins // Journal of Catalysis. – 1992. – V.133. – I.2. – Pp.94-111.
40. Topsoe, H. In situ Mossbauer emission spectroscopy studies of unsupported and supported sulfided Co-Mo hydrodesulfurization catalysts: Evidence for and nature of a Co-Mo-S phase / H. Topsoe, B. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Morup // Journal of Catalysis. – 1981 – V.68. – I.2. – Pp.433-452.
41. Topsoe, H. Progress in the Design of Hydrotreating Catalysts Based on Fundamental Molecular Insight / H. Topsoe, B. Clausen, N.-Y. Topsoe, P. Zeuthen // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1989. – V.53. – Pp.77-102.
42. Besenbacher, F. Recent STM, DFT and HAADF-STEM studies of sulfide-based hydrotreating catalysts: Insight into mechanistic, structural and particle size effects / F. Besenbacher, M. Brorson, B. Clausen, S. Helveg, B.

- Hinnemann, J. Kibsgaard, J. Lauritsen, P. Moses, J. Norskov, H. Topsoe // *Catalysis Today*. – 2008. – V.130. – I.1. – Pp.86-96.
43. 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. – V.265. – I.2. – Pp.216-228.
 44. 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*. – V.268. – I.1. – p.49-59.
 45. Sakthinathan, I. Wells-Dawson type polyoxometalate, [S₂W₁₈O₆₂]⁴⁻-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films: Voltammetric behaviour and applications to selective bromate detection / I. Sakthinathan, N. Yamasaki, D. Barreca, C. Maccato, T. Ueda, T. McCormac // *Electrochimica Acta*. – 2023. – V.462, – P.142689.
 46. Shafi, R. Catalytic/photocatalytic oxidative desulfurization activities of heteropolyacid immobilized on magnetic polythiophene nanocatalyst / R. Shafi, S. Ammar, M. Rashed // *Journal of Sulfur Chemistry*. – 2021. – V.42. – I.4. – Pp.443-463.
 47. Shatalov, A. Polyoxometalate-catalyzed hydrolysis of the hemicelluloses by (Mo-V-P)-heteropolyacids – Statistical modeling using response surfaces / A. Shatalov // *Carbohydrate Polymers*. – 2020. – V.236. – P.116091.
 48. Liu, Y. Developing Bronsted–Lewis acids bifunctionalized ionic liquids based heteropolyacid hybrid as high-efficient solid acids in esterification and biomass conversion / Y. Liu, Y. Wu, M. Su, W. Liu, X. Li, F. Liu // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2020. – V.92. – Pp.200-209.
 49. Gromov, N.V. Hydrolysis-oxidation of cellulose to formic acid in the presence of micellar vanadium-containing molybdophosphoric heteropoly acids / N.V. Gromov, T.B. Medvedeva, I.A. Lukoyanov, V.N. Panchenko,

- S.A. Prikhodko, V.N. Parmon, M.N. Timofeeva // Results in Engineering. – 2023. – V.17. – P.100913.
50. Mokhtar, M. New green perspective to dihydropyridines synthesis utilizing modified heteropoly acid catalysts / M. Mokhtar, T. Saleh, K. Narasimharao, E. Al-Mutairi // Catalysis Today. – 2022. – V.397-399. – Pp.484-496.
 51. Sanchez-Velandia, J. Synthesis of heterocycles compounds from condensation of limonene with aldehydes using heteropolyacids supported on metal oxides / J. Sanchez-Velandia, H. Baldovi, A. Sidorenko, J. Becerra, F. Martinez O // Molecular Catalysis. – 2022. – V.528. – P.112511.
 52. Peng, Q. Synthesis of bio-additive fuels from glycerol acetalization over a heterogeneous Ta/W mixed addenda heteropolyacid catalyst / Q. Peng, X. Zhao, D. Li, M. Chen, X. Wei, J. Fang, K. Cui, Y. Ma, Z. Hou // Fuel Processing Technology. – 2021. – V.214. – P.106705.
 53. Bao, S. Transesterification of tree-born oil with novel magnetic biobased heteropolyacid prepared via in-situ reaction / S. Bao, C. Shen, X. Wu, J. Cao, C. Zhao, W. Wang, L. Yao, X. Wang, Y. Fu // Industrial Crops and Products. – 2021. – V.164. – P.113342.
 54. Kokliukhin, A. Study of hydrotreating performance of trimetallic NiMoW/Al₂O₃ catalysts prepared from mixed MoW Keggin heteropolyanions with various Mo/W ratios / A. Kokliukhin, M. Nikulshina, A. Mozhaev, C. Lancelot, P. Blanchard, V. Briois, M. Marinova, C. Lamonier, P. Nikulshin, // Journal of Catalysis. – 2021. – V.403. – Pp.141-159.
 55. Yang, H. Coupling biomass pretreatment for enzymatic hydrolysis and direct biomass-to-electricity conversion with molybdovanadophosphoric heteropolyacids as anode electron transfer carriers / H. Yang, Y. Bai, D. Ouyang, F. Wang, D. Liu, X. Zhao // Journal of Energy Chemistry. – 2021. – V.58. – Pp.133-146.
 56. Flutsch, A. HIV-1 protease inhibition potential of functionalized polyoxometalates / A. Flutsch, T. Schroeder, M. Grutter, G. Patzke // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. – 2011. – №21. – Pp.1162–1166.

