

ТИМОШКИНА
Виктория Владимировна

**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ГИДРОДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ И
ГИДРОГЕНОЛИЗА КОМПОНЕНТОВ СРЕДНИХ ДИСТИЛЛЯТОВ НА
МОДИФИЦИРОВАННЫХ СУЛЬФИДНЫХ $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$
КАТАЛИЗАТОРАХ**

1.4.12. Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

САМАРА – 2023

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

Научный руководитель:

ПИМЕРЗИН Алексей Андреевич

кандидат химических наук, доцент, Самарский государственный технический университет, кафедра «Химическая технология переработки нефти и газа»

Официальные оппоненты:

ЕГОРОВА Светлана Робертовна

доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского Федерального Университета, г. Казань

НАРАНОВ Евгений Русланович

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, г. Москва

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского» Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится «21» ноября 2023 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.377.03 при ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, ауд. 200.

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

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

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.2.377.03,

кандидат химических наук, доцент

Ивлева Е.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Сегодня Россия занимает третье место в мире, после США и Китая, по мощностям и объему переработки нефти. Увеличение объемов переработки нефти обусловлено, прежде всего, ростом спроса на моторные топлива. Несмотря на ускоренный рост производства бензина и авиационного керосина, глубина переработки нефти в России остается на уровне 80-85%, что ниже уровня многих развитых стран (90-95%). В сложившейся ситуации в ближайшие годы неизбежен рост объемов переработки нефтяных остатков и производства дополнительных количеств светлых нефтепродуктов плохого качества, в том числе из тяжелых и битуминозных нефтей.

Сложившаяся ситуация приводит к тому, что роль гидрокаталитических процессов в структуре современных НПЗ ежегодно возрастает. Основным процессом, позволяющим производить экологически чистые моторные топлива из прямогонных и вторичных нефтяных фракций с большим содержанием нежелательных компонентов (азота, серы), является процесс гидроочистки. Усовершенствование применяемых катализаторов гидроочистки и разработка новых – наиболее перспективное направление для исследований, позволяющее обеспечить необходимое качество товарных нефтепродуктов без значительных затрат на реконструкции существующих установок.

Эффективным способом улучшить каталитические характеристики готовых катализаторов является замена традиционных прекурсоров на Mo(W)-содержащие гетерополисоединения (ГПС). Разнообразие структур и составов ГПС позволяет получить системы, содержащие как атомы основных активных элементов, так и элементов – промоторов, варьируя их соотношения. Еще одним способом повышения активности катализаторов гидроочистки является введение в их состав неорганических модификаторов. В качестве модифицирующих добавок предложено множество разнообразных соединений. Оптимальное содержание этих добавок в составе катализаторов определяется, как правило, эмпирически. Механизм действия модификаторов далеко не всегда понятен и является предметом исследования для каждой конкретной добавки. Среди различных модифицирующих добавок интерес представляют V, Nb-содержащие соединения, поскольку, согласно последним литературным данным, их применение в катализе недостаточно изучено.

Цель работы. Основной целью данного научного исследования является изучение гидрокаталитических превращений серосодержащих и ароматических углеводородов средних нефтяных фракций в присутствии нанесенных VMo (CoVMo) и NbMo (CoNbMo) сульфидных катализаторов, а также изучение влияния состава, способа приготовления и физико-химических свойств катализаторов на их каталитическую активность.

Положения, выносимые на защиту.

1. Закономерности способа приготовления и влияния модифицирования ванадием $\text{PMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoPMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов на их физико-химические свойства и каталитическое поведение в совместно протекающих реакциях гидродесульфуризации (ГДС) дибензотиофена (ДБТ) и гидрирования (ГИД) нафталина.

2. Закономерности влияния модифицирования ниобием $\text{PMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoPMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, на их физико-химические и каталитические свойства в совместно протекающих реакциях ГДС ДБТ и ГИД нафталина.

3. Результаты исследования реакций гидрогенолиза гетероциклических и ароматических соединений в процессе гидроочистки нефтяного сырья в присутствии $\text{Co}_6\text{PMo}_{12-x}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_x$ ($x=0,1,3$) катализаторов гидроочистки.

Научная новизна исследования.

На основании исследования кинетики реакций ГДС ДБТ и ГИД нафталина в присутствии нанесённых $\text{PV}_x\text{Mo}_{12-x}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0-6$) катализаторов, приготовленных с использованием гетерополикислот Кеггина $\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ ($x=0-6$) впервые показано, что с увеличением содержания ванадия в составе непротитированных образцов катализаторов возрастают удельные константы скоростей целевых реакций. Впервые установлено также, что добавка ванадия в состав образцов приводит к изменению соотношения активных центров гидрирования и обессеривания.

Впервые показано, что модифицирование катализаторов ниобием приводит к повышению активности реакционных центров MoS фазы нанесённых $\text{PNb}_x\text{Mo}_{12-x}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0,1,3,6$) катализаторов. Частота оборотов в реакции ГДС ДБТ увеличивалась на 200 отн. % по сравнению с немодифицированным образцом. Модифицирование также приводит к росту относительной скорости протекания реакции ГДС ДБТ по маршруту прямого удаления атома серы. Также впервые показано, что модифицирование протитированных $\text{CoPMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ванадием и ниобием способствует снижению температуры восстановления серы в составе сульфидной активной фазы.

Модифицированные ниобием CoMo катализаторы впервые исследованы в процессе гидроочистки дистиллятов каталитического крекинга (КК) и замедленного коксования (ЗК) в смеси с прямогонной дизельной фракцией (ПДФ). Показано, что Nb-содержащие катализаторы проявляют большую активность при переработке смесового сырья.

Практическая значимость. Новый состав и способ получения катализатора гидроочистки с улучшенными каталитическими свойствами могут быть использованы при разработке катализаторов для гидрооблагораживания топливных нефтяных фракций. Закономерности превращения гетероатомных и ароматических соединений на катализаторах с повышенным синергетическим эффектом,

обусловленным новым способом синтеза и составом активной фазы, могут быть использованы при разработке катализаторов для многих гидрогенизационных процессов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности России, в том числе и в Самарской области. Разработанные способы синтеза модифицированных катализаторов могут быть основой технологии производства новых высокоактивных катализаторов нового поколения для гидропереработки нефтяных фракций на отечественных заводах катализаторов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на Всероссийском научном симпозиуме-школе «Современные вызовы, стоящие перед химией, нефтехимией и нефтепереработкой» (Самара, 2019), Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021». (Москва, 2021), 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists. Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level (Новосибирск, 2021), XII Региональной научно-технической конференция молодых специалистов ПАО "НК "Роснефть" (Самара, 2021), XXV Региональной научно-технической конференции молодых специалистов АО "НК НПЗ" (Новокуйбышевск, 2021), XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология 2022» (Томск, 2022), международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2023». (Москва, 2023).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 статей (в журналах из перечня ВАК), 12 тезисов докладов конференций.

Личный вклад соискателя. Диссертант лично выполнял синтезы носителя и катализаторов; определял физико-химические и каталитические свойства, обрабатывал полученные результаты, принимал участие в интерпретации и обработке данных физико-химических методов анализа. По результатам работы подготовлены тезисы и доклады на профильные всероссийские и международные конференции, а также подготовлены статьи в научные журналы, индексируемые в базах Scopus и Web of Science.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 112 страницах, включает 24 таблицы и 49 рисунков. Список литературы содержит 153 источника.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** рассмотрены современное состояние нефтепереработки, основные проблемы, возникающие при производстве экологически чистых моторных топлив из нефтяного сырья. Обоснована актуальность работы. Сформулированы цель и задачи исследования.

В **первой главе** приведен обзор литературных данных, посвященный актуальным проблемам отечественной нефтеперерабатывающей промышленности, роли процесса гидроочистки в производстве современных моторных топлив, а также нанесенным сульфидным катализаторам гидроочистки и методам их совершенствования.

Вторая глава содержит сведения об объектах и методах исследования.

PMoV-гетерополикислоты (ГПК) состава $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ (где $x=1,2,3,4,5,6$) структуры Кеггина были синтезированы гидротермальным способом. На первом этапе растворяли V_2O_5 в охлажденном растворе H_2O_2 с получением пероксованадиевых соединений, которые затем самопроизвольно разлагаются с образованием раствора $H_6V_{10}O_{28}$. Последний стабилизировали добавлением H_3PO_4 , получая раствор $H_9PV_{14}O_{42}$. Этот раствор вводили в кипящую водную суспензию $H_3PO_4 + MoO_3$, при упаривании которой MoO_3 постепенно растворяется, образуя раствор PMoV-ГПК. Далее полученный 0.2M раствор концентрировали путем упаривания и из полученного концентрата готовили пропиточный раствор.

Рентгенофазовый анализ PMoV-ГПК проводили с помощью прибора Rigaku SmartLab. На рис. 1 показаны рентгенограммы некоторых из синтезированных ГПК состава $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ ($x=1,2,3$). Наиболее значимые пики PVMo-ГПК обозначены в диапазоне значений 2θ 7,0–10,0; 18,0–23,0 и 25,0–30,0. Добавка V сохраняет кристалличность и основные дифракционные пики в диапазоне 2θ от 5 до 35°.

