

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

На правах рукописи

Романова Татьяна Сергеевна

*Синтез и структура Ni(Co)Mo/Al₂O₃ катализаторов гидроочистки,
модифицированных Si, B, La, Zr на стадии синтеза псевдобемита*

1.4.14 «Кинетика и катализ»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
кандидат химических наук
Надеина Ксения Александровна

Новосибирск – 2026

Оглавление

Введение.....	6
Глава 1. Литературный обзор.....	13
1.1 Общие сведения о процессе гидроочистки вакуумного газойля и дизельных фракций	13
1.2 Основные реакции, протекающие в процессе гидроочистки.....	14
1.3 Катализаторы гидроочистки.....	17
1.4 Активный компонент катализаторов гидроочистки	18
1.5 Носитель катализаторов гидроочистки	22
1.5.1 Синтез псевдобемита – предшественника алюмооксидного носителя катализатора гидроочистки	24
1.5.2 Приготовление гранулированного алюмооксидного носителя.....	26
1.6 Модифицирование алюмооксидного носителя	27
1.6.1 Модифицирование катализаторов кремнием	29
1.6.2 Модифицирование катализаторов бором	31
1.6.3 Модифицирование катализаторов лантаном.....	32
1.6.4 Модифицирование катализаторов цирконием	34
1.7 Заключение к главе 1.....	35
Глава 2. Экспериментальная часть	38
2.1 Используемые реагенты и материалы.....	38
2.2 Синтез, сульфидирование и тестирование NiMo/Al ₂ O ₃ катализаторов, модифицированных кремнием на стадии гидротермального синтеза псевдобемита	38
2.2.1 Приготовление серии псевдобемитов, носителей и катализаторов для изучения влияния введения кремния в псевдобемит на стадии гидротермального синтеза на свойства NiMo/Al ₂ O ₃ катализаторов	38
2.2.2 Сульфидирование и тестирование катализаторов для исследования влияния введения кремния в псевдобемит на стадии гидротермального синтеза на свойства NiMo/Al ₂ O ₃ катализаторов	40
2.3 Синтез, сульфидирование и тестирование NiMo/Al ₂ O ₃ катализаторов, модифицированных кремнием на стадии приготовления формовочной пасты оксида алюминия.....	40

2.3.1 Приготовление серии носителей и катализаторов для изучения влияния введения кремния в формовочную пасту оксида алюминия на свойства NiMo/Al ₂ O ₃ катализаторов .	40
2.3.2 Сульфидирование и тестирование катализаторов для исследования влияния введения кремния в формовочную пасту оксида алюминия на свойства NiMo/Al ₂ O ₃ катализаторов .	41
2.4 Синтез, сульфидирование, тестирование CoMo-катализаторов гидроочистки, приготовленных с использованием псевдобемитов, модифицированных Si, B, La, Zr	41
2.4.1 Приготовление серии псевдобемитов, носителей и катализаторов для изучения природы модифицирующего агента на свойства CoMo/Al ₂ O ₃ катализаторов	41
2.4.2 Сульфидирование и тестирование катализаторов для исследования влияния природы модифицирующего агента на свойства CoMo/Al ₂ O ₃ катализаторов	42
2.5 Методы исследования физико-химических свойств псевдобемитов, носителей и катализаторов.....	43
2.5.1 Рентгенофазовый анализ (РФА)	43
2.5.2 Термогравиметрический анализ (ТГА).....	43
2.5.3 Спектроскопия ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) твердых тел.....	43
2.5.4 ИК-Фурье спектроскопия (ИКС).....	44
2.5.5 Температурно-программируемая десорбция аммиака (ТПД-NH ₃).....	44
2.5.6 Измерение текстурных характеристик методом адсорбции-десорбции азота	44
2.5.7 Влагоемкость	45
2.5.8 Химический анализ.....	45
2.5.9 Объемная механическая прочность на раздавливание (ОПР)	45
2.5.10 Электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО)	45
2.5.11 Температурно-программируемое восстановление водородом (ТПВ-H ₂).....	45
2.5.12 Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР)	45
2.5.13 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).....	46
Глава 3. Исследование влияния способов введения кремния на характеристики NiMo/Al ₂ O ₃ катализаторов гидроочистки вакуумного газойля	47
3.1 Исследование влияния введения кремния в псевдобемит на стадии гидротермального синтеза на характеристики NiMo/Al ₂ O ₃ катализаторов гидроочистки вакуумного газойля	47

3.1.1 Исследование влияния введения кремния на стадии гидротермального синтеза псевдомагнетита на физико-химические свойства псевдомагнетитов	47
3.1.2 Исследование влияния введения кремния на стадии гидротермального синтеза псевдомагнетита на физико-химические свойства Al_2O_3 носителей	50
3.1.3 Исследование влияния введения кремния на стадии гидротермального синтеза псевдомагнетита на физико-химические свойства $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов	59
3.1.4 Исследование влияния введения кремния на стадии гидротермального синтеза псевдомагнетита на активность $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в гидроочистке вакуумного газойля	66
3.2 Исследование влияния введения кремния в формовочную пасту оксида алюминия на характеристики $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов гидроочистки вакуумного газойля	68
3.2.1 Исследование влияния введения кремния в формовочную пасту оксида алюминия на физико-химические свойства Al_2O_3 носителей	68
3.2.2 Исследование влияния введения кремния в формовочную пасту оксида алюминия на физико-химические свойства $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов	74
3.2.3 Исследование влияния введения кремния в формовочную пасту оксида алюминия на активность $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в гидроочистке вакуумного газойля	79
3.3 Заключение к главе 3	80
Глава 4. Исследование влияния природы модифицирующего агента на характеристики $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов гидроочистки	83
4.1 Исследование влияния введения Si, B, La, Zr на стадии гидротермального синтеза псевдомагнетита на физико-химические свойства псевдомагнетитов	83
4.2 Исследование влияния введения Si, B, La, Zr на стадии гидротермального синтеза псевдомагнетита на физико-химические свойства Al_2O_3 носителей	87
4.3 Исследование влияния введения Si, B, La, Zr на стадии гидротермального синтеза псевдомагнетита на физико-химические свойства $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов	94
4.4 Исследование влияния введения Si, B, La, Zr на стадии гидротермального синтеза псевдомагнетита на активность $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в гидроочистке прямогонной дизельной фракции и вакуумного газойля	103
4.5 Заключение к главе 4	106
Выводы	109

Список опубликованных по теме диссертации работ	111
Благодарности.....	112
Список сокращений и условных обозначений	113
Список литературы	115
Приложение А. Изотермы адсорбции-десорбции азота носителей AlSiy и катализаторов NiMo/AlSiy	132
Приложение Б. Распределение пор по размерам в носителях AlSiy и катализаторах NiMo/AlSiy	133
Приложение В. Разложение РФЭ-спектров Mo3d для сульфидных катализаторов NiMo/AlSiy	134
Приложение Г. Разложение РФЭ-спектров Ni2p для сульфидных катализаторов NiMo/AlSiy..	135
Приложение Д. РФЭ-спектры AlKLL+Si2p для сульфидных катализаторов NiMo/AlSiy	136
Приложение Е. Изотермы адсорбции-десорбции азота носителей Al-z и катализаторов CoMo/Al-z	137
Приложение Ж. Распределение пор по размерам в носителях Al-z и катализаторах CoMo/Al-z	138
Приложение И. Снимок СЭМ псевдобемита ПБ-0	139
Приложение К. Изображения элементного картирования (Co, S) сульфидных катализаторов CoMo/Al-z	140
Приложение Л. Микрофотография ПЭМВР сульфидного катализатора CoMo/Al-0.....	141
Приложение М. Разложение РФЭ-спектров Mo3d для сульфидных катализаторов CoMo/Al-z	142
Приложение Н. Разложение РФЭ-спектров Co2p для сульфидных катализаторов CoMo/Al-z..	143
Приложение П. РФЭ-спектры AlKLL+Si2p, B1s, CoLMM+La3d, Zr3d для сульфидных катализаторов CoMo/Al-z	144

Введение

Актуальность темы исследования

В нефтепереработке в последнее время наблюдается тенденция по вовлечению в сырьевые потоки процессов вторичной переработки более тяжелого сырья, в состав которого входят большие количества серо- и азотсодержащих соединений. Их удаление необходимо для обеспечения качества товарных нефтепродуктов и сырья процессов вторичной переработки. Для этого сырье или нефтепродукты подвергают процессу гидроочистки (ГО). Среди всех процессов гидроочистки необходимо выделить ГО вакуумного газойля (ВГО) и прямогонной дизельной фракции (ПДФ).

Одним из процессов переработки ВГО в ценные нефтепродукты является каталитический крекинг (КК). Основным продуктом КК является бензиновая фракция, которая характеризуется октановым числом 85–95 пунктов и содержанием серы 50–2500 мг/кг. При использовании данной фракции для получения компаундированных бензинов необходимо снижение содержания серы до уровня менее 10 мг/кг с сохранением октанового числа. Для этого получаемую фракцию бензина КК подвергают ГО, однако процесс осложнен одновременным удалением серосодержащих соединений и гидрированием высокооктановых олефинов с понижением октанового числа. С целью снижения содержания серы в бензине, выходящем с установки КК, и смягчения условий дальнейшей очистки в установки КК интегрируют дополнительный реактор для предварительной гидроочистки ВГО [1, 2]. Помимо снижения содержания серы в ВГО и далее в бензине КК, предварительная гидроочистка ВГО позволяет уменьшить содержание азота, присутствие которого оказывает дезактивирующее действие на цеолитсодержащие катализаторы КК [3].

Прямогонная дизельная фракция служит сырьем для получения ультрачистых дизельных топлив (ДТ). Основная задача процесса гидроочистки ПДФ состоит в снижении содержания серы в товарном ДТ. Согласно техническому регламенту таможенного союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту», с 2014 года содержание серы в товарном ДТ класса 5 не должно превышать 10 мг/кг. С другой стороны, важным показателем для товарного ДТ является цетановое число. В последние годы в РФ началось внедрение установок для процесса гидроизодепарафинизации, основная задача которого состоит в повышении цетанового числа ДТ. Учитывая, что в данном процессе одним из компонентов носителя является цеолит, снижение содержания азота является также актуальной задачей гидроочистки ПДФ.

Вовлечение более тяжелого сырья в процессы нефтепереработки приводит к увеличению содержания серы, азота и ароматических соединений. Так, добавление до 20 % легких газойлей

коксования и каталитического крекинга в ПДФ может привести к увеличению содержания серы и азота в 1.5–2 раза и ароматических соединений на 25–60 %, что требует значимого увеличения температуры процесса при сохранении остальных условий эксплуатации катализатора неизменными и приводит к уменьшению срока службы катализатора.

Учитывая растущую потребность нефтеперерабатывающих заводов в вовлечении тяжелых фракций в переработку, существует острая необходимость разработки новых подходов для получения катализаторов гидроочистки с повышенной активностью в реакциях гидрогенолиза серо- и азотсодержащих соединений.

Степень разработанности темы исследования

Традиционными катализаторами гидроочистки являются нанесенные $\text{Ni}(\text{Co})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ системы. Большинство исследований, посвященных повышению активности $\text{Ni}(\text{Co})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, сосредоточены на введении на разных стадиях их синтеза модифицирующих агентов, обладающих различной химической и кислотно-основной природой. При выборе модификатора для катализаторов гидроочистки крайне важно понимать эффект от его применения. Одними из наиболее распространенных модификаторов, обладающих различными кислотно-основными свойствами, являются кремний, бор, лантан, цирконий [4–17]. При разработке способов модифицирования катализаторов гидроочистки исследователи обращают внимание на технологический аспект – важно сохранить количество стадий приготовления катализатора, избегая дополнительных процедур для нанесения модификаторов, например, прокаливания. Кроме того, необходимо принимать во внимание природу, предшественник и количество модифицирующего агента, а также способ его введения. Модифицирующий агент можно вводить в $\text{Ni}(\text{Co})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы гидроочистки либо на стадии приготовления алюмооксидного носителя, либо путем пропитки до/одновременно/после предшественников активного компонента. При введении модификатора путем пропитки носителя или катализатора требуется использование дополнительных технологических стадий. В то время как добавление модифицирующего агента в состав пропиточного раствора, содержащего предшественники активного компонента, вводит ограничение на его растворимость, а также может оказывать неоднозначное влияние на формирование активного компонента на стадии сульфидирования и далее на активность катализатора. Введение модифицирующих агентов на этапе синтеза алюмооксидного носителя является более распространенным методом и осуществляется либо при приготовлении предшественника Al_2O_3 (псевдомонитита (ПБ)), либо при приготовлении формовочной пасты [4–6]. Добавление модификаторов на стадии синтеза ПБ является перспективным способом, так как, с одной стороны, не требует проведения дополнительных технологических стадий, а с другой – взаимодействие даже малых количеств модификатора с формирующими частицами псевдомонитита может приводить к значимым изменениям во

взаимодействии активного компонента и носителя. Однако, представленные в открытой литературе данные о введении Si, B, La, Zr при синтезе ПБ практически отсутствуют, либо не систематизированы, что затрудняет определение оптимальных способов введения модификаторов в состав катализаторов с практической точки зрения.

Цель и задачи работы

Основной целью данной работы является установление взаимосвязей между характеристиками псевдобемитов, модифицированных Si, B, La, Zr на стадии гидротермального синтеза, и физико-химическими и каталитическими свойствами $\text{Ni}(\text{Co})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов гидроочистки.

Для выполнения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Получение серии псевдобемитов, модифицированных кремнием на стадии гидротермального синтеза, и установление влияния добавки кремния на физико-химические свойства псевдобемитов, алюмооксидных носителей и $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов.

2. Получение серии алюмооксидных носителей, модифицированных кремнием на стадии пластификации, и установление влияния добавки кремния на физико-химические свойства алюмооксидных носителей и $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов.

3. Установление закономерностей между свойствами катализаторов, модифицированных кремнием на стадии гидротермального синтеза или пластификации псевдобемита, и каталитической активностью $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакциях гидроочистки вакуумного газойля.

4. Сравнительное исследование влияния модификаторов различного типа – Si, B, Zr, La, введенных на стадии гидротермального синтеза псевдобемита, на свойства псевдобемитов, алюмооксидных носителей и $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов.

5. Установление взаимосвязей между характеристиками $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, модифицированных Si, B, Zr или La, и их активностью в реакциях гидроочистки дизельной фракции и вакуумного газойля.

Научная новизна

В диссертации представлено комплексное исследование влияния введения Si, B, La, Zr на стадии синтеза псевдобемита, полученного актуальным для промышленности, экологически чистым и ресурсосберегающим гидротермальным методом, на физико-химические свойства и каталитическую активность $\text{Ni}(\text{Co})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов гидроочистки.

1. Впервые показано, что введение кремния до молярного соотношения $\text{Si}/\text{Al}=0.01$ (0.5 % масс.) на стадии гидротермального синтеза псевдобемита способствует образованию двух типов частиц: мелких кристаллитов и частиц игольчатой морфологии. Повышение молярного соотношения Si/Al до 0.02 (1 % масс.) приводит к увеличению доли частиц псевдобемита

игольчатой морфологии. Установлено, что кремний преимущественно взаимодействует с мелкокристаллическими частицами оксида алюминия, что оказывает положительное влияние на активность катализаторов в гидроочистке вакуумного газойля при молярном соотношении $Si/Al=0.01$.

2. Впервые проведено сравнительное исследование влияния способа введения кремния (на стадии гидротермального синтеза или пластификации псевдобемита) на физико-химические свойства алюмооксидных носителей и $NiMo/Al_2O_3$ катализаторов. Установлены различия в структуре образующихся кремнийсодержащих соединений в составе носителей, которые определяют текстурные характеристики носителей, а также структурные и морфологические особенности сульфидной активной $NiMoS$ фазы.

3. Впервые определены оптимальные способ введения Si и молярное соотношение Si/Al , позволяющие улучшить гидрообессеривающую активность $NiMo/Al_2O_3$ катализатора гидроочистки вакуумного газойля. Установлено, что модифицирование на стадии синтеза псевдобемита в количестве, равном молярному соотношению $Si/Al=0.01$ (0.5 % масс.), обеспечивает снижение температуры гидроочистки на 8 °C.

4. Впервые установлено, что природа модифицирующего агента (Si , B , La , Zr), введенного на стадии гидротермального синтеза псевдобемита в количестве 1 % масс., определяет размер ОКР псевдобемита и носителя, текстурные свойства носителя и $CoMo/Al_2O_3$ катализатора, гидроксильный покров Al_2O_3 и количество активных металлов, взаимодействующих с поверхностью носителя.

5. Впервые показаны закономерности влияния введения Si , B , La , Zr на стадии гидротермального синтеза псевдобемита в количестве 1 % масс. на активность $CoMo/Al_2O_3$ катализаторов в гидроочистке вакуумного газойля и прямогонной дизельной фракции. Определено, что повышение активности в гидроочистке прямогонной дизельной фракции обеспечивается снижением взаимодействия активного компонента с носителем. Для гидроочистки вакуумного газойля обнаружена тенденция по увеличению активности катализаторов в гидрообессеривании и гидродеазотировании с уменьшением ОКР оксида алюминия и формированием БКЦ в носителе. Наиболее активным в гидроочистке сырья различного состава является $CoMo/Al_2O_3$ катализатор, модифицированный бором в количестве 1 % масс. на стадии гидротермального синтеза псевдобемита.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в получении систематизированных данных о влиянии способа введения и концентрации кремния, а также природы модифицирующего агента (кремний, бор, лантан, цирконий) на структурные, текстурные и морфологические характеристики псевдобемитов, носителей и катализаторов. Результаты

работы вносят заметный вклад в понимание эффектов от введения различного количества Si на разных этапах синтеза оксида алюминия, а также от модифицирования Si, B, La и Zr для регулирования свойств катализаторов гидроочистки, что позволяет достичь высокой эффективности процесса.

Практическая значимость работы заключается в разработке подхода к регулированию активности Ni(Co)Mo/Al₂O₃ катализаторов гидроочистки вакуумного газойля и прямогонной дизельной фракции. Результаты работы могут способствовать дальнейшей оптимизации катализаторов гидропроцессов. Модифицирование NiMo/Al₂O₃ катализаторов кремнием в количестве 0.5 % масс. или CoMo/Al₂O₃ катализаторов бором в количестве 1 % масс. на стадии гидротермального синтеза псевдобемита позволяет улучшить активность в гидроочистке различных нефтяных фракций, способствуя снижению температуры процесса и увеличению срока службы катализатора. Модифицирование на стадии гидротермального синтеза псевдобемита не требует проведения дополнительных технологических процедур для закрепления модифицирующего агента на поверхности, например, прокаливания. Использование данного метода позволяет регулировать физико-химические и каталитические характеристики катализаторов гидроочистки при малых содержаниях модифицирующего агента (например, 1 % масс.), что в совокупности делает процедуру менее затратной. Полученные в ходе работы катализаторы пригодны для промышленного применения, при этом используемые методы синтеза и модифицирования доступны для масштабирования на катализаторных производствах.

Методология и методы исследования

Методология исследования включала в себя синтез различных псевдобемитов путем гидратации продукта быстрой термической обработки гиббсита, приготовление алюмооксидных носителей и Ni(Co)Mo/Al₂O₃ катализаторов на их основе, а также каталитические эксперименты в проточном реакторе с неподвижным слоем с последующей обработкой полученных результатов. Псевдобемиты, носители и катализаторы, исследованные в работе, были охарактеризованы комплексом физико-химических методов: рентгенофазовый анализ, термогравиметрический анализ, спектроскопия ядерно-магнитного резонанса твердых тел, ИК-Фурье спектроскопия, температурно-программируемая десорбция аммиака, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, определение влагоемкости, электронная спектроскопия диффузного отражения, химический анализ, определение объемной механической прочности на раздавливание, температурно-программируемое восстановление водородом, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Положения, выносимые на защиту

1. Зависимость физико-химических свойств псевдомонитита, алюмооксидного носителя и NiMo/Al₂O₃ катализатора от молярного соотношения Si/Al при введении кремния на стадии гидротермального синтеза или пластификации псевдомонитита.

2. Закономерности изменения активности NiMo/Al₂O₃ катализатора в реакциях гидроочистки вакуумного газойля от способа введения и содержания кремния. Оптимальный способ модификации кремнием катализаторов гидроочистки вакуумного газойля – введение на стадии гидротермального синтеза псевдомонитита в количестве, равном молярному соотношению Si/Al=0.01 (0.5 % масс.).

3. Зависимость физико-химических свойств псевдомонитита, алюмооксидного носителя и CoMo/Al₂O₃ катализатора от введения на стадии гидротермального синтеза псевдомонитита Si, B, La, Zr в количестве 1 % масс.

4. Закономерности изменения активности CoMo/Al₂O₃ катализатора в реакциях гидроочистки прямогонной дизельной фракции и вакуумного газойля от природы модифицирующего агента. Введение бора в количестве 1 % масс. на стадии гидротермального синтеза псевдомонитита позволяет получать наиболее активный CoMo/Al₂O₃ катализатор гидроочистки сырья различного состава.

Степень достоверности результатов

Достоверность полученных экспериментальных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения настоящей работы, применении современных физико-химических методов исследования. Экспериментальные результаты являются воспроизводимыми и согласуются с данными, представленными в литературе. Результаты работы были опубликованы в научных журналах, рецензируемых ведущими специалистами в области катализа, что свидетельствует о признании их научным сообществом.

Апробация результатов

По материалам диссертационной работы опубликовано 3 статьи в международных научных журналах, рекомендованных ВАК, 3 патента РФ и 5 тезисов докладов. Основные результаты работы представлены на следующих конференциях: VI Всероссийская научно-молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии», 2020, Омск, Россия; IV Scientific-Technological Symposium «Catalytic Hydroprocessing in Oil Refining», 2021, Новосибирск, Россия; IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», 2021, Казань, Россия; Химия нефти и газа: XII Международная конференция, 2022, Томск, Россия; V Научно-технологический симпозиум «Гидропроцессы в катализе», 2024, Сочи, Россия.

Личный вклад автора

Автор диссертационной работы проводила анализ научной литературы, участвовала в постановке цели и задач исследования, самостоятельно выполняла эксперименты по приготовлению образцов носителей и катализаторов, а также измерению каталитической активности, принимала участие в обработке, интерпретации и обсуждении данных физико-химических методов исследования образцов. Автор докладывала полученные результаты на конференциях и принимала активное участие в подготовке материалов к публикации в научных журналах.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и приложений. Объем диссертации составляет 144 страницы. Диссертация содержит 52 рисунка, 26 таблиц и 13 приложений. Список литературы включает 201 наименование.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Общие сведения о процессе гидроочистки вакуумного газойля и дизельных фракций

Вакуумный газойль представляет собой нефтяную фракцию, получаемую вакуумной перегонкой мазута, с широким диапазоном температур кипения (350 – 530÷580 °C) [18–20]. В зависимости от процесса, в котором ВГО используется в роли сырья, например, каталитического крекинга или гидрокрекинга, требования к его качеству разнятся. Так, к основным показателям качества сырья КК, контролируемым локальными техническими условиями и стандартами предприятий, относятся содержания серы и азота. Содержание азота в вакуумном газойле может варьироваться в пределах от 0.05 до 0.3 % масс. в зависимости от месторождения сырья [1, 21]. Сернистые соединения в вакуумном газойле содержатся в количествах, на порядок превышающих концентрацию азотистых соединений, и достигают до 3.0 % масс. [21, 22]. Серо- и азотсодержащие соединения влияют как на катализаторы КК, так на характеристики бензина КК. Насыщенное серой сырье характеризуется повышенным содержанием смол, что влияет на качество продукта и приводит к увеличению образования кокса на поверхности катализатора [18]. Азотистые соединения, в свою очередь, адсорбируются на кислотных центрах цеолитсодержащих катализаторов КК, что при содержании азота в сырье > 400 ppm приводит к значительному снижению крекирующей активности катализаторов КК [23, 24]. Отрицательное влияние содержания гетеросоединений в сырье КК на продукты и катализаторы процесса вызывает необходимость предварительной подготовки сырья. Наиболее доступным и часто используемым вариантом является гидроочистка ВГО. При проведении гидроочистки сырья КК и уменьшении содержания серы до 200–500 ppm и азота до < 400 ppm можно добиться получения высокооктанового бензина с содержанием 10–40 ppm S и снижения скорости дезактивации катализаторов КК [3, 25–27].

Гидроочистку вакуумного газойля проводят в проточном реакторе с неподвижным слоем при температуре 360–410 °C, давлении 4–11 МПа, объемной скорости подачи сырья (ОСПС) 1–1.5 ч⁻¹ и соотношении водород/сырье 400–800 Нм³/м³ [28]. Гидроочистка ВГО имеет ценность с экологической и экономической точек зрения за счет производства более чистого топлива и увеличения выхода ценных продуктов. В работе [24] было установлено, что предварительная гидроочистка сырья КК улучшает эксплуатационные характеристики установки КК и способствует увеличению конверсии сырья в легкие продукты и выхода бензина (таблица 1.1). Тенденция, связанная с утяжелением сырья, вызывает необходимость в ужесточении условий проведения ГО ВГО. Однако важно сохранять параметры процесса на том же уровне, чтобы сохранять его энергоэффективность, так как их изменение, например, повышение температуры, влечет снижение энергоэффективности процесса.

Таблица 1.1 – Влияние гидроочистки на некоторые показатели работы установки каталитического крекинга. Адаптировано из [24]

Показатель	Без гидроочистки	С гидроочисткой до 0.02 % масс. серы в гидрогенизаторе
Выход бензина (широкая фракция), %	48.3	53.6
Конверсия, об. %	74.3	80.8
Содержание серы в бензине КК, % масс.	0.36	0.002

Прямогонные дизельные фракции, получаемые путем атмосферной перегонки нефти, служат сырьем для получения дизельного топлива. Температура кипения ПДФ лежит в диапазоне 180–360 °С [29]. Одним из основных регламентируемых требований к качеству дизельных топлив является концентрация серы. Согласно действующим стандартам качества на дизельное топливо, содержание серы в ДТ не должно превышать 10 ppm для снижения вредных выбросов оксидов серы в атмосферу [30, 31]. Содержание серы в ПДФ сильно зависит от происхождения нефти и варьируется в диапазоне от 0.2 до 2.5 % масс., а азота – на 1–2 порядка ниже. Соответственно, для снижения концентрации серы до необходимых уровней, дизельную фракцию подвергают гидроочистке.

Гидроочистка ПДФ обычно проводится при температуре 315–380 °С, давлении 3–5 МПа (в случае жесткой гидроочистки – до 10 МПа), ОСПС 0.5–4 ч⁻¹, соотношении Н₂/сырье 400–600 Нм³/м³ [32]. В последнее время переработка ПДФ все чаще включает добавление вторичных дистиллятов, таких как легких газойлей каталитического крекинга и коксования. Содержание серы и азота в них значительно варьируется. Например, в легком газойле каталитического крекинга в среднем содержится 0.3–3.5 % масс. серы и 0.05–0.1 % масс. азота, в легком газойле коксования – 1.0–4.0 % масс. серы и 1.0–2.0 % масс. азота. Добавление до 20 % таких дистиллятов может привести к ухудшению качества гидроочищенного продукта, что вызывает необходимость в проведении гидроочистки с использованием высокоактивных катализаторов.

1.2 Основные реакции, протекающие в процессе гидроочистки

Основными реакциями гидроочистки, направленными на удаление серы и азота, являются гидробессеривание (ГОС) и гидродеазотирование (ГДА), соответственно.

Серосодержащие соединения в вакуумном газойле и дизельных фракциях в основном представлены в виде алкил-, бензо- и дibenзотиофенов, которые относятся к π-избыточным ароматическим системам и обладают выраженными ароматическими свойствами [33]. ГОС серосодержащих соединений может происходить по двум параллельным маршрутам:

- 1) прямой гидрогенолиз С–S связи с отщеплением молекулы сероводорода (прямое обессеривание) [34, 35];

2) гидрирование ароматического кольца с последующим разрывом связи C–S [34, 35].

Известно, что в реакции гидрирования по маршруту 2 ароматические серосодержащие соединения адсорбируются через плоскостную π -адсорбцию, а в реакции прямого обессеривания по маршруту 1 – через якорную (перпендикулярную) σ -адсорбцию (рисунок 1.1) [36].

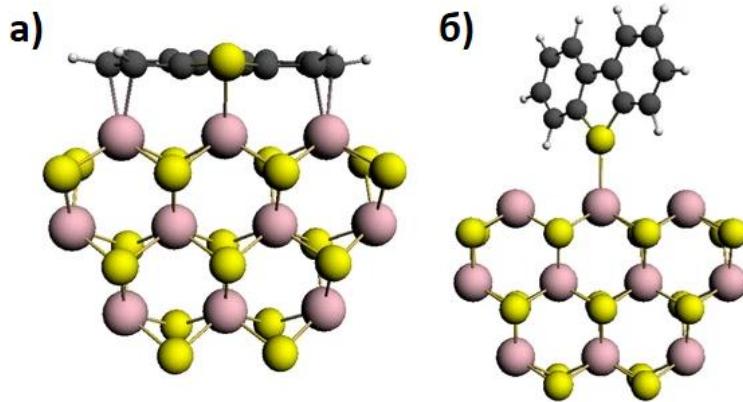


Рисунок 1.1 – Геометрия π - (а) и σ -адсорбции (б) на примере дибензотиофена. S: желтые шары, Mo: розовые шары, C: черные шары, H: белые шары. Адаптировано из [36]

Реакционная способность ароматических серосодержащих молекул значительно уменьшается при наличии алкильных заместителей в их составе [37, 38]. Например, в случае 4,6-диметилдибензотиофена (4,6-ДМДТ) метильные группы ограничивают доступ серы к активным центрам катализатора за счет их непосредственной близости к атому серы [35]. Стерические затруднения приводят к тому, что путь гидрирования посредством энергетически более выгодной плоскостной π -адсорбции является основным путем превращения 4,6-ДМДТ.

Соединения азота, присутствующие в нефтяных фракциях, делятся на основные и неосновные (нейтральные) (рисунок 1.2) [39]. Для основных соединений азота характерно наличие несвязывающей электронной пары, принадлежащей атому N в шестичленном гетероцикле и способной взаимодействовать с протоном Бренстедовского кислотного центра (БКЦ) [40]. Именно азотистые основания ингибируют превращения, происходящие в ходе гидроочистки, за счет возникающих конкурентных реакций с серосодержащими соединениями за активные центры катализатора [41, 42]. Помимо пиридина, хинолина, акридина и их производных, к основным N-содержащим соединениям относится анилин. Нейтральные соединения азота представляют собой пятичленные гетероциклы, в которых неспаренные электроны атома N участвуют в делокализации π -электронов [40]. К ним относят пиррол, индол, карбазол и их производные.

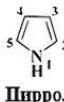
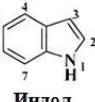
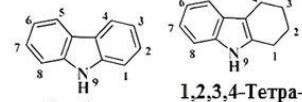
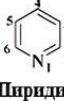
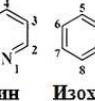
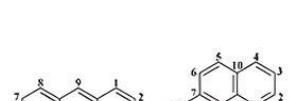
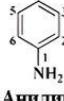
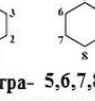
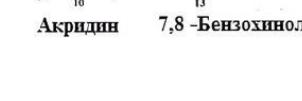
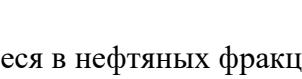
Соединения азота	Цикл с одним кольцом	Цикл с двумя кольцами	Цикл с тремя кольцами
Нейтральные	 Пиррол	 Индол	 Карбазол
Основные	 Пиридин	 Хинолин	 Изохинолин
	 Анилин	 1,2,3,4-Тетрагидрохинолин	 Акридин
		 5,6,7,8-Тетрагидрохинолин	 7,8-Бензохинолин

Рисунок 1.2 – Типичные соединения азота, содержащиеся в нефтяных фракциях. Адаптировано из [39]

Органические азотсодержащие соединения, например, акридин, превращаются преимущественно через π -адсорбцию по пути последовательного гидрирования ароматических колец с последующим разрывом связи C–N (рисунок 1.3) [35]. При этом лимитирующей стадией является гидрирование ароматического кольца. Поэтому для превращения азотсодержащих соединений необходимо использование катализаторов с высокой гидрирующей активностью, что снизит ингибирующий эффект на другие реакции гидроочистки.

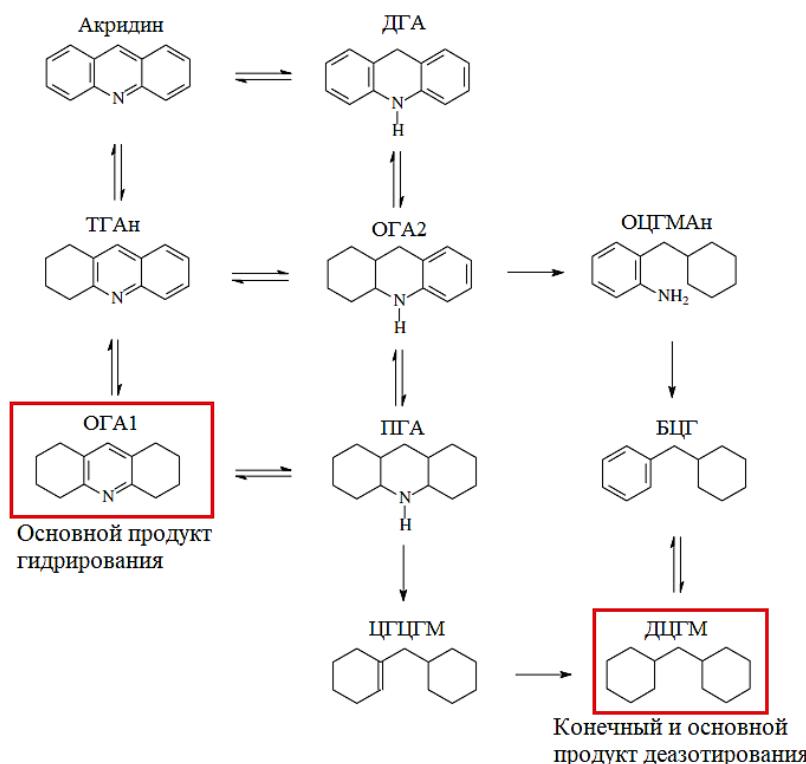


Рисунок 1.3 – Механизм превращения акридина. Состав получаемых продуктов зависит от времени контакта. Адаптировано из [35]

Таким образом, несмотря на одновременное протекание реакций гидрогенолиза и гидрирования, активность катализаторов в превращении малоактивных ароматических серо- и азотсодержащих соединений будет определять именно гидрирование ароматического кольца. Это требует использования катализаторов с оптимальными морфологическими характеристиками активной фазы.

1.3 Катализаторы гидроочистки

Современные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций представляют собой активный компонент Ni(Co)MoS, нанесенный на носитель γ -Al₂O₃ [43, 44]. NiMo системы проявляют более высокую активность в реакциях гидрирования и деазотирования при высоком давлении. CoMo системы более активны в гидрообессеривании по прямому пути (гидрогенолиз) при пониженном давлении [44]. Так, для гидроочистки сырья каталитического крекинга в промышленности используют послойную загрузку NiMo/Al₂O₃ / CoMo/Al₂O₃ катализаторов или индивидуальную загрузку одного из данных катализаторов в зависимости от условий процесса [1, 45, 46]. Тогда как для гидроочистки дизельных фракций выбор CoMo или NiMo системы зависит от давления, используемого в промышленном реакторе, и состава сырья.

Катализаторы гидроочистки Ni(Co)Mo/ γ -Al₂O₃ обычно содержат 8–20 % масс. Mo и 2–6 % масс. Ni(Co) [47]. Для достижения высокой активности необходимо, чтобы активные металлы входили в состав полностью сульфицированной активной фазы Ni(Co)MoS типа II (рассмотрена ниже в п. 1.4.), основным отличием которой является отсутствие взаимодействия активного компонента с носителем.

Предпочтительно, чтобы катализаторы ГО ВГО и ПДФ имели удельную площадь поверхности более 150 м²/г, объем пор 0.4–0.7 см³/г и диаметр пор 8–20 нм (рисунок 1.4) [48]. Для обеспечения оптимальной диффузии сырья по сечению гранулы и минимального перепада давления по реактору гранулы катализатора должны иметь форму трилистника или четырехлистника с диаметром сечения не более 1.5 мм и обладать объемной механической прочностью не ниже 1.0 МПа [49].

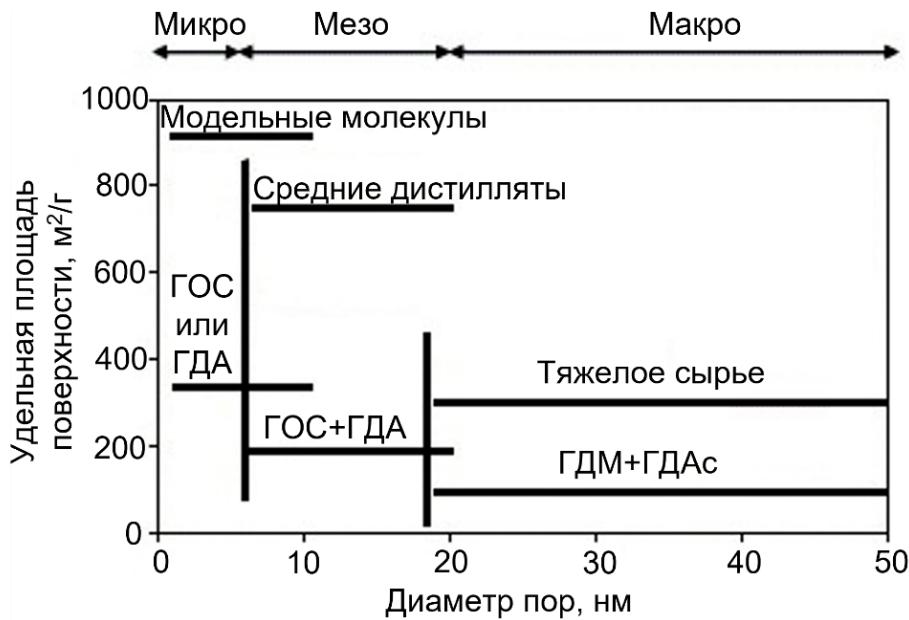


Рисунок 1.4 – Оптимальные значения диаметра пор и удельной площади поверхности для катализаторов гидроочистки различных фракций. Адаптировано из [50]

1.4 Активный компонент катализаторов гидроочистки

На протяжении уже более 40 лет исследователи в области нефтепереработки предлагают различные модели строения активного компонента (АК) в Ni(Co)Mo катализаторах гидроочистки. Развитие физико-химических методов исследования, использование математических моделей и множество научных исследований в этой области привели к накоплению большой информационной базы о составе, строении и закономерностях формирования активного компонента сульфидных катализаторов. В таблице 1.2 приведены некоторые наиболее обсуждаемые модели строения активной фазы катализаторов гидроочистки. Первыми моделями строения активного компонента были монослойная, интеркаляционная и модель контактного синергизма (таблица 1.2, №1–3). Так, например, согласно первой модели строения активного компонента, монослойной, ионы Mo^{4+} октаэдрически координируются в поверхностном слое, стабилизируемом ионами промотора $\text{Co}(\text{Ni})^{2+}$, которые расположены в тетраэдрических центрах алюмооксидного носителя. В интеркаляционной модели, напротив, слои дисульфида молибдена находятся не в виде монослоя, а в форме высокодисперсных частиц на носителе, при этом атомы промотора интеркалируют между слоями и увеличивают концентрацию Mo^{3+} . В модели контактного синергизма сульфиды молибдена и промотора разделены, а на стыке фаз происходит реакция гидрообессеривания. С течением времени появлялись новые методы исследования, позволившие разработать новые модели строения активного компонента, такие как модель Ni(Co)MoS фазы, реберно-обручевая модель, модель сульфидного биметаллического соединения, динамическая и другие (таблица 1.2, №4–7).

Согласно реберно-обручевой модели, существует два типа центров, а частица катализатора представляет собой стопку из нескольких «дисков». Модель сульфидного биметаллического соединения базируется на представлениях одиночного пакета MoS_2 с включенными в его боковую грань атомами промотора. В динамической модели утверждается, что в процессе диссоциации водорода образуется гидридный водород, инициирующий передачу электронной плотности от промотора к молибдену с образованием вакансии. Несмотря на множество предложенных ранее моделей, в настоящее время общепринятой моделью АК является модель CoMoS фазы, разработанная Н. Topsøe (таблица 1.2, №4) [51]. Согласно данной модели, активный компонент кобальт-молибденовых нанесенных катализаторов представляет собой наночастицы дисульфида молибдена, края которых промотированы атомами кобальта. Для никель-молибденовых нанесенных катализаторов основные принципы строения активной фазы близки к строению CoMoS фазы. Однако в работе [52] показано, что есть отличия в форме частиц и промотировании краев сульфида молибдена атомами никеля. Несмотря на то, что большинство исследователей придерживаются модели CoMoS фазы, более детальные взаимосвязи металлов в составе АК и закономерности формирования сульфидной фазы, как и механизмы протекающих с их участием реакций, до сих пор являются предметом дискуссий.

Таблица 1.2 – Модели строения активного компонента катализаторов гидроочистки

№	Название модели	Промотор и активные центры	Литературный источник
1	Монослойная	Промотор находится в объеме носителя, молибден – на поверхности	[53]
2	Интеркаляционная модель	Промотор внедряется в октаэдрические пустоты между слоями MoS_2	[54, 55]
3	Модель контактного синергизма	Промотор располагается отдельно от MoS_2 , но в близком контакте. Синергизм обусловлен спилловером водорода с промотора на MoS_2	[56–58]
4	Модель $\text{Ni}(\text{Co})\text{MoS}$	Промотор определенным образом декорирует ребра частиц MoS_2	[59–61]
5	Реберно-обручевая модель	Промотор декорирует ребра MoS_2 с образованием активных центров «Rim» (гидрирование и гидрогенолиз) и «Edge» (гидрогенолиз)	[62, 63]
6	Модель сульфидного биметаллического соединения	Активная фаза – единая система MoS_2 и локализованного в боковой грани промотора, что приводит к образованию электронейтральной макромолекулы	[64]
7	Динамическая модель	Промотор перемещается синхронно с атомами серы с одного ребра MoS_2 на другое с одновременным формированием вакансий	[65, 66]

Активную Ni(Co)MoS фазу можно разделить на 2 типа в зависимости от взаимодействия металл-носитель (рисунок 1.5) [51, 59, 67]:

I тип. Частично сульфицированная фаза. Ограничения перехода в сульфидное состояние связаны с тем, что частицы активного компонента прочно связаны с носителем посредством ковалентной связи Mo–O–Al. Полученные частицы – монослойные и, как принято считать, малоактивные [38, 51, 68];

II тип. Полностью сульфицированная фаза. В этом случае наблюдается формирование полислойных частиц MoS₂. Предполагается, что между слоями активного компонента, а также между активным компонентом и носителем возникают не прочные ковалентные связи, а Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия [38, 51, 68].

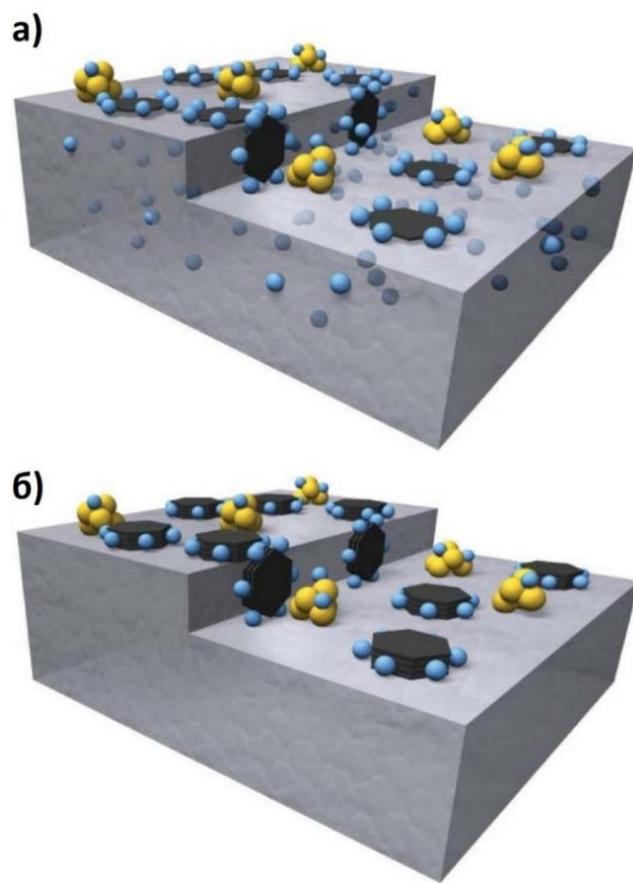


Рисунок 1.5 – Схематическая модель поверхности Ni(Co)Mo(W)S катализатора, содержащего преимущественно активную фазу типа I (а) и типа II (б). Черные шестиугольники: Mo(W)S₂, синие шары: Ni(Co), желтые шары: S. Адаптировано из [69]

В работе Okamoto и соавторов [67] был также предложен третий тип полностью сульфицированной активной фазы, в котором между атомами кобальта (или никеля) присутствуют дополнительные мостиковые связи. Однако данный тип фазы достаточно сложно установить: в работах других исследователей не приводились данные, подтверждающие эти открытия.

Морфология NiMoS и CoMoS фаз несколько отличается (рисунок 1.6) [70]. Для CoMoS фазы II типа, то есть в случае, когда взаимодействие активного компонента с носителем минимально, морфология нанокристаллитов является гексагональной. NiMoS фаза, в свою очередь, имеет деформированную гексагональную морфологию.

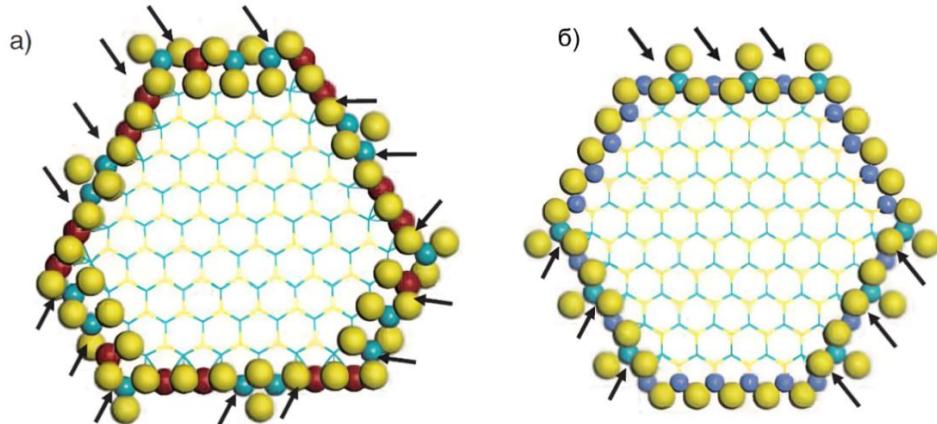


Рисунок 1.6 – Оптимальный кристаллит NiMoS (а) и оптимальный кристаллит CoMoS (б). S: желтые шары, Mo: бирюзовые шары, Ni: красные шары, Co: сиреневые шары. Смешанные центры (указаны стрелками) содержат один атом Mo вблизи одного атома промотора [70]

В настоящее время общепризнано, что реакции прямого обессеривания и гидрирования происходят на двух краях кластера Ni(Co)MoS: M-крае, ограниченном атомами молибдена, и S-крае, ограниченном атомами серы (рисунок 1.7) [71]. Путь гидрирования предпочтителен на M-крае, в то время как путь прямого обессеривания – на S-крае [36, 72]. Атомы Ni преимущественно локализуются на M-крае, обеспечивая более высокую селективность гидрирования, а атомы Co, в свою очередь, – на S-крае, ответственном за обессеривание [70].

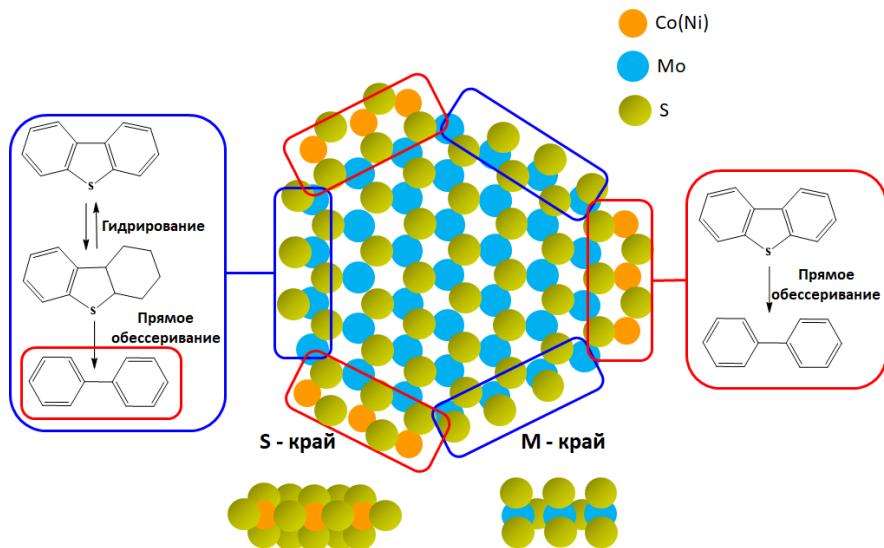


Рисунок 1.7 – Модель Ni(Co)MoS фазы [73]

Важным условием при приготовлении катализаторов гидроочистки является оптимальное мольное соотношение металлов Ni(Co)/Mo в активной Ni(Co)MoS фазе. Согласно исследованиям, приведенным в работе [70], более предпочтительное отношение Ni/Mo составляет 0.2, а Co/Mo – ближе к 0.3, что объясняется разным количеством доступных позиций. Из-за большего размера атома Ni и более сильного взаимодействия с MoS₂ оптимальное заполнение ниже, чем в случае с Co. При больших содержаниях в обоих случаях увеличивается доля индивидуальных сульфидов.

Классификация Ni(Co)MoS фазы по типам условна, поскольку обычно в катализаторе присутствуют все типы фаз в различных соотношениях, и помимо выше упомянутых могут быть образованы фазы смешанного типа. Для получения высокоактивных катализаторов необходимо, чтобы активный компонент в основном представлял собой активную Ni(Co)MoS фазу типа II. Для ее получения, как правило, прибегают к методикам синтеза, направленным на минимизацию химического взаимодействия с носителем, таким как введение в пропиточный раствор хелатирующих агентов, комплексообразователей и модификаторов, и последние, в свою очередь, также вводятся в состав носителей [74–79].

1.5 Носитель катализаторов гидроочистки

Оксид алюминия является наиболее распространенным носителем катализаторов нефтепереработки ввиду его оптимальных кислотных, текстурных и прочностных характеристик. В качестве носителя катализаторов гидроочистки обычно используют гамма-фазу оксида алюминия. Это обусловлено рядом его физико-химических свойств:

1. Амфотерность. Амфотерные свойства оксида алюминия проявляются в процессе всего синтеза катализатора как на стадии пропитки, так и на стадии термообработки. Амфотерность позволяет адсорбировать на поверхность γ -Al₂O₃ как отрицательно заряженные, так и положительно заряженные комплексы активных металлов в зависимости от pH раствора [80].

2. Термическая стабильность в процессе гидроочистки [47, 81].

3. Возможность получения носителя и, соответственно, катализатора с оптимальными для гидроочистки текстурными характеристиками, формой и размером гранул. Текстура и форма гранул катализатора обеспечиваются носителем, поэтому в первую очередь для переработки тяжелой фракции ВГО и ПДФ необходим носитель с объемом пор $> 0.5 \text{ см}^3/\text{г}$ и удельной площадью поверхности $> 200 \text{ м}^2/\text{г}$ [78].

Химия поверхности γ -Al₂O₃ достаточно хорошо изучена. В процессе термообработки оксида алюминия при 500 °C и выше (дегидроксилирование) происходит образование на его поверхности координационно-ненасыщенных центров (КНЦ) – ионов алюминия (кислоты Льюиса) и кислорода (основания Льюиса) [82] (рисунок 1.8). На дегидроксилированной

поверхности Al_2O_3 каждая OH-группа связывается с катионами алюминия, которые могут находиться в координации IV (тетраэдр) и/или VI (октаэдр). Разнообразие возможных сочетаний связей OH-групп с Al^{3+} дает многообразие типов гидроксильных групп (рисунок 1.8) [81–83]. Так, терминальная гидроксильная группа, связанная с Al^{IV} (тип I), является наиболее основной, в то время как мостиковая гидроксильная группа, находящаяся между Al^{IV} и Al^{VI} (тип II), является наиболее кислой.

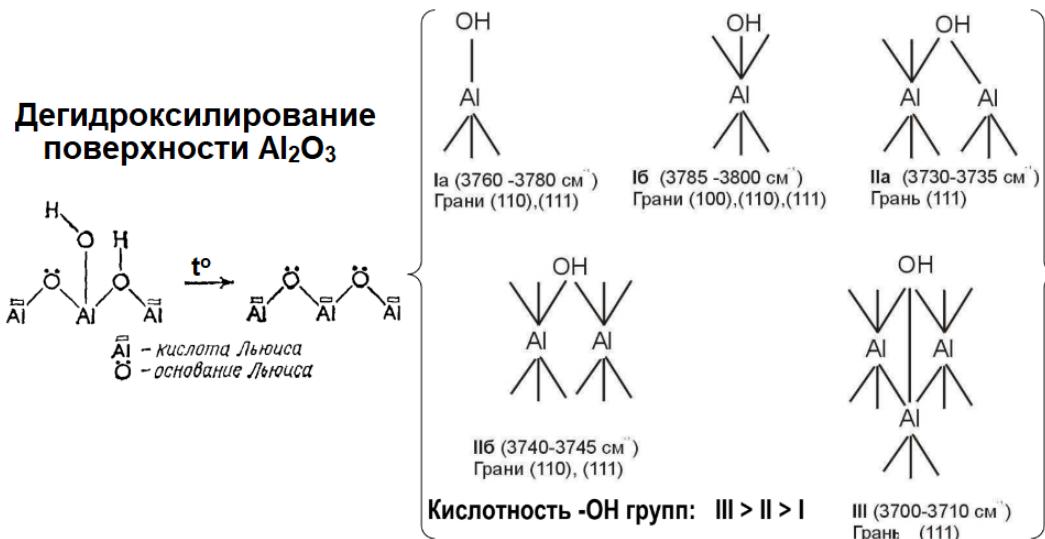


Рисунок 1.8 – Дегидроксилирование поверхности Al_2O_3 (слева). Типы гидроксильных групп на дегидроксилированной поверхности Al_2O_3 (справа) [84]

Считается, что Льюисовские кислотные центры (ЛКЦ) образуются при дегидроксилировании поверхности Al_2O_3 . Сила ЛКЦ зависит от координации алюминия. Различают три типа ЛКЦ: слабые, средней силы и сильные, которые соответствуют трем возможным координационным состояниям Al^{3+} . Пяти-координированные (октаэдрические с одним свободным КНЦ) ионы Al^{3+} относятся к слабым ЛКЦ, трех- (тетраэдрические с одним свободным КНЦ или октаэдрические с тремя свободными КНЦ) и четырех-координированные ионы Al^{3+} – к сильным ЛКЦ и ЛКЦ средней силы соответственно [85–87]. Трехкоординированный Al^{3+} образуется в результате удаления OH-групп I типа, пятикоординированный Al^{3+} – при удалении OH-групп III типа (рисунок 1.8).