57. Nie, Y.-M. Supramolecular self-assemblies of perhydroxycucurbit[5]uril with Keggin-type heteropolyacids / Y.-M. Nie, L. Cao, W. Xia, C. Zhang, Y.-Q. Zhang, Z. Tao // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2021. – V.130. – P.108706.
58. Nie, Y.-M. Supramolecular self-assemblies of perhydroxycucurbit[5]uril with Keggin-type heteropolyacids / Y.-M. Nie, L. Cao, W. Xia, C. Zhang, Y.-Q. Zhang, Z. Tao // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2021. – V.130. – P.108706.
59. Elaibi, A. Construction of heteropolyacid-anchored magnetic g- $C_3N_4/Fe_3O_4@polyindole$ hybrids for efficient photocatalytic destruction of methyl orange and bacteria / A. Elaibi, S. Ammar, I. Mohammed, Z. Jabbar // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2023. – V.444. – P.114923.
60. Wang, Y. One-step synthesis of heteropolyacid ionic liquid as co-extraction agent for recovery of lithium from aqueous solution with high magnesium/lithium ratio / Y. Wang, W. Duan, R. Li, F. Zhang, S. Tian, Z. Ren, Z. Zhou // *Desalination*. – 2023. – V.548. – P.116261.
61. Bao, W. Controlled synthesis of efficient NiWS active phases derived from lacunary polyoxometalate and the application in hydrodesulfurization / W. Bao, T. Huang, C. Wang, S. Ma, H. Guo, Y. Pan, Y. Liu, C. Liu, D. Sun, Y. Lu // *Journal of Catalysis*. – 2022. – V.413. – Pp.374-387.
62. Kokliukhin, A. The effect of the Mo/W ratio on the catalytic properties of alumina supported hydrotreating catalysts prepared from mixed $SiMo_6W_6$ and $SiMo_9W_3$ heteropolyacids / A. Kokliukhin, M. Nikulshina, A. Mozhaev, C. Lancelot, P. Blanchard, O. Mentre, M. Marinova, C. Lamonier, P. Nikulshin // *Catalysis Today*. – 2021. – V.377. – Pp.100-113.
63. Kokliukhin, A. Bulk hydrotreating $Mo_nW_{12-n}S_2$ catalysts based on $SiMo_nW_{12-n}$ heteropolyacids prepared by alumina elimination method / A. Kokliukhin, M. Nikulshina, A. Mozhaev, C. Lancelot, C. Lamonier, N. Nuns, P. Blanchard, A. Bugaev, P. Nikulshin // *Catalysis Today*. – 2021. – V.377. – Pp.26-37.

64. Glotov, A.P. Enhanced HDS and HYD activity of sulfide Co-PMo catalyst supported on alumina and structured mesoporous silica composite / A.P. Glotov, A.V. Vutolkina, N.A. Vinogradov, A.A. Pimerzin, V.A. Vinokurov, Al.A. Pimerzin // *Catalysis Today*. – 2021. – V.377. – Pp.82-91.
65. Azadi, O. New hybrid approach for desulfurization of diesel fuel using an efficient heterogeneous polyoxometalate nanocatalyst / O. Azadi, A. Taheri, A. Babaei // *Materials Chemistry and Physics*. – 2023. – V.297. – P.127400.
66. 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. – V.127. – Pp.51-57.
67. Munoz, M. Zeolitized volcanic ashes as supports for Anderson heteropolycompound catalysts. Application in the oxidation of diphenyl sulfide / M. Munoz, A. Pereyra, M. Gonzalez, J. Monzon, G. Romanelli, C. Cabello, E. Basaldella // *Materials Today Communications*. – 2023. – V.34. – P.105459.
68. Пат. 26766260 RU. Катализатор селективной гидроочистки высокосернистого олефинсодержащего углеводородного сырья и способ его приготовления / П.А. Никульшин, Д.И. Ишутенко, П.П. Минаев, М.С. Никульшина, А.В. Можаяев, А.А. Пимерзин // заявл. 28.12.2016; опубл. 27.12.2018.
69. Пат. 2747053 RU. Способ получения катализатора глубокой гидропереработки углеводородного сырья, катализатор и способ гидроочистки углеводородного сырья с его использованием Л.А. Олякова, А.Ч. Сен // заявл. 26.10.2020; опубл. 23.04.2021.
70. Пат. 2744915 RU. Катализатор глубокой гидроочистки дизельных фракций, способ его приготовления и способ гидроочистки с его использованием / Ан.Ал. Пимерзин, А.А. Ламберов, П.А. Никульшин, С.Р. Егорова, Н.Н. Томина, Ал.Ан. Пимерзин, Н.М. Максимов, А.В. Можаяев, А.В. Моисеев, А.В. Клейменов, Д.О. Кондрашев, А.В.

Андреева, Д.В. Храпов, А.П. Кубарев, Р.В. Есипенко // заявл. 12.03.2020; опубл. 17.03.2021.

71. Пат. 2705397 RU. Способ приготовления катализатора селективной гидроочистки олефинсодержащего углеводородного сырья / Д.И. Ишутенко, Ю.В. Анашкин, П.А. Никульшин, А.А. Пимерзин // заявл. 28.06.2019; опубл. 07.11.2019.
72. Пат. 2712637 RU. Катализатор совместной гидроочистки растительного и нефтяного углеводородного сырья и способ его приготовления / А.Н. Варакин, Д.И. Ишутенко, А.В. Фослер, А.В. Можаяев, А.А. Пимерзин, П.А. Никульшин // заявл. 26.12.2018; опубл. 30.01.2020.
73. Пат. 2707867 RU. Катализатор совместной гидроочистки смеси растительного и нефтяного углеводородного сырья и способ его приготовления / А.С. Коклюхин, Д.И. Ишутенко, В.А. Сальников, А.Н. Варакин, А.В. Можаяев, А.А. Пимерзин, П.А. Никульшин // заявл. 28.12.2017; опубл. 02.12.2019.
74. Пат. 2676260 RU. Катализатор селективной гидроочистки высокосернистого олефинсодержащего углеводородного сырья и способ его приготовления / П.А. Никульшин, Д.И. Ишутенко, П.П. Минаев, М.С. Никульшина, А.В. Можаяев, А.А. Пимерзин // заявл. 28.12.2016; опубл. 27.12.2018.
75. Пат. 2700713 RU. Состав и способ приготовления катализаторов гидроочистки дизельных фракций / Н.М. Максимов, А.А. Пимерзин, Н.Н. Томина, А.А. Роганов // заявл. 20.10.2016; опубл. 19.09.2019.
76. Пат. 2726634 RU. Катализатор гидроочистки дизельного топлива / К.А. Надеина, В.В. Данилевич, М.О. Казаков, Г.И. Корякина, И.Г. Данилова, А.А. Габриенко, О.В. Климов, А.С. Носков // заявл. 19.03.2020; опубл. 15.07.2020.
77. Пат. 2724773 RU. Катализатор гидроочистки дизельного топлива / Е.А. Столярова, О.В. Климов, Е.Ю. Герасимов, А.С. Носков // заявл. 17.01.2020; опубл. 25.06.2020.