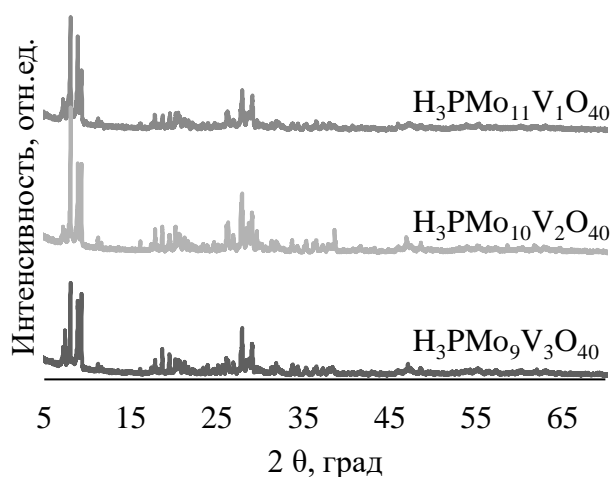


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных ГПК

На рентгеновских дифрактограммах фосфорномолибденовой кислоты присутствуют четко определенные пики, это позволяет предположить, что структура аниона Кеггина осталась неизменной после включения одного атома ванадия.

ИК-спектры образцов ГПК записывали на приборе IRTracer-100 (Shimadzu). Формирование гетерополианионов можно идентифицировать по характерным ИК-полосам в диапазоне $850 - 1100 \text{ см}^{-1}$, которые наблюдались в серии V-содержащих ГПК. Полосы поглощения, расположенные в диапазоне $1043 - 1055 \text{ см}^{-1}$, соответствуют колебаниям P – O связей, а полосы в диапазоне $947 - 955 \text{ см}^{-1}$ – связям $M(Mo, V) = O$. Также в диапазоне $868 - 889 \text{ см}^{-1}$ расположены полосы мостиковых колебаний $M - O - M$ связей. Из рис. 2 видно, что каждая ИК-полоса в серии полученных ГПК при увеличении числа атомов ванадия в молекуле $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ смещалась в сторону меньших значений волнового числа.

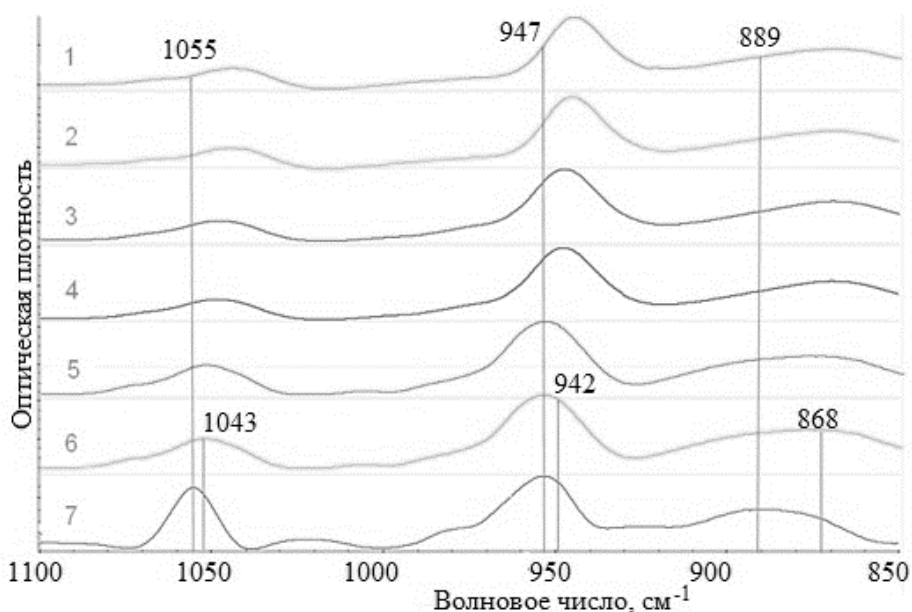


Рис. 2. ИК-спектры ГПК: 1, 2, 3, 4, 5, 6 - $\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ ($x=1-6$);
7 - $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

В качестве носителя катализаторов использовался промышленный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Alumas 3, Alumas Construct) (удельная площадь поверхности $309 \text{ м}^2/\text{г}$, удельный объем пор $0,83 \text{ см}^3/\text{г}$, средний диаметр пор $10,7 \text{ нм}$). В качестве прекурсоров активной фазы использовали PMoV -ГПК состава $\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ (где $x=1,2,3,4,5,6$), 12-молибдофосфорная ГПК $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ (х.ч.), метаванадат аммония NH_4VO_3 (х.ч.), аммоний ниобат (V) оксалат гидрат $\text{C}_4\text{H}_4\text{NNbO}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99%), кобальт (II) углекислый основной водный $\text{CoCO}_3 \cdot m\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98\%$), лимонной кислоты моногидрат (98%). Лимонную кислоту применяли как органический комплексообразователь при синтезе промотированного CoMo катализатора.

Катализаторы готовили методом однократной пропитки носителя по влагоемкости совместным водным раствором прекурсоров. После пропитки образцы сушили при температурах $60, 80^\circ\text{C}$ по 2 ч и 120°C 6 ч. Количество металлов в синтезированных катализаторах контролировали, используя атомно-эмиссионный спектрометр с микроволновой плазмой Agilent 4210. Полученные в оксидной форме катализаторы подвергали сульфидированию.

Синтезированные катализаторы исследовали различными физико-химическими методами. Текстуальные характеристики катализаторов были определены методом низкотемпературной адсорбции азота на порозиметре Quantachrome Autosorb-1. Исследование методом термопрограммируемого восстановления (ТПВ) сульфидных и оксидных образцов осуществлялось на приборе TPDRO 1100 (Thermo Scientific). Морфологию частиц активной фазы сульфидированных катализаторов определяли методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) на ПЭМ JEOL JEM-2100. Для определения поверхностной концентрации элементов и электронного состояния металлов проводилось исследование катализаторов методом

рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS (Германия).

Каталитические свойства смешанных образцов изучали на лабораторной установке проточного типа со стационарным слоем катализатора. В реактор загружали 0,9 см³ частиц катализатора размером 0,25–0,50 мм. Катализаторы сульфидировали газофазно при 400°С и 1 МПа в атмосфере H₂S/H₂ (10/90 об. %) в течение 2,5 ч. В качестве сырья при исследовании каталитических свойств использовали модельную смесь ДБТ (0,86 мас. %), нафталина (3,0 мас. %) в толуоле с добавлением внутреннего стандарта – н-гексадекана (1,0 мас. %). Катализаторы сульфидировали газофазно при 400°С и 1 МПа в атмосфере H₂S/H₂ (10/90 об. %) в течение 2,5 ч. Каталитическую активность исследовали при следующих условиях: температурный интервал 300–360°С, давление водорода в системе 3,0 МПа, объемная скорость подачи сырья (ОСПС) 4,5–9 ч⁻¹ (20–40 ч⁻¹ для промотированных катализаторов) и объемное отношение H₂ к сырью 600 нл/л. Состав жидких продуктов, отобранных каждые 1 ч, определяли с помощью газового хроматографа Кристалл-5000.

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

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

где F – расход реагента (ДБТ, нафталина), моль/ч; W – масса MoO₃, г; x – конверсия реагента, %.

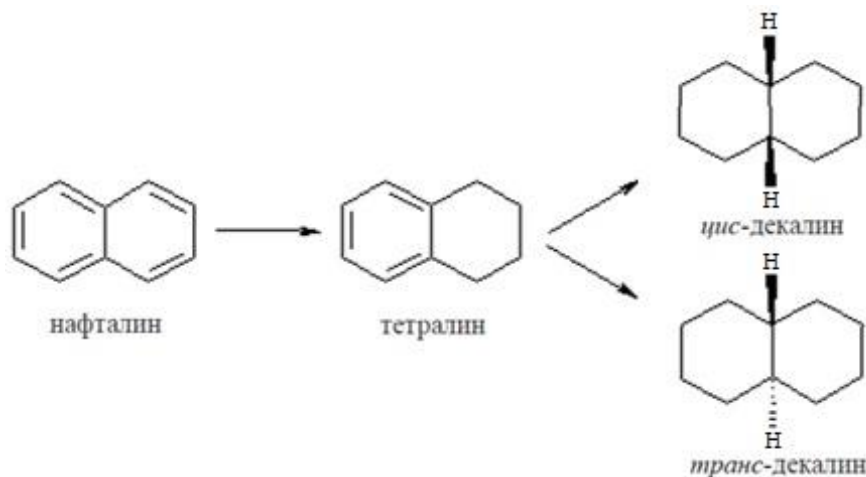


Рис. 3. Схема ГИД нафталина

Величину кажущейся энергии активации E_A оценивали по экспериментальной зависимости lnk от температуры.

Кроме того, оценивали относительную селективность протекания реакции ГДС ДБТ по маршрутам прямого удаления серы и предварительного гидрирования.