Кислотные центры непосредственно влияют на протекание реакций гидроочистки. Наличие кислотных центров в составе носителя обеспечивает кислотность катализатора на основе этого носителя. Так, ЛКЦ влияют на КНЦ активного компонента (атомы молибдена), которые выступают в роли центров адсорбции гетероатомных соединений, что способствует интенсификации реакций ГОС и ГДА [88, 89]. Однако, сильные ЛКЦ увеличивают взаимодействие активного компонента с носителем, что приводит к снижению каталитической активности и необходимости регулирования кислотности носителя [90, 91]. Кислотность

алюмооксидного носителя может регулироваться либо путем изменения условий его приготовления, либо путем введения в его состав модифицирующих агентов, способных привнести новые кислотные центры или уменьшить концентрацию собственных кислотных центров носителя [92–96]. Варьируя кислотные характеристики, можно либо изменять взаимодействие активный компонент/носитель, либо создавать новые кислотные центры в составе носителя, которые также могут облегчать протекание целевых реакций гидроочистки [9, 97].

1.5.1 Синтез псевдобемита – предшественника алюмооксидного носителя катализатора гидроочистки

Гамма-фазу оксида алюминия получают при прокаливании бемита (окристаллизованный моногидроксид алюминия) или псевдобемита (микрокристаллический, плохо окристаллизованный бемит) (рисунок 1.9). Самым распространенным предшественником γ - Al_2O_3 , используемым в приготовлении катализаторов гидроочистки, является псевдобемит, представляющий собой гидратированный оксигидроксид алюминия, который может быть легко синтезирован и диспергирован для получения неагломерированных наноразмерных частиц [98]. Общая формула псевдобемита: $\text{AlO}(\text{OH}) \times \text{xH}_2\text{O}$ ($\text{x} = 1.5 - 2$).

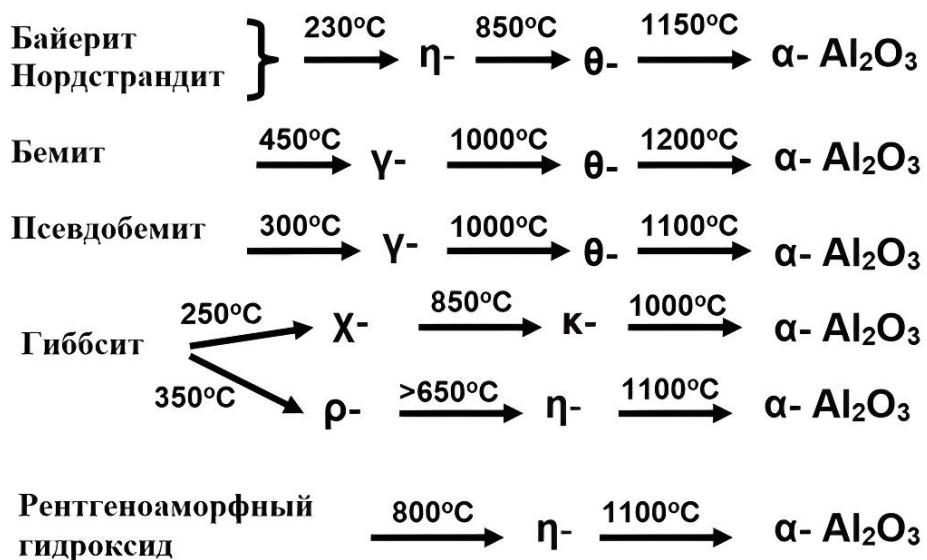
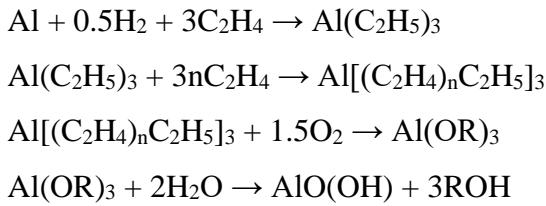


Рисунок 1.9 – Схема превращения оксидов и гидроксидов алюминия [82, 99]. На схеме указаны примерные температуры превращений

Псевдобемит можно синтезировать следующими способами:

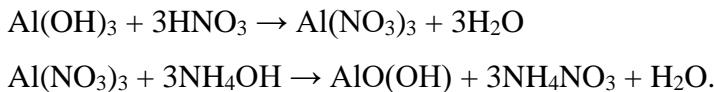
1. Гидролиз алкоголятов (процессы Ziegler ALFOL и Sasol) – золь-гель метод. Данная технология позволяет контролировать содержание примесей, что приводит к получению бемитов или псевдобемитов высокой чистоты без дополнительных стадий очистки. Основной реакцией

этого процесса является реакция Циглера, при этом получаемый гидроксид алюминия является побочным продуктом:



Однако, данный метод является экономически невыгодным ввиду высоких затрат на металлический алюминий и спирт [100, 101].

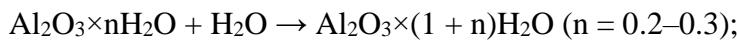
2. Переосаждение гиббсита. В зависимости от условий процесса, можно получить не только псевдобемит, но и другие гидроксиды алюминия разной морфологии и текстуры. Различают кислотное (из кислых растворов солей алюминия, таких как нитраты и сульфаты) и алюминатное (из алюминатных растворов) осаждение. Наибольшее распространение приобрела нитратная технология:



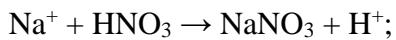
В ходе реакции на 1 моль получаемого продукта расходуется 3 моля азотной кислоты и 3 моля водного аммиака, что впоследствии при промывке свежеосажденного bemита от нитрата аммония и других примесей приводит к образованию химически загрязненных стоков в больших количествах [87, 102]. Следует также отметить в продуктах реакции образование большого количества нитрата аммония, который необходимо удалять, прибегая к сложным технологическим процедурам, таким как центрифугирование.

3. Гидратация продукта быстрой термической обработки гиббсита (технология центробежной термической активации, ЦТА) [103]. В данном методе синтеза гиббсит путем активации переходит в аморфный продукт, который обладает высокой реакционной способностью, а также развитой удельной площадью поверхности. Приготовление псевдобемита, согласно данной технологии, можно разделить на 5 стадий [103]:

1) гидратация продукта быстрой термической обработки гиббсита (продукта ЦТА) в слабокислой среде:

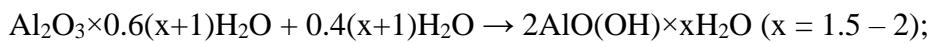


2) отмывка гидратированного продукта от примесей натрия:



3) разделение жидкой и твердой фазы на фильтре;

4) гидротермальная обработка твердой фазы, отделенной на фильтре, водным раствором кислоты в автоклаве:



5) распылительная сушка псевдобемитсодержащей суспензии, в ходе которой происходит разделение твердой и жидкой фаз.

Метод гидротермального синтеза псевдобемита из продукта ЦТА является наиболее экологичным из-за существенно меньшего количества вредных стоков. В настоящее время в сфере промышленности экологический аспект выходит на первый план, в том числе в области приготовления алюмооксидных носителей и катализаторов на их основе. В связи с этим данный метод является перспективным для использования в промышленности с точки зрения его высокоэкологичной технологии.

1.5.2 Приготовление гранулированного алюмооксидного носителя

Наиболее распространенный способ лабораторного и промышленного приготовления гранулированного γ - Al_2O_3 из псевдобемита включает следующие стадии [78]:

- 1) пептизация/пластификация порошка псевдобемита водным раствором пептизирующей/пластифицирующей добавки до получения формовочной пасты;
- 2) продавливание готовой пластичной массы в плунжерном экструдере через отверстия фильтры в виде трилистника с диаметром сечения гранул не более 1.5 мм;
- 3) сушка экструдатов при 100–120 °C, в ходе которой удаляется физически адсорбированная вода, и последующий разлом экструдатов на гранулы;
- 4) прокаливание гранул при 500–700 °C, при котором происходит фазовый переход псевдобемита в γ - Al_2O_3 , а также удаление пептизирующей/пластифицирующей добавки [81].

Важными параметрами при приготовлении носителя являются количество и тип пептизатора или пластификатора, время смешения, влажность получившейся пасты, давление формования, форма и размер гранул и условия термической обработки. Среди приведенных условий выбор пептизатора или пластификатора и его количества будет оказывать наибольшее влияние на свойства получаемых носителей. По природе своего воздействия пластификаторы и пептизаторы будут определять взаимодействие между частицами псевдобемита. Это, в свою очередь, определяет расположение частиц псевдобемита относительно друг друга, что приводит к различиям в текстурных характеристиках получаемых образцов. Так, в работе [78] было показано, что использование раствора азотной кислоты в качестве пептизирующего агента обеспечивает преобладание пор диаметром 7–13 нм. Авторы также установили, что применение аммиачного раствора в качестве пластификатора способствует формированию пор диаметром 13–50 нм. Изменения в пористой текстуре будут влиять на механическую прочность образцов. Чем шире получаемые поры, тем менее прочным становится носитель. Однако необходимо учитывать, что воздействия пептизатора или пластификатора также сильно зависят от того, каким методом был получен псевдобемит, так как параметры частиц порошка псевдобемита

также сильно влияют на получающиеся текстурно-прочностные свойства [104]. Ранее было показано, что для псевдобемита, полученного из продукта ЦТА, использование водного раствора аммиака позволяет получать объем пор существенно выше в сравнении с пластификацией различными кислотами или органическими агентами [105]. Данный эффект обусловлен тем, что в кислой среде адсорбирующиеся анионы в большей степени образуют двойные электрические слои, приводя к пептизации частиц меньшего размера, которые далее формируют более плотные структуры. При этом распределение пор мономодальное с преимущественным диаметром пор 7–10 нм, однако суммарный объем получающихся мезопор достаточно мал из-за плотной упаковки частиц. В случае пластификации аммиаком ионы NH_4^+ слабее экранируют заряд, происходит преимущественное образование сольватно-гидратных оболочек с сохранением агломератов. Однако сформированная сольватно-гидратная оболочка приводит к отталкиванию частиц псевдобемита друг от друга и к уширению формирующихся мезопор. При этом суммарный объем пор будет выше в сравнении со случаем пластификации с азотной кислотой. Таким образом, свойства носителя можно изменять за счет варьирования параметров его приготовления в зависимости от требований и ожидаемых эффектов. Учитывая увеличивающуюся долю крупных ароматических молекул в сырье, в настоящее время более распространено использование аммиачного раствора в качестве пластифицирующего агента.

1.6 Модификация алюмооксидного носителя

Многочисленные исследования по введению модификаторов различной природы в состав алюмооксидных носителей показали, что в зависимости от типа модификатора и его количества могут происходить изменения текстурно-прочностных и кислотных характеристик носителя и, соответственно, катализатора. Формирование пористой структуры носителя начинается на стадии пластификации и заканчивается на стадии термообработки. Как уже упоминалось выше, в зависимости от морфологии частиц псевдобемита, типа и количества пластифицирующего агента, возможно варьировать расположение частиц псевдобемита относительно друг друга и тем самым изменять текстурные характеристики получаемого носителя. При введении модифицирующих агентов на стадии синтеза псевдобемита можно ожидать изменения морфологии частиц псевдобемита и их взаимодействия на стадии пластификации, а также формирования новых соединений в составе псевдобемита и далее носителя. Кислотные свойства носителя могут меняться за счет образования новых кислотных центров, участвующих в реакциях гидроочистки, либо за счет блокировки основных гидроксильных групп оксида алюминия, ответственных за сильное связывание с активным компонентом, что в дальнейшем способствует формированию высокоактивной $\text{Ni}(\text{Co})\text{MoS}$ фазы типа II [97, 106–110].

Наиболее распространенными модификаторами катализаторов гидроочистки являются бор и кремний. Согласно литературным данным, при введении бора в состав алюмооксидных носителей наблюдается уменьшение количества ЛКЦ и формирование новых типов центров – БКЦ [9, 79]. Формирование БКЦ может позитивно сказываться на катализе за счет изомеризации метильных групп, находящихся вблизи атома S, ароматических серосодержащих соединений, например, 4,6-ДМДБТ, что облегчает реакцию ГОС благодаря улучшению доступа к атому серы [97, 111]. Согласно [79], введение минимум 1 % масс. бора приводит к улучшению активности СоMo-катализатора в ГОС и ГДА. В случае кремния отмечается, что введение небольшого количества кремнийсодержащих соединений может уменьшить Льюисовскую кислотность получаемых носителей, а при больших содержаниях кремния может также происходить образование новых кислотных центров, таких как БКЦ [112], причем в обоих случаях отмечается увеличение активности в целевых реакциях гидроочистки.

К другим часто используемым модификаторам можно отнести лантан и цирконий. Лантан по своим свойствам существенно отличается от Si и B, так как является f-элементом и имеет возможность к переносу и обмену электронов в процессе катализа. Al-Fatesh A.S. и др. [113] показали, что пропитка оксида алюминия нитратом лантана увеличивает основность носителя и снижает коксуюемость катализатора в процессе гидроочистки. Поэтому модифицирование лантаном представляет интерес в связи с его потенциальным вкладом в основные свойства катализатора и способностью участвовать в процессах переноса электронов, что в совокупности должно влиять на протекание процессов гидроочистки. Цирконий является уникальным модификатором, так как генерирует новые кислотные центры, способствующие увеличению активности катализаторов в удалении гетероатомных молекул [15, 16].

При модифицировании носителя важно подобрать такой способ введения, при котором будут обеспечиваться улучшенные кислотные, морфологические и текстурные характеристики, определяющие каталитические свойства катализатора гидроочистки. На практике введение модификаторов осуществляется следующими способами:

- 1) на стадии приготовления пропиточного раствора;
- 2) отдельной пропиткой готового оксида алюминия;
- 3) на стадии синтеза предшественника оксида алюминия – псевдобемита;
- 4) на стадии пластификации/пептизации псевдобемита.

Введение модификаторов в пропиточный раствор или пропиткой готового носителя нежелательно в связи с тем, что это требует проведения дополнительных стадий прокаливания для закрепления модификатора. Метод модификации псевдобемита не требует проведения дополнительных технологических стадий и имеет преимущество с точки зрения проявляемых эффектов даже при малых количествах добавки. Несмотря на обширную базу данных

исследований алюмооксидных носителей, сравнительных исследований по введению модификаторов на стадии синтеза псевдобемита не проводилось. Имеющаяся информация по модифицированию псевдобемита в основном относится к методикам синтеза, которые не могут быть перенесены на промышленное производство. В отношении метода получения псевдобемита из продукта ЦТА, информация о введении модификаторов на стадии гидротермальной обработки (т.е. на стадии получения самого псевдобемита) ранее отсутствовала. Также остается спорным вопрос об оптимальном модифицирующем агенте, поэтому необходимо изучить влияние модифицирования псевдобемита наиболее распространенными добавками и рассмотреть, изменение каких характеристик будет более значимым с точки зрения физико-химических и катализитических свойств.

1.6.1 Модифицирование катализаторов кремнием

Одним из наиболее распространенных модификаторов для регулирования кислотности катализатора является кремний. В качестве источника кремния обычно используют такие добавки, как кристаллические цеолиты и аморфные алюмосиликаты (AAC). Ferraz и др. [114] сравнили катализаторы на основе оксида алюминия, AAC (40 % масс. SiO_2) и Al_2O_3 +30 % масс. цеолита USY и установили, что кремнийсодержащие носители обеспечивают значительно более высокую активность катализаторов в гидрировании ароматических соединений, что вызвано появлением более сильных кислотных центров. Однако, их использование в качестве компонентов катализаторов гидроочистки нежелательно, поскольку они могут привнести избыточную кислотность, ускоряя побочные реакции крекинга и коксования, поэтому предпочтительнее использовать другие предшественники кремния [112].

Кремнийсодержащие соединения зачастую наносятся на готовый носитель методом пропитки и гораздо реже вводятся на стадии синтеза Al_2O_3 [4, 8, 115–118]. При этом также отмечается изменение кислотных характеристик. Например, в работах [115, 119, 120] использовали метод жидкофазного осаждения тетраэтилортосиликата (ТЭОС, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) на оксид алюминия и наблюдали уменьшение количества ЛКЦ по сравнению с немодифицированным оксидом алюминия, а изменений Бренстедовской кислотности не было отмечено. В работах [121, 122] использовали метод химического осаждения из газовой фазы тетраметоксисилана ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$) на готовый $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, наблюдая образование слабых БКЦ на монослое диоксида кремния. Leyva и др. [123] синтезировали носитель $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом золь-гель осаждения оксидов алюминия и кремния и установили, что такие носители имеют более высокую кислотность в сравнении с оксидом алюминия. В работе Rayo P. и др. [4] кремний в количестве 5 % масс. вводили двумя способами: пропиткой оксида алюминия раствором ТЭОС и смешением бемита с раствором ТЭОС в изопропаноле. Авторы установили снижение

реакционноспособных OH-групп оксида алюминия в обоих случаях, что способствовало уменьшению взаимодействия активный компонент-носитель. Таким образом, было обнаружено, что введение кремния в бемит способствует достижению оптимальной кислотности для проведения целевых реакций гидроочистки.

Введение кремния приводит к изменению текстурных характеристик получаемых катализаторов. Известно, что алюмосиликаты и цеолиты обладают более высокой удельной площадью поверхности и объемом пор по сравнению с оксидом алюминия [114, 124]. В связи с этим можно ожидать, что введение кремнийсодержащих соединений наподобие AAC в состав носителя будет приводить к формированию более развитой пористой структуры и способствовать равномерной локализации частиц активного компонента по поверхности носителя, тогда как формирование пор большего размера облегчит доступ молекул сырья к активным центрам.

Учитывая значимое влияние кремния на текстурно-прочностные и кислотные характеристики получаемых катализаторов, активность катализаторов гидроочистки в целевых реакциях также изменяется. В ряде работ было отмечено улучшение активности в реакциях гидроочистки при введении кремния [4, 8, 112, 115, 116, 123]. Модифицирование алюмооксидного носителя SiO_2 способствует повышению активности катализаторов в реакциях гидрирования, что подтверждается в работе [115], где показано увеличение превращения 4,6-ДМДБТ и карбазола по пути гидрирования ароматического кольца. Авторы связывают полученные эффекты с более высокой степенью сульфидирования, достигаемой за счет снижения взаимодействия активного компонента с носителем при введении кремния. Улучшение степени сульфидирования, в свою очередь, приводит к формированию большего количества активной $\text{Ni}(\text{Co})\text{MoS}$ фазы. Согласно [115, 116], введение SiO_2 приводит к увеличению количества слоев и длины частиц сульфидного активного компонента, что положительно оказывается на активности катализатора в ГОС и ГДА, поскольку крупные серо- и азотсодержащие молекулы в составе ВГО легче адсорбируются на таких частицах активной фазы. Большее число слоев активного компонента способствует увеличению гидрирующей активности ароматических серо- и азотсодержащих соединений, которые взаимодействуют в течение реакции с более, чем одним активным центром [115].

Таким образом, использование кремния в качестве модификатора алюмооксидного носителя позволяет изменять физико-химические свойства катализатора гидроочистки. Основная особенность заключается в изменении кислотных и текстурных характеристик носителя и катализатора, что приводит к изменению взаимодействия активных металлов с носителем и, как следствие, к увеличению активности катализатора в целевых реакциях. Предложенные в литературе методы добавления Si требуют дополнительных технологических

стадий и использования дорогостоящих реагентов, что требует поиска альтернативных источников и способов введения модификатора. В связи с этим изучение способа введения кремния на стадии гидротермального синтеза псевдобемита является актуальным направлением, поскольку метод отличается простотой, технологичностью и доступностью.

1.6.2 Модификация катализаторов бором

Введение бора в состав катализаторов гидроочистки приводит к снижению взаимодействия носителя с активным компонентом, вызванному блокировкой основных OH-групп оксида алюминия путем образования связей Al–O–B–O–Al [125]. При этом происходит уменьшение концентрации ЛКЦ и формирование БКЦ различной силы, которые ответственны за изомеризацию ароматических сернистых соединений, содержащих метильные группы в качестве заместителей, таких как 4,6-ДМДБТ [126–129]. Установлено, что сформированные БКЦ представляют собой B–OH группы, которые, в свою очередь, образованы за счет протонирования поверхностных тетрагональных частиц оксида бора (BO₄)⁵⁻ [78]. Таким образом, введение бора делает возможным еще один маршрут при гидроочистке – изомеризацию алкильных заместителей 4,6-ДМДБТ, облегчая доступ активных центров катализатора для атома серы за счет снятия стерических затруднений (рисунок 1.10).

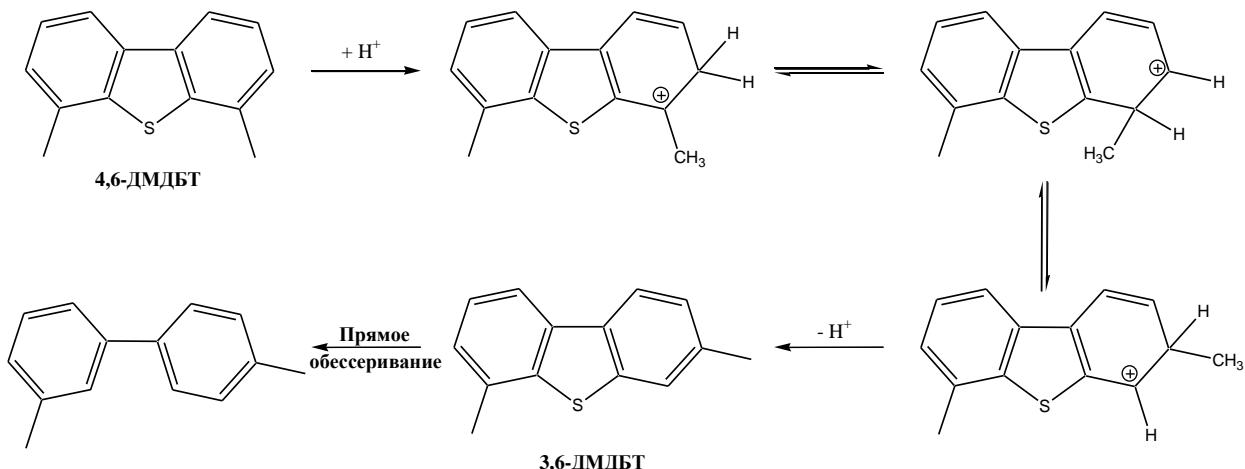


Рисунок 1.10 – Превращение 4,6-ДМДБТ с дополнительным протеканием реакции изомеризации метильных групп. Адаптировано из [127]

Изменение кислотных свойств носителя за счет добавки бора приводит к более дисперсному распределению активных металлов по поверхности катализаторов на стадии пропитки и сушки [130, 131], что закономерно вызывает увеличение дисперсности частиц активного компонента на стадии сульфидирования с формированием более коротких и преимущественно моно- и двухслойных пакетов активной фазы [9]. Кроме того, введение бора способствует изменению текстурных характеристик носителя и катализатора. В работе [132] было установлено, что введение бора приводит к снижению значений удельной площади

поверхности и объема пор при значительном увеличении кислотности образца. Однако, Dubois J.-L. и др. обнаружили, что введение бора в малых количествах (< 3.7 % масс.) способствует увеличению площади поверхности и прочности алюмооксидного носителя [5].

Борсодержащие соединения обычно вводят на стадии синтеза носителя [6, 79], до нанесения активных металлов [9, 11, 133], одновременно с активными металлами [134, 135] или после них [136]. В качестве источника бора обычно используют борную кислоту [136]. В работе [9] при введении бора пропиткой Al_2O_3 наблюдалось улучшение в гидрообессеривании 4,6-диметилдибензотиофена, тогда как в работе [134] введение бора одновременно с раствором активного компонента приводило к улучшению каталитической активности в гидродаэзотировании вакуумного газойля. Согласно результатам, представленным в работе [79], при введении бора в количестве 2 % масс. на стадии формования носителя растут активности СоMo-катализатора в ГОС и ГДА дизельного топлива. Klimov O.V. и др. провели сравнение двух методов введения бора в состав СоMo-катализатора: на стадии формования носителя и в пропиточный раствор, содержащий активные металлы и лимонную кислоту [137]. Согласно полученным результатам, активность в ГОС и ГДА дизельного топлива выше для катализаторов, приготовленных введением бора в пропиточный раствор, что авторы связывали с преимущественным расположением бора на поверхности частиц оксида алюминия. Авторы также обнаружили, что активность в ГОС и ГДА дизельного топлива возрастает с увеличением содержания бора в катализаторах (до 2 % масс.), что обусловлено ростом содержания активной СоMoS фазы (64.1 ат.%) и длины частиц СоMoS (3.13 нм). В работе [6] было обнаружено, что увеличения активности СоNiMoP катализатора в целевых реакциях гидроочистки вакуумного газойля можно добиться при меньшем содержании бора, когда модификатор добавляют в псевдобемит. Так, катализатор, в который бор был добавлен на стадии синтеза псевдобемита в количестве 0.73 % масс., показал наилучшую активность.

Таким образом, интересной особенностью бора, в первую очередь, является привнесение БКЦ, открывающих новые маршруты реакций гидроочистки – изомеризацию положения алкильных групп типичных труднопревращаемых серосодержащих соединений.

1.6.3 Модификация катализаторов лантаном

Лантан, как редкоземельный f-элемент, содержит электроны на внешнем энергетическом уровне и имеет возможность к переносу и обмену электронов в процессе катализа. Эти электроны могут сыграть особую роль при модификации алюмооксидных носителей La-содержащими соединениями. Например, в работе [13] обнаружили, что частицы La, присутствующие на поверхности катализатора NiMo/ Al_2O_3 , могут отдавать электроны оксидам никеля или молибдена, что способствует увеличению количества краевых и угловых атомов молибдена в

кристаллитах MoS_2 и, как следствие, повышению гидрообессеривающей активности. Также известно, что La_2O_3 является слабым основанием Льюиса [13, 138–141]. Добавление La к $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ снижает собственную Льюисовскую кислотность оксида алюминия, превращая их в новые более слабые ЛКЦ, что также может влиять на ход реакций [142, 143].

Обычно лантансодержащие соединения вводят на стадии синтеза алюмооксидного носителя, пропиткой готового $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также в пропиточный раствор [12–14, 113, 142, 143, 144, 145]. В качестве источника модификатора обычно используют нитрат лантана, который добавляют пропиткой готового носителя. Согласно литературным данным, при введении нитрата лантана в носитель отмечается формирование крупных частиц оксида лантана, что приводит к снижению площади поверхности носителя [142, 146–149]. Del Angel G. и др. связывают уменьшение площади поверхности носителя с уплотнением структуры оксида алюминия за счет включения лантана в поверхность [150]. Авторы утверждают, что встраивание лантана в решетку оксида алюминия способствует получению модифицированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, стабильного при высоких температурах. Yang R. и др. [12] показали, что введение 1 % масс. La в гранулированный оксид алюминия путем пропитки приводит к предотвращению переноса никеля в структуру оксида алюминия и, следовательно, препятствует образованию неактивных алюминатов никеля. Al-Fatesh A.S. и др. показали, что пропитка оксида алюминия нитратом лантана повышает основность носителя и уменьшает закоксовывание катализатора за счет блокировки сильных кислотных центров [113]. Снижение коксообразования закономерно должно привести к увеличению стабильности работы катализатора гидроочистки. Cut J.-W. и др. обнаружили, что при введении лантана пропиткой в количестве 5 % масс. активность Mo-катализатора в гидрообессеривании тиофена снижается, однако дальнейшее добавление модификатора до 20 % масс. приводит к увеличению активности в ГОС [144]. Авторы объясняют данный эффект тем, что при низких содержаниях La на поверхности Al_2O_3 формируется мономолекулярный слой оксида лантана, а при высоких концентрациях модификатора образуется дополнительный верхний слой оксида лантана, подвергающийся сульфидированию и в большей степени взаимодействующий с молибденом. Кроме того, снижается выход продуктов побочной реакции крекинга, что авторы связывают с основным характером оксида лантана, который нейтрализует кислотные центры оксида алюминия. В работе [14] при введении 1 % масс. лантана на стадии гидротермального синтеза псевдобемита наблюдали улучшение активности СоМо-катализатора в ГОС дизельного топлива за счет снижения взаимодействия активного компонента с носителем и увеличения содержания псевдобемитной фазы со снижением доли «аморфной» составляющей. Авторы также отмечают образование изолированных катионов лантана, равномерно диспергированных по поверхности оксида алюминия, без образования агломератов. Введение до 0.7 % масс. La в пропиточный раствор приводит к увеличению более чем на 80 % константы

скорости реакции ГОС, а также к небольшому росту активности в гидрировании 4,6-ДМДБТ для NiMo-катализатора по сравнению с немодифицированным образцом [13]. Для тех же образцов также отмечается увеличение длины слоя и количество слоев активного компонента.

Таким образом, модификация катализаторов гидроочистки лантаном может изменять их кислотно-основные свойства, привнося основность, а также влиять на ход целевых реакций гидроочистки за счет их способности отдавать электроны. Имеющийся в литературе наиболее распространенный способ введения La, пропитка готового алюмооксидного носителя, требует использования дополнительной стадии синтеза, тогда как метод модификации лантаном на стадии гидротермального синтеза псевдобемита позволит избегать дополнительных стадий приготовления модифицированных носителей, например прокаливания [14].

1.6.4 Модификация катализаторов цирконием

Отличающимся кислотно-основными свойствами от вышеописанных модификаторов является цирконий. Как известно, оксид циркония представляет собой амфотерный носитель, обладающий как кислотными, так и основными свойствами [151]. Цирконий может генерировать новые кислотные центры различной природы, ответственные за удаление гетероатомных соединений [152]. В работе [16] установили, что модификация оксида алюминия ZrO_2 увеличивает плотность кислотных центров почти в 2 раза. Однако ввиду того, что сам оксид циркония обладает низкой удельной площадью поверхности, его введение в Al_2O_3 приводит к уменьшению площади поверхности и, следовательно, к снижению концентрации кислотных центров на поверхности [16].

Цирконий вводят в носитель несколькими способами. В работах [16, 153, 154] Zr-содержащие носители получали методом осаждения. Для этого в смесь, состоящую из псевдобемита и воды, добавляли оксид-дихлорид циркония и осадитель. Полученную смесь перемешивали, фильтровали и подвергали термической обработке для получения носителя $Al_2O_3-ZrO_2$. Zhang D. и др. [154] обнаружили, что NiMo-катализаторы с содержанием ZrO_2 5 и 15 % масс. проявляют повышенную активность в ГОС и ГДА дизельного топлива. При этом наблюдалось увеличение количества БКЦ и ЛКЦ по сравнению с немодифицированным катализатором. Авторы утверждают, что в процессе гидроочистки ЛКЦ и БКЦ оказывают совместное влияние, при этом ЛКЦ способствуют насыщению ароматических колец, облегчая разрыв C-N связи на БКЦ. При этом также отмечали снижение взаимодействия носителя с активным компонентом.

Еще одним способом синтеза цирконийсодержащих носителей является золь-гель метод [151, 152, 155]. Согласно результатам работы [152], добавление циркония способствует улучшению активности катализаторов в ГОС, что авторы связывают с переносом электронов от

атомов, присутствующих в структуре диоксида циркония. В работе [17] модифицированный носитель получали методом физического смешения порошков Al_2O_3 и ZrO_2 и обнаружили, что при содержании в носителе 10 % масс. ZrO_2 увеличивается активность в ГОС и ГДА сырья, содержащего дибензотиофен (ДБТ) и соединения азота. Полученный эффект по мнению авторов возник за счет увеличения дисперсности активного компонента и уменьшения взаимодействия активного компонента с носителем. При этом количество кислотных центров катализатора снижалось (концентрация слабых кислотных центров уменьшилась на ~17 %, а сильных – на 5 %). Наблюдаемые тенденции закономерны с учетом того, что площадь поверхности катализатора уменьшилась на ~7 %.

Известен также подход по приготовлению смешанных носителей $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом комплексообразования-осаждения с использованием хлористого цирконила в качестве источника Zr и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [15]. По результатам тестирования в ГОС ДБТ СоMo-катализатор, нанесенный на носитель с 10 % масс. ZrO_2 , показал повышенную активность в сравнении с немодифицированным катализатором, что в исследовании объясняется большим количеством активных центров, вызванном формированием большего количества полислойных частиц активной CoMoS фазы. В работе [156] азотнокислый цирконил вводили на стадии пептизации псевдобемита. При введении ZrO_2 в количестве 5 % масс. и более уменьшается плотность слабых кислотных центров с последующим генерированием более сильных кислотных центров другого типа, а также увеличивается активность катализатора в гидрообессеривании.

Принципиальным отличием циркония от других модифицирующих агентов является способность генерировать новые кислотные центры, обеспечивающие протекание целевых реакций гидроочистки.

1.7 Заключение к главе 1

Гидроочистка дизельных фракций и вакуумного газойля является одним из ключевых технологических процессов на современных нефтеперерабатывающих заводах. Тенденции по вовлечению в переработку все более тяжелого сырья в совокупности с ростом требований к качеству товарных нефтепродуктов требуют постоянного развития $\text{Ni}(\text{Co})\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов гидроочистки. Для ГО ВГО зачастую используют послойную загрузку $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ / $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов или индивидуальную загрузку одного из данных катализаторов в зависимости от условий проведения процесса. Для ГО ПДФ выбор СоMo или NiMo системы зависит от давления, используемого в промышленном реакторе: СоMo/ Al_2O_3 катализаторы проявляют большую активность при давлениях ниже 5.0 МПа, в то время как $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ катализаторы наоборот используют при давлениях выше 5.0 МПа. Выбор катализатора зависит от углеводородного состава сырья и возможностей установки.

За последние несколько лет развитие катализаторов гидропроцессов шагнуло в сторону модифицированных систем. Одним из перспективных направлений исследовательских разработок является введение модифицирующих агентов на стадии синтеза алюмооксидного носителя. Введение модифицирующих агентов в алюмооксидный носитель, при котором не требуется использование дополнительных технологических стадий, возможно либо при синтезе предшественника оксида алюминия, либо при введении на стадии пластификации носителя. Обзор литературных данных показал, что в большинстве случаев при введении модификаторов на стадии приготовления формовочной пасты требуется ввести достаточно большое количество модифицирующего компонента для того, чтобы зафиксировать положительный эффект на свойства катализаторов. Тогда как введение на стадии синтеза псевдобемита может оказывать влияние даже при малых содержаниях модификатора.

Среди существующих методов синтеза псевдобемита интерес вызывает метод гидротермальной обработки продукта ЦТА гиббсита, который отличается существенно меньшим количеством стоков в сравнении с другими подходами. При таком методе синтеза привлекательным является введение модификатора на стадии гидротермального синтеза, на которой происходит формирование первичных и вторичных частиц псевдобемита. В таком случае можно ожидать, что введение модификатора будет оказывать влияние на формирование частиц псевдобемита и в дальнейшем изменять свойства алюмооксидного носителя и катализатора.

В отношении введения модификаторов различной природы на стадии синтеза псевдобемита в литературе представлено мало информации. Имеющиеся в открытых источниках данные в основном относятся к методам, которые не могут быть масштабированы на катализаторных производствах. Поэтому актуальной задачей является исследование модификации псевдобемита, полученного с использованием доступного для масштабирования гидротермального метода.

Среди представленной информации по модификаторам, введенным в псевдобемит, можно выделить кремний, который позволяет уменьшить Льюисовскую кислотность получаемого оксида алюминия и тем самым снизить взаимодействие активного компонента с носителем, что приводит к увеличению активности катализаторов. Снижение взаимодействия активный компонент/носитель может способствовать увеличению мест π -адсорбции для ароматических гетероатомных молекул сырья и тем самым улучшить гидрирующую функцию катализаторов. Поскольку NiMo системы проявляют более высокую активность в реакциях гидрирования, в научной литературе чаще описывают влияние модификации кремнием NiMo-катализаторов. Поэтому в первую очередь необходимо провести исследование влияния добавки кремнийсодержащего соединения на стадии гидротермального синтеза псевдобемита на свойства

NiMo/Al₂O₃ катализаторов гидроочистки. При этом необходимо выполнить сравнительное исследование по введению кремнийсодержащей добавки на стадии пластификации псевдобемита.

В связи с тем, что модификаторы, вводимые в катализаторы гидроочистки, не ограничиваются только кремнием, необходимо было провести оценку влияния добавления модификаторов различной природы на стадии синтеза псевдобемита. В качестве таких модификаторов были выбраны бор, лантан и цирконий, как наиболее часто используемые для улучшения свойств катализаторов гидроочистки. Ранее группой Климова в ИК СО РАН были проведены исследования по введению B и La в псевдобемит на стадии гидротермального синтеза. Однако представленные результаты позволяют сделать выводы о положительном влиянии на активность только в рамках варьирования одного модификатора. Кроме того, остаются неизвестными закономерности поведения модифицированных катализаторов в гидроочистке сырья различного состава. В данном случае для сравнения необходимо исследование модифицирования CoMo/Al₂O₃ катализаторов, так как они используются в процессах гидроочистки ВГО и ПДФ. Поэтому актуальной задачей является сравнительное исследование введения B, Si, La и Zr на стадии гидротермального синтеза псевдобемита на характеристики CoMo/Al₂O₃ катализаторов гидроочистки.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Используемые реагенты и материалы

Для приготовления псевдобемитов использовали следующие реагенты и материалы: продукт ЦТА (ТУ 2175-040-03533913-2007), азотная кислота («о.с.ч.», ГОСТ 4461-77), полиметилсилоксановая жидкость ПМС-50 (ГОСТ 13032-77), борная кислота («х.ч.», ГОСТ 9656-75), нитрат лантана («ч.д.а.», ТУ 6-09-4676-83), нитрат цирконила («ч.д.а.», ТУ 6-09-1406-76).

Для приготовления носителей применялись следующие реагенты и материалы: гидрозоль диоксида кремния Leiksil 15A (ТУ 2145-012-61801487-2014), аммиак водный («ч.», 25 %).

Для приготовления катализаторов применялись следующие реагенты и материалы: оксид молибдена («ч.д.а.», ТУ 6-09-4471-77), никеля (II) карбонат основный водный («о.ч.», ГОСТ 4466-78), лимонная кислота моногидрат («х.ч.», ГОСТ 3652-69), ортофосфорная кислота («ч.д.а.», ГОСТ 6552-80), диэтиленгликоль (марка А, ГОСТ 10136-77), аммония парамолибдат тетрагидрат («ч.д.а.», ГОСТ 3765-78), кобальта гидроксид («ч.», ТУ 2611-001-469133-78-2002).

2.2 Синтез, сульфидирование и тестирование $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, модифицированных кремнием на стадии гидротермального синтеза псевдобемита

2.2.1 Приготовление серии псевдобемитов, носителей и катализаторов для изучения влияния введения кремния в псевдобемит на стадии гидротермального синтеза на свойства $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов

Для синтеза псевдобемитов использовали продукт ЦТА, измельченный на планетарной мельнице.

Стадии приготовления псевдобемита:

1. Гидратация продукта ЦТА в растворе азотной кислоты (мольное отношение $\text{HNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.04$) при температуре 50 °C в течение 2 часов.
2. Отмывка дистиллированной водой гидратированного продукта ЦТА от примесей натрия и фильтрование продукта для разделения жидкой и твердой фаз.
3. Гидротермальная обработка твердой фазы раствором азотной кислоты (мольное отношение $\text{HNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.15$) в автоклаве.
4. Распылительная сушка коллоидного раствора, содержащего моногидрат оксида алюминия.

Для приготовления модифицированных псевдобемитов в качестве предшественника кремния использовали полидиметилсилоксан (ПДМС, ПМС-50), который был введен на стадии гидротермальной обработки (стадия 3) [157, 158]. Количество вводимого кремния в псевдобемит

варьировали так, чтобы молярные соотношения Si/Al составили 0.01, 0.015, 0.02 в конечных носителях, что соответствует содержанию Si в носителе: 0.5, 0.75, 1 % масс. Содержание кремния определяли методом рентгеновской флуоресценции с использованием калибровочной кривой, построенной по референсным образцам. Погрешность анализа составила 0.02 абс.%. В качестве образца сравнения использовали псевдобемит без добавления кремния ПБ-Si-0. Полученные псевдобемиты приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Обозначение приготовленных псевдобемитов, носителей и катализаторов с варьированием молярного соотношения Si/Al

Псевдобемит	Носитель	Катализатор	Молярное соотношение Si/Al
ПБ-Si-0	А	Н	0
ПБ-Si-0.01	А	Н	0.01
ПБ-Si-0.015	А	Н	0.015
ПБ-Si-0.02	А	Н	0.02

Синтез носителей (таблица 2.1) включал следующие стадии:

1. Пластификация псевдобемита водным раствором аммиака (0.09 моль NH₃/моль Al₂O₃).
2. Формование экструдатов на экструдере через фильтры с отверстиями в виде трилистника.
3. Сушка носителя при температуре 120 °C.
4. Разделение экструдатов на гранулы.
5. Прокаливание гранул носителя в муфельной печи при температуре 550 °C в течение 4 часов в потоке осушенного воздуха.

NiMo/Al₂O₃ катализаторы синтезировали методом вакуумной пропитки носителей избытком раствора, приготовленного одновременным растворением оксида молибдена, никеля (II) карбоната основного водного, ортофосфорной и лимонной кислот с последующим добавлением диэтиленгликоля (ДЭГ) при 70 °C и постоянном перемешивании до полного растворения твердых частиц [159]. После пропитки катализаторы подвергались термообработке при 120 °C в токе воздуха. Состав растворов был одинаковым для приготовления всех катализаторов. Полученные катализаторы содержали 15.0±0.2 % масс. Mo, 3.5±0.1 % масс. Ni и 1.2±0.1 % масс. Р. Далее образцы катализаторов обозначены как NiMo/Al-Si-x, где x – молярное соотношение Si/Al при введении кремния в псевдобемит (таблица 2.1). В качестве образца сравнения был приготовлен образец без модификатора – NiMo/Al-Si-0. Катализаторы представляли собой гранулы в виде трилистника длиной 8–10 мм с диаметром описанной окружности 1.5 мм.

2.2.2 Сульфидирование и тестирование катализаторов для исследования влияния введения кремния в псевдобемит на стадии гидротермального синтеза на свойства NiMo/Al₂O₃ катализаторов

Сульфидирование и тестирование катализаторов проводили в проточном трехфазном реакторе (внутренний диаметр 16 мм, длина 59 см) с неподвижным слоем катализатора. Для того, чтобы улучшить однородность распределения сырья, катализатор объемом 10 см³ загружали в среднюю часть реактора в смеси с инертным наполнителем в виде мелкодисперсного карбида кремния фракции F80 с размером зерен 0.15–0.3 мм в соотношении 1:1. В качестве нижнего слоя использовали крупнодисперсный карбид кремния фракции F14 1.0–2.3 мм, в качестве верхнего слоя – смесь мелко- и крупнодисперсного SiC.

Перед испытанием было проведено сульфидирование катализаторов прямогонной дизельной фракцией, содержащей сульфидирующй агент – диметилдисульфид (20 г ДМДС на 1л ПДФ), при следующих условиях: давление 3.8 МПа, объемное соотношение водород/сульфидирующя смесь 300 Нл/л, ОСПС 1.4 ч⁻¹ и ступенчатое повышение температуры (140, 240, 340 °C). Общая длительность сульфидирования составляла 26 часов. Данная методика является оптимизированной версией методики сульфидирования, описанной в работе [160].

Катализаторы были испытаны в гидроочистке прямогонного вакуумного газойля в следующих условиях: давление – 5.0 МПа, температура – 360, 375 °C, ОСПС – 1.0 ч⁻¹, объемное соотношение водород/сырье – 540 Нл/л. Длительность каталитического эксперимента составляла 116 часов. Условия процесса были выбраны на основе общепринятых параметров ГО сырья каталитического крекинга. В качестве исходного сырья использовали прямогонный вакуумный газойль, содержащий 0.85 % масс. S и 0.11 % масс. N). Остаточное содержание серы и азота в продуктах гидроочистки измеряли на приборе Xplorer-NS Analyzer (TE Instruments) методом окислительного сжигания проб с хемилюминесцентным (содержание N, стандарты ASTM D5762 и ASTM D4629) и ультрафиолетовым (содержание S, стандарт ASTM D5453) детектированием. Прецизионность анализа составила < 5 отн.%.

2.3 Синтез, сульфидирование и тестирование NiMo/Al₂O₃ катализаторов, модифицированных кремнием на стадии приготовления формовочной пасты оксида алюминия

2.3.1 Приготовление серии носителей и катализаторов для изучения влияния введения кремния в формовочную пасту оксида алюминия на свойства NiMo/Al₂O₃ катализаторов

Синтез носителей осуществлялся также, как описано в п. 2.2.1. Псевдобемит ПБ-Si-0 был использован для получения носителей, в которые кремний вводили на стадии пластификации псевдобемита водным раствором аммиака в количестве, требуемом для получения молярных

соотношений $\text{Si}/\text{Al} = 0.02, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16$, что соответствует содержанию $\text{Si} = 1, 2, 4, 6, 8 \%$ масс. в конечных носителях. В качестве предшественника кремния использовали кремнезоль Leiksil 15A, так как растворимость полидиметилсилоксана в растворе пластифицирующей добавки ограничена. Носители обозначены как AlSi_y , где y – молярное соотношение Si/Al при введении кремния в формовочную пасту (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Обозначение приготовленных носителей и катализаторов с варьированием молярного соотношения Si/Al

Носитель	Катализатор	Молярное соотношение Si/Al в носителе
A	N	0
$\text{AlSi}0.02$	$\text{NiMo}/\text{AlSi}0.02$	0.02
$\text{AlSi}0.04$	$\text{NiMo}/\text{AlSi}0.04$	0.04
$\text{AlSi}0.08$	$\text{NiMo}/\text{AlSi}0.08$	0.08
$\text{AlSi}0.12$	$\text{NiMo}/\text{AlSi}0.12$	0.12
$\text{AlSi}0.16$	$\text{NiMo}/\text{AlSi}0.16$	0.16

$\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы синтезировали по методике, описанной в п. 2.2.1. Обозначение полученных катализаторов приведено в таблице 2.2. Полученные катализаторы содержали $15.0 \pm 0.2 \%$ масс. Mo, $3.5 \pm 0.1 \%$ масс. Ni и $1.2 \pm 0.1 \%$ масс. P.

2.3.2 Сульфидирование и тестирование катализаторов для исследования влияния введения кремния в формовочную пасту оксида алюминия на свойства $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов

Методики сульфидирования и тестирования $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, отличающихся содержанием кремния, введенного на стадии формования носителя, аналогичны описанным в п. 2.2.2.

2.4 Синтез, сульфидирование, тестирование СоMo-катализаторов гидроочистки, приготовленных с использованием псевдобемитов, модифицированных Si, B, La, Zr

2.4.1 Приготовление серии псевдобемитов, носителей и катализаторов для изучения природы модифицирующего агента на свойства $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов

Приготовление псевдобемитов осуществлялось согласно схеме, представленной в п. 2.1.1. В качестве предшественников модифицирующих агентов, вводимых на стадии гидротермальной обработки (стадия 3), использовали следующие компоненты: борная кислота, ПДМС, нитрат лантана, нитрат цирконила. Количество вводимого модифицирующего агента (Si, B, La, Zr) рассчитывалось таким образом, чтобы получить 1 % масс. в конечных носителях. При содержании $\text{Si}/\text{B}/\text{La}/\text{Zr} < 1 \%$ масс. установление зависимости физико-химических характеристик носителя от концентрации модификатора затруднено, в то время как при содержании $\text{Si}/\text{B}/\text{La}/\text{Zr}$

> 1 % масс. растворимость источников модификаторов ограничена. Псевдобемиты далее обозначены как ПБ-*z*, где *z* – тип модификатора (Si, B, La, Zr) (таблица 2.3). Псевдобемит без модификатора обозначен как ПБ-0.

Таблица 2.3 – Серия приготовленных псевдобемитов и носителей, отличающихся введенными модифицирующими агентами

Псевдобемит	Носитель	Катализатор	Модификатор
ПБ-0	Al-0	CoMo/Al-0	-
ПБ-Si	Al-Si	CoMo/Al-Si	1 % масс. B
ПБ-B	Al-B	CoMo/Al-B	1 % масс. Si
ПБ-La	Al-La	CoMo/Al-La	1 % масс. La
ПБ-Zr	Al-Zr	CoMo/Al-Zr	1 % масс. Zr

Полученные псевдобемиты использовали для приготовления носителей. Носители готовили по методике, описанной в п. 2.2.1. Мольное отношение $\text{NH}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ на стадии пластификации составило 0.09. Синтезированные носители приведены в таблице 2.3.

CoMo/Al₂O₃ катализаторы синтезировали методом вакуумной пропитки носителей избытком раствора, приготовленного последовательным растворением аммония парамолибдата тетрагидратата, кобальта гидроксида и лимонной кислоты моногидрата с последующим добавлением 20 об.% диэтиленгликоля при 60 °C и постоянном перемешивании. После пропитки катализаторы термообрабатывали при 120 °C. Состав растворов не менялся для приготовления всей серии катализаторов, массы реагентов рассчитывались с учетом влагоемкости носителей. Катализаторы содержали 14.4±0.2 % масс. Mo и 3.3±0.1 % масс. Co. Катализаторы далее обозначены CoMo/Al-*z*, где *z*-тип модификатора (Si, B, La, Zr). В качестве образца сравнения готовили катализатор CoMo/Al-0 без модификатора. Катализаторы представляли собой гранулы с сечением в виде трилистника длиной 8–10 мм с диаметром описанной окружности 1.5 мм.

2.4.2 Сульфидирование и тестирование катализаторов для исследования влияния природы модифицирующего агента на свойства CoMo/Al₂O₃ катализаторов

Методика проведения сульфидирования и условия загрузки катализаторов аналогичны описанным в п. 2.2.2.

Катализаторы были испытаны в гидроочистке прямогонного ВГО в следующих условиях: давление – 5.0 МПа, температура – 350, 360 °C, ОСПС – 1.0 ч⁻¹, H₂/сырье – 600 Нл/л. Длительность каждого катализитического эксперимента составила не менее 116 часов. В качестве исходного сырья использовали прямогонный ВГО с содержанием 0.74 % масс. S и 0.10 % масс. N.

Катализаторы также тестировали в гидроочистке ПДФ с содержанием 0.30 % масс. S и 84 ppm N в следующих условиях: давление – 4.0 МПа, температура – 340, 350 °C, ОСПС – 2.5 ч⁻¹,

H_2 /сырье – 400 Нл/л. Длительность каждого каталитического эксперимента составила не менее 70 часов.

Остаточное содержание серы и азота в продуктах гидроочистки измеряли на приборе Xplorer-NS Analyzer (TE Instruments). Подробное описание методики анализа приведено в п. 2.2.2.

2.5 Методы исследования физико-химических свойств псевдобемитов, носителей и катализаторов

2.5.1 Рентгенофазовый анализ (РФА)

РФА образцов псевдобемитов и носителей, приготовление которых описано в п. 2.2.1, проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (Bruker, Германия) с медным анодом СиКа-облучения с длиной волны 1.5418 Å для записи порошковых дифракционных картин.

РФА образцов псевдобемитов и носителей, отличающихся типом модификатора, были получены на высокоразрешающем дифрактометре X'TRA (Thermo, Швейцария), оснащенном трубкой с медным анодом ($\lambda=1.5418$ Å) и энергодисперсионным полупроводниковым детектором, позволяющим не использовать фильтры и монохроматор. При съемке данных в геометрии на отражение применялась фокусировка по Брэггу-Брентано. Измерения проводили сканированием в интервале углов 9–72° с шагом 0.1° (по 2θ) и временем накопления в точке 10 сек. Параметры ячейки определены с погрешностью ± 0.001 –0.003 Å.

2.5.2 Термогравиметрический анализ (ТГА)

ТГА псевдобемитов проводили на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH). Этот прибор сочетает в себе методы термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследования образцов проводили в корундовых тиглях в воздушной атмосфере. Образцы нагревали со скоростью 2 °C/мин от комнатной температуры до 40 °C и выдерживали при этой температуре в течение 30 мин. ТГА-ДСК кривые были записаны в диапазоне от комнатной температуры до 900 °C в потоке воздуха со скоростью нагрева 10 °C/мин.

2.5.3 Спектроскопия ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) твердых тел

Спектрометр Bruker Avance-400 (магнитное поле 9.4 Тл), оснащенный широкополосным 4-мм зондом, использовали для проведения ^{29}Si ЯМР анализа образцов с варьируемым молярным отношением Si/Al. Для получения спектров использовался импульс $\pi/2$ длительностью 5.0 мкс, задержка между сканами 30 с, 7200 (для образцов ПБ-Si-0.02 и Al-Si-0.02), 8600 (для AlSi0.02), 2400 (для AlSi0.16) сканирований и частота вращения 8 кГц. Химический сдвиг относился к TMS с точностью ± 0.1 м.д. Спектр борированного носителя на ядрах ^{11}B был получен с

использованием следующих параметров: резонансная частота 128.38 МГц, импульс $\pi/8$ продолжительностью 2.0 мкс, задержка 20 с, 500 сканов, скорость вращения образца 10 кГц. Химический сдвиг ^{11}B настроили относительно твердого NaBH_4 (−41 м. д.). Спектр обрабатывали с помощью программных пакетов XWINNMR и DMFIT, используя линию типа “Q mas 1/2” (уширение $\Delta\tau = 248$).