78. Пат. 2744503 RU. Катализатор гидроочистки сырья каталитического крекинга / К.А. Надеина, О.В. Климов, В.В. Данилевич, М.О. Казаков, Г.И. Корякина, А.С. Носков // заявл. 27.07.2020; опубл. 10.03.2021.
79. Пат. 2732944 RU. Способ получения малосернистого дизельного топлива / К.А. Надеина, О.В. Климов, В.В. Данилевич, М.О. Казаков, Г.И. Корякина, А.С. Носков // заявл. 27.07.2020; опубл. 10.03.2021.
80. Пат. 2727144 RU. Способ приготовления катализатора гидроочистки дизельного топлива / Е. А. Столярова, О.В. Климов, В.В. Данилевич, А.С. Носков // заявл. 17.01.2020; опубл. 21.07.2020.
81. Пат. 2744504 RU. Способ приготовления катализатора гидроочистки сырья каталитического крекинга / К.А. Надеина, О.В. Климов, В.В. Данилевич, Т.С. Романова, М.О. Казаков, А.С. Носков // заявл. 27.07.2020; опубл. 10.03.2021.
82. Liang, J. Waugh-Type NiMo Heteropolycompounds as More Effective Precursors of Hydrodesulfurization Catalyst / J. Liang, Y. Liu, J. Zhao, X. Li, Y. Lu, M. Wu, C. Liu // Catal Lett. – 2014. – V.144. – Pp.1735-1744.
83. Ni, E. Lithium intercalation into polyoxomolybdate $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]$ as the cathode material of lithium battery / E. Ni, S. Uematsu, T. Tsukada, N. Sonoyama // Solid State Ionics. – 2016. – V.285. – Pp.83-90.
84. Nikulshin, P.A. Effects of composition and morphology of active phase of $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts prepared using $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -heteropolyacid and chelating agents on their catalytic properties in HDS and HYD reactions / P.A. Nikulshin, D.I. Ishutenko, A.A. Mozhaev, K.I. Maslakov, A.A. Pimerzin // Journal of Catalysis. – 2014. – V.312. – Pp.152-169.
85. Bannatham, P. Kinetic evaluation for hydrodesulfurization via lumped model in a trickle-bed reactor / P. Bannatham, S. Teeraboonchaikul, T. Patirupanon, W. Arkardvipart, S. Limtrakul, T. Vatanatham, P.A. Ramachandran // Ind. Eng. Chem. Res. – 2016. – V.55. – Pp.4878-4886.

86. Jarullah, A. Kinetic parameter estimation and simulation of trickle-bed reactor for hydrodesulfurization of crude oil / A. Jarullah, I. Mujtaba, A. Wood // Chem. Eng. Sci. – 2011. – V.66. – Pp.859-871.
87. Castillo-Araiza, C. Role of Pt-Pd/ γ -Al₂O₃ on the HDS of 4,6-DMBT: kinetic modeling & contribution analysis / C. Castillo-Araiza, G. Chavez, A. Dutta, J. De Los Reyes, S. Nunez, J. Garcia-Martinez // Fuel Process. Technol. – 2015. – V.132. – Pp.164-172.
88. Song, T. Effect of aromatics on deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo/Al₂O₃ catalyst / T. Song, Z. Zhang, J. Chen, Z. Ring, H. Yang, Y. Zheng // Energy Fuel. – 2006. – V.20. – Pp.2344-2346.
89. Chen, J. HDS kinetics study of dibenzothiophenic compounds in LCO / J. Chen, H. Yang, Z. Ring // Catalysis Today. – 2004. – V.98. – Pp.227-233.
90. Costa, P. New catalysts for deep hydrotreatment of diesel fuel: Kinetics of 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization over alumina-supported molybdenum carbide / P. Costa, C. Potvin, J.-M. Manoli, J.-L. Lemberton, G. Perot, G. Djega-Mariadassou // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2002. – V.184. – Pp.323-333.
91. Ferdous, D. Hydrodenitrogenation and hydrodesulphurization of heavy gas oil using NiMo/Al₂O₃ catalyst containing phosphorus: experimental and kinetic studies / D. Ferdous, A. Dalai, J. Adjaye // Can. J. Chem. Eng. – 2005. – V.83. – Pp.855-864.
92. Tailleux, R. Diesel upgrading into a low emissions fuel / R. Tailleux // Fuel Process. Technol. – 2006. – V.87. – I.9. – Pp.759-767.
93. Gheni, S. Nanoparticle catalyzed hydrodesulfurization of diesel fuel in a trickle bed reactor: experimental and optimization study / S. Gheni, S. Awad, S. Ahmed, G. Abdullah, M. Al Dahhan // RSC Advances. – 2020. – V.10. – I.56. – Pp.33911-33927.
94. Yang, Y. Kinetic evaluation of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation reactions via a lumped model / Y. Yang, F. Dai, C. Li,

- S. Xiang, M. Yaseen, S. Zhang // *Energy Fuel*. – 2017. – V.31. – Pp.5491-5497.
95. Mapiour, M. Effects of hydrogen partial pressure on hydrotreating of heavy gas oil derived from oil-sands bitumen: experimental and kinetics / M. Mapiour, V. Sundaramurthy, A. Dalai, J. Adjaye // *Energy Fuel*. – 2010. – V.24. – Pp.772-784.
 96. Schwaab, M. Optimum reparameterization of power function models / M. Schwaab, J. Pinto // *Chem. Eng. Sci.* – 2008. – V.63. – Pp.4631-4635.
 97. Schwaab, M. Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 2: problems involving multiple reparameterizations / M. Schwaab, L. Lemos, J. Pinto // *Chem. Eng. Sci.* – 2007. – V.62. – Pp.2750-2764.
 98. Schwaab, M. Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization / M. Schwaab, E. Biscaia, J. Monteiro, J. Pinto // *Chem. Eng. Sci.* – 2008. – V.63. – Pp.1542–1552.
 99. Solis-Casados, D. Selective HDS of DBT using a K_2O -modified CoMoW/ Al_2O_3 -MgO catalytic formulation / D. Solis-Casados, C. Rodriguez-Nava, T. Klimova, L. Escobar-Alarcon // *Catalysis Today*. – 2020. – V.353. – Pp.163-172.
 100. Kim, J. Over NiMo, CoMo sulfide, and nickel phosphide catalysts / J. Kim, X. Ma, C. Song, Y. Lee, S. Oyama // *Energy Fuel*. – 2005. – V.19. – Pp.353-364.
 101. Kallinikos, L.E. Kinetic study and H_2S effect on refractory DBTs desulfurization in a heavy gasoil / L.E. Kallinikos, A. Jess, N.G. Papayannakos // *Journal of Catalysis*. – 2010. – V.269. – I.1. – Pp.169-178.
 102. Gao, Q. Catalyst development for ultra-deep hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophenes / Q. Gao, T.N.K. Ofosu, Sh. Ma, V.G. Komvokis, Ch.T. Williams, K. Segawa // *Catalysis Today*. – 2011– V.164. – I.1. – Pp.538-543.
 103. Zhou, X. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over bulk CoP and Co_2P catalysts with stoichiometric P/Co