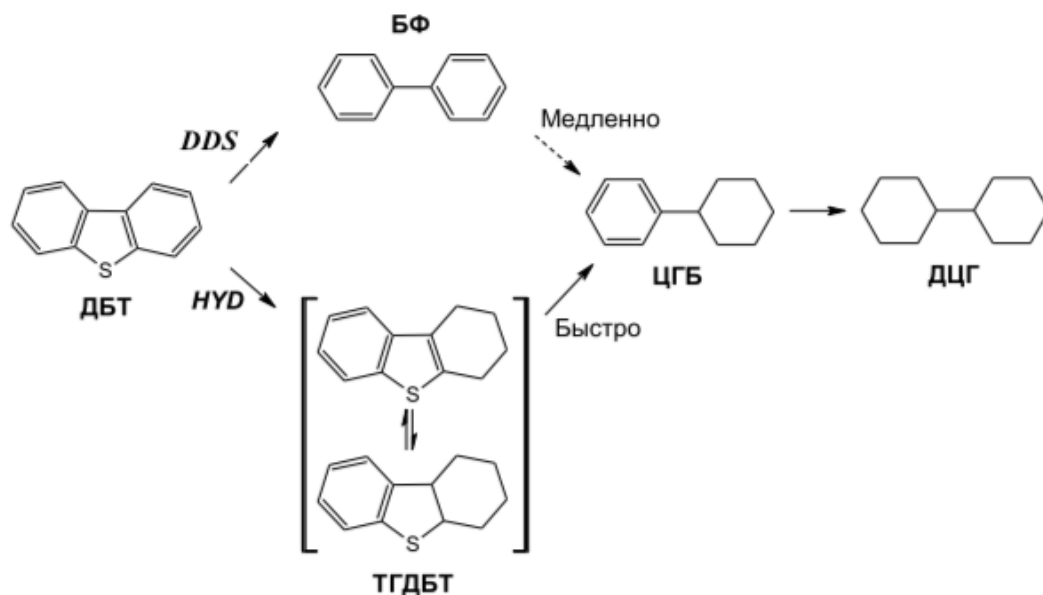


Рис. 4. Схема ГДС дибензотиофена, где: ДБТ – дибензотиофен; ТГДБТ – тетрагидродибензотиофен; БФ – бифенил; ЦГБ – циклогексилбензол; ДЦГ – дициклогексил.

Величину относительной селективности (Sel) рассчитывали как отношение суммарной концентрации продуктов, полученных по маршруту “прямого гидрирования”, т.е. тетрагидродибензотиофена (ТГДБТ), дициклогексила (ДЦГ), циклогексилбензола (ЦГБ), к концентрации бифенила (БФ) – продукта, получаемого по маршруту прямого удаления серы из молекулы ДБТ:

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

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

Одной из величин, позволяющих адекватно оценивать активность каталитических центров в составе активной фазы MoS_2 является частота оборотов активных центров (TOF, ч^{-1}). Значения частоты оборотов активных центров в реакции ГДС и ГИД определяли по формуле:

$$TOF = \frac{F \cdot x \cdot Mr_{\text{Mo}}}{W \cdot [\text{Mo}]_{\text{MoS}_2} \cdot D},$$

где F – мольный расход реагента (ДБТ, нафталина), моль/ч; x – конверсия реагента, %; Mr_{Mo} – молярная масса Mo; W – навеска катализатора, г; $[\text{Mo}]_{\text{MoS}_2}$ – эффективное содержание Mo в MoS_2 , мас. %.

Катализаторы, показавшие лучшие результаты в процессе гидроочистки модельных соединений, были испытаны в процессе гидроочистки реального сырья. Катализаторы готовили методом двукратной пропитки носителя по влагоемкости растворами прекурсоров. Сначала носитель пропитывался раствором оксалата ниобата аммония. После пропитки образцы сушили при стандартных температурах

сушки. Затем следовала повторная пропитка совместным раствором $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, CoCO_3 и лимонной кислоты, затем повторная сушка. Определение каталитической активности синтезированных образцов проводили на лабораторной проточной установке. Жидкофазное сульфидирование с использованием смеси диметилдисульфида и гидроочищенной дизельной фракции проводили в две стадии при $230\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 ч, при $340\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 ч (общее время сульфидирования – 36 ч). В качестве сырья процесса гидроочистки в лабораторных условиях применялось 2 вида дистиллятов: прямогонная дизельная фракция (ПДФ) и смесь ПДФ и легких газойлей коксования и каталитического крекинга (ЛГЗК, ЛГКК) (80:20 об. %). Испытания проводили при следующих условиях: $t=340,350,360\text{ }^\circ\text{C}$; $P(\text{H}_2)=4,0\text{ МПа}$; $\text{ОСПС } 2-3\text{ ч}^{-1}$; отношение $\text{H}_2/\text{сырье}=500\text{ нл/л}$; V катализатора 8 см^3 .

Остаточное содержание S и N в стабильных гидрогенизатах определяли на элементном анализаторе Multi EA 5000 (Analytik Jena).

Активность катализаторов в ГДС оценивали по степени гидрообессеривания, рассчитанной по формуле:

$$\text{ГДС} = \frac{S_c - S_{\text{ГГ}}}{S_c}$$

где: S_c , $S_{\text{ГГ}}$ – содержание серы в сырье и стабильном гидрогенизате, мас. %.

Групповой состав ароматических углеводородов в гидрогенизатах определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на приборе LC 20 Prominence (Schimadzu). Плотность нефтяных фракций и гидрогенизатов определяли по ГОСТ 3900-85. Фракционный состав сырья определяли на приборе АРНС-9 согласно ГОСТ 2177-99.

В **третьей главе**, состоящей из двух разделов, рассматривается влияние модифицирования активной фазы ванадием на характеристики и каталитические свойства нанесённых PVMo (CoPVMo) катализаторов, приготовленных с использованием гетерополиоксидов Кеггина $\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ ($x=0-6$) в реакциях гидроочистки модельных соединений.

Табл. 1 Состав катализаторов

Катализатор	Содержание, мас. %	
	MoO_3	V_2O_5
PMo_{12}	13,0	-
$\text{PV}_1\text{Mo}_{11}$	13,2	0,9
$\text{PV}_2\text{Mo}_{10}$	14,8	2,1
PV_3Mo_9	13,4	2,8
PV_4Mo_8	10,6	3,6
PV_5Mo_7	8,8	4,4
PV_6Mo_6	8,5	7,8
PV_{12}	-	21,6

В *первом разделе* описаны физико-химические и каталитические свойства синтезированных образцов катализаторов $\text{PV}_x\text{Mo}_{12-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x=0-6$) в совместно протекающих реакциях ГДС ДБТ и ГИД нафталина. Состав синтезированных катализаторов в оксидной форме приведен в табл. 1. Количество MoO_3 в образцах составляет 8,5–14,8 мас. %, V_2O_5 0,9–21,6 мас. %.

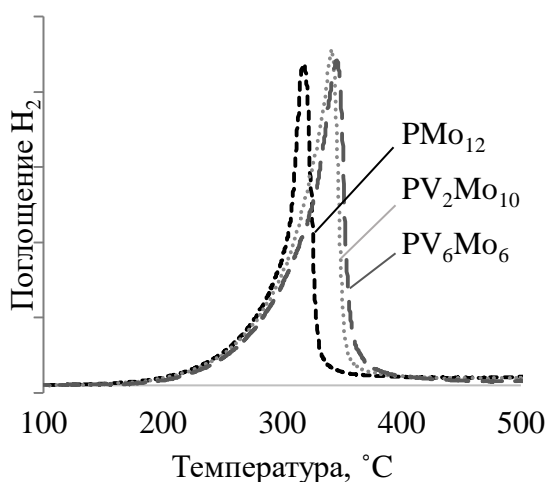


Рис. 5. Кривые ТПВ образцов катализаторов в сульфидной форме

Количество ванадия в составе катализатора влияет на характер кривых ТПВ (рис. 5). Восстановление сульфидных образцов начинается при температуре 200-220 °С. Добавка модификатора сдвигает пик температуры восстановления в сторону больших значений температуры, что свидетельствует о снижении подвижности атомов серы в составе сульфидной активной фазы модифицированных катализаторов.

Изменение каталитической активности образцов катализаторов в совместно протекающих реакциях гидрогенолиза ДБТ и гидрирования нафталина представлено на рис. 6 и 7.

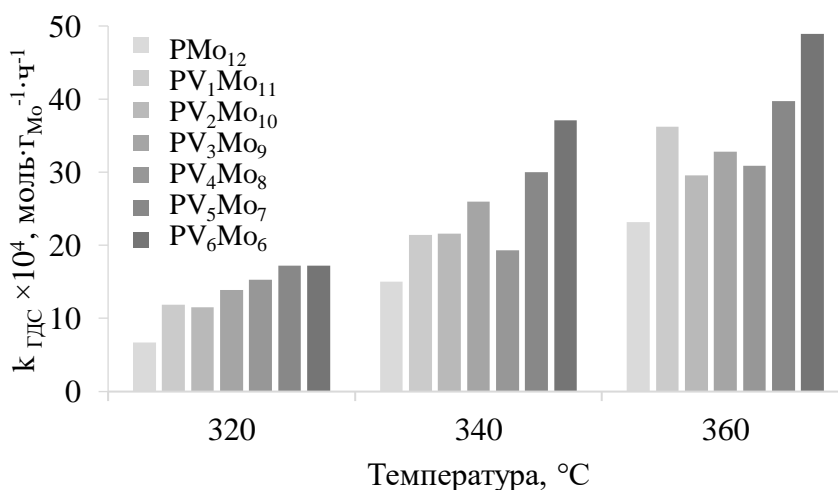


Рис. 6. Константа скорости реакции ГДС ДБТ при t=320, 340, 360 °С.