2.5.4 ИК-Фурье спектроскопия (ИКС)

Для исследования носителей методом ИКС изготавливали таблетки образцов плотностью 7.4–14.7 мг/см², которые закрепляли в кварцевом держателе. Таблетка образца в держателе помещалась в систему, состоящую из ИК-ячейки (окна из CaF_2), крана для подключения к вакуумной линии и отделения для прогрева образца вне ИК-ячейки. Образцы были активированы в динамическом вакууме при нагревании до 550 °C (скорость нагрева 4 °C/мин) и выдержке при 550 °C в течение 60 минут. Далее образцы обрабатывали кислородом (600 мбар) при 550 °C в течение 30 минут с последующим вакуумированием при 550 °C в течение 30 минут. Спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра Shimadzu IRTtracer-100 в области 4000–1100 см^{−1} с разрешением 4 см^{−1}, для одного спектра накапливали 100 сканов. Полученные спектры были обработаны с использованием программных пакетов Origin и Dmfit. Интенсивность спектров была нормирована на плотность таблетки образца.

2.5.5 Температурно-программируемая десорбция аммиака (ТПД- NH_3)

ТПД- NH_3 носителей проводилась на приборе ChemBET Pulsar TPR/TPD (Quantachrome Instruments, США), оснащенном детектором по теплопроводности. Около 100 мг образца тренировали перед измерением при 550 °C в потоке He (20 мл/мин). Затем образец охлаждали до 100 °C в потоке He. Адсорбцию NH_3 проводили при 100 °C в потоке NH_3 (20 мл/мин). Далее для удаления физически адсорбированного NH_3 образец продували потоком He при 100 °C. Для десорбции NH_3 и записи десорбционных кривых образец нагревали до 550 °C со скоростью 10 °C/мин в потоке He. Количество десорбированного NH_3 рассчитывали, интегрируя площадь сигнала и используя калибровку прибора с помощью известной дозы NH_3 .

2.5.6 Измерение текстурных характеристик методом адсорбции-десорбции азота

Тектурные характеристики предварительно прокаленных при 550 °C псевдобемитов, носителей и катализаторов определяли методом адсорбции-десорбции азота на приборе ASAP 2400 (США). Перед анализом образцы продували в токе N_2 при температуре 150 °C в течение 2 ч. Площадь поверхности рассчитывали из количества адсорбированного азота при значениях относительного давления P/P^0 0.05–0.30. Объем пор определяли из количества адсорбированного азота при относительном давлении, близком к единице (фактически при $P/P^0 = 0.995$), в

приближении, что все доступные поры заполнены конденсированным азотом в жидким состоянии. Распределение пор по размерам было вычислено по методу Barrett-Joyner-Halenda (BJH) по ветвям изотерм адсорбции-десорбции N₂.

2.5.7 Влагоемкость

Влагоемкость носителей измеряли согласно стандарту СТО 04610600-011-2007, по аналогии с ГОСТ 4650-2014.

2.5.8 Химический анализ

Содержание Ni, Co, Mo и P в катализаторах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на приборе Optima 4300 DV.

2.5.9 Объемная механическая прочность на раздавливание (ОПР)

ОПР катализаторов измеряли по методу Shell SMS 1471 на прочностномере Bulk Crushing Strength (VINCI Technologies, Франция).

2.5.10 Электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО)

Исследование катализаторов в прокаленном состоянии методом спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой области (УФ-Вид) проводили с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-2501 PC, оснащенном диффузным отражателем IRS-250 A. Измерения осуществляли в кварцевой кювете при комнатной температуре с использованием BaSO₄ в качестве образца сравнения.

2.5.11 Температурно-программируемое восстановление водородом (ТПВ-Н₂)

Температурно-программируемое восстановление проводили с использованием установки ChemBET Pulsar TPD/TPR (Quantachrome Instruments, США). Предварительно прокаленные образцы CoMo/Al-z катализаторов помещали в U-образный реактор в количестве 0.050 г, продували при 150 °C в течение 1 ч потоком Ar (20 мл/мин) для удаления воды с поверхности. После охлаждения образца до 50 °C в потоке Ar поток изменяли на 5.2 об.% H₂ в Ar (20 мл/мин), и образец нагревали от 50 до 1000 °C со скоростью 10 °C/мин. Поглощение H₂ измеряли с помощью детектора по теплопроводности.

2.5.12 Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР)

Микрофотографии носителей и катализаторов после процесса с разным Si/Al были получены на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) с разрешением по решетке 0.14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы наносились на перфорированную углеродную пленку, помещенную на медную сетку. Локальный элементный

анализ проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС) на спектрометре «QUANTAX 200-TEM» (Bruker, Германия) с детектором XFlash и энергетическим разрешением около 130 эВ.

Для изучения структуры псевдобемитов и носителей, отличающихся типом модификатора, использовался просвечивающий электронный микроскоп ThemisZ (США, Thermo Fisher Scientific) с ускоряющим напряжением 200 кВ и предельным разрешением 0.07 нм (ПЭМВР) и 0.06 нм (сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)). Микрофотографии получали с помощью матрицы Ceta 16 CCD (Thermo Fisher Scientific, США). ПЭМВР катализаторов после реакции проводилась на двухлучевом сканирующем электронном микроскопе TESCAN SOLARIS FE-SEM (TESCAN, Чехия) с ускоряющим напряжением 20 кВ в режиме вторичных электронов. Прибор оснащен энергодисперсионным спектрометром рентгеновского характеристического излучения AztecLive (Oxford Instruments, Англия) с полупроводниковым Si-детектором с разрешением по энергии 128 эВ.

Количество слоев в пакете и средняя длина слоя активного компонента для катализаторов были определены на основе статистического анализа более чем 500 частиц.

2.5.13 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Исследование сульфидных катализаторов после процесса методом РФЭС проводилось на фотоэлектронном спектрометре SPECS (Германия) с использованием излучения AlK α ($h\nu = 1486.6$ эВ). Шкала энергии связи ($E_{\text{св}}$) была предварительно откалибрована по положению пиков остовных уровней Au4f $_{7/2}$ (84.0 эВ) и Cu2p $_{3/2}$ (932.7 эВ). Образцы наносились на токопроводящий скотч. Для корректной калибровки фотоэлектронных линий использовался метод внутреннего стандарта. Для калибровки использовались линии Al2p ($E_{\text{св}} = 74.6$ эВ) и Al2s ($E_{\text{св}} = 119.4$ эВ). Для нейтрализации заряда образцов использовали электронную пушку (FG-15/40, SPECS).

Глава 3. Исследование влияния способов введения кремния на характеристики NiMo/Al₂O₃ катализаторов гидроочистки вакуумного газойля

3.1 Исследование влияния введения кремния в псевдобемит на стадии гидротермального синтеза на характеристики NiMo/Al₂O₃ катализаторов гидроочистки вакуумного газойля

3.1.1 Исследование влияния введения кремния на стадии гидротермального синтеза псевдобемита на физико-химические свойства псевдобемитов

Модификация на стадии гидротермального синтеза псевдобемита может способствовать изменениям его кристаллической структуры и влиять на фазовый переход в оксид алюминия за счет возможного образования разных фаз в составе носителя. Для подтверждения этого предположения необходимо проведение исследования псевдобемитов серии ПБ-Si-x методами РФА, ТГА, ЯМР.

Для установления кристаллической структуры и размера областей когерентного рассеяния (ОКР) псевдобемиты были исследованы методом РФА. На рентгеновских дифракционных картинах образцов ПБ-Si-x все рефлексы соответствуют фазе кристаллического псевдобемита AlOOH (пространственная группа симметрии Cmcm, $a=0.2867$ нм, $b=0.1222$ нм, $c=0.3691$ нм, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) (рисунок 3.1). Для всех образцов обнаружено анизотропное уширение дифракционных пиков, что указывает на образование анизотропной формы кристаллитов псевдобемита, то есть на разную форму кристаллов по различным направлениям роста частиц. Размеры ОКР по разным кристаллографическим направлениям ([100], [010], [001]) и параметры элементарной ячейки фазы AlOOH одинаковы для всех порошков псевдобемита (таблица 3.1). На дифракционных картинах всех образцов можно отметить большее уширение дифракционного пика 020 по сравнению с пиками 002 и 200, что указывает на меньший размер кристаллитов AlOOH в направлении [010], соответствующем направлению укладки двумерных пакетов в слоистой структуре псевдобемита. Также отмечается формирование меньшего размера кристаллитов в направлении [010] по сравнению с другими направлениями, так как размеры вдоль слоев больше (направления [100], [001]), чем по нормали к слоям (направление [010]) (таблица 3.1). От остальных образцов отличается только псевдобемит ПБ-Si-0.01, на дифрактограмме которого наблюдается увеличение интенсивности рефлекса 020 в диапазоне 2θ около 14° по сравнению с другими образцами. Для данного псевдобемита отмечается небольшое увеличение значения размера ОКР в направлении [010] (таблица 3.1).

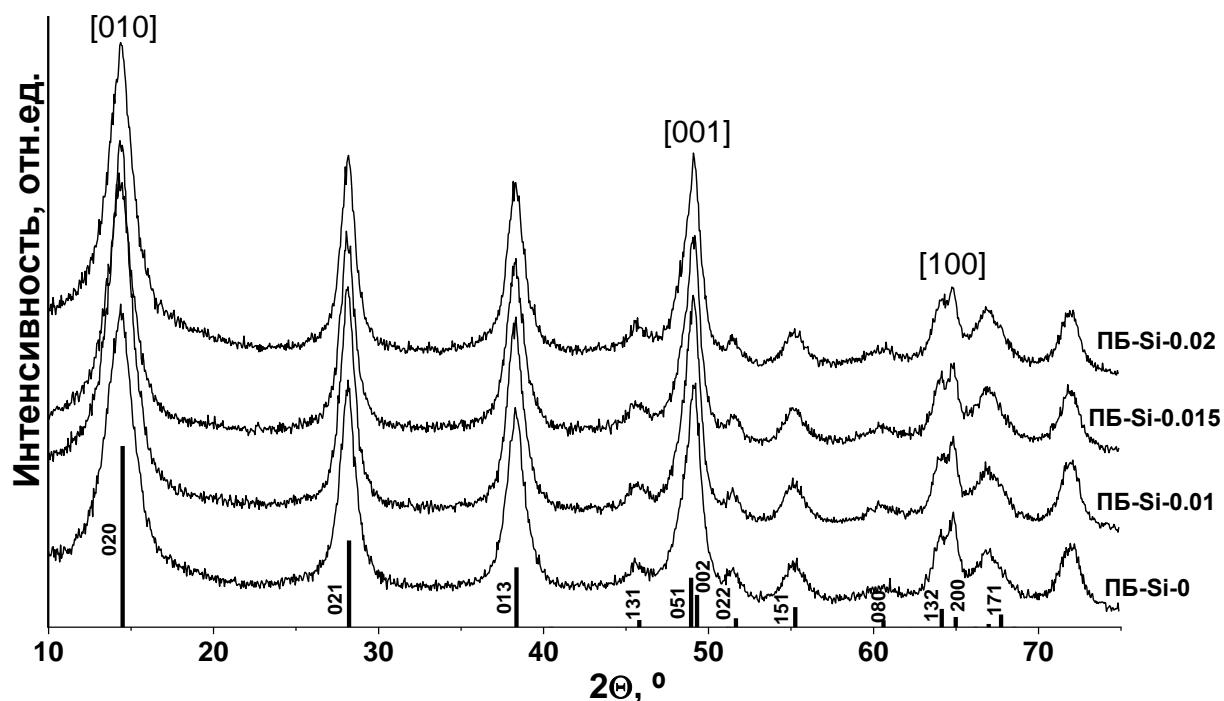


Рисунок 3.1 – Дифрактограммы псевдобемитов серии ПБ-Си-х. Референсная штрих-диаграмма AlOOH взята из базы данных PDF

Таблица 3.1 – Данные РФА для псевдобемитов серии ПБ-Си-х и носителей Al-Si-х

Псевдобемит	Параметры ячейки фазы AlOOH, Å	Размер ОКР по разным кристаллографическим направлениям, нм			Носитель	Параметры ячейки фазы Al ₂ O ₃ , Å
		[100]	[010]	[001]		
ПБ-Си-0	a=2.871, b=12.22, c=3.701	15.5	4.0	11.5	Al-Si-0	7.907(1)
ПБ-Си-0.01	a=2.871, b=12.22, c=3.703	15.5	4.5	11.5	Al-Si-0.01	7.908(1)
ПБ-Си-0.015	a=2.871, b=12.22, c=3.703	15.5	4.0	11.5	Al-Si-0.015	7.910(1)
ПБ-Си-0.02	a=2.871, b=12.22, c=3.703	15.5	4.0	11.5	Al-Si-0.02	7.914(1)

Для исследования влияния модифицирования псевдобемита кремнием на температуру фазового перехода ПБ-Al₂O₃ образцы ПБ-Си-х были исследованы методом ТГА. На рисунке 3.2 показаны кривые ТГ/ДТГ и ДСК псевдобемитов с молярным соотношением Si/Al равным 0–0.02. На кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) образца ПБ-Си-0 наблюдаются две области потери массы (рисунок 3.2а, синяя кривая). Первая область в интервале температур 100–120 °С с отрицательным пиком при 108 °С соответствует десорбции физически связанной

воды с поверхности гидроксида алюминия. Вторая область потери массы находится в диапазоне 200–600 °C с максимумом пика при 450 °C. Наблюдаемый эндотермический эффект в этом интервале связан с разложением псевдобемита до гамма-оксида алюминия. Гидроксиды алюминия, модифицированные Si (рисунки 3.2б–3.2г), имеют три области потери массы. Первая область аналогична гидроксиду алюминия без Si – в интервале 100–120 °C с максимумом при 107–109 °C, вторая – от 200 до 380 °C с максимумом при 360–380 °C, третья – от 400 до 570 °C с максимумом при 452–456 °C. Увеличение содержания кремния незначительно смещает максимум пика кристаллизации оксида алюминия в сторону более высоких температур – на 2–6 °C по сравнению с немодифицированным гидроксидом алюминия. Второй пик, который характерен для образцов с Si, с ростом молярного соотношения Si/Al смещается с 362 до 380 °C. Наличие дополнительного пика при 362–380 °C можно объяснить разложением ПДМС. Согласно данным, приведенным в работе Santra R.N. и др. [161], разложение ПДМС начинается при 245 °C и достигает максимума при 464 °C. Следовательно, наложение продуктов разложения ПДМС может влиять на пик при 450–456 °C, соответствующий кристаллизации оксида алюминия. Следует отметить, что во всех случаях при 550 °C полностью формируется фаза γ -Al₂O₃.

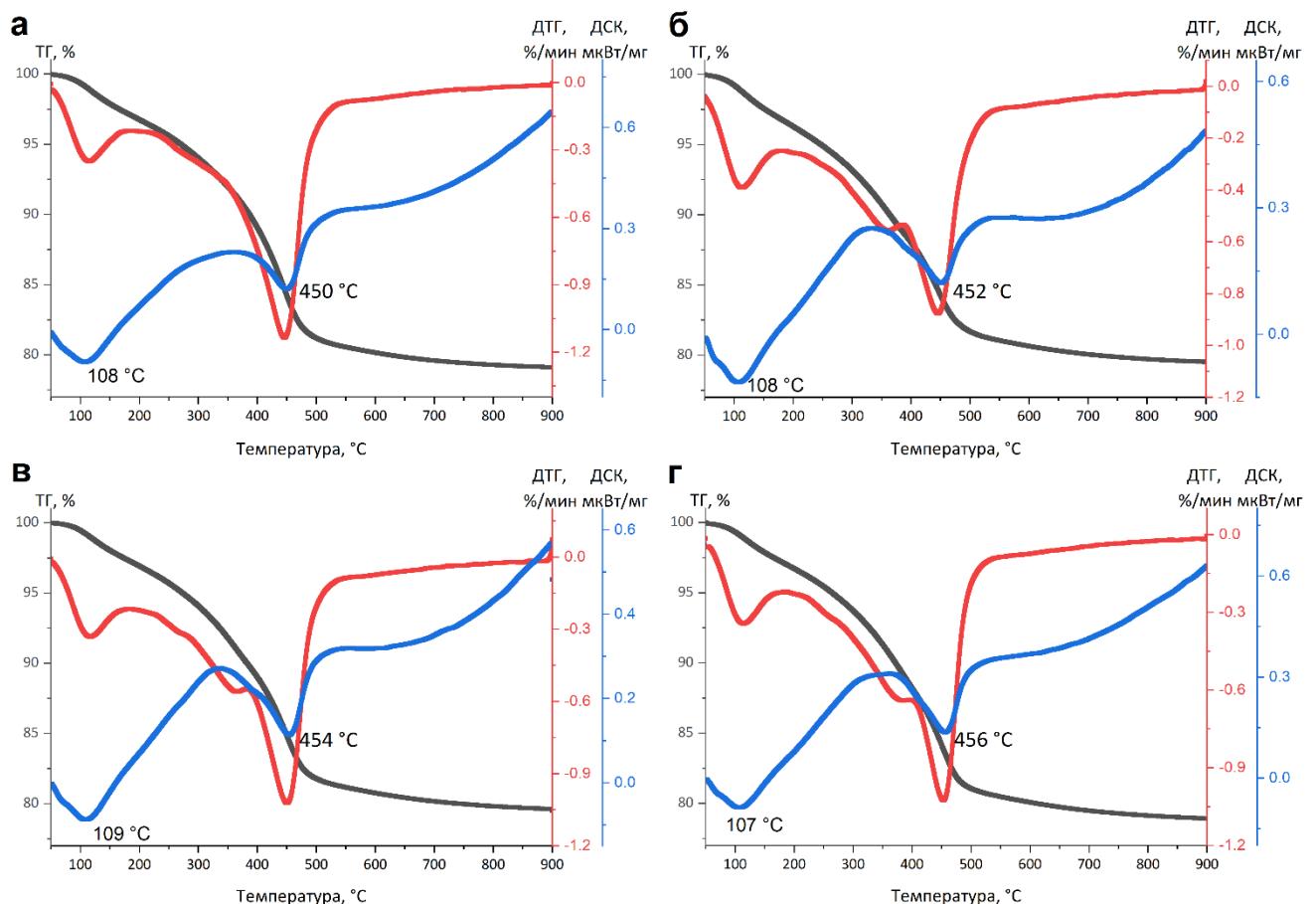


Рисунок 3.2 – Кривые ТГ (черная) / ДТГ (красная) и ДСК (синяя) псевдобемитов: а) ПБ-Si-0; б) ПБ-Si-0.01; в) ПБ-Si-0.015; г) ПБ-Si-0.02

Для установления состояния кремния в порошке псевдобемита было проведено исследование методом ЯМР. Спектр ЯМР был зарегистрирован только для ПБ-Si-0.02 (рисунок 3.3) из-за сложности накопления сигнала и высокого уровня шума для образцов с более низким содержанием Si в псевдобемите. Два узких сигнала можно различить на -11 и -21 м.д. Сигнал на -21 м.д. типичен для атомов кремния в ПДМС, входящих в фрагменты $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{CH}_3)_2$. Сигнал на -11 м.д. можно отнести к атомам кремния в фрагменте $\text{Si}(\text{OSi})(\text{CH}_3)_2(\text{OH})$, которые, вероятно, образуются в результате частичного гидролиза молекул ПДМС. Полученный результат согласуется с данными, представленными в работе Ducom G. и др. [162]. Было установлено, что ПДМС может разлагаться путем гидролиза в щелочной (рН 9–12) и кислой (рН 2–4) среде. В настоящей работе гидротермальный синтез протекает в кислых условиях (раствор азотной кислоты), что подтверждает гидролиз ПДМС с образованием фрагментов, подобных $\text{Si}(\text{OSi})(\text{CH}_3)_2(\text{OH})$.

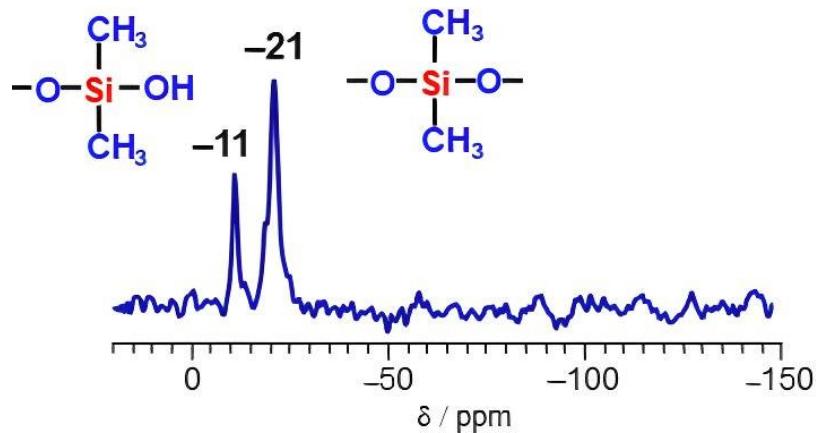


Рисунок 3.3 – Спектр ^{29}Si ЯМР псевдобемита ПБ-Si-0.02

3.1.2 Исследование влияния введения кремния на стадии гидротермального синтеза псевдобемита на физико-химические свойства Al_2O_3 носителей

Исследование влияния введения кремния в псевдобемит на параметры кристаллической решетки оксида алюминия проводилось с использованием метода РФА. Рентгеновские дифракционные картины образцов оксида алюминия показаны на рисунке 3.4. Все дифрактограммы соответствуют метастабильной низкотемпературной фазе оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (пространственная группа симметрии $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$). Параметры элементарной ячейки фаз образцов оксида алюминия приведены в таблице 3.1. С ростом содержания кремния в образцах наблюдается небольшое увеличение параметра элементарной ячейки фазы оксида алюминия от 7.907 Å до 7.914 Å, что свидетельствует о возможном встраивании Si в структуру оксида алюминия. Также следует заметить, что на дифракционной картине носителя Al-Si-0.01 наблюдается рост интенсивности на малых углах в районе 15° по 2θ , которого нет для других образцов (рисунок 3.4). Носитель Al-Si-0.01, как и его предшественник ПБ-Si-0.01,

демонстрируют рост интенсивности при малых углах. Возможно, это связано с изменениями размера и формы частиц псевдобемита.

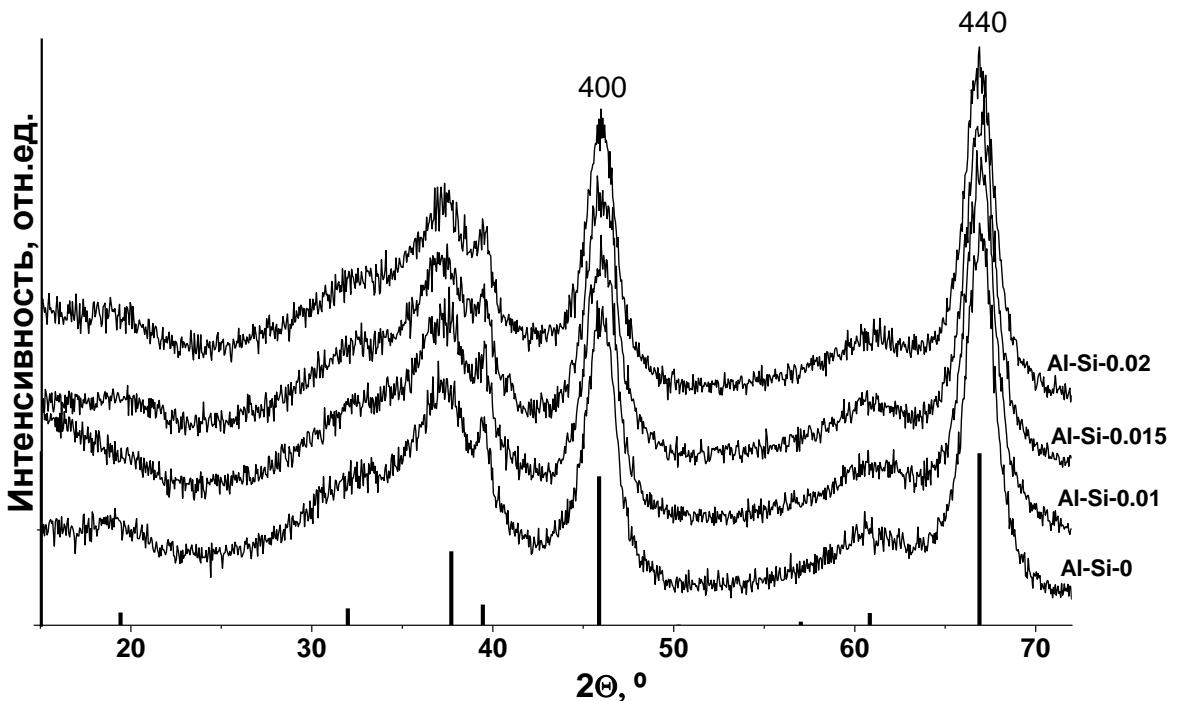


Рисунок 3.4 – Дифрактограммы носителей серии Al-Si-x. Референсная штрих-диаграмма γ - Al_2O_3 взята из базы данных PDF

Исследование влияния введения кремния на размер и форму частиц псевдобемита проводилось для носителей серии Al-Si-x с использованием метода ПЭМВР. Немодифицированный псевдобемит содержит два типа частиц – частицы игольчатой морфологии и мелкие кристаллические частицы (рисунок 3.5). Соотношение длинных игольчатых частиц к мелким кристаллам на микрофотографиях составляет примерно 1:1. Введение небольшого количества кремния в псевдобемит приводит к увеличению доли мелких кристаллов. С помощью метода ЭРС было обнаружено, что большая часть кремния распределена на мелких кристаллах (таблица 3.2), однако на снимках Al-Si-0.01 наблюдаются отдельные скопления частиц кремния. Увеличение молярного соотношения Si/Al до 0.015 приводит к росту доли игольчатых частиц, но кремний также распределен по поверхности оксида алюминия неравномерно. Дальнейшее увеличение Si/Al до 0.02 приводит к исчезновению мелких кристаллов и появлению пластинчатых частиц, при этом кремний распределяется на «иголках» и «пластинках» равномерно. Согласно результатам работы [103], увеличение размера и длины кристаллитов моногидрата оксида алюминия приводит к увеличению объема и среднего диаметра пор оксида алюминия и уменьшению его удельной поверхности. Для кремниймодифицированных алюмооксидных носителей серии Al-Si-x можно ожидать аналогичные зависимости.

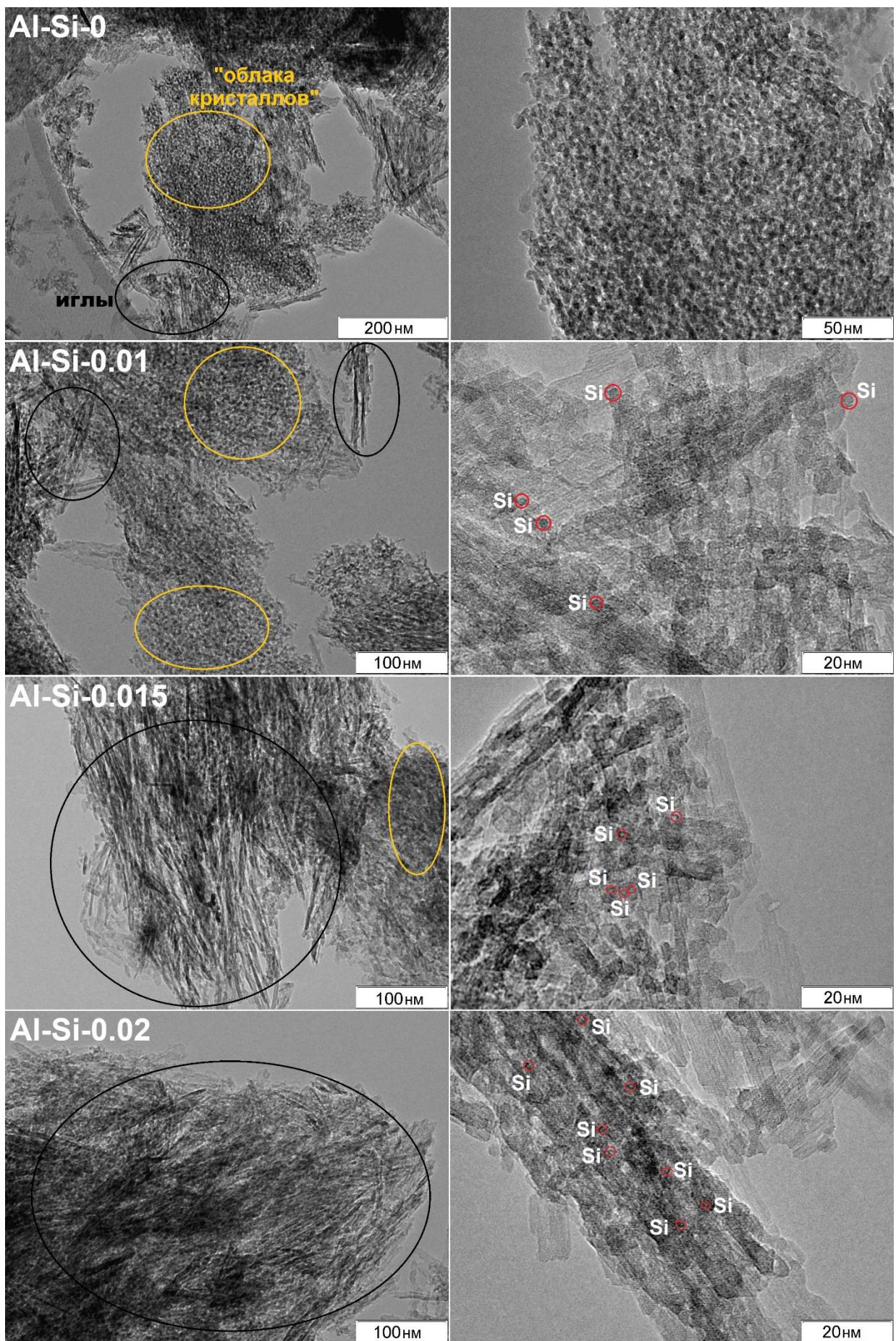


Рисунок 3.5 – Снимки ПЭМВР носителей серии Al-Si-x

Таблица 3.2 – Результаты ЭРС для Al-Si-x носителей

Образец	Молярное соотношение Si/Al, рассчитанное методом ЭРС			Распределение кремния на поверхности
	Игольчатые частицы	Пластинчатые частицы	Мелкие кристаллы	
Al-Si-0.01	0.009	-	0.03	В основном равномерное; наблюдаются отдельные скопления частиц Si
Al-Si-0.015	0.009	-	0.02	Большая часть Si – на мелких кристаллах
Al-Si-0.02	0.019	0.018	-	Равномерное

Аналогично псевдобемиту, для установления состояния кремния в модифицированном алюмооксидном носителе было проведено исследование методом ЯМР. Спектр ЯМР ^{29}Si был зарегистрирован для носителя с молярным соотношением $\text{Si/Al}=0.02$ из-за сложности накопления сигнала и высокого уровня шума для образцов с более низким содержанием кремния (рисунок 3.6а). Два слабых сигнала наблюдаются после длительного накопления спектра (несколько дней). Сигнал при -105 м.д. с большой вероятностью может быть отнесен к атомам кремния, расположенным в позициях $\text{Q}^4(0\text{Al})$, типичных для решетки SiO_2 . Этот сигнал указывает на возможное формирование кремнийсодержащих отложений на поверхности оксида алюминия. Другой сигнал при -80 м.д., обычно наблюдаемый для разных алюмосиликатов или силикатных анионов, может быть отнесен к позициям $\text{Q}^3(2\text{Al})$ или $\text{Q}^1(0\text{Al})$, например, в $\text{Si(OSi)(OAl)}_2(\text{O}^-)$ или в $\text{Si(OSi)(O}^-\text{)}_3$ структурах. Таким образом, можно предположить образование кремниевых частиц наподобие оксида кремния и/или алюмосиликата, то есть содержащих Si-O-Al фрагменты. Поскольку позиции $\text{Q}^3(2\text{Al})$ и $\text{Q}^1(0\text{Al})$ имеют очень похожие химические сдвиги ^{29}Si , невозможно сделать однозначный вывод о наличии либо смеси оксида кремния и кремнийсодержащих частиц с Si-O-Al фрагментом или только оксида кремния в образце Al-Si-0.02. Возможная структура и состав частиц кремния, имеющих Si-O-Al фрагменты, показаны на рисунке 3.6б.

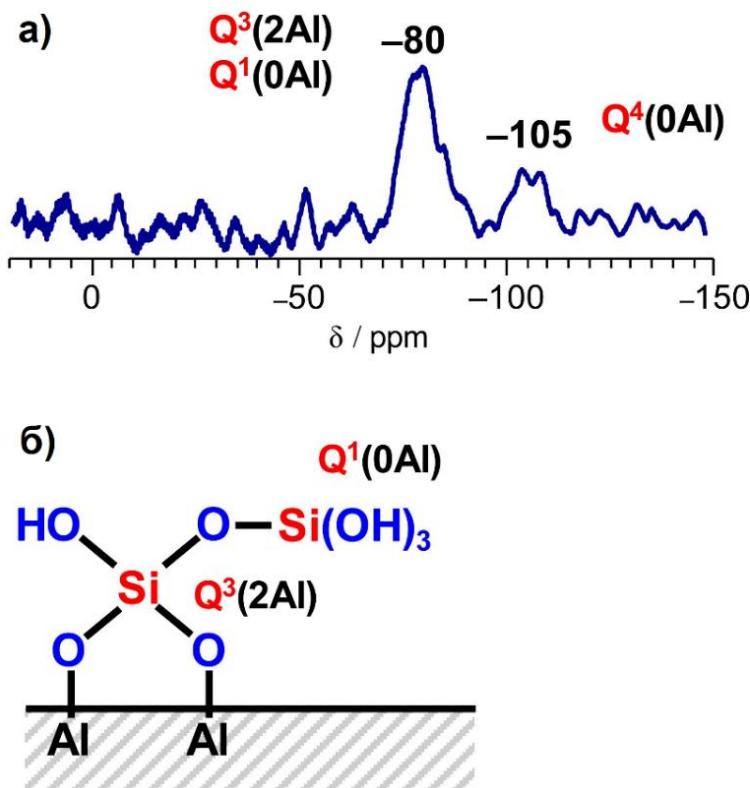


Рисунок 3.6 – Спектр ^{29}Si ЯМР носителя Al-Si-0.02 (а). Возможная структура и состав кремниевых частиц, образующихся на поверхности оксида алюминия (б)

Ожидалось, что образование новых кремнийсодержащих структур на поверхности оксида алюминия должно приводить к изменению его гидроксильного покрова. Немодифицированный носитель Al-Si-0 и носитель Al-Si-0.02, для которого были получены данные ЯМР, также исследовали методом ИК-Фурье спектроскопии. На рисунке 3.7 представлены нормированные ИК-спектры в области валентных колебаний OH-групп. Спектр немодифицированного оксида алюминия содержит основные полосы поглощения von при 3790 , 3775 и 3760 cm^{-1} , принадлежащие терминальным группам $\text{HO}-\mu_1-\text{Al}$; полосы поглощения при 3733 и 3690 cm^{-1} , соответствующие мостиковым группам $\text{HO}-\mu_2-\text{Al}$ и $\text{HO}-\mu_3-\text{Al}$, соответственно [83, 163–164]. Широкая полоса поглощения в области 3620 cm^{-1} принадлежит водородно-связанным гидроксильным группам. Согласно полученным результатам, введение кремния не приводит к значительным изменениям интенсивностей полученных полос.

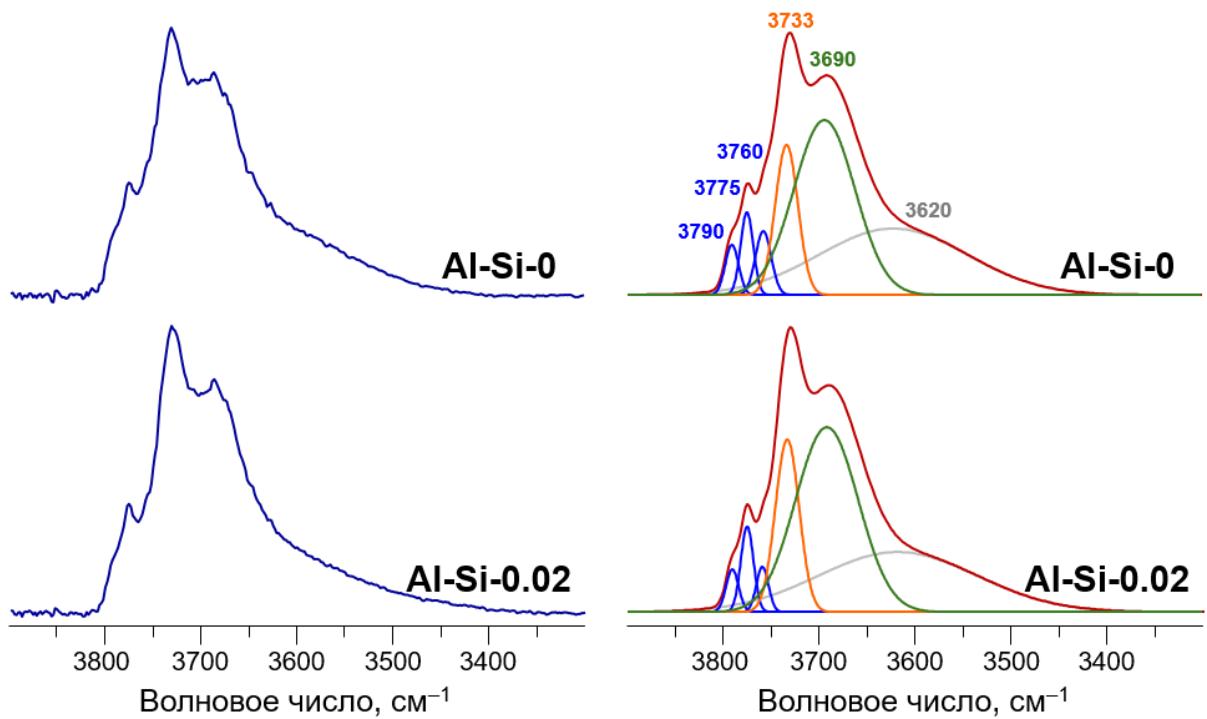


Рисунок 3.7 – Нормированные ИК-спектры образцов носителей Al-Si-0 и Al-Si-0.02 в области 3900–3300 см^{-1} после коррекции базовой линии (слева). Моделирование полученных ИК-спектров с разложением на отдельные компоненты (справа). Полосы терминальных групп $\text{HO}-\mu_1\text{-Al}$ обозначены ярко-синим; полосы мостиковых групп $\text{HO}-\mu_2\text{-Al}$ обозначены оранжевым; полосы мостиковых групп $\text{HO}-\mu_3\text{-Al}$ обозначены зеленым; полосы водородно-связанных OH -групп обозначены серым

В таблице 3.3 представлены количественные характеристики моделирования ИК-спектров, а именно абсолютные и относительные интегральные интенсивности полос поглощения, принадлежащих различным OH -группам (μ_1 , μ_2 и μ_3). Из полученных данных можно сделать вывод, что при введении кремния количество терминальных гидроксильных групп оксида алюминия снижается незначительно в пределах погрешности. Тем не менее для образца Al-Si-0.02 было отмечено, что интегральная и относительная интенсивности $\text{HO}-\mu_1\text{-Al}$ снижаются в сравнении с Al-Si-0, тогда как для $\text{HO}-\mu_2\text{-Al}$ и $\text{HO}-\mu_3\text{-Al}$ наблюдается некоторое увеличение интенсивности, что, вероятно, связано с возникновением $\text{Si}-\text{OH}$ групп. Согласно [165], полосы поглощения от появляющихся групп $\text{Si}-\text{OH}$ могут перекрываться с полосами от групп $\text{Al}-\text{OH}$ в спектральной области 3800–3600 см^{-1} . В таком случае можно предположить, что при введении кремния уменьшение концентрации гидроксильных групп оксида алюминия компенсируется появлением $\text{Si}-\text{OH}$ групп.

Таблица 3.3 – Интегральные и относительные интенсивности полос поглощения OH-групп в спектрах носителей Al-Si-0 и Al-Si-0.02. При определении относительных интенсивностей за единицу взята интегральная интенсивность полосы группы HO- μ_3 -Al

Тип OH-группы (полоса поглощения)	Интегральная интенсивность, см \cdot МГ $^{-1}$		Относительная интенсивность	
	Al-Si-0	Al-Si-0.02	Al-Si-0	Al-Si-0.02
HO- μ_1 -Al (3790, 3775, 3760 см $^{-1}$)	0.27	0.22	0.26	0.18
HO- μ_2 -Al (3733 см $^{-1}$)	0.33	0.42	0.32	0.35
HO- μ_3 -Al (3690 см $^{-1}$)	1.03	1.19	1.00	1.00

Немодифицированный носитель и носитель Al-Si-0.02 с максимальным содержанием Si в ПБ были исследованы методом ТПД аммиака с целью определения общей кислотности (таблица 3.4). Введение кремния приводит к незначительному снижению концентрации кислотных центров (на 9 отн.%), что согласуется с несущественным уменьшением интенсивности полосы, соответствующей терминальным гидроксильным группам оксида алюминия, наблюдаемым методом ИКС.

Таблица 3.4 – Результаты ТПД аммиака для носителей Al-Si-x

Носитель	Концентрация кислотных центров, мкмоль/г
Al-Si-0	444
Al-Si-0.02	404

Изменения морфологии псевдобемита и кристалличности оксида алюминия за счет введения кремния на стадии гидротермального синтеза псевдобемита способствовали изменению текстурных характеристик носителей (таблица 3.5). Кремнийсодержащие псевдобемиты обладают большей удельной площадью поверхности ($S_{уд}$), чем немодифицированный ПБ. Причем чем выше молярное соотношение Si/Al, тем больше значение $S_{уд}$. В случае носителей общая тенденция сохраняется с той разницей, что при Si/Al=0.01 $S_{уд}$ снижается, что, по-видимому, связано с изменениями во взаимодействии мелких кристаллитов ПБ с частицами пластификатора. Следует отметить, что экспериментальные данные носят неслучайный характер, так как синтез и анализ образцов многократно воспроизводились. Наибольшее значение $S_{уд}$ для Al-Si-0.02 связана с образованием структур с фрагментами Si–O–Al, которые, как известно, способствуют получению носителей с большей площадью поверхности [124]. Менее заметные изменения наблюдаются для объема пор и влагоемкости – при увеличении содержания кремния данные величины незначительно увеличиваются. Значения среднего диаметра пор носителей меняются незначительно.

Таблица 3.5 – Текстурные характеристики псевдобемитов ПБ-Si-x, носителей Al-Si-x и катализаторов NiMo/Al-Si-x

Молярное соотношение Si/Al	Псевдобемиты			Носители				Катализаторы		
	S _{уд} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D _{пор} , нм	S _{уд} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D _{пор} , нм	Влагоемкость, см ³ /г	S _{уд} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D _{пор} , нм
0	211	0.6	10.7	242	0.6	10.2	0.7	114	0.4	14.3
0.01	248	0.5	7.9	211	0.6	11.1	0.8	120	0.3	12.5
0.015	269	0.6	8.3	249	0.7	11.1	0.8	131	0.4	12.4
0.02	286	0.6	7.9	289	0.7	10.2	0.8	133	0.4	12.7

Изотермы адсорбции-десорбции азота для всех образцов носителей имеют близкую форму (рисунок 3.8). Изотермы относятся к типу IV, тип петли гистерезиса – H1 или H2, что типично для мезопористых материалов преимущественно с цилиндрической формой пор [166]. Введение и дальнейший рост содержания кремния не приводит к изменению типа и формы петли гистерезиса. Однако наблюдается небольшое увеличение высоты изотермы, что свидетельствует об образовании большего количества широких мезопор. Согласно графикам распределения пор по размерам (рисунок 3.9), носители с разным содержанием кремния в псевдобемите имеют бимодальное распределение пор с ярко выраженным пиком в области узких мезопор (диаметром до 10 нм) и широким пиком в области широких мезопор (диаметром от 10 до 35 нм). Увеличение содержания кремния в образцах способствует формированию большего количества широких мезопор с диаметром > 20 нм и меньшего количества мезопор диаметром 10–20 нм по сравнению с немодифицированным носителем. Содержание узких мезопор диаметром 5–10 нм аналогично Al-Si-0.

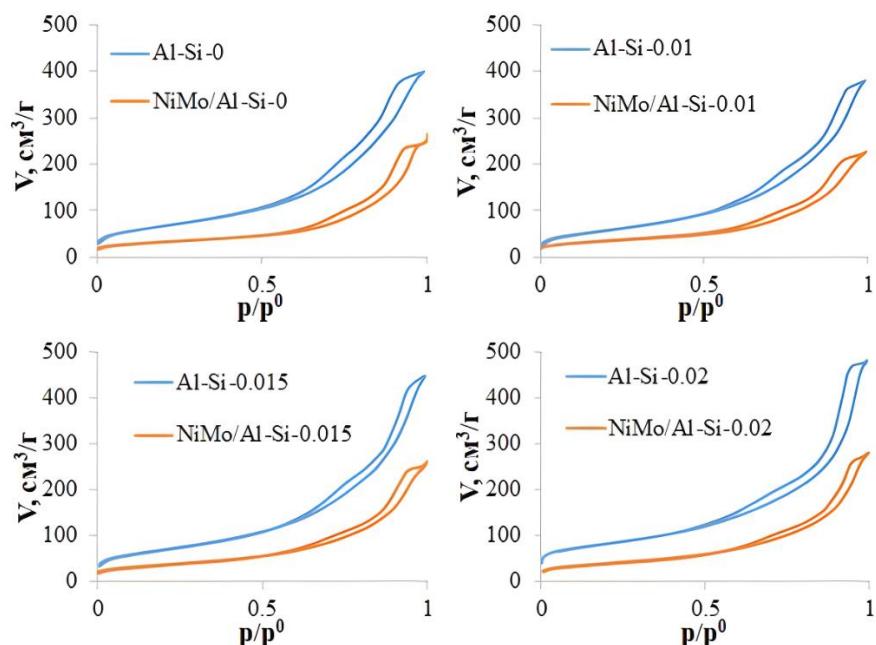


Рисунок 3.8 – Изотермы адсорбции-десорбции азота носителей Al-Si-x и катализаторов NiMo/Al-Si-x

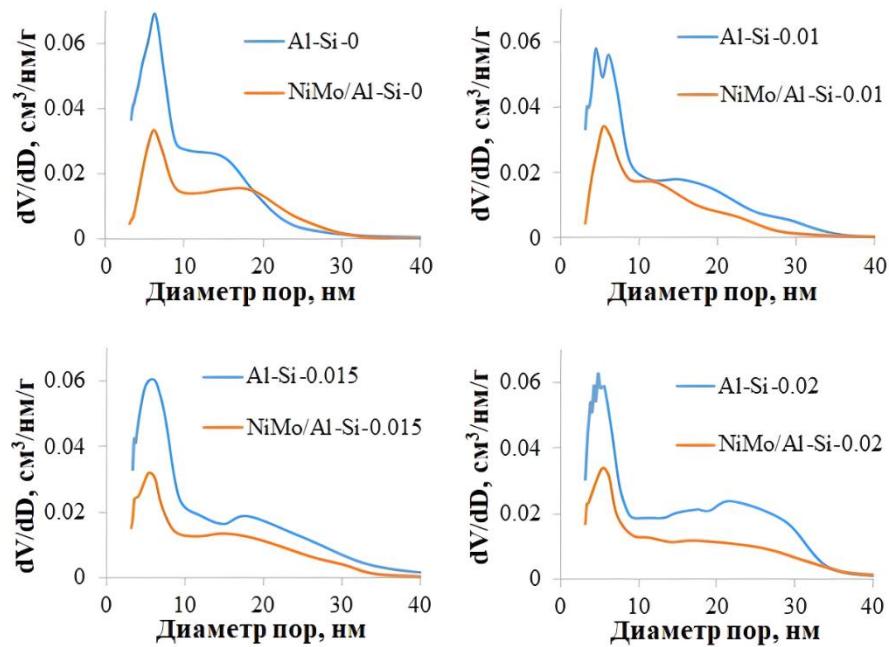


Рисунок 3.9 – Распределение пор по размерам в носителях Al-Si-x и катализаторах NiMo/Al-Si-x

На рисунке 3.10 приведены доли пор разного диаметра для носителей. Обнаружено, что рост содержания кремния в носителях приводит к увеличению доли крупных мезопор диаметром > 13 нм. Таким образом, ввиду образования алюмосиликат-подобных структур (результаты ЯМР) увеличение содержания кремния приводит к формированию носителей с большим количеством широких мезопор. Известно, что в случае гидроочистки вакуумного газойля необходимо образование более широкопористой системы носителя для обеспечения доступа крупных ароматических молекул сырья к активным центрам катализатора. Поэтому можно ожидать, что модифицирование кремнием позволит улучшить активность катализатора в реакциях гидроочистки более тяжелого сырья за счет уменьшения влияния внутренней диффузии молекул сырья и продуктов реакции.

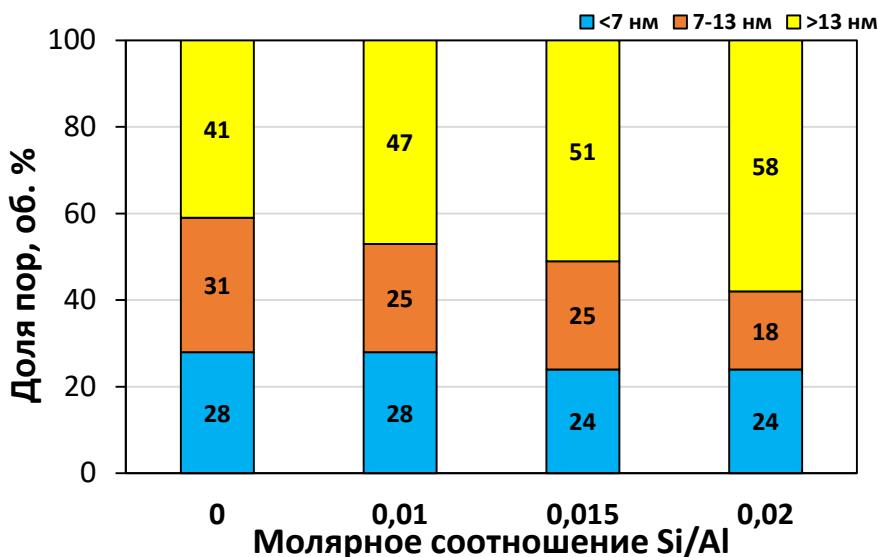


Рисунок 3.10 – Доля пор разного диаметра для носителей Al-Si-x

3.1.3 Исследование влияния введения кремния на стадии гидротермального синтеза псевдобемита на физико-химические свойства NiMo/Al₂O₃ катализаторов

При нанесении предшественников активного компонента $S_{уд}$ носителей уменьшается на 91–156 м²/г в следующем ряду: NiMo/Al-Si-0.01 < NiMo/Al-Si-0.015 < NiMo/Al-Si-0 < NiMo/Al-Si-0.02 (таблица 3.5). Наибольшее снижение поверхности наблюдается для катализатора с молярным соотношением Si/Al=0.02, а наименьшее – с молярным соотношением Si/Al=0.01. Однако тенденция увеличения значения $S_{уд}$ катализатора от содержания кремния сохраняется: значение от 114 м²/г для немодифицированного образца до 133 м²/г для образца с наибольшим содержанием модификатора. Значения среднего объема пор катализаторов не меняются за исключением катализатора с молярным соотношением Si/Al=0.01, который имеет наименьший объем пор.

Форма петли гистерезиса катализаторов совпадает с носителями, что указывает на сохранение цилиндрической формы пор при нанесении активного компонента, равномерное распределение активных металлов по поверхности носителя и отсутствие закупорки значительного объема пор (рисунок 3.8). Полученные изотермы адсорбции-десорбции незначительно уменьшаются по высоте, что является следствием уменьшения общего объема при нанесении активного компонента. Из графиков распределения пор по размерам для катализаторов (рисунок 3.9) видно, что активные металлы локализованы во всех порах за счет равномерного уменьшения пор во всей области их присутствия. Доля широких мезопор для катализаторов при введении кремния меняется незначительно (рисунок 3.11).

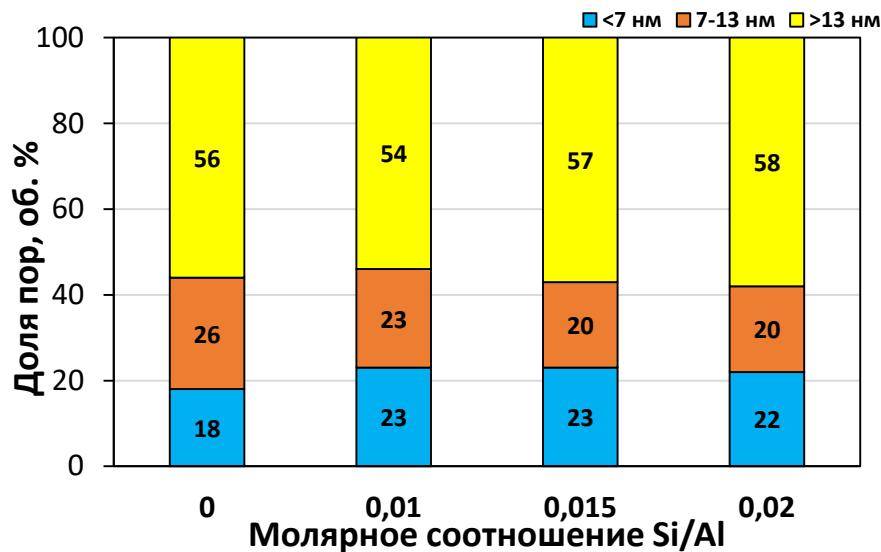


Рисунок 3.11 – Доля пор разного диаметра для катализаторов NiMo/Al-Si-x

Модифицирование также должно приводить к изменению свойств активной фазы. Для подтверждения этого предположения было проведено исследование прокаленных катализаторов методом ЭСДО и сульфидных катализаторов методами ПЭМВР и РФЭС для определения состояния никеля и молибдена и морфологии частиц сульфидного активного компонента.