- ratios / X. Zhou, X. Li, R. Prins, J. Lv, A. Wang, Q. Sheng // Journal of Catalysis. – 2021. – V.394. – Pp.167-180.
104. Нагиев, Р.С. Исследование структуры и термостойкости нонамолибдоникелата (IV) аммония на поверхности оксида алюминия для получения катализаторов гидроочистки средних дистиллятов / Р.С. Нагиев, А.Д. Бадикова, И.М. Борисов, С.Р. Сахибгареев, М.Р. Султанова // Башкирский химический журнал. – 2024. – Т. 31. – № 1. – С.50-56.
 105. Guoyan, H. Synthesis and Characterization of Waugh Structure $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / H. Guoyan, H. Guotang, W. Yuping // Journal of Hebei Normal University (Natural Science Edition). – 2003. – V.23. – №2. – Pp.151-157.
 106. Hua Y. Synthesis and Characterization of Waugh Structure $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ / Y. Hua, L. Wei, Z. Wen-yu, F. Xiao-zhen, G. Ning // Journal of Hebei Normal University (Natural Science Edition). – 2006. – V. 30. - № 4. – Pp.443-445.
 107. Liu, Y. Raman, Mid-IR, and NIR spectroscopic study of calcium sulfates and mapping gypsum abundances in Columbus crater, Mars / Y. Liu // Planetary and Space Science. – 2018. – V.163. – Pp.35-41.
 108. Zapata, F. The discrimination of 72 nitrate, chlorate and perchlorate salts using IR and Raman spectroscopy / F. Zapata, C. Garcia-Ruiz // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2018. – V. 189. – Pp.535-542.
 109. Biedunkiewicz, A. Analysis of $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ thermal decomposition in argon / A. Biedunkiewicz, M. Krawczyk, U. Gabriel-Polrolniczak, P. Figiel // J Therm Anal Calorim. – 2014. – V.116. – Pp.715-726.
 110. Eswaramoorthi, I. Application of multi-walled carbon nanotubes as efficient support to NiMo hydrotreating catalyst / I. Eswaramoorthi, V. Sundaramurthy, N. Das, A. Dalai, J. Adjaye // Applied Catalysis A: General. – 2008. – V.339. – I.2. – Pp.187-195.

111. Liu, H. Synthesis, characterization and hydrodesulfurization properties of nickel–copper–molybdenum catalysts for the production of ultra-low sulfur diesel / H. Liu, Ch. Yin, H. Li, B. Liu, X. Li, Y. Chai, Y. Li, Ch. Liu // *Fuel*. – 2014. – V. 129. – Pp.138-146.
112. Liu, H. Preparation of highly active unsupported nickel–zinc–molybdenum catalysts for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene / H. Liu, Ch. Liu, Ch. Yin, Y. Chai, Y. Li, D. Liu, B. Liu, X. Li, Y. Wang, X. Li // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2015. – V.174. – Pp.264-276.
113. Borowiecki, T. Effects of small MoO₃ additions on the properties of nickel catalysts for the steam reforming of hydrocarbons: III. Reduction of Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts / T. Borowiecki, W. Gac, A. Denis // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – V. 270. – I.1–2. – Pp.27-36.
114. Regalbuto, J. A corrected procedure and consistent interpretation for temperature programmed reduction of supported MoO₃ / J. Regalbuto, J.-W. Ha // *Catalysis letters*. – 1994. – V. 29. – Pp.189-207.
115. Bui, H.M. In situ impregnated Ni/Al₂O₃ catalysts prepared by binder jet 3D printing using nickel nitrate-containing ink / H.M. Bui, T. Kratky, I. Lee, R. Khare, M. Hiller, S. Wedig, S. Günther, O. Hinrichsen // *Catalysis Communications*. – 2023 – V. 182. – P.106738.
116. Arean, C.O. High surface area nickel aluminate spinels prepared by a sol-gel method / C.O. Arean, M.P. Mentrui, A.J. Lopez, J.B.P. Soto // *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2001. – V.180. – Pp.253-258.
117. Нагиев, Р.С. Оксидные предшественники катализаторов гидроочистки с бимодальным распределением пор, приготовленные на основе гетерополисоединения состава (NH₄)₆[NiMo₉O₃₂] / Р.С. Нагиев, О.В. Водянкина, Г.В. Мамонтов, Е.Б. Чернов, Е.Е. Виссер // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*. – 2017. – № 12. – С.12-18.
118. Большаков, К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов / К.А. Большаков // *Часть 3. М.: «Высшая школа»*. – 1978. – 320с.

119. Нагиев, Р.С. Исследование поверхности сульфидированных катализаторов гидрообессеривания, приготовленных с использованием нонамолибдоникелата (IV) аммония / Р.С. Нагиев, А.Д. Бадикова, И.М. Борисов, С.Р. Сахибгареев, М.Р. Султанова // Башкирский химический журнал. – 2024. – Т. 31. – № 3. – С.30-34.
120. Houalla, M. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfide COO-MoO₃-Gamma-Al₂O₃: the reaction network / M. Houalla, N.K. Nag, A.V. Sapre, D.H. Broderick, B.C. Gate // AIChE Journal. – 1978. – V. 24. – I.6. – Pp.1015-1021.
121. Meille, V. Hydrodesulfurization of Alkyldibenzothiophenes over a NiMo/Al₂O₃ Catalyst: Kinetics and Mechanism / V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat // Journal of Catalysis. – 1997. – I. 1. – V. 170. – Pp.29-36.
122. Cervantes, J.A.M. CoNiMo/Al₂O₃ sulfide catalysts for dibenzothiophene hydrodesulfurization: Effect of the addition of small amounts of nickel / J.A.M. Cervantes, R. Huirache-Acuna, J.N. Diaz de Leon, S. Fuentes Moyado, F. Paraguay-Delgado, G. Berhault, G. Alonso-Nunez // Microporous and Mesoporous Materials. – 2020. – V.309. – P.110574.
123. Huirache-Acuna, R. Dibenzothiophene hydrodesulfurization over ternary metallic NiMoW/Ti-HMS mesoporous catalysts / R. Huirache-Acuna, E. Perez-Ayala, M.E. Cervantes-Gaxiola, G. Alonso-Nunez, T.A. Zepeda, E.M. Rivera-Munoz, B. Pawelec // Catalysis Communications. – 2021. – V. 148. – P.106162.
124. Lewandowski, M. Atomic level characterization and sulfur resistance of unsupported W₂C during dibenzothiophene hydrodesulfurization / M. Lewandowski, A. Classical kinetic simulation of the reaction / Szymanska-Kolasa, C. Sayag, P. Beaunier, G. Djega-Mariadassou // Applied Catalysis B: Environmental. – 2014. – V.144. – Pp.750-759.
125. Борисов, И.М. Кинетика каталитического гидродесульфидирования дибензотиофена / И.М. Борисов, Р.С. Нагиев, А.Д. Бадикова, С.Р.