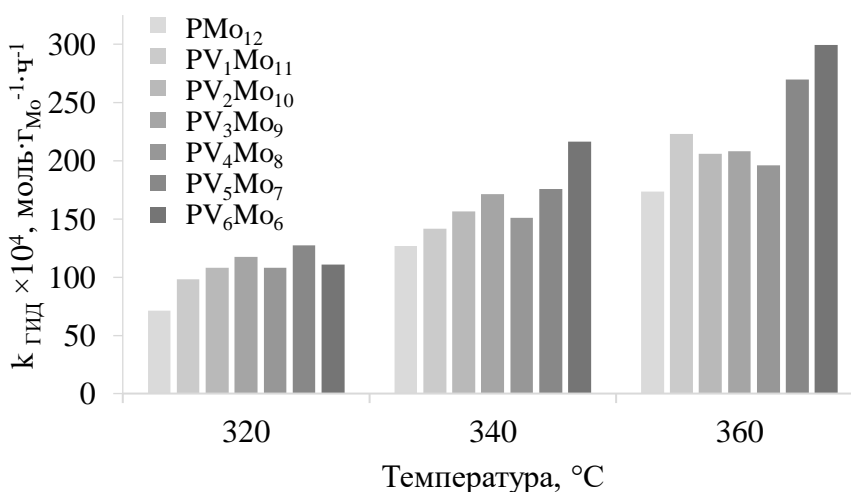


Рис. 7. Константа скорости реакции ГИД нафталина при t=320, 340, 360 °С.

С увеличением доли ванадия в составе прекурсора возрастают константы скоростей обеих реакций. Катализатор сравнения PV_{12} показал крайне низкую каталитическую активность.

Изменения E_A для Мо-содержащих катализаторов происходят в узком диапазоне значений (54,7 – 97,5 кДж/моль для реакции ГДС ДБТ, 44,7 – 77,6 кДж/моль для реакции ГИД нафталина) (рис. 8). С увеличением содержания ванадия в составе образцов наблюдаемые энергии активации ГДС и ГИД снижаются. Вероятно, активные центры на модифицированных образцах катализаторов более

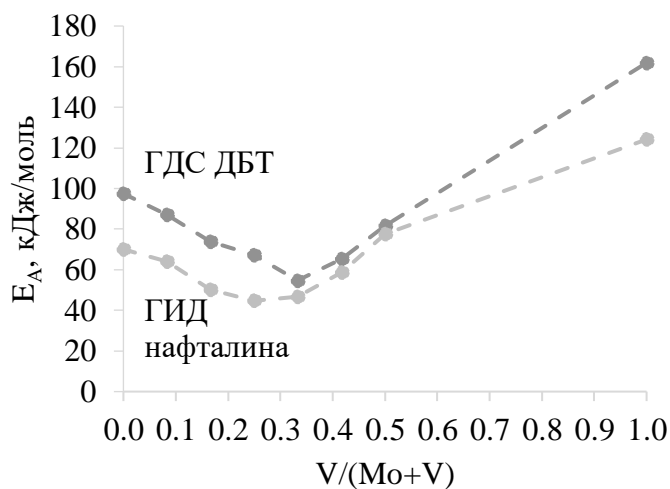


Рис. 8. Энергии активации для катализаторов

энергетически выгодны для протекания модельных реакций. Наименьшими значениями E_A в реакции ГДС ДБТ обладают катализаторы, имеющие от 3 до 5 атомов ванадия, в реакции ГИД нафталина - от 2 до 4 атомов модификатора.

Введение ванадия в состав катализатора меняет селективность маршрута протекания реакции ГДС ДБТ (табл. 2). При возрастании доли ванадия в катализаторе увеличивается относительная скорость протекания реакции по маршруту прямого удаления атома серы. Изменение селективности маршрута протекания реакции свидетельствует об изменении каталитических свойств активной фазы (количества и соотношения центров гидрирования и обессеривания).

Табл. 2. Зависимость $Se_{ГИД/ГДС}$ реакции ГДС ДБТ от содержания V

Катализатор	$Se_{ГИД/ГДС}$		
	320°C	340°C	360°C
PMo_{12}	2,66	2,35	1,59
PV_1Mo_{11}	2,27	1,84	-
PV_2Mo_{10}	2,47	1,89	1,38
PV_3Mo_9	1,73	1,99	0,88
PV_4Mo_8	1,43	1,12	0,77
PV_5Mo_7	1,53	1,25	0,84
PV_6Mo_6	1,16	1,31	0,83
PV_{12}	-	0,84	0,57

Табл. 3. Состав серии катализаторов

Образец	Содержание, мас. %.			$\frac{[Co]}{[Mo + V]}$
	MoO_3	V_2O_5	CoO	
$CoPMo_{12}$	9,5	-	2,7	0,54
$CoPVMo_{11}$	8,2	0,5	2,7	0,59
$CoPV_2Mo_{10}$	9,7	1,2	3,5	0,57
$CoPV_3Mo_9$	8,8	1,9	3,4	0,56

Во втором разделе описаны физико-химические и каталитические свойства $CoPV_xMo_{12-x}/\gamma-Al_2O_3$ ($x=0-3$) катализаторов в целевых реакциях. Состав синтезированных катализаторов приведен в табл. 3.

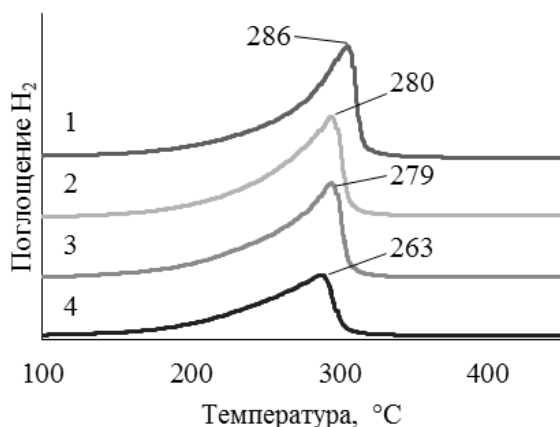


Рис. 9. ТПВ образцов катализаторов в сульфидной форме: 1 – CoPMo_{12} ; 2 – CoPVMo_{11} ; 3 – $\text{CoPV}_2\text{Mo}_{10}$; 4 – $\text{CoPV}_3\text{Mo}_{11}$.

Для кривых ТПВ сульфидных катализаторов характерно наличие одного пика поглощения водорода в интервале температур 263–286°C. Модифицирование катализатора ванадием приводит к увеличению количества поглощенного водорода - росту числа каталитически активных центров. С увеличением содержания модификатора положение пика смещается в сторону более низких температур, что свидетельствует о большей подвижности атомов серы в сульфидной активной фазе.

Изменение каталитической активности образцов катализаторов в совместно протекающих реакциях гидродесульфуризации ДБТ и гидрирования нафталина представлено на рис. 10.

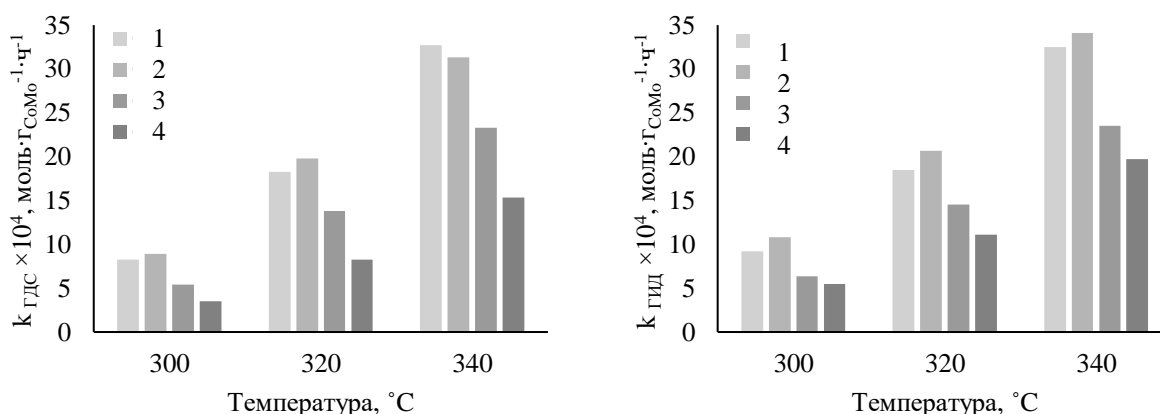


Рис. 10. Константа скорости реакции ГДС ДБТ (а) и ГИД нафталина (б) в присутствии: 1 – CoPMo_{12} ; 2 – CoPVMo_{11} ; 3 – $\text{CoPV}_2\text{Mo}_{10}$; 4 – $\text{CoPV}_3\text{Mo}_{11}$.