На рисунке 3.12 приведены ЭСДО спектры в УФ-Вид области катализаторов, термообработанных при 550 °C. Прокаливание катализаторов проводится с целью изучения взаимодействия активных металлов с носителем в отсутствии дополнительных компонентов, присутствующих в исходном пропиточном растворе и далее в высушенном катализаторе, таких как лимонная кислота и ДЭГ.

Интенсивная полоса поглощения при ~265 нм может быть отнесена к полосе переноса заряда с лиганда на металл $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ в полимолибдат-подобной структуре, содержащей Mo_{10} ионы. Спектры всех образцов схожи в ультрафиолетовой области, поэтому размер частиц Mo_xO_y в катализаторах в оксидной форме также аналогичен [167].

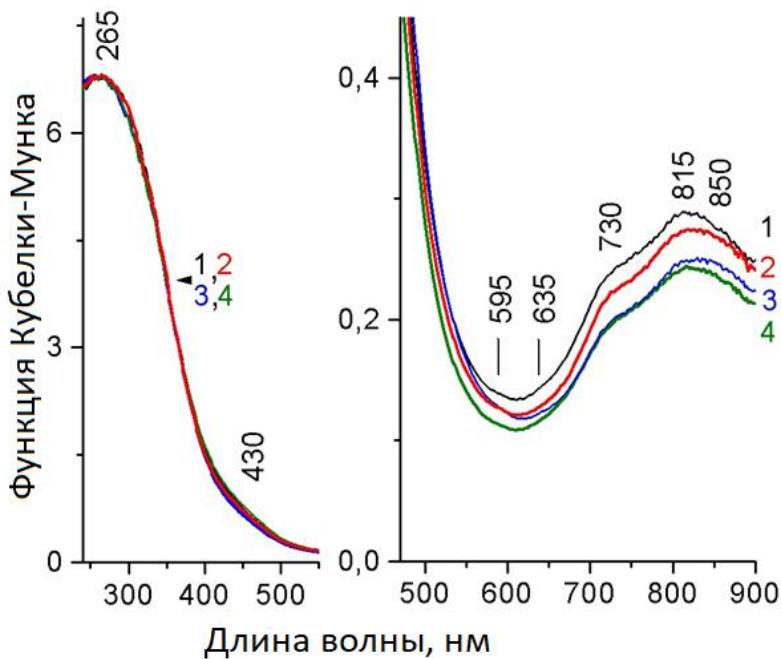


Рисунок 3.12 – УФ-Вид спектры катализаторов NiMo/Al-Si-x: (1) NiMo/Al-Si-0; (2) NiMo/Al-Si-0.01; (3) NiMo/Al-Si-0.015; (4) NiMo/Al-Si-0.02

В видимой области спектров всех катализаторов наблюдаются максимумы поглощения при ~ 430 , 730 и 815 нм, которые можно отнести к d-d переходам частиц Ni (II) в октаэдрической координации. Слабое плечо при 430 нм соответствует Ni^{2+} в дисперсном NiO . Полосы при 815 и 730 нм связаны с d-d переходами ионов Ni^{2+} , октаэдрически координированными с ионами MoO_4^{2-} в фазе $\beta\text{-NiMoO}_4$. Такие частицы рассматриваются как предшественники сульфидной активной фазы в катализаторах гидроочистки [168]. Более низкая интенсивность этой полосы для катализаторов, модифицированных кремнием, связана с более высокой дисперсностью частиц NiMoO_4 . Причем чем выше молярное соотношение Si/Al , тем выше дисперсность. Спектры модифицированных катализаторов характеризуются наличием дополнительной малоинтенсивной полосы при 850 нм, что может быть связано со структурными искажениями ионов никеля, вызванными внедрением анионов кислорода из избытка оксида молибдена во вторую координационную сферу Ni^{2+} и образованием твердого раствора никеля в MoO_3 . Слабые полосы поглощения дублета при ~ 595 и 635 нм можно отнести к переходам тетраэдрически координированных и высокодисперсных ионов Ni^{2+} , взаимодействующих с оксидом алюминия (шпинелеподобные фазы NiAl_2O_4) [169]. Интенсивности этих полос незначительны, поэтому концентрация фазы алюмината никеля, неактивной по отношению к реакциям гидроочистки, в катализаторах очень мала.

Для исследования влияния введения кремния в ПБ на морфологию частиц сульфидного активного компонента катализаторы в сульфидной форме после реакции были изучены методом

ПЭМВР (таблица 3.6). Учитывая, что тестирование катализаторов проводилось относительно непродолжительное время, процессы дезактивации можно считать минимальными. Поэтому полученные данные о морфологии активных частиц можно считать близкими к тем, что наблюдаются в свежесульфидированных катализаторах. На рисунке 3.13 в качестве примера приведена микрофотография ПЭМВР сульфидного катализатора NiMo/Al-Si-0. Из данных таблицы 3.6 видно, что введение кремния в псевдобемит уменьшает среднюю длину слоя активной NiMoS фазы. Как правило, частицы сульфида молибдена предпочтительнее локализуются на поверхности Al_2O_3 , чем на кремнийсодержащих компонентах [124]. Отмечено, что уменьшение доли мелкоокристаллических частиц оксида алюминия приводит сначала к уменьшению длины слоя до 1.8 нм (при молярном соотношении $\text{Si}/\text{Al}=0.015$), однако далее наблюдается увеличение длины слоя до 2.5 нм (при молярном соотношении $\text{Si}/\text{Al}=0.02$), что коррелирует с увеличением доли игольчатых частиц и появлением пластинчатых частиц. Изменение длины слоя может быть связано с увеличением количества дефектов частиц оксида алюминия или с созданием препятствий Si-содержащими частицами на пути роста частиц сульфидного активного компонента. Количество слоев в пакете активного компонента для всех образцов незначительно снижается при введении кремния и близко для модифицированных катализаторов (1.2÷1.4). Расчет количества частиц на 1000 нм² также показывает интересную тенденцию по изменению количества видимых на микрофотографиях ПЭМВР частиц. Сначала при введении кремния количество частиц существенно снижается, затем резко возрастает и далее вновь снижается. Так как на микрофотографиях ПЭМВР видны частицы, которые расположены в базальной плоскости пучка электронов, можно сделать предположение, что образец катализатора NiMo/Al-Si-0.015 обладает наибольшим количеством дефектных частиц, что наряду с наименьшей длиной слоя может быть следствием уменьшения размера частиц оксида алюминия и затруднения роста частиц активного компонента кремнийсодержащими частицами. Интересным является тот факт, что количество видимых частиц в катализаторе NiMo/Al-Si-0.01 существенно меньше в сравнении с немодифицированным образцом при сопоставимой длине слоя АК, что, вероятно, связано с уменьшением количества дефектов игольчатых частиц оксида алюминия.

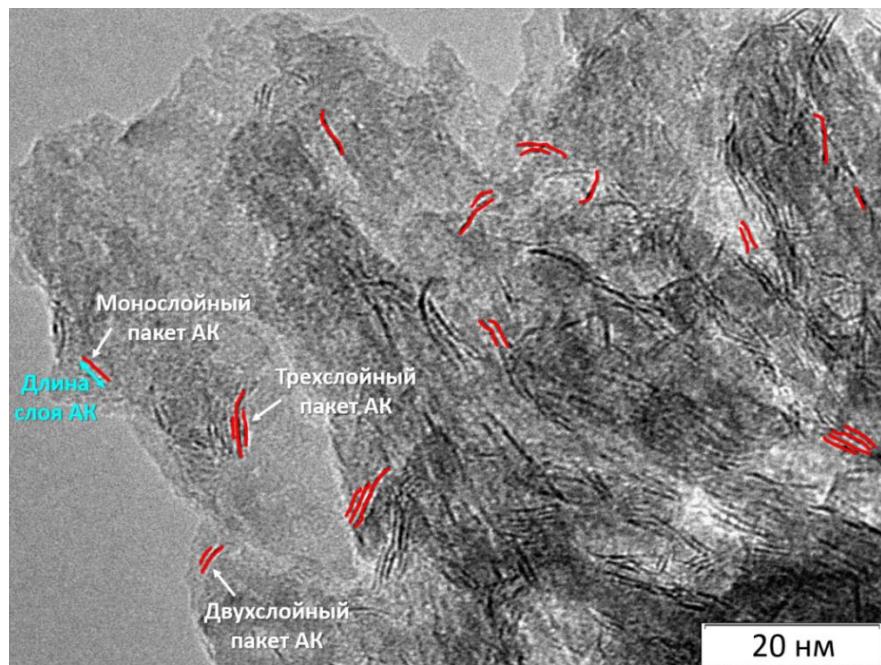


Рисунок 3.13 – Микрофотография ПЭМВР сульфидного катализатора NiMo/Al-Si-0. Красным выделены типичные пакеты NiMoS фазы

Таблица 3.6 – Данные ПЭМВР для сульфидных катализаторов NiMo/Al-Si- x

Катализатор	Среднее количество слоев в пакете активного компонента	Средняя длина слоя активного компонента, нм	Количество частиц АК на 1000 нм ²
NiMo/Al-Si-0	1.6	3.5	95
NiMo/Al-Si-0.01	1.3	3.2	60
NiMo/Al-Si-0.015	1.4	1.8	146
NiMo/Al-Si-0.02	1.2	2.5	100

Для исследования содержания активных металлов в структуре активной фазы и степени сульфидирования все катализаторы в сульфидированной форме были проанализированы после реакции с использованием метода РФЭС. Спектры Mo3d и Ni2p были разложены на компоненты для определения состояния активных металлов (рисунок 3.14).

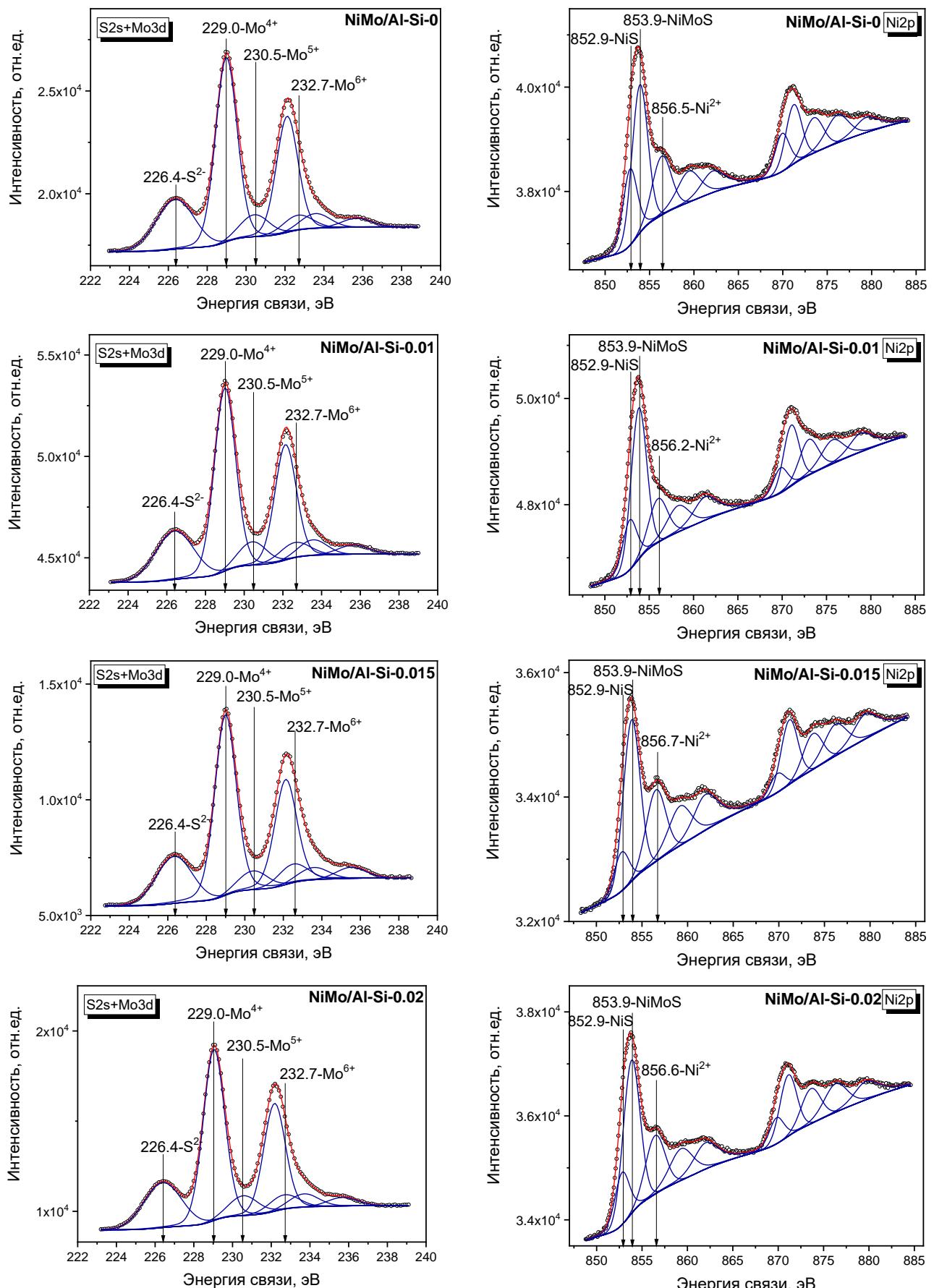


Рисунок 3.14 – Разложение РФЭ-спектров Mo3d и Ni2p для сульфидных катализаторов серии NiMo/Al-Si-x

Спектры Mo3d + S2s содержат три пика с энергиями связи 226.4 ± 0.1 ; 229.0 ± 0.1 и 232.0 ± 0.1 эВ. Первый пик соответствует вкладу S2s для S^{2-} (MoS_2) и S_2^{2-} (MoO_xS_y), второй и третий пик относятся к $\text{Mo3d}_{5/2}$ и $\text{Mo3d}_{3/2}$ [170]. Разложение спектров Mo3d было выполнено для трех состояний молибдена – Mo^{4+} , Mo^{5+} и Mo^{6+} . Согласно результатам, содержание Mo^{4+} в катализаторах колеблется от 67 до 78 ат.%. Это примерно на 5–11 ат.% выше, чем для других катализаторов. Спектры Ni2p были разложены на NiMoS (853.9 ± 0.1 эВ), Ni^{2+} (856.5 ± 0.1 эВ) и Ni_xS_y (852.9 ± 0.1 эВ) составляющие [152]. Согласно данным РФЭС, никель преимущественно находится в составе NiMoS фазы. Доля NiMoS фазы изменяется в пределах 51–65 ат.%. Данные значения являются типичными для сульфидного активного компонента, полученного жидкофазным сульфидированием. Наибольшее содержание Ni в составе NiMoS фазы было получено для катализатора NiMo/Al-Si-0.01 , а наименьшее – для NiMo/Al-Si-0.015 катализатора. Таким образом, введение небольшого количества Si ($\text{Si/Al}=0.01$) в ПБ приводит к увеличению содержания Mo^{4+} в составе MoS_2 и Ni в составе NiMoS , однако при дальнейшем введении кремния наблюдается снижение концентрации металлов в высокоактивной фазе. Причем для образца с $\text{Si/Al}=0.015$ содержание фазы меньше, чем для образца с 0.02. Полученные зависимости коррелируют с морфологией частиц активной сульфидной фазы и степенью ее визуализации. Чем выше число частиц на 1000 нм^2 и, следовательно, дефектность поверхности оксида алюминия, тем в меньшей степени Ni и Mo находится в наиболее активном состоянии. Из расчета поверхностных концентраций элементов на поверхности для катализатора NiMo/Al-Si-0.015 было отмечено уменьшение величин соотношений Mo/Al , Ni/Al и NiMoS/Al среди всех модифицированных катализаторов.

Таблица 3.7 – Данные РФЭС для сульфидных катализаторов NiMo/Al-Si-x

Параметр	Энергия связи, эВ	NiMo/Al-Si-0	NiMo/Al-Si-0.01	NiMo/Al-Si-0.015	NiMo/Al-Si-0.02
Mo^{4+} , ат.%	229.0 ± 0.1	71	78	67	72
Mo^{5+} , ат.%	230.5 ± 0.1	15	11	17	15
Mo^{6+} , ат.%	232.7 ± 0.1	14	11	16	13
Ni_xS_y , ат.%	852.9 ± 0.1	13	11	13	13
NiMoS , ат.%	853.9 ± 0.1	62	65	52	60
Ni^{2+} , ат.%	856.5 ± 0.1	25	24	35	27
Mo/Al	-	0.07	0.07	0.06	0.07
Ni/Al	-	0.02	0.03	0.02	0.03
NiMoS/Al	-	0.01	0.02	0.01	0.02
Si/Al	-	0	0.006	0.009	0.013

Спектры AlKLL + Si2p (рисунок 3.15) содержат интенсивные линии с энергией связи 99.6 ± 0.1 эВ, которые соответствуют Al^{3+} в оксиде алюминия [170]. Кремний содержащие соединения

характеризуются линиями в Si2p-спектрах в диапазоне энергий связи 103.0–103.5 эВ. Отсутствие линии Si в спектрах может быть связано с низкой концентрацией Si в носителях. Тенденция увеличения расчетного отношения Si/Al из РФЭ-спектров коррелирует с увеличением молярного соотношения Si/Al в катализаторах.

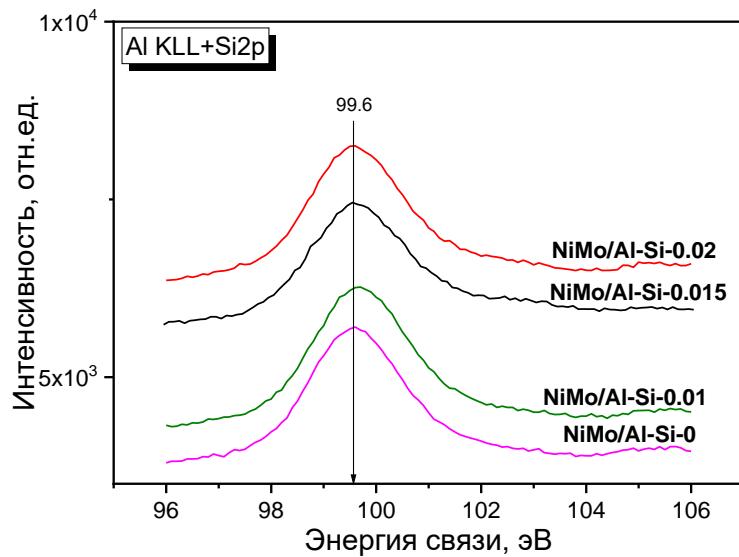


Рисунок 3.15 – Спектры AlKLL+Si2p для сульфидных катализаторов серии NiMo/Al-Si-x

3.1.4 Исследование влияния введения кремния на стадии гидротермального синтеза псевдобемита на активность NiMo/Al₂O₃ катализаторов в гидроочистке вакуумного газойля

Катализаторы тестировали в условиях гидроочистки вакуумного газойля. Программа тестирования включала жидкофазное сульфидирование и гидроочистку ВГО при 360 и 375 °С. Поскольку насыпная катализаторов плотность и, соответственно, масса их загрузки не отличались значительно, значения остаточного содержания серы и азота могут быть использованы для оценки различий ГОС и ГДА активностей. Исходя из графика по остаточному содержанию серы в гидроочищенном ВГО (рисунок 3.16а), можно сделать вывод, что наименьшее содержание серы было получено для катализатора NiMo/Al-Si-0.01 при обеих температурах. Так, добавка небольшого количества кремния (Si/Al=0.01) в псевдобемит улучшила гидрообессеривающую активность на 13 % при 360 °С и на 26 % при 375 °С по сравнению с немодифицированным катализатором, что соответствует снижению температуры процесса примерно на 8 °С и впоследствии увеличит срок службы катализатора. Дальнейшее введение Si до Si/Al=0.015 привело к снижению активности в реакции ГОС, тогда как повышение Si/Al до 0.02 способствовало ее росту. Наблюданная зависимость активности катализаторов в ГОС коррелирует с изменением морфологии частиц активного компонента и долей Mo⁴⁺ и Ni в NiMoS. Так, наиболее активный катализатор характеризуется наименьшей степенью

визуализации и наибольшими значениями длины слоя активного компонента и количества Mo^{4+} и Ni в NiMoS на поверхности катализатора.

Зависимость активности в реакции гидродеазотирования от содержания кремния отличается от гидрообессеривающей (рисунок 3.16б). Образец NiMo/Al-Si-0.015 характеризуется самым низким содержанием азота в полученных гидрогенизатах при 375 °C. NiMo/Al-Si-0 и NiMo/Al-Si-0.01 немного отличаются по активности в ГДА от NiMo/Al-Si-0.015. Самую низкую активность в гидродеазотировании показал катализатор NiMo/Al-Si-0.02, что вероятно связано с исчезновением мелкокристаллических частиц из состава носителя и перераспределением части кремния на частицы игольчатой морфологии.

Таким образом, катализатор NiMo/Al-Si-0.01 является наиболее активным в реакции гидрообессеривания и при этом его активность в гидродеазотировании сравнима с другими образцами (NiMo/Al-Si-0.015, NiMo/Al-Si-0).

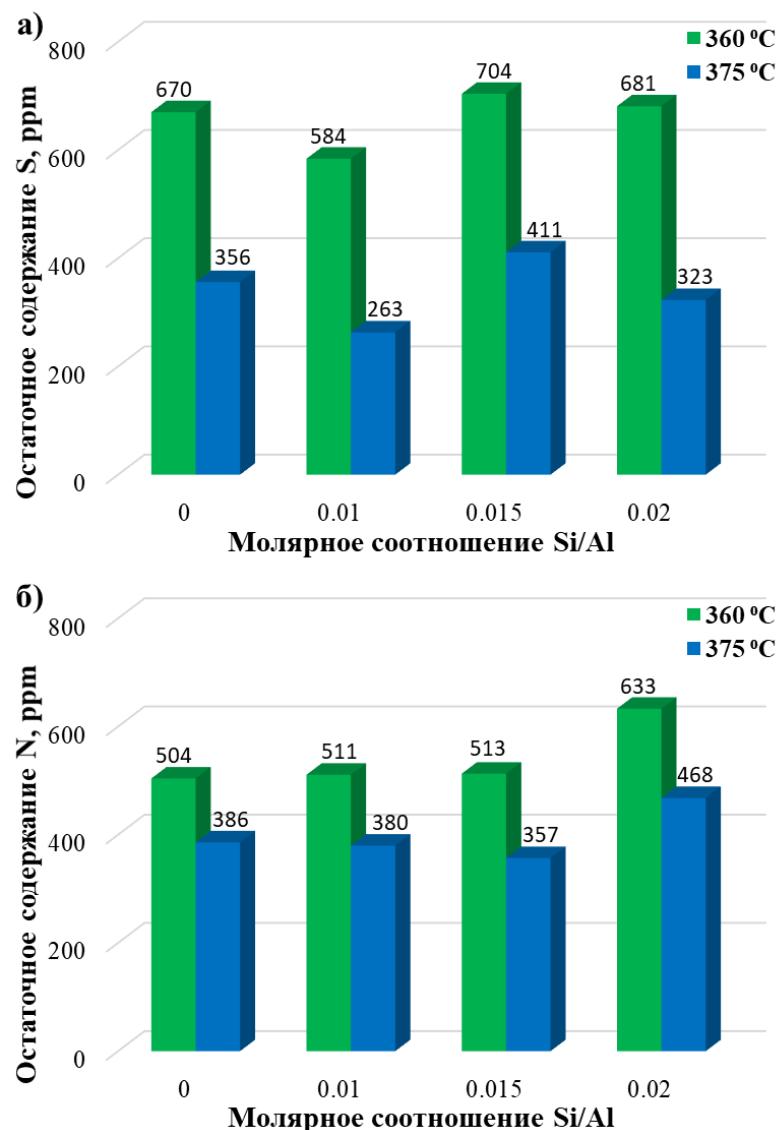


Рисунок 3.16 – Данные по остаточному содержанию серы (а) и азота (б), ppm в гидроочищенном ВГО для катализаторов NiMo/Al-Si-x

3.2 Исследование влияния введения кремния в формовочную пасту оксида алюминия на характеристики NiMo/Al₂O₃ катализаторов гидроочистки вакуумного газойля

3.2.1 Исследование влияния введения кремния в формовочную пасту оксида алюминия на физико-химические свойства Al₂O₃ носителей

Для изучения влияния введения кремния в формовочную пасту носителя на параметры кристаллической решетки оксида алюминия образцы AlSi_y были исследованы методом РФА. Рентгеновские дифракционные картины образцов носителей представлены на рисунке 3.17. Все дифрактограммы соответствуют метастабильной низкотемпературной фазе оксида алюминия γ -Al₂O₃ (пространственная группа симметрии Fd $\bar{3}$ m). Значения параметров элементарной ячейки приведены в таблице 3.8. Параметры ячейки фазы γ -Al₂O₃ совпадают для всех образцов в пределах погрешности метода и составляют 7.905÷7.908 Å. Появление широкого гало и увеличение его интенсивности в области $2\theta = 15\text{--}28^\circ$ на дифракционных картинах образцов носителей с молярным соотношением Si/Al = 0.08÷0.16 обусловлено увеличением содержания рентгеноаморфной кремнийсодержащей фазы [171]. Причем, как можно заметить из рисунка 3.17, чем выше содержание кремния, тем больше содержание этой фазы.

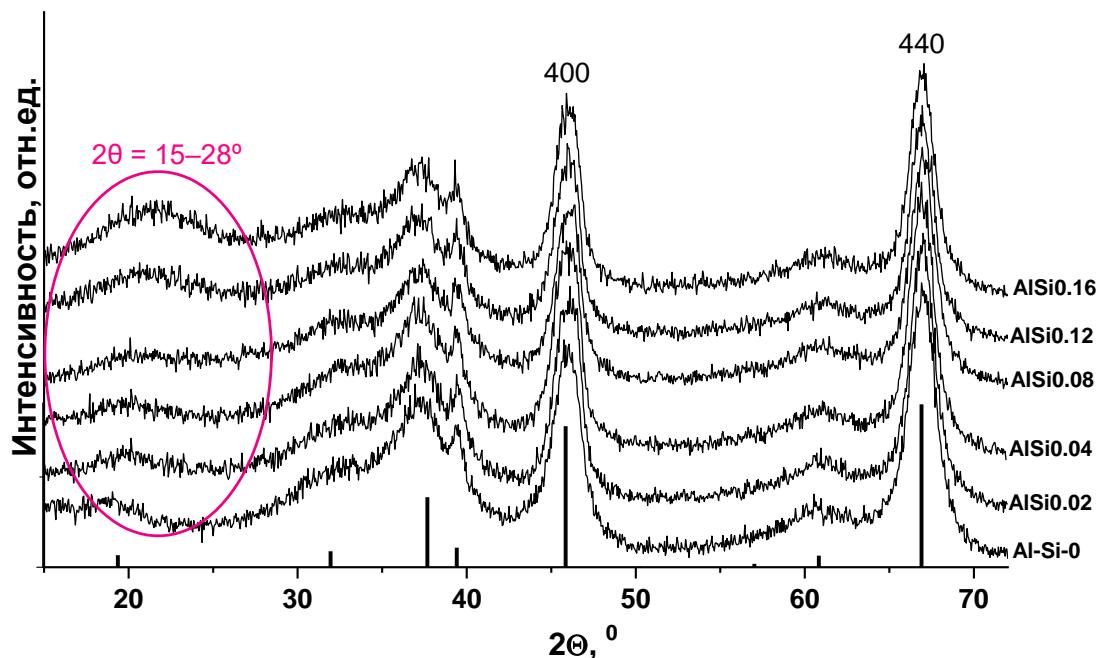


Рисунок 3.17 – Дифрактограммы носителей AlSi_y. Референсная штрих-диаграмма γ -Al₂O₃ взята из базы данных PDF

Таблица 3.8 – Параметры элементарной ячейки для носителей AlSi_y

Носитель	Параметры ячейки фазы Al ₂ O ₃ , Å
Al-Si-0	7.907(1)
AlSi0.02	7.905(2)
AlSi0.04	7.908(2)
AlSi0.08	7.906(2)

Продолжение таблицы 3.8

AlSi0.12	7.907(2)
AlSi0.16	7.908(2)

Для более детального понимания природы рентгеноаморфной кремнийсодержащей фазы носители с наименьшим и наибольшим содержанием кремния были изучены методом ЯМР-спектроскопии. На рисунке 3.18 представлены спектры ЯМР ^{29}Si для образцов AlSi0.02 и AlSi0.16. После длительного накопления спектра для образца AlSi0.02 наблюдаются три слабых сигнала: -103 , -112 , -80 м.д. (рисунок 3.18а). Сигналы на -103 и -112 м.д. могут быть отнесены к атомам кремния, расположенным в позициях $\text{Q}^4(0\text{Al})$, типичных для решетки SiO_2 , что означает возможное формирование агломератов кремнийсодержащих частиц на поверхности оксида алюминия. Сигнал, обнаруженный при -80 м.д., который чаще всего наблюдается для силикатных анионов или алюмосиликатов, может быть отнесен к позициям $\text{Q}^1(0\text{Al})$, то есть к структурам $\text{Si}(\text{OSi})(\text{O}^-)_3$, или к позициям $\text{Q}^3(2\text{Al})$, характерным для $\text{Si}(\text{OSi})(\text{OAl})_2(\text{O}^-)$ структур. Отсюда можно предположить образование кремниевых частиц наподобие оксида кремния и/или алюмосиликата, то есть содержащих фрагменты $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$, аналогично образцам, где кремний вводили на стадии синтеза псевдобемита. Поскольку химические сдвиги позиций $\text{Q}^3(2\text{Al})$ и $\text{Q}^1(0\text{Al})$ схожи, вероятность наличия либо смеси оксида кремния и кремнийсодержащих частиц с $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ фрагментом, либо только SiO_2 в образце AlSi0.02 приблизительно равна. В спектре образца с молярным соотношением $\text{Si}/\text{Al}=0.16$ (рисунок 3.18б) видны только два сигнала: -103 и -112 м.д., откуда следует наиболее вероятное формирование агломератов кремнийсодержащих частиц на поверхности оксида алюминия.

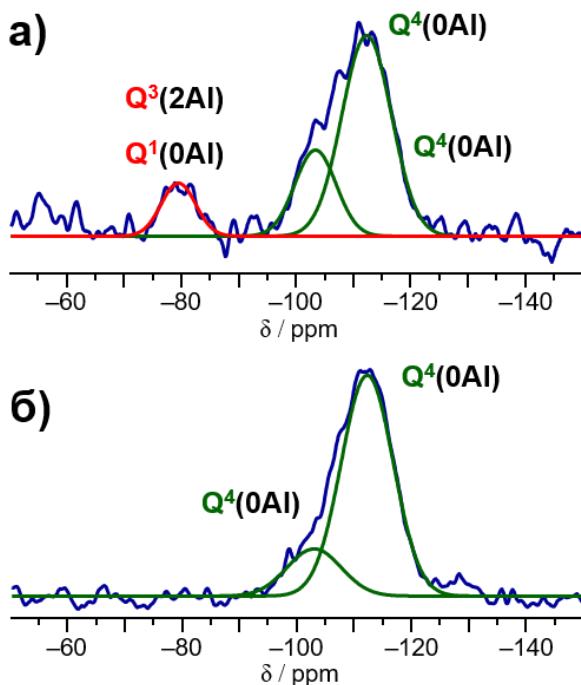


Рисунок 3.18 – Спектр ^{29}Si ЯМР образцов AlSi0.02 (а) и AlSi0.16 (б)

Введение кремния на стадии пластификации пасты псевдобемита должно приводить к изменению общей концентрации кислотных центров (таблица 3.9). Согласно полученным результатам ТПД аммиака, введение кремния приводит к снижению концентрации кислотных центров на 22–24 % вне зависимости от молярного соотношения Si/Al в носителе. Данный эффект объясняется блокировкой части гидроксильных групп оксида алюминия.

Таблица 3.9 – Результаты ТПД аммиака для носителей AlSi_y

Носитель	Концентрация кислотных центров, мкмоль/г
Al-Si-0	444
AlSi0.02	345
AlSi0.04	342
AlSi0.08	338
AlSi0.12	347
AlSi0.16	343

Носитель с наибольшим молярным соотношением Si/Al – AlSi0.16 также исследовали методом ИК-Фурье спектроскопии. На рисунке 3.19 представлены нормированные ИК-спектры в области валентных колебаний OH-групп. Спектр немодифицированного оксида алюминия содержит основные полосы поглощения von при 3790, 3775 и 3760 см⁻¹, принадлежащие терминальным группам HO- μ_1 -Al; полосы поглощения при 3733 и 3690 см⁻¹, характерные для мостиковых групп HO- μ_2 -Al и HO- μ_3 -Al. Широкая полоса поглощения в области 3620 см⁻¹ принадлежит водородно-связанным гидроксильным группам. В спектре образца AlSi0.16 также появляется полоса при 3745 см⁻¹, которую можно надежно отнести к группам Si-OH [172–174]. Согласно [175], данная полоса соответствует сумме терминальных Si-OH и мостиковых Si-O(H)-Al-групп.

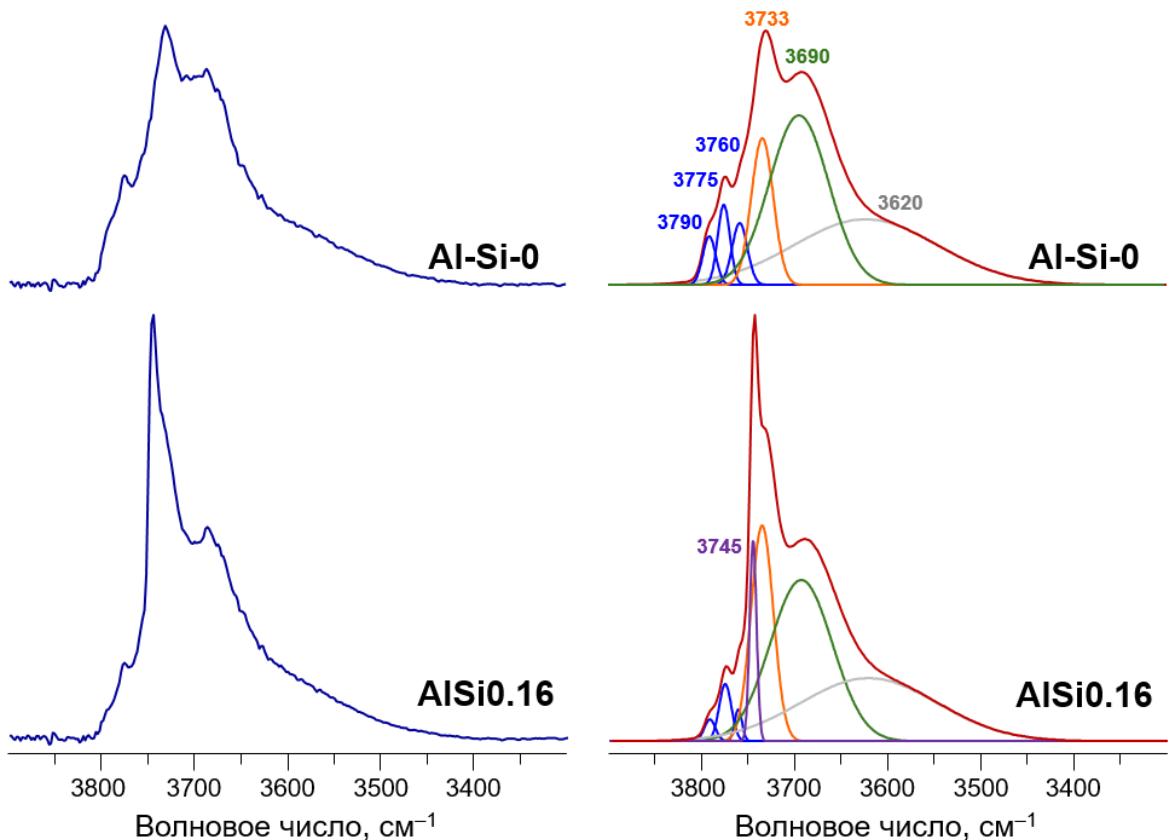


Рисунок 3.19 – Нормированные ИК-спектры образцов носителей Al-Si-0 и AlSi0.16 в области 3900–3300 см^{-1} после коррекции базовой линии (слева). Моделирование полученных ИК-спектров с разложением на отдельные компоненты (справа). Полосы терминальных групп $\text{HO}-\mu_1-\text{Al}$ обозначены ярко-синим; полосы мостиковых групп $\text{HO}-\mu_2-\text{Al}$ обозначены оранжевым; полосы мостиковых групп $\text{HO}-\mu_3-\text{Al}$ обозначены зеленым; полосы водородно-связанных OH-групп обозначены серым. Полоса группы $\text{Si}-\text{OH}$ в образце AlSi0.16 обозначена фиолетовым

В таблице 3.10 приведены количественные характеристики моделирования ИК-спектров: абсолютные и относительные интегральные интенсивности полос поглощения, принадлежащих различным OH-группам (μ_1 , μ_2 и μ_3). При введении кремния наблюдается снижение терминальных гидроксильных групп оксида алюминия $\text{HO}-\mu_1-\text{Al}$. Также образуются дополнительные $\text{Si}-\text{OH}$ группы. На рисунке 3.20 представлен нормированный ИК-спектр носителя AlSi0.16 в области 4000–1300 см^{-1} . Помимо вышеприведенных полос, в спектре отмечается появление полос, которые обычно наблюдаются для SiO_2 и цеолитов [176]. Таким образом, при введении кремния в формовочную пасту блокируются основные OH-группы оксида алюминия, что подтверждается снижением концентрации кислотных центров из результатов ТПД- NH_3 .

Таблица 3.10 – Интегральные и относительные интенсивности полос поглощения OH-групп в спектрах носителей Al-Si-0 и AlSi0.16. При определении относительных интенсивностей за единицу взята интегральная интенсивность полосы группы HO- μ_3 -Al

Тип OH-группы (полоса поглощения)	Интегральная интенсивность, см \cdot МГ $^{-1}$		Относительная интенсивность	
	Al-Si-0	AlSi0.16	Al-Si-0	AlSi0.16
HO- μ_1 -Al (3790, 3775, 3760 см $^{-1}$)	0.27	0.14	0.26	0.13
HO- μ_2 -Al (3733 см $^{-1}$)	0.33	0.52	0.32	0.48
HO- μ_3 -Al (3690 см $^{-1}$)	1.03	1.08	1.00	1.00
Si-OH (3745 см $^{-1}$)	-	0.15	-	0.14

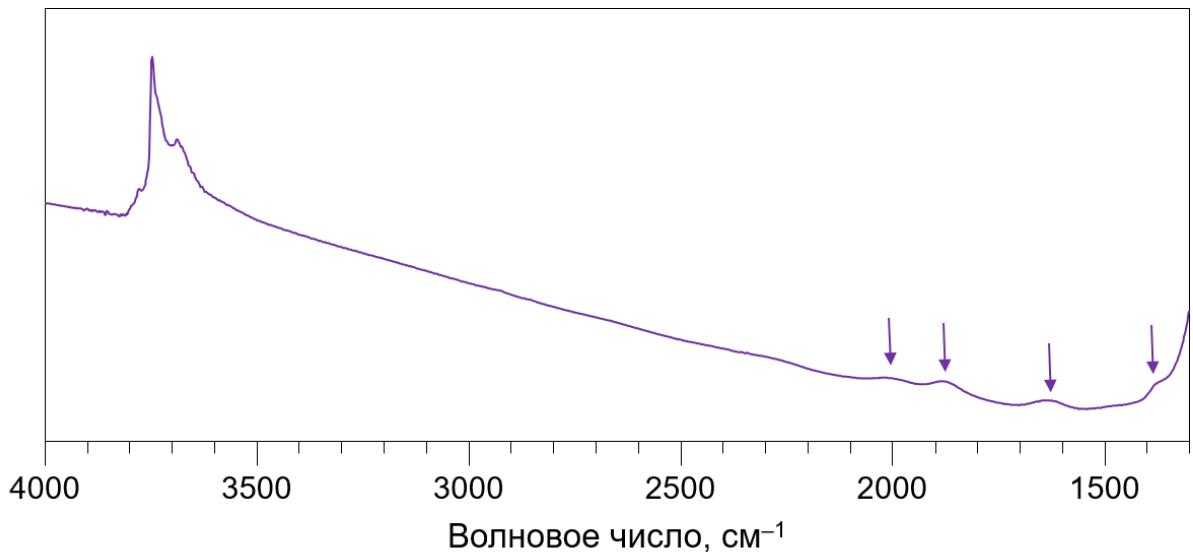


Рисунок 3.20 – Нормированный ИК-спектр носителя AlSi0.16

Для исследования влияния добавки кремния на стадии пластификации псевдобемита на текстурные характеристики носителей, образцы AlSi_y анализировали методом азотной порометрии (таблица 3.11). Введение кремния в формовочную пасту при молярном соотношении Si/Al = 0.02÷0.04 приводит к значительному снижению значения $S_{уд}$ носителя по сравнению с немодифицированным оксидом алюминия, тогда как дальнейшее увеличение содержания кремния приводит к росту $S_{уд}$. При этом наибольшим значением удельной поверхности обладает немодифицированный образец Al-Si-0. При введении кремния наблюдается рост объема пор носителей – с 0.6 до 0.8 см³/г. Также модификация способствует увеличению диаметра пор с 10.2 до (14.7÷16.2) нм. Аналогичные тенденции изменения текстурных свойств ранее наблюдались в работе [123] с увеличением содержания SiO₂ в носителе, что авторы связывают с уменьшением микро- и мезопор и ростом диаметра макропор.

Таблица 3.11 – Текстурные характеристики носителей AlSi_y и катализаторов NiMo/AlSi_y

Молярное соотношение Si/Al	Носители				Катализаторы		
	S _{уд} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D _{пор} , нм	Влагоемкость, см ³ /г	S _{уд} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D _{пор} , нм
0	242	0.6	10.2	0.7	114	0.4	14.3
0.02	198	0.8	15.6	0.8	117	0.5	16.2
0.04	188	0.8	16.2	0.8	112	0.4	14.6
0.08	209	0.8	15.2	0.8	112	0.5	16.7
0.12	212	0.8	15.5	0.8	121	0.5	16.3
0.16	223	0.8	14.7	0.8	87	0.4	20.2

Изотермы адсорбции-десорбции азота для всех образцов носителей имеют близкую форму (приложение А). Изотермы относятся к типу IV, тип петли гистерезиса – H1 или H2, что типично для мезопористых материалов с цилиндрической формой пор. Графики изотерм также не содержат плато при $P/P_0 \rightarrow 1$, что может свидетельствовать о наличии макропор. Рост содержания кремния в составе носителя не приводит к изменению типа и формы петли гистерезиса, при этом высота изотермы увеличивается, что свидетельствует об образовании большего количества широких мезопор. Для всех образцов носителей отмечается бимодальное распределение пор по размерам с узким пиком в области мезопор диаметром 4–10 нм и широким пиком в области мезопор диаметром 10–35 нм (приложение Б). Все кремнийсодержащие носители содержат значительно меньшее количество узких мезопор (диаметром 4–10 нм) по сравнению с немодифицированным образцом. Из графиков видно, что при достижении молярного соотношения Si/Al ≥ 0.12 начинается формирование пор более 30 нм. Согласно данным, приведенным на рисунке 3.21, с добавлением кремния доля пор диаметром < 13 нм уменьшается, тогда как доля более крупных мезопор диаметром > 13 нм растет. Полученные тенденции в увеличении доли широких мезопор для Si-содержащих носителей уже наблюдались для структур, содержащих алюмосиликатные фрагменты [112]. Сравнение данных, полученных из распределения пор по размерам для носителей серий AlSi_y и Al-Si-x, позволяют сделать вывод, что при введении кремния на стадии пластификации псевдобемита тенденция увеличения доли пор диаметром > 13 нм повторяется с более выраженным эффектом.

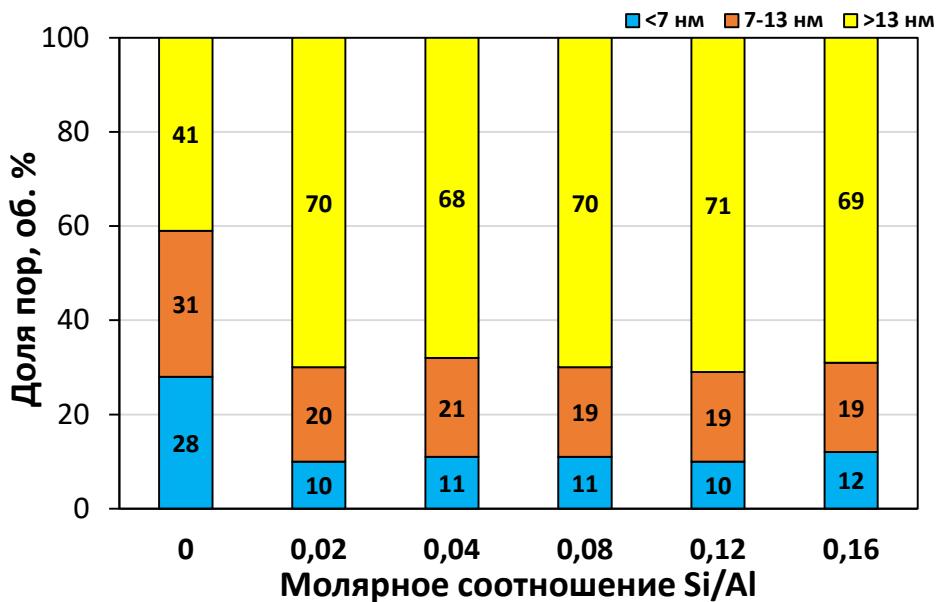


Рисунок 3.21 – Доля пор разного диаметра для носителей AlSi_y

3.2.2 Исследование влияния введения кремния в формовочную пасту оксида алюминия на физико-химические свойства NiMo/Al₂O₃ катализаторов

При нанесении предшественников активного компонента $S_{уд}$ снижается на 76–136 м²/г в следующем порядке: NiMo/AlSi_{0.04} < NiMo/AlSi_{0.02} < NiMo/AlSi_{0.12} < NiMo/AlSi_{0.08} < NiMo/Al-Si-0 < NiMo/AlSi_{0.16} (таблица 3.11). Наибольшее снижение удельной площади поверхности наблюдается для образца NiMo/AlSi_{0.16}. Значения $S_{уд}$ для катализаторов с молярным соотношением Si/Al = 0–0.12 изменяются в пределах погрешности метода измерения (112÷121 м²/г). Для образца NiMo/AlSi_{0.16} отмечается значительное снижение удельной площади поверхности – до 87 м²/г. Величины среднего объема пор катализатора изменяются в диапазоне 0.4÷0.5 см³/г. Средний диаметр пор для катализаторов увеличивается по сравнению с NiMo/Al-Si-0, и наиболее значительный рост среднего диаметра отмечается для NiMo/AlSi_{0.16} (с 14.3 до 20.2 нм), что связано с формированием более широких мезопор (приложение Б).

Форма петель гистерезиса катализаторов аналогична образцам оксида алюминия, что означает сохранение формы пор при нанесении активного компонента, равномерное распределение активных металлов по поверхности носителя и отсутствие закупорки пор (приложение А). Полученные изотермы адсорбции-десорбции незначительно уменьшаются по высоте, что является следствием уменьшения общего объема при нанесении активного компонента. Согласно кривым распределения пор по размерам (приложение Б), катализаторы имеют, аналогично носителям, бимодальное распределение пор. Исходя из равномерного уменьшения кривых по высоте можно сделать вывод о том, что активные металлы локализуются во всех порах носителя. Из данных рисунка 3.22, введение кремния приводит к увеличению доли

пор диаметром > 13 нм на $\sim 18\text{--}24$ об. % за счет образования алюмосиликат-подобных фрагментов, обнаруженных методом ЯМР. Наибольшей долей пор с диаметром > 13 нм обладает катализатор NiMo/AlSi0.12. Для катализатора NiMo/AlSi0.16 можно заметить значительное снижение пор диаметром 20–30 нм (приложение Б), что может косвенно свидетельствовать о блокировке широких мезопор частицами активного компонента. Это также согласуется с наибольшим снижением удельной площади поверхности для данного образца после нанесения раствора активных металлов.

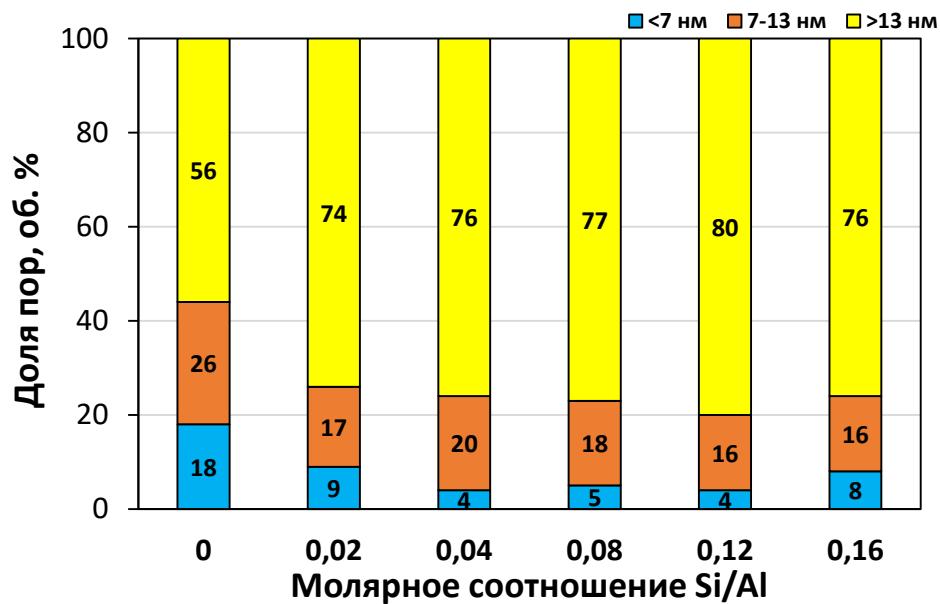


Рисунок 3.22 – Доля пор разного диаметра для катализаторов NiMo/AlSiy

Для исследования влияния введения кремния в формовочную пасту носителя на свойства активных металлов катализаторы, прокаленные при 550 °C, были проанализированы методом ЭСДО спектроскопии в УФ-Вид области (рисунок 3.23). Прокаливание катализаторов в данном случае также проводилось для оценки взаимодействия активных металлов с поверхностью модифицированных носителей в отсутствии сторонних агентов. Интенсивная полоса поглощения при ~ 270 нм может быть отнесена к полосе переноса заряда с лиганда на металл $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ в полимолибдат-подобной структуре. В ультрафиолетовой области не наблюдается значительных различий для спектров, что может свидетельствовать о том, что различия в размерах частиц молибденовых кластеров незначительны. В видимой области спектров всех катализаторов серии NiMo/AlSiy наблюдаются максимумы поглощения ~ 430 , 730 и 815 нм, относящиеся к d-d переходам частиц Ni^{2+} . Первая полоса соответствует Ni^{2+} в NiO , вторая и третья – ионам Ni^{2+} , октаэдрически координированным с ионами MoO_4^{2-} в фазе β - $NiMoO_4$. Основная часть Ni находится в виде молибдата никеля. Также для всех катализаторов наблюдается дополнительная малоинтенсивная полоса при 830 нм, которая, вероятно, связана со структурными искажениями ионов никеля. Дублет при ~ 595 и 635 нм, интенсивность которого незначительна, можно отнести

к побочному взаимодействию ионов Ni^{2+} с поверхностью оксида алюминия с образованием неактивной по отношению к реакциям гидроочистки фазы NiAl_2O_4 . Когда молярное соотношение Si/Al становится выше 0.02, интенсивности этих полос становятся ниже. Таким образом, концентрация фазы алюмината никеля уменьшается с добавлением Si.

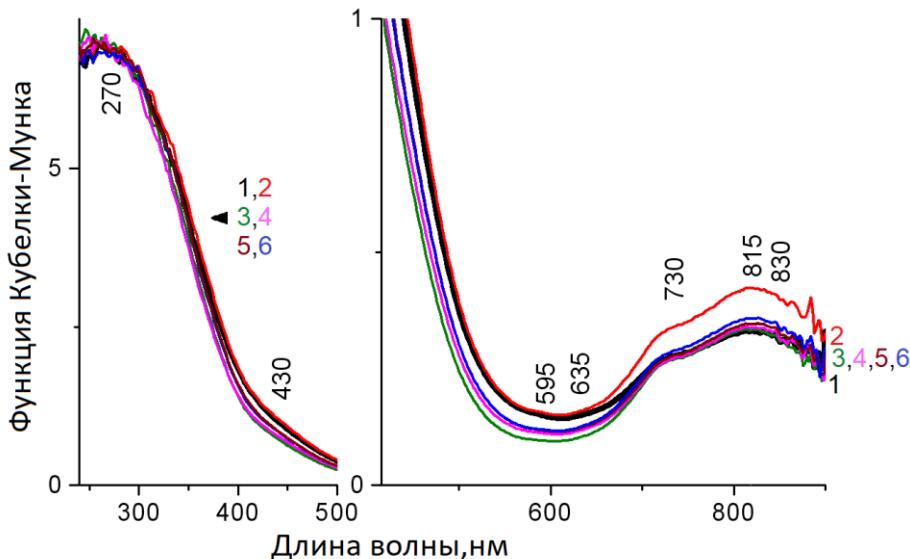


Рисунок 3.23 – УФ-Вид спектры катализаторов NiMo/AlSiy: (1) NiMo/Al-Si-0; (2) NiMo/AlSi0.02; (3) NiMo/AlSi0.04; (4) NiMo/AlSi0.08; (5) NiMo/AlSi0.12; (6) NiMo/AlSi0.16

Для исследования влияния кремния на морфологию частиц активного компонента катализаторы в сульфидной форме были исследованы после реакции методом ПЭМВР. Учитывая, что тестирование катализаторов проводилось относительно непродолжительное время, процессы дезактивации можно считать минимальными. В таблице 3.12 приведены значения средней длины частиц активного компонента и среднего количества слоев в пакете активного компонента. Количество слоев в пакете активного компонента для всех образцов близко и составляет 1.5–1.7. Средняя длина слоя активных частиц для модифицированных катализаторов (2.6–3.1 нм) уменьшается по сравнению с немодифицированным (3.5 нм). Как было указано выше, снижение длины слоя можно объяснить тем, что сульфидный активный компонент более предпочтительно локализуется на поверхности оксида алюминия, чем на поверхности SiO_2 , поэтому при увеличении в образцах молярного соотношения Si/Al возможна блокировка роста частиц активного компонента. Также можно отметить, что количество частиц АК на 1000 нм^2 для катализаторов с молярным соотношением $\text{Si}/\text{Al}=0.02–0.08$ повышается до 120–200 по сравнению с NiMo/Al-Si-0 и с дальнейшим введением кремния уменьшается до 70–91. Значительное увеличение степени визуализации может быть связано с агломерацией

активных частиц из-за уменьшения доли поверхности, не покрытой кремнийсодержащими соединениями.