Сахибгареев, М.Р. Султанова // Российский химический журнал. – 2024.
– Т. LXVIII. – № 3. – С. 54-61.

126. Технический регламент Таможенного союза "О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту", ТР ТС 013/2011, утвержденный Решением Комиссии Таможенного союза от 18 октября 2011 г. № 826.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Результаты испытаний на образце катализатора Ni-ПМА-1

Таблица 1 – Состав продуктов реакции ГДС ДБТ: ОСПС = 3 ч⁻¹; t⁰ = 300 °С;
P = 4 МПа и H₂/сырье = 650 нл/л на катализаторе Ni-ПМА-1

Наименование продукта и его концентрация, ммоль/л		ДБТ	БФ	тГДБТ	ЦГБ	ДЦГ
Время отбора пробы, ч	4	9,14	6,80	2,03	6,11	1,47
	5	9,49	6,61	1,94	5,89	1,65
	6	9,39	6,78	1,90	6,02	1,49
	7	9,15	6,79	2,11	5,94	1,60
	8	9,33	6,65	2,00	6,07	1,54
Среднее значение концентрации, ммоль/л		9,30 ± 0,31	6,73 ± 0,18	2,00 ± 0,17	6,01 ± 0,19	1,55 ± 0,15

Таблица 2 – Состав продуктов реакции ГДС ДБТ: ОСПС = 4 ч⁻¹; t⁰ = 300 °С;
P = 4 МПа и Н₂/сырье = 650 нл/л на катализаторе Ni-ПМА-1

Наименование продукта и его концентрация, ммоль/л		ДБТ	БФ	тгДБТ	ЦГБ	ДЦГ
Время отбора пробы, ч	4	9,72	5,99	2,26	5,85	1,74
	5	9,91	6,12	2,41	5,28	1,78
	6	9,94	5,85	2,30	5,89	1,61
	7	9,78	6,00	2,47	5,51	1,78
	8	9,69	6,19	2,48	5,59	1,62
Среднее значение концентрации, ммоль/л		9,81 ± 0,23	6,03 ± 0,27	2,38 ± 0,21	5,62 ± 0,52	1,71 ± 0,17

Таблица 3 – Состав продуктов реакции ГДС ДБТ: ОСПС = 5 ч⁻¹; t⁰ = 300 °С;
P = 4 МПа и Н₂/сырье = 650 нл/л на катализаторе Ni-ПМА-1

Наименование продукта и его концентрация, ммоль/л		ДБТ	БФ	тгДБТ	ЦГБ	ДЦГ
Время отбора пробы, ч	5	11,98	5,17	1,53	4,84	1,98
	6	12,04	5,31	1,41	5,01	1,87
	7	12,18	5,25	1,41	4,80	1,91
	8	11,89	5,30	1,39	4,99	2,01
	9	12,07	5,41	1,52	4,66	1,88
Среднее значение концентрации, ммоль/л		12,03 ± 0,22	5,29 ± 0,18	1,45± 0,14	4,89 ± 0,30	1,93 ± 0,13

Таблица 4 – Состав продуктов реакции ГДС ДБТ: ОСПС = 6 ч⁻¹; t⁰ = 300 °С;
P = 4 МПа и Н₂/сырье = 650 нл/л на катализаторе Ni-ПМА-1

Наименование продукта и его концентрация, ммоль/л		ДБТ	БФ	тгДБТ	ЦГБ	ДЦГ
Время отбора пробы, ч	5	13,77	3,92	1,97	4,06	1,90
	6	13,59	4,02	2,04	3,94	2,01
	7	13,52	3,85	1,87	4,23	2,12
	8	13,70	3,88	1,99	3,96	2,05
	9	13,75	3,82	2,00	3,88	2,11
Среднее значение концентрации, ммоль/л		13,67 ± 0,22	3,90 ± 0,16	1,97 ± 0,13	4,01 ± 0,28	2,04 ± 0,18

Таблица 5 – Состав продуктов реакции ГДС ДБТ: ОСПС = 7 ч⁻¹; t⁰ = 300 °С;
P = 4 МПа и Н₂/сырье = 650 нл/л на катализаторе Ni-ПМА-1

Наименование продукта и его концентрация, ммоль/л		ДБТ	БФ	тгДБТ	ЦГБ	ДЦГ
Время отбора пробы, ч	5	15,12	3,09	2,24	2,60	2,51
	6	15,19	3,31	2,31	2,41	2,37
	7	15,35	3,39	2,17	2,29	2,39
	8	15,25	3,41	2,20	2,35	2,38
	9	15,15	3,18	2,33	2,38	2,52
Среднее значение концентрации, ммоль/л		15,21 ± 0,19	3,28 ± 0,28	2,25 ± 0,14	2,41 ± 0,24	2,43 ± 0,15

Таблица 6 – Состав продуктов реакции ГДС ДБТ: ОСПС = 10 ч⁻¹; t⁰ = 300 °С;
P = 4 МПа и Н₂/сырье = 650 нл/л на катализаторе Ni-ПМА-1

Наименование продукта и его концентрация, ммоль/л		ДБТ	БФ	тгДБТ	ЦГБ	ДЦГ
Время отбора пробы, ч	6	18,01	2,24	1,88	1,67	1,94
	7	18,06	2,29	1,97	1,55	1,69
	8	18,15	2,18	1,86	1,44	1,79
	9	18,17	2,13	1,98	1,44	1,86
	10	18,11	2,19	1,99	1,38	1,89
Среднее значение концентрации, ммоль/л		18,10 ± 0,10	2,21 ± 0,13	1,94 ± 0,12	1,50 ± 0,14	1,83 ± 0,18