Добавление небольших количеств ванадия в состав катализаторов приводит к увеличению каталитической активности при низких температурах (300 и 320°C). Максимальные значения констант скоростей реакций ГДС ДБТ и ГИД нафталина наблюдались в присутствии образца состава $\text{CoPV}_1\text{Mo}_{11}$. Дальнейшее увеличение содержания модификатора отрицательно сказывается на активности катализаторов.

Табл. 4 Каталитические свойства серии промотированных образцов.

Катализатор	$\text{Sel}_{\text{ГИДГДС}}$			E_a , кДж/моль	
	300°C	320°C	340°C	ГДС ДБТ	ГИД Нафталина
CoPMo_{12}	0,15	0,16	0,15	99,3	74,9
$\text{CoPV}_1\text{Mo}_{11}$	0,18	0,16	0,18	95,1	84,0
$\text{CoPV}_2\text{Mo}_{10}$	0,20	0,22	0,19	107,3	95,9
CoPV_3Mo_9	0,23	0,24	0,18	107,0	93,6

Увеличение содержания ванадия в составе промотированных катализаторов приводит к увеличению показателя относительной селективности протекания реакции ГДС ДБТ по маршрутам прямого удаления серы и предварительного гидрирования, что говорит об увеличении гидрирующей способности модифицированных катализаторов (табл. 4). С увеличением содержания ванадия в катализаторах кажущиеся энергии активации реакций ГДС ДБТ и ГИД нафталина увеличиваются, данный факт свидетельствует об изменении концентрации обоих типов активных центров. Наименьшие значения E_A для реакций ГДС ДБТ и ГИД нафталина рассчитаны для катализаторов $CoPMo_{12}$ (99,3 и 74,9 кДж/моль) и $CoPVMo_{11}$ (95,1 и 84,0 кДж/моль).

В **четвертой главе**, также состоящей из двух разделов, рассматривается влияние модифицирования катализаторов ниобием на характеристики и каталитические свойства нанесённых $PNbMo$ ($CoPNbMo$) катализаторов в целевых реакциях модельных соединений, протекающих в процессе гидроочистки.

Табл. 5. Состав катализаторов

Катализатор	Содержание, мас. %.	
	MoO ₃	Nb ₂ O ₅
PMo_{12}	10,1	-
PNb_1Mo_{11}	8,5	0,6
PNb_3Mo_9	7,0	1,6
PNb_6Mo_6	4,8	3,7

В *первом разделе* описаны физико-химические и каталитические свойства синтезированных образцов катализаторов $PNb_xMo_{12-x}/\gamma-Al_2O_3$ ($x=0,1,3,6$) в совместно протекающих реакциях ГДС ДБТ и ГИД нафталина. Состав синтезированных на его основе катализаторов приведены в табл. 5. Количество металлов и их мольное соотношение было выбрано на основе предыдущих исследований. С целью создания модифицированной активной фазы, мольное содержание металлов на поверхности образцов было постоянным, но изменялось соотношение Mo:Nb (12:0, 11:1, 9:3, 6:6).

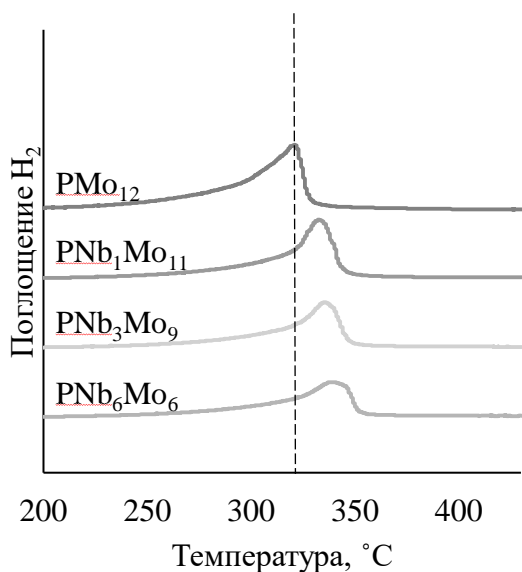


Рис. 11. Кривые ТПВ сульфидной формы катализаторов.

Для кривых ТПВ сульфидных катализаторов (рис. 11) характерно наличие одного пика поглощения водорода в интервале температур 290-350 °С. С увеличением содержания ниобия положение пика смещается в сторону более высоких температур, что свидетельствует о снижении подвижности атомов серы в сульфидной фазе и увеличении взаимодействия активной фазы с носителем.

Модифицирование катализатора ниобием приводит к снижению числа каталитически активных центров.

Сульфидированные катализаторы были охарактеризованы с помощью ПЭМ ВР. Для образцов был проведен статистический анализ длины частиц активной фазы, среднего количества слоев и соотношения краевых и угловых активных центров. Морфологические характеристики активной фазы MoS₂ катализаторов были статистически оценены по более чем 300 кристаллитам MoS₂, наблюдаемым на нескольких изображениях ПЭМ ВР. Для синтезированных катализаторов характерными были одно- и двухслойные частицы.

Табл. 6. Морфология активной фазы синтезированных катализаторов

Катализатор	<i>L</i>	<i>N</i>	<i>D</i>	<i>(f/f_c)</i>	Распределение по длине частиц, отн. %				Распределение по числу слоев, отн. %			
					<2 нм	2..4 нм	4..6 нм	>6 нм	1	2	3	>3
PMo ₁₂	4,19	2,02	0,28	7,1	2	51	37	10	58	26	12	4
PNb ₁ Mo ₁₁	3,65	1,80	0,32	6,2	7	63	25	5	31	52	13	4
PNb ₃ Mo ₉	3,48	1,78	0,33	5,9	12	68	20	0	31	58	11	0
PNb ₆ Mo ₆	3,29	1,61	0,35	5,6	10	69	19	2	49	44	5	2

Было обнаружено, что введение Nb в Mo-катализаторы улучшает морфологию активной фазы MoS₂. Модифицирование катализаторов Nb приводило к увеличению доли мультислойных частиц активной фазы, снижению средней длины пластины и среднего числа уложенных друг на друга кристаллитов, а также увеличению дисперсности активной фазы (табл. 6). Также интересно, что при этом уменьшается соотношение краевых и угловых активных центров.

Химический состав частиц на поверхности сульфидных катализаторов оценивали методом РФЭС. Для определения относительных концентраций частиц Mo на поверхности сульфидных катализаторов была выполнена деконволюция РФЭ-спектров с помощью программного обеспечения CasaXPS (табл. 7, рис. 12).

Табл. 7. Состав катализаторов в сульфидном состоянии.

Катализатор	Распределение Mo, отн. %			Распределение S, отн. %		
	MoS ₂	Mo ⁵⁺	MoO ₃	S ²⁻	SO _x	SO ₄ ²⁻
PMo ₁₂	59	21	20	87	13	-
PNb ₁ Mo ₁₁	48	25	27	73	7	20
PNb ₃ Mo ₉	47	28	24	59	21	20
PNb ₆ Mo ₆	44	34	22	62	19	19

Установлено, что степень сульфидирования Mo была ниже для Nb-модифицированных образцов – концентрация MoS₂ снизилась с 59 до 44 отн. %. Одновременно со снижением количества MoS₂, Nb-модифицированные образцы характеризовались увеличением содержания MoS_xO_y с 21 до 34 отн. %.

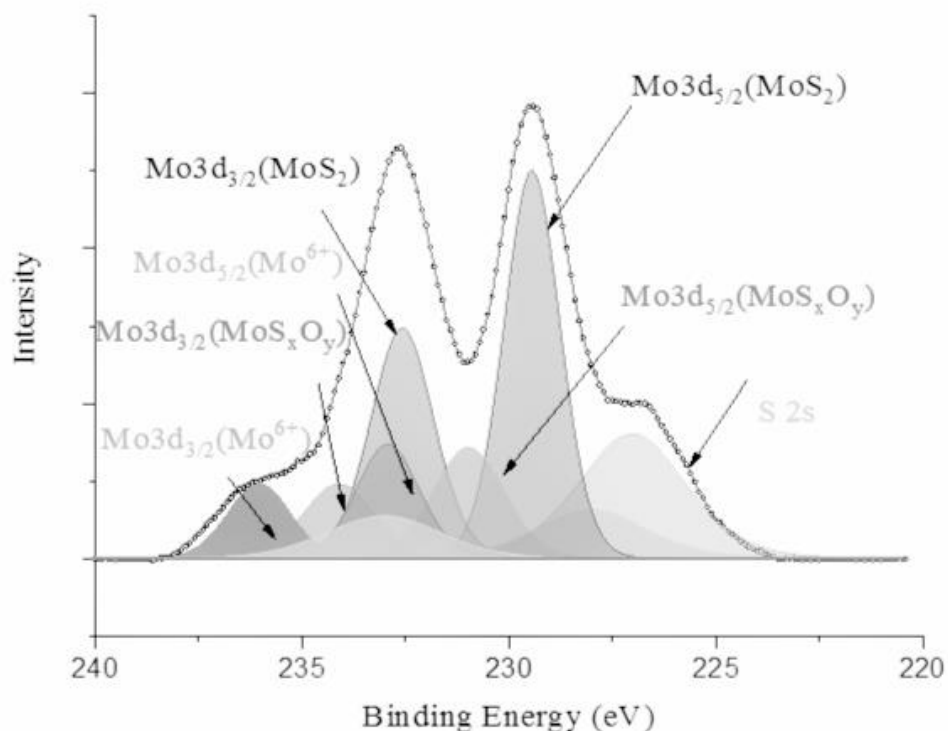


Рис. 12. РФЭ-спектр Mo 3d уровня сульфидированного $\text{PNb}_1\text{Mo}_{11}$ катализатора.