Таблица 3.12 – Данные ПЭМВР для сульфидных катализаторов NiMo/AlSiY

Катализатор	Среднее количество слоев в пакете активного компонента	Средняя длина слоя активного компонента, нм	Количество частиц АК на 1000 нм ²
NiMo/Al-Si-0	1.6	3.5	95
NiMo/AlSi0.02	1.5	3.0	200
NiMo/AlSi0.04	1.7	3.1	120
NiMo/AlSi0.08	1.6	2.9	126
NiMo/AlSi0.12	1.5	2.9	70
NiMo/AlSi0.16	1.5	2.6	91

Для определения состояния и степени сульфидирования активных металлов в структуре NiMoS фазы катализаторы в сульфидированной форме были исследованы методом РФЭС. Для полученных РФЭ-спектров Mo3d + S2s, Ni2p, AlKLL + Si2p было выполнено разложение на основные составляющие (приложения В-Д). Значения энергий связи ($E_{\text{св}}$) и концентраций различных состояний Mo и Ni представлены в таблице 3.13. Пик наибольшей интенсивности в спектре Mo3d + S2s с $E_{\text{св}} = 228.9 \pm 0.1$ эВ соответствует наиболее активному состоянию Mo⁴⁺. Концентрация Mo⁴⁺ в катализаторах находится в диапазоне от 71.1 до 79.8 % и увеличивается в порядке: NiMo/Al-Si-0 < NiMo/AlSi0.16 < NiMo/AlSi0.12 < NiMo/AlSi0.04 ≈ NiMo/AlSi0.08 ≈ NiMo/AlSi0.02. Наибольшее содержание Mo⁴⁺ получено для модифицированных катализаторов с молярным соотношением Si/Al = 0.02–0.08. Спектры Ni2p были разложены на три состояния Ni – Ni_xS_y, NiMoS и Ni²⁺ в кислородном окружении. Содержание NiMoS фазы варьируется в диапазоне 47.9–62.4 %. Модифицирование кремнием на стадии формования носителя привело к снижению доли NiMoS фазы по сравнению с NiMo/Al-Si-0. При этом расчет соотношения NiMoS/Al показал, что чем выше содержание Si в образце, тем выше поверхностная концентрация NiMoS фазы (таблица 3.13).

Таблица 3.13 – Данные РФЭС для сульфидных катализаторов NiMo/AlSiY

Параметр	Энергия связи, эВ	NiMo/Al-Si-0	NiMo/AlSi0.02	NiMo/AlSi0.04	NiMo/AlSi0.08	NiMo/AlSi0.12	NiMo/AlSi0.16
Mo ⁴⁺ , ат.%	228.9 ± 0.1	71	80	80	80	78	72
Mo ⁵⁺ , ат.%	230.5 ± 0.1	15	12	11	10	13	12
Mo ⁶⁺ , ат. %	232.7 ± 0.1	14	8	9	10	9	16
Ni _x S _y , ат. %	852.8 ± 0.1	13	24	17	17	16	17
NiMoS, ат. %	854.0 ± 0.1	62	52	48	51	54	52
Ni ²⁺ , ат. %	856.5 ± 0.1	25	24	35	32	30	31
Mo/Al	-	0.07	0.23	0.27	0.26	0.29	0.33
Ni/Al	-	0.02	0.09	0.12	0.10	0.14	0.21
NiMoS/Al	-	0.01	0.05	0.06	0.05	0.08	0.11
Si/Al	-	0	0.05	0.04	0.05	0.11	0.17

Спектры AlKLL + Si2p (приложение Д) имеют пик с $E_{\text{св}} = 99.6 \pm 0.1$ эВ, характерный для Al^{3+} в оксиде алюминия. Спектры Si2p обычно содержат пик с энергией связи 103.0–103.5 эВ, типичный для кремнийсодержащих соединений. Наличие линии низкой интенсивности с $E_{\text{св}} = 103.1 \pm 0.1$ эВ в Si2p-спектрах катализаторов с молярным соотношением $\text{Si}/\text{Al} = 0.08–0.16$ соответствует решеточному кремнию в SiO_2 [177]. Отсутствие этой линии в спектрах других образцов могло быть связано с низкой концентрацией Si в носителях. Расчетные отношения Si/Al согласуются с содержанием Si в катализаторах, за исключением $\text{NiMo/AlSi}0.02$ и $\text{NiMo/AlSi}0.08$. Возможно кремний распределен по поверхности этих образцов неравномерно.

Более детальное рассмотрение отдельных частей катализаторов с самым низким ($\text{Si}/\text{Al}=0.02$) и высоким ($\text{Si}/\text{Al}=0.16$) содержанием кремния указывает на образование крупных агломератов кремнийсодержащих частиц даже при наименьшем молярном соотношении Si/Al (рисунок 3.24). При $\text{Si}/\text{Al}=0.16$ кремний занимает практически всю поверхность носителя. Визуальный анализ показывает, что молибден равномерно распределен по поверхности носителя в обоих катализаторах. Никель в катализаторе с молярным соотношением $\text{Si}/\text{Al}=0.02$ распределен в основном равномерно, однако в некоторых местах наблюдаются агломерированные частицы никеля, предположительно в форме Ni_xS_y . Увеличение содержания кремния приводит к менее равномерному распределению никеля и образованию большего количества крупных Ni_xS_y частиц. Полученные результаты коррелируют с отношением Ni/Al из данных РФЭС: чем выше значение Si/Al , тем больше количества частиц никеля на поверхности.

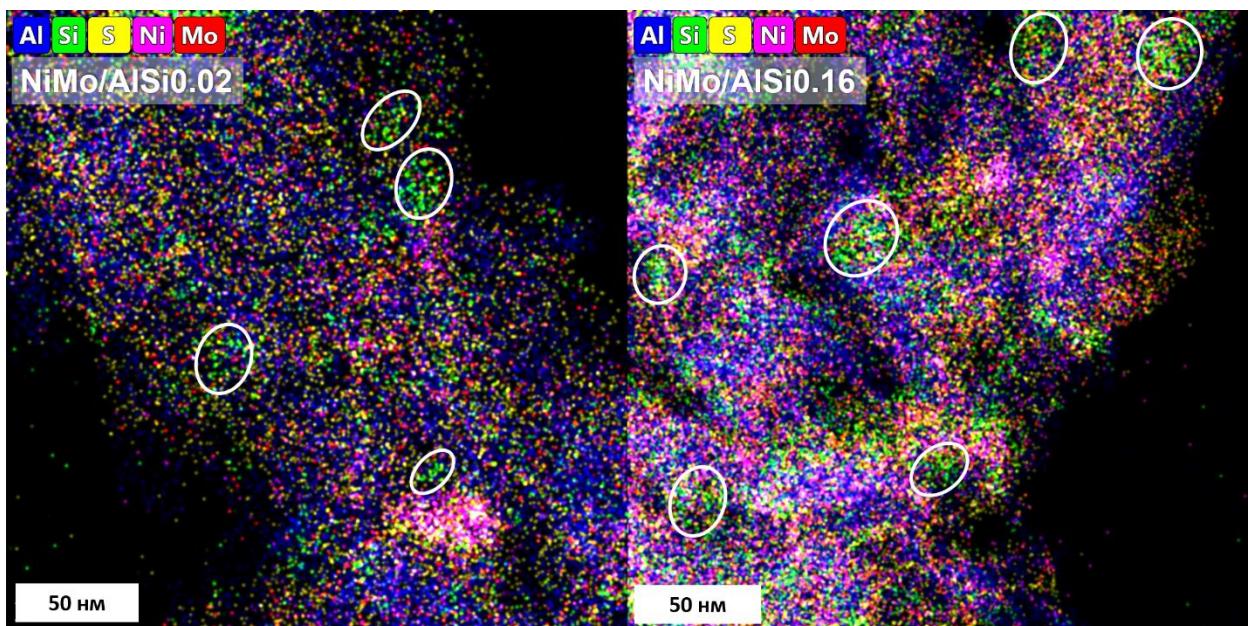


Рисунок 3.24 – Изображения элементного картирования $\text{NiMo/AlSi}0.02$ (слева) и $\text{NiMo/AlSi}0.16$ (справа). Белыми овалами обозначены агломераты кремнийсодержащих частиц

3.2.3 Исследование влияния введения кремния в формовочную пасту оксида алюминия на активность NiMo/Al₂O₃ катализаторов в гидроочистке вакуумного газоилья

Катализаторы были испытаны в условиях гидроочистки прямого гонного ВГО при температурах 360 и 375 °C. Так как насыпная катализаторов плотность и, соответственно, масса их загрузки не отличались значительно, значения остаточного содержания серы и азота могут быть использованы для оценки различий ГОС и ГДА активностей. Согласно графику по остаточному содержанию серы в продуктах гидроочистки (рисунок 3.25а), модифицирование катализаторов кремнием на стадии пластификации псевдодобемита приводит к улучшению гидрообессеривающей активности: содержание серы снижается на 8–18 % при 360 °C и на 15–27 % 375 °C в сравнении с немодифицированным катализатором. При этом катализаторы, модифицированные кремнием, незначительно различаются между собой по гидрообессеривающей активности при обеих температурах. Можно отметить, что активность катализаторов в ГОС коррелирует с кислотностью носителей. При введении кремния на стадии пластификации ПБ блокируется значительное количество гидроксильных групп оксида алюминия, что приводит к уменьшению взаимодействия активного компонента с носителем и снижению содержания серы в процессе гидроочистки. При этом модифицированные носители практически не отличаются между собой по кислотности, что приводит к отсутствию зависимости ГОС активности от соотношения Si/Al. Зависимость активности в реакции гидродеазотирования от содержания кремния отличается от гидрообессеривающей активности (рисунок 3.25б). Наиболее активным в реакции гидродеазотирования является немодифицированный катализатор. С увеличением молярного соотношения Si/Al активность в ГДА уменьшается на 9–27 % при 360 °C и на 8–21 % при 375 °C по сравнению с NiMo/Al-Si-0. При сравнении модифицированных катализаторов наименьшее содержание азота в гидроочищенном ВГО при 375 °C было получено для NiMo/AlSi0.08. Самую низкую ГДА активность показал образец NiMo/AlSi0.12. Таким образом, катализаторы, модифицированные кремнием на стадии формования носителя, не показали улучшение гидродеазотирующей активности. Снижение активности в ГДА коррелирует с уменьшением длины сульфидного активного компонента. По-видимому, кремниевые частицы препятствуют росту частиц, а также доступу азотсодержащих соединений сырья через плоскостную адсорбцию.

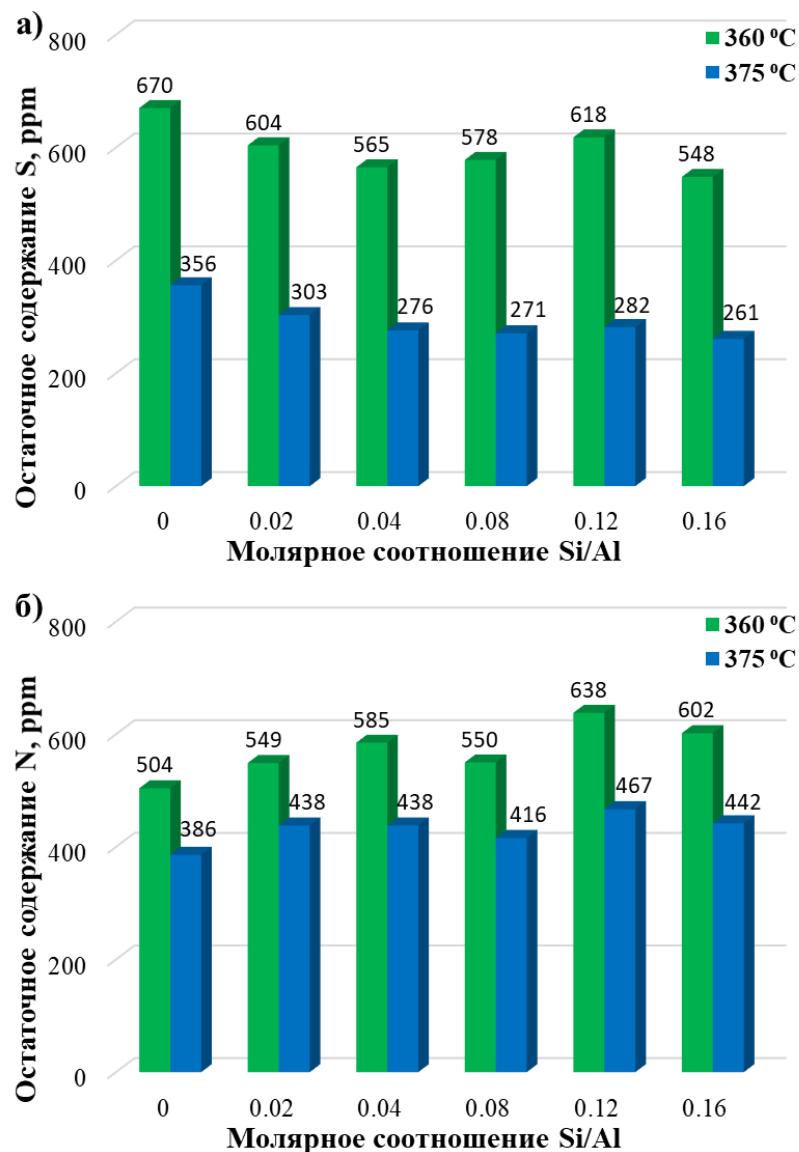


Рисунок 3.25 – Данные по остаточному содержанию серы (а) и азота (б), ppm в гидроочищенном ВГО в присутствии катализаторов NiMo/Al₂Si_y

3.3 Заключение к главе 3

В главе 3 было проведено исследование влияния введения кремния (0–1 % масс.) на стадии гидротермального синтеза псевдобемита на свойства NiMo/Al₂O₃ катализаторов гидроочистки сырья каталитического крекинга [178], а также сравнительное исследование по введению кремния на стадии пластификации псевдобемита [179].

Исходя из полученных в настоящей главе результатов, при молярном соотношении Si/Al=0.01 кремнийсодержащие соединения, имеющие силикат-подобную структуру, взаимодействуют преимущественно с мелкокристаллическими частицами оксида алюминия и в меньшей степени с частицами игольчатой морфологии. Известно, что в NiMo-катализаторах на основе носителя, содержащего оксид алюминия и алюмосиликаты, NiMoS фаза

преимущественно локализуется на оксиде алюминия [124]. Кроме того, степень визуализации для NiMo/Al-Si-0.01 существенно снижается в сравнении с образцом без модификатора, что, вероятно, свидетельствует об уменьшении количества дефектов игольчатых частиц Al_2O_3 . Так, можно утверждать, что рост NiMoS фазы на мелкокристаллических частицах оксида алюминия затруднен за счет присутствия на данных частицах кремния. Таким образом, изменение морфологических характеристик псевдобемита и, соответственно, носителя, а также активной фазы за счет введения кремния при молярном соотношении $\text{Si}/\text{Al}=0.01$ позволяет существенно увеличить активность катализатора в ГОС ВГО.

Образец с молярным соотношением $\text{Si}/\text{Al}=0.015$ значимо отличается по морфологии частиц АК, что связано с перестройкой морфологии частиц псевдобемита. Учитывая существенное увеличение степени визуализации и уменьшение длины слоя АК, можно утверждать, что в данном катализаторе существенно увеличилось количество дефектов частиц оксида алюминия, что привело к ухудшению морфологии и снижению содержания активной фазы. Таким образом, снижение ГОС активности для NiMo/Al-Si-0.015, вероятно, связано с тем, что часть молибдена и никеля, расположенная на кристаллитах оксида алюминия, может быть недоступна для реакции. Дальнейшее увеличение кремния в псевдобемите ($\text{Si}/\text{Al}=0.02$) привело к исчезновению мелких кристаллов и появлению пластинчатых частиц, а также к равномерному распределению кремния на всех частицах оксида алюминия. Сравнивая морфологические характеристики активной фазы данного катализатора с другими образцами из серии, можно утверждать, что переход кремния на частицы игольчатой морфологии оказывает негативное влияние на активность катализаторов в ГОС и ГДА реакциях.

Необходимо отметить, что при введении кремния в ПБ изменения текстурных и кислотных характеристик носителей, а именно увеличение значения удельной площади поверхности и формирование более широких мезопор, а также снижение количества терминальных реакционноспособных OH-групп оксида алюминия с формированием новых групп Si-OH не оказали глобального влияния на активность катализаторов. Таким образом, в данном методе модифицирования более критичным является изменение морфологии частиц псевдобемита, которое влечет за собой изменение в локализации Si-содержащих частиц, что далее влияет на морфологию частиц активного компонента и содержание Mo и Ni в наиболее активном состоянии.

При введении кремния в формовочную пасту основные изменения связаны с формированием агломератов оксида кремния в составе носителя. Отмечена закономерность, что, чем выше молярное соотношение Si/Al в образце, тем больше формируется агломератов кремнийсодержащих частиц. Также при данном способе модифицирования наблюдается существенное снижение количества кислотных центров за счет блокировки терминальных групп

оксида алюминия, и при больших содержаниях кремния формируются Si–OH группы. Уменьшение концентрации кислотных центров оксида алюминия для Si-содержащих носителей коррелирует с увеличением доли Mo в состоянии Mo⁴⁺, поверхностной концентрации молибдена и NiMoS фазы, а также с активностью в ГОС ВГО. Можно утверждать, что данные эффекты, с одной стороны, связаны со снижением взаимодействия активного компонента с носителем, оказывающим большее влияние на физико-химические и катализитические свойства NiMo-катализаторов в случае модифицирования на стадии формования носителя. С другой стороны, при добавлении кремния за счет препятствия роста частиц активного компонента увеличивается дисперсность частиц, тем самым возрастает количество активных центров.

Несмотря на положительный эффект введения кремния в формовочную пасту на ГОС активность катализаторов, наблюдается снижение их ГДА активности. С одной стороны, данный эффект коррелирует со снижением доли Ni в составе NiMoS. Однако при пересчете поверхностной концентрации NiMoS фазы было определено, что с увеличением содержания кремния доля NiMoS фазы увеличивается. Учитывая значимую агломерацию частиц оксида кремния, можно сделать вывод, что снижение ГДА активности может быть связано с ограничением доступа молекул сырья к активным частицам, расположенным вблизи частиц оксида кремния.

По совокупности всех результатов для изученных серий NiMo/Al₂O₃ катализаторов, модифицированных кремнием на разных стадиях приготовления носителя, можно сделать вывод, что введение кремния в псевдобемит является более перспективным способом, так как позволяет улучшить активность катализаторов в гидрообессеривании ВГО в сравнении с немодифицированным образцом при сохранении высокой активности в гидродеазотировании. Наилучший образец из двух исследованных серий катализаторов, сочетающий в себе высокую активность в ГОС и ГДА реакциях, – это образец с кремнием, введенным на стадии синтеза ПБ, в количестве, равном молярному соотношению Si/Al=0.01. Улучшенная активность позволяет снизить температуру гидроочистки вакуумного газойля на 8 °C.

Глава 4. Исследование влияния природы модифицирующего агента на характеристики CoMo/Al₂O₃ катализаторов гидроочистки

На основании исследований, проведенных в Главе 3, был сделан вывод, что введение модифицирующего агента на стадии гидротермального синтеза псевдодемита является перспективным с точки зрения количества модификатора и вызываемых им эффектов при подборе наилучшей концентрации компонента. Однако возник вопрос о правильности подбора типа модификатора в рамках применяемого метода. Среди всех известных модификаторов, наиболее часто используемых для приготовления катализаторов гидроочистки, были выбраны Si, B, La и Zr. Выбор концентрации вводимого компонента – 1 % масс. был обусловлен двумя факторами: 1. при данном содержании компонентов достигаются значимые эффекты, которые могут быть оценены применяемыми методами исследования, 2. при более высоких содержаниях компонентов существуют ограничения их растворимости в суспензии гидратированного продукта ЦТА.

4.1 Исследование влияния введения Si, B, La, Zr на стадии гидротермального синтеза псевдодемита на физико-химические свойства псевдодемитов

Для исследования влияния введения Si, B, La, Zr на размер первичных кристаллов псевдодемита образцы ПБ-з были изучены методом РФА. На полученных дифракционных картинах все рефлексы соответствуют фазе кристаллического псевдодемита AlOOH (пространственная группа симметрии Cmcm, $a=0.2867$ нм, $b=0.1222$ нм, $c=0.3691$ нм, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) (рисунок 4.1). На дифрактограммах всех образцов наблюдается анизотропное уширение дифракционных пиков, указывая на анизотропную форму кристаллов псевдодемита, то есть на разную форму кристаллов по различным направлениям роста частиц. Для всех образцов можно отметить, что пики 002 и 200 значительно уже, чем пик 020. Существенно большее уширение максимума 020 указывает на меньший размер кристаллитов AlOOH в направлении [010], которое соответствует направлению укладки двумерных пакетов в слоистой структуре. Согласно полученным результатам (таблица 4.1), модифицирование приводит к изменению размеров ОКР псевдодемита, особенно в направлении [010]. Борсодержащий ПБ характеризуется наименьшими средними размерами ОКР (3.5 нм), а лантансодержащий ПБ – наибольшими средними размерами ОКР (5.0 нм), что позволяет сделать вывод о влиянии типа модификатора, введенного на стадии гидротермального синтеза ПБ, на размер первичных частиц псевдодемита.

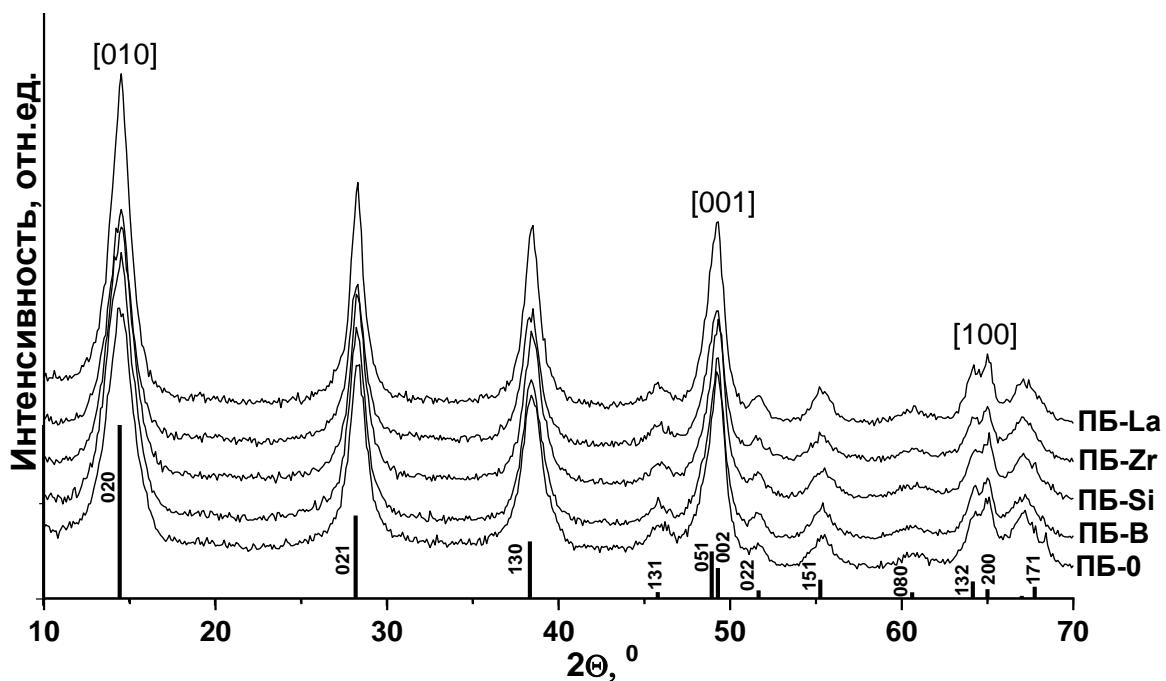


Рисунок 4.1 – Дифрактограммы псевдобемитов ПБ-з. Референсная штрих-диаграмма AlOOH взята из базы данных PDF

Таблица 4.1 – Данные РФА для псевдобемитов ПБ-з и носителей Al-з

Псевдобемит	Параметры ячейки фазы AlOOH, Å	Размер ОКР по разным кристаллографическим направлениям, нм			Оксид алюминия	Параметры ячейки фазы Al ₂ O ₃ , Å	Размер ОКР, нм
		[100]	[010]	[001]			
ПБ-0	a=2.868(3), b=12.21(1), c=3.701(3)	14.5	4.0	11.5	Al-0	7.909(2)	5.5
ПБ-Si	a=2.871, b=12.22, c=3.703	15.5	4.0	11.5	Al-Si	7.914(1)	5.0
ПБ-B	a=2.865(3), b=12.21(1), c=3.695(3)	14.5	3.5	11.0	Al-B	7.900(2)	4.5
ПБ-La	a=2.867(3), b=12.21(1), c=3.697(3)	15.5	5.0	11.5	Al-La	7.908(2)	6.0
ПБ-Zr	a=2.866(3), b=12.21(1) c=3.697(3)	15.0	4.5	11.5	Al-Zr	7.907(2)	5.5

Изменение размеров первичных частиц может привести к изменению размеров вторичных агломератов. На рисунке 4.2 приведены снимки СЭМ для образцов серии ПБ-з. Немодифицированный псевдобемит представляет собой смесь крупных частиц размером до 10 мкм и мелких частиц размером 2–5 мкм. Аналогично тенденциям, наблюдаемым в РФА, заметные изменения наблюдаются для В- и La-содержащих псевдобемитов. Для ПБ-B

наблюдается увеличение доли мелких частиц, что коррелирует со снижением размера ОКР. Введение лантана, наоборот, приводит к значительному укрупнению частиц, при этом мелкие частицы практически исчезают.

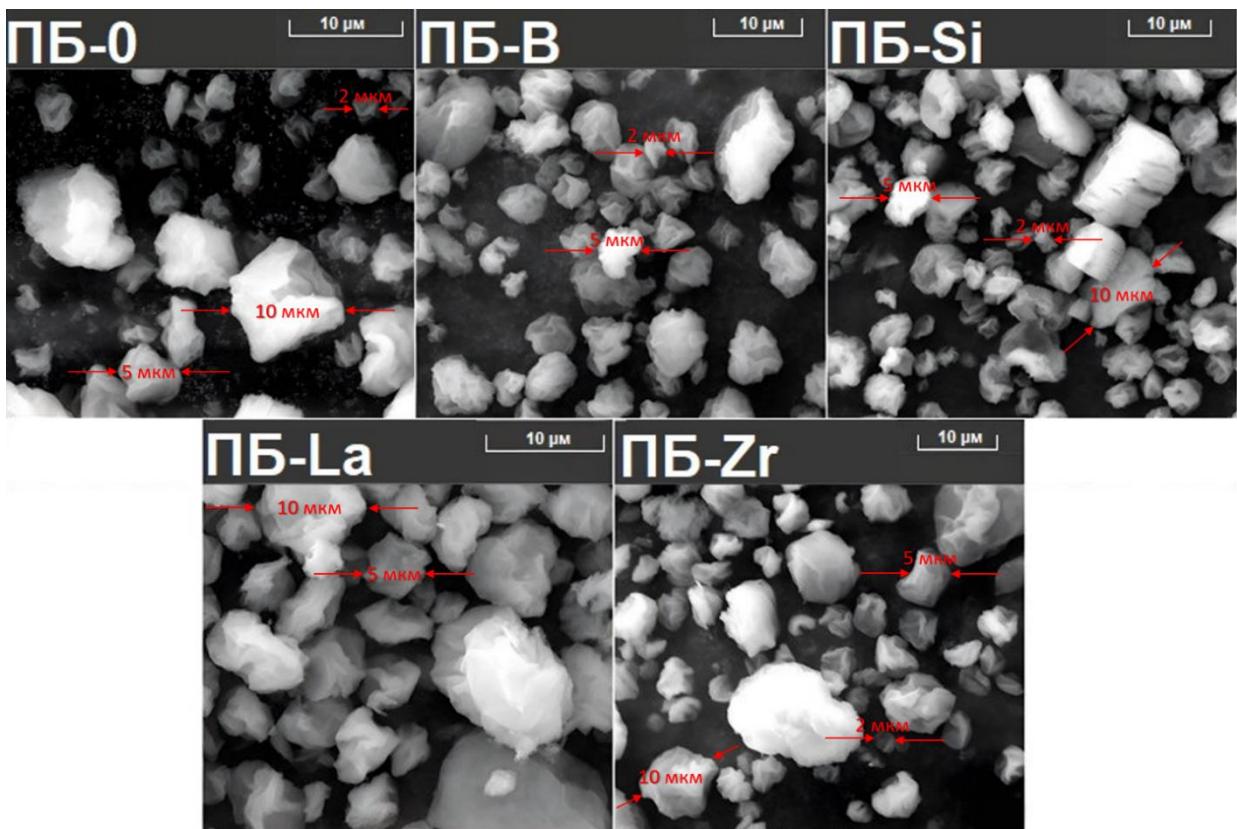


Рисунок 4.2 – Снимки СЭМ псевдобемитов серии ПБ-*z*

Тип модификатора также влияет на фазовый переход псевдобемита в оксид алюминия. На рисунке 4.3 показаны кривые ТГ/ДТГ и ДСК образцов серии ПБ-*z*. Кривые ПБ-0 имеют две области потери массы (рисунок 4.3а). Первая область с пиком в интервале температур 100–120 °С соответствует десорбции физически связанной воды с поверхности гидроксида алюминия. Вторая область потери массы находится в диапазоне 200–600 °С с максимумом пика при 450 °С соответствует формированию гамма-оксида алюминия. При введении модификатора можно ожидать его взаимодействия с частицами AlOOH , что может приводить к изменению температуры фазового перехода $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

При добавлении кремния в ПБ происходит незначительное смещение максимума пика кристаллизации оксида алюминия в сторону меньших температур (на 6 °С). На кривой ДТГ также можно заметить появление небольшого пика при 372 °С. Как было показано в п. 3.1.1, небольшие изменения температуры кристаллизации оксида алюминия и наличие дополнительного пика можно объяснить разложением ПДМС, которое происходит при 245–464 °С. При введении бора отмечается существенный сдвиг максимума пика кристаллизации оксида алюминия в сторону более высоких температур (на 17 °С), связанный с взаимодействием борсодержащих частиц с

частицами гидрооксида алюминия, которое может затруднить переход ПБ в γ - Al_2O_3 . В работе [6] было установлено, что при введении бора в состав ПБ формируется борат алюминия со структурой норбергита. Можно предположить, что бор встраивается в решетку оксида алюминия с частичным образованием новой фазы Al_3BO_6 . Введение лантана приводит к сдвигу максимума с 450 до 436 °C. Guerreiro H.M. и др. в работе [180] установили, что разложение нитрата лантана происходит в диапазоне 389–504 °C. Снижение температуры перехода ПБ в γ - Al_2O_3 можно объяснить пересечением температурных диапазонов двух химических переходов. Пик кристаллизации оксида алюминия при введении циркония смещается на 18 °C в сторону меньших температур по сравнению с немодифицированным ПБ. При ~450 °C происходит фазовый переход нитрата циркония в оксид циркония, тогда как начало термического разложения приходится на температуру физической десорбции воды [181].

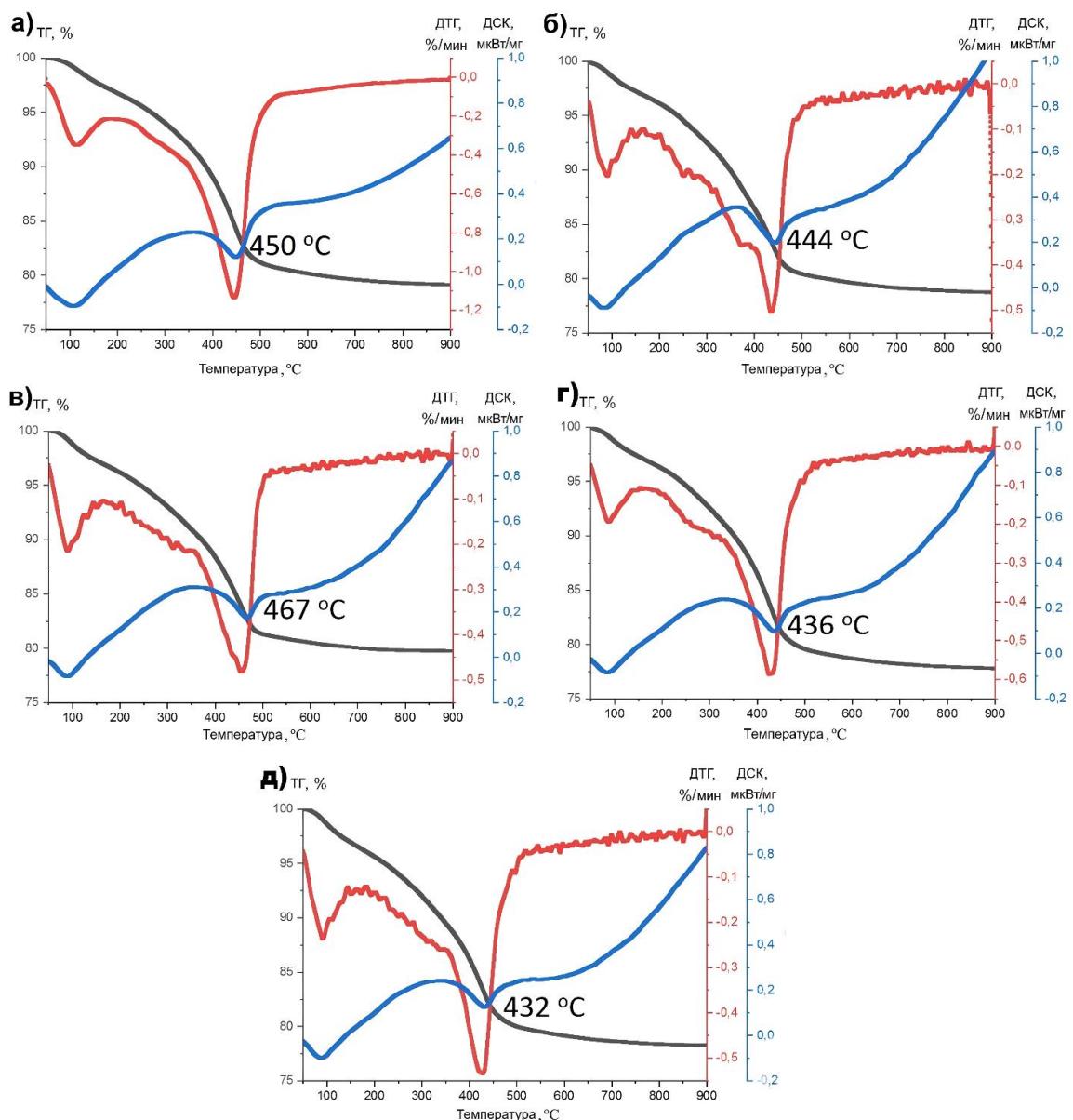


Рисунок 4.3 – Кривые ТГ (черная) / ДТГ (красная) и ДСК (синяя) псевдоборосиликатов: а) ПБ-0; б) ПБ-Si; в) ПБ-B; г) ПБ-La; д) ПБ-Zr

Таким образом, введение модификаторов оказывает существенное влияние на фазовый переход $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ либо за счет формирования новых фаз, либо за счет наложения процессов разложения псевдобемита и предшественника модификатора.

4.2 Исследование влияния введения Si, B, La, Zr на стадии гидротермального синтеза псевдобемита на физико-химические свойства Al_2O_3 носителей

Дифрактограммы образцов оксида алюминия (рисунок 4.4) соответствуют метастабильной низкотемпературной фазе оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (пространственная группа симметрии $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$). Значения параметров кристаллической решетки и средних значений ОКР приведены в таблице 4.1. Аналогично псевдобемитам, носитель с бором обладает наименьшим размером ОКР (4.5 нм), а носитель с лантаном – наибольшим (6.0 нм). Размер ОКР увеличивается в следующем порядке: $\text{Al-B} < \text{Al-Si} < \text{Al-0} = \text{Al-Zr} < \text{Al-La}$. Для борсодержащего образца также отмечается уменьшение параметра элементарной ячейки Al_2O_3 . Дифрактограмма носителя Al-B отличается от других уширением дифракционных максимумов и уменьшением относительных интенсивностей пиков 400 и 440. Все эффекты в совокупности позволяют сделать вывод, что борсодержащий носитель характеризуется меньшей степенью окристаллизованности, что также согласуется с увеличением температуры кристаллизации оксида алюминия по данным ТГА.

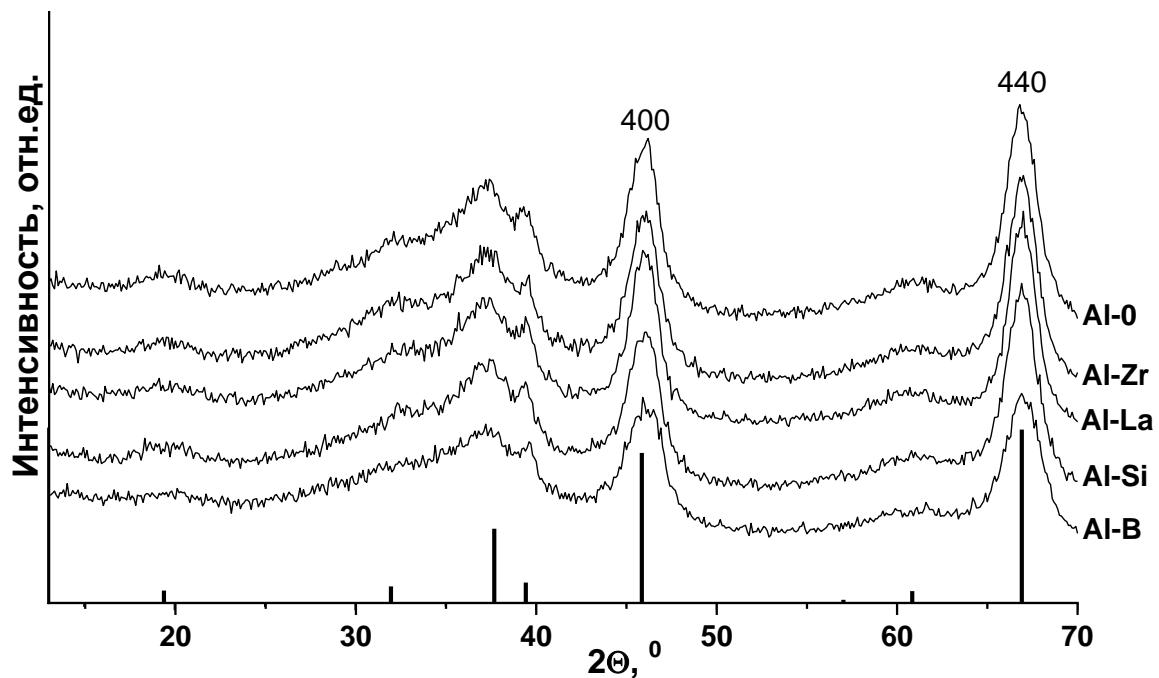


Рисунок 4.4 – Дифрактограммы носителей Al-z. Референсная штрих-диаграмма $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ взята из базы данных PDF

Учитывая отличия в фазовых переходах оксида алюминия при введении модификаторов различного типа, а также формирование новых типов соединений в составе алюмооксидного носителя, можно ожидать изменение гидроксильного покрова полученных модифицированных

образцов в сравнении с Al-0. Нормированные обзорные ИК-спектры носителей Al-z в диапазоне 4000–1100 см^{-1} представлены на рисунке 4.5. Для всех образцов наблюдаются полосы поглощения в области 4000–3500 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям OH-групп. Среди всех образцов носителей наибольшие различия обнаружены у Al-B, для которого наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 1410 и 1220 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям B–O для бора в тригональной координации во фрагментах бората алюминия [182].

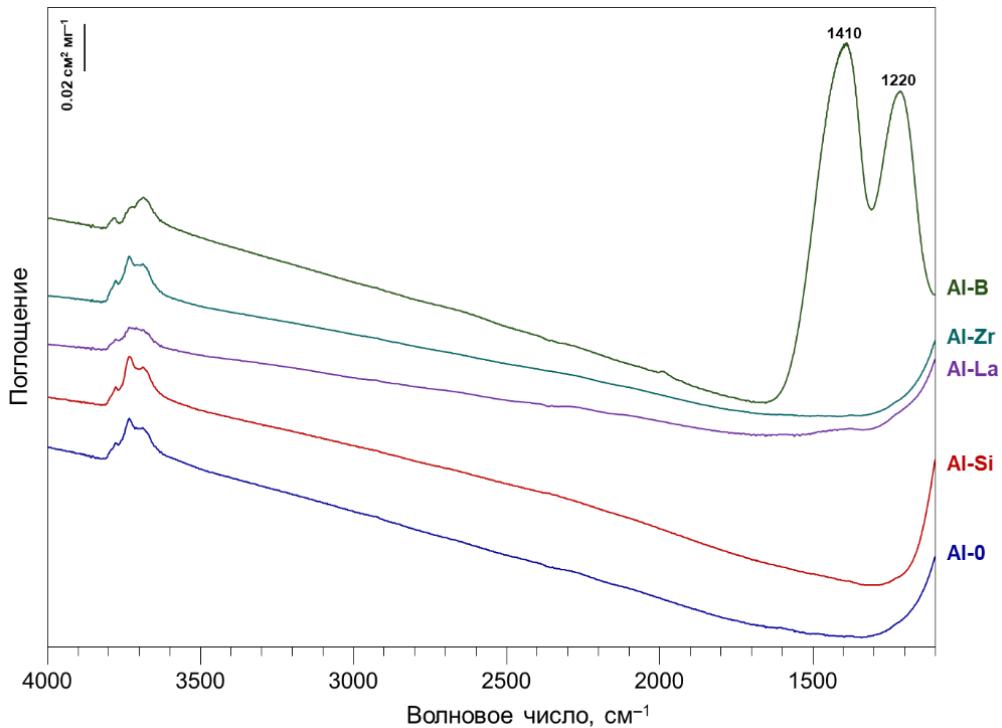


Рисунок 4.5 – Нормированные ИК-спектры образцов носителей Al-z

Нормированные спектры в области валентных колебаний OH-групп (4000–3300 см^{-1}) до и после коррекции базовой линии, соответственно, представлены на рисунке 4.6. Спектр образца Al-0 содержит основные полосы поглощения ν_{OH} при 3790, 3775 и 3760 см^{-1} , принадлежащие терминальным группам HO– μ_1 –Al, и полосы поглощения при 3733 и 3690 см^{-1} , соответствующие мостиковым группам HO– μ_2 –Al и HO– μ_3 –Al. Широкая полоса поглощения в области 3620 см^{-1} принадлежит водородно-связанным гидроксильным группам. При введении кремния и циркония не отмечается заметных изменений в интенсивности полос, соответствующих различным группам Al–OH. Для носителя Al-La наблюдается значительное снижение интенсивности всех полос поглощения OH-групп. Для образца Al-B наблюдается значительное уменьшение интенсивности полосы поглощения, соответствующей мостиковым группам HO– μ_2 –Al, при этом концентрации групп HO– μ_1 –Al и HO– μ_3 –Al снижаются в меньшей степени.

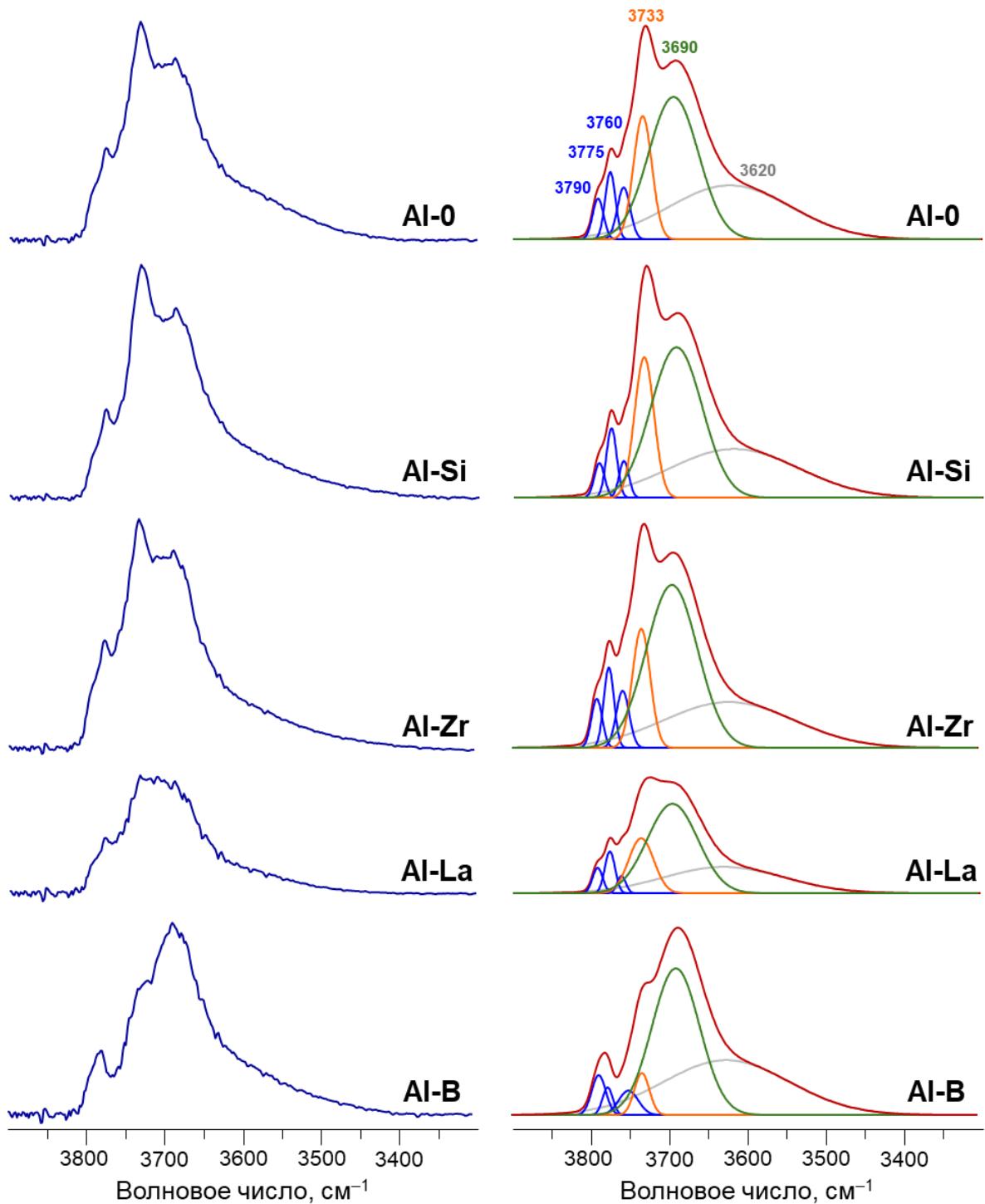


Рисунок 4.6 – Нормированные ИК-спектры образцов носителей Al-z в области 3900–3300 см^{-1} после коррекции базовой линии (слева). Моделирование полученных ИК-спектров с разложением на отдельные компоненты (справа). Полосы терминальных групп $\text{HO}-\mu_1-\text{Al}$ обозначены ярко-синим; полосы мостиковых групп $\text{HO}-\mu_2-\text{Al}$ обозначены оранжевым; полосы мостиковых групп $\text{HO}-\mu_3-\text{Al}$ обозначены зеленым; полосы водородно-связанных OH-групп обозначены серым

В таблице 4.2 представлены интегральные и относительные интенсивности полос поглощения, принадлежащих μ_1 , μ_2 и μ_3 OH-группам оксида алюминия. При определении относительных интенсивностей за единицу взята интегральная интенсивность полосы группы $\text{HO}-\mu_3-\text{Al}$. Для носителей Al-Si и Al-Zr, как было установлено выше, концентрации различных групп Al-OH практически идентичны немодифицированному образцу Al-0. Однако полосы от групп Al-OH могут перекрываться с полосами поглощения от возможно появляющихся групп Zr-OH и Si-OH в спектральной области 3800–3600 cm^{-1} . В этом случае возможна компенсация снижения концентрации OH-групп оксида алюминия. Введение лантана приводит к снижению концентрации всех OH-групп. При введении бора наиболее заметно уменьшаются интегральные интенсивности полос групп $\text{HO}-\mu_2-\text{Al}$.

Таблица 4.2 – Интегральные и относительные интенсивности полос поглощения OH-групп в спектрах образцов Al-z

Тип OH-группы (полоса поглощения)	Интегральная интенсивность, $\text{см}\cdot\text{мГ}^{-1}$				
	Al-0	Al-Si	Al-B	Al-La	Al-Zr
$\text{HO}-\mu_1-\text{Al}$ (3790, 3775, 3760 cm^{-1})	0.27	0.22	0.17	0.12	0.31
$\text{HO}-\mu_2-\text{Al}$ (3733 cm^{-1})	0.33	0.42	0.08	0.20	0.31
$\text{HO}-\mu_3-\text{Al}$ (3690 cm^{-1})	1.03	1.19	0.92	0.66	1.22
Относительная интенсивность					
$\text{HO}-\mu_1-\text{Al}$ (3790, 3775, 3760 cm^{-1})	0.26	0.18	0.18	0.18	0.25
$\text{HO}-\mu_2-\text{Al}$ (3733 cm^{-1})	0.32	0.35	0.09	0.30	0.25
$\text{HO}-\mu_3-\text{Al}$ (3690 cm^{-1})	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

В случае введения кремния, как было установлено методом ЯМР, на поверхности носителя образуются кремниевые частицы наподобие оксида кремния и/или алюмосиликата, то есть содержащие Si-O-Al фрагменты (рисунок 3.66).

При введении циркония возможна блокировка части гидроксильных групп оксида алюминия через связи Zr-O-Al с появлением Zr-OH групп от агломератов ZrO_x . Предполагаемые структуры на поверхности цирконийсодержащего носителя представлены на рисунке 4.7.

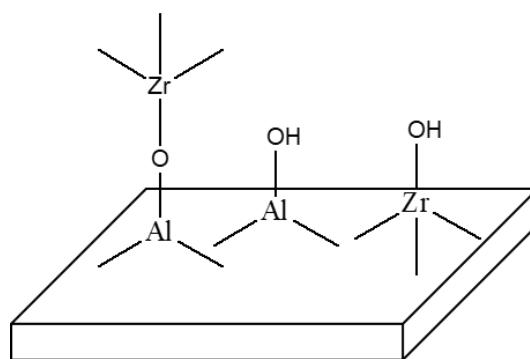


Рисунок 4.7 – Предполагаемые структуры на поверхности носителя Al-Zr

Результаты ИКС, указывающие на снижение концентрации всех OH-групп, позволяют предположить, что лантан закрепляется на поверхности через μ_1 , μ_2 и μ_3 гидроксильные группы оксида алюминия. Возможная схема закрепления лантана на поверхности оксида алюминия приведена на рисунке 4.8.

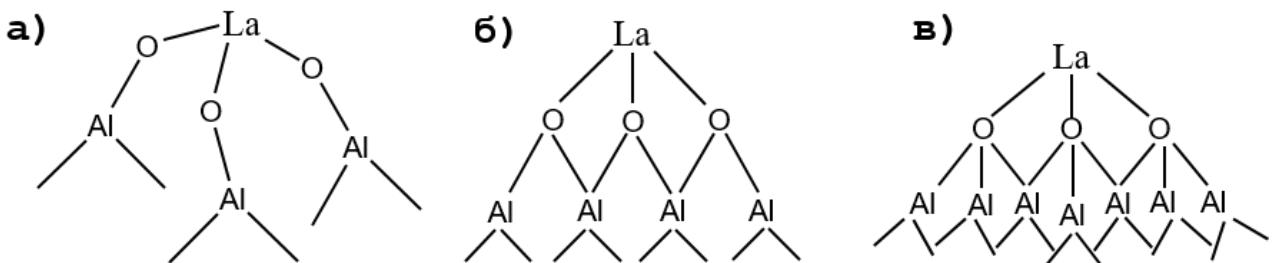


Рисунок 4.8 – Возможная схема закрепления лантана на поверхности оксида алюминия на $\text{HO}-\mu_1-\text{Al}$ (а), $\text{HO}-\mu_2-\text{Al}$ (б), $\text{HO}-\mu_3-\text{Al}$ группах (в)

Как было отмечено выше, полосы 1410 и 1220 см^{-1} в спектре могут относиться к валентным колебаниям B–O для бора в тригональной координации во фрагментах бората алюминия. Соотнесение наблюдаемых полос и результатов работы [182] позволяет предположить, что его структура имеет вид метаборатных цепочек (рисунок 4.9).