Таблица 7 – Состав продуктов реакции ГДС ДБТ: ОСПС = 15 ч⁻¹; t⁰ = 300 °С;
P = 4 МПа и Н₂/сырье = 650 нл/л на катализаторе Ni-ПМА-1

Наименование продукта и его концентрация, ммоль/л		ДБТ	БФ	тгДБТ	ЦГБ	ДЦГ
Время отбора пробы, ч	6	21,47	0,79	2,21	0,52	0,66
	7	21,69	0,79	2,03	0,55	0,63
	8	21,37	0,83	1,93	0,54	0,67
	9	21,61	0,86	2,07	0,51	0,69
	10	21,44	0,85	1,89	0,56	0,68
Среднее значение концентрации, ммоль/л		21,52 ± 0,30	0,82 ± 0,06	2,03 ± 0,17	0,54 ± 0,04	0,67 ± 0,05

Результаты испытаний на образце катализатора Ni-ПМА-2

Таблица 1 – Состав продуктов реакции ГДС ДБТ: ОСПС = 3 ч⁻¹; t⁰ = 300 °С;
Р = 4 МПа и Н₂/сырье = 650 нл/л на катализаторе Ni-ПМА-2

Наименование продукта и его концентрация, ммоль/л		ДБТ	БФ	тгДБТ	ЦГБ	ДЦГ
Время отбора пробы, ч	4	7,10	9,14	1,25	6,96	1,14
	5	7,22	9,06	1,24	6,90	1,20
	6	7,26	9,01	1,12	7,08	1,22
	7	7,15	9,10	1,19	6,97	1,17
	8	7,08	8,98	1,19	7,14	1,18
Среднее значение концентрации, ммоль/л		7,16 ± 0,16	9,06 ± 0,13	1,20 ± 0,11	7,01 ± 0,20	1,18 ± 0,06

Таблица 2 – Состав продуктов реакции ГДС ДБТ: ОСПС = 4 ч⁻¹; t⁰ = 300 °С;
P = 4 МПа и Н₂/сырье = 650 нл/л на катализаторе Ni-ПМА-2

Наименование продукта и его концентрация, ммоль/л		ДБТ	БФ	тгДБТ	ЦГБ	ДЦГ
Время отбора пробы, ч	4	8,77	7,95	1,11	6,65	1,05
	5	8,75	8,06	1,06	6,71	1,00
	6	8,83	7,91	1,13	6,72	0,98
	7	8,69	8,04	1,12	6,76	0,96
	8	8,62	8,00	1,01	6,78	0,98
Среднее значение концентрации, ммоль/л		8,73 ± 0,16	7,99 ± 0,13	1,09 ± 0,10	6,72 ± 0,10	0,99 ± 0,07

Таблица 3 – Состав продуктов реакции ГДС ДБТ: ОСПС = 5 ч⁻¹; t⁰ = 300 °С;
P = 4 МПа и Н₂/сырье = 650 нл/л на катализаторе Ni-ПМА-2

Наименование продукта и его концентрация, ммоль/л		ДБТ	БФ	тгДБТ	ЦГБ	ДЦГ
Время отбора пробы, ч	4	10,34	6,18	1,64	6,18	1,25
	5	10,18	6,29	1,58	6,20	1,31
	6	10,20	6,30	1,52	6,37	1,19
	7	10,29	6,23	1,60	6,16	1,31
	8	10,32	6,15	1,48	6,38	1,20
Среднее значение концентрации, ммоль/л		10,27 ± 0,15	6,23 ± 0,14	1,56 ± 0,13	6,26 ± 0,22	1,25 ± 0,12

Таблица 4 – Состав продуктов реакции ГДС ДБТ: ОСПС = 6 ч⁻¹; t⁰ = 300 °С;
P = 4 МПа и Н₂/сырье = 650 нл/л на катализаторе Ni-ПМА-2

Наименование продукта и его концентрация, ммоль/л		ДБТ	БФ	тгДБТ	ЦГБ	ДЦГ
Время отбора пробы, ч	4	12,28	4,89	1,83	5,20	1,38
	5	12,44	4,77	1,79	5,14	1,45
	6	12,49	4,81	1,69	5,14	1,47
	7	12,19	4,95	1,70	5,22	1,53
	8	12,25	4,71	1,77	5,42	1,42
Среднее значение концентрации, ммоль/л		12,33 ± 0,26	4,83 ± 0,20	1,76 ± 0,12	5,22 ± 0,24	1,45 ± 0,12

Таблица 5 – Состав продуктов реакции ГДС ДБТ: ОСПС = 7 ч⁻¹; t⁰ = 300 °С;
Р = 4 МПа и Н₂/сырье = 650 нл/л на катализаторе Ni-ПМА-2

Наименование продукта и его концентрация, ммоль/л		ДБТ	БФ	тгДБТ	ЦГБ	ДЦГ
Время отбора пробы, ч	5	13,11	3,91	1,93	4,37	1,85
	6	13,25	4,20	1,99	4,19	1,93
	7	13,04	4,32	1,97	4,34	1,92
	8	13,13	4,29	1,90	4,30	1,95
	9	13,20	4,21	1,88	4,42	1,88
Среднее значение концентрации, ммоль/л		13,15 ± 0,17	4,19 ± 0,33	1,93 ± 0,10	4,32 ± 0,18	1,90 ± 0,08

Таблица 6 – Состав продуктов реакции ГДС ДБТ: ОСПС = 10 ч⁻¹; t⁰ = 300 °С;
P = 4 МПа и Н₂/сырье = 650 нл/л на катализаторе Ni-ПМА-2

Наименование продукта и его концентрация, ммоль/л		ДБТ	БФ	тгДБТ	ЦГБ	ДЦГ
Время отбора пробы, ч	6	16,82	2,98	2,14	2,29	1,83
	7	16,53	2,65	2,24	2,30	1,88
	8	16,91	2,84	2,12	2,07	1,74
	9	16,65	2,67	2,02	2,12	1,71
	10	16,61	2,69	2,09	2,15	1,79
Среднее значение концентрации, ммоль/л		16,70 ± 0,33	2,77 ± 0,17	2,12 ± 0,18	2,19 ± 0,20	1,79 ± 0,15

Таблица 7 – Состав продуктов реакции ГДС ДБТ: ОСПС = 15 ч⁻¹; t⁰ = 300 °С;
P = 4 МПа и Н₂/сырье = 650 нл/л на катализаторе Ni-ПМА-2