Изменение каталитической активности модифицированных образцов катализаторов в совместно протекающих реакциях гидродесульфуризации ДБТ и гидрирования нафталина представлено в табл. 8.

Табл. 8. Каталитические свойства образцов катализаторов

Катализатор	Т, °С	к гдс ДБТ · 10 ⁴ , моль/г·ч	к гид нафталина · 10 ⁴ , моль/г·ч	Sel _{HYD/DDS}		
				ОСПС, ч ⁻¹		
				4,5	9	13,5
PМo ₁₂	320	5,4	57,7	2,23	1,41	-
	340	14,4	113,1	2,63	1,77	-
	360	27,5	160,6	2,05	1,67	-
PNbMo ₁₁	320	7,4	82,1	2,28	1,40	-
	340	17,4	141,5	2,36	1,79	-
	360	29,8	198,1	1,71	1,52	1,29
PNb ₃ Mo ₉	320	10,6	97,5	1,82	0,99	-
	340	24,5	171,6	1,98	1,33	-
	360	34,3	237,7	1,24	1,15	1,06
PNb ₆ Mo ₆	320	7,5	68,6	0,85	0,40	-
	340	16,9	122,9	1,15	0,78	-
	360	36,9	214,2	1,05	0,84	0,70

Замещение 1 и 3 атомов молибдена на ниобий в составе катализаторов приводит к увеличению их удельной каталитической активности - константы скоростей обеих реакций увеличиваются. Однако при замещении 6 атомов молибдена на ниобий значения констант скоростей незначительно уменьшаются. Введение модификатора в состав катализатора меняет относительную селективность

маршрута протекания реакции ГДС ДБТ (табл. 8). При возрастании доли ниобия в катализаторе увеличивается относительная скорость протекания реакции по маршруту прямого удаления атома серы. Изменение селективности маршрута протекания реакции свидетельствует об изменении каталитических свойств активной фазы (количества и соотношения центров гидрирования и обессеривания). Очевидно, что добавка модификатора снижает гидрирующую функцию катализаторов на основе молибдена. Данный факт также хорошо согласуется с результатами ПЭМ ВР, согласно которым, с увеличением содержания ниобия в составе образцов, снижается средняя длина пластины MoS_2 , и, как следствие, соотношение краевых активных центров к угловым (центров ГИД к центрам ГДС).

Одной из величин, позволяющих адекватно оценивать активность каталитических центров в составе активной фазы MoS_2 является частота оборотов активных центров (TOF, ч^{-1}). Для катализаторов были определены значения частоты оборотов активных центров в реакциях ГДС и ГИД (Рис. 13).

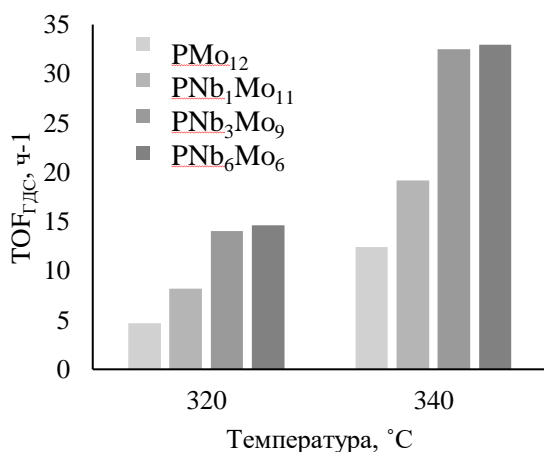


Рис.13 Частота оборотов активных центров в реакции ГДС ДБТ при $T=320, 340$ °С.

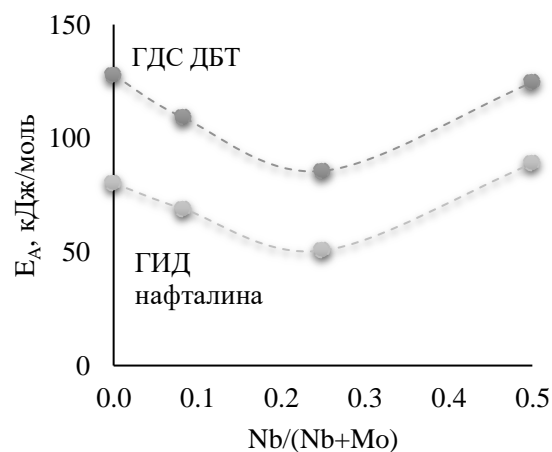


Рис. 14. Наблюдаемые энергии E_A ГДС ДБТ и ГИД нафталина

Модифицирование катализаторов Nb оказывает значительное влияние на частоту оборотов реакций на активных центрах $\text{PMo}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов. При температуре 340 °С образец PNbMo_{11} показал прирост величины $\text{TOF}_{\text{ГДС}}$ 54 отн. %, образец PNb_3Mo_9 – 160 отн. %, образец PNb_6Mo_6 – 165 отн. % по сравнению с немодифицированным образцом сравнения.

Изменения энергии активации целевых реакций в присутствии серии Мо-содержащих катализаторов происходят в следующих пределах значений: 85,6 – 127,8 кДж/моль для реакции ГДС ДБТ; 50,6 – 88,9 кДж/моль для реакции ГИД нафталина (рис. 14). При добавлении Nb в состав образцов наблюдаемые энергии активации обеих реакций снижаются. Уменьшение E_A указывает на то, что активные центры на образцах катализаторов, модифицированных Nb, более энергетически выгодны для протекания модельных реакций. Но избыточное количество Nb в составе катализаторов приводит к обратному увеличению E_A .

Во втором разделе описаны физико-химические и каталитические свойства $\text{CoPNb}_x\text{Mo}_{12-x}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x=0,1,3,6$) катализаторов в целевых реакциях. Состав синтезированных катализаторов приведены в табл. 9. Количество металлов и их мольное соотношение было выбрано на основе предыдущих исследований.

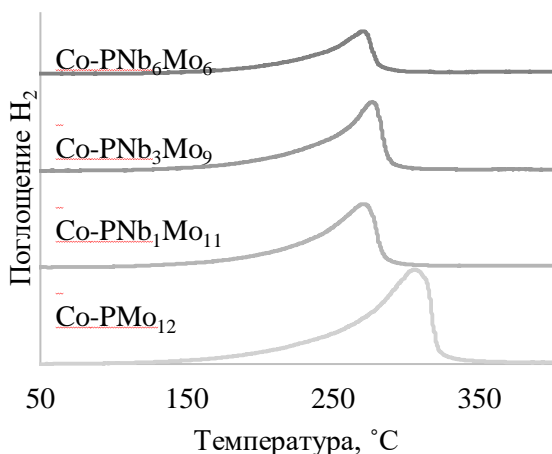


Рис. 15. Кривые ТПВ сульфидной формы катализаторов.

Табл. 9. Состав катализаторов

Катализатор	Содержание, мас. %		
	MoO ₃	Nb ₂ O ₅	CoO
CoPMo ₁₂	10,1	-	4,1
CoPNb ₁ Mo ₁₁	8,5	0,6	4,1
CoPNb ₃ Mo ₉	7,0	1,6	4,0
CoPNb ₆ Mo ₆	4,8	3,7	4,1

Для кривых ТПВ сульфидных катализаторов (рис. 15) характерно наличие одного пика поглощения водорода в интервале температур 200-350 °С. С увеличением содержания Nb в катализаторах положение пика смещается в сторону более низких температур, что свидетельствует об увеличении подвижности атомов серы в сульфидной фазе и снижении взаимодействия активной фазы с носителем.

Сульфидированные катализаторы были охарактеризованы методом ПЭМ ВР.