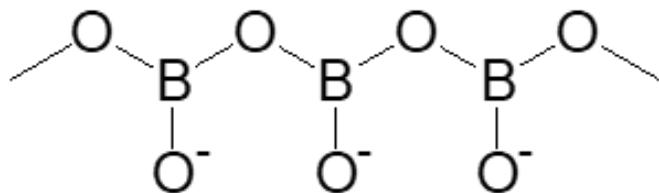


Рисунок 4.9 – Возможная структура борсодержащих частиц в составе Al-B

Для подтверждения структуры, образующейся в борсодержащем носителе, Al-B был дополнительно исследован методом ЯМР. Спектр ЯМР на ядрах ^{11}B содержит один сигнал, форма и параметры которого типичны для квадрупольных ядер бора-11 фрагментов BO_3 (трехкоординированный бор в окружении атомов кислорода) в составе B_2O_3 или боратов [183–186]. На рисунке 4.10 показаны экспериментальный спектр и результат его моделирования.

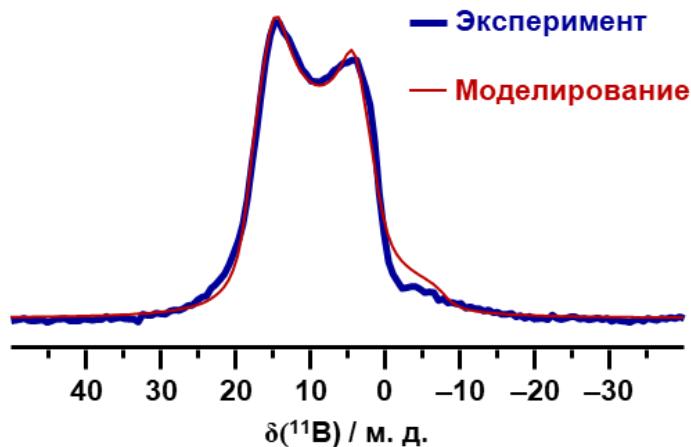


Рисунок 4.10 – Спектр ЯМР на ядрах ^{11}B носителя Al-B. Параметры наблюдаемого сигнала: изотропный химический сдвиг $\delta_{\text{iso}} = 20.6$ м. д., константа квадрупольного взаимодействия $C_Q = 2.7$ МГц, параметр асимметрии $\eta = 0.2$

Таким образом, модифицирующие агенты по-разному влияют на гидроксильный покров оксида алюминия. Наибольшее влияние отмечено при введении бора и лантана, введение которых приводит к блокировке мостиковых $\text{HO}-\mu_2-\text{Al}$ групп в случае бора и всех гидроксильных групп Al_2O_3 в случае лантана.

Общая кислотность носителей серии Al-z, определенная методом ТПД аммиака, представлена в таблице 4.3. Концентрация кислотных центров при введении кремния, лантана и циркония незначительно снижается (на 2–9 отн.%). В случае с Si ($\Delta \approx 9$ отн.%) и особенно с Zr ($\Delta \approx 2$ отн.%) не отмечается заметных отличий, вероятно, ввиду компенсации группами Si–OH или Zr–OH значительного снижения концентрации OH-групп Al_2O_3 . Незначительное уменьшение концентрации (на 9 отн.%) кислотных центров для образца Al-La согласуется со снижением интенсивности полос OH-групп оксида алюминия, обнаруженное методом ИКС. Введение бора приводит к увеличению концентрации кислотных центров на 12 отн.%. Учитывая появление групп B–OH и небольшой рост кислотности, можно предположить образование слабых БКЦ в носителе Al-B.

Таблица 4.3 – Результаты ТПД аммиака для носителей Al-z

Носитель	Концентрация кислотных центров, мкмоль/г
Al-0	444
Al-Si	404
Al-B	496
Al-La	403
Al-Zr	433

Введение модифицирующих агентов влияет на текстурные характеристики псевдобемитов и носителей (таблица 4.4). Псевдобемит ПБ-0 обладает наименьшей удельной

площадью поверхности, которая увеличивается при модифицировании в следующем порядке: ПБ-0 < ПБ-Zr < ПБ-La < ПБ-Si ≈ ПБ-B. Среди носителей серии Al-z наибольшей удельной площадью поверхности обладает кремнийсодержащий образец. Это является следствием образования структур наподобие оксида кремния и/или алюмосиликата, то есть содержащих фрагменты Si–O–Al, которые обладают большими значениями $S_{уд}$ [124]. Площадь поверхности Al-B аналогична образцу Al-0. Однако при введении бора наблюдается небольшое снижение объема и диаметра пор носителя. Как было установлено методами ИКС и ЯМР, бор внедряется в поверхность оксида алюминия, что, по-видимому, приводит к ее перестройке с изменением пористости. При введении лантана отмечается наименьшее значение удельной площади поверхности. В работе [150] авторы связали данный эффект с уплотнением структуры оксида алюминия за счет присутствия лантана в структуре поверхности, что также согласуется с результатами ИКС. При этом увеличивается диаметр пор, что можно объяснить формированием более крупных частиц псевдобемита, обнаруженным методами РФА и СЭМ. Цирконийсодержащий носитель имеет несколько меньшую $S_{уд}$ ввиду того, что площадь поверхности ZrO_2 ниже, чем у Al_2O_3 [15]. Однако снижение удельной площади поверхности незначительно, вероятно, ввиду присутствия Zr в структуре поверхности с образованием связей Zr–O–Al, которые могут быть аналогичны связям Si–O–Al алюмосиликатных структур, обладающих увеличенным значением $S_{уд}$, что может компенсировать значительное уменьшение $S_{уд}$.

Таблица 4.4 – Текстурные характеристики псевдобемитов ПБ-z и носителей Al-z

Модификатор	Псевдобемиты			Носители			
	$S_{уд}$, m^2/g	$V_{пор}$, cm^3/g	$D_{пор}$, нм	$S_{уд}$, m^2/g	$V_{пор}$, cm^3/g	$D_{пор}$, нм	Влагоемкость, cm^3/g
-	211	0.6	10.7	257	0.7	10.5	0.8
Si	286	0.6	7.9	289	0.7	10.2	0.8
B	288	0.6	8.7	262	0.6	9.1	0.7
La	241	0.5	9.0	218	0.7	13.7	0.7
Zr	228	0.5	9.5	231	0.7	11.6	0.7

Изотермы адсорбции-десорбции азота для всех носителей относятся к типу IV, тип петли гистерезиса – H1 или H2, что характерно для мезопористых материалов с цилиндрической формой пор (приложение Е). Изотермы всех носителей имеют близкую форму, но отличаются по высоте. Высота изотерм увеличивается следующим образом: Al-B < Al-Zr ≈ Al-0 < Al-La ≈ Al-Si. Соответственно, чем выше изотерма, тем больше широких мезопор в носителе. График распределения пор по размерам (приложение Ж) немодифицированного оксида алюминия имеет бимодальное распределение пор с ярко выраженным пиком в области мезопор < 10 нм и широким пиком в области мезопор диаметром 10–30 нм. При введении кремния или лантана количество

узких пор уменьшается, а широких мезопор становится больше. Модификация бором приводит к значительному снижению мезопор > 10 нм. График распределения пор цирконийсодержащего носителя похож на Al-0, однако пор 10–30 нм становится меньше. На рисунке 4.11 приведены доли пор разного диаметра для изученных носителей. Можно сделать вывод, что в носителе с бором преобладают поры диаметром < 13 нм ввиду меньшего размера частиц (РФА, СЭМ), а в носителе с кремнием и лантаном – поры > 13 нм. Образец Al-La обладает значительным количеством широких мезопор из-за наибольшего укрупнения частиц ПБ. Формирование более крупных пор для Al-Si обусловлено образованными связями Si–O–Al, которые присутствуют в структурах типа SiO_2 /алюмосиликата, обладающих большим объемом пор, чем Al_2O_3 .

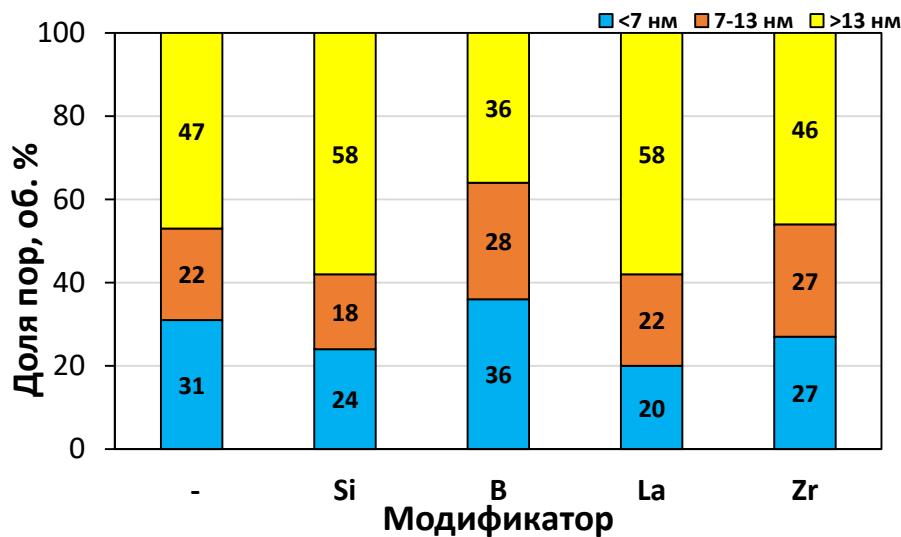


Рисунок 4.11 – Доля пор разного диаметра для носителей Al-z

4.3 Исследование влияния введения Si, B, La, Zr на стадии гидротермального синтеза псевдобемита на физико-химические свойства CoMo/Al₂O₃ катализаторов

Удельная площадь поверхности после нанесения активных металлов уменьшается на 66–134 м²/г относительно носителей в следующем порядке: CoMo/Al-La < CoMo/Al-Zr < CoMo/Al-0 < CoMo/Al-Si < CoMo/Al-B (таблицы 4.5 и 4.4). Наибольшее снижение $S_{\text{уд}}$ обнаружено для катализатора, модифицированного бором, а наименьшее – для катализатора с лантаном. Как правило, при наличии в носителе мезопор малого диаметра (до 5 нм) после нанесения активных металлов для катализаторов будет наблюдаться значимое снижение высоты пика на кривой распределения пор в данной области (Приложение Ж) [187]. Так, чем больше в носителе мезопор диаметром < 5 нм, тем существеннее снижение высоты данного пика и его вклад в удельную площадь поверхности образца. Борсодержащий носитель отличается большим количеством узких мезопор, что соответственно приводит к значительному снижению площади поверхности по сравнению с носителем. Остальные катализаторы, кроме борированного, имеют схожие

значения $S_{уд}$. Значения объема пор находятся в диапазоне 0.3–0.5 $\text{см}^3/\text{г}$. Диаметр пор всех катализаторов, за исключением CoMo/Al-La, приблизительно одинаковый, и при введении лантана увеличивается.

Таблица 4.5 – Текстурно-прочностные характеристики катализаторов CoMo/Al-z

Модификатор	$S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{пор}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{пор}$, нм	ОПР, МПа
-	155	0.4	10.9	1.4
Si	167	0.5	11.1	1.5
B	128	0.3	10.7	1.3
La	152	0.5	13.0	1.7
Zr	156	0.4	11.0	1.4

Вид изотерм адсорбции-десорбции катализаторов аналогичен носителям (приложение Е). Изотермы незначительно уменьшаются по высоте, что является следствием уменьшения общего объема пор при нанесении активного компонента. На графиках распределения пор по размерам видно, что активные металлы расположены как в узких, так в широких мезопорах (приложение Ж). Количество мезопор диаметром ≤ 4 нм примерно одинаково для всех катализаторов. В катализаторе, модифицированном бором, преобладают мезопоры диаметром < 13 нм (рисунок 4.12). Значительно уменьшается доля широких мезопор для кремнийсодержащего катализатора по сравнению с носителем. Для лантансодержащего катализатора, как и для носителя, характерна наибольшая доля мезопор диаметром > 13 нм. Таким образом, варьируя модификатор, можно влиять на распределение пор по размерам. Введение лантана приводит к формированию большего количества широких мезопор в образцах, в то время как при добавлении бора в образце преобладают поры диаметром < 13 нм. Цирконий- и кремниймодифицированные катализаторы практически идентичны CoMo/Al-0, что коррелирует с отсутствием значительных изменений в размере первичных и вторичных частиц псевдодемита и оксида алюминия.

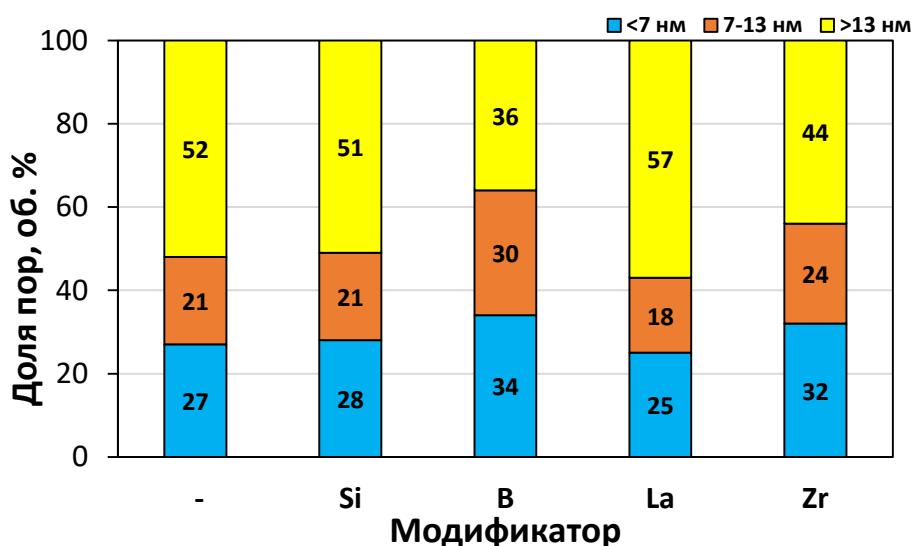


Рисунок 4.12 – Доля пор разного диаметра для катализаторов CoMo/Al-z

Изменение размеров первичных частиц псевдомемита (таблица 4.1) влияет не только на распределение пор для носителя и катализатора, но и на прочностные характеристики катализатора. В таблице 4.5 представлены значения объемной прочности на раздавливание. Согласно полученным данным, наименьшей прочностью обладает катализатор с бором, приготовленный из псевдомемита ПБ-В с более мелкими частицами. Наибольшую прочность демонстрирует катализатор с лантаном на основе псевдомемита с более крупными частицами. Ранее в работе [104] было обнаружено, что для частиц псевдомемитов пластинчатой формы прочность напрямую зависит от концентрации контактов в единице объема образца, а для игольчатых частиц прочность увеличивается с ростом длины иголки. При более детальном рассмотрении снимков СЭМ ПБ-з (в качестве примера в приложении И приведен снимок СЭМ немодифицированного псевдомемита) видно, что агломераты состоят из мелких пластинчатых частиц и крупных игольчатых частиц, поэтому укрупнение частиц приводит к увеличению значения ОПР катализатора CoMo/Al-La.

Для исследования влияния модификации на взаимодействие активного компонента с носителем катализаторы, термообработанные при 550 °С, были проанализированы методом ЭСДО спектроскопии в УФ-Вид области (рисунок 4.13). Интенсивная полоса поглощения при ~ 275 нм может быть отнесена к полосе переноса заряда с лиганда на металл $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ в полимолибдат-подобной структуре, содержащей MoO_h ионы. В видимой области спектров всех катализаторов наблюдаются максимумы поглощения при ≈ 545 , 583–587 и 640–645 нм с плечами при 430, 510 и 700 нм. Триплет относится к d-d переходам ионов Co^{2+} в тетраэдрическом окружении в составе алюмината кобальта [188]. Плечи при ≈ 430 и 700 нм могут быть связаны с переносом заряда $O^{2-} \rightarrow Co^{2+}_{Td}$ и d-d переходами ионов Co^{3+} в октаэдрической координации и Co^{2+} в тетраэдрической координации в составе Co_3O_4 [188, 189]. Образование таких фаз, как $CoAl_2O_4$ и Co_3O_4 , нежелательно, так как они являются предшественниками малоактивной $CoMoS$ фазы I типа. Введение модификаторов приводит к снижению интенсивности полос, относящихся к $CoAl_2O_4$ и Co_3O_4 , в следующем ряду: $CoMo/Al-0 > CoMo/Al-La > CoMo/Al-Zr > CoMo/Al-Si > CoMo/Al-B$. Уменьшение нежелательного взаимодействия кобальта с носителем достигается ввиду влияния модификаторов на гидроксильный покров оксида алюминия.

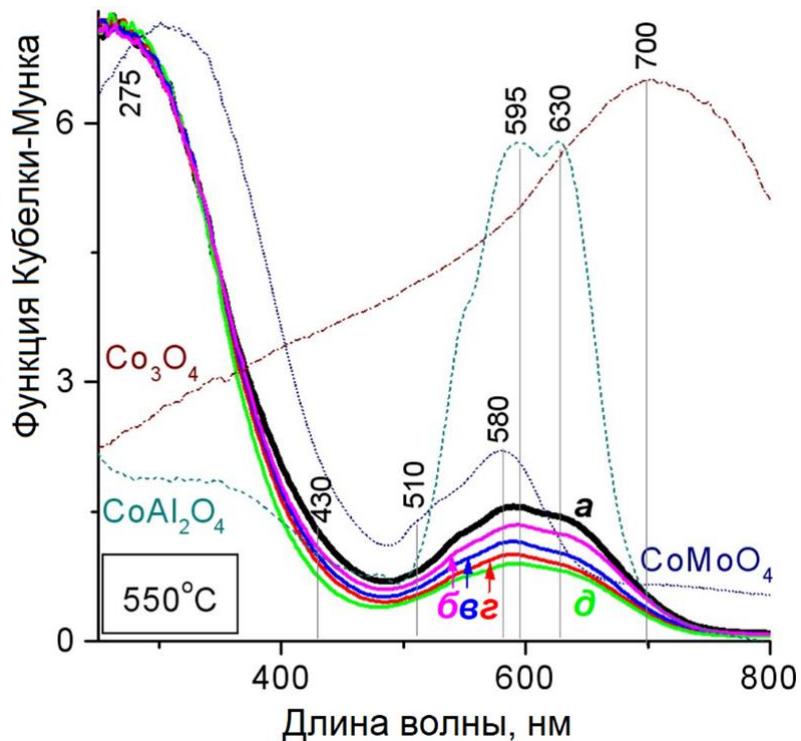


Рисунок 4.13 – УФ-Вид спектры катализаторов, термообработанных при 550 °C:
CoMo/Al-0 (а); CoMo/Al-La (б); CoMo/Al-Zr (в); CoMo/Al-Si (г); CoMo/Al-B (д)

Для анализа восстановительной способности металлов и степени взаимодействия активного компонента с носителем CoMo/Al-z катализаторы были исследованы методом ТПВ-H₂. Для всех катализаторов кривые ТПВ-H₂ качественно похожи и характеризуются двумя выраженнымами максимумами в области 450–500 °C и 800–900 °C (рисунок 4.14). Согласно литературным данным, первый регион относится к восстановлению соединений кобальта, а второй к восстановлению соединений молибдена, связанных с поверхностью [187, 190–192]. На рисунке 4.14 также приведено разложение кривых ТПВ-H₂ катализаторов на компоненты. Полученные кривые достаточно хорошо могут быть разложены на 4 компонента (обозначены I–IV). Компоненты I и II могут быть отнесены к оксиду кобальта Co₃O₄, компоненты III и IV – к оксиду молибдена MoO₃, отличающиеся степенью взаимодействия с носителем [187, 190–192]. Компоненты I и III характерны для восстановления соединений активных металлов в меньшей степени связанных с Al₂O₃. Общее количество поглощаемого водорода и распределение по компонентам I–IV приведены в таблице 4.6. Согласно данным таблицы 4.6, общее количество поглощаемого водорода и распределение по компонентам I–IV для образцов I–IV меняются несущественно. Однако отмечено, что наименьшее количество поглощенного водорода получено для катализатора, модифицированного бором, что связано со снижением вклада компонент I–III. Учитывая, что в данном катализаторе изменяется соотношение между вкладами I и II можно предположить снижение количества малоактивных частиц кобальта, что согласуется с данными

ЭСДО для данного катализатора. Среди остальных катализаторов для катализатора CoMo/Al-Si отмечено снижение вклада компоненты IV, соответствующей восстановлению соединений молибдена при более высоких температурах, при этом увеличивается вклад компоненты III. Снижение вклада компоненты IV предположительно связано с формированием малых по размеру трудновосстанавливаемых частиц MoO₃ [193]. В то же время для катализатора с Zr и немодифицированного образца вклад данной составляющей увеличивается в сравнении с другими катализаторами из серии.

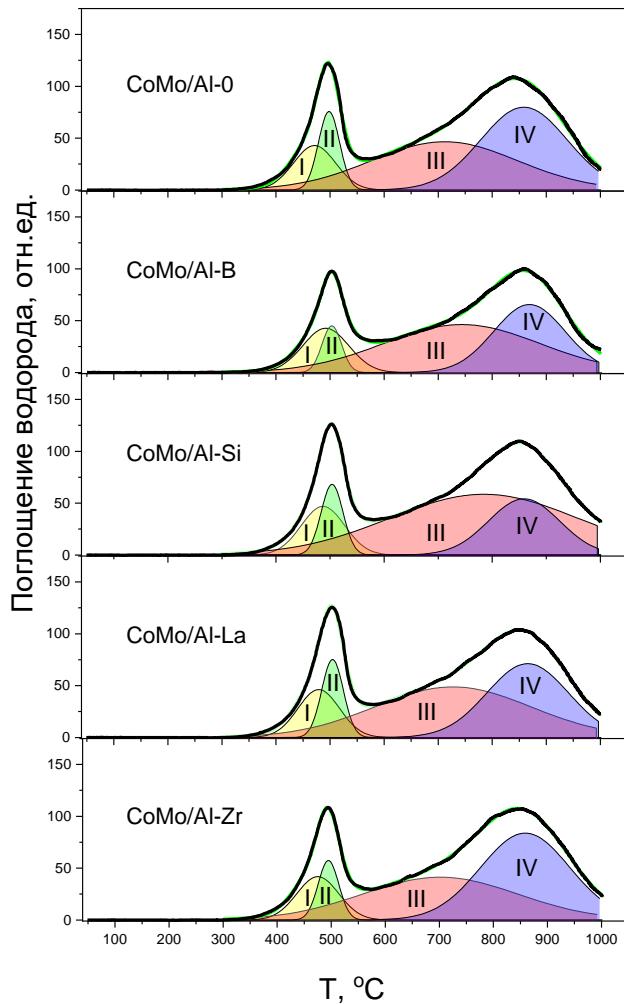


Рисунок 4.14 – Кривые ТПВ-Н₂ для CoMo/Al-z катализаторов. Черная линия – экспериментальная кривая, зеленая линия – кумулятивная кривая

Таблица 4.6 – Данные ТПВ-Н₂ для катализаторов CoMo/Al-z

Катализатор	H ₂ , ммоль/г	Распределение, %			
		I	II	III	IV
CoMo/Al-0	4.0	11	9	40	40
CoMo/Al-Si	4.3	11	8	60	21
CoMo/Al-B	3.4	13	6	49	32
CoMo/Al-La	3.9	11	10	45	34
CoMo/Al-Zr	3.9	10	7	38	44

Для исследования влияния модификации на формирование сульфидного активного компонента и распределение металлов в катализаторе были изучены срезы гранул катализаторов после реакции методом ЭРС (рисунок 4.15). Для всей серии катализаторов обнаружено равномерное распределение молибдена по грануле. Распределение кобальта по грануле для всех CoMo/Al-z образцов, за исключением CoMo/Al-Si, равномерное. При введении кремния наблюдается небольшой градиент концентрации кобальта от внешней к внутренней части гранулы. Равномерное распределение Mo и Co должно обеспечиваться использованием при приготовлении пропиточного раствора лимонной кислоты и ДЭГ, повышающих устойчивость образующихся комплексов и ограничивающих агломерацию молибдена. Неравномерное распределение кобальта по грануле кремнийсодержащего катализатора можно объяснить изменением взаимодействия комплексов Co с поверхностью кремнийсодержащего носителя, учитывая формирование силикат-подобных компонент в составе носителя, которые могут проявлять гидрофобные свойства. В частности, аквакомплексы Co (II) могут по-разному адсорбироваться при пропитке на поверхности оксида алюминия и Si-содержащих групп [194]. В случае модификации носителя бором, лантаном или цирконием ранее наблюдали, что металлы распределяются по его поверхности равномерно [14, 79, 153].

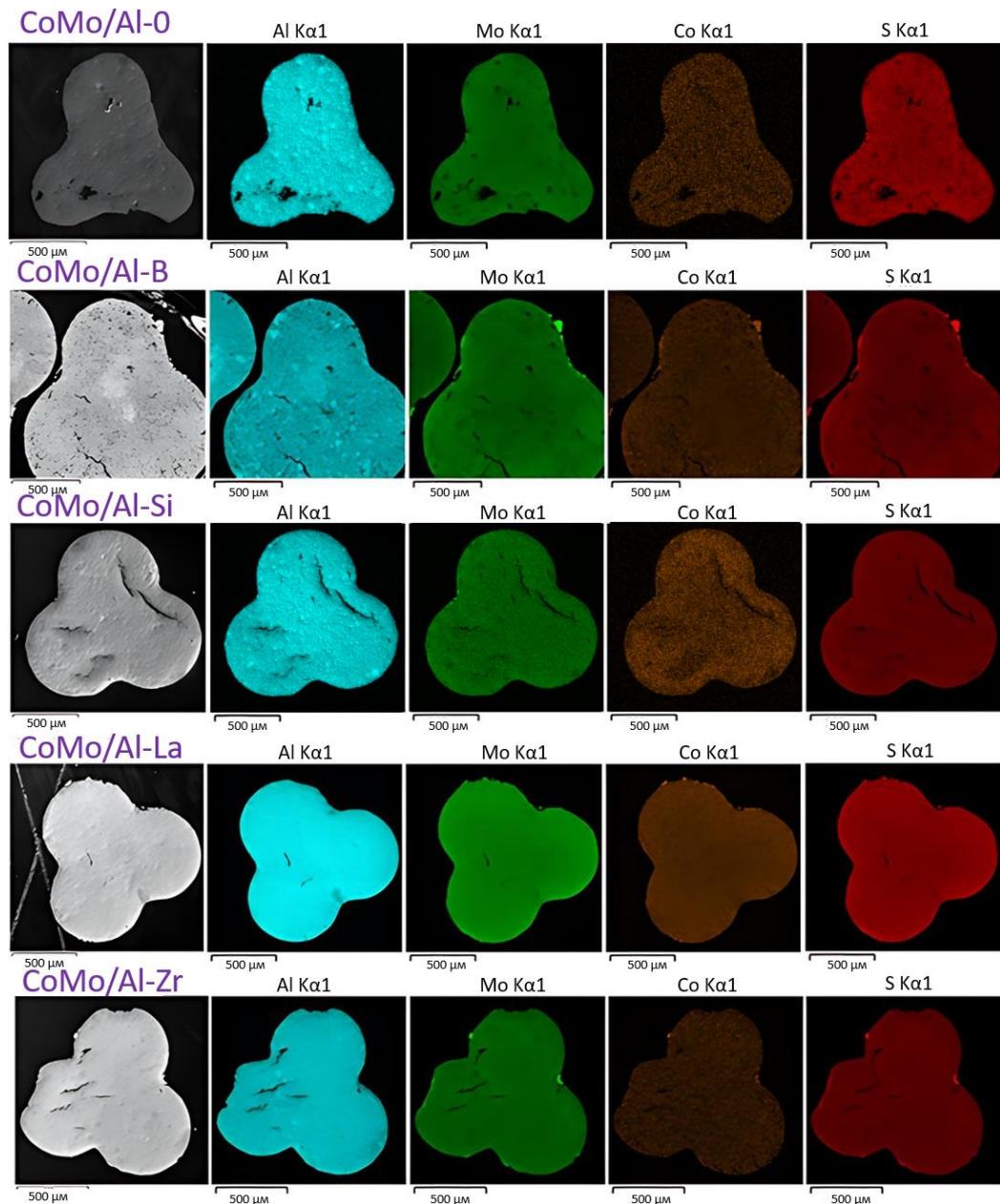


Рисунок 4.15 – Распределение Mo, Co, S по поверхности и объему гранул сульфидных катализаторов CoMo/Al-z

При более детальном рассмотрении отдельных участков катализатора обнаруживается, что во всех случаях поверхность катализаторов достаточно равномерно обогащена модифицирующими агентами в случае La, Si, B (рисунок 4.16). Согласно данным, приведенным в [14], равномерность распределения в случае введения лантана связана с формированием изолированных катионов La^{3+} на поверхности оксида алюминия. Введение кремния приводит к образованию дисперсных глобул $\text{Si}(\text{OSi})(\text{O}^-)_3$, закрепленных на поверхности связями Si–O–Al. При добавлении бора, согласно [6], было обнаружено образование бората алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита, а также Al–O–B связей. Только в катализаторе с цирконием видно, что поверхностная концентрация циркония гораздо ниже, что, вероятно, связано с формированием

укрупненных частиц оксида циркония ZrO_x наряду с дисперсными Zr-содержащими частицами. Активные металлы в основном равномерно распределены в объеме катализаторов, однако есть небольшие агломерированные частицы сульфида кобальта Co_xS_y (приложение K). Наибольшее количество частиц Co_xS_y наблюдается в борсодержащем образце.

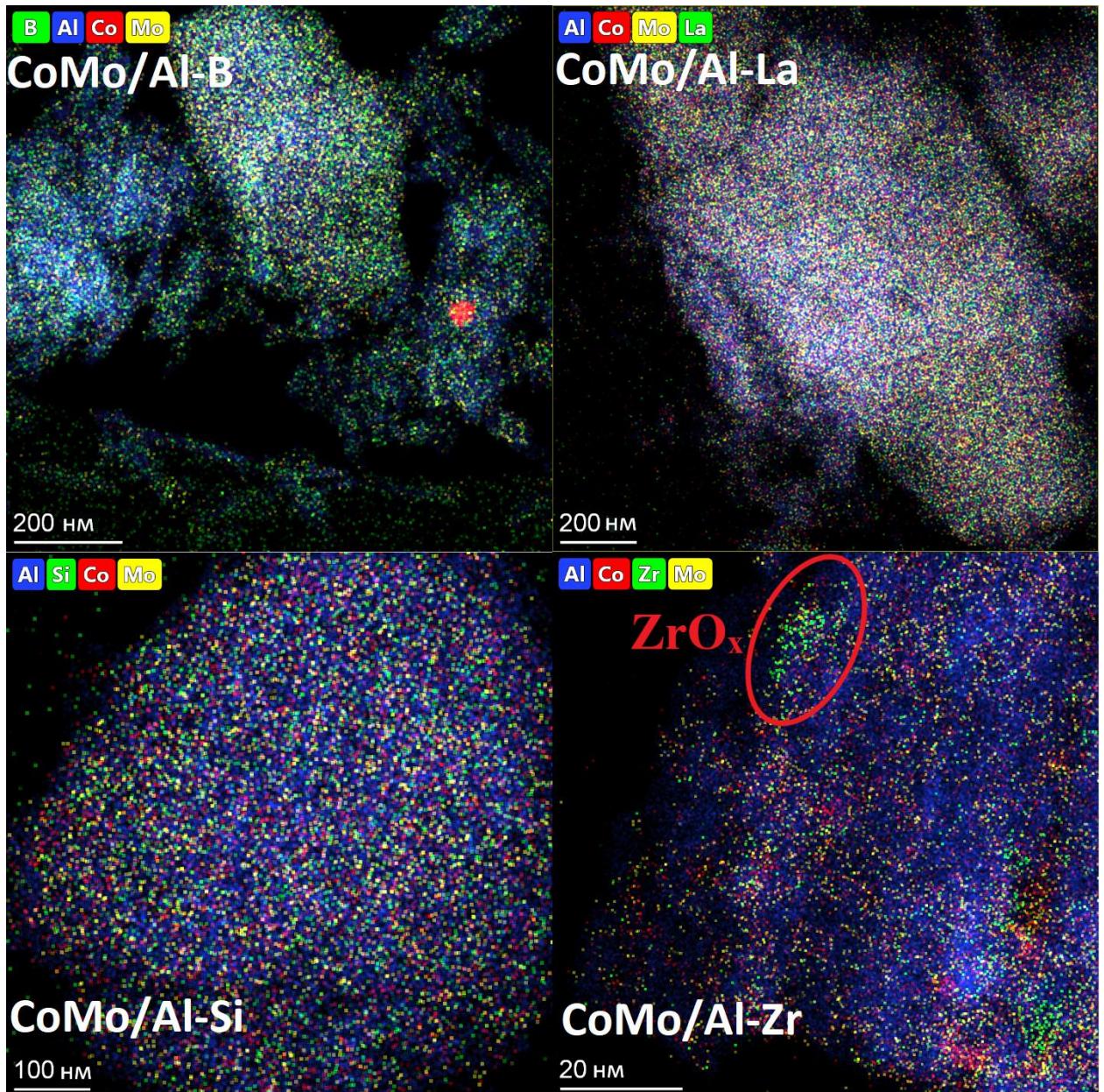


Рисунок 4.16 – Изображения элементного картирования сульфидных катализаторов CoMo/Al-z

Вышеприведенные изменения состояния активных металлов в катализаторе способствуют изменению морфологических характеристик сульфидной активной фазы, а именно среднего количества слоев в пакете активного компонента и средней длины слоя (таблица 4.7). Катализаторы для расчета вышеуказанных параметров были исследованы методом ПЭМВР после реакции. Влияние реакционной среды на состав и морфологию активной фазы будет минимальным, так как процесс проводился в лабораторных условиях и был непродолжительным,

то есть катализатор не подвергался дезактивации. В качестве примера в приложении Л приведена микрофотография ПЭМВР сульфидного катализатора CoMo/Al-0. Введение модификаторов приводит к увеличению длины слоя активного компонента по сравнению с немодифицированным катализатором. Наибольшей длиной слоя АК обладает CoMo/Al-Si (4.0 нм) – в ~1.2–1.4 больше, чем у остальных образцов, что, вероятно, вызвано формированием малых по размеру трудновосстановляемых частиц оксида молибдена в данном образце. Для катализатора с кремнием также отмечается увеличение среднего количества слоев в пакете активного компонента. Количество слоев в пакете АК для остальных образцов близко и составляет 1.2÷1.3.

Таблица 4.7 – Данные ПЭМВР для сульфидных катализаторов CoMo/Al-z

Катализатор	Среднее количество слоев в пакете активного компонента	Средняя длина слоя активного компонента, нм
CoMo/Al-0	1.2	2.9
CoMo/Al-Si	1.6	4.0
CoMo/Al-B	1.2	3.1
CoMo/Al-La	1.3	3.4
CoMo/Al-Zr	1.3	3.4

Модифицирование также способствует изменению состояния и степени сульфидирования активных металлов в структуре CoMoS фазы. Сульфидированные катализаторы CoMo/Al-z после реакции были исследованы методом РФЭС (таблица 4.8, приложения М-П). Значения E_{cb} характерны для Mo^{4+} и Co^{2+} в сульфидной активной фазе CoMoS катализаторов гидроочистки. Разложение спектров Mo3d показывает, что молибден находится в трех состояниях: 1) Mo^{4+} в составе MoS_2 ($E_{cb} = 228.9$ эВ); 2) Mo^{5+} в MoS_xO_y ($E_{cb} = 230.5$ эВ); 3) Mo^{6+} в MoO_3 ($E_{cb} = 232.7$ эВ). Концентрация Mo^{4+} в катализаторах находится в диапазоне от 73.1 до 83.0 % и увеличивается в ряду: CoMo/Al-Si < CoMo/Al-0 < CoMo/Al-La < CoMo/Al-Zr < CoMo/Al-B. Наибольшим содержанием Mo^{4+} обладает борсодержащий катализатор. Спектры Co2p были разложены на три состояния кобальта – Co_xS_y , CoMoS и Co^{2+} в оксидном состоянии. Кобальт преимущественно находится в составе CoMoS фазы, содержание которой варьируется в диапазоне 58.2–66.8 %. Введение модификаторов на стадии синтеза ПБ привело к увеличению доли CoMoS фазы в катализаторах по сравнению с немодифицированным образцом. Содержание кобальта в составе CoMoS фазы увеличивается в ряду: CoMo/Al-0 < CoMo/Al-Zr < CoMo/Al-B < CoMo/Al-Si < CoMo/Al-La. При пересчете поверхностной концентрации активных металлов ($Mo^{4+}/Al2p$ и $CoMoS/Al2p$) была обнаружена следующая зависимость: CoMo/Al-Si < CoMo/Al-Zr < CoMo/Al-La < CoMo/Al-0 < CoMo/Al-B. Таким образом, наибольшей поверхностной концентрацией CoMoS фазы обладает катализатор с бором. Обогащение поверхности CoMoS фазой при добавлении бора ранее наблюдалось в работе [111]. Полученный результат авторы объясняли

уменьшенным взаимодействием активного компонента с носителем и увеличенным содержанием β -CoMoO₄.

Таблица 4.8 – Данные РФЭС для сульфидных катализаторов CoMo/Al-z

Параметр	Энергия связи, эВ	CoMo/Al-0	CoMo/Al-Si	CoMo/Al-B	CoMo/Al-La	CoMo/Al-Zr
Mo ⁴⁺ , ат.%	228.9	77	73	83	79	81
Mo ⁵⁺ , ат.%	230.5	13	17	10	12	11
Mo ⁶⁺ , ат.%	232.7	10	10	7	9	8
Co _x S _y , ат.%	778.1	13	7	9	9	11
CoMoS, ат.%	778.9	58	67	66	67	60
Co ²⁺ , ат.%	781.3	29	26	25	24	29
Mo/Al	-	0.21	0.11	0.29	0.16	0.16
Mo ⁴⁺ /Al	-	0.16	0.08	0.24	0.13	0.13
Co/Al	-	0.09	0.04	0.11	0.07	0.07
CoMoS/Al	-	0.05	0.03	0.07	0.05	0.04

Спектры B1s, AlKLL+Si2p, CoLMM+La3d, Zr3d приведены в приложении П. Энергия связи основного пика в спектре B1s составляет 192.6 эВ. В данном случае это может быть связано с образованием на стадии синтеза носителя смешанных боратов алюминия [189]. Спектр AlKLL+Si2p содержит 2 пика с энергиями связи 99.6 эВ и 105.3 эВ. Первый пик соответствует Al³⁺ в составе оксида алюминия. Второй пик, соответствующий Si2p_{3/2}, характерен для соединений кремния, содержащих связи O–Si–O, что также указывает на образование силикатных глобул в составе носителя [195]. На спектре CoLMM+La3d наблюдаются три пика. Пик при 839.3 эВ относится к La3d_{5/2}, пики при 853.1 и 856.3 эВ относятся к La3d_{3/2}, что соответствует лантану в состоянии La³⁺ [196, 197]. Энергии связи пиков для Zr3d спектра составляют 182.7 эВ и 185.0 эВ, что соответствует Zr3d_{5/2} и Zr3d_{3/2} и ранее наблюдалось в спектрах ZrO₂ [198]. Это коррелирует с результатами элементного картирования для катализатора CoMo/Al-Zr, где отмечается агломерация частиц циркония в оксиды циркония ZrO_x.

4.4 Исследование влияния введения Si, B, La, Zr на стадии гидротермального синтеза псевдобемита на активность CoMo/Al₂O₃ катализаторов в гидроочистке прямогонной дизельной фракции и вакуумного газоилья

Катализаторы были испытаны в условиях гидроочистки прямогонной дизельной фракции и ВГО (рисунок 4.17). Незначительные различия в насыпной плотности и массе загрузки катализаторов позволяют применять показатели остаточного содержания серы и азота для сопоставления их ГОС и ГДА активностей. Активность модифицированных катализаторов в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования ПДФ увеличивается по сравнению с CoMo/Al-0 (рисунок 4.17а). Активность при 350 °C увеличивается следующим образом: CoMo/Al-0 <<< CoMo/Al-La < CoMo/Al-Si ~ CoMo/Al-Zr < CoMo/Al-B. Можно отметить, что

модифицированные катализаторы незначительно различаются между собой по активности в ГО ПДФ. Однако разница в 2–4 ppm по остаточному содержанию серы может соответствовать нескольким градусам в промышленном процессе при подборе температуры достижения < 10 ppm серы в ДТ, соответствующее экологическому стандарту К5 (ЕВРО-5). Снижение температуры процесса даже на 1 °C способствует увеличению срока эксплуатационного пробега катализатора.

Тенденции в случае гидроочистки ВГО значительно отличаются (рисунок 4.17б) в сравнении с полученными для ГО ПДФ. Гидрообессеривающая активность коррелирует с изменениями концентраций гидроксильных групп Al–OH на поверхности носителя. Образцы с примерно одинаковым содержанием OH-групп (CoMo/Al-0, CoMo/Al-Si, CoMo/Al-Zr) имеют схожую активность. Значительное снижение концентрации всех OH-групп при введении лантана приводит к ухудшению ГОС активности. Активность в ГОС увеличивается только при введении бора за счет образования в носителе БКЦ. Активность в гидродеазотировании ВГО при 350 °C увеличивается для B- и Zr-содержащих катализаторов, а Si- и La-содержащие образцы имеют аналогичную активность в сравнении с CoMo/Al-0. Тенденции сохраняются при 360 °C для всех катализаторов, кроме CoMo/Al-La, обладающего наименьшей активностью. Можно предположить, что лантан сильнее влияет на гидрирование ароматического кольца крупных молекул ВГО, препятствуя образованию π-комплекса с активным компонентом из-за вызываемого им сдвига электронной плотности на Mo и Co. Наиболее активным в ГДА является CoMo/Al-B.

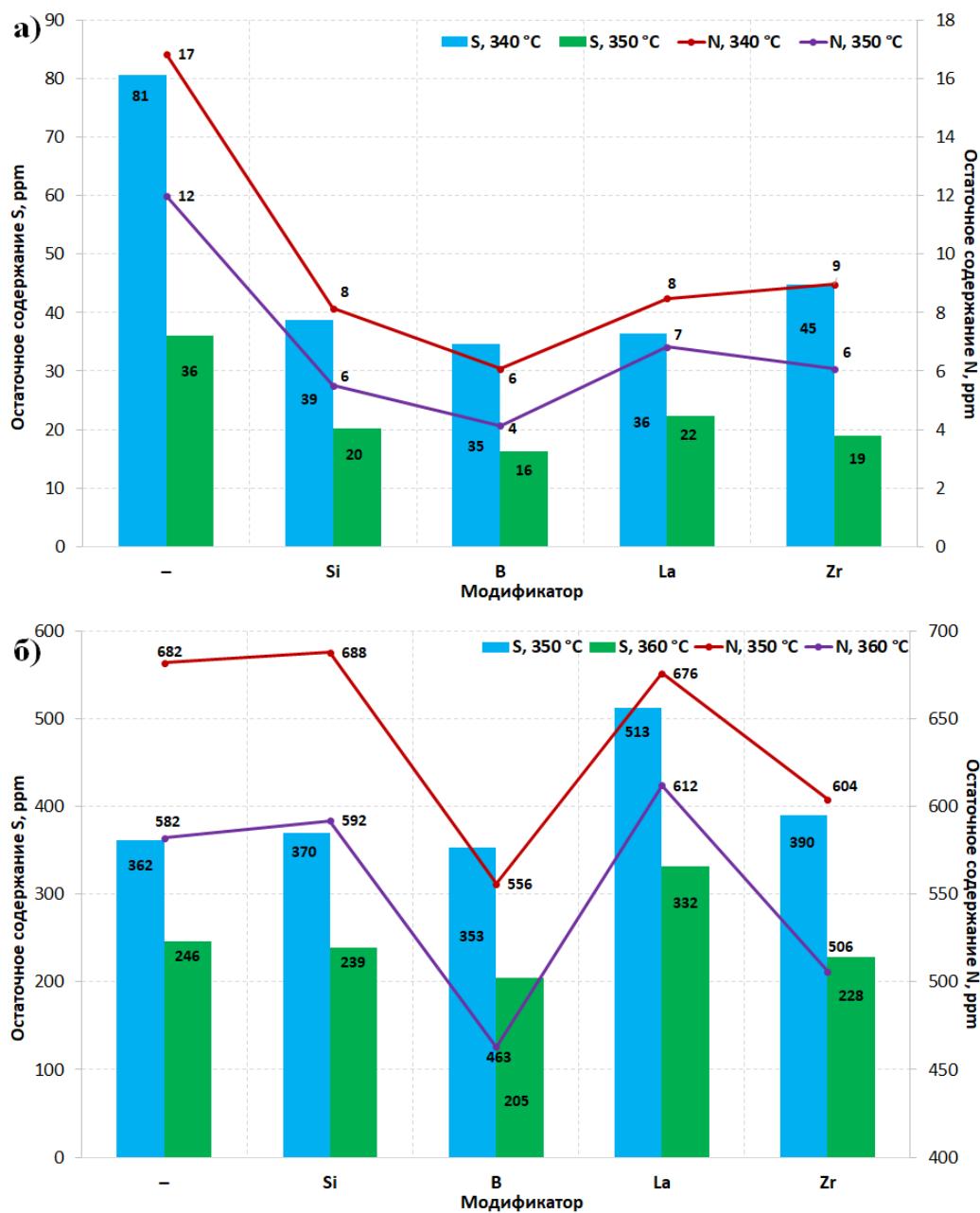


Рисунок 4.17 – Данные по остаточному содержанию серы и азота, ppm в гидроочищенных ПДФ (а) и ВГО (б) для катализаторов CoMo/Al-z

Таким образом, модифицирование способствует улучшению активности в гидроочистке дизельной фракции вне зависимости от типа вводимого модификатора. Однако наиболее активным является борсодержащий катализатор. При гидроочистке вакуумного газойля катализатор с бором также проявляет наилучшую активность. Можно сделать вывод, что активность катализаторов серии CoMo/Al-z зависит от следующих параметров:

1. Уменьшение взаимодействия активного компонента с носителем за счет уменьшения доли кобальта, переходящего в объем оксида алюминия с образованием неактивных фаз, таких как CoAl_2O_4 и Co_3O_4 (результаты ЭСДО, рисунок 4.13). Далее это приводит к большему промотированию сульфида молибдена кобальтом (результаты РФЭС, таблица 4.8). Данный

параметр оказывает наибольшее влияние на активность CoMo/Al₂O₃ катализаторов в гидроочистке ПДФ, что приводит к положительному эффекту от модифицирования.

2. Образование Бренстедовских кислотных центров в составе носителя. Наилучшую активность имеет катализатор с бором, вероятно, за счет формирования слабых БКЦ, которые могут принимать участие в реакциях переноса водорода (гидрирование) и изомеризации метильных групп S-содержащих соединений, находящихся вблизи атома серы, облегчая реакцию гидрообессеривания (рисунок 1.10).

3. Размер первичных частиц псевдобемитов и алюмооксидных носителей. Предполагается, что увеличение размера частиц приводит к ухудшению доступа молекул сырья к активной фазе катализатора.

4.5 Заключение к главе 4

В главе 4 было проведено исследование влияния природы модифицирующего агента на характеристики CoMo/Al₂O₃ катализаторов гидроочистки [199]. Изученные модификаторы, а именно Si, B, La, Zr, вводились на стадии гидротермального синтеза псевдобемита в количестве 1 % масс. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что введение модифицирующих агентов в псевдобемит существенно влияет на свойства полученных носителей и катализаторов.

При введении бора в псевдобемит происходит уменьшение размеров первичных частиц оксида алюминия – размер ОКР снижается с 5.5 до 4.5 нм по сравнению с немодифицированным образцом. При этом на снимках СЭМ наблюдается увеличение количества агломератов меньшего размера. Далее в носителе отмечается формирование более узких мезопор в области 10–20 нм. Согласно данным ИКС, введение бора способствует уменьшению концентрации мостиковых μ_2 -групп оксида алюминия и формированию B–OH групп, выступающих в роли БКЦ. Можно предположить, что блокировка части OH-групп оксида алюминия приведет к снижению взаимодействия активного компонента с носителем, тогда как формирование БКЦ в носителе откроет новые пути реакции для метил-замещенных ароматических соединений серы.

Модифицирование кремнием незначительно изменяет параметр ОКР, при этом формируются более широкие мезопоры в сравнении с немодифицированным носителем. В данном образце формируются силоксаноподобные структуры, равномерно распределенные по поверхности носителя. Количество кислотных центров носителя снижается незначительно относительно немодифицированного оксида алюминия, что может быть следствием блокировки части OH-групп Al₂O₃ и формированием новых Si–OH групп.

При добавлении циркония в состав псевдобемита наблюдается неравномерное распределение модификатора: часть циркония находится в виде Zr⁴⁺ катионов, другая часть – в виде агломератов оксида циркония. Количество кислотных центров в носителе не отличается от

немодифицированного образца, что также может быть следствием компенсации части ОН-групп оксида алюминия новыми Zr–ОН группами.

Введение лантана приводит к увеличению размера ОКР в сравнении с немодифицированным образцом, при этом на снимках СЭМ наблюдается существенное увеличение количества укрупненных агломератов. Для данного образца отмечается значительное снижение концентрации всех ОН-групп оксида алюминия в результате связывания La^{3+} с μ_1 -, μ_2 - и μ_3 -группами.

Во всех случаях введение модификатора в псевдобемит способствует снижению взаимодействия активного компонента с носителем, что подтверждается меньшим переходом кобальта в объем оксида алюминия с образованием неактивных фаз, таких как CoAl_2O_4 и Co_3O_4 . Необходимо отметить, что формирование меньшего количества таких фаз приводит к увеличению степени промотирования частиц сульфида молибдена атомами кобальта, что должно оказывать положительное влияние на катализическую активность.

Для изученных катализаторов отмечены значимые изменения в морфологии сульфидной фазы. Так, в случае модификации кремнием происходит формирование существенно более длинных частиц активного компонента – 4.0 нм, с большим количеством слоев в пакете в сравнении с другими образцами из серии. Это может быть следствием формирования труднопревращаемых частиц Mo малого размера, что косвенно объясняет снижение доли Mo^{4+} в катализаторе. Укрупнение частиц сульфидной фазы также наблюдается для образцов с La и Zr, что наиболее вероятно связано со снижением взаимодействия активного компонента с носителем. При этом доля Mo^{4+} в катализаторах, модифицированных La и Zr, увеличивается. Из всех образцов выделяется борсодержащий катализатор, содержащий наибольшее количество молибдена в состоянии Mo^{4+} .

Изменения взаимодействия активных металлов с поверхностью носителя, доли активного компонента или степени его промотирования, а также морфологии частиц активного компонента привело во всех случаях к увеличению активности в реакциях ГОС и ГДА ПДФ. Наибольший эффект был достигнут для катализатора, модифицированного бором, что, вероятно, связано с формированием новых БКЦ в составе носителя. Отмечено, что текстурные характеристики не оказали значимого влияния на свойства катализаторов при модификации.

Более сложные зависимости активности в реакциях ГОС и ГДА ВГО от типа модификатора также показывают, что текстурные характеристики катализаторов не оказывают значимого влияния. В данном случае наблюдается корреляция между размером первичных частиц (ОКР) и ГОС активностью катализаторов. При рассмотрении СЭМ снимков можно сделать вывод, что увеличение ОКР приводит к увеличению размера агломератов. Для ГДА активности отмечены более высокие показатели в случае модификации бором и цирконием.

Улучшенная активность в ГДА борсодержащего катализатора может быть объяснена результатами работы [200], где было показано, что БКЦ способствуют увеличению ГДА активности за счет пространственной близости кислотных центров к центрам гидрирования, обеспечивающей протекание стадий адсорбции, гидрирования и последующего разрыва C–N связей. В случае модифицирования цирконием ранее было показано Puello-Polo и др. [201], что добавление Zr в состав Al₂O₃ приводит к росту доли атомов молибдена, которые находятся на краях MoS₂, и, как следствие, к улучшению ГДА активности из-за повышенной функции гидрокрекинга в реакции селективного раскрытия нафтенового кольца.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод, что модифицирующие агенты оказывают принципиально разное влияние на свойства катализаторов, воздействуя как на морфологию частиц псевдодемита и поверхностные группы оксида алюминия, так и на характеристики сульфидного активного компонента. Вне зависимости от типа вводимого модификатора наблюдается улучшение каталитической активности катализаторов гидроочистки ПДФ, тогда как в случае ВГО особое влияние, по-видимому, оказывают сила и близость кислотных центров, а также морфология активных сульфидных частиц. По совокупности наблюдаемых тенденций можно выделить катализатор, модифицированный бором в количестве 1 %масс., отличающийся формированием слабых БКЦ в носителе, которые вносят дополнительный вклад в протекание реакций гидроочистки.

Выводы

1. Показано, что введение полидиметилсилоксана на стадии гидротермальной обработки продукта ЦТА гиббсита приводит к изменению морфологии частиц получаемого псевдобемита. При молярном соотношении $Si/Al=0.01$ псевдобемит состоит из мелкокристаллических и игольчатых частиц, причем Si располагается преимущественно на мелкокристаллической фазе. При молярном соотношении $Si/Al=0.02$ псевдобемит содержит пластинчатые и игольчатые частицы, на поверхности которых Si распределен равномерно. Установлено, что преимущественное взаимодействие кремния с мелкокристаллической фазой оксида алюминия приводит к формированию катализатора, характеризующегося сниженной степенью визуализации активного компонента и увеличенной долей Mo^{4+} в MoS_2 на 6–11 % и Ni в $NiMoS$ фазе на 5–13 % по сравнению с остальными катализаторами серии.

2. Показано, что при добавлении кремния на стадии пластификации псевдобемита (молярное соотношение $Si/Al = 0.02–0.16$) в носителе формируются $Si–O–Al$ фрагменты и снижается концентрация кислотных центров на 22–24 %. Для модифицированных катализаторов отмечается снижение длины слоя активного компонента с 3.5 до 2.6 нм и увеличение доли Mo^{4+} в MoS_2 с 71 % до 80 %. При этом происходит существенное снижение доли Ni в $NiMoS$ фазе и образование большего количества менее активных частиц Ni_xS_y по сравнению с немодифицированным образцом катализатора.

3. При сравнительных испытаниях в гидроочистке вакуумного газоилья установлено, что наилучшей активностью в гидрообессеривании и гидродаэзотировании обладает $NiMo$ -катализатор, приготовленный с использованием псевдобемита с молярным соотношением $Si/Al=0.01$, что позволяет снизить температуру гидроочистки на 8 °C по сравнению с немодифицированным образцом. Определено, что увеличенная активность обеспечивается наибольшим содержанием Mo и Ni в составе активной фазы и взаимодействием кремния с мелкокристаллическим оксидом алюминия.