Наименование продукта и его концентрация, ммоль/л		ДБТ	БФ	тгДБТ	ЦГБ	ДЦГ
Время отбора пробы, ч	6	19,87	1,31	2,28	0,89	1,24
	7	19,97	1,28	2,34	0,76	1,22
	8	19,89	1,13	2,31	0,84	1,19
	9	19,91	1,22	2,25	0,85	1,25
	10	20,04	1,33	2,34	0,79	1,29
Среднее значение концентрации, ммоль/л		19,94 ± 0,14	1,25 ± 0,17	2,30 ± 0,08	0,83 ± 0,08	1,24 ± 0,09

Результаты испытаний на образце катализатора Ni-ГПС-1

Таблица 1 – Состав продуктов реакции ГДС ДБТ: ОСПС = 3 ч⁻¹; t⁰ = 300 °С;
Р = 4 МПа и Н₂/сырье = 650 нл/л на катализаторе Ni-ГПС-1

Наименование продукта и его концентрация, ммоль/л		ДБТ	БФ	тгДБТ	ЦГБ	ДЦГ
Время отбора пробы, ч	3	3,53	12,91	0,70	7,47	0,94
	4	3,42	13,09	0,65	7,38	1,05
	5	3,59	12,89	0,63	7,51	1,02
	6	3,50	13,02	0,67	7,42	0,98
	7	3,39	12,84	0,69	7,59	1,05
Среднее значение концентрации, ммоль/л		3,49 ± 0,17	12,95 ± 0,21	0,67 ± 0,06	7,47 ± 0,17	1,01 ± 0,10

Таблица 2 – Состав продуктов реакции ГДС ДБТ: ОСПС = 4 ч⁻¹; t⁰ = 300 °С;
P = 4 МПа и Н₂/сырье = 650 нл/л на катализаторе Ni-ГПС-1

Наименование продукта и его концентрация, ммоль/л		ДБТ	БФ	тгДБТ	ЦГБ	ДЦГ
Время отбора пробы, ч	3	4,31	12,45	0,66	7,22	0,85
	4	4,22	12,58	0,65	7,15	0,84
	5	4,07	12,66	0,62	7,40	0,84
	6	4,26	12,60	0,59	7,44	0,81
	7	4,11	12,62	0,60	7,29	0,88
Среднее значение концентрации, ммоль/л		4,19 ± 0,21	12,58 ± 0,16	0,62 ± 0,06	7,30 ± 0,25	0,84 ± 0,05

Таблица 3 – Состав продуктов реакции ГДС ДБТ: ОСПС = 5 ч⁻¹; t⁰ = 300 °С;
P = 4 МПа и Н₂/сырье = 650 нл/л на катализаторе Ni-ГПС-1

Наименование продукта и его концентрация, ммоль/л		ДБТ	БФ	тгДБТ	ЦГБ	ДЦГ
Время отбора пробы, ч	4	5,83	11,41	0,52	7,12	0,71
	5	5,69	11,50	0,55	7,07	0,73
	6	5,75	11,52	0,57	7,17	0,69
	7	5,65	11,47	0,58	7,09	0,75
	8	5,70	11,44	0,58	7,12	0,74
Среднее значение концентрации, ммоль/л		5,72 ± 0,14	11,47 ± 0,09	0,56 ± 0,05	7,11 ± 0,08	0,72 ± 0,05

Таблица 4 – Состав продуктов реакции ГДС ДБТ: ОСПС = 6 ч⁻¹; t⁰ = 300 °С;
P = 4 МПа и Н₂/сырье = 650 нл/л на катализаторе Ni-ГПС-1

Наименование продукта и его концентрация, ммоль/л		ДБТ	БФ	тгДБТ	ЦГБ	ДЦГ
Время отбора пробы, ч	4	6,93	10,68	0,40	6,84	0,64
	5	6,84	10,77	0,44	6,90	0,62
	6	7,02	10,75	0,45	6,72	0,59
	7	6,88	10,65	0,41	6,94	0,60
	8	6,92	10,72	0,44	6,84	0,64
Среднее значение концентрации, ммоль/л		6,92 ± 0,14	10,71 ± 0,10	0,43 ± 0,04	6,85 ± 0,17	0,62 ± 0,05

Таблица 5 – Состав продуктов реакции ГДС ДБТ: ОСПС = 7 ч⁻¹; t⁰ = 300 °С;
P = 4 МПа и Н₂/сырье = 650 нл/л на катализаторе Ni-ГПС-1

Наименование продукта и его концентрация, ммоль/л		ДБТ	БФ	тгДБТ	ЦГБ	ДЦГ
Время отбора пробы, ч	4	7,60	10,48	0,39	6,63	0,52
	5	7,51	10,46	0,38	6,70	0,50
	6	7,49	10,50	0,41	6,64	0,52
	7	7,62	10,40	0,38	6,73	0,48
	8	7,53	10,51	0,43	6,71	0,47
Среднее значение концентрации, ммоль/л		7,55 ± 0,12	10,47 ± 0,09	0,40 ± 0,04	6,68 ± 0,09	0,50 ± 0,05

Таблица 6 – Состав продуктов реакции ГДС ДБТ: ОСПС = 10 ч⁻¹; t⁰ = 300 °С;
P = 4 МПа и Н₂/сырье = 650 нл/л на катализаторе Ni-ГПС-1

Наименование продукта и его концентрация, ммоль/л		ДБТ	БФ	тгДБТ	ЦГБ	ДЦГ
Время отбора пробы, ч	5	12,05	6,61	1,73	4,51	0,95
	6	12,03	6,57	1,95	4,59	0,82
	7	11,84	6,42	1,83	4,57	0,76
	8	11,79	6,43	1,88	4,34	0,79
	9	11,91	6,54	1,94	4,41	0,82
Среднее значение концентрации, ммоль/л		11,92 ± 0,21	6,51 ± 0,15	1,87 ± 0,11	4,48 ± 0,24	0,83 ± 0,06

Таблица 7 – Состав продуктов реакции ГДС ДБТ: ОСПС = 15 ч⁻¹; t⁰ = 300 °С;
P = 4 МПа и Н₂/сырье = 650 нл/л на катализаторе Ni-ГПС-1

Наименование продукта и его концентрация, ммоль/л		ДБТ	БФ	тгДБТ	ЦГБ	ДЦГ
Время отбора пробы, ч	5	15,87	3,97	2,10	2,94	0,81
	6	15,96	3,99	2,05	2,96	0,82
	7	15,76	3,95	1,87	2,85	0,87
	8	15,77	4,12	2,08	2,85	0,79
	9	15,77	4,03	2,03	2,79	0,84
Среднее значение концентрации, ммоль/л		15,83 ± 0,19	4,01 ± 0,15	2,03 ± 0,19	2,88 ± 0,14	0,84 ± 0,07