Табл. 10. Морфология активной фазы синтезированных катализаторов

Катализатор	L	N	D	(fe/fc)	Распределение по длине частиц, отн. %				Распределение по числу слоев, отн. %			
					<2 нм	2..4 нм	4..6 нм	>6 нм	1	2	3	>3
CoPMo ₁₂	3,39	2,34	0,34	5,8	7	68	24	1	13	52	26	9
CoPNb ₁ Mo ₁₁	3,03	1,96	0,38	5,2	15	67	17	1	35	44	18	3
CoPNb ₃ Mo ₉	2,87	1,87	0,39	5,0	23	63	13	1	35	39	22	4
CoPNb ₆ Mo ₆	3,03	1,80	0,38	5,2	15	66	16	3	43	37	19	1

Было обнаружено, что введение Nb в CoMo-катализаторы изменяет морфологию активной фазы. Модифицирование катализаторов Nb приводило к снижению доли мультислойных частиц активной фазы, средней длины пластины и числа уложенных друг на друга кристаллитов MoS₂. Показано также, что с увеличением содержания Nb в катализаторах, значение дисперсности увеличивается, а отношение краевых и угловых центров – снижается (табл. 10).

Химический состав частиц на поверхности сульфидных катализаторов оценивали методом РФЭС. Было установлено, что степень сульфидирования Mo была ниже для Nb-модифицированных образцов. Одновременно со снижением количества MoS₂, образцы характеризовались увеличенным содержанием MoS_xO_y.

Изменение каталитической активности модифицированных образцов катализаторов в совместно протекающих реакциях гидродесульфуризации ДБТ и гидрирования нафталина представлено на рис. 16, 17.

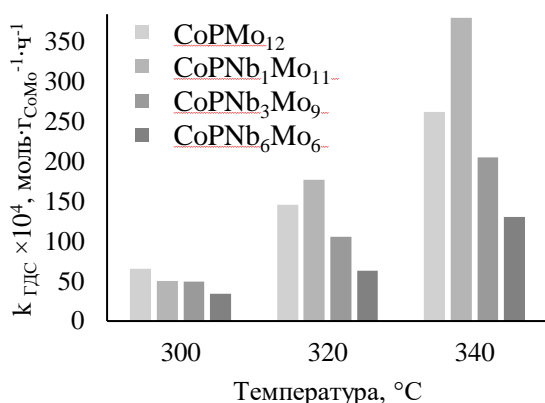


Рис. 16. Константа скорости реакции ГДС ДБТ при T=300, 320, 340 °C.

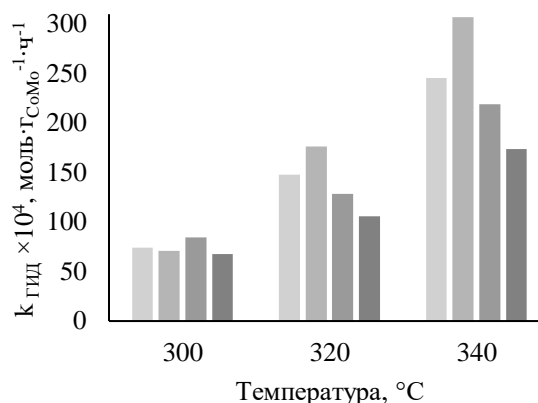


Рис. 17. Константа скорости реакции ГИД нафталина при T=300, 320, 340 °C.

Замещение 1 атома молибдена на ниобий в составе промотированных катализаторов приводит к увеличению их удельной каталитической активности - константы скоростей обеих реакций при температурах 320 °C и 340 °C увеличиваются. Однако при замещении 3 и 6 атомов молибдена значения констант скоростей значительно снижаются. Так, при температуре 320 °C значения константы скорости реакции ГДС ДБТ находятся в интервале 63,1 – 177,1 моль·г⁻¹·ч⁻¹; при температуре 340 °C - в пределах 130,6–380,5 моль·г⁻¹·ч⁻¹. Следует отметить, что при температуре 300 °C не происходит значительных изменений в значениях константы скорости реакции ГДС ДБТ и ГИД нафталина. Значения константы скорости реакции ГИД нафталина при температуре 320 °C находятся в интервале 106,1–176,5 моль·г⁻¹·ч⁻¹; при температуре 340 °C - в пределах 173,6–307,6 моль·г·ч⁻¹.

Табл. 11. Каталитические свойства серии промотированных образцов.

Катализатор	Т, °C	Sel _{HYD} /DDS				E _A ГДС ДБТ, кДж/моль	E _A ГИД нафталина, кДж/моль
		ОСПС, ч ⁻¹					
		20	40	60	80		
CoPMo ₁₂	300	0,15	0,13	0,12	0,09	126,3	76,3
	320	0,16	0,14	0,11	0,10		
	340	0,15	0,12	0,11	0,11		
CoPNbMo ₁₁	300	0,17	0,13	-	0,09	95,0	83,2
	320	0,16	0,13	-	0,11		
	340	-	0,13	0,12	0,11		
CoPNb ₃ Mo ₉	300	0,20	0,13	-	0,08	99,8	80,4
	320	0,18	0,16	-	0,11		
	340	-	0,15	0,14	0,12		
CoPNb ₆ Mo ₆	300	0,17	-	-	-	109,8	74,5
	320	0,18	0,13	0,12	-		
	340	-	0,19	0,15	-		

Увеличение содержания ниобия в составе промотированных катализаторов приводит к незначительному увеличению показателя относительной селективности протекания реакции ГДС ДБТ по маршрутам прямого удаления серы и предварительного гидрирования, что свидетельствует об увеличении гидрирующей способности модифицированных катализаторов (табл. 11). С увеличением содержания модификатора в катализаторах кажущиеся энергии активации реакций ГДС ДБТ снижается, ГИД нафталина увеличивается, что свидетельствует об изменении концентрации обоих типов активных центров. Наименьшие значения E_A для реакции ГДС ДБТ рассчитаны для катализаторов $CoPNbMo_{11}$ (95,0 кДж/моль) и $CoPNb_3Mo_9$ (99,8 кДж/моль). Наименьшие значения E_A для реакции ГИД нафталина рассчитаны для образцов $CoPMo_{12}$ (76,3 кДж/моль) и $CoPNb_6Mo_6$ (74,5 кДж/моль).

В пятой главе предпринята попытка с помощью исследованных ранее приемов создать Nb-модифицированный CoMo катализатор гидроочистки нефтяных фракций. При решении этой проблемы, наряду с последовательностью модифицированием состава катализатора, необходимо было определить оптимальные условия проведения процесса, при которых возможно достижение уровня серы в гидрогенизатах на уровне 10 мг/кг.

Каталитические испытания синтезированных катализаторов проводили в процессе гидроочистки ПДФ и смесового нефтяного сырья (ПДФ (80 об. %) + ЛГКК и ЛГЗК (20 об. %)). Для сырья и полученных продуктов были определены основные показатели качества: плотность, содержание S и N, групповой состав ароматических углеводородов, фракционный состав. Результаты обессеривания сырья в процессе гидроочистки в присутствии различных катализаторов представлено в табл. 12.

Табл. 12. Результаты обессеривания сырья в процессе гидроочистки

Катализатор	T, °C	ОСПС	Гидроочистка ПДФ (Содержание S в сырье 0,271 мас. %)		Гидроочистка смесового сырья (Содержание S в сырье 0,321 мас. %)	
			Содержание S, мг/кг	ГДС, отн. %	Содержание S, мг/кг	ГДС, отн. %
Co_6Mo_{12}/Al_2O_3	340	2,0	41	98,5	60	98,1
	350	2,0	24	99,1	32	99,0
	360	1,5	8*	99,8*	-	-
	360	1,0	-	-	9*	99,8
$Co_6Mo_{11}/Nb_1-Al_2O_3$	340	2,0	65	97,6	64	98,0
	350	2,0	45	98,3	50	98,4
	360	1,5	15*	99,4*	-	-
	360	1,0	9*	99,7*	13*	99,6*
$Co_6Mo_9/Nb_3-Al_2O_3$	340	2,0	160	94,1	160	95,0
	350	2,0	97	96,4	114	96,4
	360	1,5	32*	98,8*	-	-
	360	1,0	19*	99,3*	25*	99,2*

* - расчетная величина.

По данным табл. 12 установлено, что замена части молибдена на ниобий приводит к увеличению содержания серы в гидрогенизатах. Данный факт объясняется тем, что каталитическую активность проявляет только сульфид молибдена, а его содержание в серии катализаторов снижается. Содержание серы колеблется в интервале 24-160 мг/кг в случае гидроочистки ПДФ, и в интервале 32-160 мг/кг в случае переработки смесового сырья. Однако, при переходе с прямогонного сырья на смесовое, степень гидрообессеривания изменяется как для CoMo-катализатора, так и для Nb-модифицированных образцов. Но если в случае CoMo/Al₂O₃ при температуре 340 °С степень ГДС снижается с 98,5 до 98,1 отн. %, то в случае CoMo/Nb₁-Al₂O₃ и CoMo/Nb₃-Al₂O₃ увеличивается с 97,6 до 98,0 отн. % и с 94,1 до 95,0 отн. %. соответственно, что может быть объяснено увеличением гидрирующей способности катализаторов на основе ниобия. При температуре процесса 350 °С степень ГДС катализаторов изменяется незначительно. Поскольку Nb-модифицированные образцы катализаторов показывают большую степень гидрообессеривания смесового сырья, они являются более предпочтительными при переработке вторичных фракций.