4. Показано, что, в зависимости от природы модифицирующего агента (Si , B , La , Zr), введенного на стадии гидротермального синтеза псевдобемита, размер ОКР оксида алюминия увеличивается в ряду $Al-B$ (4.5 нм) < $Al-Si$ (5.0 нм) < $Al-0 = Al-Zr$ (5.5 нм) < $Al-La$ (6.0 нм). Определено, что модификация псевдобемита приводит к снижению образования неактивных фаз, таких как $CoAl_2O_4$, вне зависимости от типа модификатора. В случае введения бора наблюдается формирование групп $B-OH$, относящихся к Бренстедовским кислотным центрам.

5. Установлено, что модификация псевдобемита Si , B , La или Zr приводит к снижению содержания серы на 39–56 % и азота на 42–67 % в продуктах гидроочистки

прямогонной дизельной фракции, что связано с увеличением доли Mo и Co в составе сульфидной активной фазы CoMoS типа II. Определено, что наиболее активным в гидроочистке прямогонной дизельной фракции и вакуумного газойля является катализатор, модифицированный 1 % масс. бора на стадии синтеза псевдодемита, что обеспечивается в совокупности уменьшением величины ОКР оксида алюминия и формированием центров БКЦ в носителе.

Список опубликованных по теме диссертации работ

1. Nadeina K.A., Danilevich V.V., Kazakov M.O., Romanova T.S., Gabrienko A.A., Danilova I.G., Pakharukova V.P., Nikolaeva O.A., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Kondrashev D.O., Kleimenov A.V., Klimov O.V., Noskov A.S. Silicon doping effect on the properties of the hydrotreating catalysts of FCC feedstock pretreatment // Applied Catalysis B: Environmental. – 2021. – Vol. 280. – P. 119415.
2. Romanova T.S., Nadeina K.A., Danilova I.G., Danilevich V.V., Pakharukova V.P., Gabrienko A.A., Glazneva T.S., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Vatutina Y.V., Kazakov M.O., Klimov O.V., Noskov A.S. Modification of HDT catalysts of FCC feedstock by adding silica to the kneading paste of alumina support: Advantages and Disadvantages // Fuel. – 2022. – Vol. 324. Part A. – P. 124555.
3. Romanova T.S., Nadeina K.A., Danilova I.G., Lashchinskaya Z.N., Vatutina Y.V., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Pakharukova V.P., Kazakov M.O., Klimov O.V., Noskov A.S. Modification of “eco-friendly” pseudoboehmite with Si, B, La, Zr to prepare more active HDT catalysts // Fuel. – 2026. – Vol. 403. – P. 136128.
4. Пат. 2732243 Российская Федерация, МПК⁷ B01J 37/02, B01J 37/08, C10G 45/04. Способ приготовления катализатора гидроочистки дизельного топлива / Надеина К.А., Данилевич В.В., Казakov М.О., Романова Т.С., Климов О.В., Носков А.С. Заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Газпромнефть - Омский НПЗ". – №2020111339; заявл. 19.03.2020; опубл. 14.09.2020. – 16 с.
5. Пат. 2744504 Российская Федерация, МПК⁷ B01J 37/02, B01J 31/00, B01J 21/12, B01J 21/00, C10G 45/04. Способ приготовления катализатора гидроочистки сырья каталитического крекинга / Надеина К.А., Климов О.В., Данилевич В.В., Романова Т.С., Казakov М.О., Носков А.С. Заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук». – №2020124753; заявл. 27.07.2020; опубл. 10.03.2021. – 15 с.
6. Пат. 2830826 Российская Федерация, МПК⁷ B01J 21/12, B01J 21/02, B01J 23/88, B01J 31/22, B01J 27/18, B01J 27/04, B01J 37/02, B01J 37/20, C10G 45/08. Катализатор и способ приготовления катализатора гидроочистки тяжелых нефтяных фракций с повышенной гидрообессеривающей и гидродеазотирующей активностью / Романова Т.С., Надеина К.А., Климов О.В., Носков А.С. Заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук». – 2024110551; заявл. 17.04.2024; опубл. 26.11.2024. – 11 с.

Благодарности

Автор диссертации выражает искреннюю благодарность:

- научному руководителю к.х.н. Надеиной Ксении Александровне за поддержку и помощь, оказанную на протяжении работы;
- к.х.н. Климову Олегу Владимировичу, член-корр. Носкову Александру Степановичу и к.х.н. Казакову Максиму Олеговичу за создание условий для плодотворной работы;
- к.х.н. Пахаруковой Вере Павловне за исследование образцов методом рентгенофазового анализа;
- к.х.н. Почтарь Алене Анатольевне за изучение псевдобемитов методом термогравиметрического анализа;
- к.х.н. Габриенко Антону Алексеевичу за анализ образцов методом спектроскопии ядерно-магнитного резонанса твердых тел;
- к.х.н. Лашинской Зои Николаевне за исследование носителей методом ИК-Фурье спектроскопии;
- к.х.н. Парфенову Михаилу Владимировичу и к.х.н. Голубеву Ивану Сергеевичу за изучение носителей методом температурно-программируемой десорбции аммиака и катализаторов методом температурно-программируемого восстановления;
- к.х.н. Даниловой Ирине Геннадьевне за исследование образцов методом электронной спектроскопии диффузного отражения;
- к.х.н. Мельгуновой Елене Александровне за измерение текстурных характеристик образцов методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота;
- к.ф.-м.н. Герасимову Евгению Юрьевичу за изучение образцов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения;
- к.х.н. Просвирину Игорю Петровичу за исследование катализаторов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии;
- Корякиной Галине Ивановне за синтез алюмооксидных носителей;
- к.т.н. Данилевичу Владимиру Владимировичу за синтез псевдобемитов;
- сотрудникам Отдела технологии каталитических процессов за поддержку и помощь, оказанную на протяжении работы.

Список сокращений и условных обозначений

- ААС – аморфный алюмосиликат
 АК – активный компонент
 БКЦ – Бренстедовский кислотный центр
 БЦГ – бензилцилогексан
 ВГО – вакуумный газойль
 ГДА – гидродеазотирование
 ГДАс – гидродеасфальтизация
 ГДМ – гидродеметаллизация
 ГО – гидроочистка
 ГОС – гидрообессеривание
 ДБТ – дибензотиофен
 ДГА – 9,10-дигидроакридин
 ДМДС – диметилдисульфид
 ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
 ДТ – дизельное топливо
 ДТГ – дифференциальная термогравиметрия
 ДЦГМ – дицилогексилметан
 ДЭГ – диэтиленгликоль
 Е_{св} – энергия связи
 ИКС – ИК-Фурье спектроскопия
 КК – каталитический крекинг
 КНЦ – координационно-ненасыщенный центр
 ЛКЦ – Льюисовский кислотный центр
 МЦГТ – метилцилогексилтолуол
 НПЗ – нефтеперерабатывающий завод
 ОГА1 – 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридин
 ОГА2 – 1,2,3,4,4a,9,9a,10-октагидроакридин
 ОКР – область когерентного рассеяния
 ОПР – объемная механическая прочность на раздавливание
 ОСПС – объемная скорость подачи сырья
 ОЦГМАн – ортоцилогексилметиланилин
 ПБ – псевдобемит
 ПГА – пергидроакридин

ПДМС – полидиметилсилоксан

ПДФ – прямогонная дизельная фракция

ПЭМВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТГ – термогравиметрия

ТГА – термогравиметрический анализ

ТГАн – 1,2,3,4-тетрагидроакридин

ТПВ – температурно-программируемое восстановление

ТПД – температурно-программируемая десорбция

ТЭОС – тетраэтилортосиликат

УФ-Вид – ультрафиолетовая и видимая область

ЦГЦГМ – циклогексенилциклогексилметан

ЭРС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

ЭСДО – электронная спектроскопия диффузного отражения

ЯМР – ядерно-магнитный резонанс

3,3'-ДМДФ – 3,3'-диметилдифенил

3,3'-ДМДЦГ – 3,3'-диметилдицилогексил

4,6-ДМГГДБТ – 4,6-диметилгексагидродибензотиофен

4,6-ДМДБТ – 4,6-диметилдибензотиофен

4,6-ДМТГДБТ – 4,6-диметилтетрагидродибензотиофен

Список литературы

1. Kokayeff P., Zink S., Roxas P. Hydrotreating in petroleum processing // Handbook of Petroleum Processing. – 2015. – Vol. 239. – P. 361–434.
2. Stratiev D.S., Shishkova I.K., Dobrev D.S. Fluid catalytic cracking feed hydrotreatment and its severity impact on product yields and quality // Fuel Processing Technology. – 2012. – Vol. 94. – № 1. – P. 16–25.
3. Klimov O.V., Koryakina G.I., Gerasimov E.Y., Dik P.P., Leonova K.A., Budukva S.V., Pereyma V.Y., Uvarkina D.D., Kazakov M.O., Noskov A.S. A new catalyst for the deep hydrotreatment of vacuum gas oil, a catalytic cracking feedstock // Catalysis in Industry. – 2015. – Vol. 7. – № 1. – P. 38–46.
4. Rayo P., Torres-Mancera P., Centeno G., Alonso F., Muñoz J.A.D., Ancheyta J. Effect of silicon incorporation method in the supports of NiMo catalysts for hydrotreating reactions // Fuel. – 2019. – Vol. 239. – P. 1293–1303.
5. Dubois J.-L., Fujieda S. Preparation of boron-containing and alumina supports by kneading // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1995. – Vol. 91. – P. 833–842.
6. Danilevich V.V., Stolyarova E.A., Vatutina Y.V., Gerasimov E.Y., Ushakov V.A., Saiko A.V., Klimov O.V., Noskov A.S. Optimizing the properties of an alumina support of hydrotreating catalysts by introducing boron and sulfur at the stage of obtaining pseudoboehmite by hydrothermal treatment of the product produced by flash calcination of gibbsite // Catalysis in Industry. – 2019. – Vol. 11. – № 4. – P. 301–312.
7. Kunisada N., Choi K.-H., Korai Y., Mochida I., Nakano K. Contrast activities of four alumina and alumina–silica-supported nickel–molybdenum sulfide catalysts for deep desulfurization of gas oils // Applied Catalysis A: General. – 2005. – Vol. 279. – № 1–2. – P. 235–239.
8. Sánchez-Minero F., Ramírez J., Cuevas-García R., Gutierrez-Alejandre A., Fernández-Vargas C. Kinetic study of the HDS of 4,6-DMDBT over NiMo/Al₂O₃–SiO₂(x) catalysts // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2009. – Vol. 48. – № 3. – P. 1178–1185.
9. Chen W., Maugé F., van Gestel J., Nie H., Li D., Long X. Effect of modification of the alumina acidity on the properties of supported Mo and CoMo sulfide catalysts // Journal of Catalysis. – 2013. – Vol. 304. – P. 47–62.
10. Usman, Kubota T., Araki Y., Ishida K., Okamoto Y. The effect of boron addition on the hydrodesulfurization activity of MoS₂/Al₂O₃ and Co–MoS₂/Al₂O₃ catalysts // Journal of Catalysis. – 2004. – Vol. 227. – № 2. – P. 523–529.
11. Lewandowski M., Sarbak Z. The effect of boron addition on hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation activity of NiMo/Al₂O₃ catalysts // Fuel. – 2000. – Vol. 79. – № 5. – P. 487–495.

12. Yang R., Zhang Z., Wu J., Li X., Wang L. Hydrotreating performance of La-modified Ni/Al₂O₃ catalysts prepared by hydrothermal impregnation method // *Kinetics and Catalysis*. – 2015. – Vol. 56. – № 2. – P. 222–225.
13. Ogawa Y., Toba M., Yoshimura Y. Effect of lanthanum promotion on the structural and catalytic properties of nickel-molybdenum/alumina catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – Vol. 246. – № 2. – P. 213–225.
14. Danilevich V.V., Nadeina K.A., Gerasimov E.Y., Shefer K.I., Klimov O.V., Noskov A.S. Synthesis and characterization of lanthanum-modified pseudoboehmite - the precursor of alumina supports and catalysts // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2022. – Vol. 335. – P. 1–11.
15. Li G., Li W., Zhang M., Tao K. Morphology and hydrodesulfurization activity of CoMo sulfide supported on amorphous ZrO₂ nanoparticles combined with Al₂O₃ // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – Vol. 273. – № 1–2. – P. 233–238.
16. Li G., Li W., Zhang M., Tao K. Characterization and catalytic application of homogeneous nano-composite oxides ZrO₂–Al₂O₃ // *Catalysis Today*. – 2004. – Vol. 93–95. – P. 595–601.
17. Sintarako P., Praserthdam P., Thammongkol V., Pokacharoenwatjana B., Yuanglamyai W., Inthiwong C. The suppression of a basic nitrogen compound influence on hydrodesulfurization activity of dibenzothiophene in treated diesel over Al₂O₃ supported CoMo catalysts by ZrO₂ as a secondary support // *Catalysis Communications*. – 2015. – Vol. 62. – P. 89–94.
18. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – Гилем. – Уфа, 2002. – 672 с.
19. Gary J.H., Handwerk G.E. *Petroleum refining: Technology and economics*. – CRC Press, 2001.
20. Капустин В.М. Химия и технология переработки нефти / В.М. Капустин, М.Г. Рудин. – Химия. – Москва, 2013. – 496 с.
21. Treese S.A., Pujadó P.R., Jones D.S.J. *Handbook of petroleum processing*. – Springer International Publishing: Cham, 2015. – 1910 p.
22. Большаков Г.Ф. Сераорганические соединения нефти. – Наука. – Новосибирск, 1986. – 243 с.
23. Ancheyta J., Alvarez-Majmudov A., Leyva C. Hydrotreating of oil fractions // *Multiphase Catalytic Reactors: Theory, Design, Manufacturing, and Applications*. – Hoboken, NJ, USA: Wiley Blackwell, 2016. – P. 295–329.
24. Капустин В.М. Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть вторая. Физико-химические процессы / В.М. Капустин, А.А. Гуреев. – Химия. – Москва, 2015. – 400 с.
25. Sadeghbeigi R., Fluid Catalytic Cracking Handbook, Chapter 8 Products and Economics. – Oxford: Elsevier, 3rd edition, 2012. – 169 p.

26. Drazenovic D., Jednacak K., Bionda K.S. The impact of FCC feed hydrotreatment on the yields and quality of cracking products // *Goriva i maziva*. – 2005. – Vol. 44. – № 5. – P. 337—352.
27. Salazar-Sotelo D., Maya-Yescas R., Mariaca-Domínguez E., Rodríguez-Salomón S., Aguilera-López M. Effect of hydrotreating FCC feedstock on product distribution // *Catalysis Today*. – 2004. – Vol. 98. – № 1–2. – P. 273–280.
28. Ancheyta J. *Hydroprocessing of heavy oils and residua* / J. Ancheyta, J.G. Speight. – Boca Raton: CRC press, 2007. – 376 p.
29. Speight J.G. *The chemistry and technology of petroleum* / J.G. Speight. – Boca Raton: CRC press, 2006. – 984 p.
30. ГОСТ 32511 - 2013 (EN 590:2009) Межгосударственный стандарт. Топливо дизельное евро. – Москва: Стандартинформ, 2019. – 34 с.
31. Pinaeva L.G., Klimov O.V., Kazakov M.O., Noskov A.S. Development of catalysts for hydroprocesses in oil refining // *Catalysis in Industry*. – 2021. – Vol. 13. – № 2. – P. 187–202.
32. Рудин М.Г. *Карманный справочник нефтепереработчика* / М.Г. Рудин, В.Е. Сомов, А.С. Фомин. – ЦНИИТЭнефтехим. – Москва, 2004. – 336 с.
33. Сираева И.Н., Улендеева А.Д., Парфенова Н.А., Никитина Т.С., Ляпина Н.К. Сероорганические соединения нефтей различного типа // *Нефтепереработка и Нефтехимия*. – 2002. – Т. 9. – С. 33–39.
34. Yang H., Fairbridge C., Ring Z. Adsorption of dibenzothiophene derivatives over a MoS₂ nanocluster – a density functional theory study of structure–reactivity relations // *Energy & Fuels*. – 2003. – Vol. 17. – № 2. – P. 387–398.
35. Rabarihoela-Rakotovao V., Diehl F., Brunet S. Deep HDS of diesel fuel: Inhibiting effect of nitrogen compounds on the transformation of the refractory 4,6-dimethylbibenzothiophene Over a NiMoP/Al₂O₃ Catalyst // *Catalysis Letters*. – 2008. – Vol. 129. – № 1–2. – P. 50–60.
36. Valencia D., Olivares-Amaya R., Aburto J., García-Cruz I. Topological and electronic structure of heterocyclic compounds adsorbed on hydrotreating catalysts // *Catalysis Letters*. – 2013. – Vol. 143. – № 12. – P. 1354–1361.
37. Калечиц И.В. *Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив*. – Химия. – Москва, 1973. – 400 с.
38. Topsøe H., Clausen B.S., Massoth F.E. *Hydrotreating catalysis*. – Springer Berlin Heidelberg, 1996. – 312 p.
39. Li N., Ma X., Zha Q., Song C. Analysis and comparison of nitrogen compounds in different liquid hydrocarbon streams derived from petroleum and coal // *Energy & Fuels*. – 2010. – Vol. 24. – № 10. – P. 5539–5547.

40. Chapus T. Deep desulphurisation of middle distillates / T. Chapus, D. Hudebine, V. Souchon // *Catalysis by transition metal sulphides* / ed. H. Toulhoat, P. Raybaud. – Paris, 2013. – P. 549–578.
41. Beltramone A.R., Crossley S., Resasco D.E., Alvarez W.E., Choudhary T.V. Inhibition of the hydrogenation and hydrodesulfurization reactions by nitrogen compounds over NiMo/Al₂O₃ // *Catalysis Letters*. – 2008. – Vol. 123. – № 3–4. – P. 181–185.
42. Rana M.S. Competitive effects of nitrogen and sulfur content on activity of hydrotreating CoMo/Al₂O₃ catalysts: A batch reactor study. / M.S. Rana, R. Navarro, J. Leglise // *Catalysis Today*. – 2004. – Vol. 98. – P. 67–74.
43. Li M. Aspects of Synthesis, Structure and catalytic performance of alumina supported NiMo hydrotreating catalysts // Eindhoven University of Technology. – 2023. – 158 p.
44. Badoga S., Ganesan A., Dalai A.K., Chand S. Effect of synthesis technique on the activity of CoNiMo tri-metallic catalyst for hydrotreating of heavy gas oil // *Catalysis Today*. – 2017. – Vol. 291. – P. 160–171.
45. Gillespie B., Gabrielov A., Weber T., Kraus L. Advances in FCC pretreatment catalysis // *Petroleum technology quarterly*. – 2013. – Vol. 18. – № 2. – P. 15–20.
46. Nadeina K.A., Vatutina Y.V., Mukhacheva P.P., Krestyaninova V.S., Saiko A.V., Bykova E.S., Romanova T.S., Klimov O.V., Danilevich V.V., Noskov A.S. Influence of the order of the catalysts in the stacked bed of VGO hydrotreating catalysts // *Fuel*. – 2021. – Vol. 306. – P. 1–11.
47. Pant K.K., Gupta S.K., Ahmad E. *Catalysis for clean energy and environmental sustainability*. – Springer International Publishing, 2021. – 754 p.
48. Eijsbouts S. *Hydrotreating Catalysts* / S. Eijsbouts // *Synthesis of solid catalysts*. – Weinheim, Germany: Wiley, 2009. – P. 301–328.
49. Wu D., Zhou J., Li Y. Mechanical strength of solid catalysts: Recent developments and future prospects. // *AIChE Journal*. – 2007. – Vol. 53. – № 10. – P. 2618–2629.
50. Ancheyta J., Rana M.S., Furimsky E. Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: Tutorial // *Catalysis Today*. – 2005. – Vol. 109. – № 1–4. – P. 3–15.
51. Zhu Y., Ramasse Q.M., Brorson M., Moses P.G., Hansen L.P., Topsøe H., Kisielowski C.F., Helveg S. Location of Co and Ni promoter atoms in multi-layer MoS₂ nanocrystals for hydrotreating catalysis // *Catalysis Today*. – 2016. – Vol. 261. – P. 75–81.
52. Marchand K., Legens C., Guillaume D., Raybaud P. A rational comparison of the optimal promoter edge decoration of HDT NiMoS vs CoMoS catalysts // *Oil & Gas Science and Technology*. – 2009. – Vol. 64. – № 6. – P. 719–730.
53. Schuit G.C.A., Gates B.C. Chemistry and engineering of catalytic hydrodesulfurization // *AIChE Journal*. – 1973. – Vol. 19. – № 3. – P. 417–438.

54. Voorhoeve R. Electron spin resonance study of active centers in nickel-tungsten sulfide hydrogenation catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1971. – Vol. 23. – № 2. – P. 236–242.
55. Voorhoeve R. The mechanism of the hydrogenation of cyclohexene and benzene on nickel-tungsten sulfide catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1971. – Vol. 23. – № 2. – P. 243–252.
56. Pajonk G.M. Contribution of spillover effects to heterogeneous catalysis // *Applied Catalysis A: General*. – 2000. – Vol. 202. – № 2. – P. 157–169.
57. Baeza P., Ureta-Zañartu M.S., Escalona N., Ojeda J., Gil-Llambías F.J., Delmon B. Migration of surface species on supports: A proof of their role on the synergism between CoS_x or NiS_x and MoS_2 in HDS // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – Vol. 274. – № 1–2. – P. 303–309.
58. Baeza P., Villarroel M., Ávila P., López Agudo A., Delmon B., Gil-Llambías F.J. Spillover hydrogen mobility during Co–Mo catalyzed HDS in industrial-like conditions // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – Vol. 304. – P. 109–115.
59. Topsøe H. The role of Co–Mo–S type structures in hydrotreating catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – Vol. 322. – P. 3–8.
60. Zuo D., Vrinat M., Nie H., Maugé F., Shi Y., Lacroix M., Li D. The formation of the active phases in sulfided $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts and their evolution during post-reduction treatment // *Catalysis Today*. – 2004. – Vol. 93–95. – P. 751–760.
61. Besenbacher F., Brorson M., Clausen B.S., Helveg S., Hinnemann B., Kibsgaard J., Lauritsen J.V., Moses P.G., Nørskov J.K., Topsøe H. Recent STM, DFT and HAADF-STEM studies of sulfide-based hydrotreating catalysts: Insight into mechanistic, structural and particle size effects // *Catalysis Today*. – 2008. – Vol. 130. – № 1. – P. 86–96.
62. Daage M. Structure–function relations in molybdenum sulfide catalysts: The “rim–edge” model // *Journal of Catalysis*. – 1994. – Vol. 149. – № 2. – P. 414–427.
63. Chianelli R.R., Daage M., Ledoux M.J. Fundamental studies of transition-metal sulfide catalytic materials // *Advances in Catalysis*. – 1994. – Vol. 40. – P. 177–232.
64. Startsev A.N. Concerted mechanisms in heterogeneous catalysis by sulfides // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2000. – Vol. 152. – № 1–2. – P. 1–13.
65. Kogan V.M., Nikulshin P.A. On the dynamic model of promoted molybdenum sulfide catalysts // *Catalysis Today*. – 2010. – Vol. 149. – № 1–2. – P. 224–231.
66. Kogan V.M., Nikulshin P.A., Rozhdestvenskaya N.N. Evolution and interlayer dynamics of active sites of promoted transition metal sulfide catalysts under hydrodesulfurization conditions // *Fuel*. – 2012. – Vol. 100. – P. 2–16.
67. Okamoto Y., Hioka K., Arakawa K., Fujikawa T., Ebihara T., Kubota T. Effect of sulfidation atmosphere on the hydrodesulfurization activity of SiO_2 -supported Co–Mo sulfide catalysts: Local

- structure and intrinsic activity of the active sites // Journal of Catalysis. – 2009. – Vol. 268. – №. 1. – P. 49–59.
68. Candia R., Sørensen O., Villadsen J., Topsøe N.-Y., Clausen B.S., Topsøe H. Effect of sulfiding temperature on activity and structures of Co-Mo/Al₂O₃ Catalysts. II // Bulletin Des Sociétés Chimiques Belges. – 2010. – Vol. 93. – №. 8–9. – P. 763–774.
69. Kelly S.D., Yang N., Mickelson G.E., Greenlay N., Karapetrova E., Sinkler W., Bare S.R. Structural characterization of Ni–W hydrocracking catalysts using in situ EXAFS and HRTEM // Journal of Catalysis. – 2009. – Vol. 263. – №. 1. – P. 16–33.
70. Toulhoat H. Catalysis by transition metal sulphides. From molecular theory to industrial application / H. Toulhoat, P. Raybaud. – Paris: Editions TECHNIP, 2013. – 796 p.
71. Ferdous D., Dalai A.K., Adjaye J., Kotlyar L. Surface morphology of NiMo/Al₂O₃ catalysts incorporated with boron and phosphorus: Experimental and simulation // Applied Catalysis A: General. – 2005. – Vol. 294. – №. 1. – P. 80–91.
72. Chen J., Dominguez Garcia E., Oliviero E., Oliviero L., Maugé F. Effect of high pressure sulfidation on the morphology and reactivity of MoS₂ slabs on MoS₂/Al₂O₃ catalyst prepared with citric acid // Journal of Catalysis. – 2016. – Vol. 339. – P. 153–162.
73. Budukva S.V., Uvarkina D.D., Klimov O.V., Noskov A.S. Deactivating hydrotreatment catalysts: A review // Catalysis in Industry. – 2023. – Vol. 15. – №. 1. – P. 43–68.
74. Pashigreva A.V., Klimov O.V., Bukhtiyarova G.A. Fedotov M.A., Kochubey D.I., Chesalov Y.A., Zaikovskii V.I., Prosvirin I.P., Noskov A.S. The superior activity of the CoMo hydrotreating catalysts, prepared using citric acid: What's the reason? // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2010. – Vol. 175. – P. 109–116.
75. Van Veen J.A.R., Gerkema E., van der Kraan A.M., Knoester A. A real support effect on the activity of fully sulphided CoMoS for the hydrodesulphurization of thiophene // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1987. – Vol. 22. – P. 1684–1686.
76. Leonova K.A., Klimov O.V., Kochubey D.I., Chesalov Y.A., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Noskov A.S. Optimal pretreatment conditions for Co–Mo hydrotreatment catalysts prepared using ethylenediamine as a chelating agent // Catalysis Today. – 2014. – Vol. 220–222. – P. 327–336.
77. Klimov O.V., Nadeina K.A., Vatutina Y.V., Stolyarova E.A., Danilova I.G., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Noskov A.S. CoMo/Al₂O₃ Hydrotreating catalysts of diesel fuel with improved hydrodenitrogenation activity // Catalysis Today. – 2018. – Vol. 307. – P. 73–83.
78. Vatutina Y.V., Nadeina K.A., Klimov O.V., Kazakov M.O., Danilova I.G., Cherepanova S.V., Khabibulin D.F., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Dik P.P., Noskov A.S. Peptization of alumina by ammonia to adjust catalytic properties of NiMo/B-Al₂O₃ hydrotreating catalysts // Catalysis Today. – 2020. – Vol. 375. – P. 377–392.

79. Vatutina Y.V., Klimov O.V., Nadeina K.A., Danilova I.G., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Noskov A.S. Influence of boron addition to alumina support by kneading on morphology and activity of HDS catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. – 2016. – Vol. 199. – P. 23–32.
80. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика / Под ред. А.А. Слинкина. – Химия. – Москва, 1991. – 240 с.
81. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. – Типография Паладин, ООО «Принта». – Москва, 2010. – 288 с.
82. Иванова А.С. Оксид алюминия и системы на его основе: свойства, применение // Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53. – № 4. – С. 446–460.
83. Knözinger H., Ratnasamy P. Catalytic aluminas: Surface models and characterization of surface sites // Catalysis Reviews. – 1978. – Vol. 17. – № 1. – P. 31–70.
84. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. – 262 с.
85. Liu X., Truitt R.E. DRIFT-IR Studies of the surface of γ -alumina // Journal of the American Chemical Society. – 1997. – Vol. 119. – № 41. – P. 9856–9860.
86. Иванова А.С. Промышленный катализ в лекциях / Под ред. А.С. Носкова. – Калвис. – Москва, 2009. – 112 с.
87. Busca G. Structural, surface, and catalytic properties of aluminas // Advances in Catalysis. – 2014. – Vol. 57 – P. 319–404.
88. Vázquez-Garrido I., López-Benítez A., Berhault G., Guevara-Lara A. Effect of support on the acidity of NiMo/Al₂O₃-MgO and NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts and on the resulting competitive hydrodesulfurization/hydrodenitrogenation reactions // Fuel. – 2019. – Vol. 236 – P. 55–64.
89. Majodina S., Poswayo O., Dembaremba T.O., Tshentu Z.R. Towards improvement of hydroprocessing catalysts - understanding the role of advanced mineral materials in hydroprocessing catalysts // Minerals and Mineral Materials. – 2023. – Vol. 2. – №. 13. P. 1–34.
90. Lauritsen J.V., Kibsgaard J., Olesen G.H., Moses P.G., Hinnemann B., Helveg S., Nørskov J.K., Clausen B.S., Topsøe H., Lægsgaard E., Besenbacher F. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS₂-based hydrotreating catalysts // Journal of Catalysis. – 2007. – Vol. 249. – № 2. – P. 220–233.
91. Cao J., Xia J., Zhang Y., Liu X., Bai L., Xu J., Yang C.-A., Zheng S., Yang T., Tang K., Zhang C., Zhou C. Influence of the alumina crystal phase on the performance of CoMo/Al₂O₃ catalysts for the selective hydrodesulfurization of fluid catalytic cracking naphtha // Fuel. – 2021. – Vol. 289. – P. 1–9.
92. Trawczyński J.T. Effect of aluminum hydroxide precipitation conditions on the alumina surface acidity // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1996. – Vol. 35. – № 1. – P. 241–244.

93. Jirátová K., Beránek L. Properties of modified aluminas // Applied Catalysis. – 1982. – Vol. 2. – № 3. – P. 125–138.
94. Flego C., Arrigoni V., Ferrari M., Riva R., Zanibelli L. Mixed oxides as a support for new CoMo catalysts // Catalysis Today. – 2001. – Vol. 65. – № 2–4. – P. 265–270.
95. Cherian M. Surface acidity/basicity of rare earth metal-aluminium mixed oxide catalysts: дис. – Department of Chemistry University of Calicut, 2002. – 188 p.
96. Kwak C. Effect of phosphorus addition on the behavior of CoMoS/Al₂O₃ catalyst in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene // Applied Catalysis A: General. – 1999. – Vol. 185. – № 1. – P. 19–27.
97. Torres-Mancera P., Ramírez J., Cuevas R., Gutiérrez-Alejandre A., Murrieta F., Luna R. Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT on NiMo and CoMo catalysts supported on B₂O₃-Al₂O₃ // Catalysis Today. – 2005. – Vol. 107–108. – P. 551–558.
98. Moroz E.M., Shefer K.I., Zyuzin D.A., Ivanova A.S., Kulko E.V., Goidin V.V., Molchanov V.V. Local structure of pseudoboehmites // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 2006. – Vol. 87. – № 2. – P. 367–375.
99. Leonard A., Cauwelaert F., Fripiat J. Structure and properties of amorphous silicoaluminas. III. Hydrated aluminas and transition aluminas // The Journal of Physical Chemistry. – 1967. – Vol. 71. – № 3. – P. 695–708.
100. Diblitz K., Feldbaum T., Ludemann T. Manufacturing of raw materials for the catalyst industry // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1998. – Vol. 113. – P. 599–611.
101. Mukhamed'yarova A.N., Gareev B.I., Nurgaliev D.K., Aliev F.A., Vakhin A.V. A Review on the role of amorphous aluminum compounds in catalysis: Avenues of investigation and potential application in petrochemistry and oil refining // Processes. – 2021. – Vol. 9. – № 10. – P. 1–19.
102. Panias D., Krestou A. Effect of synthesis parameters on precipitation of nanocrystalline boehmite from aluminate solutions // Powder Technology. – 2007. – Vol. 175. – № 3. – P. 163–173.
103. Danilevich V.V., Klimov O.V., Nadeina K.A., Gerasimov E.Y., Cherepanova S.V., Vatutina Y.V., Noskov A.S. Novel eco-friendly method for preparation of mesoporous alumina from the product of rapid thermal treatment of gibbsite // Superlattices and Microstructures. – 2018. – Vol. 120. – P. 148–160.
104. Klimov O.V., Leonova K.A., Koryakina G.I., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Cherepanova S.V., Budukva S.V., Pereyma V.Y., Dik P.P., Parakhin O.A., Noskov A.S. Supported on alumina Co-Mo hydrotreating catalysts: Dependence of catalytic and strength characteristics on the initial AlOOH particle morphology // Catalysis Today. – 2014. – Vol. 220–222. – P. 66–77.
105. Mukhacheva P.P., Kruglyakov V.Y., Vatutina Y.V., Nadeina K.A., Ruvinskiy P.S., Dubinin Y.V., Klimov O.V., Noskov A.S. Control of structural-mechanical properties of pseudoboehmite pastes

by changing the plasticizing agent // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2024. – Vol. 97. – № 8. – P. 655–666.

106. Ramirez J., Sánchez-Minero F. Support effects in the hydrotreatment of model molecules // *Catalysis Today*. – 2008. – Vol. 130. – № 2–4. – P. 267–271.
107. Trejo F., Rana M.S., Ancheyta J., Rueda A. Hydrotreating catalysts on different supports and its acid–base properties // *Fuel*. – 2012. – Vol. 100. – P. 163–172.
108. Shafiq I., Shafique S., Akhter P., Yang W., Hussain M. Recent developments in alumina supported hydrodesulfurization catalysts for the production of sulfur-free refinery products: A technical review // *Catalysis Reviews*. – 2020. – Vol. 64. – № 1. – P. 1–86.
109. Al-Rashidy A.H., Ali S.A., Ahmed S., Razzak S.A., Hossain M.M. Phenomenological kinetics modeling of simultaneous HDS of dibenzothiophene and substituted dibenzothiophene over CoMoP/Al₂O₃ catalysts // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2015. – Vol. 104. – P. 819–827.
110. Pérez-Martínez D.J., Eloy P., Gaigneaux E.M., Giraldo S.A., Centeno A. Study of the selectivity in FCC naphtha hydrotreating by modifying the acid–base balance of CoMo/γ-Al₂O₃ catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2010. – Vol. 390. – № 1–2. – P. 59–70.
111. Shang H., Guo C., Ye P., Zhang W. Synthesis of boron modified CoMo/Al₂O₃ catalyst under different heating methods and its gasoline hydrodesulfurization performance // *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 15. – P. 1088–1098.
112. Leyva C., Ancheyta J., Travert A., Maugé F., Mariey L., Ramírez J., Rana M.S. Activity and surface properties of NiMo/SiO₂–Al₂O₃ catalysts for hydroprocessing of heavy oils // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – Vol. 425–426. – P. 1–12.
113. Al-Fatesh A.S., Naeem M.A., Fakieha A.H., Abasaeed A.E. Role of La₂O₃ as promoter and support in Ni/γ-Al₂O₃ catalysts for dry reforming of methane // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2014. – Vol. 22. – № 1. – P. 28–37.
114. Ferraz S.G.A., Santos B.M., Zotin F.M.Z., Araujo L.R.R., Zotin J.L. Influence of support acidity of NiMo sulfide catalysts for hydrogenation and hydrocracking of tetralin and its reaction intermediates // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2015. – Vol. 54. – № 10. – P. 2646–2656.
115. Sánchez-Minero F., Ramírez J., Gutiérrez-Alejandre A., Fernández-Vargas C., Torres-Mancera P., Cuevas-García R. Analysis of the HDS of 4,6-DMDBT in the presence of naphthalene and carbazole over NiMo/Al₂O₃–SiO₂(x) catalysts // *Catalysis Today*. – 2008. – Vol. 133–135. – P. 267–276.
116. Romero-Galarza A., Ramírez J., Gutiérrez-Alejandre A., Solís-Casados D.A. Relevant changes in the properties of Co(Ni)Mo/Al₂O₃ HDS catalysts modified by small amounts of SiO₂ // *Journal of Materials Research*. – 2018. – Vol. 33. – № 21. – P. 1–10.

117. Busca G. Catalytic materials based on silica and alumina: Structural features and generation of surface acidity // *Progress in Materials Science*. – 2019. – Vol. 104. P. 215–249.
118. Bekmukhamedov G., Mukhamed'yarova A., Egorova S., Lamberov A. Modification by SiO_2 of alumina support for light alkane dehydrogenation catalysts // *Catalysts*. – 2016. – Vol. 6. – № 10. – P. 1–19.
119. Leydier F., Chizallet C., Chaumonnot A., Digne M., Soyer E., Quoineaud A.-A., Costa D., Raybaud P. Brønsted acidity of amorphous silica–alumina: The molecular rules of proton transfer // *Journal of Catalysis*. – 2011. – Vol. 284. – № 2. – P. 215–229.
120. Finocchio E., Busca G., Rossini S., Cornaro U., Piccoli V., Miglio R. FT-IR characterization of silicated aluminas, active olefin skeletal isomerization catalysts // *Catalysis Today*. – 1997. – Vol. 33. – № 1–3. – P. 335–352.
121. Katada N., Fujii T., Iwata K., Hibino Y., Niwa M. Concentration of hydroxyl groups on silica monolayer solid acid catalyst // *Journal of Catalysis*. – 1999. – Vol. 186. – № 2. – P. 478–480.
122. Katada N., Niwa M. Silica monolayer solid-acid catalyst prepared by CVD // *Chemical Vapor Deposition*. – 1996. – Vol. 2. – № 4. – P. 125–134.
123. Leyva C., Rana M., Ancheyta J. Surface characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ supported NiMo catalysts: An effect of support composition // *Catalysis Today*. – 2008. – Vol. 130. – № 2–4. – P. 345–353.
124. Nadeina K.A., Klimov O.V., Pereima V.Y., Koryakina G.I., Danilova I.G., Prosvirin I.P., Gerasimov E.Y., Yegizariyan A.M., Noskov A.S. Catalysts based on amorphous aluminosilicates for selective hydrotreating of FCC gasoline to produce Euro-5 gasoline with minimum octane number loss // *Catalysis Today*. – 2016. – Vol. 271. – P. 4–15.
125. Koval'skaya A.A., Nadeina K.A., Kazakov M.O., Danilevich V.V., Danilova I.G., Gerasimov E.Y., Klimov O.V., Noskov A.S. Effect of method of boron introduction into NiMo/ Al_2O_3 protective-layer catalysts on the removal of silicon from diesel fractions // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2018. – Vol. 91. – № 12. – P. 2022–2029.
126. Bautista F.M., Campelo J.M., Garcia A., Luna D., Marinas J.M., Moreno M.C., Romero A.A. Acidity and catalytic activity of $\text{AlPO}_4\text{--B}_2\text{O}_3$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ (5–30 wt% B_2O_3) systems prepared by impregnation // *Applied Catalysis A: General*. – 1998. – Vol. 170. – № 1. – P. 159–168.
127. Michaud P., Lemberton J.L., Péro, G. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethylbibenzothiophene: Effect of an acid component on the activity of a sulfided NiMo on alumina catalyst // *Applied Catalysis A: General*. – 1998. – Vol. 169. – № 2. – P. 343–353.
128. Ali S.A., Bdwi E.A.S., Hossain M.M. Kinetics of simultaneous HDS of DBT and 4-MDBT/4,6-DMDBT over CoMoP/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2017. – Vol. 96. – № 3. – P. 712–721.

129. Sato S., Kuroki M., Sodesawa T., Nozaki F., Maciel G.E. Surface structure and acidity of alumina-boria catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* – 1995. – Vol. 104. – № 2. – P. 171–177.
130. Saih Y., Segawa K. Catalytic activity of CoMo catalysts supported on boron-modified alumina for the hydrodesulphurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene // *Applied Catalysis A: General.* – 2009. – Vol. 353. – № 2. – P. 258–265.
131. Usman, Kubota T., Hiromitsu I., Okamoto Y. Effect of boron addition on the surface structure of Co-Mo/Al₂O₃ catalysts // *Journal of Catalysis.* – 2007. – Vol. 247. – № 1. – P. 78–85.
132. Ding L., Zhang Z., Zheng Y., Ring Z., Chen J. Effect of fluorine and boron modification on the HDS, HDN and HDA activity of hydrotreating catalysts // *Applied Catalysis A: General.* – 2006. – Vol. 301. – № 2. – P. 241–250.
133. Vosooghi N., Askari S., Rashidzadeh M., Sadighi S. Promotion of the acidity and textural properties of NiMo/γ-Al₂O₃ catalyst by applying fluorine, boron and phosphorus in hydrodesulfurization of diesel fuel // *Journal of Molecular Structure.* – 2022. – Vol. 1270. – P. 1–11.
134. Nadeina K.A., Kazakov M.O., Danilova I.G., Kovalskaya A.A., Stolyarova E.A., Dik P.P., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Chesalov Y.A., Klimov O.V., Noskov A.S. The influence of B and P in the impregnating solution on the properties of NiMo/γ-δ-Al₂O₃ catalysts for VGO hydrotreating // *Catalysis Today.* – 2019. – Vol. 329. – P. 2–12.
135. Soltanali S., Mashayekhi M., Mohadecy S.R.S. Comprehensive investigation of the effect of adding phosphorus and/or boron to NiMo/γ-Al₂O₃ catalyst in diesel fuel hydrotreating // *Process Safety and Environmental Protection.* – 2020. – Vol. 137. – P. 273–281.
136. Maity S.K., Lemus M., Ancheyta J. Effect of preparation methods and content of boron on hydrotreating catalytic activity // *Energy & Fuels.* – 2011. – Vol. 25. – № 7. – P. 3100–3107.
137. Klimov O.V., Vatutina Y.V., Nadeina K.A., Kazakov M.O., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Larina T.V., Noskov A.S. CoMoB/Al₂O₃ catalysts for hydrotreating of diesel fuel. The effect of the way of the boron addition to a support or an impregnating solution // *Catalysis Today.* – 2018. – Vol. 305. – P. 192–202.
138. Ngaosuwan K., Chaiyariyakul W., Inthong O., Kiatkittipong W., Wongsawaeng D., Assabumrungrat S. La₂O₃/CaO catalyst derived from eggshells: Effects of preparation method and La content on textural properties and catalytic activity for transesterification // *Catalysis Communications.* – 2021. – Vol. 149. – P. 1–6.
139. Manoilova O.V., Podkolzin S.G., Tope B., Lercher J., Stangland E.E., Goupil J.-M., Weckhuysen B.M. Surface acidity and basicity of La₂O₃, LaOCl, and LaCl₃ characterized by IR spectroscopy, TPD, and DFT calculations // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2004. – Vol. 108. – № 40. – P. 15770–15781.

140. Yang Y., Sun Y., Lu G., Gao W., Yang T. From Lewis acid to Lewis base by La³⁺-to-Y³⁺ substitution in α -YB₅O₉: Local structure modification induced Lewis basicity // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2024. – Vol. 15. – № 13. – P. 3554–3558.
141. Zou Y., Rukundo E., Chen X., Rao X., Liu Y. Enhanced formic acid electrosynthesis from carbon dioxide by mediating the Bi₂O₃/La₂O₃ interface and La-induced oxygen vacancies in BiLa MOF-derived nanocatalysts // Separation and Purification Technology. – 2025. – Vol. 353. – P. 1–9.
142. Yamamoto T., Hatsui T., Matsuyama T., Tanaka T., Funabiki T. Structures and acid–base properties of La/Al₂O₃ – role of La addition to enhance thermal stability of γ -Al₂O₃ // Chemistry of Materials. – 2003. – Vol. 15. – № 25. – P. 4830–4840.
143. Garbarino G., Wang C., Valsamakis I., Chitsazan S., Riani P., Finocchio E., Flytzani-Stephanopoulos M., Busca G. Acido-basicity of lanthana/alumina catalysts and their activity in ethanol conversion // Applied Catalysis B: Environmental. – 2017. – Vol. 200. – P. 458–468.
144. Cut J.-W., Massoth F.E., Topsøe N.-Y. Studies of molybdena-alumina catalysts: XVIII. Lanthanum-Modified supports // Journal of Catalysis. – 1992. – Vol. 136. – № 2. – P. 361–377.
145. Tapia G.H., Cortez T., Zarate R., Herbert J., Cano J.L. HDS of FCC gasoline: Mesoporous modified support catalyst and its effects on the hydrogenolysis reaction selectivity // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2003. – Vol. 146. – P. 685–688.
146. Bettman M., Chase R.E., Otto K., Weber W.H. Dispersion studies on the system La₂O₃ γ -Al₂O₃ // Journal of Catalysis. – 1989. – Vol. 117. – № 2. – P. 447–454.
147. Пат. 2099135 Российская Федерация, МПК⁶ B01J 21/04, B01J 23/10, B01J 37/00, B01D 53/94, B01J 103/26. Способ получения глинозема, стабилизированного лантаном, и носитель катализатора на его основе / Шопен Т., Ле Лоаре Ж.-Л. Заявитель и патентообладатель Рон-Пуленк Шими. – №93050861/04; заявл. 11.11.1993; опубл. 20.12.1997. – 7 с.
148. Alphonse P., Faure B. Thermal stabilization of alumina modified by lanthanum // Microporous and Mesoporous Materials. – 2014. – Vol. 196. – P. 191–198.
149. Lewandowski M., Sarbak Z. The effect of lanthanum and zinc ions on the activity of alumina supported nickel–molybdenum catalysts // Applied Catalysis A: General. – 1998. – Vol. 173. – № 1. – P. 87–93.
150. Del Angel G., Guzmán C., Bonilla A., Torres G., Padilla J.M. Lanthanum effect on the textural and structural properties of γ -Al₂O₃ obtained from Boehmite // Materials Letters. – 2005. – Vol. 59. – № 4. – P. 499–502.
151. Dominguez J.M., Hernandez J.L., Sandoval G. Surface and catalytic properties of Al₂O₃–ZrO₂ solid solutions prepared by sol–gel methods // Applied Catalysis A: General. – 2000. – Vol. 197. – № 1. – P. 119–130.

152. Díaz-García L., Santes V., Viveros-García T., Sánchez-Trujillo A., Ramírez-Salgado J., Ornelas C., Rodríguez-Castellón E. Electronic binding of sulfur sites into Al_2O_3 - ZrO_2 supports for NiMoS configuration and their application for Hydrodesulfurization // Catalysis Today. – 2017. – Vol. 282. – P. 230–239.
153. Jabbarnezhad P., Haghghi M., Taghavinezhad P. Synthesis and physicochemical characterization of ZrO_2 -doped NiMo/ Al_2O_3 nanocatalyst via precipitation and sequential impregnation methods used in hydrodesulfurization of thiophene // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2015. – Vol. 32. – № 7. – P. 1258–1266.
154. Zhang D., Duan A., Zhao Z., Wan G., Gao Z., Jiang G., Chi K., Chuang K.H. Preparation, characterization and hydrotreating performances of ZrO_2 – Al_2O_3 -supported NiMo catalysts // Catalysis Today. – 2010. – Vol. 149. – № 1–2. – P. 62–68.
155. Morán-Pineda M., Castillo S., López T., Gómez R., Cordero-Borboa, Novaro O. Synthesis, characterization and catalytic activity in the reduction of NO by CO on alumina–zirconia sol–gel derived mixed oxides // Applied Catalysis B: Environmental. – 1999. – Vol. 21. – № 2. – P. 79–88.
156. Al-Daous M.A., Ali S.A. Deep desulfurization of gas oil over NiMo catalysts supported on alumina–zirconia composites // Fuel. – 2012. – Vol. 97. – P. 662–669.
157. Пат. 2732243 Российская Федерация, МПК⁷ B01J 37/02, B01J 37/08, C10G 45/04. Способ приготовления катализатора гидроочистки дизельного топлива / Надеина К.А., Данилевич В.В., Казаков М.О., Романова Т.С., Климов О.В., Носков А.С. Заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Газпромнефть - Омский НПЗ". – №2020111339; заявл. 19.03.2020; опубл. 14.09.2020. – 16 с.
158. Пат. 2744504 Российская Федерация, МПК⁷ B01J 37/02, B01J 31/00, B01J 21/12, B01J 21/00, C10G 45/04. Способ приготовления катализатора гидроочистки сырья каталитического крекинга / Надеина К.А., Климов О.В., Данилевич В.В., Романова Т.С., Казаков М.О., Носков А.С. Заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук». – №2020124753; заявл. 27.07.2020; опубл. 10.03.2021. – 15 с.
159. Пат. 2830826 Российская Федерация, МПК⁷ B01J 21/12, B01J 21/02, B01J 23/88, B01J 31/22, B01J 27/18, B01J 27/04, B01J 37/02, B01J 37/20, C10G 45/08. Катализатор и способ приготовления катализатора гидроочистки тяжелых нефтяных фракций с повышенной гидрообессеривающей и гидродеазотирующей активностью / Романова Т.С., Надеина К.А., Климов О.В., Носков А.С. Заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского

отделения Российской академии наук». – 2024110551; заявл. 17.04.2024; опубл. 26.11.2024. – 11 с.

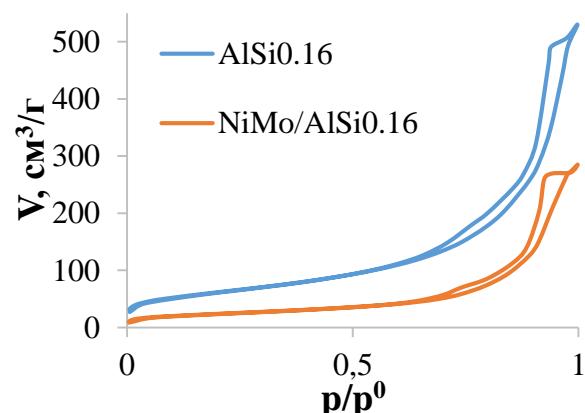
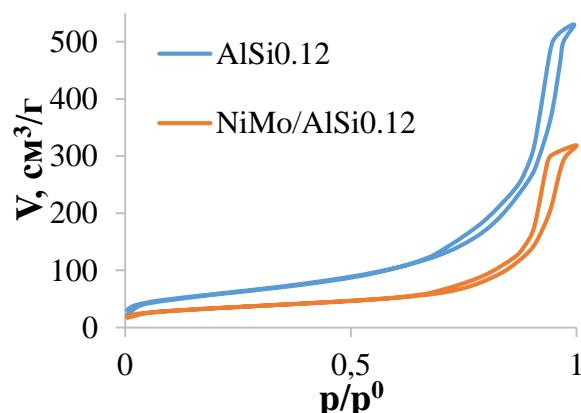
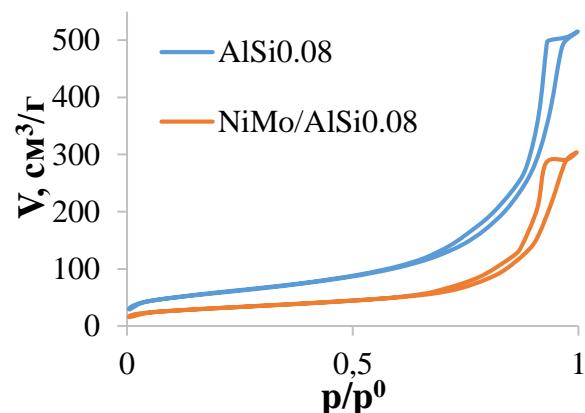
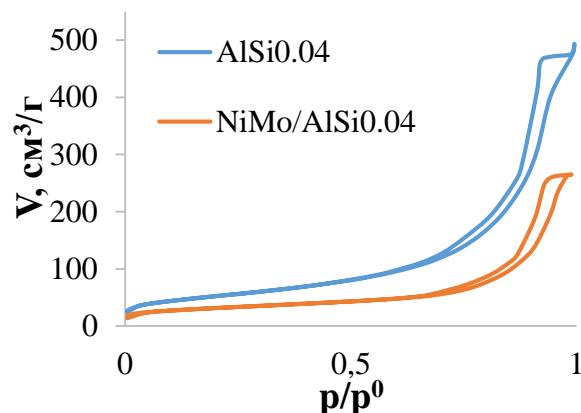
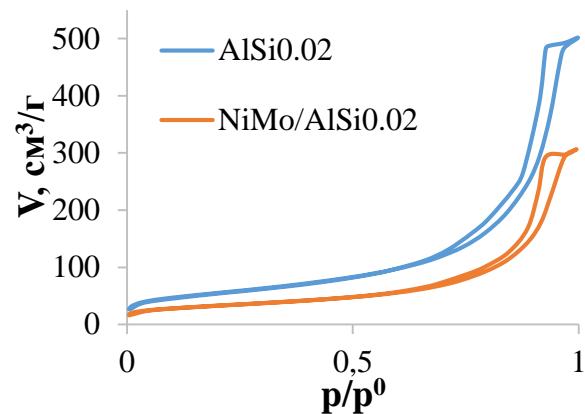
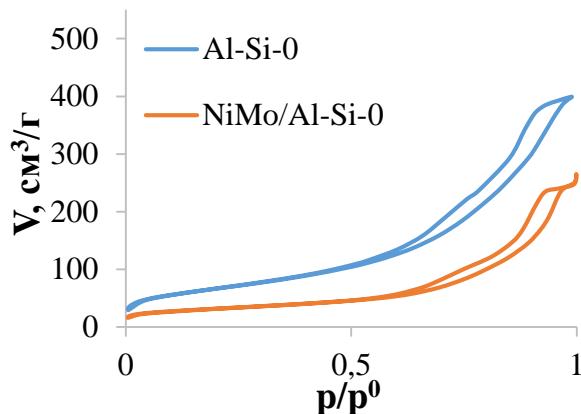
160. Pashigreva A.V., Bukhtiyarova G.A., Klimov O.V., Chesalov Y.A., Litvak G.S., Noskov A.S. Activity and sulfidation behavior of the CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalyst: The effect of drying conditions // – Catalysis Today. – 2010. – Vol. 149. – № 1–2. – P. 19–27.
161. Santra R.N., Mukunda P.G., Nando G.B., Chaki T.K. Thermogravimetric studies on miscible blends of ethylene-methyl acrylate copolymer (EMA) and polydimethylsiloxane rubber (PDMS) // Thermochimica Acta. – 1993. – Vol. 219. – № 2. – P. 283–292.
162. Ducom G., Laubie B., Ohannessian A., Chottier C., Germain P., Chatain V. Hydrolysis of polydimethylsiloxane fluids in controlled aqueous solutions // Water Science and Technology. – 2013. – Vol. 68. – № 4. – P. 813–820.
163. Tsyganenko A.A., Filimonov V.N. Infrared spectra of surface hydroxyl groups and crystalline structure of oxides // Spectroscopy Letters. – 1972. – Vol. 5. – № 12. – P. 477–487.
164. Busca G. The surface of transitional aluminas: A critical review // Catalysis Today. – 2014. – Vol. 226. – P. 2–13.
165. Alsawalha M., Obra E.C., Al-Odah H.S. FT-IR and SEM studies on natural jordanian clays // Proceedings of The IRES International Conference. – 2016. – P. 1–5.
166. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry. – 2015. – Vol. 87. – № 9–10. – P. 1051–1069.
167. Nadeina K.A., Klimov O.V., Danilova I.G., Pereyma V.Y., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Noskov A.S. Amorphous silica-alumina – perspective supports for selective hydrotreating of FCC gasoline: Influence of Mg // Applied Catalysis B: Environmental. – 2018. – Vol. 223. – P. 22–35.
168. Brito J.L., Barbosa A.L., Albornoz A., Severino F., Laine J. Nickel molybdate as precursor of HDS catalysts: Effect of phase composition // Catalysis Letters. – 1994. – Vol. 26. – № 3–4. – P. 329–337.
169. Boukha Z., Jiménez-González C., de Rivas B., González-Velasco J.R., Gutiérrez-Ortiz J.I., López-Fonseca R. Synthesis, characterisation and performance evaluation of spinel-derived Ni/Al₂O₃ catalysts for various methane reforming reactions // Applied Catalysis B: Environmental. – 2014. – Vol. 158–159. – P. 190–201.
170. Qiu L., Xu G. Peak overlaps and corresponding solutions in the X-ray photoelectron spectroscopic study of hydrodesulfurization catalysts // Applied Surface Science. – 2010. – Vol. 256. – № 11. – P. 3413–3417.