Результаты испытаний на образце катализатора Ni-ГПС-2

Таблица 1 – Состав продуктов реакции ГДС ДБТ: ОСПС = 3 ч⁻¹; t⁰ = 300 °С;
P = 4 МПа и H₂/сырье = 650 нл/л на катализаторе Ni-ГПС-2

Наименование продукта и его концентрация, ммоль/л		ДБТ	БФ	тгДБТ	ЦГБ	ДЦГ
Время отбора пробы, ч	3	2,25	12,16	0,49	9,66	1,03
	4	2,20	12,20	0,45	9,65	1,09
	5	2,17	12,18	0,44	9,80	1,05
	6	2,28	12,06	0,46	9,71	1,08
	7	2,22	12,31	0,45	9,62	1,11
Среднее значение концентрации, ммоль/л		2,22 ± 0,09	12,18 ± 0,18	0,46 ± 0,04	9,69 ± 0,15	1,07 ± 0,07

Таблица 2 – Состав продуктов реакции ГДС ДБТ: ОСПС = 4 ч⁻¹; t⁰ = 300 °С;
P = 4 МПа и Н₂/сырье = 650 нл/л на катализаторе Ni-ГПС-2

Наименование продукта и его концентрация, ммоль/л		ДБТ	БФ	тгДБТ	ЦГБ	ДЦГ
Время отбора пробы, ч	3	3,23	11,72	0,39	9,31	0,84
	4	3,31	11,60	0,40	9,39	0,87
	5	3,29	11,63	0,38	9,44	0,79
	6	3,20	11,79	0,41	9,49	0,77
	7	3,20	11,66	0,39	9,52	0,81
Среднее значение концентрации, ммоль/л		3,25 ± 0,11	11,68 ± 0,16	0,39 ± 0,02	9,43 ± 0,17	0,82 ± 0,08

Таблица 3 – Состав продуктов реакции ГДС ДБТ: ОСПС = 5 ч⁻¹; t⁰ = 300 °С;
P = 4 МПа и Н₂/сырье = 650 нл/л на катализаторе Ni-ГПС-2

Наименование продукта и его концентрация, ммоль/л		ДБТ	БФ	тгДБТ	ЦГБ	ДЦГ
Время отбора пробы, ч	3	4,03	11,64	0,36	9,11	0,45
	4	4,14	11,63	0,38	9,00	0,44
	5	4,07	11,59	0,35	9,16	0,42
	6	4,18	11,66	0,37	8,98	0,40
	7	3,97	11,70	0,34	9,12	0,41
Среднее значение концентрации, ммоль/л		4,08 ± 0,17	11,64 ± 0,08	0,33 ± 0,03	9,07 ± 0,16	0,42 ± 0,04

Таблица 4 – Состав продуктов реакции ГДС ДБТ: ОСПС = 6 ч⁻¹; t⁰ = 300 °С;
P = 4 МПа и Н₂/сырье = 650 нл/л на катализаторе Ni-ГПС-2

Наименование продукта и его концентрация, ммоль/л		ДБТ	БФ	тгДБТ	ЦГБ	ДЦГ
Время отбора пробы, ч	4	6,31	9,41	0,72	8,67	0,43
	5	6,30	9,37	0,75	8,80	0,42
	6	6,15	9,56	0,76	8,61	0,41
	7	6,19	9,39	0,80	8,74	0,45
	8	6,33	9,50	0,78	8,71	0,42
Среднее значение концентрации, ммоль/л		6,26 ± 0,17	9,45 ± 0,17	0,76 ± 0,06	8,71 ± 0,15	0,43 ± 0,03

Таблица 5 – Состав продуктов реакции ГДС ДБТ: ОСПС = 7 ч⁻¹; t⁰ = 300 °С;
P = 4 МПа и Н₂/сырье = 650 нл/л на катализаторе Ni-ГПС-2

Наименование продукта и его концентрация, ммоль/л		ДБТ	БФ	тгДБТ	ЦГБ	ДЦГ
Время отбора пробы, ч	4	7,19	8,75	1,12	7,96	0,54
	5	7,33	8,59	1,01	8,17	0,52
	6	7,07	8,71	1,08	8,21	0,51
	7	6,93	8,80	1,13	8,05	0,55
	8	7,02	8,64	1,15	8,12	0,57
Среднее значение концентрации, ммоль/л		7,11 ± 0,32	8,70 ± 0,17	1,10 ± 0,11	8,10 ± 0,20	0,54 ± 0,05

Таблица 6 – Состав продуктов реакции ГДС ДБТ: ОСПС = 10 ч⁻¹; t⁰ = 300 °С;
P = 4 МПа и Н₂/сырье = 650 нл/л на катализаторе Ni-ГПС-2

Наименование продукта и его концентрация, ммоль/л		ДБТ	БФ	тгДБТ	ЦГБ	ДЦГ
Время отбора пробы, ч	5	10,41	7,52	1,88	5,51	0,44
	6	10,27	7,44	1,92	5,28	0,43
	7	10,44	7,22	1,81	5,62	0,48
	8	10,49	7,39	1,84	5,53	0,45
	9	10,16	7,31	1,98	5,59	0,44
Среднее значение концентрации, ммоль/л		10,35 ± 0,31	7,38 ± 0,19	1,89 ± 0,15	5,51 ± 0,31	0,45 ± 0,04

Таблица 7 – Состав продуктов реакции ГДС ДБТ: ОСПС = 15 ч⁻¹; t⁰ = 300 °С;
P = 4 МПа и Н₂/сырье = 650 нл/л на катализаторе Ni-ГПС-2

Наименование продукта и его концентрация, ммоль/л		ДБТ	БФ	тгДБТ	ЦГБ	ДЦГ
Время отбора пробы, ч	5	15,03	4,95	2,11	3,11	0,49
	6	15,18	4,81	2,05	3,19	0,47
	7	14,92	4,99	2,08	3,04	0,52
	8	15,07	4,73	2,12	3,07	0,51
	9	14,92	4,79	2,21	3,11	0,49
Среднее значение концентрации, ммоль/л		15,02 ± 0,25	4,85 ± 0,22	2,11 ± 0,14	3,10 ± 0,13	0,50 ± 0,04