По результатам исследования физико-химических свойств гидрогенизаторов установлено, что в продуктах гидроочистки снижалось общее содержание ароматических углеводородов, а уровень полициклических ароматических углеводородов соответствовал установленным требованиям Технического регламента и не превышал 8 мас. %. Все исследуемые образцы показали высокий уровень деазотирования, степень удаления азота во всех случаях превышала 99,9 отн. %. Фракционный состав всех продуктов по сравнению с исходным сырьем изменялся незначительно. Плотность гидрогенизаторов была ниже, чем плотность сырья.

Поскольку требованиями Технического регламента ограничивается содержание общей серы на уровне 10 мг/кг было предложено определить технологический режим, позволяющий обеспечить необходимый уровень обессеривания. Расчётная температура получения гидрогенизата с содержанием серы менее 10 мг/кг на образце Co₆Mo₁₁/Nb₁-Al₂O₃ составляет 365°С при ОСПС=1,5 ч⁻¹, что на 5 °С выше чем для образца сравнения Co₆Mo₁₂/Al₂O₃, однако, согласно полученным ранее данным расчета селективности протекания реакции ГДС ДБТ, для модифицированных ниобием катализаторов характерна повышенная ГИД активность, что может положительно влиять на стабильность работы катализатора в промышленных условиях, обеспечивая повышенную стабильность в реакциях коксообразования и длительный межрегенерационный период.

ВЫВОДЫ

1. По результатам исследования кинетики ключевых реакций, протекающих в процессе гидроочистки средних нефтяных дистиллятов – гидродесульфуризации дибензотиофена и гидрогенолиза нафталина, установлено, что модифицирование катализаторов гидроочистки соединениями ванадия оказывает влияние на физико-химические и каталитические свойства нанесенных образцов, полученных на основе $\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ ГПК. Добавка модификатора в состав катализаторов способствует росту удельных констант скоростей совместно протекающих реакций ГДС ДБТ и ГИД нафталина. Добавление ванадия в состав образцов также приводит к снижению наблюдаемых энергий активации целевых реакций и способствует изменению маршрута протекания реакции ГДС ДБТ с преобладающим прямым удалением серы.

2. Изучение закономерностей протекания реакций ГДС ДБТ и ГИД нафталина в присутствии модифицированных ниобием катализаторов гидроочистки позволило установить, что модифицирование поверхности Al_2O_3 оксидом ниобия способствует увеличению удельной каталитической активности образцов катализаторов в целевых реакциях за счет повышения дисперсности активной фазы на основе MoS_2 (CoMoS). Изменение относительной скорости протекания реакции ГДС ДБТ по маршруту прямого удаления атома серы обуславливается улучшением геометрических характеристик активной фазы. С точки зрения оценки каталитических свойств, оптимальным мольным отношением ниобия к молибдену обладали модифицированные образцы катализаторов PNb_3Mo_9 и $\text{CoPNb}_1\text{Mo}_{11}$, показавшие как максимальный прирост значений удельных констант скоростей реакций ГДС ДБТ и ГИД нафталина, так и максимальное снижение значения E_A в реакции ГДС ДБТ.

3. Определены условия для получения гидроочищенного дизельного топлива с содержанием серы менее 10 мг/кг (класс 5) на разработанном катализаторе $\text{Co}_6\text{Mo}_{11}/\text{Nb}_1\text{-Al}_2\text{O}_3$. При давлении 40 атм. и $\text{ОСПС}=1,5 \text{ ч}^{-1}$ необходимая температура процесса составляет 365°C . Для модифицированных ниобием катализаторов характерна повышенная гидрирующая активность, что может положительно влиять на их стабильность в реакциях коксообразования и длительный межрегенерационный период при работе в промышленных условиях.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

Статьи в научных изданиях

1. *Виноградов Н.А., Тимошкина В.В., Цилимбаева Е.А., Засыталов Г. О., Пимерзин А.А., Глотов А.П.* Сульфидные CoPMoV -катализаторы на основе природных нанотрубок галлуазита в гидропревращении дибензотиофена и нафталина. // Нефтехимия, -2023, Т. 66, №. 4, С. 550-561.
2. *Тимошкина В. В., Юдинцев С. В., Френкель Е. Д., Пимерзин А. А.* Ванадийсодержащие гетерополикислоты структуры Кеггина как прекурсоры сульфидных катализаторов. Закономерности превращения дибензотиофена и нафталина на непромотированных Mo-V -катализаторах. // Нефтехимия, -2022, Т. 65, №. 2, С. 691-700.
3. *Тимошкина В. В., Виноградов Н. А., Пимерзин А. А., Вутолкина А. В., Глотов А. П.* Ванадийсодержащие гетерополикислоты структуры Кеггина как предшественники сульфидных CoPMoV катализаторов гидроконверсии дибензотиофена и нафталина // Наногетерогенный катализ, -2022, Т. 62, №. 12, С. 1-10.
4. *Солманов П.С., Максимов Н.М., Тимошкина В.В., Томина Н.Н., Пимерзин А.А.* Влияние содержания фосфора в носителе четырехкомпонентных $\text{NiMoW/P-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов гидроочистки на их гидродесульфурезующую и гидрирующую активности. // Нефтехимия, -2019, Т. 59, №. 2, С. 194-199.
5. *Солманов П.С., Максимов Н.М., Томина Н.Н., Еремина Ю.В., Тимошкина В.В., Пимерзин А.А., Веревкин С.П.* $\text{NiMoW/P-Al}_2\text{O}_3$ катализаторы гидроочистки: влияние соотношения Mo/W на гидродесульфурезующую и гидрирующую активности. // Журнал прикладной химии, -2018, Т. 91, №. 8, С. 1184-1191.

Труды конференций

1. *Тимошкина В.В.* Исследование влияния Nb на физико-химические и каталитические свойства $\text{Nb-Mo/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов гидроочистки/ Материалы международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам Ломоносов-2023. Секция Химия, 2023.
2. *Timoshkina V.V., Vinogradov. N. A., Pimerzin Al. A.* Study of the Effect of Nb Addition on the Activity of Sulfide Catalysts in the Dibenzothiophene Hydrogenolysis and Naphthalene Hydrogenation / Материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, г. Томск., 2022
3. *Timoshkina V.V., Vinogradov N.A., Kerentseva A.V., Savinov A.A., Pimerzin Al.A., Verevkin S.P.* Investigation of sulfide catalysts based on V-heteropolycompounds of molybdenum in the hydrodesulfurization reaction / Материалы V всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» 2021 год.
4. *Тимошкина В.В., Точилин Н. В. Юдинцев С. В. Виноградов Н. А. Веревкин С. П. Пимерзин Ал. А.* Модифицирование алюмооксидного носителя для синтеза PMo(V) -катализаторов на основе ГПК структуры Кеггина / Материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, 2021.
5. *Виноградов Н. А., Савинов А. А., Тимошкина В. В., Пимерзин А. А., Глотов А. П.* Гидроизомеризация н-гексадекана на сульфидных цеолитсодержащих катализаторах. Влияние цеолитной добавки / Актуальные проблемы нефтехимии: материалы XII Российской конференции (с международным участием), 2021
6. *Ардакова Е.А., Виноградов Н.А., Тимошкина В.В.* Влияние мезопористой цеолитной добавки в сульфидных CoMo -катализаторах на активность в гидроочистке

нефтяных фракций/ Материалы международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам Ломоносов-2022. Секция Химия, 2022.

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

8. **Тимошкина В.В., Мартыненко Е.А., Юдинцев С.В., Пимерзин Ал.А., С.П. Вережкин.** Исследование влияния добавки ниобия на активность сульфидных катализаторов в гидрогенолизе дибензотиофена и гидрировании нафталина / Материалы XIV научно-практической конференции «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса, РГУ Нефти и газа имени И.М. Губкина, 2021.

9. **Timoshkina V.V., Pimerzin Al. A.** Synthesis of Vanadium-Substituted Phosphorus-Molybdenum Keggin Type Heteropolyacids - Precursors for Hydroisomerization Catalysts / Abstracts of 6th International School- Conference on Catalysis for Young Scientists. Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level, 2021.

10. **Тимошкина В.В.** Исследование влияния Nb на ГДС активность Nb-Mo/Al₂O₃ катализаторов / Материалы международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам Ломоносов-2021. Секция Химия, 2021.

11. **Solmanov, P.S., Maksimov, N.M., Timoshkina V.V., Tomina N. N., Pimerzin A. A.** Investigation of the morphology and composition influence of quaternary P-Ni-Mo-W/Al₂O₃ systems on their catalytic activity / VIIIth International Symposium Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides. Book of abstracts. 2019

12. **Солманов П.С., Максимов Н.М., Мусеев А.В. Тимошкина В.В. Томина Н.Н., Пимерзин А.А.** Изучение влияния состава и морфологии активной фазы четырехкомпонентных PNiMoW/Al₂O₃ катализаторов на их каталитическую активность / Материалы V всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» 2018 год.

Автореферат отпечатан с разрешения диссертационного совета 24.2.377.03 при ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (протокол № 8 от «19» сентября 2023 г.)

Заказ № _____ Тираж 100 экз.

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

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

Отдел типографии и оперативной печати
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244