171. Biswas R.K., Khan P., Mukherjee S., Mukhopadhyay A.K., Ghosh J., Muraleedharan K. Study of short range structure of amorphous Silica from PDF using Ag radiation in laboratory XRD system, RAMAN and NEXAFS // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2018. – Vol. 488. – P. 1–9.
172. Daniell W., Schubert U., Glöckler R., Meyer A., Noweck K., Knözinger H. Enhanced surface acidity in mixed alumina–silicas: a low-temperature FTIR study // *Applied Catalysis A: General.* – 2000. – Vol. 196. – № 2. – P. 247–260.
173. Luan Z., Fournier J.A. In situ FTIR spectroscopic investigation of active sites and adsorbate interactions in mesoporous aluminosilicate SBA-15 molecular sieves // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2005. – Vol. 79. – №. 1–3. – P. 235–240.
174. Paukshtis E.A., Yaranova M.A., Batueva I.S., Bal'zhinimaev B.S. A FTIR study of silanol nests over mesoporous silicate materials // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2019. – Vol. 288. – P. 1–5.
175. Sempels R.E., Rouxhet P.G. Infrared study of the adsorption of benzene and acetonitrile on silica–alumina gels: Acidity properties and surface heterogeneity // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 1976. – Vol. 55. – № 2. – P. 263–273.
176. May M., Asomoza M., Lopez T., Gomez R. Precursor aluminum effect in the synthesis of sol–gel Si–Al catalysts: FTIR and NMR characterization // *Chemistry of materials.* – 1997. – Vol. 9. – №. 11. – P. 2395–2399.
177. Jensen D.S., Kanyal S.S., Madaan N., Vail M.A., Dadson A.E., Engelhard M.H., Linford M.R. Silicon (100)/SiO₂ by XPS // *Surface Science Spectra.* – 2013. – Vol. 20. – № 1. – P. 36–42.
178. Nadeina K.A., Danilevich V.V., Kazakov M.O., Romanova T.S., Gabrienko A.A., Danilova I.G., Pakharukova V.P., Nikolaeva O.A., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Kondrashev D.O., Kleimenov A.V., Klimov O.V., Noskov A.S. Silicon doping effect on the properties of the hydrotreating catalysts of FCC feedstock pretreatment // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2021. – Vol. 280. – P. 1–15.
179. Romanova T.S., Nadeina K.A., Danilova I.G., Danilevich V.V., Pakharukova V.P., Gabrienko A.A., Glazneva T.S., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Vatutina Y.V., Kazakov M.O., Klimov O.V., Noskov A.S. Modification of HDT catalysts of FCC feedstock by adding silica to the kneading paste of alumina support: Advantages and Disadvantages // *Fuel.* – 2022. – Vol. 324. Part A. – P. 1–11.
180. Guerreiro H.M., Melnikov P., Arkhangelsky I., de Oliveira L.C.S., Wandekoken G.A., do Nascimento V.A. Thermal decomposition of lanthanum nitrate hexahydrate La(NO₃)₃·6H₂O // *International Journal of Development Research.* – 2021. – Vol. 11. – № 1. – P. 43318–43321.
181. Manju P., Ajith M.R., Jaiswal-Nagar D. Synthesis and characterization of BaZrO₃ nanoparticles by citrate-nitrate sol-gel auto-combustion technique: Systematic study for the formation of dense BaZrO₃ ceramics // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2019. – Vol. 39. – № 13. – P. 3756–3767.

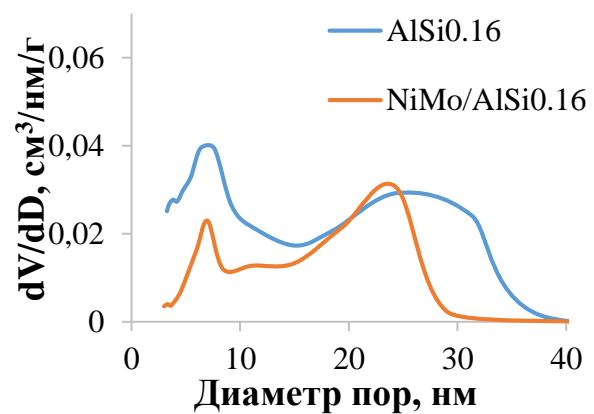
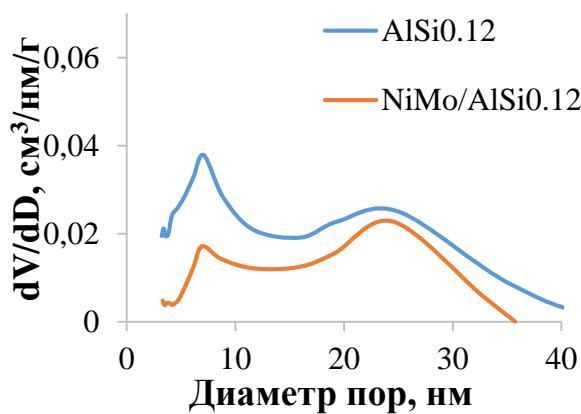
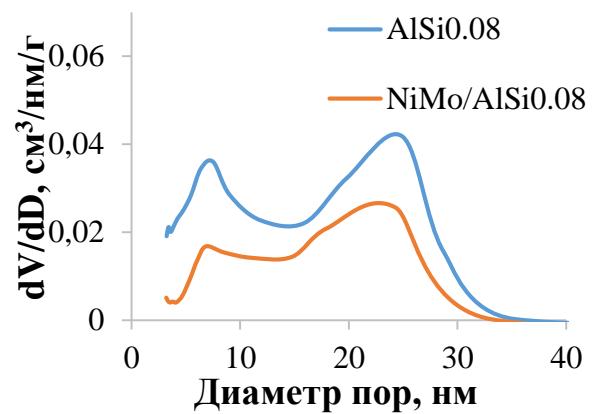
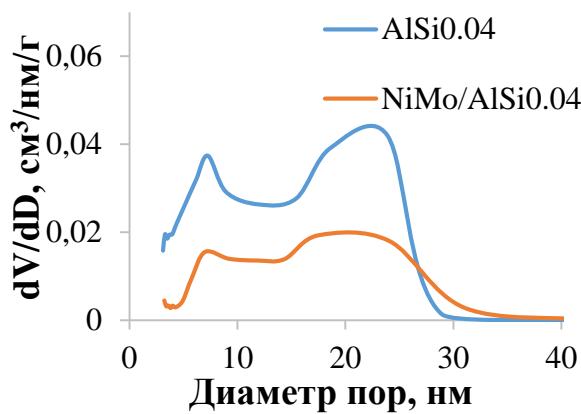
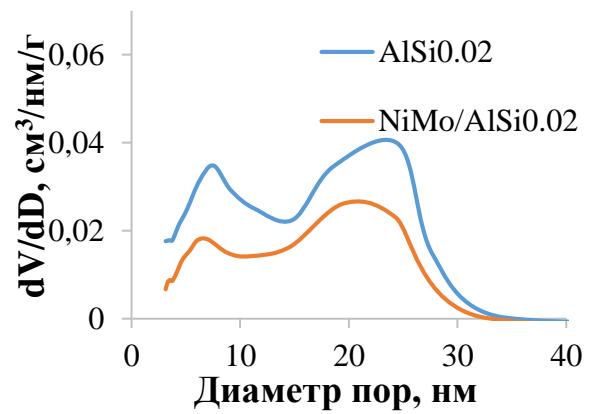
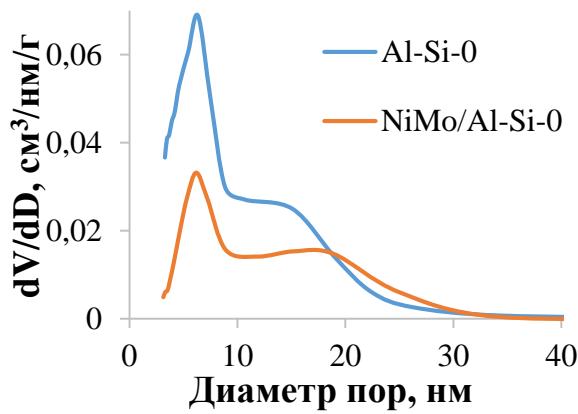
182. Kamitsos E.I., Patsis A.P., Karakassides M.A., Chryssikos G.D. Infrared reflectance spectra of lithium borate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1990. – Vol. 126. – №. 1–2. – P. 52–67.
183. Yadav A., Rebecca A., Kapoor S., Shih Y.-T., Huang L., Goel A. Structural design of a scalable glass with high hardness and crack initiation resistance // *Materials Today*. – 2024. – Vol. 78. – P. 1–9.
184. Michaelis V.K., Aguiar P.M., Kroeker S. Probing alkali coordination environments in alkali borate glasses by multinuclear magnetic resonance // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2007. – Vol. 353. – № 26. – P. 2582–2590.
185. Bray P.J. NMR and NQR studies of boron in vitreous and crystalline borates // *Inorganica Chimica Acta*. – 1999. – Vol. 289. – № 1–2. – P. 158–173.
186. Kroeker S., Stebbins J.F. Three-coordinated boron-11 chemical shifts in borates // *Inorganic Chemistry*. – 2001. – Vol. 40. – № 24. – P. 6239–6246.
187. Zarezadeh-Mehrizi M., Afshar Ebrahimi A., Rahimi A. Comparison of γ and δ -Al₂O₃ supported CoMo catalysts in the hydrodesulfurization of straight-run gas oil // *Scientia Iranica*. – 2019. – Vol. 26. – №. 3. – P. 1555–1565.
188. Liotta L.F., Pantaleo G., Macaluso A., Di Carlo G., Deganello G. CoO_x catalysts supported on alumina and alumina-baria: influence of the support on the cobalt species and their activity in NO reduction by C₃H₆ in lean conditions // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – Vol. 245. – №. 1. – P. 167–177.
189. Stranick M., Houalla M., Hercules D.M. The effect of boron on the state and dispersion of Co/Al₂O₃ catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1987. – Vol. 104. – № 2. – P. 396–412.
190. Ranga C., Lødeng R., Alexiadis V. I., Rajkhowa T., Bjørkan H., Chytil S., Svenum I.H., Walmsley J., Detavernier C., Poelman H., Van Der Voort P., Thybaut J.W. Effect of composition and preparation of supported MoO₃ catalysts for anisole hydrodeoxygenation // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – Vol. 335. – P. 120–132.
191. Wang P., Liu J., Liu G., Xu P., Feng X., Ji W., Gao Y., Au C.T. Precise tuning the CoMoO_x/Al₂O₃ and CoMoS_x/Al₂O₃ interfacial structures for efficient hydrodesulfurization of dibenzothiophene // *Fuel*. – 2021. – Vol. 301. – P. 1–15.
192. Chen N., Gong S., Qian E.W. Effect of reduction temperature of NiMoO_{3-x}/SAPO-11 on its catalytic activity in hydrodeoxygenation of methyl laurate // *Applied Catalysis B: Environment and Energy*. – 2015. – Vol. 174. – P. 253–263.
193. Li M., Li H., Jiang F., Chu Y., Nie H. Effect of surface characteristics of different alumina on metal–support interaction and hydrodesulfurization activity // *Fuel*. – 2009. – Vol. 88. – №. 7. – P. 1281–1285.
194. Vakros J., Lycourghiotis A., Voyatzis G.A., Siokou A., Kordulis C. CoMo/Al₂O₃-SiO₂ catalysts prepared by co-equilibrium deposition filtration: Characterization and catalytic behavior for the

- hydrodesulphurization of thiophene // Applied Catalysis B: Environmental. – 2010. – Vol. 96. – № 3–4. – P. 496–507.
195. Voo W.X., Chong W.C., Teoh H.C., Lau W.J., Chan Y.J., Chung Y.T. Facile preparation of durable and eco-friendly superhydrophobic filter with self-healing ability for efficient oil/water separation // Membranes. – 2023. – Vol. 13. – № 9. – P. 793.
196. Hsieh H.-C., Tsai P.-W., Chang Y.-C., Weng S.-F., Sheu H.-S., Chuang Y.-C., Lee C.-S. Oxidative steam reforming of ethanol over $M_xLa_{2-x}Ce_{1.8}Ru_{0.2}O_{7-\delta}$ ($M = Mg, Ca$) catalysts: Effect of alkaline earth metal substitution and support on stability and activity // RSC Advances. – 2019. – Vol. 9. – № 68. – P. 39932–39944.
197. Shi F., Wang J., Wang H., Liu C., Lu Y., Lin X., Hou D., Wen C., Yang S., Luo C., Zheng Z., Zheng Y. Increased high selectivity light aromatics and furans production by co-feeding methanol to catalytic pyrolysis of cellulose with Lanthanum–Cerium bimetallic modified MCM-41 catalysts // Journal of the Energy Institute. – 2023. – Vol. 108. – P. 1–13.
198. Li L., Bai J., Jiang P., Zhang Y., Zhou T., Wang J., Zhou C., Li J., Zhou B. Efficient H_2O_2 electrosynthesis and its electro-fenton application for refractory organics degradation // Engineering. – 2023. – Vol. 30. – P. 131–143.
199. Romanova T.S., Nadeina K.A., Danilova I.G., Lashchinskaya Z.N., Vatutina Y.V., Gerasimov E.Y., Prosvirin I.P., Pakharukova V.P., Kazakov M.O., Klimov O.V., Noskov A.S. Modification of “eco-friendly” pseudoboehmite with Si, B, La, Zr to prepare more active HDT catalysts // Fuel. – 2026. – Vol. 403. – P. 1–18.
200. Han W., Nie H., Long X., Li M., Yang Q., Li D. Preparation of F-doped MoS_2/Al_2O_3 catalysts as a way to understand the electronic effects of the support Brønsted acidity on HDN activity // Journal of Catalysis. – 2016. – Vol. 339. – P. 135–142.
201. Puello-Polo E., Betancourt P., Méndez F.J. Enhanced hydrotreating performance of hierarchical $NiMo-S/Al_2O_3$ catalysts through ZrO_2 incorporation and template-driven structural modulation // Catalysis Today. – 2025. – Vol. 443. – P. 1–11.

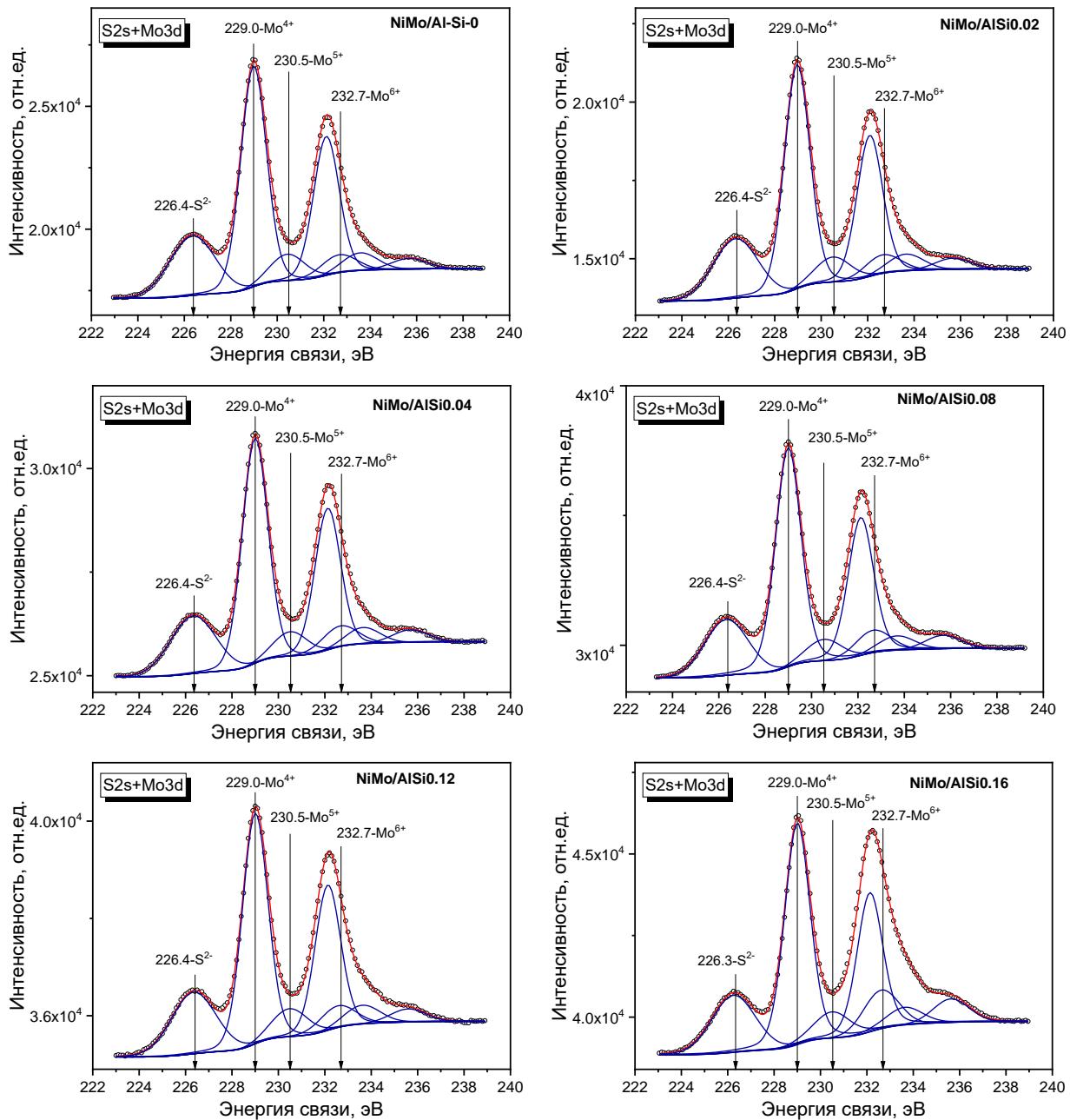
Приложение А. Изотермы адсорбции-десорбции азота носителей AlSiy и катализаторов NiMo/AlSiy



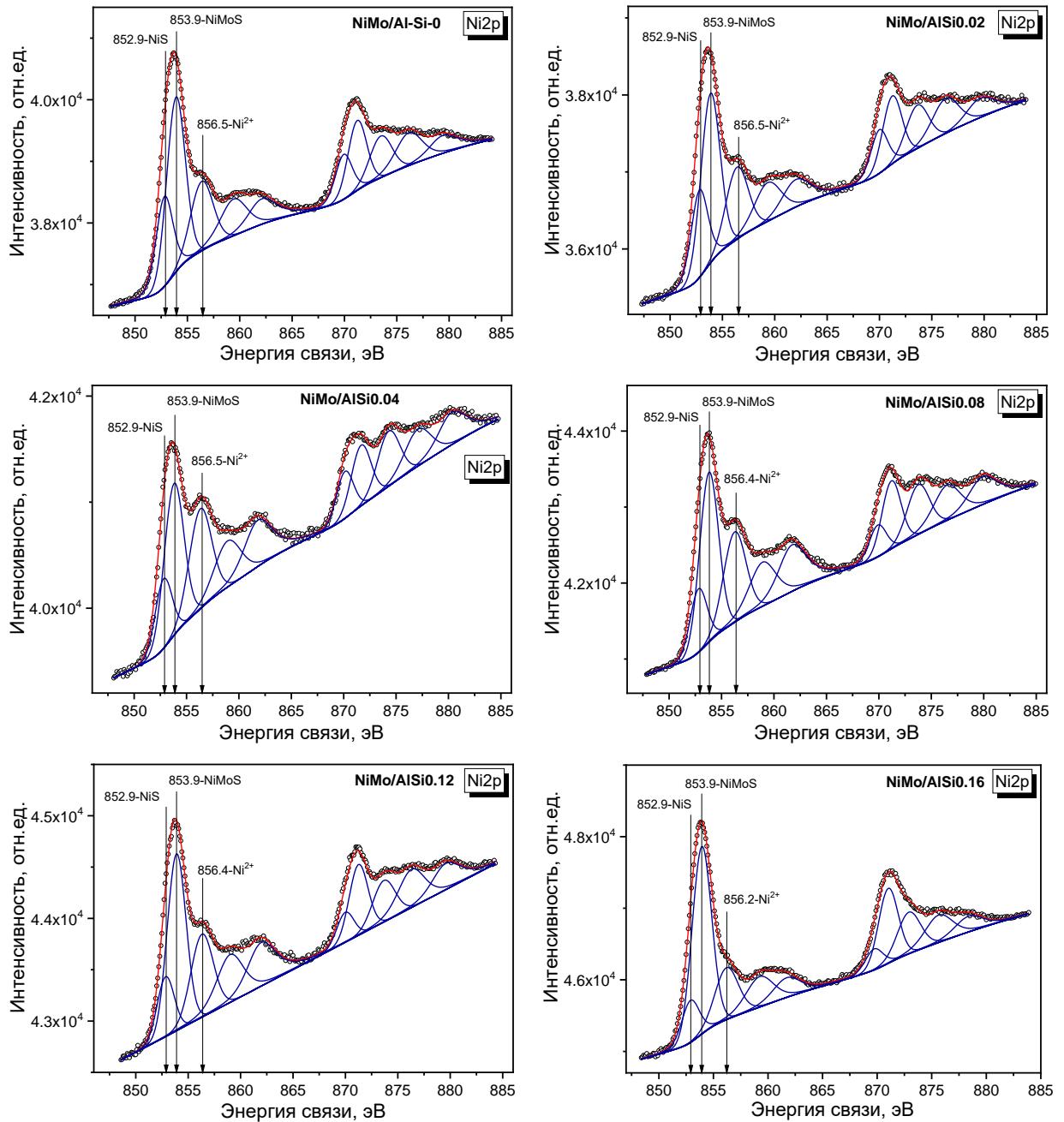
Приложение Б. Распределение пор по размерам в носителях AlSi_y и катализаторах NiMo/AlSi_y



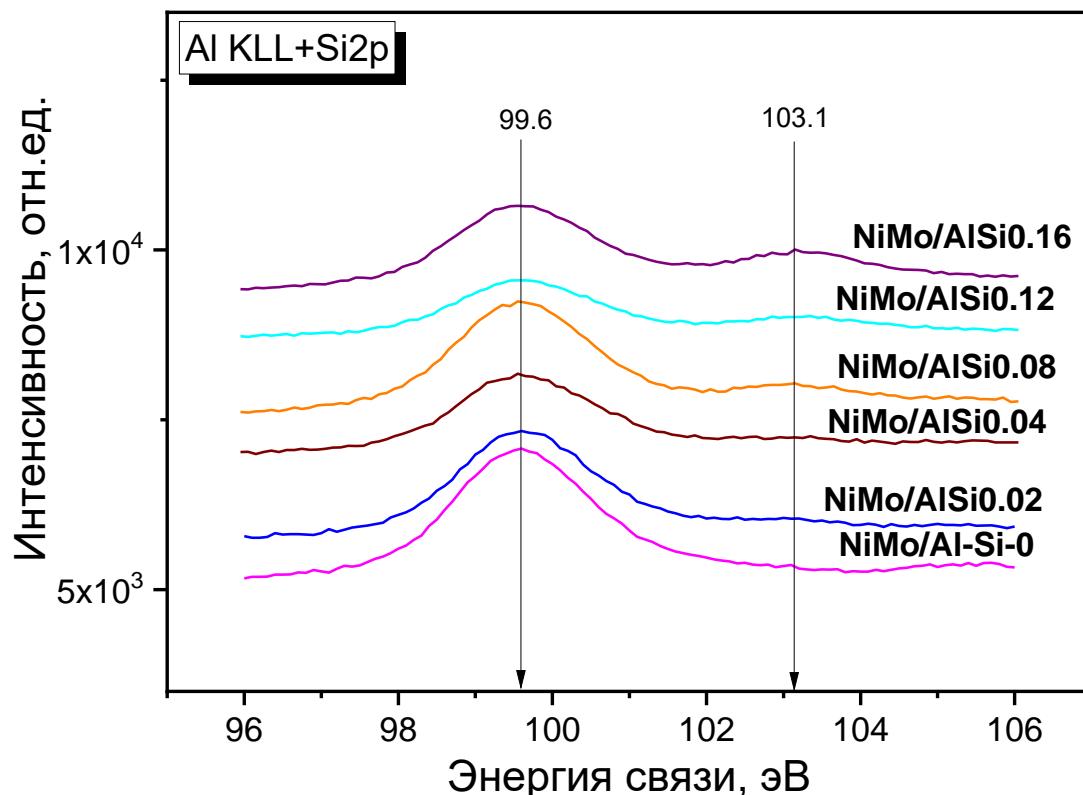
Приложение В. Разложение РФЭ-спектров Mo3d для сульфидных катализаторов NiMo/AlSi_y



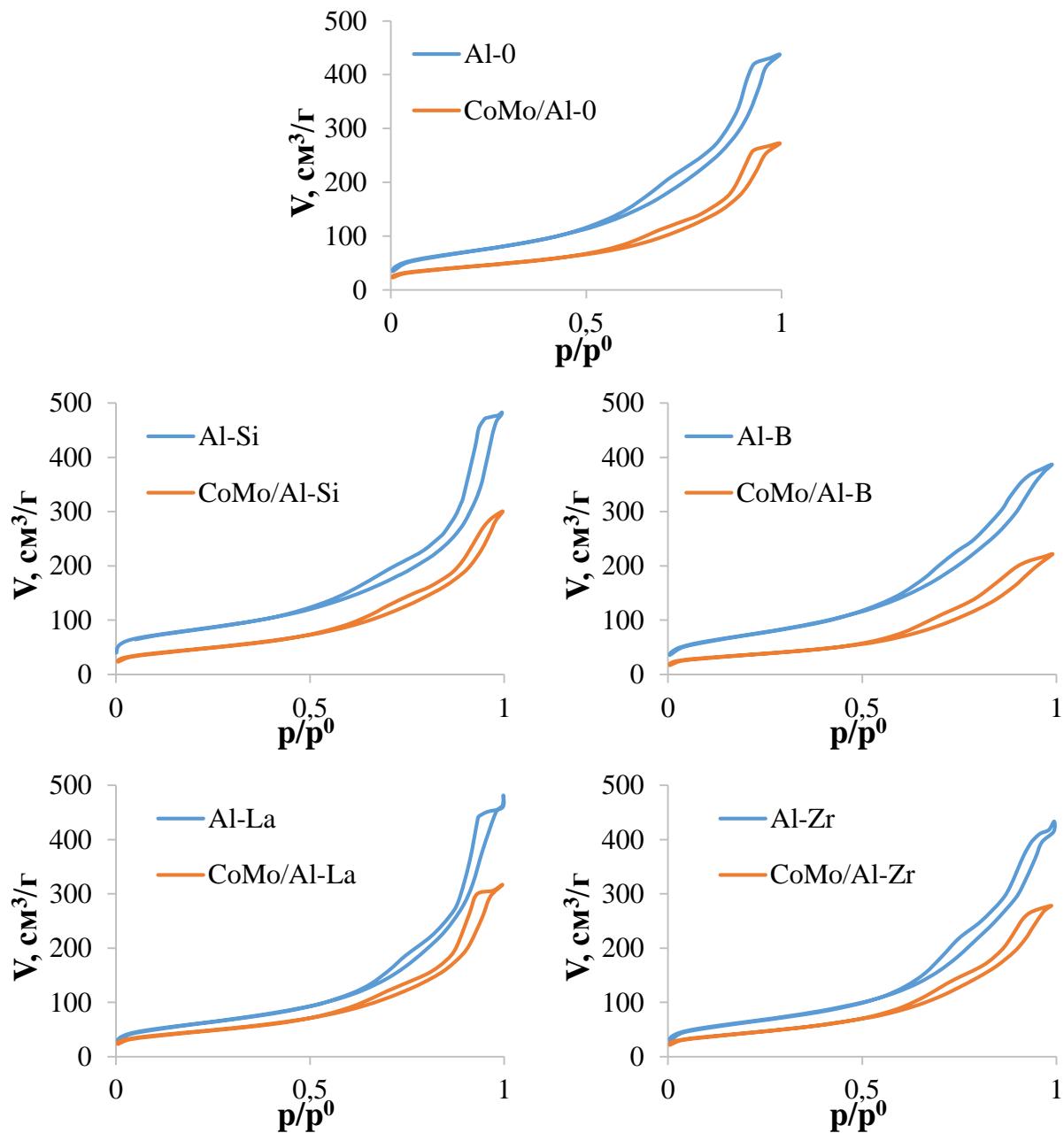
Приложение Г. Разложение РФЭ-спектров Ni2p для сульфидных катализаторов NiMo/AlSi_y



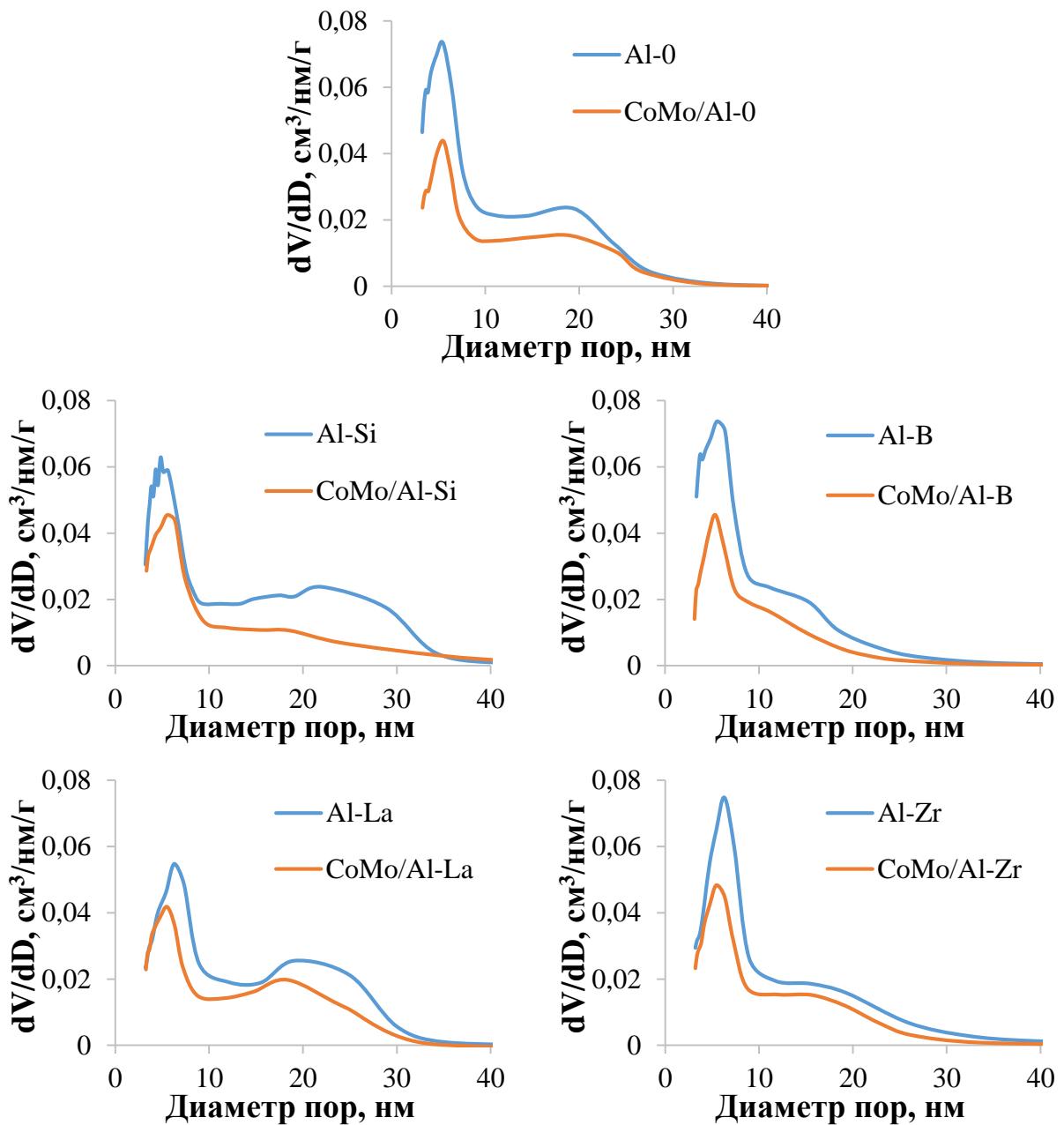
Приложение Д. РФЭ-спектры AlKLL+Si2p для сульфидных катализаторов NiMo/AlSiy



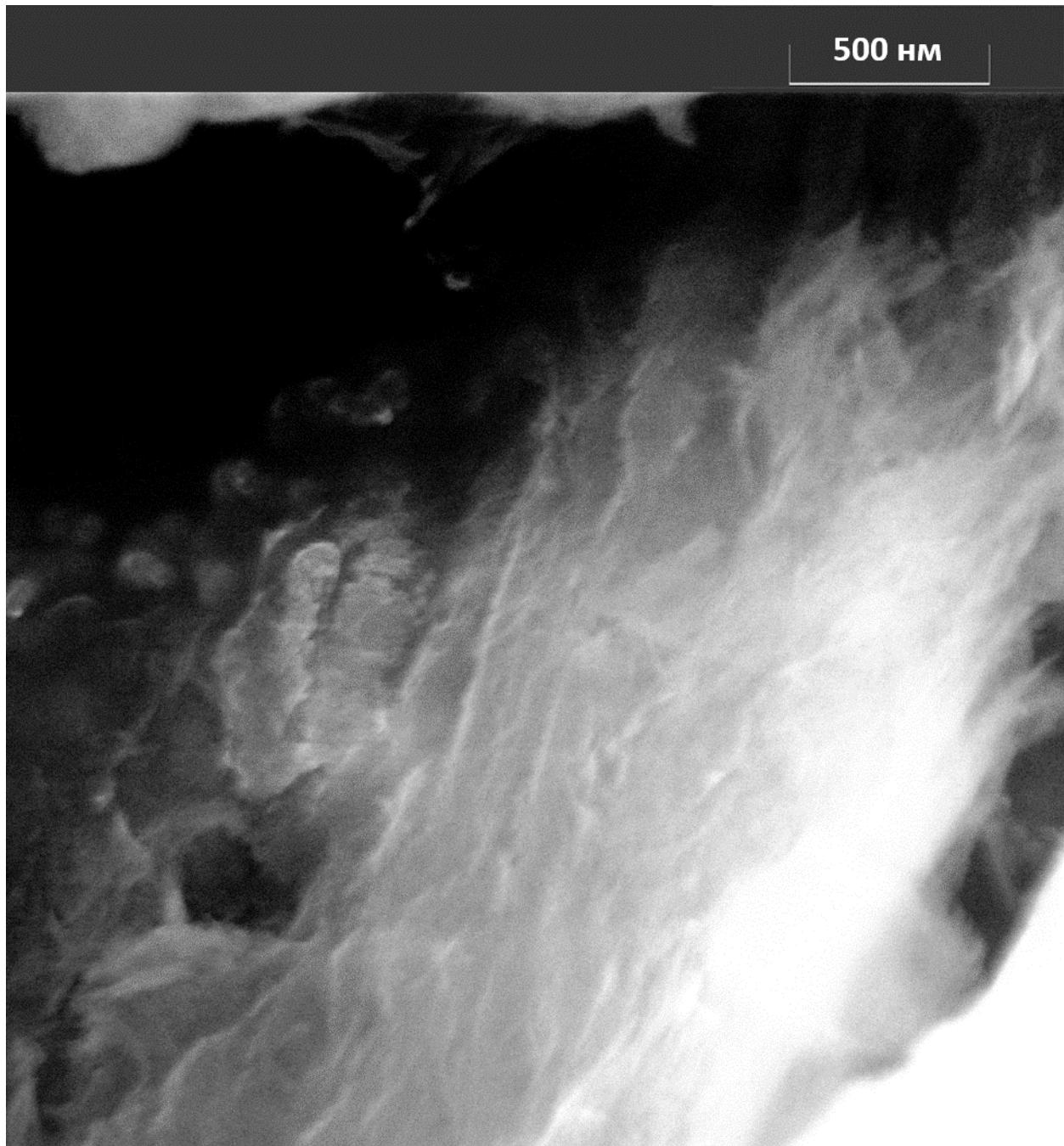
Приложение Е. Изотермы адсорбции-десорбции азота носителей Al-z и катализаторов CoMo/Al-z



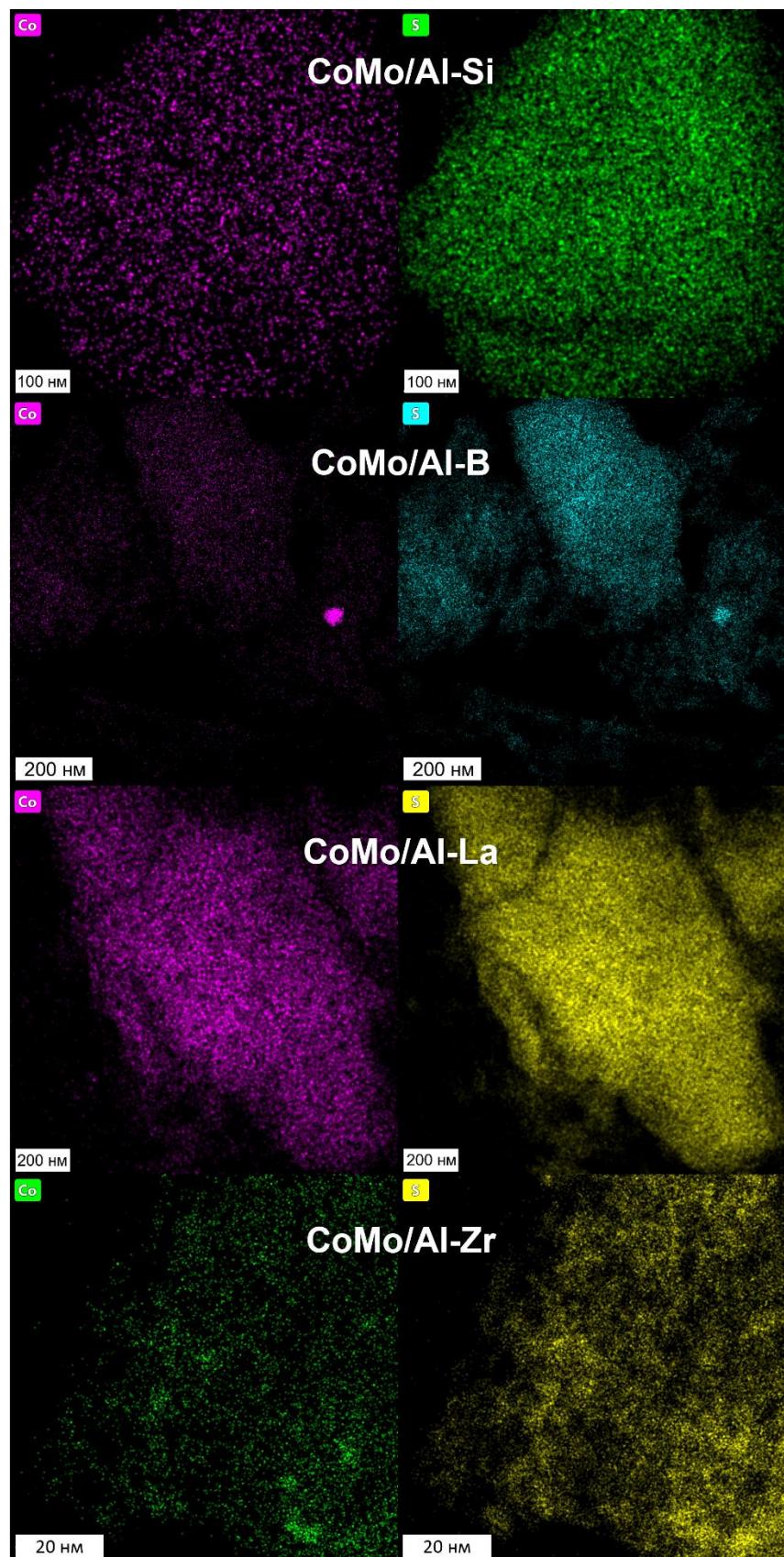
Приложение Ж. Распределение пор по размерам в носителях Al-z и катализаторах CoMo/Al-z



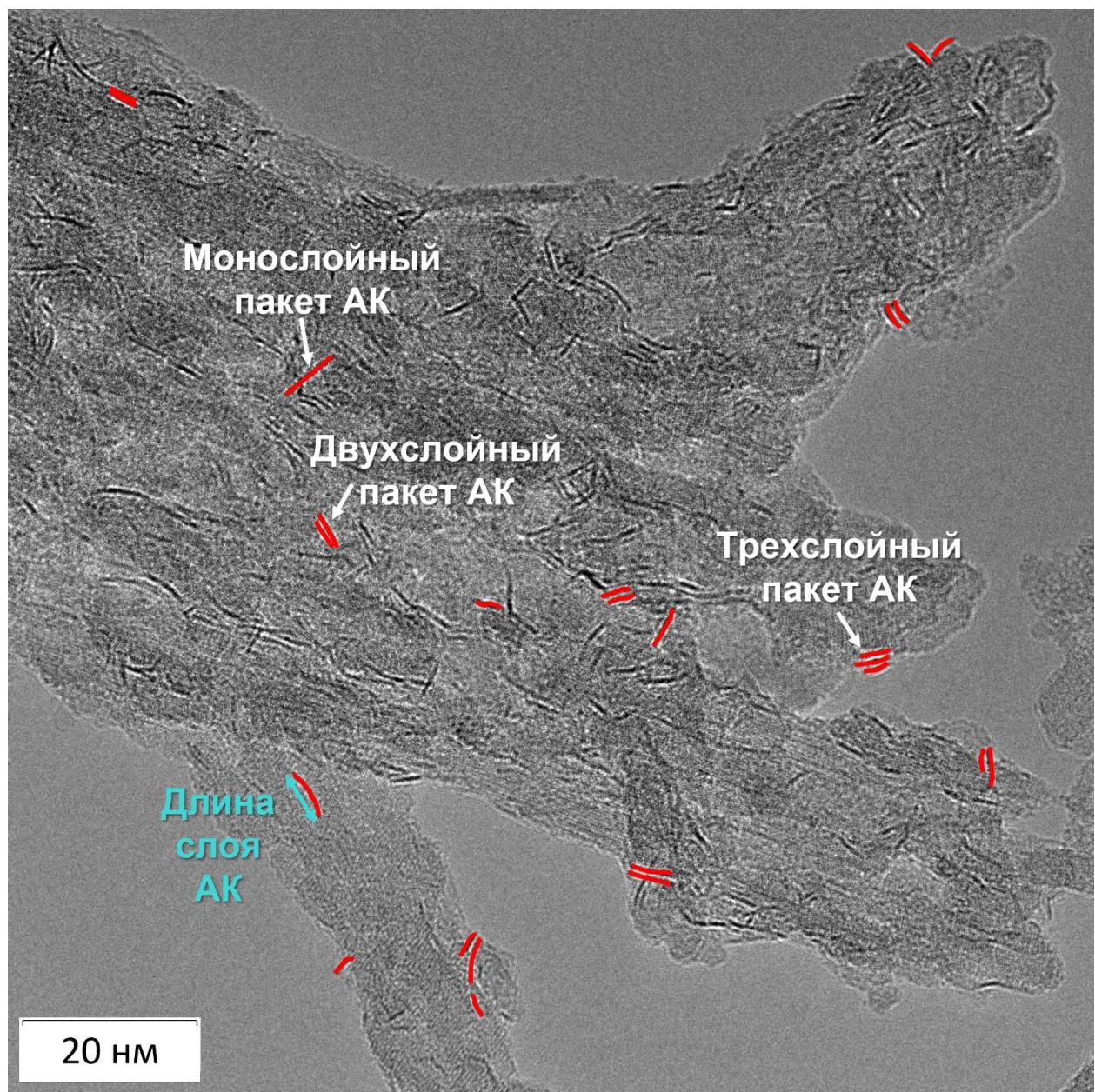
Приложение И. Снимок СЭМ псевдобемита ПБ-0



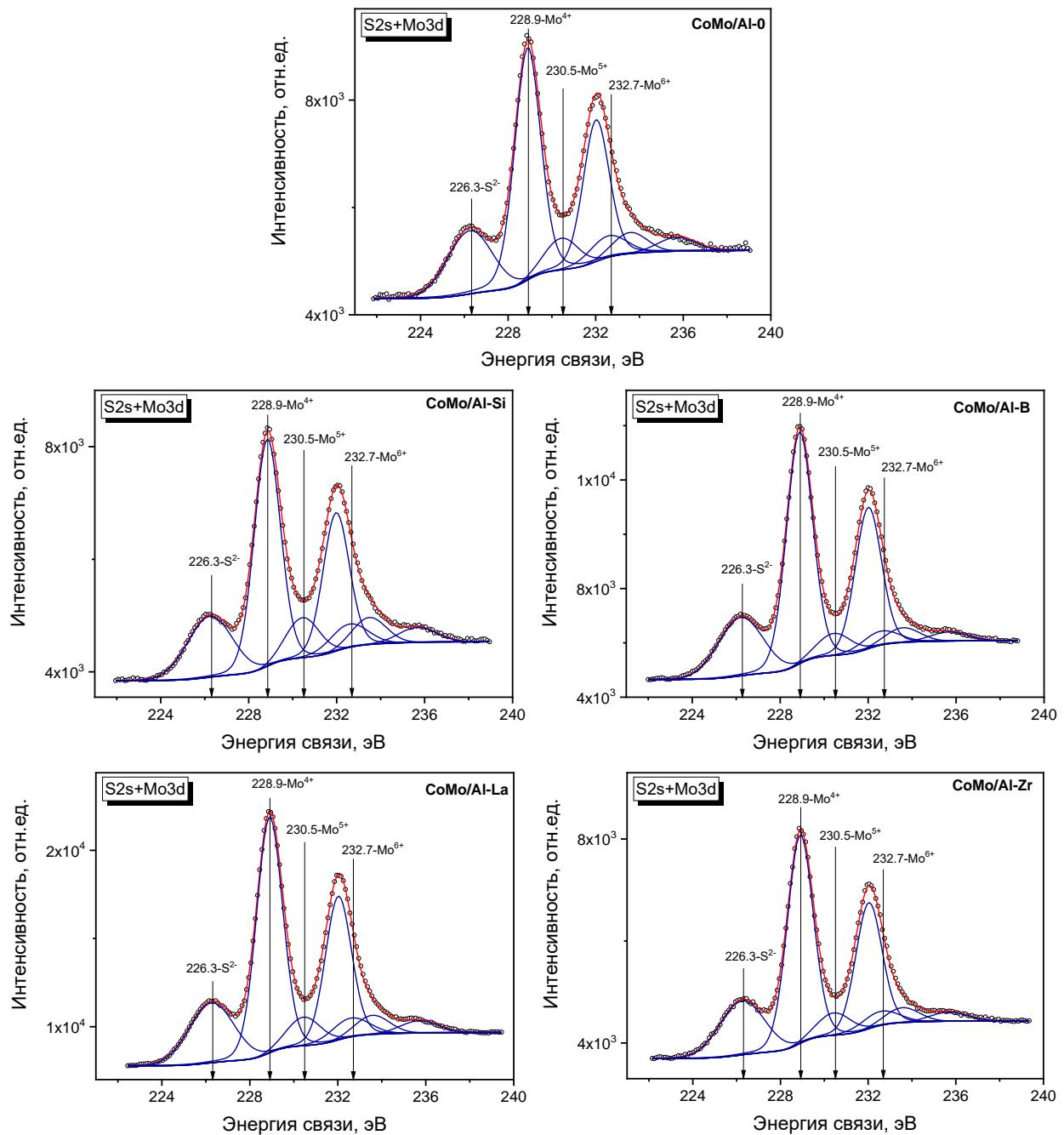
Приложение К. Изображения элементного картирования (Co, S)
сульфидных катализаторов CoMo/Al-z



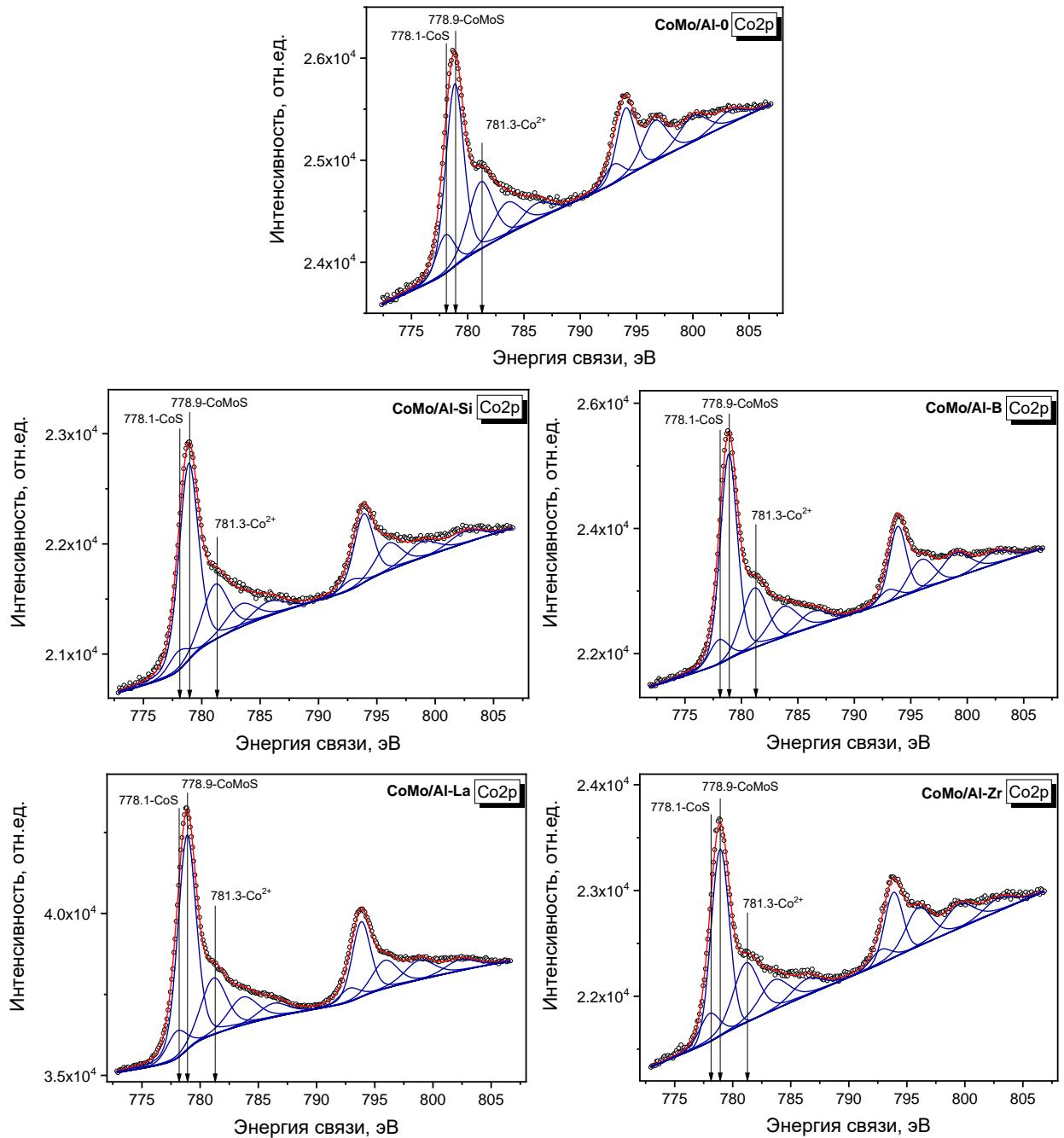
Приложение Л. Микрофотография ПЭМВР сульфидного катализатора
CoMo/Al-0



Приложение М. Разложение РФЭ-спектров Mo3d для сульфидных катализаторов CoMo/Al-z



Приложение Н. Разложение РФЭ-спектров Co2p для сульфидных катализаторов CoMo/Al-z



Приложение П. РФЭ-спектры AlKLL+Si2p, B1s, CoLMM+La3d, Zr3d для сульфидных катализаторов CoMo/Al-z

